

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.022

苯基次磷酸盐改性PLA结晶行为与力学性能

宁丁怡¹, 王美珍¹, 郝新宇¹, 崔文举¹, 王志伟², 王波¹

(1. 太原科技大学化学工程与技术学院, 太原 030024; 2. 太原科技大学环境与资源学院, 太原 030024)

摘要:将苯基次磷酸钠(PPHNa)、苯基次磷酸锌(PPHZn)、苯基次磷酸铝(PPHAl)分别与聚乳酸(PLA)熔融共混,制备了各自添加量均为0.5%的PLA基共混物(分别记为PLA/PPHNa、PLA/PPHZn和PLA/PPHAl),并研究了其结晶行为和力学性能。结果表明,苯基次磷酸盐中的金属阳离子能与PLA分子链中的C=O基团发生相互作用。苯基次磷酸盐的加入能够提高PLA结晶度,缩短半结晶时间,从而加快整体结晶速率。其中,PPHZn表现出最显著的结晶促进效果,这归因于其诱导异相成核并与PLA基体形成更强的界面相互作用。同时,共混物的偏光显微镜观察结果直观地显示出苯基次磷酸盐的加入能够细化球晶尺寸,增大球晶密度。此外,苯基次磷酸盐的加入能够提高PLA的刚性,但PPHAl的加入使得共混物的缺口冲击强度下降约14%,这是由于PPHAl自身结构引起的交联效应所致。

关键词:聚乳酸;苯基次磷酸盐;结晶行为;力学性能;相互作用

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0194-07

Crystallization behavior and mechanical properties of PLA modified with phenylphosphinate

NING Dingyi¹, WANG Meizhen¹, HAO Xinyu¹, CUI Wenju¹, WANG Zhiwei², WANG Bo¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Environment and Resources, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Sodium phenylphosphinite (PPHNa), zinc phenylphosphinite (PPHZn), and aluminum phenylphosphinite (PPHAl) were individually melt-blended with polylactic acid (PLA). PLA-based blends containing 0.5 wt% of each additive (denoted as PLA/PPHNa, PLA/PPHZn, and PLA/PPHAl) were subsequently prepared, and their crystallization behavior as well as mechanical properties were systematically investigated. The results demonstrate that the metal cations in phenyl hypophosphites can interact with the carbonyl groups (C=O) along PLA molecular chains. The incorporation of these phenyl hypophosphites not only elevates the crystallinity of PLA but also shortens the half-crystallization time, thereby accelerating the overall crystallization rate. Among the three additives, PPHZn exhibits the most prominent nucleation-promoting effect, which is attributed to its ability to induce heterogeneous nucleation and form stronger interfacial interactions with PLA matrix. Meanwhile, polarized light microscopy observations of the blends visually confirm that the introduction of phenyl hypophosphites effectively refines the spherulite size and increases the spherulite density of PLA. Furthermore, the incorporation of phenyl hypophosphites contributes to the enhanced stiffness of PLA. However, the addition of PPHAl results in a reduction of approximately 14% in notched impact strength of the corresponding blend, which can be ascribed to the crosslinking effect induced by the intrinsic structural characteristics of PPHAl.

Keywords: polylactic acid; phenylphosphinate; crystallization behavior; mechanical property; interaction

传统石油基塑料凭借优异的性能和广泛的应用,长期以来被大规模生产与使用,然而由此带来的“白色污染”和石油资源消耗等问题日益严峻,开

发可再生的环境友好型替代材料迫在眉睫^[1-2]。聚乳酸(PLA)作为一种生物基可降解材料,在替代传统石油基塑料方面展现出巨大潜力^[3]。然而,PLA

基金项目: 太原市重点产业链关键技术攻关“揭榜挂帅”项目(2025TYJB15)

通信作者: 王波,工学博士,教授,硕士生导师,研究方向为聚合物功能化改性

收稿日期: 2026-02-03

引用格式: 宁丁怡,王美珍,郝新宇,等. 苯基次磷酸盐改性PLA结晶行为与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 194-200.

NING Dingyi, WANG Meizhen, HAO Xinyu, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of PLA modified with phenylphosphinate[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 194-200.

本身存在结晶速率缓慢、结晶度低从而导致其力学性能不佳等缺点,限制了其在工程塑料领域的进一步应用^[4-6]。

有机金属盐类成核剂凭借其可以高效诱导聚合物结晶的优势在聚合物改性领域受到广泛关注。目前,含有不同金属离子的双环[2,2,1]庚烷二羧酸钠(HPN-68L)^[7]、褐煤蜡酸钙(TMN-102)^[8]、双[2,2,-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸]羟基铝(NA-21)^[9]等典型有机金属盐类成核剂已实现产业化应用,在聚合物加工成型过程中展现出良好的结晶促进效果。有机锌盐(苯基磷酸锌,TMC-200)作为已经市场化的PLA高效成核剂已实现产业化应用^[10]。其主要通过异相成核作用及金属离子与PLA分子链上基团的相互作用带来优异的成核效果。Han等^[11]研究表明TMC-200的加入大大缩短了PLA的半结晶时间($t_{1/2}$),显著提高PLA的结晶速率与结晶度,但会一定程度弱化材料的力学性能。Wang等^[12]进一步指出,部分锌盐中的 Zn^{2+} 能够与PLA中的C=O基团发生相互作用,从而提升结晶性能。除有机锌盐外,其他有机金属盐也被证实有促进PLA结晶的潜力。Pasawat等^[13]考察了5-磺基间苯二甲酸二甲酯钠盐(SSIPA)对PLA结晶性能的影响。结果表明,SSIPA能够提高成核密度并显著缩短PLA的 $t_{1/2}$ 。Barczewski等^[14]考察了3,5-二甲氧羰基苯磺酸钾(LAK-301)对PLA结晶行为的影响。LAK-301的加入使得PLA的冷结晶峰消失,结晶度较PLA相比提升47.9%。Sebastian等^[15]使用NA-21改善PLA的性能。研究表明,NA-21可诱导PLLA/PDLA体系形成立构结晶并大幅缩短半结晶时间。

虽然现有研究已证实不同价态金属离子的有机金属盐对PLA结晶有促进作用,但针对不同金属离子在结晶过程中的作用机制仍缺乏系统的深入研究。因此,本研究选取 Na^+ 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 三种不同价态的金属阳离子苯基次磷酸盐作为成核剂与PLA熔融共混,旨在加快PLA结晶速率、提高结晶度,同时精准调控其力学性能以拓宽实际应用范围。研究系统探讨了金属离子类型对材料性能的调控机制,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征PLA苯基次磷酸盐共混物的结构变化,并通过差示扫描量热(DSC)仪、万能试验机、冲击试验机及偏光显微镜(POM),对共混物的结晶行为与力学性能展开了详细研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:FY-201,安徽丰原生物技术股份有限公司;

苯基次磷酸钠(PPHNa):工业级,武汉曙尔生物科技有限公司;

苯基次磷酸锌(PPHZn)、苯基次磷酸铝(PPHAl):工业级,湖北世腾化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微型双锥螺杆挤出机:WLG10A,上海新硕精密机械有限公司;

微型塑料注射成型机:WZS10D,上海新硕精密机械有限公司;

FTIR仪:iS10,美国Thermo Scientific公司;

DSC仪:Q1000,美国TA公司;

POM:OLYMPUS BX51,日本奥林巴斯公司;

万能材料试验机:TY-8000A,江苏天源试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:TY-4021,江苏天源试验设备有限公司;

高速混合机:SHR10L,张家港市佳诺机械有限公司;

智能数显电热板:DB-1A,天津市工兴电器厂。

1.3 PLA/PPHX共混体系的制备

将PLA在80℃下干燥12h,分别将质量分数为PLA基体0.5%的PPHNa、PPHZn与PPHAl三种成核剂,采用高速混合机与PLA进行充分混合。随后利用微型双锥螺杆挤出机进行熔融挤出,并通过注塑机制备标准力学性能测试样条。其中,挤出与注塑成型温度均设定为205℃,模具温度为38℃,螺杆转速为60 r/min,注塑保压时间为5s。将添加PPHNa、PPHZn、PPHAl的样品分别命名为PLA/PPHNa、PLA/PPHZn和PLA/PPHAl。

1.4 性能测试与结构表征

(1) DSC分析:在氮气保护下,对共混物进行热分析测试,其加热和冷却速率均为10℃/min,并且为消除热历史,样品首先需加热至210℃并保持5min。二次升温至210℃后,将样品以40℃/min快速降温至135℃,并在该温度下等温保持110min。分别记录一次降温曲线,二次升温熔融曲线和等温结晶曲线并计算共混物的结晶度 X_c 。 X_c 的计算公式见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为共混体系的熔融热焓, J/g; ΔH_c 为共混体系的冷结晶焓, J/g; ΔH_m^0 为PLA完全结晶时的熔融热焓(93.6 J/g)^[16]。

(2) FITR分析:采用FITR仪表征PLA/苯基次磷酸盐的化学结构变化。测扫描波数4 000~550 cm^{-1} ,扫描次数为16次。

(3) POM分析:通过POM观察PLA、PLA/PPHNa、PLA/PPHZn、PLA/PPHAl的结晶行为,并使用控温热台来控制温度。在210 $^{\circ}\text{C}$ 的智能数显电热板上,将置于载玻片与盖玻片之间的样品压制成厚度为微米级的透明薄膜,用POM观察时温度程序设置如下,先将样品以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至210 $^{\circ}\text{C}$ 并保持5 min消除样品自身热历史,然后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至135 $^{\circ}\text{C}$ 并在135 $^{\circ}\text{C}$ 下保持30 min。

(4)力学性能分析:按照GB/T 1040.1-2006、GB/T 9341-2008、GB/T 1043-2008标准分别对样品的拉伸性能、弯曲性能以及悬臂梁冲击性能进行测试,各组力学性能均以标准试样的测试结果取平均值,作为对应体系的最终力学性能数据。

2 结果与讨论

2.1 共混物的红外分析

PLA样品的FTIR谱图如图1所示。PLA的FTIR谱图中可见若干特征吸收峰:1 747 cm^{-1} 处为C=O伸缩振动峰,1 451、1 359 cm^{-1} 处为O—H伸缩振动峰,1 180 cm^{-1} 处则归属于C—O—C伸缩振动。加入苯基次磷酸盐后,PLA/PPHNa、PLA/PPHZn和PLA/PPHAl中C=O伸缩振动峰分别移至1 748、1 754、1 748 cm^{-1} ,O—H振动峰也有相应偏移,表明PPHNa、PPHZn与PPHAl均与PLA中的C=O可能发生了离子-偶极相互作用。PPHZn引起的C=O基

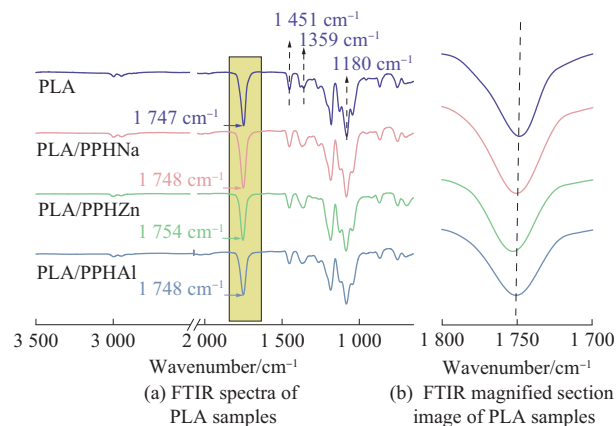


图1 PLA样品的FTIR谱图和FTIR局部放大图

Fig. 1 FTIR spectra and FTIR magnified section image of PLA samples

团蓝移最明显,这主要归因于 Zn^{2+} 具有较强的Lewis酸性和较高电荷密度,能与C=O氧原子发生显著的离子-偶极作用,导致振动强度变大^[17]。而 Na^+ 的电荷密度最低,其离子-偶极作用最弱,故蓝移程度最小。虽然 Al^{3+} 拥有较大的电荷密度,但由于 Al^{3+} 可与多个PLA链上的C=O可能同时发生离子-偶极作用,从而形成一定程度交联结构,限制了C=O键的振动自由度,从而削弱了频率,使得蓝移程度小于 Zn^{2+} 。

2.2 共混物的结晶行为分析

2.2.1 共混物非等温结晶行为

图2和图3分别为PLA及其共混物的降温结晶和二次熔融曲线。图2和图3反映了苯基次磷酸盐的加入对PLA的非等温结晶与二次熔融行为的影响,共混物的非等温结晶相关参数结晶温度(T_c)、二次熔融主峰温度(T_m)、二次熔融次峰温度(T_{m1})、二次熔融热焓(ΔH_m)、 X_c 等数据列于表1中。

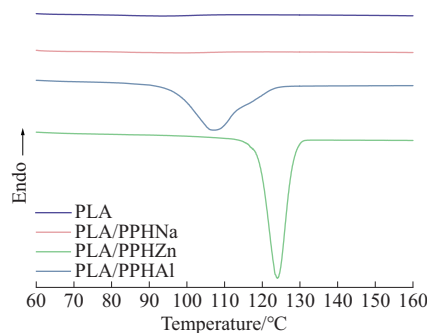


图2 PLA及其共混物的降温结晶曲线

Fig. 2 Cooling crystallization curves of PLA and its blends

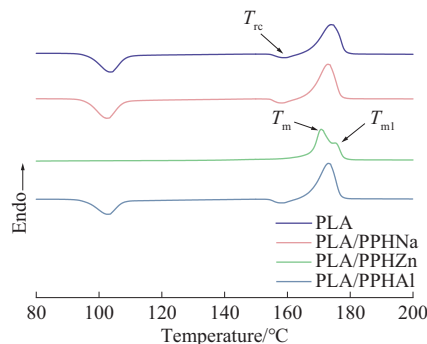


图3 PLA及其共混物的二次熔融曲线

Fig. 3 Secondary melting curves of PLA and its blends

由图2、图3和表1可知,苯基次磷酸盐的加入使得共混物的 X_c 均有所提高。与PLA相比,PLA/PPHNa、PLA/PPHZn和PLA/PPHAl的 X_c 分别提高了7.7%、13.7%、5.3%,表明三者均具有一定的成核能力,其中PPHZn的提升最为显著,显示出最优的

表1 PLA及其共混物的非等温结晶相关参数

Tab. 1 Non isothermal crystallization related parameters of PLA and its blends

Samples	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m - \Delta H_{cc} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
PLA	—	173.8	—	51.3	54.8
PLA/PPHNa	—	173.2	—	55.2	59.0
PLA/PPHZn	124.0	170.6	175.7	58.3	62.3
PLA/PPHAl	94.8	173.0	—	54.0	57.7

Notes: T_c is crystallization temperature; T_m is melting main peak temperature; T_{m1} is melting secondary peak temperature; ΔH_m is melting enthalpy; ΔH_{cc} is cold crystallization enthalpy; X_c is crystallinity.

结晶促进效果。结合FTIR分析结果,这一现象可归因于 Zn^{2+} 具有较强的Lewis酸性及较高电荷密度,能够与PLA分子链中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团发生相互作用,形成稳定且分散良好的异相成核点,从而显著提升了 X_c 。但PLA/PPHAl共混物的 X_c 弱于其他金属盐,这可以归因于 Al^{3+} 在PLA中可能引起的交联效应,限制了PLA分子链的运动,难以形成更多完善的晶体。此外,PLA/PPHZn和PLA/PPHAl共混物使得PLA首次出现结晶峰,而PLA/PPHNa共混物虽未出现结晶峰,但其 X_c 增加,结晶区增多。这可能是由于 Na^+ 与PLA分子链中的 $\text{C}=\text{O}$ 基团形成的相互作用较弱所致,因此在较快的降温速率下仅能通过微弱的异相成核作用而促进PLA结晶,从而提高 X_c 。

从图3不难看出,PLA/苯基次磷酸盐共混物在二次升温过程中,较PLA相比,PLA/PPHZn共混物的冷结晶峰消失,出现了熔融肩峰。已有相关报道,PLA样品的熔融行为差异主要由 T_c 导致。对于PLA/PPHZn共混物而言,在冷却过程中主要形成 α 晶体,当PPHZn仅添加0.5%时, T_c 相对较低,形成的晶体完善程度较差,样品在升温过程中发生熔融-再结晶过程,低温峰对应初始晶体的熔融,高温峰对应再结晶晶体的熔融^[18]。对于PLA/PPHNa和PLA/PPHAl样品来说,其 T_m 较PLA相比略有下降,且在二次升温过程中冷结晶峰与熔融峰前的放热峰(T_c)均未消失,但其 X_c 较PLA相比均有所提升。其次,改性后的晶体类型仍以 α 晶型为主。这一结果表明PPHNa、PPHAl主要通过异相成核和较弱的相互作用促进PLA结晶,而PPHZn通过异相成核和较强的相互作用促进PLA结晶,因此结晶效果更为显著。

2.2.2 共混等温结晶行为

PLA/苯基次磷酸盐共混物样品在135 $^\circ\text{C}$ 下的等温结晶曲线如图4所示。可以观察到,苯基次磷酸盐的加入使得PLA的结晶峰变窄,这也表明苯基

次磷酸盐的加入可以缩短PLA的结晶时间,从而加快结晶进程。其中,PPHZn的效果最为显著,说明其能作为PLA的高效成核剂加速结晶,这一结果与非等温结晶行为保持一致。

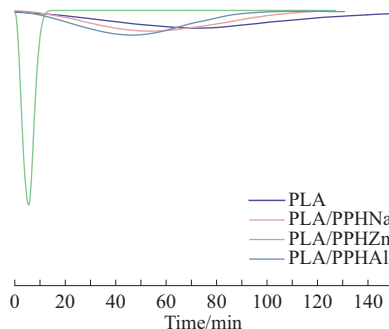

 图4 PLA及其共混物在135 $^\circ\text{C}$ 的等温结晶曲线

 Fig. 4 Isothermal crystallization curves of PLA and its blends at 135 $^\circ\text{C}$

为了进一步分析苯基次磷酸盐对PLA结晶速率的影响,使用Avrami方程来描述共混物结晶过程的动力学,其一般方程式见(2)。

$$X_t = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

式中: X_t 是积分在时间 t 时获得的相对结晶度; K 表示结晶速率常数,也表示成核和生长速率。 n 表示Avrami指数,与PLA结晶过程中的晶体生长机制有关。

根据共混物的等温结晶曲线及式(2)可以得到共混物在135 $^\circ\text{C}$ 下相对结晶度随结晶时间变化曲线(图5)。当 $X_t=50\%$ 时,可以从图5中得到相应的半结晶时间($t_{1/2}$)。

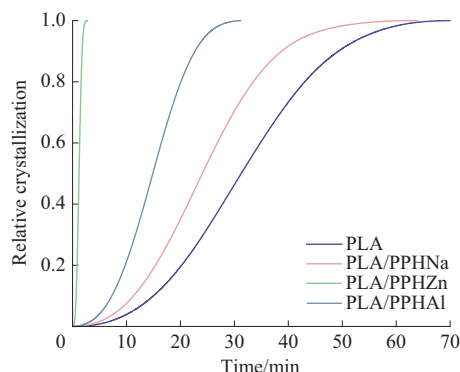

 图5 PLA及其共混物在135 $^\circ\text{C}$ 下相对结晶度随结晶时间变化曲线

 Fig. 5 Curves of relative crystallinity of PLA and its blends with crystallization time at 135 $^\circ\text{C}$

为了方便运算,式(2)可进一步简化为式(3)。

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln t + \ln K \quad (3)$$

使用式(3)对图5的相对结晶度随结晶时间变化曲线进行线性拟合,得到PLA样品的等温结晶动力

学曲线,如图6所示,曲线的斜率为 n ,截距为 $\ln K$,数据列于表2。

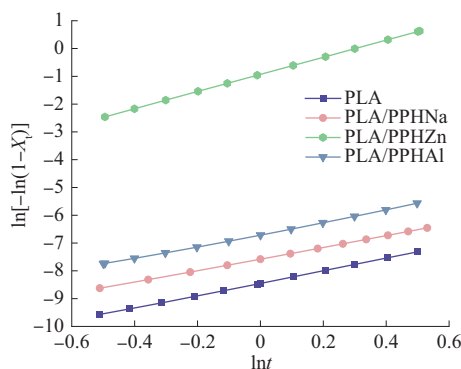


图6 PLA及其共混物在135 °C下的等温结晶动力学曲线

Fig. 6 Isothermal crystallization kinetics curves of PLA and its blends at 135 °C

表2 PLA及其共混物在135 °C下的等温结晶动力学参数

Tab. 2 Isothermal crystallization kinetics parameters of PLA and its blends at 135 °C

Samples	n	K	$t_{1/2}/\text{min}$
PLA	2.2	2.1×10^{-4}	31.2
PLA/PPHNa	2.0	5.1×10^{-4}	24.1
PLA/PPHZn	3.0	3.9×10^{-1}	1.1
PLA/PPHAl	2.2	1.2×10^{-3}	16.0

Notes: n is Avrami index; K is crystallization rate constant; $t_{1/2}$ is half crystallization time.

与PLA相比,PLA/PPHNa、PLA/PPHZn和PLA/PPHAl的 $t_{1/2}$ 分别缩短了22.8%、96.5%和48.7%,表明三者均能促进结晶过程,其中PPHZn的效果最为显著。这同样可以归因于 Zn^{2+} 自身较高的电荷密度能够与PLA分子链中的C=O基团产生相互作用,提供异相成核位点,从而缩短其形成临界晶核所需时间,进而提升结晶速率。虽然在非等温结晶过程中,较快的结晶速率未能使PLA/PPHNa共混物出现结晶峰,但在等温结晶过程中,PPHNa能够作为异相成核位点促进PLA结晶,并缩短 $t_{1/2}$ 。从等温结晶动力学参数来看,纯PLA以均相成核为主,呈一维生长特征。而PPHNa和PPHAl的加入使得PLA通过微弱的异相成核作用沿二维平面生长。而PPHZn体系的 n 值为3,表明结晶转变为高效的异相成核主导的三维球状生长模式。此外, K 值的变化进一步证实了苯基次磷酸盐的促进效果。与PLA($K=2.1 \times 10^{-4}$)相比,加入PPHNa、PPHZn和PPHAl后, K 值分别提高至约2倍、1 857倍和6倍,尤其是PPHZn体系表现出极高的结晶速率。

2.3 共混物的结晶形貌分析

偏光显微镜照片系统地记录了PLA及其苯基次磷酸盐共混物在135 °C下等温结晶过程中球晶形貌的动态演变。通过对比不同样品在相同结晶时间点的结晶形貌,可清晰地观察不同金属阳离子的苯基次磷酸盐对PLA球晶形貌的影响。PLA在135 °C下主要依赖均相成核,其过程缓慢。如图7a所示,在结晶进行至3 min时,视野中心仅出现稀疏的晶核。这与等温结晶动力学参数 n 结果保持一致,表明纯PLA均相成核时对时间具有依赖性。随着结晶时间的增加,球晶密度没有显著增加,有限的晶核作为分子链堆叠的核心,逐渐生长为尺寸较大的球晶结构。这种结构通常导致材料韧性下降、脆性增大,是限制PLA在更广泛高分子领域中应用的关键因素之一^[19]。而此时,PLA/PPHZn共混物的晶核密度显著增加,球晶尺寸明显细化。对应高效异相成核主导的三维球状生长模式。这同样是由于PPHZn中的 Zn^{2+} 能够与PLA分子链中的C=O基团发生相互作用,提供更多的成核位点,从而降低PLA结晶生长所需克服的能垒,缩短其分子链自由运动形成临界晶核的时间,进而提高结晶速率。与PLA相比,PLA/PPHNa与PLA/PPHAl共混物均表现出更高的成核密度和更快的结晶速率,这与等温动力学参数保持一致,进一步证明了苯基次磷酸盐能够提高PLA的结晶速率。

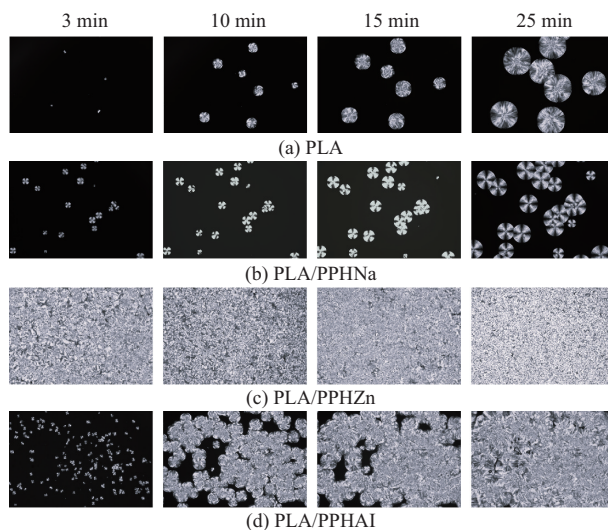


图7 PLA及其共混物在135 °C等温结晶下的POM形貌(100 μm)

Fig. 7 POM morphology of PLA and its blends during isothermal crystallization at 135 °C(100 μm)

2.4 共混物的力学性能分析

图8为共混物的力学性能变化情况。从图8可

以看出,较PLA相比,PLA/苯基次磷酸盐共混物的弯曲强度均有所提升。结果表明,苯基次磷酸盐的加入提高了材料的刚性,并且提升幅度与样品的 X_c 趋势保持一致。这是由于聚合物材料的刚性与 X_c 息息相关,一般而言,聚合物的 X_c 越高,其分子链排列更加规整,分子间作用力更强,晶体结构也更稳定^[20]。

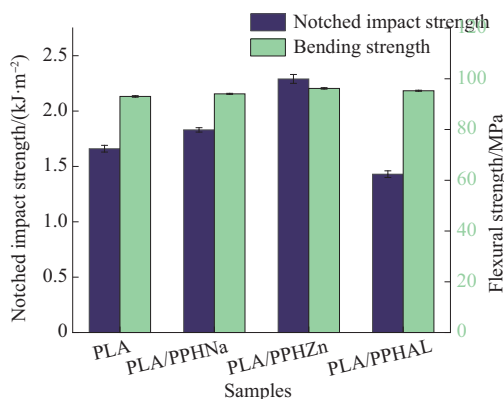


图8 PLA及其共混物的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of PLA and its blends

与PLA相比,PLA/PPHNa、PLA/PPHZn的缺口冲击强度分别提高了10.2%、38.0%,这同样归因于成核剂的加入可以细化PLA球晶尺寸,从而有效阻碍裂纹扩展,同时分散冲击能量,进而提高PLA缺口冲击强度。PLA/PPHNa、PLA/PPHZn共混物的POM分析结果也证明了这一点,PLA球晶尺寸越小,分子链结合越紧密,结构有序度越高。值得注意的是,PLA/PPHAl共混物的缺口冲击强度有所下降,较PLA相比下降了约14%,这可能与PPHAl和PLA分子链间形成的弱相互作用及交联相关。 Al^{3+} 能够与多条PLA分子链结合,从而形成交联点。其虽能够提高刚性,但在一定程度上会阻碍分子链运动,其在受到冲击能量时,无法及时扩散冲击能量,从而使得缺口冲击强度下降^[21]。

3 结论

(1)FTIR结果显示,苯基次磷酸盐的加入使得共混物中的C=O基团较PLA相比发生蓝移,其中PPHZn的蓝移程度最高,这是由于 Zn^{2+} 与C=O基团发生了相互作用,而 Al^{3+} 与PLA之间可能存在交联点,形成的三维结构弱化了相互作用。

(2)共混体系的结晶行为显示,苯基次磷酸盐的加入可以加快结晶速率,显著提高 X_c ;PPHNa与PPHAl主要通过异相成核和微弱的相互作用促进PLA结晶,而PPHZn通过异相成核和较强的相互作用

共同促进PLA结晶。Avrami方程可以较好地说明PLA/苯基次磷酸盐的等温结晶过程,苯基次磷酸盐的加入使PLA的 $t_{1/2}$ 缩短并加快其 K 值,其中PPHZn的加入显著改变了结晶生长方式。

(3)偏光显微镜直观地展示了苯基次磷酸盐能够细化球晶尺寸,加快结晶速率,PLA/PPHZn共混物在结晶仅3 min时,微小球晶已充满整个视野,PPHZn能够提供更多的成核位点,降低成核能垒,加速PLA结晶。该现象为其极短的 $t_{1/2}$ 提供了最直接的形貌证据。

(4)苯基次磷酸盐的加入提高了PLA的弯曲强度,PPHNa与PPHZn在提高其刚性的同时能够改善PLA的韧性,综合力学性能更优,可用于食品包装、电子电器外壳等领域;而PPHAl会引起的PLA分子链交联,形成三维网络结构,从而使得材料的韧性有一定程度的下降,更适用于文具外壳、化妆品包装等可降解制品领域。

参考文献

- [1] 罗柏深,董智贤,徐睿杰,等. 增塑剂与成核剂对聚乳酸结晶性能的协同作用研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(10):128-134.
LUO Baishen, DONG Zhixian, XU Ruijie, et al. Study on synergistic effect of plasticizers and nucleating agents on crystallization properties of polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(10):128-134.
- [2] 班景海,许恩杨,包建娜. PVAL增强PLA/纳米羟基磷灰石复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5):26-35.
BAN Jinghai, XU Enyang, BAO Jianna. Preparation and properties of PVAL reinforced PLA/HA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5):26-35.
- [3] 金杰,张广翔,叶梦含,等. 高耐热超韧聚乳酸共混物的制备与性能[J]. 塑料工业, 2025, 53(2):20-26, 43.
JIN Jie, ZHANG Guangxiang, YE Menghan, et al. Preparation and properties of super-tough poly(lactic acid)blends with high heat resistance[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(2):20-26, 43.
- [4] 谢婷玉,秦舒浩,杨琴琴,等. 增韧改性剂调控聚乳酸复合材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2025, 53(9):146-152.
XIE Tingyu, QIN Shuhao, YANG Qinqin, et al. Performance regulations of polylactic acid composite materials by toughening modifiers[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(9):146-152.
- [5] 徐如岩,姚兰,王亚明. PLA纳米复合材料结晶行为的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3):166-171.
XU Ruyan, YAO Lan, WANG Yaming. Recent progress on crystallization behavior of PLA nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3):166-171.
- [6] 梁伟成,赵兵,王嘉彬,等. 成核剂对聚酯切片非等温结晶性能的影响[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(1):110-115.
LIANG Weicheng, ZHAO Bing, WANG Jiabin, et al. Effects of

- nucleating agents on non-isothermal crystallization behavior of polyester chips[J]. *Journal of Textile Science & Engineering*, 2019, 36(1):110–115.
- [7] WANG D R, LUO F L, SHEN Z Y, et al. A study on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) induced by chemical degradation nucleation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(59):37 139–37 147.
- [8] 董亚鹏, 赵恬娇, 王美珍, 等. 复配成核剂改性尼龙6的结晶行为和力学性能[J]. *塑料工业*, 2024, 52(10):150–156, 162.
DONG Yapeng, ZHAO Tianjiao, WANG Meizhen, et al. Crystallization behaviors and mechanical properties of nylon 6 modified by compound nucleating agents[J]. *China Plastics Industry*, 2024, 52(10):150–156, 162.
- [9] 林福华. 功能型磷酸酯盐类聚丙烯成核剂分子设计及构效研究[D]. 太原:太原科技大学, 2023.
LIN Fuhua. Molecular design and structure-activity of functional phosphate ester salt nucleating agent for polypropylene[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Science and Technology, 2023.
- [10] JIA Chufeng, ZHOU Shanshan, XIE Zhanghua, et al. Crystallization kinetics, aggregated structure and thermal stability of biodegradable poly(ethylene succinate) manipulated by a biocompatible layered metal phosphonate as an efficient nucleator[J]. *Polymer International*, 2021, 70(9):1 264–1 272.
- [11] HAN D Q, TIAN H H, LIU L T, et al. Scalable manufacturing of an amide-based nucleating agent for transparency and high heat resistance of polylactic acid[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 264. DOI: 10.1016/J. IJBIOMAC. 2024.130574.
- [12] WANG Z, LIU H W. Impact of Zn(II) ions on crystallization and thermal properties of Poly(lactic acid) [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2021, 34(2):203–209.
- [13] JONGPANYA-NGAM P, KHANKRUA R, SEADAN M, et al. Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid) [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2022, 25(1):115–127.
- [14] BARCZEWSKI M, MYSIUKIEWICZ O, MATYKIEWICZ D, et al. Development of polylactide composites with improved thermo-mechanical properties by simultaneous use of basalt powder and a nucleating agent[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2 947 – 2 957.
- [15] KÖRBER S, MOSER K, DIEMERT J. Development of high temperature resistant stereo complex PLA for injection moulding [J]. *Polymers*, 2022, 14(3). DOI:10.3390/POLYM14030384.
- [16] GUO X Y, LUO C Y, FANG M G, et al. Effects of self-assembled nucleating agent on the crystallization behavior, thermal properties, and mechanical properties of polylactic acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(31). DOI: 10.1002/app.54222.
- [17] 潘雁, 黄玉惠, 丛广民. 以离子相互作用增强共混相容性的研究进展[J]. *广州化学*, 1996, 21(2):1–7.
PAN Yan, HUANG Yuhui, CONG Guangmin. A Review on the studies of blends containing ion-interactions[J]. *Guangzhou Chemistry*, 1996, 21(2):1–7.
- [18] CHEN J G, ZHANG W W, CHEN Y W, et al. Structural evolutions of the amorphous fraction of polyethylene terephthalate during the secondary crystallization[J]. *Polymer*, 2022, 253. DOI: 10.1016/J. POLYMER.2022.124987.
- [19] 郭盛. 聚乳酸纤维的晶体结构与性能研究[D]. 上海:东华大学, 2023.
GUO Sheng. Regulation of crystal structure and performances of poly (lactic acid) fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [20] GADUAN A N, SINGKRONART K, BELL C, et al. Mechanical upcycling immiscible polyethylene terephthalate-polypropylene blends with carbon fiber reinforcement[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(5):3 294–3 303.
- [21] LAI J C, LI L, WANG D P, et al. A rigid and healable polymer cross-linked by weak but abundant Zn(II)-carboxylate interactions [J]. *Nature Communications*, 2018, 9. DOI:10.1038/s41467-018-05285-3.