http://pmse.scu.edu.cn

聚醋酸乙烯酯对聚乳酸复合材料发泡性能的影响

欧俊文[1]，黄承哲[1]，刘文俊[2]
（1. 温州大学 化学与材料工程学院，浙江 温州 325000；2. 温州大学 新材料与产业技术研究院，浙江 温州 325299）

摘要：采用超临界二氧化碳（SC-CO_2）釜压发泡方法，研究了聚醋酸乙烯酯（PVAc）对聚乳酸（PLA）发泡行为的研究。首先，采用重量法研究了PVAc的重均分子量及其浓度对CO_2在PLA中溶解度的影响，PVAc的重均分子量为1×10^5、质量分数为1.5%时，CO_2在PLA中溶解度最高（14.0%）。然后，采用差示扫描量热仪、毛细管流变仪和扫描电子显微镜研究了PVAc含量对PLA的热学性能、流变性能及PLA泡沫泡孔结构的影响。结果表明，随着PVAc含量的增加，复合材料的结晶性能逐渐提高，其表观黏度逐渐减小，发泡倍率及泡孔密度先增大后减小，当PVAc质量分数为1.5%时，PLA复合材料的发泡性能最佳（泡孔密度为2.56×10^8 cm^{-3}，发泡倍率为74.4倍）。

关键词：聚乳酸；聚醋酸乙烯酯；超临界二氧化碳；发泡
中图分类号：TQ328 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0050-07

聚乳酸（PLA）是一种以玉米等1年内可再生的植物制成的生物基可降解聚合物，具有生物相容性良好、力学性能及加工性能良好等优点，而PLA泡沫具有优良的力学性能及冲击性能，被广泛用于食品包装、医疗保健等行业。与传统发泡剂相比，超临界二氧化碳（SC-CO_2）无毒、不燃，消耗臭氧潜能（ODP）值为0，是一种安全且环保的聚合物物理发泡剂。与超临界氮气（SC-N_2）相比，SC-CO_2在聚合物熔体中的溶解度更高，从而可在聚合物中形成更多的泡孔[1]，因此SC-CO_2发泡PLA的研究已成为PLA发泡领域的热点之一。

Mihaela等[2]研究了大分子链支化对PLA流变学、结晶和挤出发泡的影响。使用8%的扩链剂增加了复合材料的弹性和结晶度。对于半结晶PLA，在5%～9%的CO_2下获得低密度泡沫，随着CO_2含量的增加，发泡的密度逐渐降低，最低为0.028 g/cm^3。而对于非晶型PLA，在9%的CO_2时获得低密度发泡样品，最低为0.019 g/cm^3。Shen等[3]研究了含有羰基的聚合物在CO_2中的溶解度。这些聚合物包括聚丙烯酸甲酯（PMA）、聚醋酸乙烯酯（PVAc）和聚环氧丙烷（PPO）等。测量了这些材料在高压CO_2条件下的溶解度，并将实验结果与Flory-Huggins溶解度参数理论进行了比较。研究发现，含有羰基的聚合物在CO_2中具有较高的溶解度。此外，羰基的存在对这些材料在CO_2中的溶解度具有显著影响。具体来说，羰基的含量越高，聚合物在CO_2中的溶解度越高，这种趋势与Flory-Huggins理论预测的结果一致。Sato等[4]研究了CO_2在PVAc和聚苯乙烯（PS）中的溶解度和扩散系数。测量了在不同压力和温度条件下，CO_2在这2种聚合物中的溶解度和扩散系数。研究发现，CO_2在PVAc和PS中的溶解度随压力的增加而增加，随温度的升高而降低。在相同温度和压力条件下，PVAc对CO_2的溶解度显著高于PS。此外，CO_2在PVAc和PS中的扩散系数随压力的增加而增加，随温度的升高而降低。在相同条件下，CO_2在PVAc中的扩散系数也高于PS。Ren等[5]利用SC-CO_2发泡技术调控泡孔形态和制备具有高亲水性的多孔PLA支架。PEG的引入将PLA的结晶度从4.1%增加到

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0180
收稿日期：2023-10-11
通讯联系人：黄承哲，主要从事高分子构性研究，E-mail: 15988765086@163.com；
刘文俊，主要从事高分子构性研究，E-mail: 1615706598@qq.com

16.3%，泡沫的开孔结构更加明显，泡沫中气体含量的增加进一步促进了泡孔的生长。在115 ℃，15 MPa的条件下，平均泡孔直径为58.1 μm，发泡倍率为5.7倍。Ren等[6]添加CNFs显著改善了PLA的流变性能和结晶动力学，提高了其注塑发泡成型的能力，PLA/CNFs复合泡沫的最小泡孔尺寸为5.4 μm。

目前，主要是通过添加扩链剂、纳米纤维素等来改善聚乳酸的发泡性能[7~9]，也有研究报道了添加PVAc，PMA，PPO等含羰基的聚合物改善CO_2在PLA中的溶解度及扩散速率[3]，但未见PVAc应用于PLA发泡的报道。本文采用间歇式釜压发泡方法，以SC-CO_2为发泡剂，首先，研究了PVAc的重均分子量及其浓度对CO_2在PLA中溶解度的影响；其次，研究了PVAc含量对PLA/PVA复合材料的热学性能、流变性能及发泡性能的影响，当PVAc质量分数为1.5%时，成功制备了低密度、高发泡倍率的PLA/PVAc复合材料泡沫。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

PVAc：重均分子量分别为10万、20万、30万、40万和50万，玻璃状颗粒，山东豪顺化工有限公司；聚乳酸：8052D，美国Nature Works公司，密度为1.24 g/cm^3，熔融指数为14 g/10 min（210 ℃，2.16 kg）；CO_2：纯度≥99.5%，温州龙湾昌盛气体有限公司；滑石粉（Talc）：牌号TP-999A，粒径2.5～2.9 μm，细度为8000目，海城赫泰粉体科技有限公司；扩链剂(CE)：Joncryl®ADR4468，德国BASF公司。

双螺杆挤出机：MEDI-22/40，广州市普同实验分析仪器有限公司；注塑机：TY-200，杭州大禹机械有限公司；差示扫描量热仪（DSC）：Q1000，美国TA公司；高速混合机：HXGH-10A，东莞市环鑫机械有限公司；高真空离子溅射仪：EM ACE600，德国徕卡公司；扫描电子显微镜（SEM）：SU8010，日本Hitachi公司；密度计：DX-100E，杭州米川科技有限公司；毛细管流变仪：CREE-104820，东莞市科锐仪器科技有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　PLA/PVAc复合材料的制备：先将PVAc和CE放进真空干燥箱45 ℃烘干12 h，PLA和Talc在80 ℃烘干12 h，然后按Tab.1所示比例在高速混匀机中混合均匀。随后加入双螺杆挤出机中熔融挤出，挤出后的材料经水冷、切粒、干燥后得到PLA复合材料（简称复合材料）。挤出机各区的加热温度分别为110 ℃，180 ℃，190 ℃，200 ℃，210 ℃，210 ℃，200 ℃和190 ℃，模头温度为180 ℃。主机转速为200 r/min，喂料速度为13 r/min。挤出的粒料在45 ℃烘干12 h，然后通过立式注塑机注塑得到15 mm×15 mm×1 mm的片状样品。

1.2.2　PLA发泡样品的制备：首先将片状样品45 ℃真空干燥12 h后置入高压釜中，通入4 MPa的CO_2气体，然后快速泄压，重复3次以除去釜内的空气。其次使用高压柱塞泵打入8 MPa的CO_2，待压力稳定后

Tab. 1　List of modified ingredients for PLA/PVAc composites with different contents and molecular weight of PVAc

Sample	w(PLA)/%	w(Talc)/%	w(CE)/%	w(PVAc)/%	$\overline{M}_w$(PVAc) ×10^{-5}
1#	98.5	1.0	0.5		1
2#	98.0	1.0	0.5	0.5	1
3#	97.5	1.0	0.5	1.0	1
4#	97.0	1.0	0.5	1.5	1
5#	96.5	1.0	0.5	2.0	1
6#	96.0	1.0	0.5	2.5	1
7#	97.5	1.0	0.5	1.0	2
8#	97.5	1.0	0.5	1.0	3
9#	97.5	1.0	0.5	1.0	4
10#	97.5	1.0	0.5	1.0	5

升温至170 ℃，保持30 min，随后将釜体温度降至120 ℃，压力提升至15 MPa，保持2 h。最后，迅速打开高压釜的泄压阀释压，高压釜内的压力与大气压相等后取出发泡样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 CO_2溶解度的测定：将PLA复合片状样品放入高压釜中，在120 ℃，15 MPa饱和2 h，然后快速降温至30 ℃，缓慢泄压后取出样品，测出CO_2在样品中的溶解度（ω），ω的计算如式(1)

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

式中：m_2——样品吸收CO_2后的质量，g；m_1——样品的初始质量[10]，g。

1.3.2 DSC分析：取片状样品5～10 mg放入铝坩埚中，使用差示扫描量热仪进行分析。在氮气氛围中，从30 ℃升温至200 ℃，保持5 min以消除热历史，随后降温至30 ℃。再次升温至200 ℃，后降至室温。升降温速率均为10 ℃/min，样品始终在氮气氛围中进行分析，取第2次升温的曲线。利用升温曲线来计算不同PLA复合材料的结晶度[11]，计算公式如式(2)

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{CC}}{\Delta H_{m0}} \tag{2}$$

式中：χ_c——结晶度；ΔH_m——熔融焓，J/g；ΔH_{CC}——冷结晶焓，J/g；ΔH_{m0}——PLA 100%结晶时的焓，为93.6 J/g。

1.3.3 流变性能测试：分别将5#~10#这6种样品，通过改变剪切速率，测定其不同剪切速率下的黏度。毛细管流变仪选用长径比为20:1的口模，口径为1 mm，测试温度为170 ℃。将测得的γ_a和η_a进一步处理，做出曲线$\lg\eta_a$和$\lg\gamma_a$的线性关系[12]，其关系如式(3)

$$\lg\eta_a = \lg K - (1-n)\lg\gamma_a \tag{3}$$

式中：η_a——表观黏度，Pa·s^{-1}；γ_a——表观剪切速率，s^{-1}；n——幂律指数或非牛顿指数；K——稠度系数。

1.3.4 泡孔结构分析：泡沫样品的密度根据ASTM D792标准，用排水法来测量。将泡沫样品置于液氮中冷冻浸泡1 h后脆断，使用高真空离子溅射仪将断面进行喷铂处理后，使用扫描电镜观察其微观形貌，测试电压为3.0 kV，使用Image Pro Plus软件进一步分析电镜图。发泡倍率（φ）的计算如式(4)，泡孔密度（N_0，单位cm^{-3}）的计算如式(5)

$$\varphi = \frac{\rho_0}{\rho} \tag{4}$$

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2}\varphi \tag{5}$$

式中：n——电镜图中统计的泡孔数；A——统计的泡孔数的面积之和，cm^3；ρ_0——未发泡样品的密度，g/cm^3；ρ——发泡样品的密度，g/cm^3；φ——发泡材料的发泡倍率[13]。

2 结果与讨论

2.1 CO_2在PLA/PVAc复合材料中的溶解度

以重量法测定CO_2在泡沫材料中的溶解度，Fig.1为PVAc重均分子量（样品5#，7#，1#~4#）对CO_2在复合材料中溶解度的影响。随着PVAc重均分子量的增大，CO_2在复合材料中的溶解度逐渐降低，PVAc重均分子量为10万的溶解度最大，这可能是因为PVAc重均分子量越小，其在PLA基体中的分散越均匀导致的。

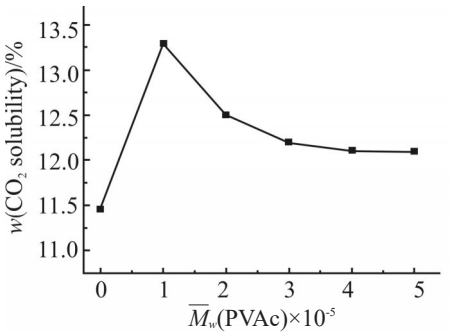


Fig. 1 Solubility of carbon dioxide in PLA composites with different PVAc molecular weight

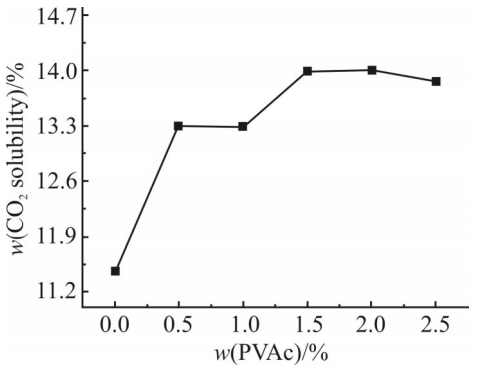


Fig. 2 Solubility of carbon dioxide in PLA composites with different PVAc contents

Fig.2是PVAc浓度对CO_2在PLA/PVAC复合材料中溶解度的影响。由Fig.2可知，随着PVAc含量

的增加，CO_2在PLA/PVAc复合材料中的溶解度先增加后减小，当PVAc的质量分数为1.5%时，CO_2在PLA/PVAc复合材料中的溶解度最大，从不含PVAc的11.46%增大为14.0%。这是因为CO_2是一种极性分子，它更容易溶于具有相似极性的物质中，而PVAc具有良好的极性，因此可以提高CO_2在PLA中的溶解度，产生更多且分布更均匀的气泡，进而形成更均匀的泡孔结构。但是过量的PVAc会出现团聚现象，导致PVAc分子之间的相互作用大于CO_2与PVAc分子之间的相互作用，从而降低CO_2在PLA/PVAc复合材料中的溶解度[13,14]。

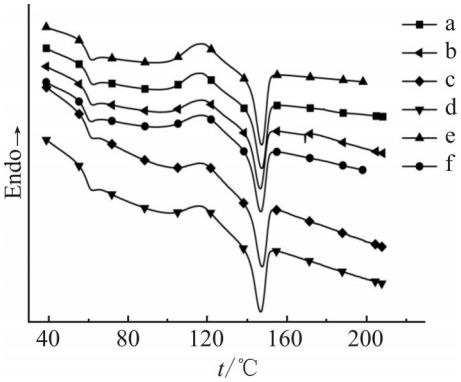


Fig. 3 DSC curves of the PLA composites with different PVAc contents
(a): 0%; (b): 0.5%; (c): 1.0%; (d): 1.5%; (e): 2.0%; (f): 2.5%

2.2 PLA/PVAc复合材料的热性能分析

Fig.3是含有不同PVAc含量的PLA复合材料的DSC升温曲线，Tab.2为DSC数据。从升温曲线可以得到冷结晶峰、熔融峰和玻璃化转变曲线。随着PVAc含量的增加，冷结晶温度及结晶度先升高后降低，这是因为当PLA和PVAc中的酯基团靠近时，PVAc中的羰基与PLA末端的羟基形成氢键，成为物理交联点，分子间的相互作用力增大，吸引更多的聚合物链排列在其周围，形成有序的结晶结构[15]，从而结晶温度及结晶度升高；当PVAc质量分数超过1.5%时，稀释效应占主导地位，结晶温度及结晶度随之下降。

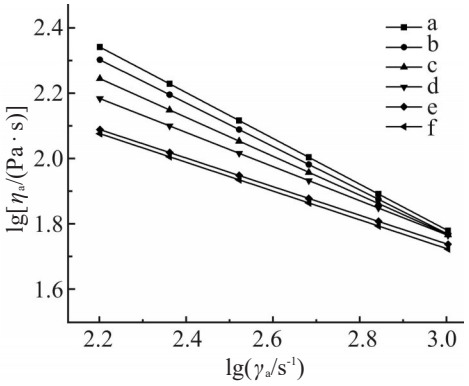


Fig. 4 Capillary rheological curves with different PVAc contents
(a): 0%; (b): 0.5%; (c): 1.0%; (d): 1.5%; (e): 2.0%; (f): 2.5%

2.3 PLA/PVAc复合材料的流变性能分析

流变性能对聚合物发泡过程中的气泡形成、稳定性和泡孔结构形成有重要影响，聚合物的黏度决定发泡过程中气泡形成和生长的能力。Fig.4是PLA复合材料的表观剪切速率与表观黏度的关系图。由Fig.4可知，随着PVAc含量的增加，复合材料的黏度逐渐降低，这是因为PVAc的分散相可以填充PLA链的间隙，减少链的相互碰撞和相互作用，从而降低表观黏度。同时，PVAc阻碍PLA链聚集体的形成，减少PLA分子间的黏附，从而降低其黏度，以促进气泡的形成和扩散，使发泡过程更加顺利且均匀[16]。



Fig. 5 Photograph of the PLA composite foams with different contents of PVAc

Tab. 2 Thermograms parameters for the PLA composites with different PVAc contents

Number	T_c/ ℃	T_m/ ℃	ΔH_c / (J·g^{-1})	$-\Delta H_m$/ (J·g^{-1})	X_c/ %
a	116.6	147.3	14.1	16.0	2.0
b	117.1	146.5	14.7	17.5	3.0
c	117.2	147.3	12.9	16.5	3.9
d	117.3	146.5	12.6	17.0	4.7
e	117.0	147.3	16.8	19.9	3.3
f	116.8	146.6	15.1	16.8	1.8

a: 0%; b: 0.5%; c: 1.0%; d: 1.5%; e:2.0%; f: 2.5%

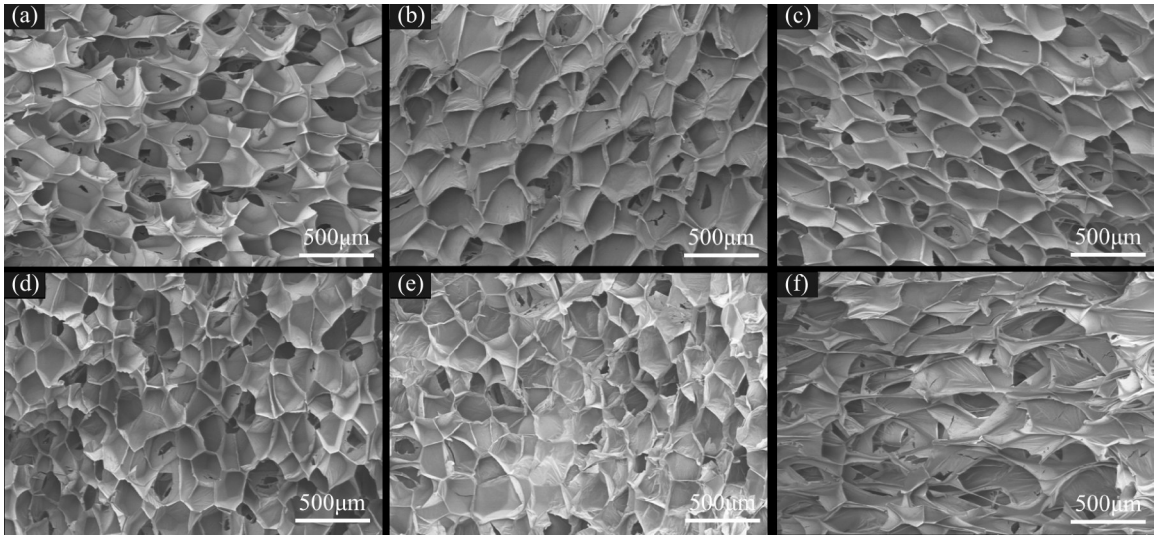


Fig. 6 SEM photographs of the PLA composite foams with different PVAc contents

(a): 0%; (b): 0.5%; (c): 1.0%; (d): 1.5%; (e): 2.0%; (f): 2.5%

2.4 PLA/PVAc复合材料的泡孔结构分析

Fig.5为不同PVAc含量的PLA复合材料发泡样品的照片，从外观上看，发泡样品的表观体积与实际测试发泡倍率结果相符。Fig.6是复合材料泡沫断面的SEM照片，Fig.7为PVAc含量对复合材料泡沫的发泡倍率、平均泡孔尺寸、泡孔密度的影响。由Fig.7可以得知，随着PVAc含量的增加，发泡倍率及泡孔密度先增大后减小，平均泡孔直径先减小后增大，这是因为PVAc降低了PLA复合材料的黏度，提高了气泡的运动性和扩散性，使气泡在复合材料泡沫中均匀分布。同时，黏度的降低也进一步提升了CO_2在复合材料中的溶解度，为发泡过程提供了足够的发泡剂，从而提升了复合材料的发泡性能[17]。PVAc含量过低时，CO_2在复合材料中的溶解度低，在发泡过程中生成的气泡成核位点少，故发泡性能会有所下降；当PVAc含量过高时，PVAc的稀释效应占主导，导致PLA结晶区的规整性和连续性降低，阻碍PLA的结晶，这种结构改变可能会减弱PLA的发泡性能。同时，PLA和PVAc之间的相容性可能受到影响，导致相分离或不均匀分布，从而导致泡孔在生长的时候出现坍塌合并的现象；当PVAc质量分数为1.5%时，PLA复合材料的发泡性能最佳，其发泡倍率为74.4倍、泡孔直径为63.9 μm、平均泡孔密度为2.56×10^8 cm^{-3}。

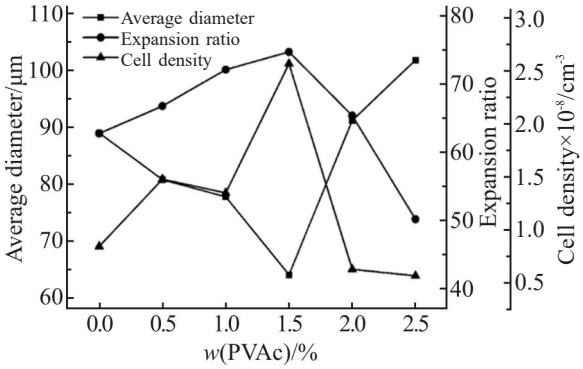


Fig. 7 Effect of PVAc contents on average cell diameter, expansion ratio and cell density of PLA composite foams

3 结论

采用SC-CO_2釜压发泡方法，研究了PVAc对PLA/PVAc复合材料发泡行为的研究，得出以下结论。

（1）低PVAc重均分子量有利于提高CO_2在复合材料中的溶解度；随着PVAc含量的增加，CO_2在复合材料中的溶解度先增加后减小，当PVAc的质量分数为1.5%时，CO_2在复合材料中的溶解度最大，从不含PVAc的11.46%增大为14.0%。

（2）随着PVAc含量的增加，复合材料的结晶性能逐渐提高，其表观黏度逐渐减小。

（3）随着PVAc含量的增加，复合材料泡孔密度及发泡倍率出现了先增大后减小的趋势，而平均泡

孔直径则出现了先减小后增大的趋势。PVAc质量分数为1.5%时复合材料发泡性能最好（发泡倍率为74.4倍、平均泡孔直径为63.9 μm、泡孔密度为2.56×10^8 cm^{-3}），与结论（1）中的PVAc含量对CO_2在复合材料溶解度影响结论相吻合。

参考文献：

[1] Nofar M, Tabatabaei A, Ameli A, *et al*. Comparison of melting and crystallization behaviors of polylactide under high-pressure CO_2, N_2, and He[J]. Polymer, 2013, 54: 6471-6478.

[2] Mihai M, Huneault M A, Favis B D. Rheology and extrusion foaming of chain - branched poly (lactic acid) [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50: 629-642.

[3] Shen Z, McHugh M A, Xu J, *et al*. CO_2- solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group[J]. Polymer, 2003, 44: 1491-1498.

[4] Sato Y, Takikawa T, Takishima S, *et al*. Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly (vinyl acetate) and polystyrene[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2001, 19: 187-198.

[5] Ren Q, Zhu X, Li W, *et al*. Fabrication of super-hydrophilic and highly open-porous poly (lactic acid) scaffolds using supercritical carbon dioxide foaming[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 205: 740-748.

[6] Ren Q, Wu M, Wang L, *et al*. Light and strong poly (lactic acid)/cellulose nanofiber nanocomposite foams with enhanced rheological and crystallization property[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2022, 190: 105758.

[7] 王杜鹃, 张纯, 王黎明, 等. ABS高胶粉对发泡聚乳酸复合材料发泡质量及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 45-51.
Wang D J, Zhang C, Wang L M, *et al*. Effects of ABS high glue powder on foamed properties and performance of foamed polylactic acid composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(12): 45-51.

[8] Soleimanpour A, Khonakdar H, Mousavi S R, *et al*. Dynamic crystallization kinetics and morphology of carbonaceous nanofillers-reinforced poly (lactic acid) foams[J]. Thermochimica Acta, 2022, 716: 179308.

[9] 谢茂卿, 杜俊威, 张世豪, 等. 超临界CO_2辅助聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯/聚乳酸珠粒发泡[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 66-74.
Xie M Q, Du J W, Zhang S H, *et al*. Poly (butylene adipate-coterephthalate)/polylactic acid foamed beads prepared by supercritical CO_2[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 66-74.

[10] 余智, 吴东森, 邹华维, 等. 扩链聚乳酸的超临界CO_2发泡与结晶[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 131-135.
Yu Z, Wu D S, Zou H W, *et al*. Supercritical CO_2 foaming and crystallization of chain extended polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 131-135.

[11] Wei X, Luo J, Wang X, *et al*. $ScCO_2$- assisted fabrication and compressive property of poly (lactic acid) foam reinforced by in-situ polytetrafluoroethylene fibrils[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 209: 2050-2060.

[12] 骆佳美, 凡凡, 胡斌斌, 等. PLLA/PDLA共混材料的制备及性能[J]. 塑料, 2021, 50(5): 87-92.
Luo J M, Fan F, Hu B B, *et al*. Preparation and properties of PLLA/PDLA blends[J]. China Plastics, 2021, 50(5): 87-92.

[13] Raveendran P, Wallen S L. Sugar acetates as novel, renewable CO_2-philes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 7274-7275.

[14] Agrawal P, Araújo A P M, Lima J C C, *et al*. Rheology, mechanical properties and morphology of poly (lactic acid)/ethylene vinyl acetate blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27: 1439-1448.

[15] Li Y, Cheng H, Han C, *et al*. Miscibility, crystallization, mechanical, and rheological properties of poly (L- lactic acid)/poly (vinyl acetate) blends[J]. Colloid and Polymer Science, 2022, 300: 763-774.

[16] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 263-287.

[17] Rindfleisch F, Dinoia T P, Mchugh M A. Solubility of polymers and copolymers in supercritical CO_2[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100: 15581-15587.

Effect of Polyvinyl Acetate on Foaming Properties of Polylactic Acid Composites

Junwen Ou[1], Chengzhe Huang[1], Wenjun Liu[2]

（*1. School of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325000, China;*

2. Institute of New Materials & Industry Technology, Wenzhou University, Wenzhou 325299, China）

ABSTRACT: The foaming behavior of polyvinyl acetate (PVAc) on polylactic acid (PLA) was studied by supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) autoclave foaming method. First, the gravimetric method was applied to study the effect of weight-average molecular weight of PVAc on the solubility of CO_2 in PLA. The results show that when the added amount of PVAc is 1.5%, as the weight-average molecular weight of PVAc increases, the solubility of CO_2 in PLA decreases. When the average molecular weight is 1×10^5, CO_2 has the highest solubility in PLA (14%). Then, differential scanning calorimeter (DSC), capillary rheometer, and scanning electron microscope (SEM) were used to study the effect of the addition of PVAc on the thermal properties, rheological properties, and cell structure of PLA foams. The results show that with the addition of PVAc, the solubility of CO_2 in the PLA composite material increases significantly during the foaming process, and the foaming ratio first increases and then decreases, the viscosity gradually decreases; when the PVAc addition amount is 1.5%, the foaming performance of the PLA composite material is the best (cell density is 2.56×10^8 cm^{-3}, and the foaming ratio is 74.4 times).

Keywords: polylactic acid; polyvinyl acetate; supercritical carbon dioxide; foaming