http://pmse.scu.edu.cn

压力诱导聚乳酸晶体微纤化及强韧化机理

余 鹏[1,2]，王东明[1]，李丽芬[1]，邓雯昕[1]，熊少峰[1]

（1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院 湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室
湖北工业大学绿色轻质材料与加工协同创新中心，湖北 武汉 430068；2. 湖北隆中实验室，湖北 襄阳 441138）

摘要：通过成型加工新方法形成特殊的微纤结构是实现聚合物高性能化的有效途径之一。文中通过压力诱导流动（PIF）成型成功制备了高性能聚乳酸（PIF-PLA）制品。研究了PIF成型压力对PLA晶体结构的演变以及对性能的影响。结果表明，经过PIF成型之后，PLA球晶演变为沿流动方向取向的微纤结构，但过高的压力（≥240 MPa）会使晶片在流动取向过程中发生相互干涉，形成局部紊乱区域。PIF-PLA样品中形成了部分α′晶，并且结晶度随着施加压力的增加而降低。取向程度随着施加压力的增加出现先增加后降低的变化趋势。PIF-PLA样品的玻璃化转变温度高于纯PLA样品10~15 ℃。拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度均随着成型压力增加出现先增加后降低的变化趋势，拉伸强度在压力为180 MPa时达到最大值148.4 MPa，冲击强度在120 MPa时达到最大值117.6 kJ/m^2。最后，提出了PIF成型中PLA球晶微纤化的演变模型及强韧化机理，为结晶聚合物的高性能化开辟了一条新途径。

关键词：聚乳酸；压力诱导流动；晶体结构；微纤化
中图分类号：TQ323.4$^+$1　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）08-0035-08

为了解决生态文明建设中塑料对环境的污染问题，我国相继颁布了“限塑令”与“禁塑令”，将逐步限制与禁止部分塑料制品的使用。聚乳酸（PLA）具有完全生物可降解性和植物来源性，成为最具有发展潜力的生物可降解高分子材料，有望替代部分石油基塑料，减少对环境的污染[1]。然而，PLA不高的强度及较差的韧性极大地限制了其应用范围。共聚或共混是常见的改性手段，但是这些办法通常难以平衡强度与韧性之间的矛盾，增加韧性往往以牺牲强度为代价，反之亦然[2]。通过成型加工实现高分子材料的强韧化一直是高分子加工领域的长期研究目标。研究表明，对于物性已知的聚合物而言，在不改变分子链化学结构的前提下要使制品的性能极大改善或提高，形成特殊的微纤结构是行之有效的方法之一[3]。

压力诱导流动（Pressure-induced flow, PIF）成型是一种新型的固态加工方法。在半结晶高分子材料的玻璃化转变温度与熔点之间选择某个温度，对其施加一定的压力，借助于模具可以使材料沿一维方向发生固态流动（塑性形变），在此过程中，材料内部会发生晶体破坏和晶片滑移，分子链沿着流动方向取向，从而影响制品的内部结构与性能[4]。Zhu等[5]利用PIF成型将尼龙-66的冲击强度提高了约340%，拉伸强度提高164%。在后续研究中，他们将PIF成型运用在聚醚醚酮中，使其拉伸强度和冲击强度分别提高了约200%和450%[6]。Kuang等[7]使用PIF成型制备了取向的高密度聚乙烯（HDPE），当施加压力和温度分别为450 MPa和110 ℃时，经PIF成型的HDPE的拉伸强度和弯曲强度分别从23.4 MPa和36.2 MPa增加至63.5 MPa和56.4 MPa。随后，他们继续利用PIF成型使聚丁二酸丁二醇酯的拉伸强度和冲击强度分别提高到89.5 MPa和21.4 kJ/m^2[8]。经

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0135
收稿日期：2024-07-16
基金项目：湖北省自然科学基金资助项目（2022CFB511）；湖北省教育厅科学技术研究计划重点项目（D20221405）；国家自然科学基金资助项目（51703054）
通讯联系人：余鹏，主要从事聚合物高性能化和功能化研究，E-mail: yupeng@mail.hbut.edu.cn

过PIF成型后，聚合物中形成了类似于贝壳珍珠层的“砖-泥”结构，裂纹断裂路径变长，可以吸收更多的能量，宏观表现便是材料具有更优异的力学性能[9,10]。前期笔者研究了PIF成型中压缩比对PLA球晶变形程度及力学性能的影响[4]。但对于半结晶聚合物来说，PIF成型中施加压力大小对晶体变形程度也有着至关重要的影响，目前还缺少相关方面的研究。本文采用PIF成型制备了高性能PLA，研究了施加压力大小对PLA晶体结构演变的影响，进而对PLA力学性能的影响，阐明了施加压力对晶体微纤化演变的影响及强韧化机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸：牌号PLA4032D，$\overline{M}_w$=2.1×10^5，分子量分布指数为1.74，熔融指数*MI*=2.57 g/10 min (210 ℃，2.16 kg)，密度为1.251 g/cm^3，美国NatureWorks LLC公司；甲醇和氢氧化钠：分析纯，国药化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

实验前，将PLA原料置于真空干燥箱中，在60 ℃干燥12 h，以除去原料中的水分。利用平板硫化机（KS100HR，东莞市科盛实业有限公司）在200 ℃，10 MPa的条件下热压成6 mm厚的板材，将其裁剪为20 mm×10 mm×6 mm（长×宽×厚）的块状样品，然后在120 ℃的条件下等温结晶预处理3 h；首先将块状样品置入Fig.1(a)所示的PIF成型模具型腔中，升温至120 ℃；然后通过液压机作用在模具滑块上，达到指定的模具内部压力（P_{end}），使样品在压力作用下发生形变，并在指定压力（P_{end}）维持12 min，PIF成型工艺流程如Fig.1(b)所示；最后冷却至室温，脱模获得样品，标记为PIF-PLA。实验中，样条最终厚度限定为2 mm，保持压缩比为3（压缩比定义为PIF成型前后样品厚度的比值）。将尺寸为60 mm×10 mm×2 mm（长×宽×厚）的PLA条状样品在120 ℃的条件下等温结晶预处理3 h，标记为C-PLA，可视为PIF成型施加压强为0 MPa。

1.3 测试与表征

1.3.1 微观结构表征：将PIF-PLA样品置于液氮中浸泡2 h，然后冷冻脆断。使用含NaOH（0.05 mol/L）的甲醇溶液（甲醇和去离子水体积比为1∶1，）刻蚀断面36 h。使用去离子水冲洗断面后，在40 ℃真空干燥箱中干燥24 h。在其断面喷金处理，利用扫描电子显微镜（型号SU8010，日本Hitachi公司）观察微观

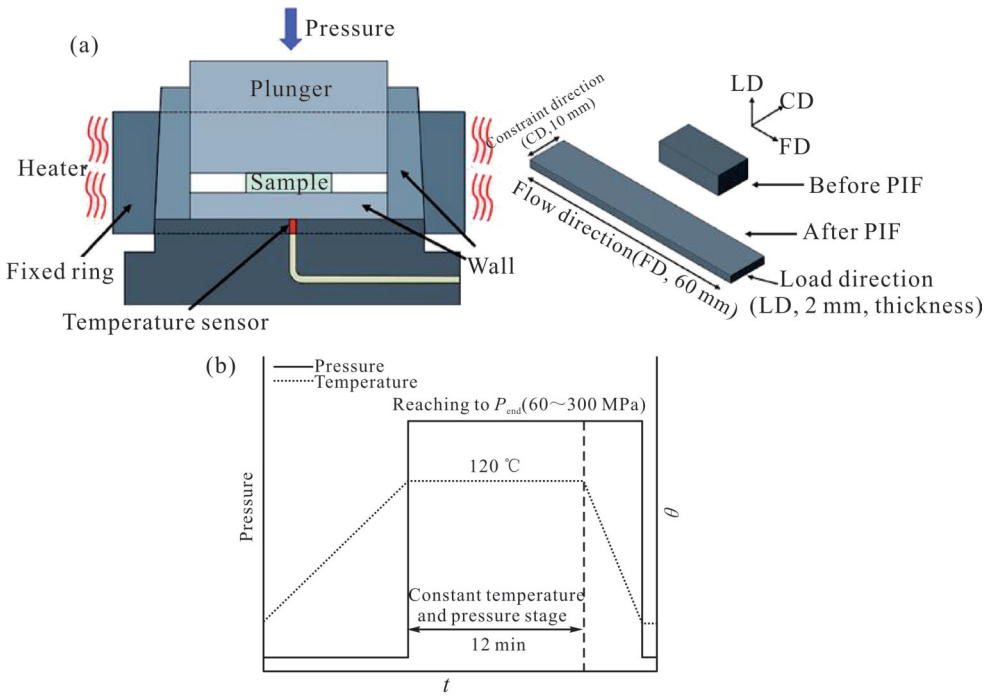


Fig. 1 (a) Schematic diagram of the pressure-induced flow apparatus; (b) pressure-induced flow strategy proposed in this work

形貌,加速电压为5 kV。

1.3.2 晶体结构表征:采用XRD(型号Empyrean锐影,荷兰帕纳科公司)测试PLA的晶体结构。采用Cu靶,K_α辐射,λ=0.1542 nm,扫描角度10°~25°,扫描速率为1(°)/min,电压40 kV,电流40 mA。利用Jade分析软件拟合无定形区域的衍射峰面积(A_a)和结晶峰的衍射面积(A_c),结晶度为[11]

$$X_{\text{total}}=\frac{A_c}{A_c+A_a} \tag{1}$$

晶面间距使用布拉格公式计算[12]

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{2}$$

式中:d——晶面间距;λ——入射波长;n——衍射级数。

1.3.3 热性能分析:分别取5~10 mg C-PLA和PIF-PLA样品密封于铝坩埚中,利用差示扫描量热仪(型号Diamond 8000,美国Perkin Elmer公司)测试样品的热流曲线。以10 ℃/min的升温速率从室温升至200 ℃,记录升温过程中的热流曲线,利用式(3)计算样品的结晶度:

$$X_C=\frac{\Delta H_m-\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \tag{3}$$

式中:ΔH_m——熔融焓;ΔH_c——结晶焓;ΔH_m^0——结晶度100%时的结晶焓(ΔH_m^0= 93.7 J/g)[10]。

1.3.4 取向度测试:使用2D-WAXD(型号XeUSS,法国Xenocs公司)对PIF-PLA样品进行二维广角X射线衍射测试。扫描时间为180 s,使用Pilatus 200k检测器,波长为0.154 nm。使用Herman取向函数计算取向因子(F)[4]

$$F=\frac{3\left\langle\cos^2\varphi\right\rangle_{hkl}-1}{2} \tag{4}$$

$$\left\langle\cos^2\phi\right\rangle=\frac{\int_0^{\pi/2}I(\phi)\sin\cos\phi^2\phi\,\mathrm{d}\phi}{\int_0^{\pi/2}I(\phi)\sin\phi\,\mathrm{d}\phi} \tag{5}$$

式中:φ——方位角;$I(\varphi)$——沿方位角φ的散射强度。当晶体方向与参考轴平行时,F=1;当晶体方向与参考轴垂直时,F=−0.5;对于随机取向,F=0。

1.3.5 动态力学性能分析:利用动态力学热分析仪(型号Q800,美国TA仪器公司)测试PIF-PLA样品的动态力学性能。采用双悬臂模式,样品尺寸为35 mm×10 mm×2 mm。测试条件为温度40～120 ℃,频率1 Hz,升温速率3 ℃/min,振幅15 μm。

1.3.6 力学性能测试:采用冲击试验机(型号GT-7045-MDL,高铁检测仪器有限公司)按国标GBT1843-2008测试样品的悬臂梁缺口冲击强度。采用万能拉力试验机(型号CMT6103,美特斯工业系统有限公司)按照国标GBT1040.2-2022测试样品

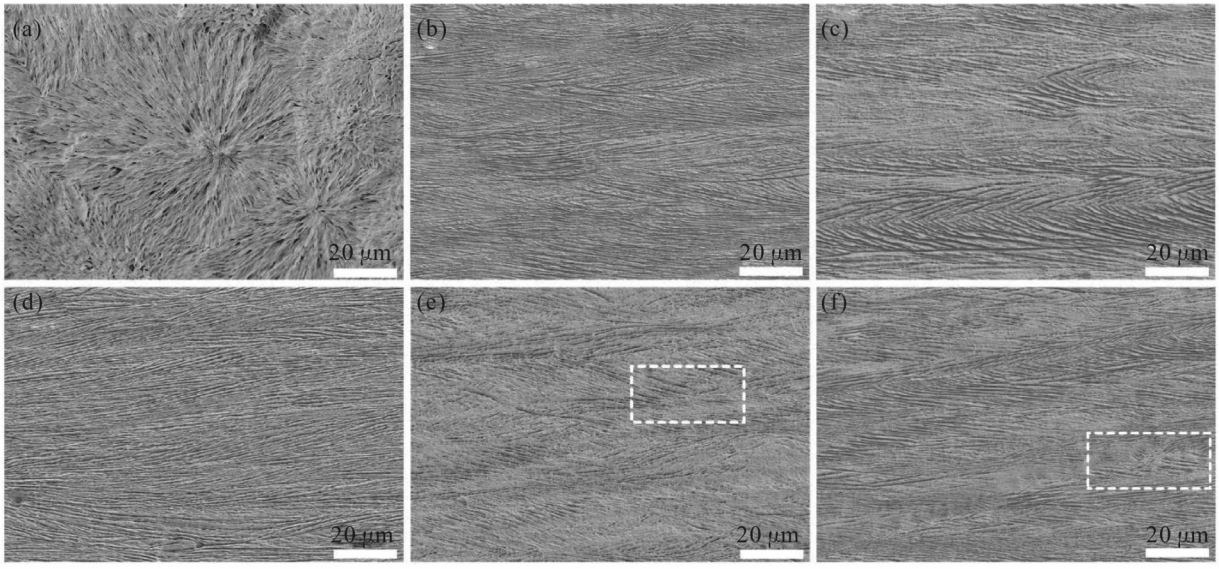


Fig. 2 SEM micrographs for (a) C-PLA and (b~f) PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures ((b) 60 MPa; (c) 120 MPa; (d) 180 MPa; (e) 240 MPa; (f) 300 MPa)

的拉伸性能，拉伸速率为2 mm/min。每组样品至少测5个数据，结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PIF-PLA样品微观形貌分析

PIF成型会使PLA材料沿一维方向发生塑性流动，其内部晶体结构会发生变形。Fig.2是C-PLA经过施加不同压力的PIF加工后的SEM照片，为了直观地观察PLA球晶的变化规律，使用含NaOH的甲醇溶液进行刻蚀。从Fig.2(a)可以看出，等温结晶预处理后，PLA内部形成了大量呈放射状的球晶，球晶直径范围在50~80 μm，球晶之间紧密排列，形状不规整。这是因为等温结晶时间较长，球晶在生长过程中发生相互干涉。经过PIF成型之后，晶体结构从球形转变为沿流动方向取向的微纤结构，说明球晶结构发生了破裂，晶片沿着流动方向发生取向，晶片之间的缝隙为无定形区域，起着连接相邻晶片的作用，这种结构类似于贝壳珍珠层中簇石晶体的层状结构，也叫“砖-泥”结构，对提高力学性能起着至关重要的作用[13]。随着施加压力的增加，微纤沿流动方向排列的规整性有所提高，但过高的压力（≥ 240 MPa）使晶片在流动取向过程中发生相互干涉，形成局部紊乱区域，如图中虚线框所示。

2.2 PIF-PLA样品晶体结构分析

Fig.3是C-PLA和在不同PIF成型压力下成型的PIF-PLA样品的XRD衍射强度曲线。图中0 MPa对应的是C-PLA的衍射曲线，经历了120 ℃，3 h的等温结晶预处理之后，C-PLA样品在16.7°和19.1°有2个明显的衍射峰，在15.0°和22.3°出现了2个较弱的衍射峰，根据衍射峰的位置可以确定C-PLA样品中只含α晶。随着加工压力的提高，16.7°和19.1°处的衍射峰逐渐向左偏移，15.0°和22.3°处的衍射峰逐渐消失，表明PIF-PLA样品中有α′晶的存在。Tab.1中列出了在不同PIF成型压力下PIF-PLA样品（200, 110）晶面的晶面间距（衍射角在16.7°附近）和相对结晶度数据，可以看出，晶面间距随着施加压力的升高而增大，这是由于形成了α′晶，其晶面间距比α晶大[14]。C-PLA经历PIF成型时，球晶晶区被破坏，大量的晶片发生滑移并沿着流动方向取向排列。当压力过大时，晶片在取向方向上相互干涉，部分晶片中的分子链被牵引出来沿着取向方向有序排列，在压力和取向的条件下再结晶，从而形成松散堆积的α′晶[15]。从结晶度数据也可以看出，等温结晶预处理后C-PLA样品结晶度高达42.3%，而经过PIF成型之后，结晶度出现急剧下降，并随着施加压力的增加下降幅度增大，这是由于在压力作用下球晶结构遭到破坏，晶片在压力作用下进行重排，且过高的压力会导致晶片在重排过程中发生干涉，降低分子链的规整度，导致结晶度降低幅度增大。

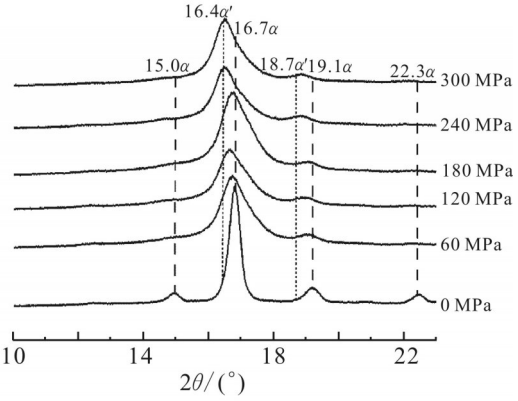


Fig. 3 XRD profiles for C-PLA and PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

Tab. 1 Lattice spacing ($d_{(200,110)}$) and crystallinity of PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

PIF processing pressure/MPa	$d_{(200,100)}$/nm	Crystallinity/%
0	0.527	42.3
60	0.530	29.3
120	0.533	29.9
180	0.529	29.6
240	0.538	28.1
300	0.537	27.7

2.3 PIF-PLA样品的结晶性能

C-PLA及不同压力下PIF-PLA的DSC热流曲线如Fig.4所示，从热流曲线统计出的数据列于Tab.2中。C-PLA由于在120 ℃等温结晶预处理3 h，DSC热流曲线呈现出1个熔融峰，熔点在170.8 ℃，结晶度达到37.7%。随着施加压力增大，PIF-PLA样品的熔融峰开始出现肩峰并逐渐形成双熔融峰结构，结晶度也呈现下降的变化趋势。结合SEM和XRD结果可知，随着施加压力增大，PLA球晶结构破坏程度增加，晶片沿流动方向取向，部分无定型分子链及从

晶片中被牵引出的分子链开始结晶,但由于受到压力和晶片的限制,生成了晶体结构较为松散的α′晶,反映在DSC热流曲线上就出现了熔融温度较低的肩峰。随着施加压力增大,肩峰越明显,最后形成双熔融峰结构,低温熔融峰对应α′晶结构,较高熔融峰对应较为稳定的α晶结构。

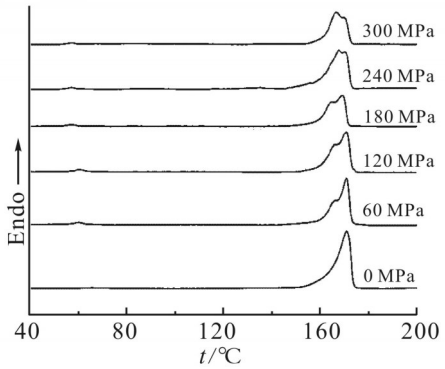


Fig. 4 DSC profiles for C-PLA and PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

2.4 PIF-PLA样品取向程度

C-PLA及不同压力下PIF-PLA的2D-WAXD衍射图如Fig.5所示,其对应的取向因子值列在图右上角。从Fig.5(a)可以看出,C-PLA样品呈现出均匀的衍射环,箭头指示的是其对应的晶面指数,分别为(010),(200,110)和(203)晶面。经过PIF成型之后,PIF-PLA样品的衍射环开始向衍射弧转变。当加工压力从0 MPa增加到180 MPa时,取向因子从0.10增加至0.42。这是因为在较高的PIF成型压力作用下,球晶晶体结构更容易被破坏,晶片容易沿流动方向取向,并且较高的成型压力也可以抑制解取向行为。当成型压力过高(≥240 MPa),取向因子有少许降低。可能是因为成型压力过大,部分球晶的晶片相互挤压程度增大,出现了晶片间的相互穿插和干涉,使得取向程度有所下降。

Tab. 2 Thermal data of PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

PIF processing pressure/MPa	$T_{m,PIF\text{-}PLA}$/°C	$\Delta H_{m,PIF\text{-}PLA}$/(J·g^{-1})	$X_{c,PIF\text{-}PLA}$/%
0	170.8	35.3	37.7
60	165.8/170.7	23.6	25.2
120	165.7/170.7	23.3	24.9
180	164.4/169.1	22.1	23.6
240	167.5/170.2	22.6	24.1
300	166.6/169.7	21.2	22.6

2.5 PIF-PLA样品的动态力学性能

Fig.6是C-PLA和在不同PIF成型压力下PIF-PLA样品的动态力学性能曲线。从储能模量曲线可以看出,在低于玻璃化转变温度区域(<65 ℃),储能模量随着施加压力的提高而增加,这是由于球晶的晶片在压力作用下发生重排,晶片沿着流动方向高度取向,刚性增加。随着温度继续升高,PIF-PLA样品的储能模量开始急剧降低,出现玻璃化转变区

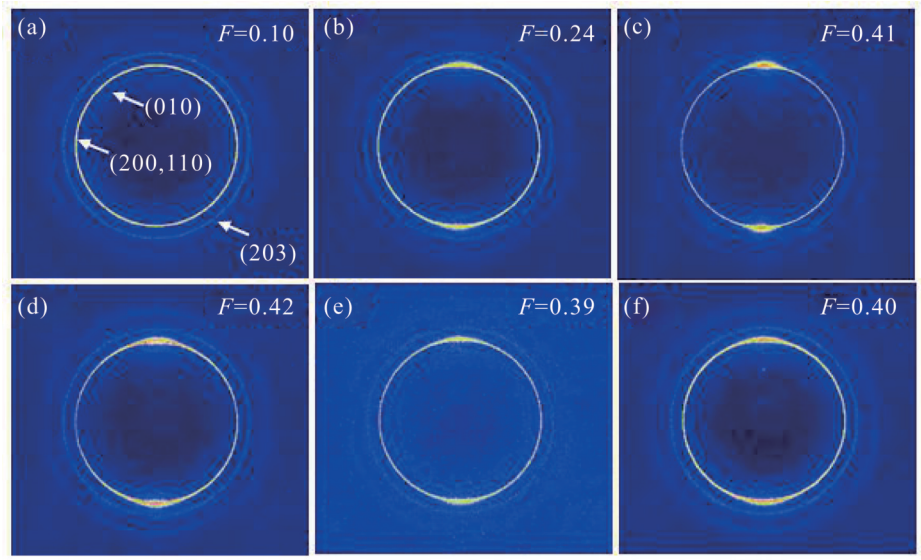


Fig. 5 2D-WAXD diffraction patterns of PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures: (a) 0 MPa;(b) 60 MPa; (c) 120 MPa; (d) 180 MPa; (e) 240 MPa; (f) 300 MPa

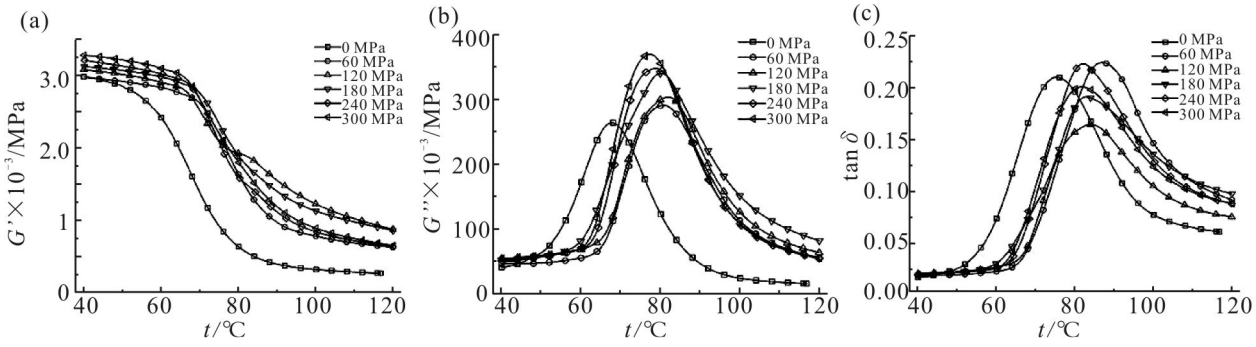


Fig. 6 (a) G', (b) G'' and (c) tan δ of PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

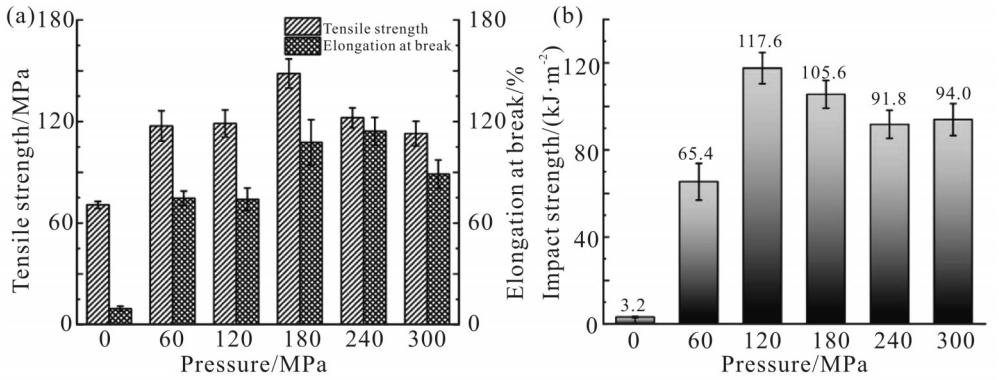


Fig. 7 (a) Tensile strength and elongation at break, (b) impact strength of PIF-PLA samples undergone PIF with different processing pressures

域。在高温区（＞100 ℃），储能模量随着施加压力的增加先增大后减小，结合微观结构可以看出，在适当的压力作用下，晶片能够规整的沿着流动方向取向排列，而在过高的压力下，晶片之间发生局部相互穿插形成紊乱区域，造成刚性有所下降，但依然高于C-PLA样品。从损耗模量曲线和力学损耗角正切值曲线（tan δ）可以看出，与C-PLA样品相比较，PIF-PLA样品的玻璃化转变温度（T_g）向高温方向偏移10~15 ℃，但随着施加压力的增加，T_g峰值对应的温度有所降低，这与在过高压力作用下形成的晶片紊乱区域有关，分子链运动受限程度降低，但T_g依然高于C-PLA样品10 ℃左右。

2.6 PIF-PLA样品的力学性能分析

C-PLA和在不同PIF成型压力下PIF-PLA样品的拉伸性能如Fig.7(a)所示。C-PLA样品的拉伸强度为70.8 MPa，断裂伸长率仅为9.4%，表现出典型的脆性断裂行为。经过PIF成型之后，PIF-PLA样品的拉伸强度和断裂伸长率均随着施加压力的增加出现先增加后降低的变化趋势，拉伸强度在施加压力为180 MPa时达到最大值148.4 MPa，断裂伸长率为107.7%。拉伸强度增加是由于晶片以及晶片之间的无定形区域分子链取向排列。在拉伸过程中，晶片之间产生了滑移，从而可以承受较大的应变。而过高的施加压力造成晶片相互穿插形成紊乱区，破坏了晶片取向排列的规整程度，形成了应力集中区域，造成拉伸强度和断裂伸长率降低，但依然远高于C-PLA样品。

Fig.7(b)是C-PLA和在不同PIF成型压力下PIF-PLA样品的冲击强度。纯C-PLA样品的冲击强度仅有3.2 kJ/m^2,表现出典型的脆性材料特性。经过PIF成型之后，PIF-PLA样品的冲击强度显著增加，并随着施加压力的增加出现先增大后降低并趋于平稳的变化趋势。当PIF施加压力为120 MPa时，冲击强度达到最大值117.6 kJ/m^2。PLA球晶被破坏之后沿着流动方向取向排列，形成了晶片与无定形相之间相互叠层的“砖-泥”结构，这种“砖-泥”能够显著提高冲击强度[16]。然而，在过大的PIF压力作用下，晶片相互穿插形成的紊乱区会降低冲击强度，但依然在90

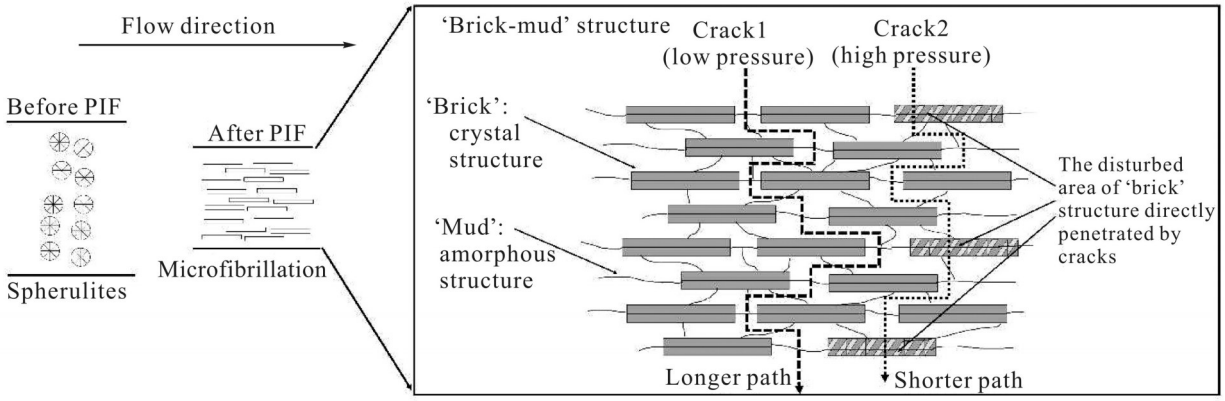


Fig. 8 Proposed structure evolution of C-PLA PIF and A-PLA during PIF. L_{ac} is the long period, and L_c is the thickness of lamellae

kJ/m^{2}以上,展现出优异的冲击韧性。

2.7 PIF结构演变

Fig.8是C-PLA样品经过PIF成型之后其内部微观结构的变化及其强韧化机理示意图。C-PLA样品在压力作用下发生强烈的固态变形,内部球晶发生破裂,晶片沿着流动方向高度取向,形成微纤结构。晶片之间由从晶片中牵引出来的无定形分子链相互连接,并沿着流动方向高度取向,形成了类似于贝壳珍珠层的"砖-泥"结构。当受到拉伸应力时,微纤之间可以相互滑移,并且由层间取向的分子链相互连接,提高强度的同时增加了形变量。当受到外界冲击时,裂纹难以直接穿透微纤,从而沿着微纤取向方向扩展,裂纹断裂路径频繁偏转,实际断裂路径长度大大增加,断裂面积也相应增加,从而消耗了更多的能量,起到了增韧效果。但是过大的PIF成型压力会造成晶片相互穿插形成紊乱区域,裂纹可以直接穿过,从而使裂纹的扩展路径相对变短,冲击强度出现小幅度下降。

3 结论

通过压力诱导流动成型方法制备了高性能聚乳酸样品,研究了施加压力对PIF-PLA样品微观结构及性能的影响。研究结果表明,经过PIF成型之后,PLA球晶演变为沿流动方向取向的微纤结构,形成了类似于贝壳珍珠层中的"砖-泥"结构。但过高的压力(≥240 MPa)使晶片在流动取向过程中发生相互干涉,形成局部紊乱区域。晶体结构分析结果表明,PIF-PLA样品中形成了部分α′晶,并且结晶度随着施加压力的增加而降低。取向程度随着施加压力的增加出现先增加后降低的变化趋势。动态力学性能结果表明,PIF-PLA样品的储能模量高于C-PLA样品,玻璃化转变温度向高温方向偏移10~15 ℃。力学性能结果表明,拉伸强度和冲击强度随着施加压力的增加出现先增大后降低的变化趋势,说明施加压力对晶体微纤化的规整性影响显著,进而影响力学性能。提出了晶体微纤化演变过程模型和强韧化机理,为制备超强高韧的结晶聚合物提供了理论指导。

参考文献:

[1] Zhao X P, Hu H, Wang X, *et al*. Super tough poly(lactic acid) blends: a comprehensive review[J]. RSC Advances, 2020, 10: 13316-13368.

[2] 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.

[3] Kuang T R, Ju J J, Liu T, *et al*. A facile structural manipulation strategy to prepare ultra-strong, super-tough, and thermally stable polylactide/nucleating agent composites[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5: 948-959.

[4] Xiang P, Fan L, Li S, *et al*. Preparation of poly(lactic acid) with excellent comprehensive properties via simple deformation or microfibrillation of spherulites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 139: 51539.

[5] Zhu S, Han K Q, Ao T T, *et al*. Tough and strong polyamide 6,6 with oriented morphologies via pressure induced flow processing [J]. Materials Research Innovations, 2013, 17: S176-S181.

[6] Zhu S, Yan T, Huang X, *et al*. Bioinspired nacre- like PEEK

material with superior tensile strength and impact toughness[J]. RSC Advances, 2022, 12: 15584-15592.

[7] Kuang T R, Chen F, Fu D J, *et al.* Enhanced strength and foamability of high-density polyethylene prepared by pressure-induced flow and low-temperature crosslinking[J]. RSC Advances, 2016, 6: 34422-34427.

[8] Kuang T R, Zeng R H, Hejna A, *et al.* Pressure-induced flow processing behind the superior mechanical properties and heat-resistance performance of poly(butylene succinate) [J]. E-Polymers, 2022, 22: 156-164.

[9] Fu D J, Chen F, Peng X F, *et al.* Polyamide 6 modified polypropylene with remarkably enhanced mechanical performance, thermal properties, and foaming ability via pressure-induced-flow processing approach[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37: 2721-2729.

[10] Yu P, Li S, Wei Z, *et al.* In-situ generation of biodegradable poly (lactic acid)/poly(butylene succinate) nanofibrillar composites via a facile and cost-effective strategy of pressure-induced flow processing[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34: 1868-1880.

[11] Song Y N, Ru J F, Xu J Z, *et al*. Flow-induced precursor formation of poly(L-lactic acid) under pressure [J]. ACS Omega, 2018, 3: 15471-15481.

[12] Hsieh Y T, Nozaki S, Kido M, *et al*. Crystal polymorphism of polylactide and its composites by X-ray diffraction study [J]. Polymer Journal, 2020, 52: 755-763.

[13] Fu D, Kuang T, Chen F, *et al.* Fabrication of high strength PA6/PP blends with pressure-induced-flow processing[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 164: 1-5.

[14] Yuan C, Xu Y, Yang K, *et al*. Isothermally crystallization behavior of poly (L-lactide) from melt under high pressure [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29: 3049-3055.

[15] Ji H J, Zhou X L, Chen X, *et al*. Effects of solid-state stretching on microstructure evolution and physical properties of isotactic polypropylene sheets[J]. Polymers, 2019, 11: 618.

[16] Xiang P, Gou L, Zou Y, *et al*. A facile strategy for preparation of strong tough poly(lactic acid) foam with a unique microfibrillated bimodal micro/nano cellular structure[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 199: 264-274.

Pressure Induced Micro-Fibrillation of Polylactic Acid Crystals and Its Strengthening and Toughening Mechanism

Peng Yu[1,2], Dongming Wang[1], Lifen Li[1], Wenxin Deng[1], Shaofeng Xiong[1]

（*1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Collaborative Innovation Center of Green Light-Weight Materials and Processing, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441138, China*）

ABSTRACT: It is one of the effective ways to achieve high performance of polymers with the formation of special microfiber structures through new molding process. In this paper, high performance polylactic acid sample (PIF-PLA) was successfully prepared by pressure induced flow (PIF) molding. The effect of PIF molding pressure on the crystal structure evolution and properties of PLA was studied. The results show that, PLA spherulites evolve into microfiber structures oriented along the flow direction after PIF molding. However, mutual interference of lamella would appear during the flow orientation process at excessively high pressure (≥240 MPa), forming a local disturbed area. It is found that part of α′ crystals are formed, and the crystallinity decreases with the increase of applied pressure in the PIF-PLA sample. The degree of orientation increases first and then decreases with the increase of pressure. The glass transition temperatures of PIF-PLA samples are 10~15 ℃ higher than that of pure PLA samples. The tensile strength, elongation at break as well as the impact strength increase first and then decrease with the applied pressure. The tensile strength reaches the maximum of 148.4 MPa when the applied pressure is 180 MPa, and the impact strength reaches the maximum of 117.6 kJ/m^2 at the applied pressure of 120 MPa. Finally, the evolution model of PLA spherulite micro-fibrillation during PIF processing, and the strengthening and toughening mechanism were proposed, which develop a new way for the high performance of crystalline polymers.

Keywords: polylactic acid; pressure induced flow; crystal structure; micro-fibrillation