

• 研究论文 •

通过交联改性改善聚乳酸对映体共混物的 结晶性能和发泡行为

高梦菊^{1,2} 吴保钧² 周春晖¹ 汪龙^{2*}

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要: 在聚乳酸(PLA)泡沫中构建高含量立构复合(SC)晶体, 目前仍面临较大挑战。本研究利用引发剂双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIPB)和交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)对左旋聚乳酸/右旋聚乳酸(PLLA/PDLA)共混物的分子链进行交联, 并结合环保CO₂发泡技术制备了PLLA/PDLA/BIPB/TAIC发泡材料。结果表明: 交联网络改善了PLLA/PDLA共混物的结晶性能, 促进了SC晶体的形成并改善了SC晶体的熔体记忆效应。与此同时, 交联网络提高了PLA的熔体强度, 改善了PLA的发泡性能, 从而制备出了泡孔结构良好且SC晶体质量分数高达35.2%的PLA泡沫。高含量SC晶体赋予交联PLA泡沫高耐热性, 使其在200 °C下的储能模量达到264.3 kPa, 显著高于未交联泡沫的31.4 kPa。

关键词: 聚乳酸; 立构复合晶; 交联; CO₂发泡

Improving the Crystallization Properties and Foaming Behavior of Poly(lactic acid) Enantiomeric Blends through Cross-linking Modification

GAO Meng-ju^{1,2}, WU Bao-gou², ZHOU Chun-hui¹, WANG Long^{2*}

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Constructing poly(lactic acid) (PLA) foams with a high stereocomplex (SC) crystallite content remains a significant challenge. In this study, we employed di-tert-butyl diisopropylbenzene peroxide (BIPB) as the initiator and triallyl isocyanurate (TAIC) as the cross-linker to induce cross-linking in poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) (PLLA/PDLA) blends. These modified blends were subsequently processed using an environmentally friendly CO₂ foaming technique to produce PLLA/PDLA/BIPB/TAIC foams. The results demonstrated that the crosslinked network enhanced the crystallization behavior of the PLLA/PDLA blends, facilitated the formation of SC crystallites, and improved the melt memory effect. Additionally, the crosslinked structure increased the melt strength and foaming performance of PLA, enabling the fabrication of PLA foams with a uniform cell structure and SC crystallite mass fraction of up to 35.2%. The increased SC content significantly enhanced the thermal resistance of the crosslinked PLA foam, resulting in a storage modulus of 264.3 kPa at 200 °C, which is considerably higher than that of the uncrosslinked counterpart (31.4 kPa).

Keywords: Poly(lactic acid); Stereocomplex crystallites; Cross linking; CO₂ foaming

引用: 高梦菊, 吴保钧, 周春晖, 汪龙. 通过交联改性改善聚乳酸对映体共混物的结晶性能和发泡行为. 高分子通报, 2025, 38(10), 1500–1510.

2025-05-03 收稿, 2025-07-07 录用, 2025-08-27 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52003280)

* 通信联系人: 汪龙, E-mail: wanglong@nimte.ac.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.136

Citation: Gao, M. J.; Wu, B. G.; Zhou, C. H.; Wang, L. Improving the crystallization properties and foaming behavior of poly(lactic acid) enantiomeric blends through cross-linking modification. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(10), 1500–1510.

塑料制品应用于我们生活中的各个领域, 在生活带来便利的同时, 也引发了一系列不容忽视的环境污染问题。聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)是由可再生植物资源经糖化、发酵、聚合制备而成的一种线型热塑性脂肪族聚酯, 具有可生物降解、生物相容性好、易加工等优点, 符合环境友好和可循环再生的原则, 在通用塑料领域展现出了广阔的应用前景^[1,2]。然而, 聚乳酸较慢的结晶速率和较低的熔融温度(160~180 °C)限制了其在高温环境下的应用^[3-8]。

PLA分为左旋聚乳酸(poly(L-lactide), PLLA)、右旋聚乳酸(poly(D-lactide), PDLA)及外消旋聚乳酸(poly(D,L-lactide), PDLLA)。其中, PLLA与PDLA共混物可以通过分子间相互作用形成立构复合(stereocomplex, SC)晶体^[9], SC晶体具有更强的链间相互作用, 相比于由PLLA或PDLA所产生的同质晶体(homocrystallites, HC)有着更优异的力学性能以及耐溶剂性能等优点^[10]。特别是SC晶体的熔融温度可以达到210~230 °C, 比HC晶体熔融温度高出50 °C左右, 具有高耐热性。因此, 可以通过提高PLA基体中SC晶体含量从而改善PLA耐热性能, 拓宽其在高温环境下的应用范围, 如汽车零部件、电子器件和高温包装材料等领域^[11]。

然而, 在分子量的PLLA/PDLA共混物中形成高含量SC晶体, 一直是一个重大挑战^[12,13]。这主要归因于SC晶体的形成机制: 成对的PLLA和PDLA对映体分子链需要经过较长的扩散路径进行规整排列, 进而构建SC晶体^[14,15]。在此过程中, HC晶体与SC晶体之间存在竞争关系, 且HC晶体的形成通常占据主导地位^[16,17]。与此同时, SC晶体的熔体记忆效应较差, 即SC晶体在熔融后, PLLA和PDLA分子链倾向于分离并形成各自的富集相^[18], 导致SC晶体的重新形成受到限制。另一方面, 由于PLA熔体强度低导致发泡性能差的问题, 关于制备高SC晶体含量的泡沫研究报道较少。Yang等^[19]首先将马来酸酐(MA)分别接枝到PLLA和PDLA分子链上, 再将PLLA-g-MA和PDLA-g-MA熔融共混, 并引入环氧大豆油(ESO)

和酯交换催化剂构建了基于PLLA和PDLA分子链的动态交联网络。通过超临界CO₂发泡技术制备出高含量SC晶体(质量分数38.6%)的PLA泡沫, 该泡沫可承受高达200 °C的温度, 但其制备方法涉及多步共混, 较为复杂。

本研究通过一锅法熔融共混对PLLA和PDLA分子链进行交联以同时提高SC晶体的熔体记忆效应和PLA的熔体强度。将PLLA和PDLA在200 °C下熔融共混形成SC晶体, 利用引发剂双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIPB)和交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)促进无定形区域PLLA、PDLA分子链发生交联, 抑制熔融状态下PLLA和PDLA分子链之间的相分离, 从而改善了SC熔体记忆效应。同时, 交联网络结构的存在提高了PLA的熔体强度。因此, 采用CO₂发泡技术实现了具有高含量SC晶体和良好泡孔结构的PLA泡沫的制备, 该泡沫表现出优异的耐热性能。这项工作为制备高含量SC晶体的耐热聚乳酸泡沫材料提供了一条简便途径。

1 实验部分

1.1 实验材料

PLLA由美国NatureWorks公司生产, 牌号4032D, 重均分子量(M_w)为 $2.23 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合物分散性指数(PDI)为2.1。PDLA购于Total Corbion公司, 牌号D070, $M_w = 7.8 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 多分散指数PDI=1.5。双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIPB, 96%)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC, 98%)以及六氟异丙醇(HFIP, 99.5%)由上海麦克林生化科技股份有限公司提供。CO₂购于宁波百方气体化工有限公司, 纯度为99.9%, 用作物理发泡剂。

1.2 仪器设备

LKOI-200型密炼机, 广州普通实验分析仪器有限公司; XLB 50-D型平板硫化机, 湖州双力自动化科技装备有限公司; DSC3+型示差扫描量热仪(DSC), 瑞士Mettler Toledo公司; HR-3型旋转流变仪, 美国TA Instruments公司; EVO18型扫描电子显微镜(SEM), 德国Zeiss公司; DMAQ800型动态热机械分析仪(DMA), 美国TA Instruments公司。

1.3 样品制备

PLLA 和 PDLA 粒料在 60 °C 下真空干燥 12 h 以除去水分。采用熔融共混法制备 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物。通过密炼机, 在 180 °C 下以 60 r/min 的转速共混 5 min, 其中 PLLA/PDLA 的质量比固定为 50/50, 共混物中 BIPB 的质量分数为 0% 或 0.3%, TAIC 的质量分数在 0%~0.7% 之间变化。所制备的 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物记为 BxTy, 其中 x, y 分别为共混物中 BIPB、TAIC 的质量分数。例如, 含有质量分数 0.3% BIPB 和 0.5% TAIC 的 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物被命名为 B0.3T0.5。

熔融共混的样品经过平板硫化机在 230 °C、10 MPa 下热压, 再经冰水浴冷却以防止结晶, 制成 20 mm × 10 mm × 3 mm 的 PLA 片材。将 PLA 片材置于温度为 -6 °C 的高压釜中, 用 CO₂ 冲洗高压釜 30 s 以排除空气, 然后将高压釜加压至 2 MPa, 保压 48 h 后缓慢卸压。将饱和样品迅速转入 125~155 °C 的油浴中浸没 30 s, 再转入冰水浴中固定泡孔形态, 得到 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 泡沫, 命名为 F-BxTy, 其中 x, y 分别为共混物中 BIPB、TAIC 的质量百分数。

1.4 测试分析

1.4.1 示差扫描量热测试

采用 DSC 对 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物的结晶性能进行表征, 具体测试条件如下:

(1) 以 10 °C/min 的速率从 25 °C 加热到 250 °C, 保温 3 min, 再以 10 °C/min 的速率从 250 °C 降温到 25 °C, 保温 3 min, 再以 10 °C/min 的速率从 25 °C 加热到 250 °C。

(2) 以 10 °C/min 的速率从 25 °C 加热到 250 °C, 保温 3 min, 再分别以 5、10、20、40 °C/min 的速率从 250 °C 降温到 25 °C, 保温 3 min, 再以 10 °C/min 的速率从 25 °C 加热到 250 °C。

由公式(1)计算得到 HC 和 SC 结晶度(X_c):

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, ΔH_m 和 ΔH_c 分别为熔融焓和冷结晶焓; ΔH_m^0 为完全结晶的 PLLA 和 SC-PLA 的熔融焓, 取值分别为 93.6 和 142.0 J/g。

1.4.2 流变行为测试

在 230 °C 的温度条件下, 使用 HR-3 型旋转

流变仪, 对样品进行流变性能测试, 得到流变曲线。所采用的样品为直径 25 mm、厚度为 1 mm 的圆片。测试模具选用直径 25 mm 的圆形平板模具, 在动态频率扫描模式下, 角频率扫描范围为 100~0.01 rad/s, 应变为 1%, 实验过程中通入氮气作为保护气。

1.4.3 凝胶含量测试

在 75 °C 下, 以六氟异丙醇(HFIP)为溶剂, 通过索氏提取法回流 48 h, 测定凝胶含量。凝胶含量为提取后残留样品质量与原样品质量的比值。

1.4.4 扫描电子显微镜测试

在 20 kV 的加速电压条件下, 采用 SEM 对 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 泡沫的泡孔形貌进行表征。首先将样品置于液氮中浸泡 20 min, 使其充分冷却, 随后使用刀片将其脆断。在测试前, 对低温断裂后的横截表面进行溅射镀铂处理。利用 ImageJ 软件对 SEM 照片进行分析, 统计泡孔尺寸和泡孔密度(N_0)。

泡孔密度(N_0)计算公式如下:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} E_r \quad (2)$$

$$E_r = \frac{\rho_s}{\rho_f} \quad (3)$$

其中, n 为所选 SEM 照片中的泡孔数量; A 为所选 SEM 照片的面积; E_r 为泡沫样品的发泡倍率; ρ_s 和 ρ_f 分别为固体和泡沫样品的密度, g/cm³。

1.4.5 动态热机械分析测试

采用单悬臂模式, 以 3 °C/min 的升温速率, 从 25 °C 升至合适的温度, 振幅和频率分别为 10 μm 和 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物的表征分析

2.1.1 共混物交联的形成

凝胶的形成是聚合物交联的重要特征, 凝胶含量可用于表征交联聚合物的交联程度^[20]。凝胶含量的增加通常表明材料中交联网络结构的完善程度提高^[21]。由于 HC、SC 晶体可以完全溶于溶剂 HFIP, 且 HFIP 不会破坏交联键, 因此利用 HFIP 溶剂通过索氏萃取法测定 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物的凝胶含量。如图 1 所示, 凝胶

含量随着TAIC含量的增加而增加,当TAIC添加量为0.1 wt%时,凝胶含量为3.6 wt%;当TAIC含量增加到0.5 wt%时,凝胶含量增加到32.2 wt%。实验结果表明:BIPB和TAIC的引入可以有效促进PLA分子链发生交联,且交联程度随着交联剂TAIC含量的增加而增加。

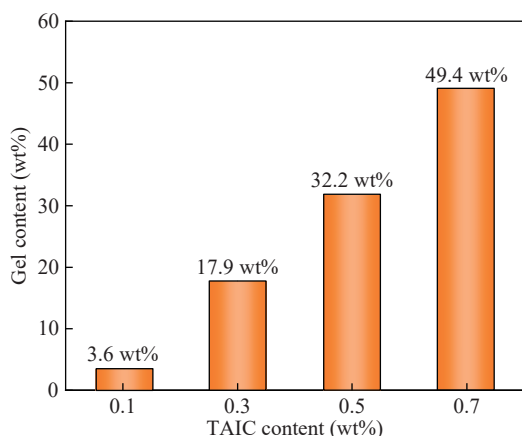


图1 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC共混物的凝胶含量

Figure 1 Gel content of PLLA/PDLA/BIPB/TAIC blends

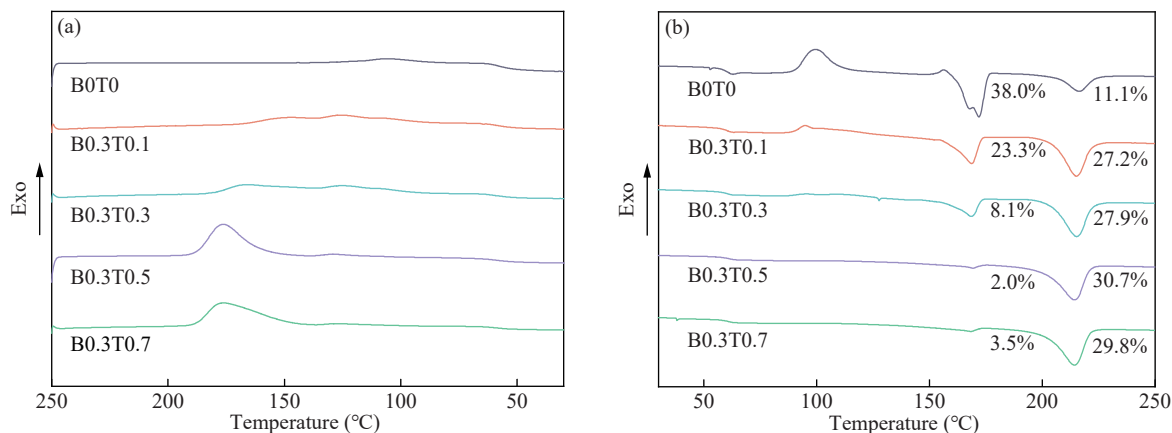


图2 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC共混物的DSC曲线:(a)第一次降温;(b)第二次升温

Figure 2 DSC curves of PLLA/PDLA/BIPB/TAIC blends: (a) the first cooling; (b) the second heating

表1 在DSC第一次降温曲线和第二次升温曲线上收集的PLLA/PDLA/BIPB/TAIC共混物的热参数

Table 1 Thermal parameters of PLLA/PDLA/BIPB/TAIC blends collected on DSC the first cooling curve and the second heating curve

Sample	The first cooling					The second heating			
	$T_{c,1}$ (°C)	$T_{c,2}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	$T_{m,HC}$ (°C)	$\Delta H_{m,HC}$ (J/g)	$T_{m,SC}$ (°C)	$\Delta H_{m,SC}$ (J/g)
B0T0	106.0	–	7.52	99.5	30.91	172.0	35.55	216.2	15.79
B0.3T0.1	126.0	148.2	30.22	95.1	13.46	168.7	21.84	215.0	38.67
B0.3T0.3	125.4	166.1	39.46	111.3	7.55	168.5	16.15	215.2	39.64
B0.3T0.5	128.6	176.3	51.54	–	–	169.3	1.84	214.3	43.66
B0.3T0.7	128.0	176.1	48.02	–	–	168.3	3.23	214.4	42.28

度达到最大的30.7%。上述结果表明, TAIC的引入促进了PLA对映体分子链在更高温度下相互作用,从而显著提高了SC晶体的含量。这可能是由于交联的形成抑制了PLLA与PDLA分子链的分离,从而促进了SC晶体的形成。当TAIC的含量进一步增加到0.7 wt%, T_c 、 ΔH_c 、 $X_{c,SC}$ 随着交联度的增加出现略微降低,可能是B0.3T0.7样品形成的交联网络过强,限制了PLLA与PDLA分子链的折叠,从而减慢了SC的结晶速率,但B0.3T0.7样品仍然表现出比B0T0样品更高的结晶速率。上述结果表明,引发剂BIPB和交联剂TAIC的加入有利于改善PLA结晶性能并有利于SC晶体的形成。

温度是影响PLA结晶性能的关键因素,通过DSC探究样品在不同降温速率下的结晶行为,以揭示降温速率对结晶动力学的调控作用。图3是B0T0和B0.3T0.5样品分别在5、10、20、40 °C/min的降温速率下对应的DSC第一次降温和随后以10 °C/min的升温速率测得的第二次升温曲线。实

验结果表明,降温速率影响样品的结晶温度,较慢的降温速率使PLA结晶发生在较高温度,随着降温速率的加快,结晶峰温度和结晶焓值逐渐减小。这是由于PLA分子链需要一定时间排列成有序结构,较快的降温速率使得结晶时间缩短,从而抑制结晶,导致PLA结晶温度的降低。值得注意的是,在相同降温速率下,B0.3T0.5样品的结晶峰温度和结晶焓值明显高于B0T0样品。例如,5 °C/min的降温速率下,B0T0样品在110.6 °C左右出现微弱的结晶峰,结晶焓为20.3 J/g,且在随后的第二次升温中主要生成了HC晶体。B0.3T0.5样品由于有足够的结晶时间进行PLA分子链的规则排列,呈现出2个结晶峰,对应SC和HC的结晶峰,结晶峰温度分别180.4 °C和135.6 °C,两者的结晶焓值达到53.7 J/g。B0.3T0.5样品在随后的升温过程中SC熔融峰占主导地位,这可能归因于交联结构的引入抑制了PLLA和PDLA分子链的分离,促进其在高温下相互结合形成新的SC晶体。值得

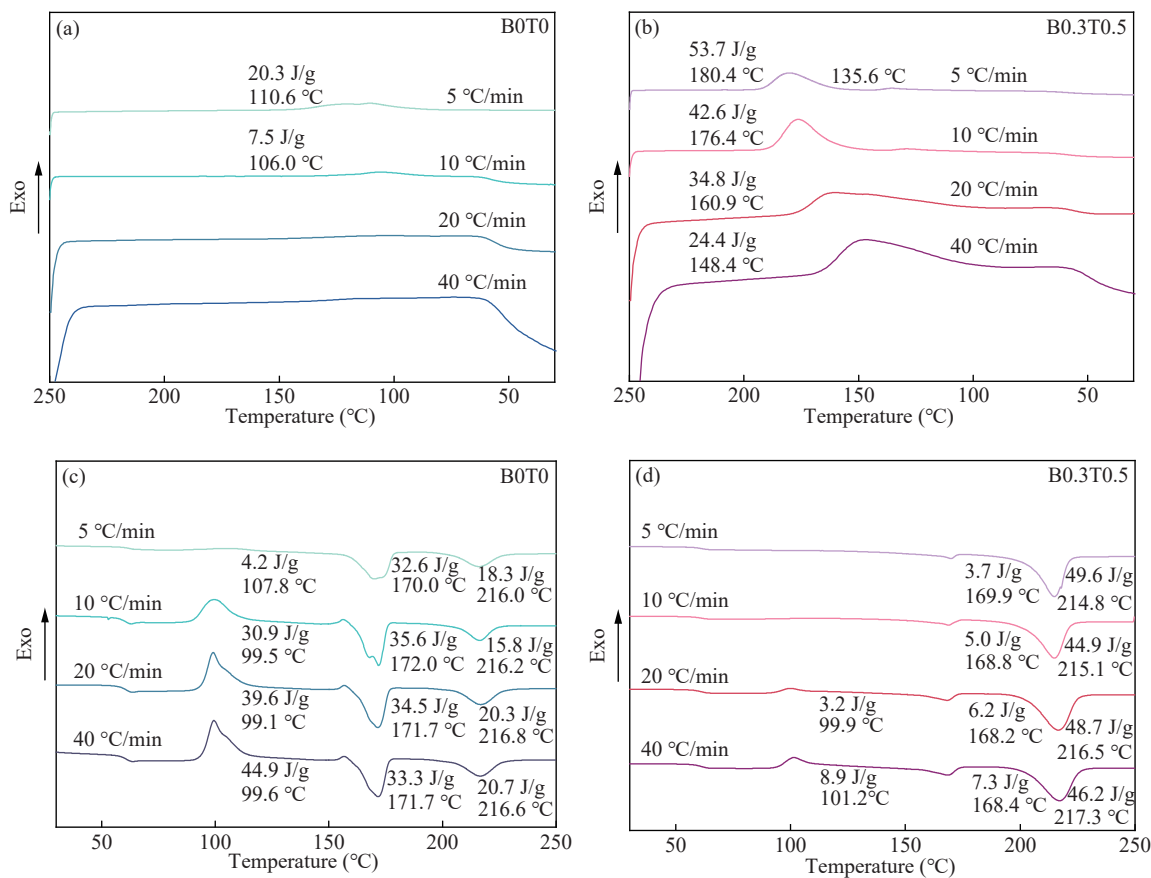


图3 B0T0和B0.3T0.5样品在250 °C下停留3 min消除热历史后,以不同降温速率测量的DSC曲线:(a,b)第一次降温;(c,d)第二次升温

Figure 3 DSC curves of B0T0 and B0.3T0.5 samples were measured at different cooling rates after elimination of thermal history by staying at 250 °C for 3 min: (a, b) the first cooling; (c, d) the second heating

注意的是,随着降温速率增加至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, B0T0 样品未观察到结晶峰,其结晶主要发生在第二次升温期间 $99.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的冷结晶。B0.3T0.5 样品仍表现出明显的结晶峰和高比例的 SC 熔融峰,表明交联剂 TAIC 的引入可以显著促进 SC 晶体的形成。

2.1.3 共混物中立构复合晶的熔体记忆效应

B0T0 和 B0.3T0.5 样品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率进行循环 DSC 测试,进一步探究交联网络的引入对于 SC 熔体记忆效应的影响,结果如图 4 所示。由于 SC 晶体弱的熔体记忆效应会在随后的熔融结晶过程中形成大量的 HC 晶体, B0T0 样品第二次升温的 SC 熔融峰与第一次升温相比出现了显著下降(图 4a), SC 晶体的熔融焓从 42.6 J/g 显著下降到 16.9 J/g , HC 的熔融焓从 9.7 J/g 显著增加到 36.4 J/g 。HC 结晶出现双熔融峰现象,原因是部分 HC 晶体结晶不完善,发生先熔融再重结晶并再次熔融的行为。随着熔融次数的增加, B0T0 样品的冷结晶温度出现在更高的温度,冷结晶焓变得更大,表明 B0T0 样品的结晶驱动力不

足,结晶能力较差。

B0.3T0.5 样品在 5 次循环升温 DSC 中均未检测出冷结晶峰(图 4b),表明交联网络的引入促进 PLA 分子链在降温过程中充分结晶。B0.3T0.5 样品在第二次升温的 SC 熔融焓与第一次升温的 SC 熔融焓相比略有下降(从 55.8 J/g 下降到 44.9 J/g),在后续升温冷却循环期间, B0.3T0.5 样品表现出优异的 SC 结晶能力,具体表现在 SC 熔融焓波动在 44 J/g 。这种 SC 熔体记忆效应的改善可以归因于交联网络结构抑制了对映体 PLA 分子链在完全熔化后的完全解耦,增强了对映体 PLA 分子链间相互作用,促进 PLLA 和 PDLA 链之间的交替堆叠,从而显著促进 SC 晶体的形成并提升 SC 的结晶速率。

2.1.4 共混物的流变性能

PLA 的黏弹性能影响发泡过程中泡孔的成核、生长和稳定,研究聚合物的流变行为有助于了解其发泡性能^[22-24]。流变测试在 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行,此时 HC 和 SC 晶体熔化,用于探究交联对 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物流变性能的影响。如图 5(a)和(b)所示,随着 TAIC 含量的增加,共混物的储能模量和损耗模量在 $0.01\sim 100\text{ rad/s}$ 的角频率范围内依次增加,当 TAIC 的添加量为 $0.5\text{ wt}\%$ 和 $0.7\text{ wt}\%$ 时,其储能模量在低频范围内对频率的变化较小,原因是 PLA 分子链在引发剂 BIPB 以及 TAIC 的作用下交联,形成更紧密的网络结构,阻碍了分子链的运动。

从图 5(c)可以观察到,随着 TAIC 含量的增加,低频区域中 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 共混物的复数黏度显著增加。研究表明,熔体强度与零剪切黏度呈正相关,零剪切黏度是在低频剪切平台区域获得的复数黏度,从低频区黏度的增加中推断出熔体强度的增加。损耗因子可以反映样品的黏弹性能,损耗因子大于 1 时表现出类似液体的特性,相反则表现出类似固体的特性。如图 5(d)所示, B0.3T0.5 和 B0.3T0.7 样品在整个角频率范围内损耗因子均小于 1,表明随着交联密度的增加,熔体弹性增强,这有利于 PLA 的发泡。

2.2 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 泡沫的表征分析

2.2.1 共混物的发泡行为

由于 PLA 结晶速率慢、熔体强度低,在发泡过程中泡孔易发生破裂和聚并,影响 PLA 泡沫的外观和力学性能,从而不利于 PLA 的实际应用^[25]。在 2.1 节的结晶性能和流变性能研究中,

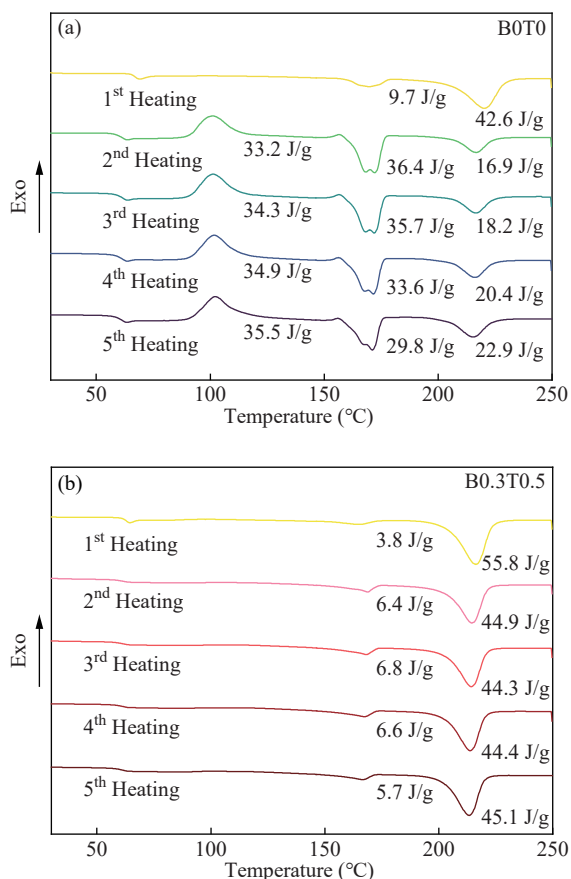


图 4 B0T0 样品(a)与B0.3T0.5 样品(b)的循环升温 DSC 曲线
Figure 4 Cyclic heating DSC curves of B0T0 sample (a) and B0.3T0.5 sample (b)

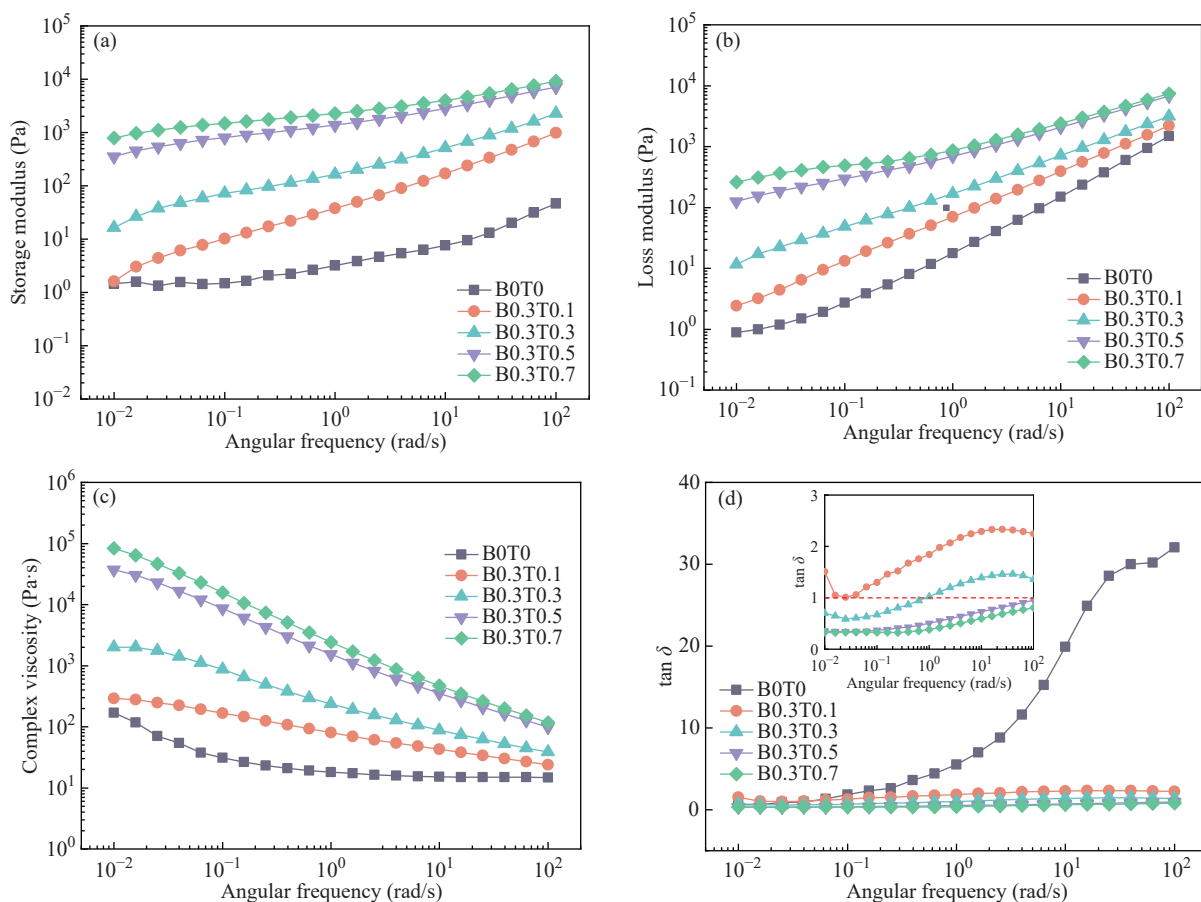


图5 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC共混物的流变性能:(a)储能模量;(b)损耗模量;(c)复数黏度;(d)损耗因子

Figure 5 Rheological performances of PLLA/PDLA/BIPB/TAIC blends: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) complex viscosity, and (d) loss tangent

发现BIPB和TAIC的加入在PLLA/PDLA共混物中形成了交联网络结构,从而改善了PLA的结晶性能和熔体强度。对此,选取了B0T0和B0.3T0.5样品进行了釜压升温发泡,图6是在不同发泡温度下泡沫的SEM图像,相关的发泡倍率、泡孔密度和平均泡孔尺寸如图7所示。在125~155 °C的

发泡温度下, F-B0T0样品的泡孔密度较低,泡孔尺寸较大。由于交联网络引入提高了B0.3T0.5样品的SC结晶速率和熔体强度, F-B0.3T0.5样品表现出明显更高的泡孔密度和更小的泡孔尺寸。例如,在135 °C的发泡温度下, F-B0T0样品的泡孔密度和平均泡孔尺寸分别为 1.5×10^7 cells/cm³、

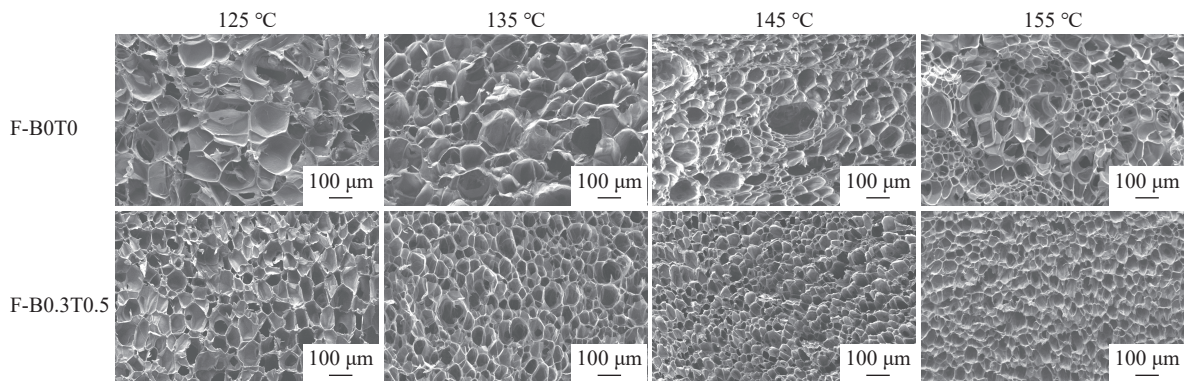


图6 在不同发泡温度下停留25 s制备的PDLA/PLLA/BIPB/TAIC泡沫材料SEM图像

Figure 6 SEM micrographs of PDLA/PLLA/BIPB/TAIC blend foams prepared by staying at different foaming temperatures for 25 s

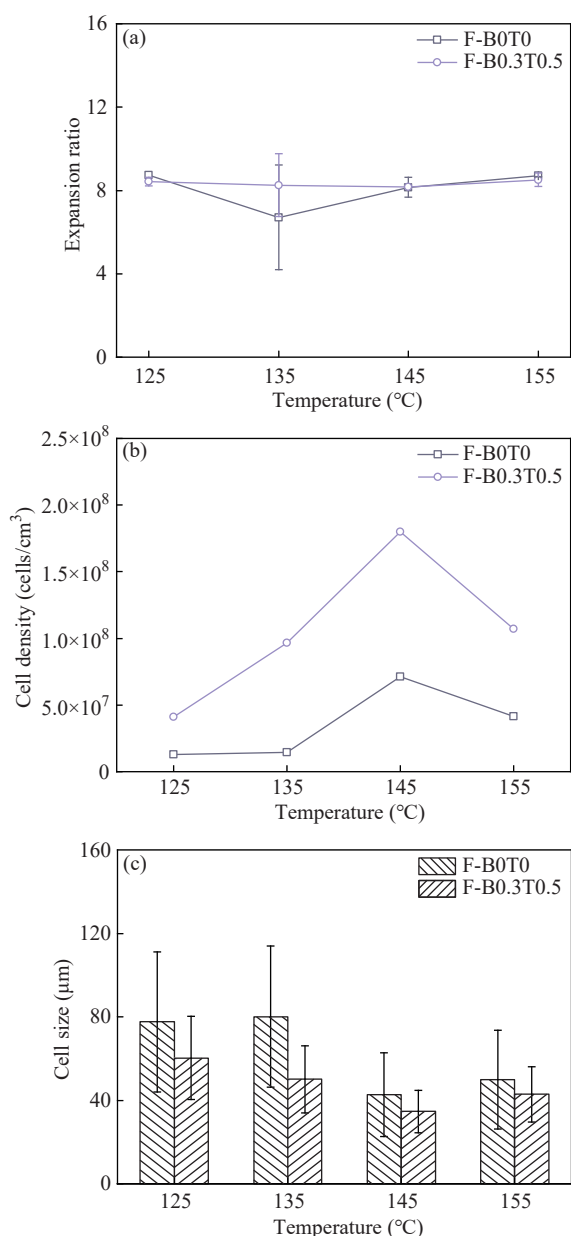


图7 在不同发泡温度下停留 25 s 制备的 PLLA/PDLA/BIPB/TAIC 泡沫材料的发泡倍率(a)、泡孔密度(b)和平均泡孔尺寸(c)

Figure 7 Expansion ratio (a), cell density (b), and cell size (c) of PLLA/PDLA/BIPB/TAIC blend foams at different foaming temperatures for 25 s

80.0 μm; 而 F-B0.3T0.5 样品的泡孔密度和平均泡孔尺寸分别为 9.7×10^7 cells/cm³、50 μm。发泡温度为 145 °C 时, F-B0.3T0.5 样品的泡孔密度进一步提升, 达到 1.8×10^8 cells/cm³, 是 F-B0T0 样品泡孔密度 (7.1×10^7 cells/cm³) 的 2.5 倍; 平均泡孔尺寸从 F-B0T0 样品的 42.7 μm 减小到 34.7 μm。同

时, 在 125~155 °C 的发泡温度下, F-B0.3T0.5 样品能保持与 F-B0T0 样品相当, 甚至更高的发泡倍率 (约 8 倍)。因此, BIPB 和 TAIC 的引入有利于改善 PLLA/PDLA 共混物的发泡行为。

2.2.2 泡沫的结晶度

采用 DSC 研究了发泡温度对 F-B0T0 和 F-B0.3T0.5 样品结晶度的影响, 图 8 为泡沫样品第一次升温 DSC 曲线图。在 125~155 °C 的各个发泡温度下, F-B0.3T0.5 样品的 SC 结晶度均高于 F-B0T0 样品。此外, F-B0T0 和 F-B0.3T0.5 样品的 SC 晶体含量均在发泡温度为 135 °C 时达到最高, 但前者仅为 17.9%, 后者高达 35.2%。值得注意的是, B0.3T0.5 泡沫的 SC 和 HC 熔融峰温度分别低于 B0T0 泡沫 SC 和 HC 的熔融峰温度。例如, 在 135 °C 的发泡温度下, SC 熔融温度从 F-B0T0 泡沫的 220.0 °C 降低到 F-B0.3T0.5 泡沫的 216.5 °C;

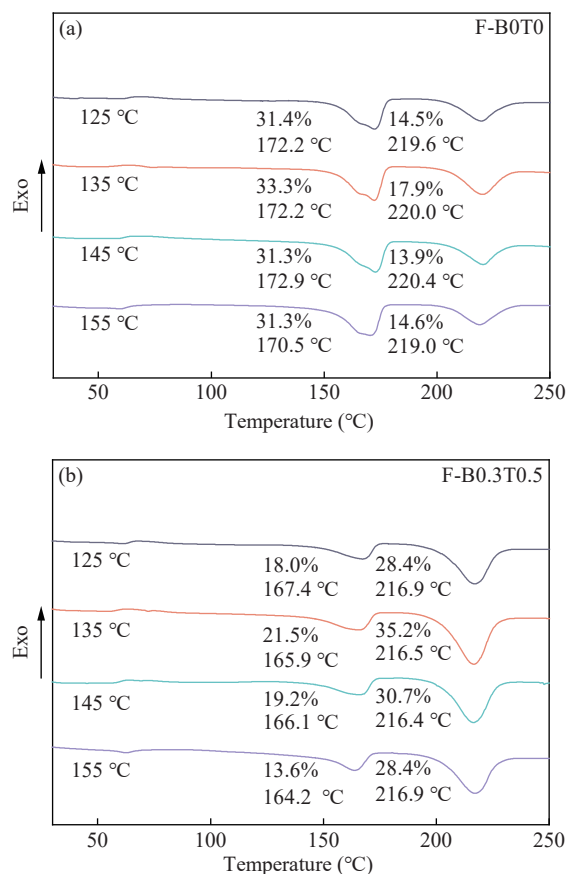


图8 不同发泡温度下 F-B0T0 (a) 和 F-B0.3T0.5 (b) 泡沫的 DSC 升温曲线

Figure 8 DSC heating curves of F-B0T0 (a) and F-B0.3T0.5 (b) foams at different foaming temperatures

HC 熔融温度从 172.2 °C 下降到 165.9 °C。这可能归因于交联网络的产生在一定程度上阻碍了 PLA 分子链的自由运动,使 F-B0.3T0.5 样品的分子链在结晶过程中难以规整排列,导致结晶不完善,使得熔融峰温度出现一定下降。交联网络是促进 F-B0.3T0.5 样品形成高含量 SC 晶体的必要条件,交联网络可以在一定程度上缩短 PLA 对映异构体分子链在熔融温度下的扩散路径,诱导 PLLA 和 PDLA 分子链在更高的结晶温度下交替生长,从而促进 SC 晶体的形成。

2.2.3 泡沫的耐热性能

通过分析样品的 DMA 储能模量随温度的变化可以评估其耐热性能^[26,27]。测试的 F-B0T0、F-B0.3T0.5 泡沫是在发泡温度 135 °C 下制备得到的,其 DMA 测试结果如图 9 所示。当测试温度到达 PLA 玻璃化转变温度(T_g)附近时,由于 PLA 非晶区的软化, F-B0T0 和 F-B0.3T0.5 样品的储能模量均出现显著下降,但 F-B0.3T0.5 的储能模量开始下降的温度明显高于 F-B0T0。这主要归因于 F-B0.3T0.5 样品中交联网络结构的存在限制了 PLA 分子链的运动,提高了 PLA 的 T_g 。当测试温度进一步上升至 150~170 °C, F-B0T0、F-B0.3T0.5 样品的储能模量出现进一步的下降,原因是测试温度到达 HC 晶体的熔融温度附近, HC 晶体发生软化并熔融。由于 F-B0T0 中大量 HC 晶体熔化为无定形相,少量的 SC 微晶难以构建致密的 SC 网络,其储能模量出现了急剧下降。随着测试温度进一步到达 200 °C (接近 SC 熔点)附近,两者

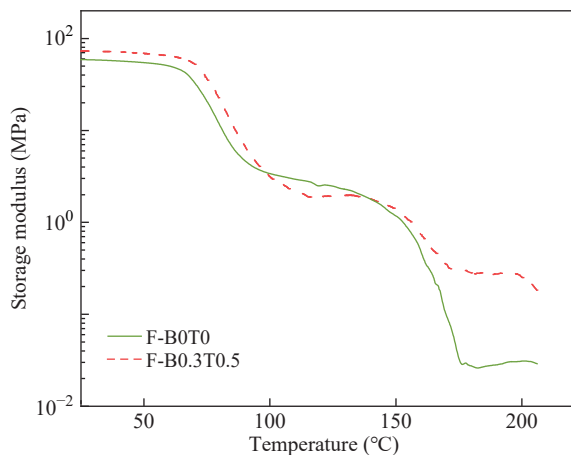


图 9 F-B0T0、F-B0.3T0.5 泡沫储能模量随温度的变化曲线
Figure 9 Curves of storage modulus versus temperature for F-B0T0, F-B0.3T0.5 foams

的储能模量再次出现下降趋势。值得注意的是, F-B0.3T0.5 样品的储能模量下降温度低于 F-B0T0, 这可能是由于其过强的交联网络导致部分 SC 晶体结构不完善,从而在较低温度下发生熔融。但得益于 F-B0.3T0.5 样品中高含量 SC 晶体的存在,在 200 °C 测试条件下,其储能模量达到 264.3 kPa,较 F-B0T0 (31.4 kPa) 显著提升,表明高 SC 晶体含量的 B0.3T0.5 泡沫具有优异的耐热性能。

3 结论

通过引发剂 BIPB 和交联剂 TAIC,对 PDLA/PLLA 共混物进行交联改性,采用环保 CO₂ 发泡技术制备了 SC 晶体含量高达 35.2% 的 PLA 发泡材料。索氏萃取法和流变测试证实了交联网络的形成,且 TAIC 含量增加可显著增强交联网络和熔体强度。DSC 测试表明交联网络改善了 PLA 的结晶性能,不仅显著促进 SC 晶体的形成,还增强了 SC 熔体记忆效应,这可能归因于交联抑制了 PLLA、PDLA 的相分离并缩短了 SC 结晶过程中分子链间的扩散路径。SEM 测试表明, BIPB 和 TAIC 的引入可以改善 PLA 的发泡性能,具体表现为泡孔尺寸的减小以及泡孔密度的增加。在发泡温度 125~155 °C 的范围内, F-B0.3T0.5 的发泡倍率稳定在 8 倍。此外,具有高含量 SC 晶体的 F-B0.3T0.5 样品在 200 °C 的高温下具有 264.3 kPa 的储能模量,显著高于 F-B0T0 样品的 31.4 kPa。本研究通过简单的一锅法熔融共混对 PLLA 和 PDLA 进行交联改性,同步实现了 PLA 熔体强度增强和高含量 SC 晶体调控,为开发耐热型聚乳酸泡沫材料提供了新思路,有利于拓宽聚乳酸发泡材料在耐热场景下的实际应用。

参考文献

- Shalem, A.; Yehezkeli, O.; Fishman, A. Enzymatic degradation of polylactic acid (PLA). *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2024**, 108(1), 413.
- Nofar, M.; Park, C. B. Poly(lactic acid) foaming. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(10), 1721–1741.
- Zhao, X. P.; Liu, J. C.; Li, J. C.; Liang, X. Y.; Zhou, W. Y.; Peng, S. X. Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly(lactic acid) (PLA) biodegradable materials. *Int. J. Biol. Macromol.*,

- 2022, 218, 115–134.
- 4 Gao, J. C.; Wu, Y. D.; Li, J.; Peng, X. Q.; Yin, D. W.; Wang, J. C.; Wang, X. H.; Jin, M. J.; Yao, Z. W.; Shen, X. J.; Wang, S.; Jin, H. L. Toughening and heat-resistant modification of degradable PLA/PBS-based composites by using glass fiber/silicon dioxide hybrid fillers. *Polymers*, **2022**, 14(16), 3237.
- 5 Li, Y.; Mi, J. G.; Fu, H.; Zhou, H. F.; Wang, X. D. Nanocellular foaming behaviors of chain-extended poly(lactic acid) induced by isothermal crystallization. *ACS Omega*, **2019**, 4(7), 12512–12523.
- 6 Yang, S.; Zhong, G. J.; Xu, J. Z.; Li, Z. M. Preferential formation of stereocomplex in high-molecular-weight polylactic acid racemic blend induced by carbon nanotubes. *Polymer*, **2016**, 105, 167–171.
- 7 Han, L. L.; Pan, P. J.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z. Stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(*l*-lactic acid)/poly(*d*-lactic acid) racemic blends promoted by a selective nucleator. *Polymer*, **2015**, 63, 144–153.
- 8 Yan, Z. H.; Liao, X.; He, G. J.; Li, S. J.; Guo, F. M.; Li, G. X. Green method to widen the foaming processing window of PLA by introducing stereocomplex crystallites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(47), 21466–21475.
- 9 Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyon, S. H. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules*, **1987**, 20(4), 904–906.
- 10 Tsuji, H. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromol. Biosci.*, **2005**, 5(7), 569–597.
- 11 Liu, Z. W.; Fu, M. R.; Ling, F. W.; Sui, G. P.; Bai, H. W.; Zhang, Q.; Fu, Q. Stereocomplex-type polylactide with bimodal melting temperature distribution: toward desirable melt-processability and thermomechanical performance. *Polymer*, **2019**, 169, 21–28.
- 12 Yang, C. F.; Huang, Y. F.; Ruan, J.; Su, A. C. Extensive development of precursory helical pairs prior to formation of stereocomplex crystals in racemic polylactide melt mixture. *Macromolecules*, **2012**, 45(2), 872–878.
- 13 Huang, Y. F.; Zhang, Z. C.; Li, Y.; Xu, J. Z.; Xu, L.; Yan, Z.; Zhong, G. J.; Li, Z. M. The role of melt memory and template effect in complete stereocomplex crystallization and phase morphology of polylactides. *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18(3), 1613–1621.
- 14 Cui, J. M.; Yang, S.-G.; Zhang, Q. L.; Liu, F.; Ungar, G. Poisoning by purity: what stops stereocomplex crystallization in polylactide racemate? *Macromolecules*, **2023**, 56(3), 989–998.
- 15 Sun, C. X.; Zheng, Y.; Xu, S. S.; Ni, L. L.; Li, X.; Shan, G. R.; Bao, Y. Z.; Pan, P. J. Role of chain entanglements in the stereocomplex crystallization between poly(lactic acid) enantiomers. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(8), 1023–1028.
- 16 Mi, M. M.; Yu, J.; Li, X. Y.; Zhou, M.; Xiu, H.; Bai, H. W. Exclusive stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(*l*-lactide)/poly(*d*-lactide) blends enabled by nucleating agent. *Polymer*, **2023**, 288, 126451.
- 17 Deng, S. H.; Yao, J.; Bai, H. W.; Xiu, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. A generalizable strategy toward highly tough and heat-resistant stereocomplex-type polylactide/elastomer blends with substantially enhanced melt processability. *Polymer*, **2021**, 224, 123736.
- 18 Feng, L. D.; Bian, X. C.; Li, G.; Chen, X. S. Thermal properties and structural evolution of poly(*l*-lactide)/poly(*d*-lactide) blends. *Macromolecules*, **2021**, 54(21), 10163–10176.
- 19 Shi, Z. Z.; Fan, Z. Y.; Ma, L.; Gong, P. J.; Bao, R. Y.; Yang, M. B.; Yang, W. Simultaneously enhanced stereocomplexation and melt strength by dynamic polylactide toward heat-resistant green foams. *Macromolecules*, **2023**, 56(21), 8735–8746.
- 20 Hachana, N.; Wongwanchai, T.; Chaochanchaikul, K.; Harnnarongchai, W. Influence of crosslinking agent and chain extender on properties of gamma-irradiated PLA. *J. Polym. Environ.*, **2017**, 25(2), 323–333.
- 21 da Silva Barbosa Ferreira, E.; Luna, C. B. B.; dos Santos Filho, E. A.; Wellen, R. M. R.; Araújo, E. M. Use of crosslinking agent to produce high-performance PLA/EVA blends via reactive processing. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2023**, 29(1), 161–175.
- 22 Cui, W. W.; Wei, X. Y.; Luo, J. Y.; Xu, B.; Zhou, H. F.; Wang, X. D. CO₂-assisted fabrication of PLA foams with exceptional compressive property and heat resistance via introducing well-dispersed stereocomplex crystallites. *J. CO₂ Util.*, **2022**, 64, 102184.
- 23 Ahmed, J.; Auras, R.; Kijchavengkul, T.; Varshney, S. K. Rheological, thermal and structural behavior of poly(ϵ -

- caprolactone) and nanoclay blended films. *J. Food Eng.*, **2012**, 111(4), 580–589.
- 24 Zhao, M. M.; Ding, X. Y.; Mi, J. G.; Zhou, H. F.; Wang, X. D. Role of high-density polyethylene in the crystallization behaviors, rheological property, and supercritical CO₂ foaming of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.*, **2017**, 146, 277–286.
- 25 Yu, K. S.; Wang, D.; Hou, J. J.; Zhang, X. L.; Chen, J. B. Fabrication of poly(lactic acid) foam with high expansion ratio and oriented cellular structure by restricting cold crystallization. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 251, 126463.
- 26 Oyama, H. T.; Abe, S. Stereocomplex poly(lactic acid) alloys with superb heat resistance and toughness. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3(12), 3245–3252.
- 27 Wu, B. G.; Yang, W. J.; Niu, D. Y.; Dong, W. F.; Chen, M. Q.; Liu, T. X.; Du, M. L.; Ma, P. M. Stereocomplexed poly(lactide) composites toward engineering plastics with superior toughness, heat resistance and anti-hydrolysis. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(10), 1107–1116.