# 交联聚乳酸的流变性能及其发泡材料的泡孔结构

来源：网络 作者：静谧旋律 更新时间：2024-01-04

*聚合物动态流变性能中的复数黏度和损耗角正切影响其发泡材料的泡孔结构，以下是小编搜集整理的一篇探究交联聚乳酸流变性能的论文范文，欢迎阅读借鉴。 引言 聚乳酸(PLA)是一种性能优良的生物可降解聚合物，具有环境友好、成型加工性好等优点，可...*

聚合物动态流变性能中的复数黏度和损耗角正切影响其发泡材料的泡孔结构，以下是小编搜集整理的一篇探究交联聚乳酸流变性能的论文范文，欢迎阅读借鉴。

引言

聚乳酸(PLA)是一种性能优良的生物可降解聚合物，具有环境友好、成型加工性好等优点，可用于食品包装、医药和汽车等领域[1-2],但PLA固有的一些缺点(如抗冲击性差等[3])限制了其广泛应用。制备PLA微孔发泡材料以在其内部形成大量细小且均匀的泡孔，可提高其抗冲击，并减少材料消耗、降低产品价格。超临界二氧化碳(Sc-CO2)在常温和加工温度下均可较好地溶解于PLA中[4],这一特性使采用Sc-CO2为物理发泡剂制备PLA微孔发泡材料成为可能。但PLA的微孔发泡目前仍存在一些挑战，如PLA熔体强度较低、PLA受热易分解、PLA对剪切敏感等[5-8].Di等[9]

通过对PLA进行化学改性以增加分子质量，提高其剪切黏度和弹性;经采用间歇方法发泡后，泡体密度从未改性样品的125降低至改性样品的66kgm?3,泡孔平均直径相应地从227减小至37?m.NatureWorks公司推出熔体强度较高的发泡级PLA,利于低密度微孔发泡材料的生产[10].已有学者对结晶、Sc-CO2含量和发泡参数对发泡PLA材料泡孔结构的影响进行了研究[11-15],但对发泡用PLA的流变性能及其对发泡性能和泡孔结构的影响的研究还较少[16].因此，本文通过对PLA进行交联以提高其熔体强度，制备微孔发泡PLA材料，并基于交联PLA的流变性能分析发泡材料的泡孔结构。

1实验部分

1.1原料和样品制备

PLA:牌号2002D,美国NatureWorks公司，熔体指数为6g(10min)?1(190℃/2.16kg);交联剂：过氧化二异丙苯(DCP)，兰州石化公司生产;成核剂：滑石粉。

PLA在80℃下干燥8h,与DCP和滑石粉(0.5phr)干混均匀后加入双螺杆挤出机(直径35mm)进行熔融混炼、挤出切粒。挤出过程中，从机头出口处取出部分熔体压制成直径25mm、厚度约1mm的圆片状试样。共制备4种样品，其DCP含量分别为0、0.2、0.4和0.6phr,分别记为PLA-0、PLA-0.2、PLA-0.4和PLA-0.6.

采用本课题组自制的高压釜发泡装置[17]制备发泡样品。发泡步骤如下所述：用低压CO2冲洗高压釜;放入上述制备的粒状PLA,加热高压釜至饱和温度(120℃)，稳定后往高压釜内通入CO2至发泡压力(15MPa)，饱和约10h;接着升温至160℃，稳定0.5h后在1s内快速卸压至大气压;排出发泡样品在空气中冷却。

1.2测试与表征

采用旋转流变仪(型号BohlinGemini200,英国Bohlin公司)测试上述制备的圆片状试样的动态流变性能;扫描频率范围为0.02~100rads?1,剪切应变为1%.采用拉伸流变仪[18](型号Rheotens71.97,德国G?ttfert公司)测试上述制备的4种PLA样品的熔体拉伸流变性能;柱塞速度为0.05mms?1,对应熔体所受的剪切速率为90s?1.将发泡样品置于液氮中5min后，快速脆断;对样品表面进行喷金，采用扫描电镜(SEM;型号Quanta200,荷兰FEI公司)观察脆断面的泡孔结构。按GB/T15223-202\_标准测定发泡样品的泡体密度。体积膨胀率为未发泡样品的密度与发泡样品密度的比值。

2结果与讨论

2.1流变性能

聚合物动态流变性能中的复数黏度和损耗角正切(tan)影响其发泡材料的泡孔结构。图1显示了170℃测试温度下4种PLA样品的tan和复数黏度随扫描频率的变化曲线，其中tan表征材料黏性与弹性之比。可见，PLA的复数黏度随DCP含量的增加而提高，且剪切变稀现象更明显，原因是DCP分解使PLA主链上产生自由基活性点，导致PLA分子链发生一定程度的交联[19].对tan，在低频区，tan随DCP含量的增加而提高，而在高频区则相反。原因可能是低频时较高DCP含量样品的交联结构提高了样品的黏性，导致其在低频时黏性较高;而高频振荡破坏了该交联结构，降低样品的黏性，导致其高频时弹性较高。

图2所示为170℃下4种PLA样品的拉伸力与拉伸比之间的关系曲线。本文取熔体拉伸过程中断裂时所受拉力为PLA样品的熔体强度。从图2中可看出，DCP的加入对PLA熔体强度的影响较大。与未交联PLA(断裂时拉力约为0.010N)相比，3种交联PLA的拉伸力-拉伸比曲线线性段斜率较大、熔体强度较高，且随DCP含量的增加而明显提高(PLA-0.2、0.4和0.6断裂时拉力分别约为0.016、0.042和0.053N)，这是因DCP使PLA分子链产生交联所致。图3显示了170℃下4种PLA样品的熔体拉伸黏度与拉伸应变速率之间的关系曲线。可看出，PLA样品的熔体拉伸黏度呈明显的拉伸变稠现象。在相同拉伸应变速率下，交联PLA的拉伸黏度比未交联PLA的高，且随DCP含量的增加而提高。

2.2泡孔结构

图4给出了4种发泡PLA样品脆断面的SEM照片。显见，发泡PLA-0(未交联)样品的泡孔形状明显不规则，泡孔尺寸分布不均匀，部分泡孔破裂而出现泡孔合并现象[见图4(a)中圆圈标示],这与本课题组前期的研究结果[20]相似。交联PLA发泡样品尤其是PLA-0.4发泡样品的泡孔形状明显较为规则，泡孔尺寸分布较均匀，泡孔合并现象大幅减小，其中PLA-0.4样品的泡孔平均直径约32发泡PLA-0.6样品的泡孔形状较不规则，发生泡孔合并现象，泡孔直径增加。

为进一步分析DCP对发泡PLA样品泡孔结构的影响，采用SEM在较大放大倍数下观察发泡PLA-0和PLA-0.4样品的泡孔壁，SEM照片如图5所示。可见，发泡PLA-0样品的泡孔壁存在较明显被撕裂的现象，而发泡PLA-0.4样品的泡孔壁较光滑，未发生破裂。

有研究[9,21]表明，动态流变测试时低频区高的复数黏度、高剪切变稀现象、高弹性和高熔体强度有利于发泡成型过程。从前面流变性能的结果可知，加入DCP使PLA低频区的复数黏度、剪切变稀现象、拉伸黏度和熔体强度均得到提高。由于聚合物的弹性影响泡孔合并和最终泡孔结构的稳定，复数黏度影响发泡过程中的泡孔长大[20],熔体强度和拉伸黏度影响最终泡孔结构的稳定[16],所以加入DCP对泡孔长大阶段有较大影响。在此阶段，CO2不断进入已形成的泡孔中，促使泡孔长大。长大过程中相邻泡孔之间的壁被不断地拉伸而变薄，未交联PLA的复数黏度低，泡孔长大速率较大，但由于弹性和熔体强度低，泡孔壁强度低导致其被撕裂、泡孔合并。而交联PLA的复数黏度高，泡孔长大的速率较小，同时弹性、熔体强度和拉伸黏度高，当泡孔壁被拉伸即拉伸应变速率增加时，拉伸黏度急剧增加，使泡孔壁强度增加而不会被撕裂，大大减小泡孔合并现象，形成较均匀且较规则的泡孔结构。

当DCP含量增至0.6phr时，PLA的复数黏度和弹性均较高，泡孔成核时受到较大的阻力而不利于形成泡核，使更多的CO2用于泡孔长大，熔体较大的弹性也增加泡孔壁强度，使泡孔持续长大，从而增加发泡样品的泡孔直径。

图6显示了发泡PLA样品的泡体密度和体积膨胀率与DCP含量的关系曲线。可见，加入DCP后，样品的泡体密度减小、体积膨胀率增加，且当DCP含量为0.4phr时，体积膨胀率最大，达41;但当DCP含量进一步增加至0.6phr时，泡体密度有一定程度的增加，体积膨胀率有一定程度的减小。发泡材料的泡体密度和体积膨胀率主要由用于泡孔长大的CO2量决定[22].对未交联PLA,由于熔体强度低(图2)，发泡时样品表层难以包裹住CO2,使样品内的CO2扩散至空气中的量增加，用于泡孔长大的CO2量减少，降低发泡样品的体积膨胀率;而交联PLA高的熔体强度(图2)可明显减小CO2扩散至空气中的量，从而增加样品的体积膨胀率;但较高的DCP含量使泡孔成核所受的阻力过大，减少泡核数，从而不利于体积膨胀率的增加。

3结论

(1)随DCP含量的增加，低频区PLA的损耗角正切和复数黏度有一定程度提高。与未交联PLA相比，3种交联PLA的拉伸力-拉伸比曲线线性段斜率较大、熔体强度较高，且随DCP含量的增加而明显提高。

(2)与未交联PLA发泡样品比，交联PLA发泡样品中泡孔合并现象明显减小，泡孔结构较均匀且较规则。这是由于交联PLA高的黏度和熔体强度可增加泡孔壁的强度，且降低泡孔长大速率，从而有利于泡孔结构的稳定。

(3)与未交联PLA发泡样品比，交联PLA发泡样品的泡体密度减小、体积膨胀率增加;DCP含量为0.4phr时，体积膨胀率最大，达41.这是由于交联PLA高的熔体强度明显减少CO2扩散至空气中的量所致。

References

[1]AurasR,HarteB,SelkeS.Anoverviewofpolylactidesaspackagingmaterials[J].MacromolecularBioscience,202\_,4(9)：835-864.

[2]AurasR,SinghSP,SinghJ.PerformanceevaluationofPLAagainstexistingPETandPScontainers[J].JournalofTestingandEvaluation,202\_,34(6)：100041.

[3]ZhaoYongqing(赵永青)，ChenFuquan(陈福泉)，FengYanhong(冯彦洪)，QuJinping(瞿金平)。Propertiesofpoly(lacticacid)/epoxidizedsoybeanoilblends[J].CIESCJournal(化工学报)，202\_,65(10)：4197-4201.

[3]ZhaoYongqing(赵永青)，ChenFuquan(陈福泉)，FengYanhong(冯彦洪)，QuJinping(瞿金平)。Propertiesofpoly(lacticacid)/epoxidizedsoybeanoilblends[J].CIESCJournal(化工学报)，202\_,65(10)：4197-4201.

[4]OliveiraNS,DorganJ,CoutinhoJAP.Gassolubilityofcarbondioxideinpoly(lacticacid)athighpressures[J].JournalofPolymerScience,PartB:PolymerPhysics,202\_,44(6)：1010-1019.

[5]MatuanaLM,DiazCA.Strategytoproducemicrocellularfoamedpoly(lacticacid)/wood-flourcompositesinacontinuousextrusionprocess[J].IndustrialandEngineeringChemistryResearch,202\_,52(34)：12032-12040.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！