

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

# 聚乳酸超临界流体微孔发泡研究进展






报告人：余鹏 博士  
陈绪煌 教授

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## 报告内容

- 一. 超临界流体微孔发泡概述
- 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能
- 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理
- 四. 展望及致谢

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## 一.超临界流体微孔发泡概述

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## 一. 超临界流体微孔发泡概述

### 1 微孔泡沫塑料

定义：大小为 0.1—10  $\mu\text{m}$ ，泡孔密度为  $10^9$ — $10^{15}$ 个/ $\text{cm}^3$   
传统泡沫塑料的泡孔直径在250  $\mu\text{m}$ —1mm之间  
特性：性能优异，韧性和冲击强度提高，疲劳寿命延长，热导率降低  
应用：包装材料，隔音材料，减震缓冲材料，绝缘以及保温隔热材料  
开孔结构微孔材料可用于过滤、吸附以及药物释放和催化剂载体等方面，组织工程支架领域。



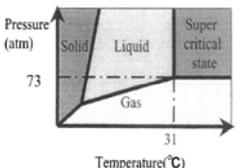
“二十一世纪的新型材料”

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## 一. 超临界流体微孔发泡概述

超临界流体 (SCF, Supercritical Fluid) :  
温度和压力均高于临界点时的流体，称为超临界流体。  
具有液体密度，气体的流动性

特点 { 溶解性强  
扩散性能好



纯流体温度-压力图

超临界二氧化碳，其临界温度为 31.06 $^{\circ}\text{C}$ ，临界压力为 7.38MPa  
超临界氮气临界温度-147 $^{\circ}\text{C}$ ，临界压力为 3.35MPa  
超临界水的临界点为 374 $^{\circ}\text{C}$ ，22MPa

湖北工业大学  
HUBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## 一. 超临界流体微孔发泡概述

### 2 超临界流体微孔发泡成型原理及方法

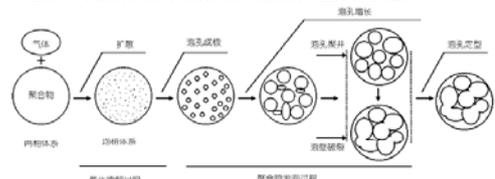
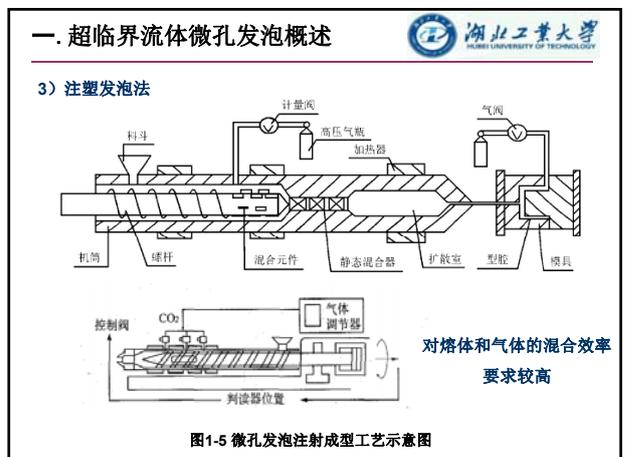
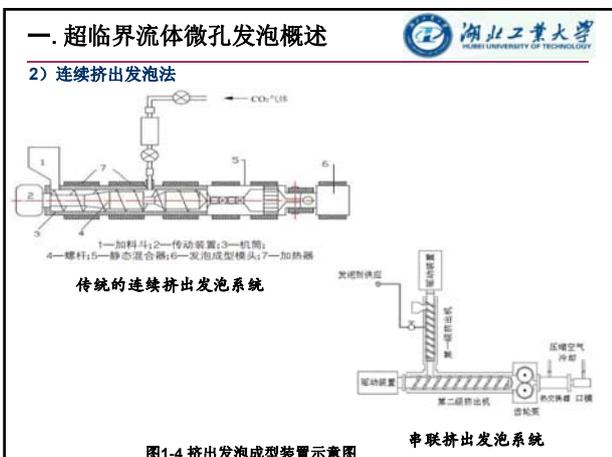
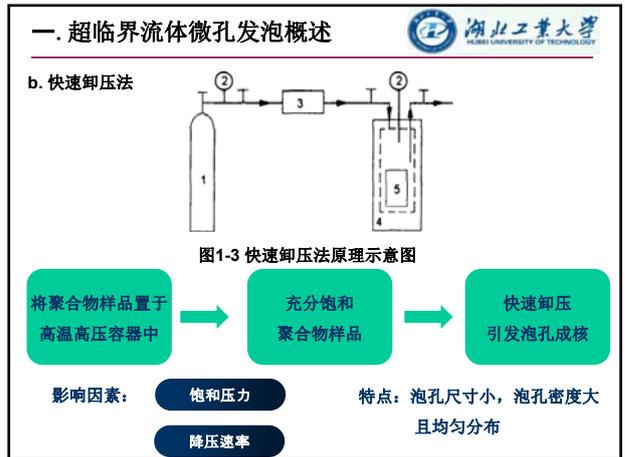
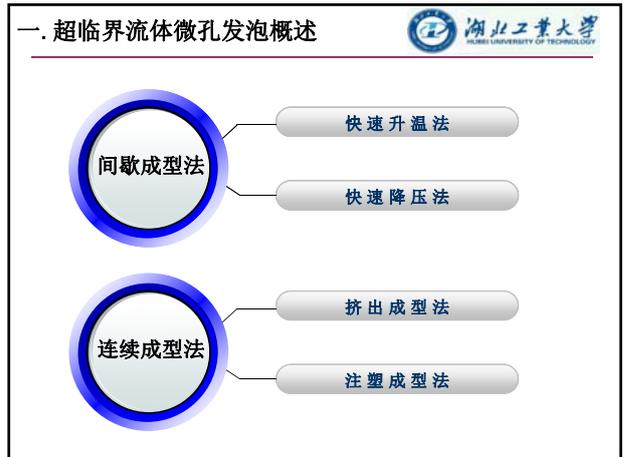
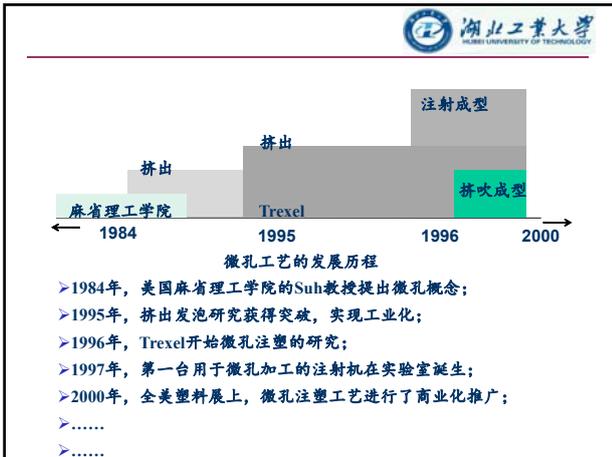


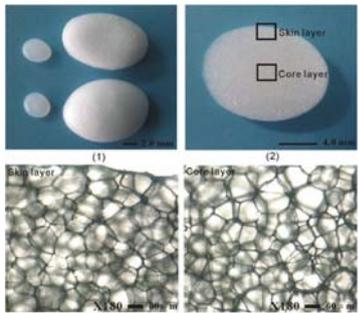
图1-1 超临界流体微孔发泡原理示意图

- (1) 聚合物内部必须溶解足够的气体，以便能够形成过饱和状态；
- (2) 聚合物与内部气体混合形成气熔均相体系；
- (3) 通过快速升温或者快速泄压引发大量的气泡核；
- (4) 均相体系中的气体扩散进入气泡核，形成泡孔，并使泡孔长大；
- (5) 快速降温，促使泡孔快速冷却定型。



一. 超临界流体微孔发泡概述

4) 水相悬浮珠粒发泡法

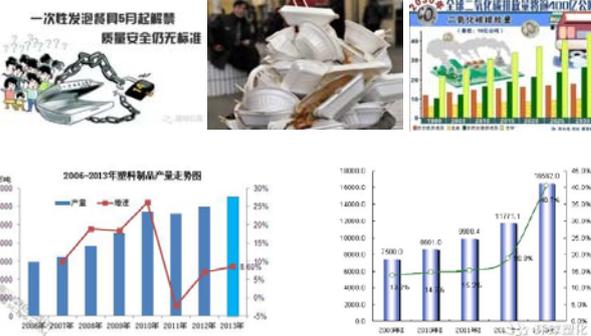


发泡温度: 168 ℃  
发泡压力: 20MPa  
饱和时间: 10min  
发泡密度: 0.048(g/cm<sup>3</sup>)  
平均泡孔直径: 128.6um

一. 超临界流体微孔发泡概述

3 可生物降解材料—PLA

一次性发泡餐具6月起禁塑  
质量安全仍充标准



一. 超临界流体微孔发泡概述

PLA—植物来源性, 实现碳循环, 生物可降解性

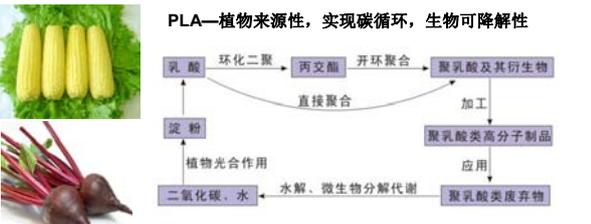


图1-6 聚乳酸环境友好型材料的合成、降解与应用的循环示意图

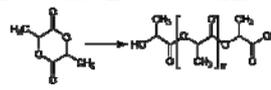
选题意义: 在石油资源日益紧张以及环境保护意识日渐加强的背景下, 将超临界流体微孔发泡技术应用到生物可降解高分子材料上, 开发和利用可生物降解PLA微孔发泡材料具有重大的实际应用意义和前景。

二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

1 前言

a. PLA一般是通过丙交酯开环聚合而成, 由于具有手性碳原子, 因而PLA也具有D-乳酸和L-乳酸之分, D-乳酸含量不同, PLA性能差异很大。



b. 对于PLA半结晶型材料而言, 影响泡孔结构的因素除了工艺因素外(发泡压力, 发泡温度, 卸压速率等), PLA材料本身的性质也会对泡孔产生很大的影响, 例如分子量, 粘弹性, 熔体强度, 特别是结晶区域对泡孔结构的影响尤为复杂, 有研究表明, 增加聚合物基体的结晶度会减小泡孔尺寸, 增大泡孔密度。

c. 本节选取结晶能力不同的两种牌号PLA, 研究发泡工艺条件尤其是结晶对泡孔结构的影响。在对泡孔结构调控的基础上, 研究了发泡材料的力学和隔热性能, 建立泡孔结构与发泡材料性能之间的关系。

二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

2 实验部分

2.1 实验原料

表2-1 两种牌号聚乳酸主要性能参数

牌号	右旋乳酸含量 (%)	熔融指数 (g/10min, 210 ℃, 2.16 kg)	重均分子量 M <sub>w</sub> (g/mol)	分子量分布指数	玻璃化转变温度 T <sub>g</sub> (℃)	熔点 T <sub>m</sub> (℃)	结晶度 (%)
2003D	4.1	6	1.8×10 <sup>5</sup>	1.85	61.4	155.2	—
4032D	1.5	2.57	2.1×10 <sup>5</sup>	1.74	61.5	169.7	1.7

物理发泡剂: 二氧化碳 (CO<sub>2</sub>), 工业级, 纯度 ≥ 99.9 %

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ● 2.2 样品制备

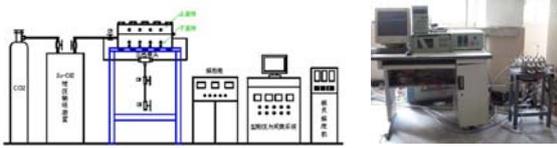


图2-1 间歇釜发泡装置示意图和实物照片

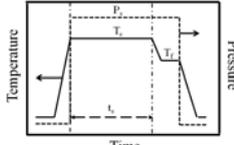


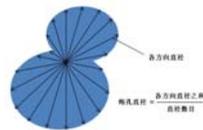
图2-2 发泡过程中压力和温度随时间变化的示意图

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



图2-3 典型PLA发泡前后的样品外观

### ● 2.3 样品表征



$$\text{泡孔密度: } N_0 = \frac{6 \left[ 1 - (\rho_f / \rho_p) \right]}{\pi D^3} \times 10^{12}$$

$$\text{泡孔壁厚: } \delta = D \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\rho_f}{\rho_p}}} - 1 \right)$$

图2-4 单个泡孔直径统计方法示意图

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ● 3.1 压力对泡孔结构调控及性能影响

#### ◆ 3.1.1 泡孔结构

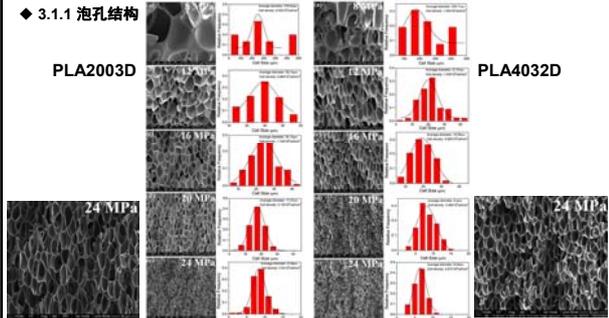


图2-5 PLA2003D和 PLA4032D在发泡温度100 °C以及不同发泡压力条件下发泡样品泡孔结构的SEM图及泡孔尺寸分布图

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

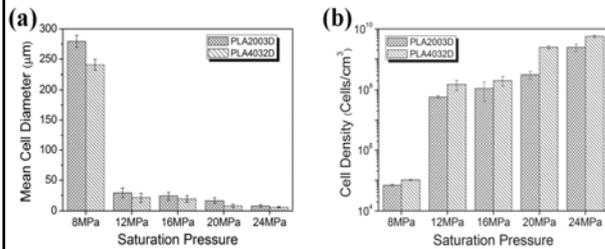


图2-6 PLA2003D和PLA4032D发泡样品在不同压力下的泡孔平均直径和泡孔密度对比

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ◆ 3.1.2 压缩性能

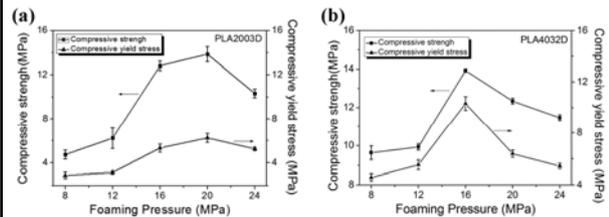


图2-7 PLA2003D和PLA4032D发泡样品的压缩性能随着发泡压力的变化曲线

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

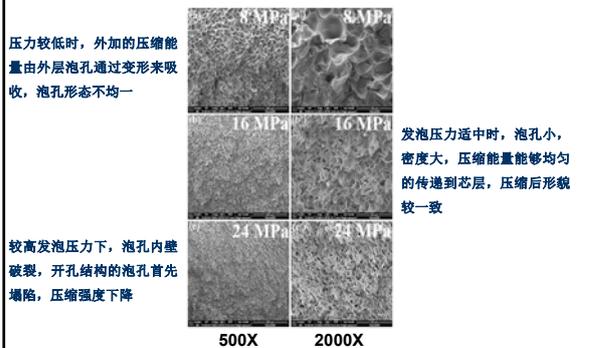


图2-8 PLA发泡样品典型的压缩形貌:(a), (a')8 MPa; (b), (b')16 MPa; (c), (c')24 MPa

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ◆ 3.1.3 拉伸性能

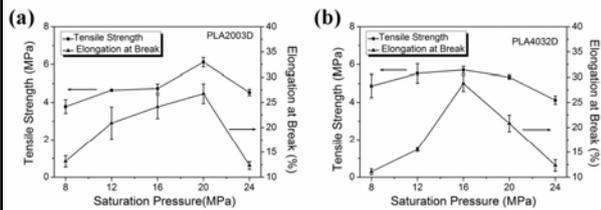


图2-9 PLA2003D和PLA4032D发泡样品的拉伸性能随着发泡压力的变化曲线

大尺寸泡孔是严重的空洞缺陷，成为破坏的发源地和突破口。

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

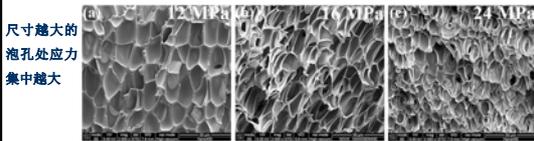


图2-10 PLA发泡样品拉伸断口泡孔扫描照片:(a) 12 MPa; (b) 16 MPa; (c) 24 MPa



图2-11 PLA发泡样品典型的拉伸断口形貌

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ◆ 3.1.4 隔热性能

微孔塑料的热导率:  $\lambda_F = \lambda_c + \lambda_v + \lambda_r$

式中  $\lambda$ —热导率;

下标  $c, v, r$ —分别表示热传导、热对流和辐射;

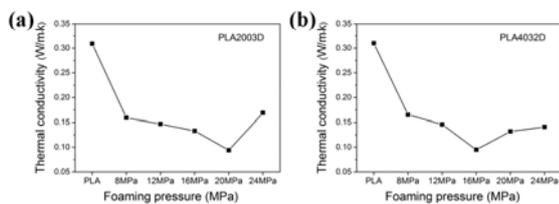


图2-12 纯PLA2003D和PLA4032D及其发泡样品的热导率随发泡压力的变化曲线

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ◆ 3.2 温度对泡孔结构调控及性能影响

#### ◆ 3.2.1 发泡温度对泡孔结构的影响

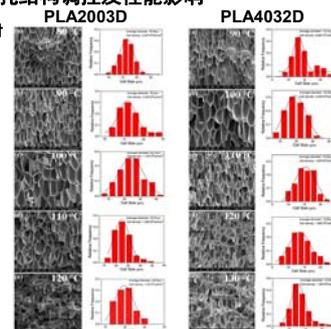


图2-13 PLA2003D 和PLA4032D在压力16 MPa和不同发泡温度条件下发泡样品的SEM图及泡孔尺寸分布图

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能

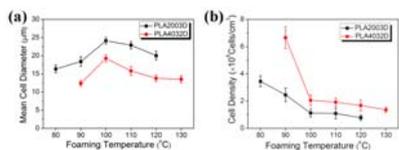


图2-14 PLA2003D和PLA4032D发泡样品在不同发泡温度下的泡孔直径和泡孔密度

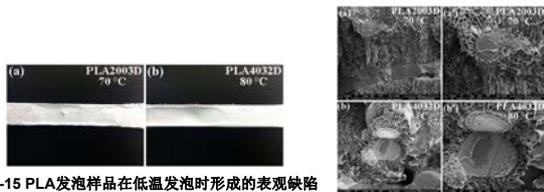


图2-15 PLA发泡样品在低温发泡时形成的表现缺陷

图2-16 PLA样品在低温发泡时的泡孔形态

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ◆ 3.2.2 发泡温度对压缩性能的影响

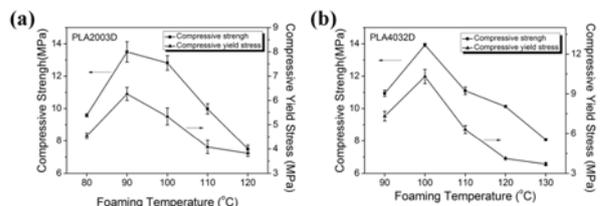


图2-17 PLA2003D和PLA4032D发泡样品的压缩性能随着发泡温度的变化曲线

## 二. PLA微孔发泡工艺调控及性能



### ■ 3 本节小结

- 通过调节发泡压力，泡孔尺寸可在6-280 μm范围内调控，在相同发泡条件下，PLA4032D的泡孔尺寸小于PLA2003D。
- 在CO<sub>2</sub>增塑作用下，PLA随着温度降低结晶度增加，球晶尺寸增大，形成未发泡球晶区域，降低发泡倍率，两种牌号PLA4032D和PLA2003D各自的发泡温度区间为90-130 °C和80-120 °C。



## 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理

## 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



### ■ 1 前言

- 具有双峰分布的泡孔结构的性能优异，大尺寸的泡孔可以降低微孔塑料的本身密度，而小尺寸的泡孔可以维持微孔塑料较好的力学性能。
- Paquet的研究表明：具有双峰分布的二元泡孔结构比均一泡孔结构的微孔塑料具有更低的热导率。
- 本节采用二步卸压方法来制备具有二元泡孔结构的PLA发泡样品，通过第一步卸压压力来调控二元泡孔结构，并对力学性能和隔热性能进行分析，建立发泡工艺与泡孔结构之间的联系。

## 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



### ■ 2 实验部分

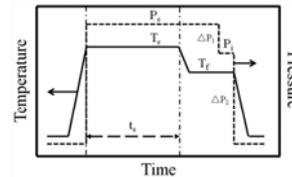


图3-1 二元泡孔发泡过程中压力和温度随时间变化的示意图

## 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



### ■ 3 实验结果与讨论

#### ● 3.1 压力降对二元泡孔结构的影响

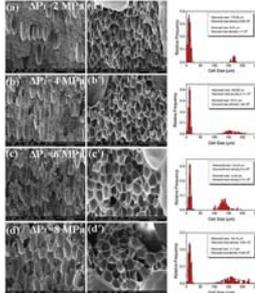


图3-2 压力降大小对PLA4032D发泡样品二元泡孔结构的影响，中间压差 $\Delta P_1$ :(a) 2 MPa, (b) 4 MPa, (c) 6 MPa, (d) 8 MPa

## 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理

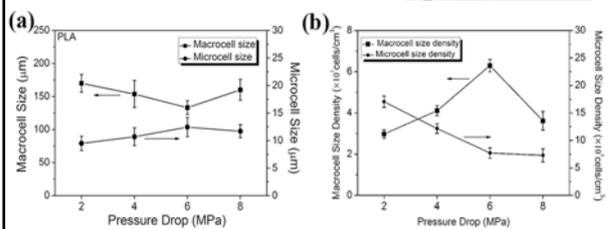


图3-3 不同压力降对PLA4032D发泡样品二元泡孔结构的影响



图3-4 PLA4032D通过二次卸压产生二元泡孔结构示意图

### 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



#### ● 3.3 二元泡孔的压缩性能

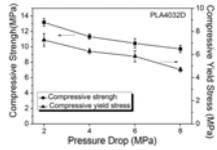


图3-5 PLA4032D二元结构发泡样品的压缩性能随着压力差的变化曲线

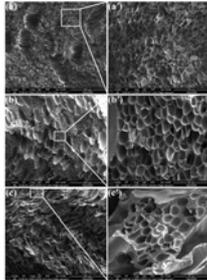


图3-6 PLA二元泡孔结构发泡样品典型的压缩形貌，压力差：(a) 2 MPa；(b) 6 MPa；(c) 8 MPa

### 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



#### ● 3.4 二元泡孔的隔热性能

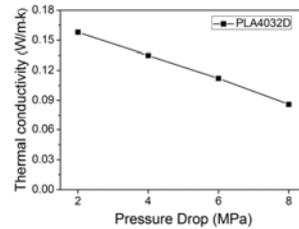


图3-7 PLA4032D二元泡孔发泡样品的热导率随压力差的变化曲线

### 三. PLA二元泡孔结构调控及形成机理



#### ■ 4 本节小结

- 第一步卸压至中间压力的压力降 $\Delta P_1$ 在2-8MPa的范围内可以形成二元泡孔结构，并随着中间压力降 $\Delta P_1$ 的增加，大泡孔数量增大，尺寸减小，而小泡孔数量较少，尺寸增大。
- 压缩性能试验表明，随着第一步卸压至中间压力降 $\Delta P_1$ 的增加，发泡材料的压缩强度下降。增加二元泡孔中大泡孔数量有利于提高发泡材料的隔热性能。



### 四. 展望

### 四. 展望



1. 超临界流体微孔发泡采用物理发泡剂，无毒、无污染，廉价易得，能够有效避免化学发泡剂分解残留的问题，此外，微孔发泡材料的泡孔尺寸更小，泡孔密度更高，力学性能优异，实现材料的轻量化，韧性好，比强度高。由于PVC加工性能较差，熔体强度低，将微孔发泡技术应用到PVC发泡中还将面临着一些挑战，还仅仅处于实验室研究阶段。
2. 泡孔的结构决定着发泡材料的性能，具有双峰分布的泡孔结构具有更低发泡材料本体密度，更好的隔热性能，通过调控泡孔结构来优化PVC发泡材料的性能，拓宽其应用领域，也将是PVC发泡领域研究的另一方向。



## 谢谢批评指正

通讯地址：湖北省武汉市洪山区南李路28号湖北工业大学，430068  
 联系方式：陈绪煌 教授 15727000238；[cxh213@126.com](mailto:cxh213@126.com)；  
 余鹏 博士 18627832257；[yupeng@mail.hbut.edu.cn](mailto:yupeng@mail.hbut.edu.cn)