http://pmse.scu.edu.cn

长支链聚乳酸/碳纳米管复合材料应力传导网络的构筑及其对性能的影响

吉笑盈[1],廖 雪[1],周 婷[2],郭宇航[3],彭爽娟[3],邱诗蕊[2],李东亮[1],雷金山[2],吴 宏[3]

(1. 四川中烟工业有限责任公司 烟草行业雪茄发酵工艺重点实验室,四川 成都 610100;
2. 四川中烟工业有限责任公司 长城雪茄厂,四川 什邡 618400;3. 四川大学 高分子研究所,四川 成都 610065)

摘要: 为了进一步提高材料力学强度适应更丰富的应用场景,采用线型PLA、扩链剂与羧基化碳纳米管(CNTs)通过双螺杆反应挤出的方法,在长支链聚乳酸(LCBPLA)前驱体网络中引入了CNTs,对CNTs的分散、前驱体网络的形貌、结晶性能、力学性能和增韧机理进行了研究。结果表明,由于CNTs与LCBPLA基体有较强的界面作用,CNTs质量分数小于0.3%时能在挤出样品中实现良好分散,且发挥一定的促进结晶的作用,使得屈服强度略有提升,但断裂伸长率下降。多级拉伸挤出系统能够促进CNTs分散、取向与均匀分布,后拉伸能有效固定这种取向结构,得到一种有序的"中间相"网络,使体系结晶度增加到5%左右。引入冰水冷却使体系内的"中间相"网络得到增强,形成均匀取向的晶体网络,体系结晶度提升至18%,结晶温度增加到115 °C。CNTs的引入、多级拉伸挤出、后拉伸和冰水冷却共同作用,在LCBPLA/CNTs体系中构筑了密实均匀的前驱体网络,在材料内部实现了良好的应力传导,从而使材料强度提高了8%左右,断裂伸长率最高能达173%。

关键词: 长支链聚乳酸;链缠结网络;应力传导网络;增韧机理;碳纳米管
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)07-0071-13

聚乳酸(PLA)是一种可生物降解的生物基热塑性聚酯,具有优异的力学性能、加工性能和生物相容性,其生命周期对环境的负荷明显低于石油基材料,被认为是最有发展前途的绿色包装材料[1,2]。美、日、欧洲国家等均已开发出多种以PLA为原料的绿色包装材料,现有商业化应用的PLA瓶从透明度和阻氧性来看,都比聚乙烯瓶好。但由于PLA链段呈半刚性,且分子链较短,受到外力作用时,材料内部会出现不均匀的变形,导致应力集中现象的产生,呈现脆性断裂,限制了PLA的应用[3]。长支链的引入可在PLA内部形成高浓度的链缠结网络[4]。通过流动场调控,分子链一方面在剪切或拉伸作用下发生取向,另一方面发生伸展后的松弛,即解取向过程[5]。而在分子取向过程中,分子链也可以发生构象转变、相分离及近晶相的聚集等过程,从而将分子链的取向以前驱体或晶体的形式固定下来。高浓度链缠结网络松弛时间长,有利于其在流动场中保持取向,形成近晶相,转变为稳定的前驱体网络。强度与韧性是影响聚合物实际应用的重要性能指标,构筑有序网络实现了有效的应力传递,从而提高了材料韧性,但对强度的提高有限。

引入碳纳米管(CNTs)是增加PLA材料力学性能的有效办法[6]。CNTs具有纳米级的尺寸,高长径比,优异的导电性、电磁性能、力学性能等。但通常CNTs为紧密缠绕的碳管束,难以分散在聚合物基体甚至溶剂中。CNTs的分散水平会影响最终的纳米复合材料性能[7]。目前的研究中,研究人员主要通过不同的化学改性和混合方式来实现填料分散的最大化。化学改性可通过填料与聚合物基体间的相互作用实现促进分散的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0119
收稿日期:2024-08-12
基金项目:重点实验室开放课题(20202303BC530)
通讯联系人:李东亮,主要从事卷烟配方设计、香精香料、雪茄烟技术研究,E-mail: 360188228@qq.com;
雷金山,主要从事雪茄烟配方设计研究,E-mail: 53860837@qq.com

效果，加工过程中的流动场也对填料分散有着强烈的影响[8]。

在加工成型过程中，流动场的剪切或拉伸作用可以促进分子链的构象转变及取向，调控晶体的成核、生长及转变等过程，进而影响聚合物的使用性能[9]。多级拉伸技术是一种将拉伸力场与剪切力场相结合的加工方式，且力场大小可通过分层叠加单元（LME）的个数进行调控[10]。通过多级拉伸流动场调控长支链聚乳酸（LCBPLA）的链缠结网络，可以得到一种垂直于流动方向、平行排列的密实均匀的前驱体网络[11]。这种前驱体网络在拉伸过程中可作为良好的应力传导网络，有望改善PLA内部的应力传导和应力响应，从而在保持材料本征强度的前提下，获得高延展性材料。本文利用羧基化改性的CNTs作为增强填料，利用多级拉伸力场促进CNTs在LCBPLA基体中的均匀分散和取向。同时CNTs的存在也促进了LCBPLA分子链取向和结晶，形成了有序的前驱体网络结构。利用后拉伸和冰水冷却固定前驱体网络，得到结晶度更高的晶体结构，实现了PLA强度和延展性的同步提高。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA：4032D，右旋乳酸（DLA）含量为2%，密度为1.24 g/cm^3，熔融指数（MFR）为7 g/10 min（210 °C，2.16 kg），美国Natureworks Co.；苯乙烯-丙烯酸多功能低聚扩链剂（CE）：Joncryl ADR 4370S，数均分子量（$\overline{M}_n$）<3000 ，官能度（f_n）>3，多分散指数（PDI）>3，分子结构如Fig.1所示，德国BASF Co.；多壁碳纳米管（CNTs）：TNIMC-4，纯度在95%以上，长度为10~30 μm，外径为10~30 nm，羧基质量分数为1.55%，中国科学院成都有机化学有限公司。

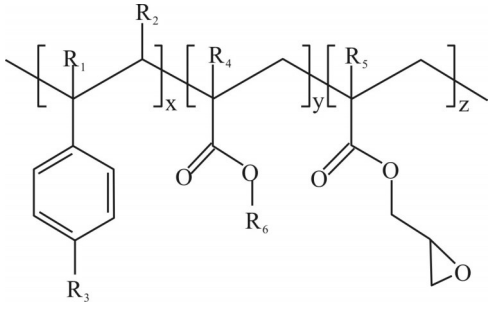


Fig. 1 General structure of CE[12]. Where R1~R5 are H, CH_3, alkyl with higher carbon content, or combinations thereof; R6 is alkyl; and x, y, and z are each from 1 to 20

1.2 实验过程

线型PLA和CNTs在60 °C干燥12 h，CE在40 ℃干燥12 h。将线型PLA，质量分数1%的CE分别与质量分数0%，0.1%，0.3%，0.5%，1%和2%的CNTs投入转矩流变仪（RM-200C，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司）中进行熔融共混，加工温度为185 °C，转子转速为60 r/min，共混时间为6 min。所得试样以B-C-x命名，B代表基体为LCBPLA,C代表体系内有CNTs，x代表CNTs的质量分数。如样品B-C-0.5%代表共混物中CNTs的质量分数为0.5%。LCBPLA及LCBPLA/CNTs反应物经干燥后压制成厚度约1 mm的片材（185 °C熔融5 min，10 MPa模压3 min，然后取出在10 MPa下冷压5 min）。

线型PLA和CNTs在60 ℃干燥12 h，CE在40 ℃干燥12 h。将线型PLA，质量分数0%或1%的CE分别与质量分数0%和0.3%的CNTs投入双螺杆挤出机（SHJ-20，南京杰恩特电机有限公司）中挤出造粒。所得LCBPLA/CNTs粒料经干燥后用装有9个“层倍增器（LMEs）”的多级拉伸设备进行熔融挤出加工。挤出机各段温度分别为160 ℃，185 ℃和185 ℃，LMEs的温度为185 ℃。熔体挤出速率为23 g/min。后牵引辊的牵引速度设定为5.93 mm/s和16.3 mm/s，分别对应0%和116%的牵引比。冷却成型方式为空气自然冷却和冰水辅助冷却。采用0个LMEs挤出制备LCBPLA/CNTs片材，9个LMEs挤出制备线性PLA/CNTs片材，作为对比样。所得试样命名为L/B-C-x-y或L/B-C-x-y-i，其中L代表线型PLA/CNTs，B代表LCBPLA/CNTs，C代表体系内有0.3%的CNTs，x代表LMEs的数量，y代表牵引比，i表示样品采用冰水辅助冷却而非空气自然冷却。例如，B-C-9-116%-i表示基体为LCBPLA，体系内含有0.3% CNTs，采用9个LMEs，牵引比为116%并且采用冰水冷却辅助成型的样品。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜分析：SEM测试在Navo NanoSEM450型（美国FEI公司）上进行。将样品放入液氮中冷冻4 h，取出后快速脆断（挤出样品沿挤出方向进行脆断）。断面在观察前均经过真空镀金，加速电压为5 kV。部分样品需要刻蚀处理以观察晶体形貌，脆断后，将样品放入含有0.025 mol/L氢氧

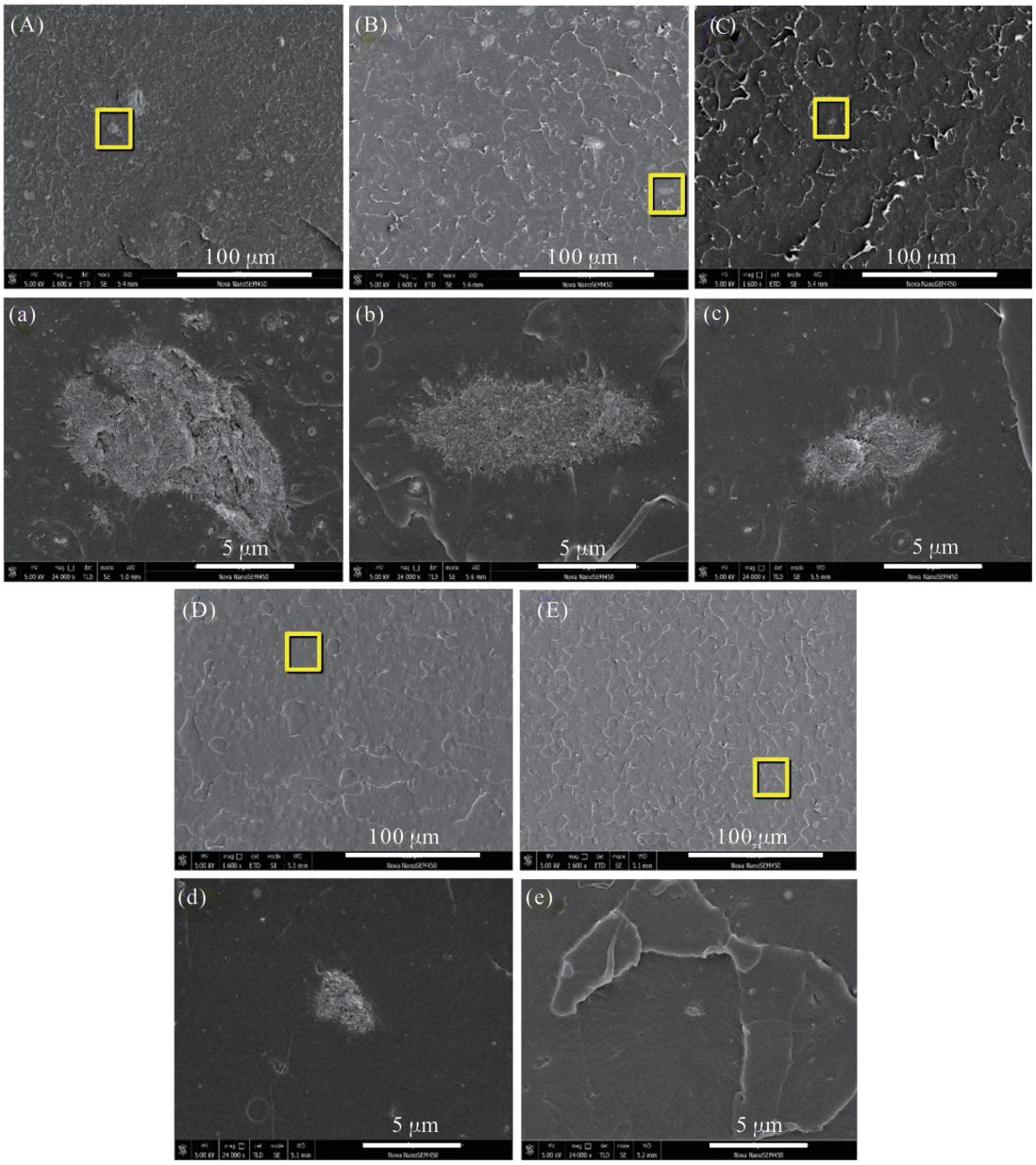


Fig. 2 SEM images of the low-temperature fracture surfaces of LCBPLA/CNTs nanocomposites: (A, a) B-2; (B, b) B-1; (C, c) B-0.5; (D, d) B-0.3; (E, e) B-0.1. (A~E) magnification of 1600×, scale bar is 100 μm; (a~e) magnification 24000×, scale bar is 5 μm

化钠的甲醇/去离子水(体积比为2/1)溶液中,刻蚀条件为25 ℃,8 h。刻蚀完成后,样品均置于去离子水中,超声振荡清洗5 min。

1.3.2 *差示扫描量热分析*:在Q2000型差示扫描量热分析仪(DSC,美国TA公司)上进行。氮气气氛,氮气流量50 mL/min,样品质量在8 mg左右。从40 ℃以10 ℃/min的升温速率升至210 ℃,恒温5 min,记录第1次升温曲线;然后以10 ℃/min降至40 ℃,记录降温曲线;最后再以10 ℃/min升至200 ℃,记录第2次升温曲线,计算结晶度[13]。

1.3.3 *拉伸性能测试*:在INSTRON 5966型电子万能材料试验机(美国INSTRON公司)上进行。根据GB/T1040-92塑料拉伸国标制备标准哑铃型样条(多级拉伸样品沿挤出方向进行裁样)并进行测试。传感器为500 N,拉伸速率设定为10 mm/min,测试温度为室温。每组测试5个样条,结果取其数据平均值。

1.3.4 *二维广角X射线衍射(2D-WAXD)分析*:在

Xeuss2.0系统(法国Xenocs公司)上进行。样品到检测器的距离为172 mm,其衍射强度($I(\varphi)$)由散射图案径向积分而得。对于特定的(hkl)晶面,其取向度用Hermans取向公式计算[14]。

2 结果与讨论

2.1 LCBPLA/CNTs普通共混体系的性能研究

2.1.1 CNTs在LCBPLA中的分散:如Fig.2所示,当CNTs质量分数低于0.3%时,CNTs分散较为良好,团聚体尺寸仅1~2 μm。当质量分数达到0.5%时 (Fig.2(C, c)),开始出现5 μm左右的团聚体。而当CNTs高于1%时,低倍数视野范围内均匀分布着5 μm以上的团聚体。在对应放大图中,可见零星的小团聚体分散在大团聚体附近。从高倍数图 (Fig.2(a~e)) 可以看到,由于采用了羧基改性的CNTs,CNTs与LCBPLA基体的界面比较模糊,两者之间具有较强的界面作用。但是,普通共混对CNTs的分散效果比较弱,即使CNTs质量分数低于0.3%时,仍然可见CNTs以亚微米级小团聚体的形式存在。

2.1.2 CNTs对LCBPLA结晶性能的影响:如Fig.3所示,随着CNTs含量的增加,体系的冷结晶温度随之降低,由116.1 °C降至109.6 °C,说明CNTs能够发挥一定的促进结晶的作用。但体系的熔点和结晶度并没有呈现出规律性变化,分别在167 °C和4%附近浮动。因此,CNTs的加入对结晶度的提升、晶体完善程度等并没有明显的增益效果。此前已有研究表明,CNTs对PLA有异相成核作用,然而在此处并没有体现出来[15, 16]。成核过程与加工流动场对聚集态结构的调控也有关系。因此,将在多级拉伸挤出时再继续探究CNTs对PLA结晶的影响。

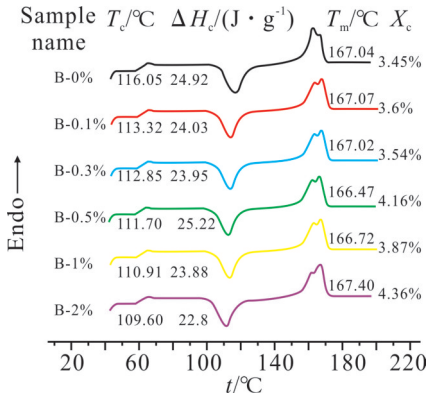


Fig. 3 Second heating curve of LCBPLA/CNTs testing by DSC

2.1.3 CNTs对LCBPLA力学性能的影响:CNTs的加入对体系的屈服强度提升有一定效果(Fig.4),加入2% CNTs的体系屈服强度达到了78 MPa,比无CNTs的体系高7%。无CNTs体系的断裂伸长率最高,可达到13%。由Fig.2的SEM图可知,CNTs质量分数达到0.5%及以上时,有微米级团聚体的出现。这种大团聚体在LCBPLA的拉伸过程中,能起到应力集中点的作用,使材料更容易遭到破坏,脆性增加。因此,当CNTs质量分数达到0.5%以后,体系的断裂伸长率降低了一倍以上。而CNTs质量分数低于0.3%时,CNTs较为均匀地分散在LCBPLA的链缠结网络中,能够保持较高的断裂伸长率,比高含量CNTs体系高25%左右。

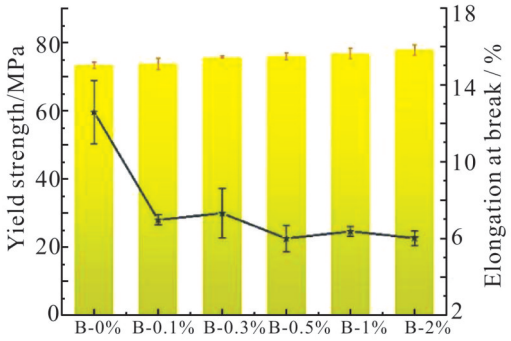


Fig. 4 Yield strength and elongation at break of LCBPLA/CNTs as a function of CNTs content

2.2 多级拉伸对LCBPLA/CNTs性能的影响

2.2.1 CNTs在LCBPLA/CNTs中的分散:所有无后拉伸的样品中CNTs因为分子链在出口模后发生解取向,呈现出较弱的方向性。线型PLA/CNTs体系中,空气冷却样品由于样品内部的热量较难散出,分子链仍存在较强的解取向作用,使得CNTs的取向发生破坏,如Fig.5 (b)所示。而随着冰水冷却的引入,基体的取向得以保持,CNTs也几乎完全沿流动方向取向。在LCBPLA/CNTs体系中,普通挤出样品的CNTs的取向方向与流动方向存在45°的偏差,但整体方向性较为统一,多级拉伸样品中CNTs的方向性更明显。随着冰水冷却的引入,普通挤出样品中CNTs的方向性没有明显改变,但多级拉伸样品中可明显观察到CNTs沿流动方向排列。但是,CNTs多被基体包埋,其分布较难观察,将在后续前驱体网络的形貌探究中做进一步探讨。

2.2.2 多级拉伸对LCBPLA/CNTs结晶性能的影响:

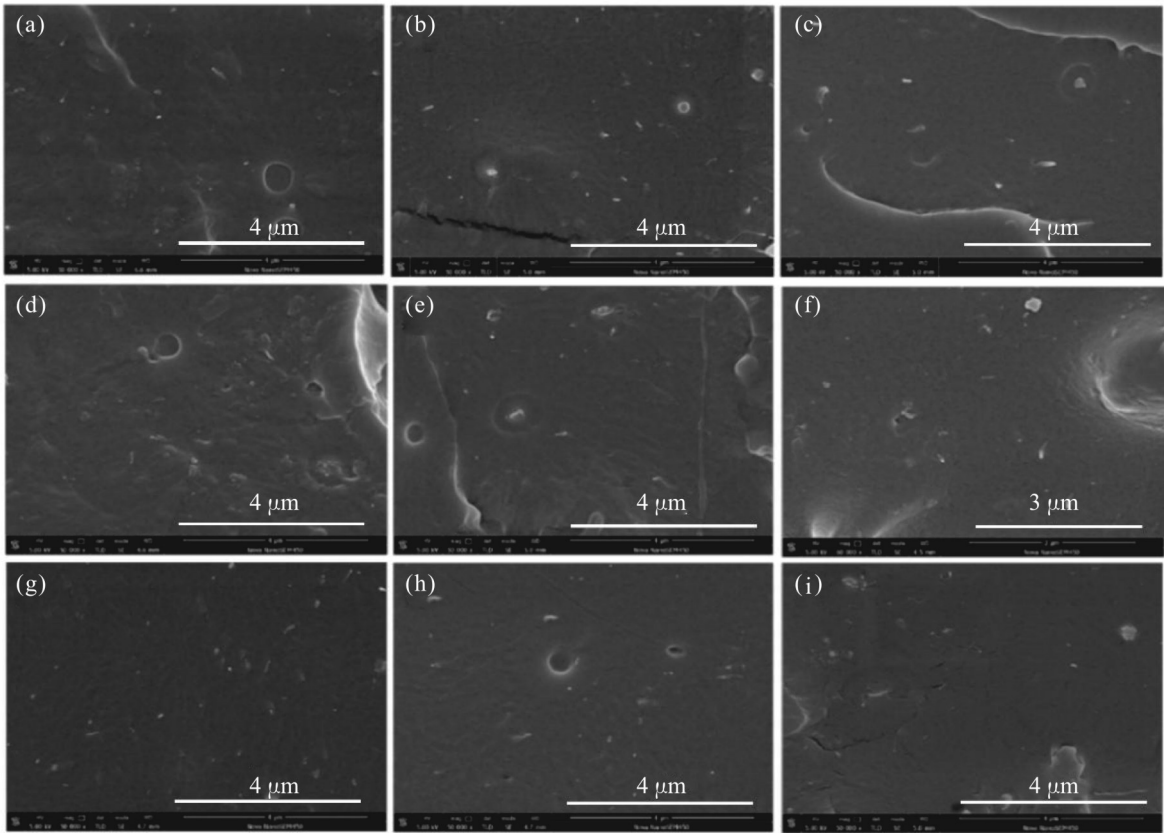


Fig. 5 SEM image of the dispersion morphology of CNTs in different samples: (a) L-C-9-0%; (b)L-C-9-116%; (c) L-C-9-116%-i; (d) B-C-0-0%; (e) B-C-0-116%; (f) B-C-0-116%-i; (g) B-C-9-0%; (h) B-C-9-116%; (i) B-C-9-116%-i

Fig.6(a)为LCBPLA/CNTs多级拉伸样品及其对照组的DSC第1次升温曲线。线型PLA/CNTs体系的冷结晶温度(T_c)随着牵伸比增加有轻微降低,且随着冰水冷却的引入,T_c从105 °C降低至103 °C。因为体系内部取向增加,有序结构增加,可形成更多“中间相”,使T_c进一步降低。在线型PLA/CNTs体系中,空气冷却样品由于线型PLA容易发生解取向,冷却成型时体系的有序性遭到破坏,“中间相”减少,CNT的取向也遭到破坏,结晶度相对于无后拉伸体系仅有小幅度提升,均在5%以下。但是采用冰水冷却的样品,结晶度达到了18%。结合对CNTs分散情况的分析可知,冰水冷却能够保持线型PLA/CNTs多级拉伸样品中CNTs沿流动方向的取向。因此,一方面,高度取向的CNTs能够诱导线型PLA分子链的异相成核,使晶体快速生长;另一方面,CNTs的取向对基体分子链的取向也有一定促进作用,从而增加基体的有序性,促进晶体生长,从而获得高结晶度。

在Fig.6(b)的冷却曲线中,线型PLA/CNTs体系所有样品均在96 °C开始发生结晶,但是结晶度偏低,仅7%左右。样品在现有结晶速率下仍然有结晶峰出现,说明CNTs的引入能够促进稳定“中间相”的形成,降低晶体生长所需能量,促进晶体形成。不同的是,冰水冷却的样品有着18%的结晶度,然而冷却过程中的表现与另两组样品相近。冰水冷却的样品虽然在成型过程中保留了部分CNTs及分子链的取向,但在第1次升温熔融过程中,结构已经被破坏,发生解取向,最终样品的结构还原至空气冷却样品的水平。

对于LCBPLA/CNTs体系,CNTs的引入也能进一步促进LCBPLA的取向、结晶过程。牵伸比对T_c的影响与线型PLA/CNTs体系一样小。随着冰水冷却的引入,普通挤出样品降低至95 °C,而多级拉伸挤出样品的T_c降至94 °C。对于LCBPLA及LCBPLA/CNTs体系,T_c的降低与前驱体网络的密实均匀性,或者支化结构的含量有关。对比多级拉伸挤出的线型PLA/CNTs和LCBPLA/CNTs体系发现,

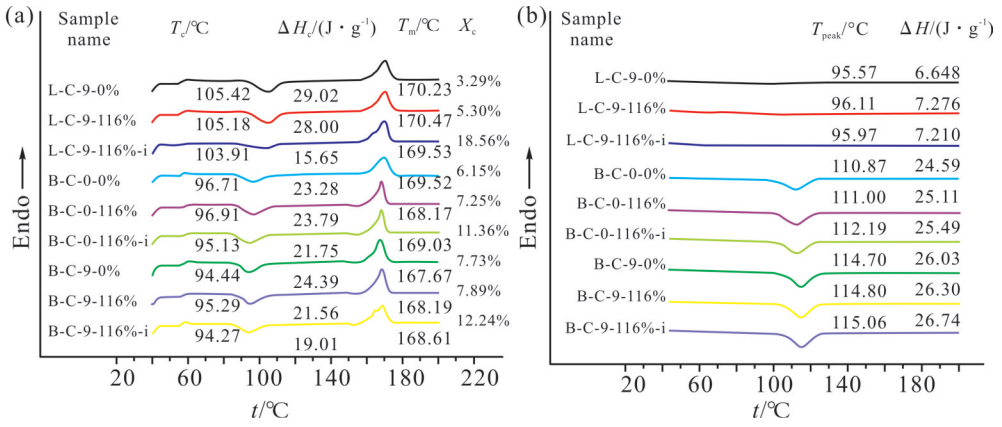


Fig. 6 DSC curves of LCBPLA/CNTs samples: (a) first heating; (b) cooling

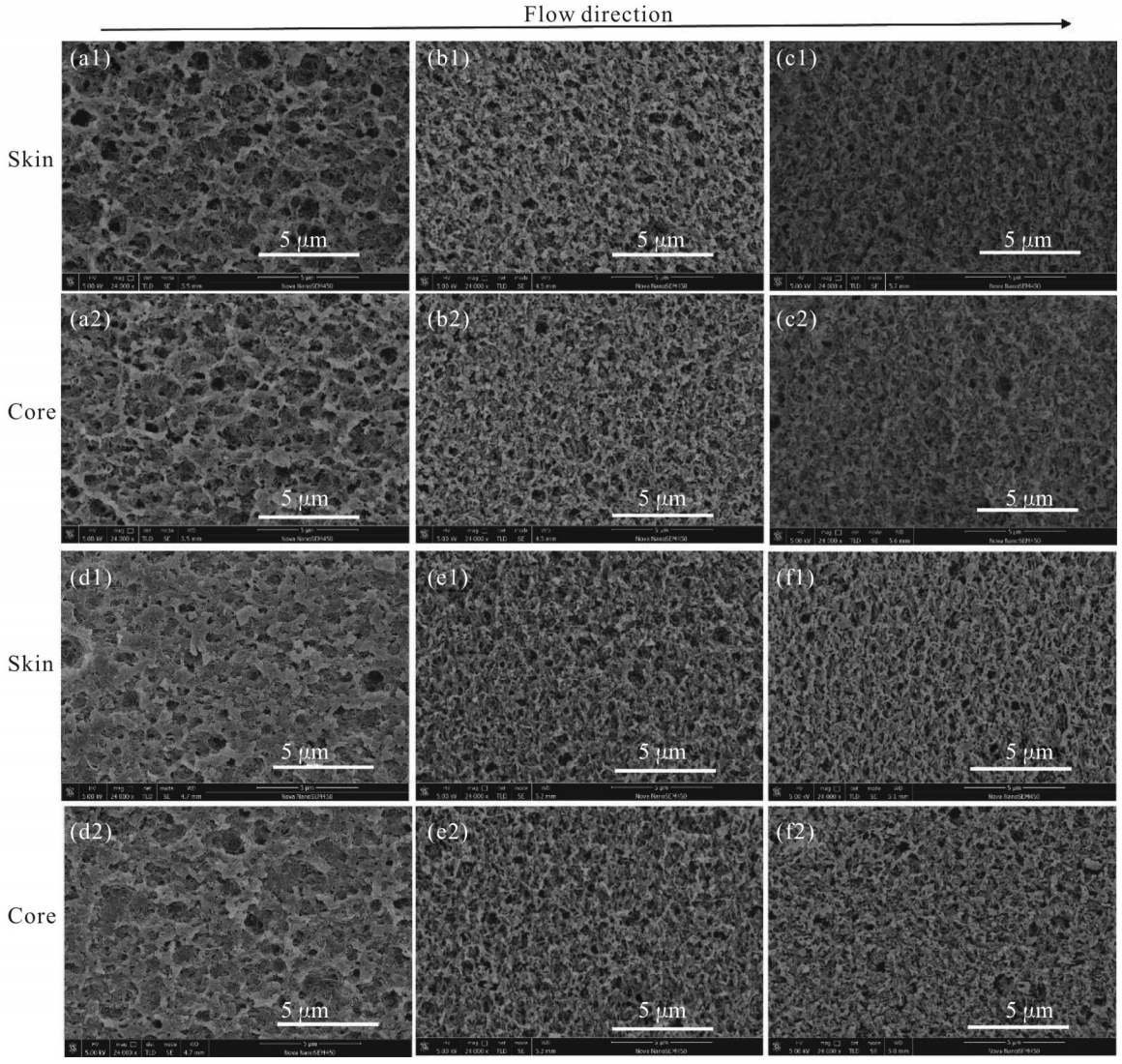


Fig. 7 SEM images of etched surface of the crystalline morphology of LCBPLA/CNTs nanocomposites (25 °C, 8 h): (a) L-C-9-116%; (b) B-C-0-116%; (c) B-C-9-116%; (d) L-C-9-116%-I; (e) B-C-0-116%-I; (f) B-C-9-116%-i. The 1 and 2 in the icons (a1~f1, a2~f2) are the cortex and core of the same sample, respectively

T_c由103~105 °C减低至94~95 °C,二者具有相同含量的CNTs,因此,长支链结构的引入对前驱体网络的形成及结晶性能有着重要影响。

LCBPLA基的体系熔点普遍低于线型PLA基。因为长支链的引入使体系黏度急剧增加,链段活动性变差,晶体生长的规整性较差,所形成的晶体的熔点也略低。对于LCBPLA/CNTs体系,普通挤出样品的结晶度为7%左右,多级拉伸挤出样品的结晶度为7.8%左右。随着冰水冷却的引入,LCBPLA/CNTs体系普通挤出样品的结晶度为11%,多级拉伸挤出样品的结晶度为12%。因为LCBPLA基体黏度过大,链段活动性较低,晶体生长受限,所以即使LCBPLA及LCBPLA/CNTs体系内部有前驱体网络这种"中间相"和CNTs的存在,也无法在加工成型过程中实现更高的结晶度,结晶度低于线型 PLA/CNTs体系。但LCBPLA/CNTs体系的普通挤出样品与多级拉伸样品的结晶度相近,前者略低于后者。

在Fig.6(b)的冷却曲线中,LCBPLA/CNTs体系的普通挤出样品在降温至111 °C左右时开始结晶,而多级拉伸样品降温至114.8 °C左右时即开始结晶。随着冰水冷却的引入,体系内的"中间相"结构得到增强,经过升温熔融后,仍有较多"中间相"保

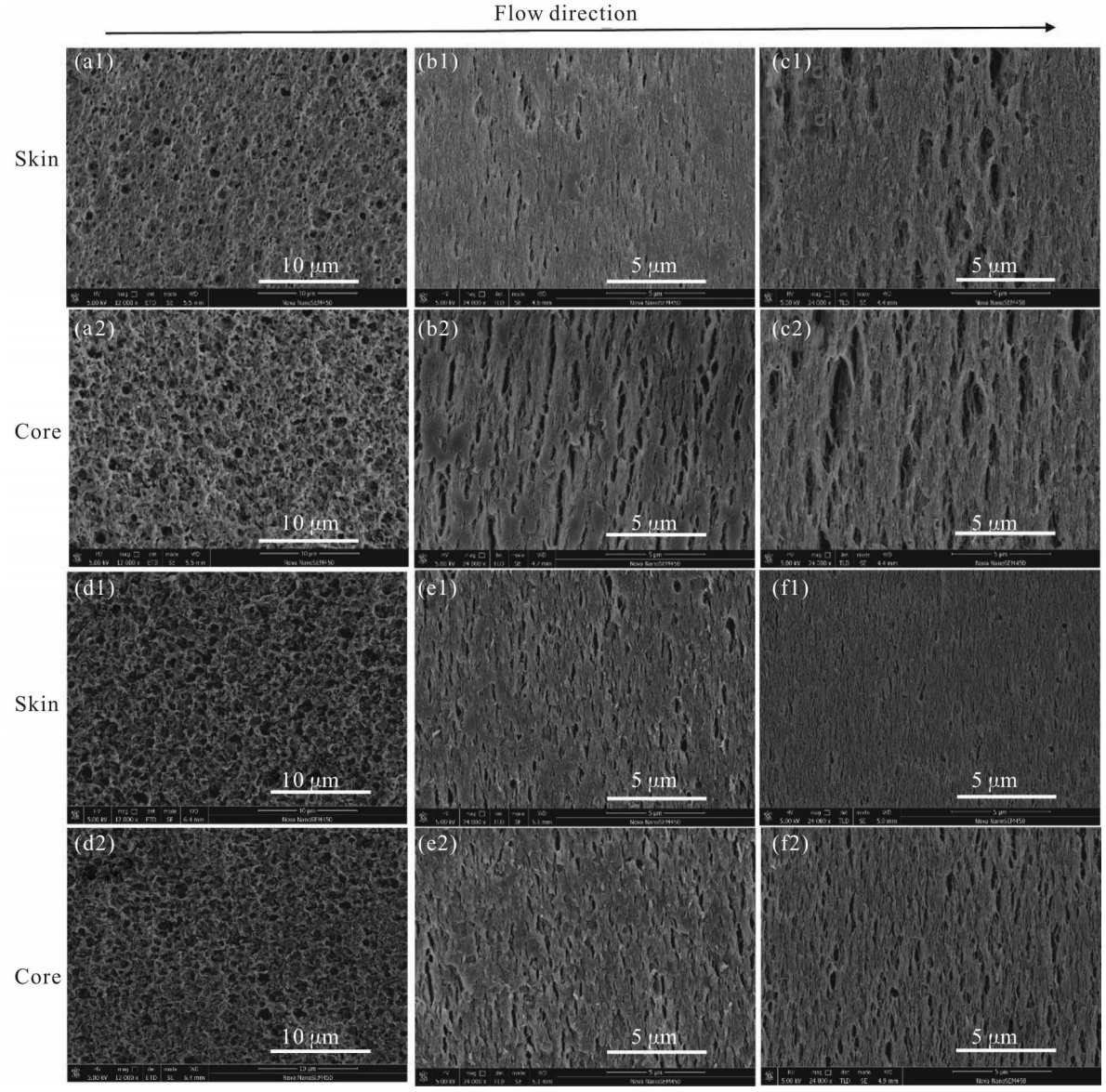


Fig. 8 SEM images of etched surfaces of the crystalline morphology of LCBPLA/CNTs nanocomposites (50 °C, 1 h): (a) L-C-9-116%; (b) B-C-0-116%; (c) B-C-9-116%; (d) L-C-9-116%-I; (e) B-C-0-116%-I; (f) B-C-9-116%-i. The 1 and 2 in the icons (a1~f1, a2~f2) are the cortex and core of the same sample, respectively

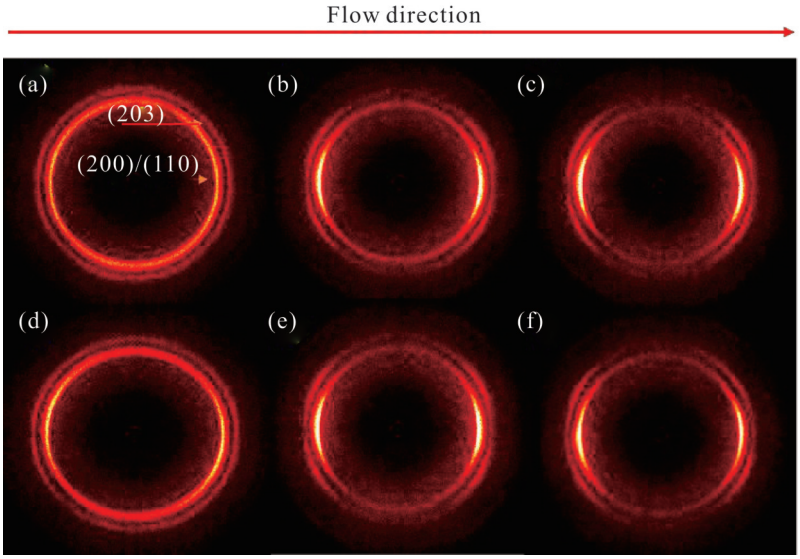


Fig. 9 2D-WAXD pattern of LCBPLA/CNTs nanocomposites (heat treated at 80 °C for 4 h): (a) L-C-9-116%; (b) B-C-0-116%; (c) B-C-9-116%; (d) L-C-9-116%-I; (e) B-C-0-116%-I; (f) B-C-9-116%-i

留，在样品熔融冷却过程中起到促进晶体形成的作用，使结晶能够在更高温度发生。因此，普通挤出样品在112 ℃左右开始结晶，而多级拉伸样品在115 ℃开始结晶。综上，CNTs的加入能够进一步提高LCBPLA的结晶性能，但缩小了LCBPLA/CNTs体系普通挤出样品和多级拉伸样品的性能差异。

2.3 CNT对LCBPLA应力传导网络的影响

2.3.1 前驱体网络的形貌：为了全面地反映前驱体网络的形貌，分别对样品的皮层、芯层进行表征。Fig.7为LCBPLA/CNTs多级拉伸样品及其对照组经过25 ℃，8 h刻蚀后的晶体形貌。线型PLA/CNTs体系中，空气冷却样品形成了许多大的空洞，其结晶度较低，刻蚀过程中晶体结构发生塌陷。随着冰水冷却的引入，样品结晶度较高，能观察到平整的球晶结构，但表面仍有少许晶体碎片。LCBPLA/CNTs体系中，虽然表面仍有较多破碎的晶体结构，但仍呈现出较为细微的网格状结构。与LCBPLA体系对比可知，CNTs的加入细化了网络结构。因此，后续采用高温刻蚀、退火处理2种方式使晶体网络充分生长，从而间接观察网络结构的形貌。

2.3.2 高温刻蚀对前驱体网络结构的影响：Fig.8为LCBPLA/CNTs多级拉伸样品及其对照组经过50 ℃，1 h刻蚀后的晶体形貌。可以直观看到线型PLA/CNTs体系中长出了2 μm左右的球晶，且冰水冷却样品结构还具有一定的有序性。根据对样品结晶性能及CNTs的分散的分析可知，线型PLA/CNTs保留了一定程度的取向，特别是冰水冷却样品。但在高温刻蚀后，线型PLA/CNTs体系中取向形成的有序结构并不稳定，链段解取向速率高于晶体生长速率，最终均表现为球晶。而LCBPLA/CNTs体系中，普通挤出样品仍然能观察到垂直于流动方向、平行排列的晶体网络，但样品内部均形成了大的晶格聚集及裂缝，晶体网络的均匀性较差。这种晶格聚集多是由于前驱体网络中出现缺陷，高温刻蚀时被无定形区所形成的晶体充满所致。多级拉伸样品中的晶体网络得到了进一步细化，但仍有缺陷存在。随着冰水冷却的引入，普通挤出样品可观察到晶体网络裂缝减少，但仍有较多的晶格聚集。多级拉伸样品则观察到密实均匀的晶体网络，几乎没有缺陷存在，且皮芯层的差异也较小。

2.3.3 退火对前驱体网络结构的影响：为了排除溶液结晶的影响，采用退火处理来确定前驱体网络的存在。采用2D-WAXD对网络结构的取向程度进行表征，结果如Fig.9所示。所有体系都在(200)/(110), (203)晶面出现了衍射环，说明退火后形成了α晶。且样品均在赤道方向上表现出较强的衍射强度，说明晶片基本沿赤道方向，也就是流动方向取向，且LCBPLA/CNTs体系的取向程度明显强于线型PLA/CNTs体系。为了直观地判断衍射强度的大小，对2D-WAXD 15°~17°范围内的衍射环进行360°全方位

积分，得到Fig.10所示曲线。在线型PLA/CNTs体系，CNTs的引入显著改善了体系的取向、结晶性能，因而在流动方向上也具有了一定的取向。而在LCBPLA/CNTs体系中，CNTs的加入使得普通挤出样品的取向显著提升，而冰水冷却对样品的取向影响变小。多级拉伸样品中，空气冷却样品的取向也得到了明显的提高，而冰水冷却对样品取向的影响减小，且最高取向度小于LCBPLA体系的多级拉伸冰水冷却样品。

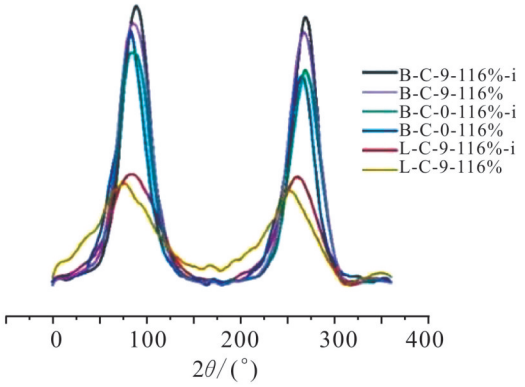


Fig. 10 Integral curves for 2D WA-XD graphs

Fig.11为LCBPLA/CNTs多级拉伸样品及其对照组经过退火处理后，在25 °C，8 h的刻蚀条件下刻蚀后的晶体形貌。根据高温刻蚀样品可知，样品皮芯层结构差异不大，因而选择占据主要部分的皮层结构作为代表。线型PLA/CNTs体系内部为2 μm左右的球晶。在LCBPLA/CNTs体系中，普通挤出样品呈现出垂直于流动方向的晶体网络，而多级拉伸样品的晶体网络的密实性进一步增加。随着冰水冷却的引入，普通挤出样品和多级拉伸挤出样品的晶体网络的密实性都得到了进一步提升，呈现出垂直于流动方向、平行排列的晶体网络。由此可知，CNTs的引入在提高结晶性能的同时，也能够促进前驱体网络的取向，从而获得密实均匀的前驱体网络。2D-WAXD测试中，LCBPLA/CNTs体系的普通挤出样品与多级拉伸样品的取向差异比LCBPLA体系小，相应的，其前驱体的形貌差异也缩小。经过刻蚀处理后，CNTs的分布也得以直观显露出来。图中黄色箭头即为CNTs的位置及分布方向。线型PLA/CNTs体系内CNTs明显地分布不均匀，且只是部分CNTs沿流动方向排列，整体方向性较差。对于LCBPLA/CNTs体系，普通挤出样品中的CNTs大部分沿流动方向取向，多级拉伸样品中CNTs基本沿流动方向取向，分布也更加均匀。随着冰水冷却的引入，普通挤出样品中CNTs基本沿流动方向取向，而多级拉伸样品中CNTs均匀地分散在网络结构中，严格沿流动方

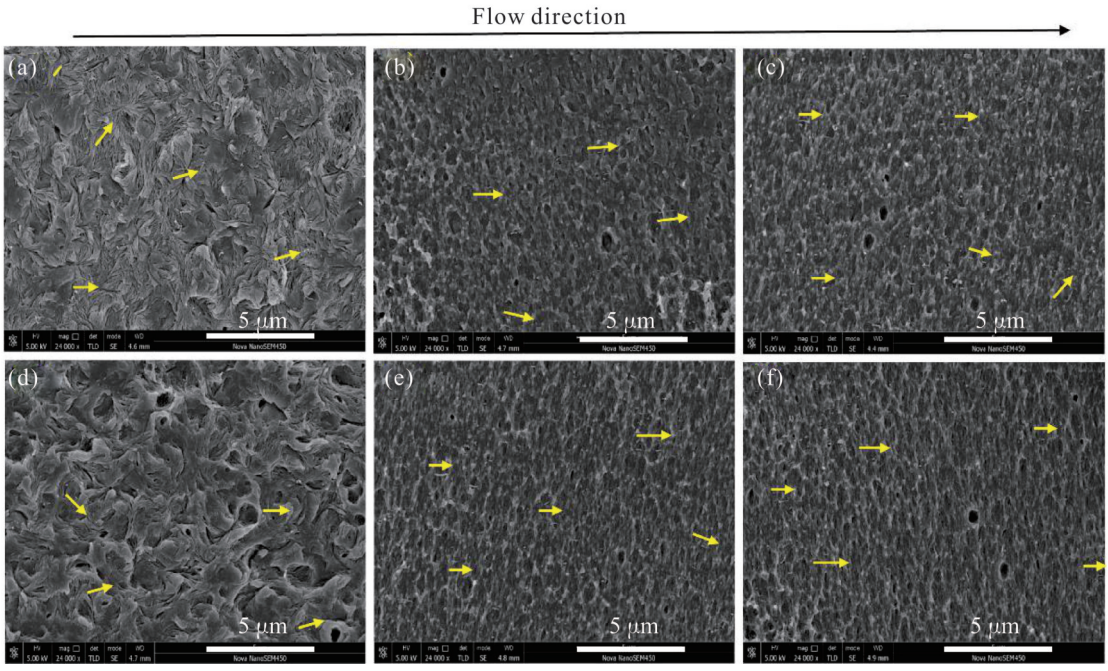


Fig. 11 SEM images of etched surfaces (25 °C, 8 h, skin layer) showing the crystallization morphology of LCBPLA/CNTs nanocomposites (thermal treatment at 80 °C for 4 h). The yellow arrow indicates the distribution of CNTs: (a) L-C-9-116%; (b) B-C-0-116%; (c) B-C-9-116%; (d) L-C-9-116%-I; (e) B-C-0-116%-I; (f) B-C-9-116%-i

向取向。

2.4 多级拉伸对LCBPLA/CNTs力学性能的影响及增韧机理

2.4.1 多级拉伸对LCBPLA/CNTs力学性能的影响：Fig.12(a)为挤出试样的屈服强度和断裂伸长率。线型PLA/CNTs体系没有高浓度链缠结的引入，断裂伸长率与未改性样品相近，在6%左右。而同时引入链缠结和CNTs的LCBPLA/CNTs体系，在CNTs对链缠结和链取向的双重促进下，取向程度显著增加，前驱体网络的密实均匀性增加。但是，根据对CNTs在挤出样品中的分布可知，普通样品中CNTs仅能通过羧基改性及流动场来实现在LCBPLA这种高黏度基体内的分散，却无法对CNTs的分布进行调控，从而影响前驱体网络的均匀性，断裂伸长率仅能达到100%左右。经过9个LMEs的匀化和取向作用后，CNTs能均匀地对前驱体网络进行强化，从而实现了156%的断裂伸长率。随着冰水冷却的引入，LCBPLA/CNTs体系普通挤出样的断裂伸长率可进一步提升至125%，而多级拉伸样品的断裂伸长率进一步提升至193%。

Fig.12(b)为经过9个LMEs后拉伸及冰水辅助冷却的LCBPLA/ CNTs体系的应力-应变曲线。在拉伸屈服后，前驱体网络沿拉伸方向发生变形，而基体也随之发生塑化变形，进入高弹态，即通过链段运动的调整不断消耗外界能量。在屈服成颈过程中，未成颈部分的前驱体网络逐次发生拉伸变形，直至最后细颈充满样品的标距部分，整个前驱体网络都会受到进一步拉伸取向，出现应力硬化然后断裂。

对于线型PLA/CNTs体系，牵伸比从0%提高到116%时，样品的取向程度增加，屈服强度有一定的提升，而随着冰水冷却的引入，其强度略有降低。LCBPLA/CNTs体系的普通挤出样品和多级拉伸样品也表现出相似的趋势。由于CNTs的加入细化了网络结构，LCBPLA体系多级拉伸样品和普通挤出样品的强度相近，最高均可达到75 MPa左右，比未改性样品提高了8%。随着冰水冷却的引入，LCBPLA/CNTs体系普通级出样品和多级拉伸挤出样品的屈服强度均略有降低，与取向的增加效果相矛盾。取向有利于形成更加密实均匀的前驱体网络，但也更容易发生无定形区的基体塑化变形，因而屈服强度略低。而线型PLA/CNTs出现类似现象可能是由于CNTs的外延结晶过程在PLA内部搭建成了类似的网络。

2.4.2 增韧机理的探究：Fig.13为拉伸后样品细颈转变区的形貌。(b)为细颈转变区，(c, d)为拉伸后的细颈区。如图所示，在(b)区，样品内部的皮芯层都出现微纤化，且变形方向与外力方向一致。当细颈完全形成后，皮层进一步发生基体屈服，并伴随有少量空穴的生成，如(c1)向(d1)的转变过程。芯层比皮层更容易发生基体屈服，如(c2)所示，在转变过程中也能形成更多的空穴，如(d1)所示。拉伸过中，取向程度较低的芯层仍然比皮层更容易形成空穴。前驱体网络的存在能够很好地改善PLA内部的应力响应与应力传导，在材料内部形成良好的应力传导网络，避免

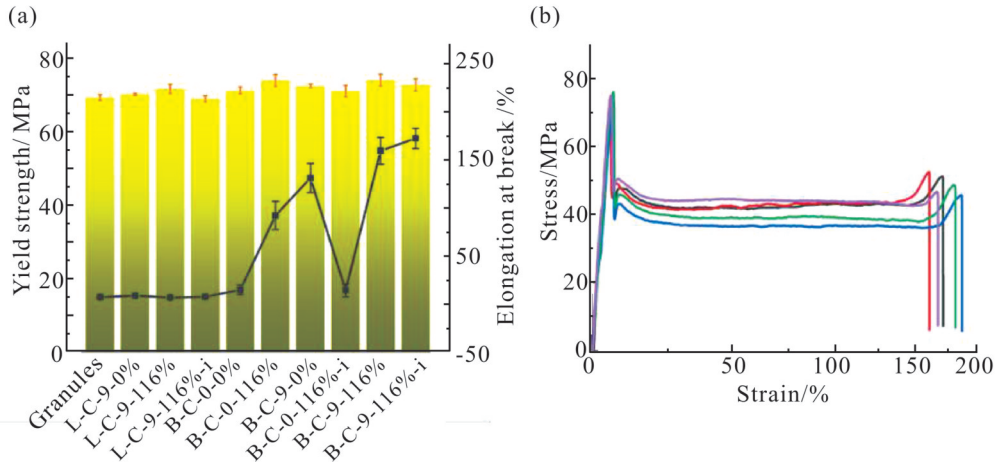


Fig. 12 (a) Yield strength and elongation at break of LCBPLA/CNTs samples; (b) typical stress-strain curve of B-C-9-116%-I

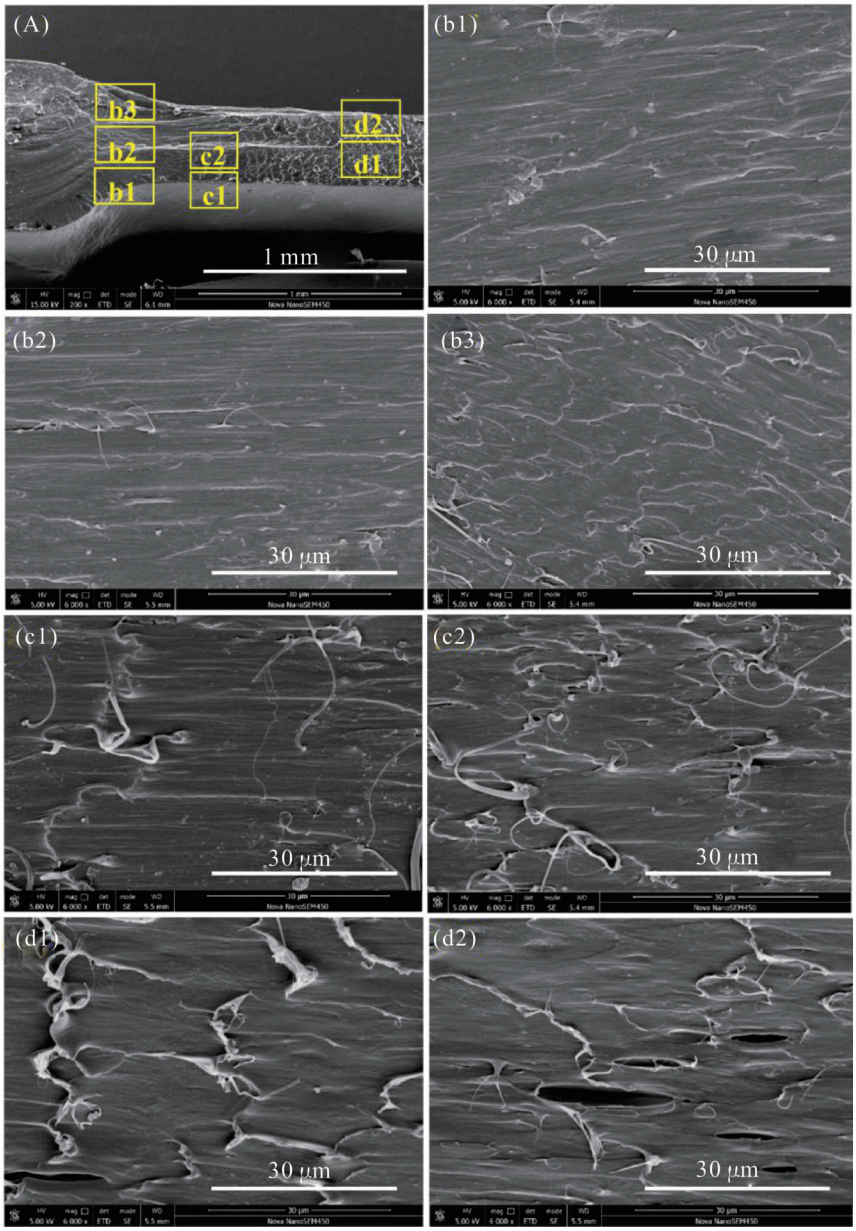


Fig. 13 (A) Morphology of the thin-necked transition zone of the stretched sample (B-C-9-116%-i stretched to 178%); (b~d) are localized enlargements on the (A). The horizontal direction is the stretch direction

应力集中点导致材料发生不可逆的结构破坏。基体的剪切屈服及空穴的形成都能大量消耗外界能量，从而实现样品的高断裂伸长率。

3　结论

在多级拉伸力场作用下，长支链和CNTs的引入能够明显促进LCBPLA分子链的取向和结晶作用，形成稳定的有序“中间相”，在熔融冷却过程中促进晶体的形成。2D-WAXD结果表明，LCBPLA/ CNTs体系的普通挤出样品和多级拉伸样品的片晶网络取向度差异较小。后拉伸和冰水冷却明显提高了前驱体网络的密实均匀性。与未经改性PLA材料相比，LCBPLA/ CNTs体系多级拉伸挤出的样品断裂伸长率、屈服强度分别提高了22倍和8%。本文利用多级拉伸挤出结合后拉伸和冰水冷却，促进了CNTs在PLA材料中的分散和取向，构筑了良好的应力传导网络，实现了PLA材料的同步增强、增韧，有望拓宽PLA的应用范围。

参考文献：

[1] 邢璐, 李博宁, 肖本好, 等. 医用聚乳酸材料性能及加工方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6):167-174.
Xing L, Li B N, Xiao B H, *et al*. Progress of properties and processing methods of medical poly(lactic acid) materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 167-174.

[2] 万舟, 黄倩玓, 倪辉, 等. 基于双转子连续混炼挤出机的聚乳酸/淀粉共混物的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 51-57.
Wan Z, Huang Q Y, Ni H, *et al*. Preparation and compatibility of polylactic acid/starch blends based on twin- rotor continuous mixing extruder[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2):51-57.

[3] 单梦瑶, 杨操, 张世科, 等. 聚乳酸增强增韧的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 183-190.
Shan M Y, Yang C, Zhang S K, *et al*. Progress in reinforcing and toughening of polylactic acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 183-190.

[4] 杨丹丹, 吴刚, 陈思翀. 长链支化PCL-b-PLLA共聚物共混改性聚乳酸的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 50-56.
Yang D D, Wu G, Chen S C, *et al*. Preparation and properties of polylactic acid blend modified with long-chain branched PCL-b-PLLA copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 50-56.

[5] Xu H, Zhong G J, Fu Q, *et al*. Formation of shish- kebabs in injection-molded poly(L-lactic acid) by application of an intense flow field[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 6774-84.

[6] Zhou X, Deng J, Fang C, *et al*. Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties[J] Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 27-34.

[7] Younus M M, Naguib H M, Fekry M, *et al*. Pushing the limits of PLA by exploring the power of MWCNTs in enhancing thermal, mechanical properties, and weathering resistance[J]. Scientific Reports, 2023, 13: 16588.

[8] Huo H, Jiang S, An L, *et al*. Influence of shear on crystallization behavior of the β phase in isotactic polypropylene with β-nucleating agent[J]. Macromolecules, 2004, 37: 2478-2483.

[9] Dana H R, Ebrahimi F. Synthesis, properties, and applications of polylactic acid- based polymers [J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 63: 22-43.

[10] Liu P, Zhang Q, *et al*. In situ formation of soft–rigid hybrid fibers decorated by sparse lamellae of PLLA: achieving ductile and heat- resistant materials with high strength[J]. Macromolecules, 2023, 56: 634-646.

[11] Guo Y, Peng S, Wang Q, *et al*. Achieving high-ductile polylactide sheets with inherent strength via a compact and uniform stress conduction network[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 12096-12105.

[12] Villalobos M, Awojulu A, Greeley T, *et al*. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics[J]. Energy, 2006, 31: 3227-3234.

[13] Jalali A, Huneault M A, Elkoun S, *et al*. Effect of thermal history on nucleation and crystallization of poly(lactic acid)[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51: 7768-7779.

[14] Ru J F, Yang S G, Zhou D, *et al*. Dominant β-form of poly(l-lactic acid) obtained directly from melt under shear and pressure fields[J]. Macromolecules, 2016, 49: 3826-3837.

[15] Barrau S, Vanmansart C, Moreau M, *et al*. Crystallization behavior of carbon nanotube- polylactide nanocomposites[J]. Macromolecules, 2011, 44: 6496-6502.

[16] Tang H, Chen J B, Wang Y, *et al*. Shear flow and carbon nanotubes synergistically induced nonisothermal crystallization of poly(lactic acid) and its application in injection molding[J]. Biomacromolecules, 2012, 13: 3858.

Construction of Stress-Conducting Networks in Long-Branched Polylactide/ Carbon Nanotube Composites and Their Effect on Properties

Xiaoying Ji[1], Xue Liao[1], Ting Zhou[2], Yuhang Guo[3], Shuangjuan Peng[3], Shirui Qiu[2]
Dongliang Li[1], Jinshan Lei[2], Hong Wu[3]
(*1. Cigar Fermentation Technology Key Laboratory of China Tobacco, China Tobacco Sichuan Industrial Co.,Ltd., Chengdu 610100, China; 2. Great Wall Cigar Factory, China Tobacco Sichuan Industrial Co.,Ltd., Shifang 618400, China; 3. Polymer Research Institute of Sichuan University , Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: By introducing long branched chains into polylactic acid (PLA) to form a high- density chain entanglement network, a dense and uniform stress conduction network can be formed. Utilizing chain entanglement improve the stress response of PLA molecular chains under external forces, which can achieve significant toughening effect without destroying the intrinsic strength of the material. To further improve the mechanical strength of the material to adapt to wide range of application areas, carbon nanotubes (CNTs) were introduced into the long branched poly(lactic acid) (LCBPLA) network precursor by reactive extrusion of linear PLA, chain extender and CNTs. The dispersion of the CNTs, morphology of the precursor network, crystalline properties, mechanical properties and the toughening mechanism were investigated. The results show that CNTs can be well dispersed in the LCBPLA extruded samples, and the multi- stage stretching can further promote orientation and uniform distribution of CNTs. The addition of CNTs in the LCBPLA/CNTs system significantly improves the crystallinity and orientation of LCBPLA, as well as the denseness and homogeneity of the precursor network structure. The introduction of CNTs increases the strength of the material by about 8%, and the elongation at break can reach up to 173%.

Keywords: long- branched polylactic acid; chain- entangled network; stress- conducting network; toughening mechanism; carbon nanotubes