

参赛队员姓名：袁晟轩

中学：北京市二十一世纪学校

省份：北京

国家/地区：中国/北部赛区

指导教师姓名：啜玉涛

指导教师单位：北京市二十一世纪学校

论文题目：基于双层片材结构的聚乳酸基微孔材料制备与疏水性能研究

基于双层片材结构的聚乳酸基微孔材料制备与疏水性能研究

袁晟轩

北京市二十一世纪学校

摘要

传统竞速泳衣多依赖石油基高分子材料，废弃后难以降解；其表面疏水改性又常因涂层磨损、脱落而失效。针对这一问题，本研究以可降解聚乳酸（PLA）为主体，引入聚醚嵌段酰胺（Pebax）进行共混改性，并采用超临界二氧化碳（scCO₂）发泡与“双层片材发泡”策略，制备具有表面微孔结构的 PLA 基疏水材料。双层片材由纯 PLA 层和 PLA/Pebax 共混层热压贴合而成，通过控制两层界面不完全融合，发泡时上层 PLA 可延缓 CO₂逸散，界面微隙则提供优先成核位点，从而改善传统发泡表面易形成致密无孔皮层的问题。研究系统考察了 Pebax 含量（1、2、3 wt%）和发泡温度（70、80、90 °C）对 PLA 结晶行为、泡孔结构、表面粗糙度及水接触角的影响。结果表明，Pebax 能促进 PLA 结晶并作为异相成核位点调控泡孔结构；其含量和发泡温度共同影响表面微孔形貌与疏水性。在 20 MPa、80 °C、Pebax 含量 2 wt% 时，材料表面泡孔尺寸与深度较大，平均泡孔尺寸为 11.5 μm，膨胀倍率为 27.5，表面算术平均高度 Sa 为 45.4 μm，水接触角达到最高值 134.8°，明显高于未发泡纯 PLA 的 75.1°。疏水性提升主要源于表面微孔截留空气，减小了水滴与固体表面的实际接触面积。本研究以可降解 PLA 和绿色 CO₂ 为材料与发泡剂基础，通过本体表面微孔结构实现疏水性能提升，为绿色、持久疏水型泳衣材料的开发提供了新思路。

关键词：聚乳酸；聚醚嵌段酰胺；超临界二氧化碳发泡；双层片材发泡；表面微孔结构；疏水性

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 多孔疏水机制与超临界 CO ₂ 发泡技术	1
1.3 PLA/Pebax 共混体系的选择依据	2
1.4 双层片材发泡策略与研究目标	2
第二章 实验方法	4
2.1 材料制备	4
2.1.1 PLA 与 Pebax 共混材料制备	4
2.1.2 双层片材制备	4
2.1.3 双层片材发泡处理	4
2.2 性能表征	5
2.2.1 发泡材料的密度及膨胀倍率	5
2.2.2 泡孔形态表征	5
2.2.3 热行为测试	6
2.2.4 结晶形貌表征	6
2.2.5 表面润湿性表征与评价	7
第三章 实验结果讨论	8
3.1 Pebax 在 PLA 中分散形貌	8
3.2 Pebax 的添加对 PLA 结晶行为的影响	9
3.3 PLA 与 Pebax 共混片材泡孔结构	11
3.4 PLA 与 Pebax 共混发泡片材湿润性测试	15
第四章 结论	18
参考文献	20
致 谢	22

第一章 绪论

1.1 研究背景与意义

竞技游泳对竞速泳衣的减阻与性能提升提出了越来越高的要求,但顶级竞速泳衣常因表面功能衰减而使用寿命较短,频繁更换不仅加重运动员经济负担,也造成资源浪费和环境压力。竞速泳衣表面的疏水性质是影响泳衣与水流相互作用、降低流体阻力的重要因素之一^[1]。现有方法通常通过在泳衣表面覆盖低表面能涂层或制备表面微结构实现疏水改性^[2]。涂层在含氯池水、水流冲刷下易磨损或脱落,导致疏水性能下降^[1,3]。而微结构制备方法(如光刻、模板压印、呼吸图法、静电纺丝)则存在制备过程中依赖有机溶液、工艺复杂且成本高的问题^[4]。综上所述,研究开发一种绿色环保的制备方法,以制备具有良好且持久疏水性能的新型泳衣材料,具有重要研究意义。

1.2 多孔疏水机制与超临界 CO₂发泡技术

近几年研究表明,通过材料表面构建多孔结构可以提高疏水效果。这是因为基于 Cassie-Baxter 理论,孔洞中截留的空气可将水滴与固体表面隔开,使水与固体的实际接触面积大幅减小,从而改善疏水性能^[5]。目前,常用构建多孔结构的方法有化学发泡法及物理发泡法,因物理发泡法多采用绿色环保的二氧化碳作为发泡剂而得到广泛研究。当二氧化碳达到超临界状态,即在高于 31.1°C 和 7.38 MPa^[6]的条件下同时具有气体和液体性质的特殊状态,利用超临界二氧化碳(scCO₂)发泡技术可在材料内引入可调控的泡孔结构。发泡过程如下:scCO₂首先溶解进入聚合物基体,在压力快速降低过程中发生相分离,从而在材料内部形成大量微小孔结构^[7]。微孔结构由聚合物基体原位形成,与基体结合紧密,因此具有良好的结构稳定性,不易脱落。然而,这一技术在材料表面构建微孔结构存在挑战,因 CO₂在降压过程中迅速逃逸,导致材料表面形成一层光滑致密的无孔“皮层”^[4]。因此,开发能够促进 scCO₂在材料表面形成稳定微孔结构的聚合物体系,是突破发泡皮层限制并实现表面疏水调控的关键。

1.3 PLA/Pebax 共混体系的选择依据

为满足上述对聚合物体系环境友好性和发泡适应性的双重需求,针对现有竞速泳衣使用周期短且大多采用难以降解的石油基合成材料,废弃后对环境造成污染的问题^[8],本研究选择生物可降解的聚乳酸(PLA)作为研究对象。PLA 是一种来源于玉米淀粉、甘蔗等天然植物的生物基材料,在适宜堆肥条件下可降解为 CO₂和水^[9],符合本研究对可持续材料的需求。同时,本研究在 PLA 中引入聚醚嵌段酰胺(Pebax)进行共混改性。Pebax 与 PLA 之间形成的聚合物相界面可作为异相成核位点,促进 scCO₂发泡过程中泡孔成核,提高泡孔密度并调控泡孔结构^[4]。此外, Pebax 具有良好的柔韧性^[10]和环境稳定性^[11],有助于提升复合材料结构稳定性。因此, PLA 与 Pebax 的组合,兼顾了材料的绿色可降解性、发泡促进效果,以及长期保持效果的需求。

1.4 双层片材发泡策略与研究目标

为解决发泡时产生皮层的问题,本研究采用双层片材发泡策略。其做法如下:将一层 PLA 薄膜与一层 PLA/Pebax 混合薄膜叠放,在一定温度下热压贴合,但有意控制热压程度,使两层之间不完全粘合,界面处保留少量细微空隙。随后对这一双层结构进行 scCO₂发泡。发泡时,上层 PLA 薄膜发挥阻隔层作用,减缓 CO₂逸散;界面处预留的细微空隙则提供优先成核位置,促进界面区域形成均匀密集的微孔结构^[4]。与现有方法相比,本研究的优势主要体现在三点:第一,微孔结构由材料本体构建,避免外加涂层脱落,具有良好的稳定性;第二,利用 scCO₂作为绿色发泡剂构建微孔结构,无需复杂模板或表面加工,工艺流程相对简化;第三,以可降解 PLA 为核心材料,实现功能性能与可持续性的兼顾。本研究通过系统调节 Pebax 用量和发泡工艺参数,研究表面微孔结构的形成规律及其对疏水性能的影响,为开发新一代持久疏水、绿色可降解的竞速泳衣材料提供科学依据。

基于上述分析,现有竞速泳衣材料在可持续性与表面疏水持久性方面仍存在突出矛盾:石油基材料难以降解,而涂层或表面微结构改性又普遍面临工艺复杂、依赖有机溶剂或易脱落等问题。为此,本研究以可降解 PLA 为基体,引入 Pebax 进行共混改性,并采用 scCO₂发泡结合双层片材发泡策略,构建具有表面微孔结

构的 PLA 基疏水材料（图 1）。具体而言，将纯 PLA 层与 PLA/Pebax 共混层热压贴合，通过控制界面不完全融合形成细微空隙，利用其作为优先成核位点并借助上层 PLA 延缓 CO₂逸散，从而缓解传统发泡过程中表面致密皮层的形成。在此基础上，系统考察 Pebax 含量和发泡温度对 PLA 结晶行为、泡孔结构、表面粗糙度及水接触角的影响，揭示表面微孔结构与疏水性能之间的关联机制。结果表明，在 Pebax 含量为 2 wt%、发泡压力为 20 MPa、发泡温度为 80 °C 时，材料表面形成较明显的微孔结构，水接触角达到 134.8°，显著高于未发泡纯 PLA 的 75.1°，实现了由亲水向疏水的转变。本研究以绿色 CO₂为发泡剂、以可降解 PLA 为基体，通过材料本体表面微孔结构提升疏水性能，避免了外加涂层易脱落的问题，为开发绿色、持久疏水型竞速泳衣材料提供了新思路 and 实验依据。

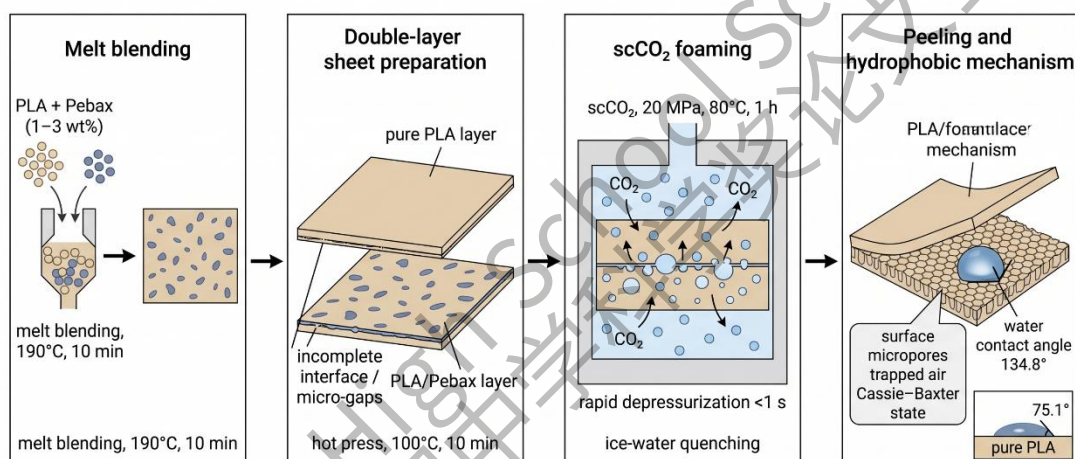


图 1 PLA/Pebax 双层片材的制备、超临界 CO₂发泡及表面微孔疏水机理示意图(biorender)

Figure 1. Schematic illustration of the preparation of PLA/Pebax bilayer sheets, supercritical CO₂ foaming, and the surface micropore-based hydrophobic mechanism

第二章 实验方法

2.1 材料制备

2.1.1 PLA 与 Pebax 共混材料制备

使用分析天平称取 300 g PLA 颗粒、50 g Pebax 颗粒、200 g 聚丙烯 (PP) 颗粒进行烘干预处理 (80 °C, 10 h)，以去除材料中的水分避免对后续试验步骤造成影响。将所称 PLA 颗粒与 Pebax 颗粒分组混合放置，其中 Pebax 含量分别为：1 wt%、2 wt%、3 wt%，多余材料留存备用。使用 PP 对密炼机进行清理后，将混合均匀的材料颗粒放入密炼机，在 190 °C 的条件下混合 10 min 以达到充分共混。

2.1.2 双层片材制备

将共混材料取出后，按组分别放入覆盖有聚酰亚胺 (PI) 膜的 1 mm 厚度的不锈钢模具中，随后放入设定在 190 °C 的平板硫化机进行 10 min 热压成型。以同样的步骤热压 1 mm 厚的纯 PLA 片材后，将不同 Pebax 含量的 3 组共混片材分别与纯 PLA 片材组合，按组分别放入覆盖有 PI 膜的 2 mm 厚度的不锈钢模具中，随后放入设定在 100 °C 的平板硫化机进行 10 min 热压成型，得到未完全融合的双层共混片材。

2.1.3 双层片材发泡处理

本研究所有发泡实验均在高压反应釜（内部容积约 20 mL）中完成。发泡温度通过 AI-716 数字温控仪精确调控，系统压力则借助 MODEL 500D 高精度注射泵实时维持。发泡具体操作如下，首先将双层共混片材置入反应釜腔体，随后以 CO₂ 反复充压排气，循环操作 3 次以充分置换釜内残余空气，降低其对发泡过程的干扰。随后，在 scCO₂ 环境中对样品进行饱和处理，压力固定为 20 MPa，温度分别设为 70、80 和 90 °C，饱和时间为 1 h。饱和完成后，迅速减压（泄压时间 ≤ 1 s），并迅速将样品转移至冰水浴中骤冷，以有效固定泡孔形态。最终，沿双层发泡材料界面剥离，即可分别获得纯 PLA 发泡片材与 PLA/Pebax 共混发泡片材两类独立样品。样品制备流程如图 2 所示。

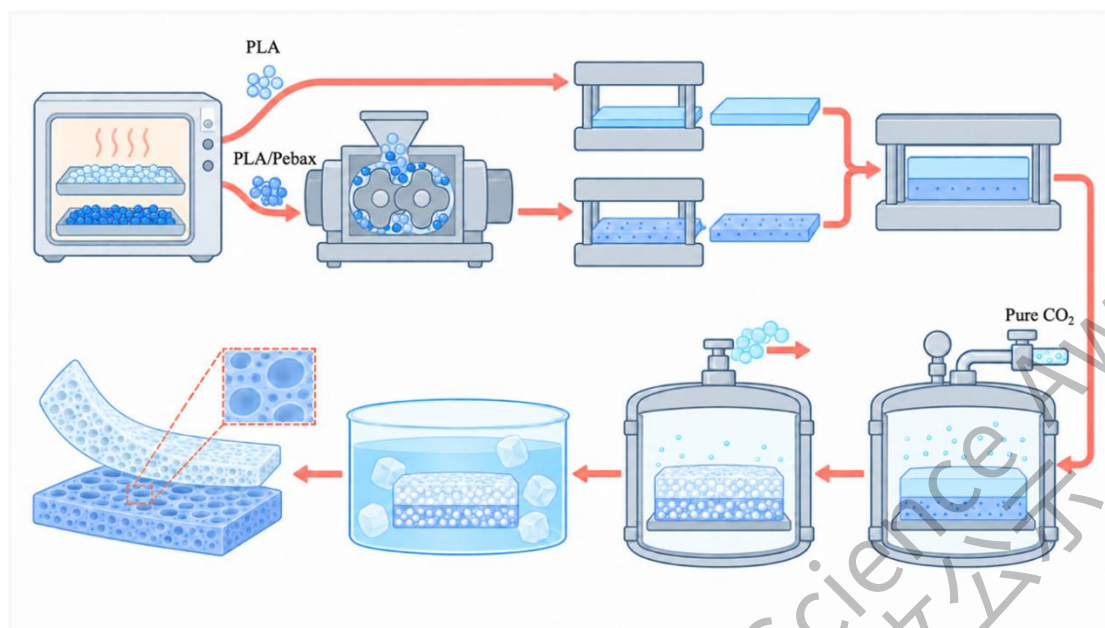


图 2 双层片材制备与发泡流程示意图

Figure 2. Schematic illustration of bilayer sheet preparation and foaming

2.2 性能表征

2.2.1 发泡材料的密度及膨胀倍率

采用排水法测定试样体积，结合称量所得质量计算试样密度，并根据公式 1-1 计算得到膨胀倍率：

$$\phi = \frac{\rho_{\text{polymer}}}{\rho_{\text{foam}}} \quad 1-1$$

（ ρ_{polymer} 为聚合物未发泡前的密度， ρ_{foam} 为发泡样品的密度）

2.2.2 泡孔形态表征

PLA 与 Pebax 共混发泡片材的横截面和表面形貌采用扫描电子显微镜（SEM，EVO 18，德国蔡司）以 20 kV 加速电压进行观察（图 3）。观察前，样品在液氮中浸泡并进行冷冻断裂，随后进行喷铂处理。使用 ImageJ 软件测量发泡样品表面的平均泡孔尺寸和泡孔数量，并使用公式 1-2^[7]计算泡孔密度（ N_0 ）：

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad 1-2$$

其中， n 表示在 SEM 显微图中识别的泡孔数量， A 对应 SEM 图像的实际观察面积（ cm^2 ）， ρ_p 和 ρ_f 分别指未发泡样品和发泡样品的密度。

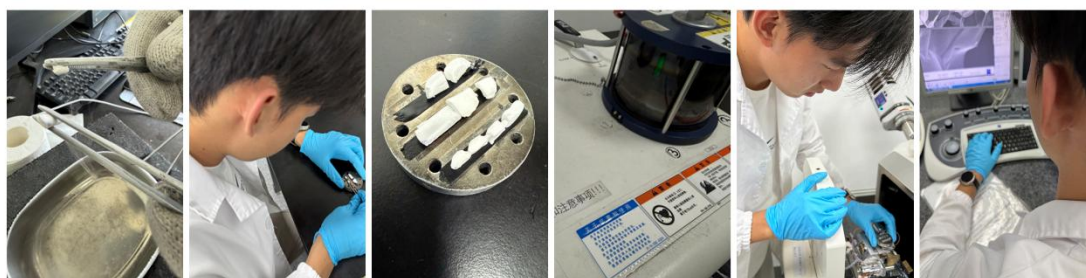


图 3 SEM 样品制备和拍摄过程图片

Figure 3. Images of SEM sample preparation and imaging process

另外，使用激光扫描共聚焦显微镜（LSCM，LSM 700，德国蔡司）（图 4）分析发泡样品的表面形貌、泡孔深度、表面算术平均高度（ S_a ）、表面均方根高度（ S_q ）、表面偏度（ S_{sk} ）和表面峰度（ S_{ku} ）^[12]。



图 4 使用激光扫描共聚焦显微镜测试样品照片

Figure 4. Test the sample photos using a laser scanning confocal microscope

2.2.3 热行为测试

通过差示扫描量热仪（DSC，DSC 3+，METTLER TOLEDO）测试聚合物基体的热行为。升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，降温速率为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，试样质量为 $4.0\sim 10.0\text{ mg}$ 。分别测量样品多次升温、降温、等温的热行为。

2.2.4 结晶形貌表征

采用偏光显微镜（POM，Axioscope 5，德国蔡司）观察等温结晶过程中 PLA/Pebax 共混材料的结晶形貌变化，使用加热台（HCS621G，美国 Instec 公司）控制温度。首先将试样在室温下溶解在二氯甲烷（ 0.2 g/ml ）中，磁搅拌保持 3 h 。再将约 40 mL 的溶液滴到载玻片上以获得用于 POM 观察的薄膜。为了研究 Pebax 对 PLA 等温结晶过程的影响，将样品以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并保持 5 min 以除去热历史。随后，样品以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降至等温温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.5 表面润湿性表征与评价

使用接触角测量仪（OCA 25，德国 DataPhysics Instruments 公司）测量分析 PLA 与 Pebax 共混发泡片材料表面的水接触角（CA）（图 5）。

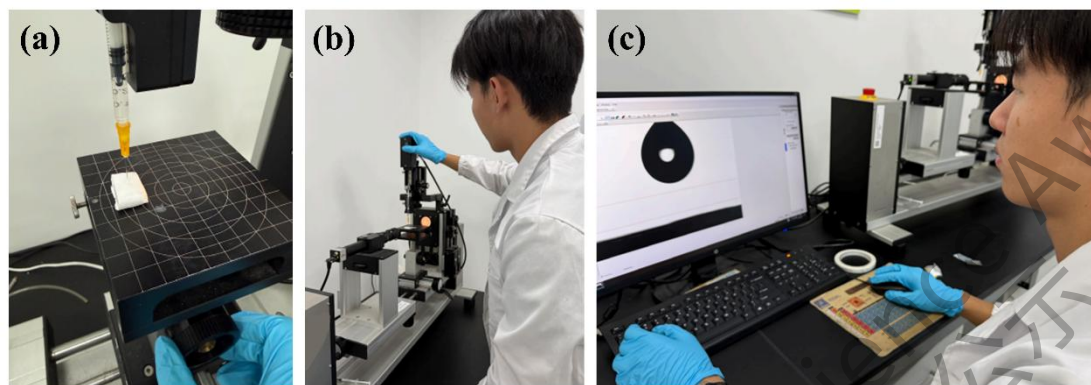


图 5 使用接触角测量仪测试样品接触角照片

Figure 5. Measure the contact angle of the sample using a contact angle measuring instrument and take photos of the results

第三章 实验结果讨论

3.1 Pebax 在 PLA 中分散形貌

为观察 PLA 与 Pebax 共混后 Pebax 在基体中的分散形貌，并考察其含量对共混体系相形态的影响，本研究采用扫描电子显微镜（SEM）对 Pebax 含量分别为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 的未发泡 PLA/Pebax 共混片材进行微观形貌观察。图 2 给出了三种样品在相同放大倍数下的 SEM 图像。由图 6 可见，Pebax 并未与 PLA 形成完全均一的单相体系，而是以颗粒状分散于 PLA 连续相中，形成典型的海岛结构。这表明 PLA 与 Pebax 之间的相容性较差，共混过程中 Pebax 难以在 PLA 基体中实现均匀分散，因此在体系固化后以独立分散相的形式存在于 PLA 基体之中。进一步比较不同 Pebax 含量的样品可以看出，随着 Pebax 含量由 1 wt% 增加至 2 wt% 和 3 wt%，共混体系中 Pebax 分散相的数量明显增多，分散颗粒在 PLA 基体中的分布密度逐渐提高，同时分散相尺寸呈下降趋势。当 Pebax 含量为 1 wt% 时，分散相数量相对较少，局部可见尺寸较大的 Pebax 颗粒；当 Pebax 含量增加至 2 wt% 时，Pebax 以更细小、更密集的颗粒形式分散于 PLA 基体中；当 Pebax 含量继续增加至 3 wt% 时，分散相数量进一步增加，颗粒尺寸进一步减小，整体呈现出更加密集的分散状态。上述结果表明，Pebax 含量对 PLA/Pebax 共混片材的相形态具有明显调控作用：Pebax 含量越高，其在 PLA 基体中的分散数量越多，分散相尺寸越小。

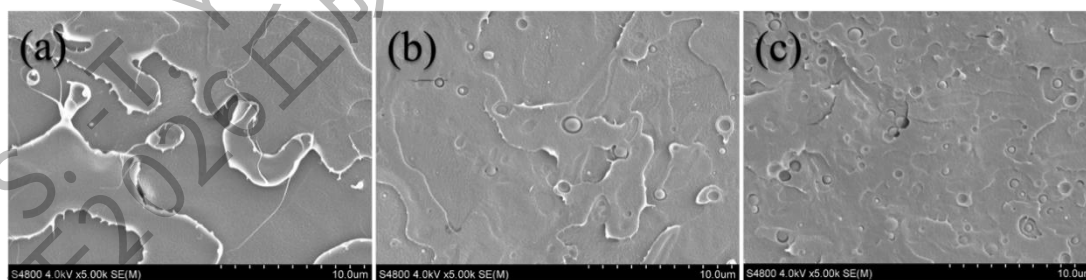


图 6 Pebax 在 PLA 基体中分散形貌 SEM 图像：（a）1 wt% Pebax；（b）2 wt% Pebax；（c）3 wt% Pebax

Figure 6. SEM images of Pebax dispersion morphology in PLA matrix: (a) 1 wt% Pebax; (b) 2 wt% Pebax; (c) 3 wt% Pebax

这种“数量增多、尺寸减小”的相形态变化具有两方面意义：一方面，Pebax 分散相数量增加和尺寸减小使 PLA/Pebax 之间的界面面积增大；另一方面，Pebax

分散相及 PLA/Pebax 界面可在后续超临界 CO₂发泡过程中作为异相成核位点,有利于促进泡孔成核并提高泡孔密度。因此,图 6 所示的分散形貌为后续分析 Pebax 含量对发泡泡孔结构及表面微孔疏水性能的影响提供了微观结构基础。

3.2 Pebax 的添加对 PLA 结晶行为的影响

本研究使用 DSC 对 Pebax 的添加对于 PLA 结晶行为的影响进行比较分析。如图 7 所示,添加不同比例 Pebax 的共混样品与纯 PLA 样品表现出不同的结晶时间。其中,纯 PLA 样品的结晶时间最长,在本研究观测时间范围内未发现明显的结晶峰;而添加 Pebax 后,样品的结晶时间明显缩短。Pebax 含量为 1 wt%、2 wt%和 3 wt%时,样品的结晶时间分别为 26.5 min、12.1 min 和 11.7 min。与 1 wt% 样品相比,2 wt%和 3 wt%样品的结晶时间分别缩短 14.4 min 和 14.8 min,降幅分别为 54.3%和 55.8%。其中,2 wt%和 3 wt%样品的结晶时间较为接近,Pebax 含量由 2 wt%增加至 3 wt%时,结晶时间仅进一步缩短 0.4 min,降幅约为 3.3%。上述结果表明,Pebax 的加入能够促进 PLA 结晶,这与其发挥成核剂作用、为 PLA 提供异相成核位点有关^[7]。当 Pebax 含量达到 2 wt%时,其对异相成核的促进作用可能已较为充分,继续增加含量带来的额外促进作用有限,因此 3 wt%样品的结晶时间未进一步大幅缩短。

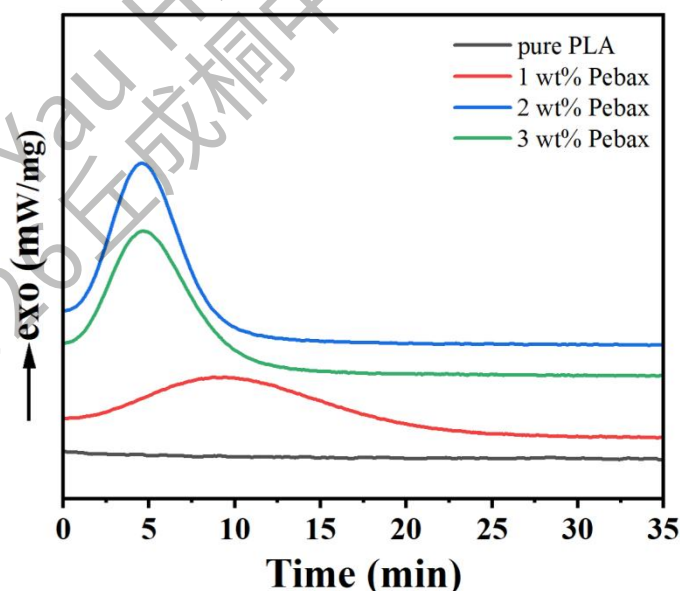


图 7 纯 PLA 及不同 Pebax 含量 PLA/Pebax 共混样品在 100 °C 下的等温结晶 DSC 曲线

Figure 7. DSC curves of pure PLA and PLA/Pebax blends with different Pebax contents during isothermal crystallization at 100 °C

为进一步研究 Pebax 添加对 PLA 结晶形貌的影响, 本研究采用 POM 对纯 PLA 样品和 2 wt% Pebax 含量的共混样品在 100 °C 下的等温结晶过程进行观察。如图 8 所示, 随着等温结晶时间由 20 min 延长至 60 min, 两组样品中的球晶均逐渐生长, 结晶区域不断扩大。相比纯 PLA 样品, 添加 2 wt% Pebax 的共混样品在相同结晶时间下表现出更多的球晶和更大的结晶区域, 说明 Pebax 的加入有利于 PLA 球晶的形成并促进整体结晶过程, 这一发现与 DSC 图像结论一致。综上所述, Pebax 的添加能够提高 PLA 的结晶能力。

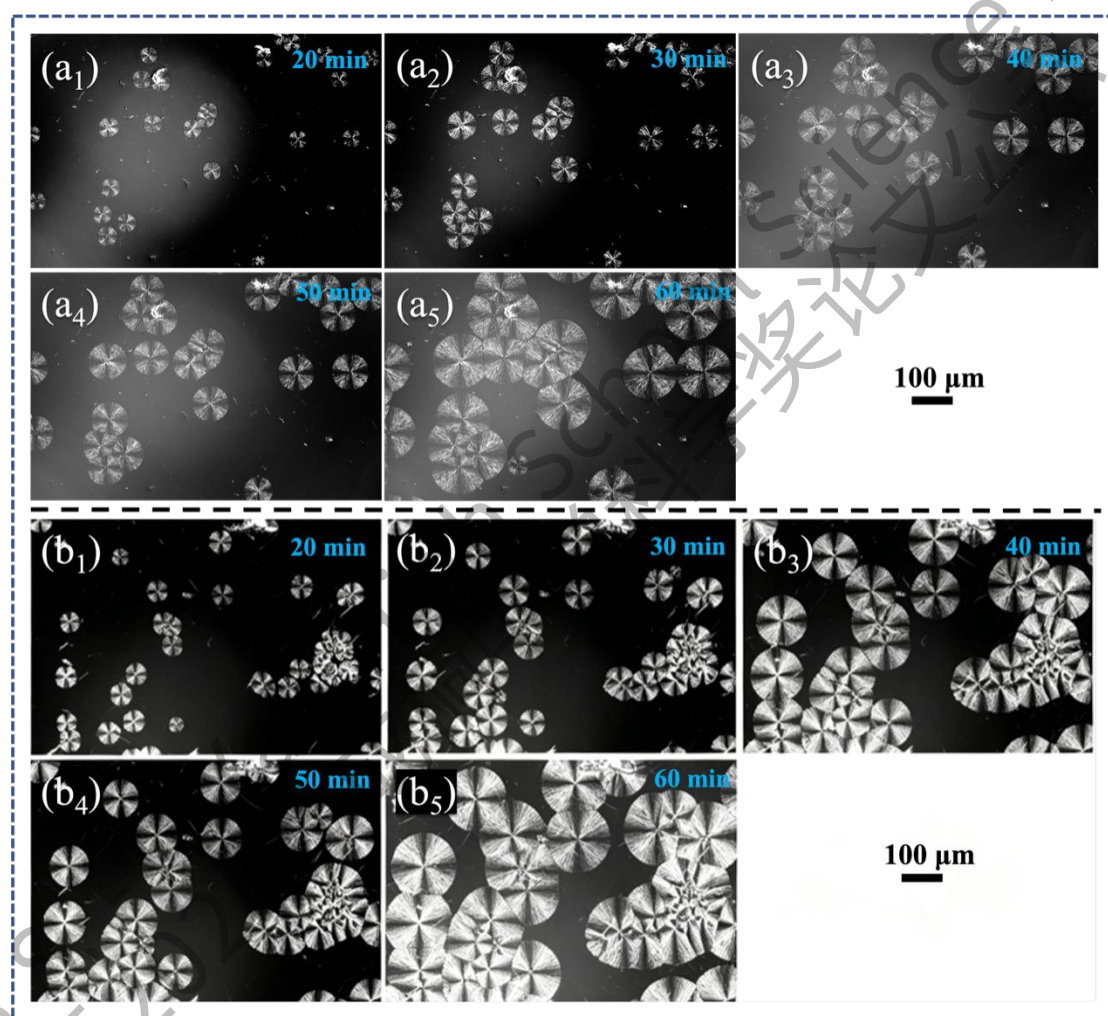


图 8 纯 PLA 和 PLA/Pebax (2 wt%) 共混体系等温结晶过程的 POM 图像: (a) 纯 PLA; (b) PLA/2 wt% Pebax

Figure 8. POM images showing the isothermal crystallization process of neat PLA and PLA/Pebax (2 wt%) blend: (a) neat PLA; (b) PLA/Pebax (2 wt%)

3.3 PLA 与 Pebax 共混片材泡孔结构

为观察 PLA 与 Pebax 共混片材发泡后的表面泡孔结构,本研究采用 SEM 对纯 PLA 及三种不同 Pebax 含量的共混发泡片材进行观察。各组样品的发泡压力均为 20 MPa,发泡温度为 80 °C。其中,共混样品采用前述双层片材结构,由纯 PLA 片材与 PLA/Pebax 共混片材热压贴合形成,两层之间保留未完全融合的界面。发泡后沿界面剥离,对共混片材暴露出的表面进行形貌观察。如图 9 所示,PLA 表面只有零星的孔,大部分都是相对光滑致密的皮层;而在 Pebax 含量为 1 wt% 的样品中, Pebax 分散相及 PLA 与 Pebax 的界面可提供异相成核位点,有助于增加泡孔数量[4],表面形成明显的蜂窝状多孔结构;当 Pebax 含量为 2 wt% 时,表面泡孔结构更为明显,泡孔深度显著增加;而在 Pebax 含量为 3 wt% 的样品中,表面泡孔尺寸明显减小,这是因为 Pebax 可促进 PLA 结晶(如图 7 及图 8 的研究结果表明),提高基体强度,从而限制泡孔生长[7]。

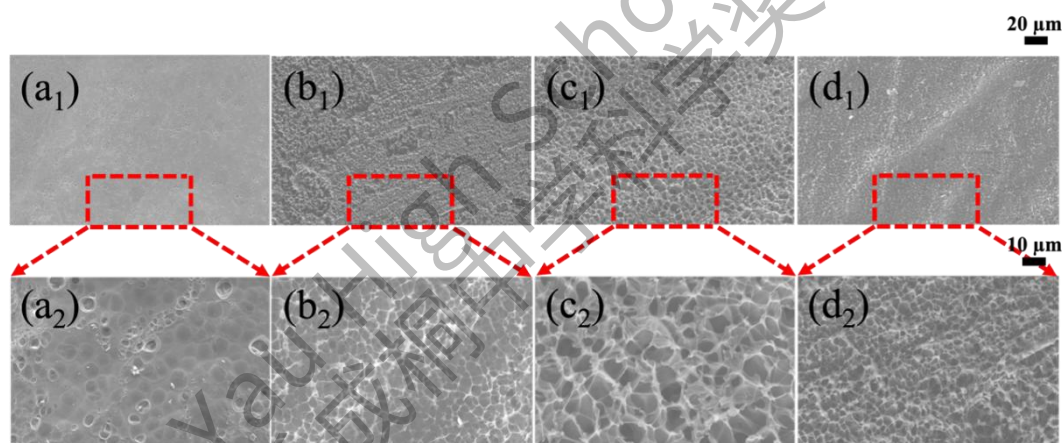


图 9 Pebax 与 PLA 共混片材发泡后 SEM 图像: (a) 纯 PLA; (b) PLA/1 wt% Pebax; (c) PLA/2 wt% Pebax; (d) PLA/3 wt% Pebax

Figure 9. SEM images of foamed PLA/Pebax blend sheets with different Pebax contents: (a) neat PLA; (b) PLA/1 wt% Pebax; (c) PLA/ 2 wt% Pebax; (d) PLA/3 wt% Pebax

如图 10 所示,添加不同含量的 Pebax 对 PLA/Pebax 复合发泡片材的泡孔尺寸(平均泡孔直径)、膨胀倍率和泡孔密度产生了明显影响。其中, Pebax 含量为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 时,样品的泡孔密度分别为 1.15×10^5 、 1.98×10^5 和 2.76×10^5 cells/cm³,随 Pebax 含量增加而升高。纯 PLA 材料表面零星泡孔的尺寸为 7.2 μm,膨胀倍率为 15.1。加入 1 wt% Pebax 后,分散相 Pebax 以及 PLA 与 Pebax

的界面促进异相成核，泡孔数量显著增加。其平均泡孔尺寸为 $5.7\ \mu\text{m}$ ，且由于整体泡孔数量增加，膨胀倍率得以从 15.1 提升至 22.8。

当 Pebax 含量为 2 wt% 时，共混体系中的异相成核位点较多，同时 Pebax 对 PLA 结晶行为的促进作用进一步增强，使基体强度得到提高。相比 1 wt% 样品，基体强度的提升有助于提高气体在泡孔中的有效保留与利用，使泡孔在生长过程中能够更加稳定地保持其结构。因此，泡孔得以更加充分地生长，平均泡孔尺寸增加至 $11.5\ \mu\text{m}$ ，膨胀倍率也达到最高的 27.5，表明此时泡孔成核、生长与稳定之间形成了较为有利的平衡。

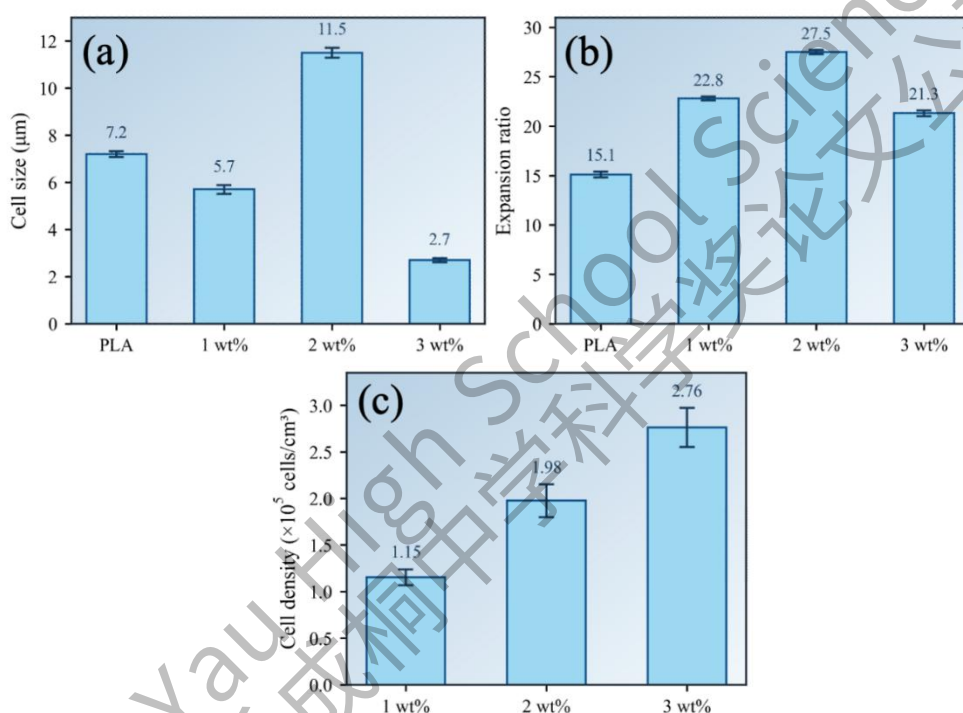


图 10 纯 PLA 及不同 Pebax 含量的 PLA 与 Pebax 共混片材发泡后的泡孔尺寸、膨胀倍率和泡孔密度：(a) 泡孔尺寸；(b) 膨胀倍率；(c) 泡孔密度（仅 PLA/Pebax 共混片材）

Figure 10. Cell size, expansion ratio, and cell density of foamed neat PLA and PLA/Pebax blend sheets with different Pebax contents: (a) cell size; (b) expansion ratio; (c) cell density (PLA/Pebax blend sheets only)

而当 Pebax 含量为 3 wt% 时，更多 Pebax 分散相及 PLA 与 Pebax 界面可进一步增加异相成核位点，使泡孔成核数量继续增加。在有限 CO_2 条件下，大量泡孔之间对于气体的竞争进一步增强，使单个泡孔能够获取的气体减少；与此同时，Pebax 促进结晶所形成的基体约束作用仍会限制泡孔生长。此时，成核数量增加

及基体对泡孔生长的限制作用共同占据主导[4,7], 使平均泡孔尺寸显著下降至 $2.7\ \mu\text{m}$, 膨胀倍率也降低至 21.3。

由于在添加有 2 wt% Pebax 的样品中, 泡孔深度和尺寸最大, 本研究采用 2 wt% Pebax 样品, 在 20 MPa 发泡压力下, 采用 SEM 对不同发泡温度发泡后的片材进行观察。如图 11 所示, 当发泡温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品表面泡孔深度和尺寸相对较小; 当发泡温度由 $70\ ^\circ\text{C}$ 上升为 $80\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品表面泡孔的尺寸与深度显著增加, 这是因为基体强度下降从而促使泡孔生长; 而当发泡温度继续上升至 $90\ ^\circ\text{C}$ 时, 分子链运动能力进一步增强, 基体进一步软化, 泡孔壁维持稳定形态的能力下降, 同时较高温度加快 CO_2 的扩散与逸出, 使表面泡孔难以充分生长并保持稳定, 导致样品表面泡孔的深度和尺寸明显下降[7,13]。三种不同发泡温度下, 样品截面泡孔结构无明显差异。综上所述, 当发泡温度为 $80\ ^\circ\text{C}$ 时, 样品表面泡孔的深度和尺寸达到最大。

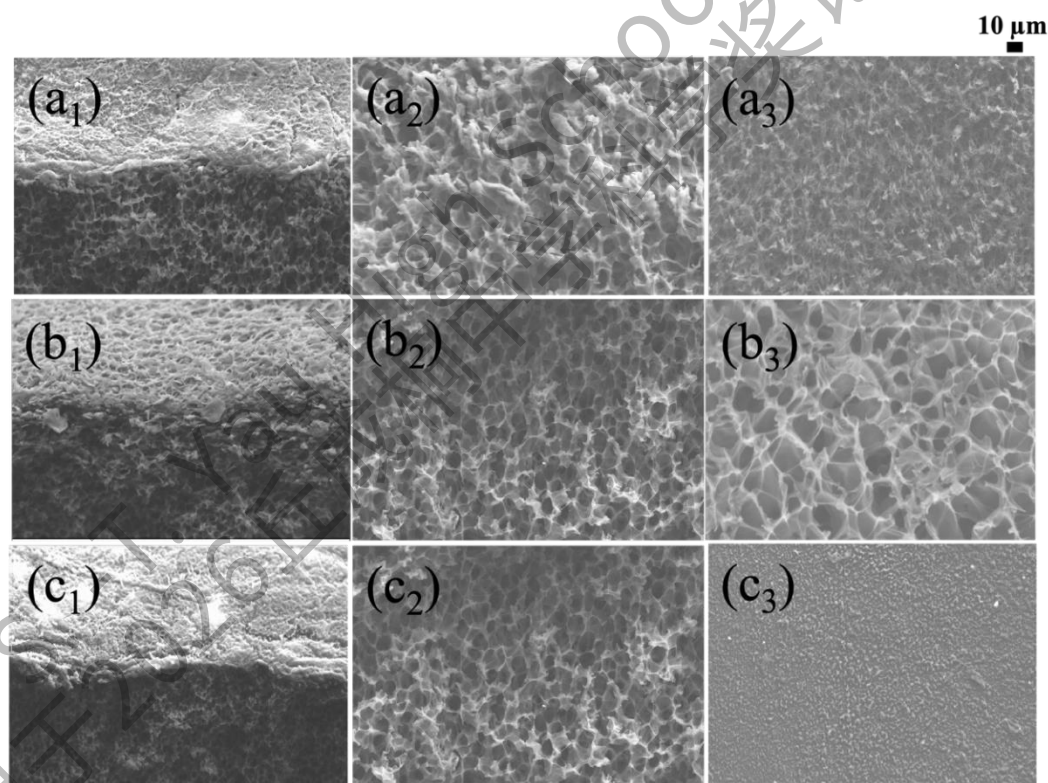


图 11 Pebax 与 PLA 共混片材发泡后 SEM 图像: (a) $70\ ^\circ\text{C}$; (b) $80\ ^\circ\text{C}$; (c) $90\ ^\circ\text{C}$ (注: 下标 2 和 3 分别对应样品截面和表面的 SEM 图像)

Figure 11. SEM images of foamed PLA/Pebax blend sheets at different foaming temperatures: (a) $70\ ^\circ\text{C}$; (b) $80\ ^\circ\text{C}$; (c) $90\ ^\circ\text{C}$ (Note: Subscripts 2 and 3 correspond to the cross-sectional and surface SEM images of the samples, respectively.)

图 12 展示了在恒定压力 20 MPa 条件下，2 wt% Pebax 含量的 PLA 与 Pebax 共混片材分别在 70 °C、80 °C 和 90 °C 的发泡温度发泡后的三维表面形貌（LSCM 图像）。材料表面形貌随发泡温度升高呈现较为明显的变化。如图 12（a1-a3）所示，在 70 °C 发泡温度时，样品表面相对平整；当发泡温度升高至 80 °C 时，图上呈现出许多明显的密集突起尖峰，表面起伏明显增强；当温度进一步升高至 90 °C 时，尖峰仍然存在，但数量不及发泡温度为 80 °C 的样品，整体起伏程度较 80 °C 有所降低。

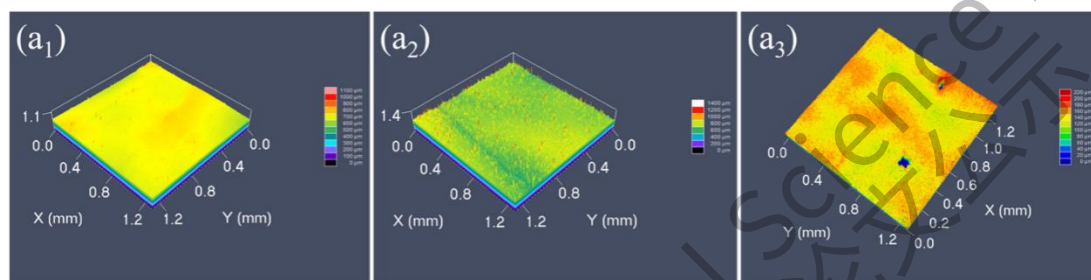


图 12 Pebax 与 PLA 共混片材发泡后 LSCM 图像: (a₁) 70 °C; (a₂) 80 °C; (a₃) 90 °C
Figure 12. LSCM images of foamed PLA/Pebax blend sheets at different foaming temperatures: (a₁) 70 °C; (a₂) 80 °C; (a₃) 90 °C

为定量表征上述表面形貌差异，本研究进一步分析了算术平均高度（Sa）、偏度（Ssk）和峰度（Sku）。三个参数均基于测量区域内各点相对平均面的高度偏差计算。其中，Sa 为高度偏差绝对值的平均值，用于反映表面的整体起伏幅度；Ssk 为高度偏差三次方的平均值与均方根高度（Sq）三次方的比值，用于反映高度分布的偏斜方向和程度；Sku 为高度偏差四次方的平均值与 Sq 四次方的比值，用于反映高度分布中极端峰谷的相对突出程度[12]。

如图 13a 所示，随着发泡温度由 70 °C 上升到 80 °C，Sa 由 16.6 μm 上升至 45.4 μm，表明样品表面粗糙度明显增高；而当发泡温度进一步上升至 90 °C 时，Sa 下降至 12.7 μm，说明样品粗糙度随温度进一步上升而下降。因此，在 80 °C 时，2 wt% Pebax 含量的 PLA 与 Pebax 样品粗糙度达到最大值。

如图 13b 所示，70 °C、80 °C 和 90 °C 下样品的 Ssk 分别为 -2.6、0.2 和 -0.1。其中，70 °C 时 Ssk 明显小于 0，表明样品表面高度分布明显偏向凹陷侧；而 80 °C 和 90 °C 时，Ssk 均接近 0，表明样品高度分布基本对称，但 80 °C 时略微偏向峰（凸起）方向，而 90 °C 时略微偏向谷（凹陷）方向。

图 13c 显示了不同发泡温度下样品的 Sku 变化。70 °C、80 °C 和 90 °C 下的 Sku 分别为 53.3、14.3 和 3.6。其中，70 °C 样品的 Sku 值显著高于高斯分布参考值 3，表明其表面高度分布具有较强的峰度，存在少量极端高度特征。结合其 Ssk 值为负 (-2.6)，这些极端特征主要表现为较深的谷或局部凹陷。80 °C 样品的 Sku 值降低至 14.3，但仍然明显高于 3，说明其表面存在较为突出的局部极端高度特征；同时其 Ssk 值接近 0，表明整体高度分布较为对称。当温度进一步升高至 90 °C 时， Sku 降低至 3.6，接近 3，且 Ssk 接近 0，说明样品表面高度分布趋于均匀和对称，极端峰谷特征明显减弱。

综合 SEM 和 LSCM 的形貌观察及 Sa 分析结果可知，在 70 °C 到 90 °C 的发泡温度区间内，80 °C 条件下制备的样品表面泡孔的深度和尺寸最大，表面起伏最为明显， Sa 达到 45.4 μm ，整体表面粗糙度最高。

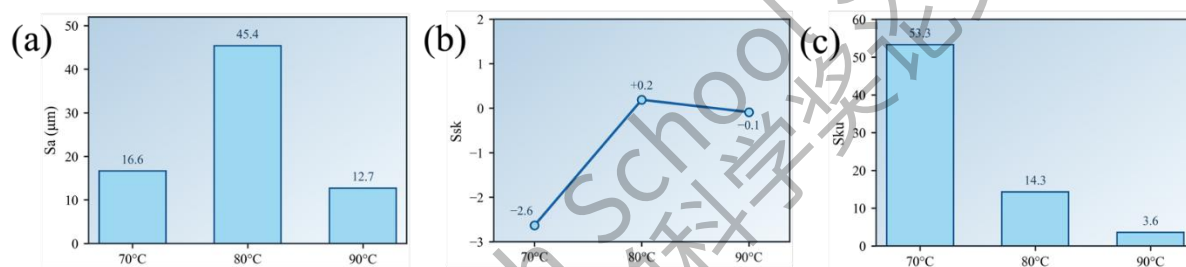


图 13 Pebax 与 PLA 共混片材发泡后表面粗糙度参数：(a) 表面算术平均高度 (Sa)；(b) 表面偏度 (Ssk)；(c) 表面峰度 (Sku)

Figure 13. Surface roughness parameters of foamed PLA/Pebax blend sheets: (a) surface arithmetical mean height (Sa); (b) surface skewness (Ssk); (c) surface kurtosis (Sku)

3.4 PLA 与 Pebax 共混发泡片材湿润性测试

本研究对未发泡的纯 PLA 片材，以及在发泡压力为 20 MPa 条件下制备的纯 PLA 发泡片材、不同 Pebax 含量的共混片材分别进行水接触角测试。如图 14 所示，未发泡的纯 PLA 片材，及未采用双层结构发泡的纯 PLA 片材表面致密且无孔结构，其水接触角分别为 75.1° 和 78.7°，均小于 90°；而在加入 Pebax 进行共混并采用双层结构发泡后，Pebax 含量分别为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% 的共混片材的水接触角均显著提高（均大于 90°），分别为 112.5°、134.8° 和 121.3°。其中，在添加有 2 wt% Pebax 的共混样品展现了水接触角的最高值 134.8°。为进一步研究发泡温度对材料水接触角的影响，本研究对 2 wt% Pebax 含量的样品，在不同温度下发泡后分别进行水接触角测试。如图 14 (c1-c3) 所示，分别在 70 °C、80 °C

和 90 °C 进行发泡后，其水接触角分别为 117.7°、134.8°和 126.1°，其中在 80 °C 下发泡的共混片材达到水接触角最高值。综上所述，在 20 MPa、80 °C 的制备条件下，引入 2 wt% Pebax 至 PLA 中并采用双层结构进行发泡后，其水接触角达到最高值为 134.8°。

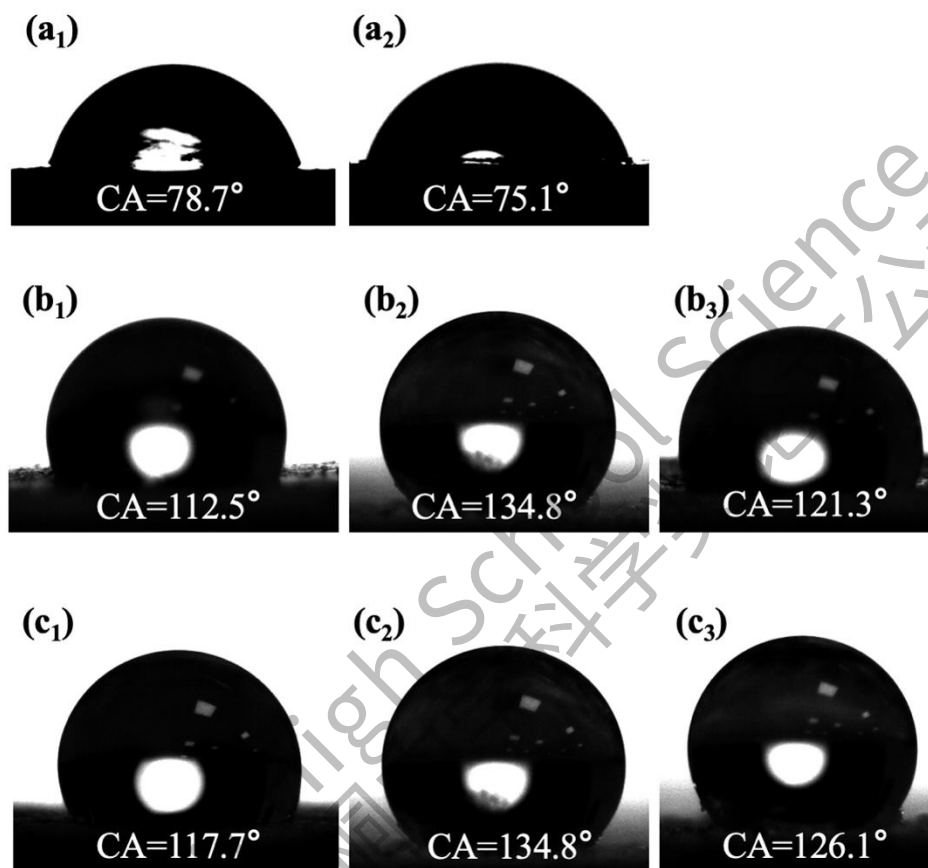


图 14 发泡与未发泡纯 PLA 及不同 Pebax 含量和发泡温度下 PLA/Pebax 共混片材的水接触角测试图像：(a₁) 发泡纯 PLA (80 °C)；(a₂) 未发泡纯 PLA；(b₁–b₃) Pebax 含量分别为 1 wt%、2 wt% 和 3 wt% (80 °C)；(c₁–c₃) 发泡温度分别为 70 °C、80 °C 和 90 °C

Fig. 14. Water contact-angle measurements of foamed and unfoamed neat PLA and foamed PLA/Pebax blend sheets with different Pebax contents and foaming temperatures: (a₁) foamed neat PLA (80 °C); (a₂) unfoamed neat PLA; (b₁–b₃) foamed PLA/Pebax blend sheets containing 1, 2, and 3 wt% Pebax, respectively (80 °C); (c₁–c₃) PLA/Pebax blend sheets foamed at 70, 80, and 90 °C, respectively.

样品疏水性的提高与通过发泡构建的表面微孔结构有关。如图 15 (a) 所示，孔洞中滞留的空气可使水滴主要与孔壁顶部接触，减小水滴与固体表面的实际接触面积，从而提高水接触角^[5]。

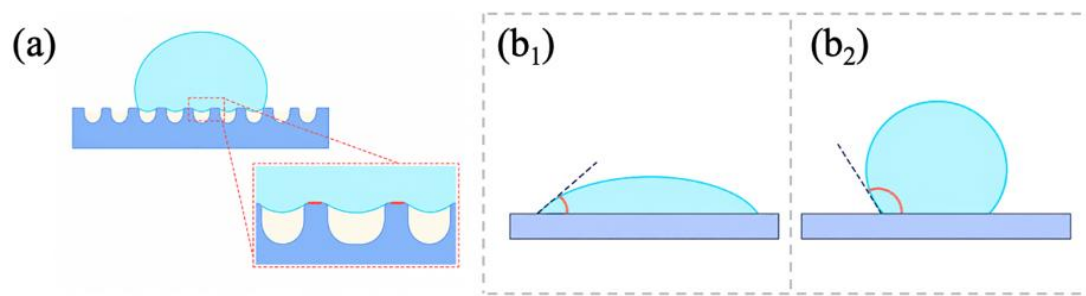


图 15 表面微孔结构疏水机理及水接触角示意图：（a）微孔结构疏水机理；（b₁）亲水性（水接触角小于 90°）；（b₂）疏水性（水接触角大于 90°）

Figure 15. Schematics of hydrophobicity enhancement by surface micropores and water contact angles (CA): (a) mechanism of hydrophobicity enhancement by surface micropores; (b₁) hydrophilic state (CA < 90°); (b₂) hydrophobic state (CA > 90°)

第四章 结论

本研究针对传统竞速泳衣材料难降解、表面疏水改性易因涂层脱落而失效等问题，以可降解 PLA 为基体，引 Pebax 进行共混改性，并结合 scCO_2 发泡与“双层片材发泡”策略，制备了具有表面微孔结构的 PLA 基疏水材料。主要结论如下：

(1) Pebax 在 PLA 基体中以颗粒状分散，形成典型海岛结构。随着 Pebax 含量由 1 wt% 增加至 3 wt%，分散相数量明显增多，分散尺寸逐渐减小，PLA/Pebax 界面面积增大，可为后续发泡提供更多异相成核位点。同时，Pebax 能够促进 PLA 结晶：在 100 °C 等温结晶条件下，纯 PLA 在观测时间内未出现明显结晶峰，而 Pebax 含量为 1、2、3 wt% 的样品结晶时间分别缩短至 26.5、12.1 和 11.7 min，表明 Pebax 发挥了成核剂作用；当含量达到 2 wt% 时，其对 PLA 结晶的促进作用已较为充分。

(2) 双层片材发泡策略有效缓解了传统发泡过程中材料表面易形成致密无孔皮层的问题。在发泡压力 20 MPa、发泡温度 80 °C 条件下，Pebax 含量对表面泡孔结构影响显著：纯 PLA 表面仅出现零星泡孔，而共混样品表面形成明显微孔结构；当 Pebax 含量为 2 wt% 时，泡孔尺寸和深度最大，平均泡孔尺寸为 11.5 μm ，膨胀倍率达到 27.5；当 Pebax 含量增至 3 wt% 时，异相成核位点进一步增多，但受有限 CO_2 竞争和 Pebax 促进结晶导致的基体约束增强影响，泡孔生长受到限制，平均泡孔尺寸降至 2.7 μm 。泡孔密度则随 Pebax 含量增加而升高，1、2、3 wt% 样品分别为 1.15×10^5 、 1.98×10^5 和 2.76×10^5 cells/cm³。

(3) 发泡温度同样显著影响表面微孔形貌。对 2 wt% Pebax 共混样品而言，70 °C 下发泡时表面泡孔深度和尺寸较小；80 °C 时泡孔生长充分，表面起伏最明显，表面算术平均高度 S_a 达到 45.4 μm ；90 °C 时基体进一步软化， CO_2 扩散逸出加快，泡孔稳定性下降，表面粗糙度降低至 S_a 为 12.7 μm 。三种温度下样品截面泡孔结构无明显差异，说明发泡温度主要调控材料表面微孔形貌。

(4) 表面微孔结构显著提升了材料的疏水性能。未发泡纯 PLA 片材及未采用双层结构发泡的纯 PLA 片材水接触角分别为 75.1° 和 78.7°，均小于 90°；而采用双层片材发泡后，Pebax 含量为 1、2、3 wt% 的共混样品水接触角分别达到 112.5°、134.8° 和 121.3°，均表现出疏水性。对于 2 wt% Pebax 样品，70、80、90 °C 下发泡后的水接触角分别为 117.7°、134.8° 和 126.1°。其中，在 20 MPa、80 °C、Pebax

含量 2 wt%条件下，材料水接触角达到最高值 134.8°，明显高于未发泡纯 PLA 的 75.1°。其疏水提升机制主要基于 Cassie-Baxter 理论：表面微孔中截留的空气减小了水滴与固体表面的实际接触面积，从而提高了水接触角。

综上所述，本研究以可降解 PLA 为基体，引入 Pebax 进行共混改性，并采用超临界 CO₂发泡与双层片材发泡策略，制备了具有表面微孔结构的 PLA 基疏水材料。Pebax 在 PLA 中形成分散相，可促进 PLA 结晶并提供异相成核位点；双层片材结构有助于缓解发泡过程中表面致密皮层的形成，促进表面微孔结构生成。Pebax 含量和发泡温度共同影响表面微孔形貌及疏水性能。在 Pebax 含量 2 wt%、发泡压力 20 MPa、发泡温度 80 °C条件下，材料表面形成较明显的微孔结构，水接触角最高达到 134.8°，明显高于未发泡纯 PLA 的 75.1°，实现了由亲水向疏水的转变。该疏水性主要源于表面微孔中截留的空气减小了水滴与固体表面的实际接触面积。研究表明，以 PLA 为基体、CO₂为绿色发泡剂，通过双层片材发泡构建本体表面微孔结构，可在避免外加涂层脱落问题的同时提升材料疏水性，为绿色、持久疏水型竞速泳衣材料的开发提供了新思路。

参考文献

- [1] Liu Z, Zhao K, Ma J, et al. One-step fabrication of superhydrophobic fabrics with stable mechanical performance in harsh conditions[J]. *Nature Communications*, 2026, 17(1): 4264. <https://doi.org/10.1038/s41467-026-70857-7>
- [2] Abou-Taleb M, El-Newashy R F. Preparation of superhydrophobic polyester fabric for swimsuits using amino silicon micro-emulsion[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 39: 102188. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102188>
- [3] Potočić Matković V M, Salopek Čubrić I, Krstović K. The Impact of Chlorinated Water and Sun Exposure on the Durability and Performance of Swimwear Materials[J]. *Polymers*, 2024, 16(21): 3050. <https://doi.org/10.3390/polym16213050>
- [4] Cao Y, Li X, Wu B, et al. Superhydrophobic and self-cleaning PLA/TPU foams via interfacial design and supercritical CO₂ foaming[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2026, 521: 133090. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.133090>
- [5] Cassie A B D, Baxter S. Wettability of porous surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546–551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
- [6] National Institute of Standards and Technology. Carbon dioxide: Phase change data. NIST Chemistry WebBook, SRD 69[DB/OL]. [2026-09-12]. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Mask=4>
- [7] Liu W, Wu X, Chen X, et al. Flexibly Controlling the Polycrystallinity and Improving the Foaming Behavior of Polylactic Acid via Three Strategies[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(7): 6248–6260. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06777>
- [8] Upton B, James A. Improving the sustainability and durability of performance swimwear through consumer knowledge and usage habits[C]//*Proceedings of the 6th Product Lifetimes and the Environment Conference (PLATE2025)*. Aalborg, 2025: 1–8. <https://doi.org/10.54337/plate2025-10279>
- [9] Melitou D, Gerassimidou S, Averopoulou A, et al. Correlation of Two Biodegradability Indices of PLA-Based Polymers under Thermophilic Aerobic

- Laboratory Conditions[J]. Sustainability, 2023, 15(14): 11411.
<https://doi.org/10.3390/su151411411>
- [10] Cui J, Chen Z, Lin Y. Accelerated hydrolytic degradation of poly(l-lactide) by blending with poly(ether-block-amide)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278(Pt 4): 135053.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135053>
- [11] Arkema. Chemical Resistance: Pebax thermoplastic elastomers[EB/OL]. 2023[2026-09-13].
https://hpp.arkema.com/files/live/sites/shared_arkema/files/downloads/HPP/product-brochures/Pebax/2025-07-Pebax-Chemical-Resistance-chart.pdf
- [12] International Organization for Standardization. ISO 25178-2:2021 Geometrical product specifications (GPS)—Surface texture: Areal—Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters[S]. Geneva: ISO, 2021.
<https://www.iso.org/standard/74591.html>
- [13] Brütting C, Klotz S, Ruckdäschel H. Evaluation of critical process parameter on the production of sustainable bead foams based on polylactic acid[J]. Journal of Cellular Plastics, 2025, 61(1): 21–35.
<https://doi.org/10.1177/0021955X241281672>

致 谢

作者本人为学生游泳运动员，对于竞速泳衣及其能够提升运动员表现的材料很感兴趣。由于顶级运动员所穿戴的竞速泳衣使用寿命极短，运动员需要频繁更换其泳衣，这一行为不仅易产生经济和资源的浪费，还易对环境造成危害。作者在了解到这一情况后，希望能够推动绿色环保的泳衣材料的制备。在了解到超

临界二氧化碳发泡技术，PLA 材料的可降解性和有关 PLA 基疏水材料的文献后，与高中本校（北京市二十一世纪学校）的化学老师—啜玉涛老师沟通后开启了本项目的研究并接受啜老师的研究指导。啜老师在项目期间主要协助作者进行了理论指导、论文写作的语言修改与优化和部分数据的讨论分析。由于作者在开展本项目研究之前，高分子化学及发泡技术相关的实验室操作经验并不丰富，董晨老师在实验准备阶段讲解了部分实验仪器的操作方式及规范，在实验过程中协助协调仪器并给予指导。上述指导均为无偿指导。在研究过程中，作者曾遇到超临界二氧化碳发泡工艺参数难以稳定控制、样品泡孔均匀性不理想等困难，通过查阅相关文献、在啜老师和董老师指导下开展预实验，并反复优化，相关问题逐步得到解决。

由于本研究除作者一人外，并无其他共著作者，数据获取、数据分析和撰写论文等方面均在啜老师指导下，由作者一人独立完成。在论文写作过程中，作者使用了 ChatGPT (OpenAI, the United States) 的 Astra 6 模型进行了部分语句语言的润色、部分语句科学严谨性的提升、示意图绘制、论文配图编号修改和统一文献引用格式的工作。具体操作方法为：在目标段落写作完成后，与 ChatGPT 讨论语言提升的方法；完成实验方法部分的写作后，输入进 ChatGPT 使其生成样品制备的示意图并反复沟通使其迭代优化；在添加新配图后，使用 ChatGPT 快速修改下文配图的编号；在论文初稿完成后，统一文献的引用格式。受 OpenAI 5 小时限额影响及新模型词元消耗迅速的影响，AI 在本研究项目中的使用频率不高。