

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.005

PHA/PBC 聚合物合金的制备及其性能

苗庆¹, 石磊¹, 王明亮², 魏东², 宋晓玲^{1,2}, 魏忠^{1,2}, 王自庆^{1,2}

(1. 石河子大学化学化工学院/兵团绿色化工过程重点实验室, 新疆石河子 832000; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆石河子 832000)

摘要: 聚羟基脂肪酸酯(PHA)具有优异的力学性能、生物相容性和阻隔性能,作为一种生物降解高分子材料在包装材料、组织工程和电学等领域得到广泛应用。结晶速率慢和韧性差限制了PHA应用领域的拓展。通过熔融混合的方法制备了一系列不同聚碳酸丁二酯(PBC)含量的PHA聚合物合金。采用差示扫描量热仪、热重分析仪、万能试验机、扫描电子显微镜和接触角测量仪等表征手段重点考察了PBC含量对PHA/PBC合金结晶、热分解、力学和亲疏水等性能的影响。结果表明,PBC的加入可以提高PHA/PBC合金的结晶峰温度,少量PBC均匀分散在PHA基体中可为成核中心,PBC质量分数为10%的PHA/PBC合金具有最高的结晶度。随着PBC含量的增加,PHA/PBC合金由脆性断裂向韧性断裂转变,PBC质量分数为90%的PHA/PBC合金的断裂伸长率分别是PHA和PBC的143倍和1.6倍,主要因为三柠檬酸三丁酯(TBC)对合金的增塑作用。另外,通过改变PBC含量还可以调控PHA/PBC合金热稳定性和亲疏水性。

关键词: 聚碳酸丁二酯;聚羟基脂肪酸酯;聚合物合金;结晶性能;力学性能

中图分类号: TQ323.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0028-06

Preparation of PHA/PBC Polymer Alloy and Its Properties

Miao Qing¹, Shi Lei¹, Wang Mingliang², Wei Dong², Song Xiaoling^{1,2}, Wei Zhong^{1,2}, Wang Ziqing^{1,2}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University/Key Laboratory of Green Chemical Processes, Corps, Shihezi 832000, China;

2. Xinjiang Tianye(Group) Co., Ltd., Shihezi 832000, China]

Abstract : Polyhydroxy fatty acid esters (PHA) have excellent mechanical properties, biocompatibility and barrier properties, and are widely used as a biodegradable polymer in the fields of packaging materials, tissue engineering and electrical engineering. Slow crystallization rate and poor toughness limit the expansion of PHA applications. A series of PHA polymer alloys with different poly (butylene carbonate)(PBC) contents were prepared by melt blending method. The effects of PBC content on the crystallization, thermal decomposition, mechanics and hydrophilic properties of PHA/PBC alloy were investigated by using characterization means such as differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer, universal testing machine, scanning electron microscope and contact angle measuring instrument focusing on the PHA/PBC alloy. The results show that the addition of PBC can increase the crystallization peak temperature of PHA/PBC alloy, a small amount of PBC uniformly dispersed in the PHA matrix can be the nucleation center, and the PHA/PBC alloy with 10% PBC content has the highest crystallinity. With the increasing of PBC content, the PHA/PBC alloy changes from brittle fracture to ductile fracture. The elongation at break of the PHA/PBC alloy with 90% PBC content is 143 and 1.6 times higher than that of PHA and PBC, respectively, which is mainly attributed to the plasticizing effect of tributyl tricarbonate (TBC) on the alloy. In addition, the thermal stability and hydrophobicity of PHA/PBC alloys can be modulated by changing the PBC content.

Keywords : poly(butylene carbonate) ; polyhydroxy fatty acid esters ; polymer alloys ; crystallization property ; mechanical property

基金项目: 新疆生产建设兵团区域创新引导计划项目(2022BB003), 中国博士后科学基金项目(2022MD713812), 新疆生产建设兵团南疆重点产业创新发展支撑计划项目(2021DB004)

通信作者: 王自庆, 博士, 副教授, 主要从事煤基生物降解聚合物的合成、改性和应用研究

收稿日期: 2023-02-13

引用格式: 苗庆, 石磊, 王明亮, 等. PHA/PBC 聚合物合金的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(3): 28-33.

Miao Qing, Shi Lei, Wang Mingliang, et al. Preparation of PHA/PBC polymer alloy and its properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 28-33.

目前,高分子材料在农业、工程、包装和医药等领域得到了广泛应用,废弃后导致的“白色污染”和“微塑料”引发的生态危机引起了全球各国的广泛关注^[1]。发展全生物降解高分子聚合物替代传统石油基聚合物被认为是解决塑料污染问题的最理想选择。聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一种由微生物直接合成的生物基聚酯,具有优异的拉伸强度和降解性能,在生物降解塑料领域具有广泛的应用前景^[2]。微生物合成的 PHA 在结晶时存在均相成核密度低和结晶速率慢的问题,导致制品力学脆性大,断裂伸长率在 10% 以下,限制了材料应用领域的拓展^[3-4]。

为改善 PHA 的应用性能,研究者常采用纳米增强、共聚和共混的方式获得综合性能优异的复合材料来拓展 PHA 的应用领域,其中共混改性具有过程简单易行和组分可控的优点而得到广泛关注^[5]。Li 等^[6]采用熔融共混的方法将聚乳酸(PLA)引入到 PHA 基体中,考察了 PLA 含量对复合材料性能的影响,结果发现 PLA 的加入可以改善 PHA 结晶度,获得复合材料的拉伸强度分别较纯 PHA 和 PLA 提高了 3 倍和 15 倍。大量研究发现,以聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)和聚己内酯(PCL)等具有降解特性聚合物与 PHA 共混均可获得具有优异综合性能的复合材料^[7-9]。

聚碳酸丁二酯(PBC)是一种分子链中含有碳酸酯和亚甲基的聚合物,表现出优异的降解性能和生物相容性,作为一种综合性能优异的可降解高分子材料广泛应用于组织工程、固体电解质和包装材料等领域^[10]。由于 PBC 分子链极性较弱,导致其热变形温度低,很难单独加工应用。因此,研究者也常采用共混复合的方法来改善 PBC 的应用性能,PLA、聚碳酸亚丙酯(PPC)和 PBS 与 PBC 均表现出优异的相容性,可使复合材料的应用性能显著提高^[11-13],而关于 PHA 与 PBC 复合的研究则未见报道。笔者通过熔融共混的方法制备了 PHA/PBC 聚合物合金,采用系列表征手段考察了 PBC 含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBC:按照文献[14]的方法合成,重均分子量 M_w = 132 800,分子量分布系数 PDI=1.72,石河子大学化工学院实验室;

PHA:纯度≥98%,上海麦克林生物化学有限公司;

柠檬酸三丁酯(TBC):纯度≥98%,阿拉丁化学试剂公司。

1.2 主要设备与仪器

密炼机:Rheomix 600 QC 型,德国 Haake 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JEOL JSM-6700 F 型,日本电子株式会社;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-200 F3 型,德国 Netzsch 公司;

热重(TG)分析仪:STA 449 F3 型,德国 Netzsch 公司;

万能试验机:3366 型,美国 INSTRON 公司;

光学接触角测量仪:DSA100 型,德国 Kruss 公司。

1.3 PHA/PBC 复合材料制备

在加工前,将 PHA 和 PBC 置于真空干燥箱中在 40 °C 条件下干燥 12 h。将干燥后的 PHA、PBC 和 TBC 加入到密炼机中,在温度为 180 °C,转速为 60 r/min 下,密炼 6.0 min 获得 PHA/PBC 复合材料。将制得的共混物取出,在自然状态下冷却至室温,制备的复合材料标记为 PHA/PBC- x (x 为复合材料中 PHA 与 PBC 的质量比)。本研究中 PHA 与 PBC 的质量比分别为 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 和 10/90。

1.4 性能测试

(1) DSC 测试。

先称取约 3~5 mg 样品置于铝制坩锅中,加盖封口后放到样品炉中,在高纯氮气氛围下,氮气流量为 50 mL/min,保护气体为 100 mL/min,使用 10 °C/min 升温速率开始从室温升温至 200 °C,然后恒温时间为 5 min,再以相同的速率降温至 -50 °C,恒温时间也为 5 min,最后又以 10 °C/min 的速率升温到 200 °C,记录所有升温、降温曲线,并计算得出相关热力学参数。

(2) TG 测试。

称取 5~10 mg 样品置于氧化铝坩锅中,然后放到样品支架台上,采用 10 °C/min 的升温速率从室温开始升温至 650 °C,记录样品的所有热降解曲线。所有测试在氮气气氛下测定,氮气流量为 40 mL/min。

(3) 拉伸性能测试。

按照 GB/T 1040-2006 测试 PHA/PBC 聚合物合

金的力学性能,拉伸测试时夹具横梁移动速度为5 mm/min,所得数据均为通过5次测量所得的平均值数值。

(4) SEM表征。

样品采用液氮脆断后,无需喷金,然后将试样置于观察室中,调整加速电压为10 kV,对试样拉伸和冲击断面的形貌进行观察并拍照。

(5) 亲水性测试。

将所得的聚合物薄膜粘附到载玻片上并压成薄片。通过专用软件(CAM200)分析形状和接触角。采用座滴法在空气中进行测试,水滴的体积约为3 μL 。

2 结果与讨论

2.1 PHA/PBC 合金的热性能

图1为PHA/PBC复合材料的结晶与熔融曲线。由图1a可以发现,PHA的结晶温度(T_c)为71.2 $^{\circ}\text{C}$,而PBC无结晶峰出现,说明在给定降温速率下PBC不能结晶,PHA/PBC复合材料的结晶参数见表1。通过对比结晶曲线可以发现,PBC的加入可以提高PHA/PBC复合材料的结晶峰温度,表明随着PBC含量的增加,PBC与PHA复合材料两相间发生大分子链间相互作用减弱,PHA对合金结晶抑制作用减弱,合金的结晶能力更强^[15]。分析结晶峰的形状和结晶焓(ΔH_c)可以发现,当PHA质量分数低于70%时,PHA/PBC合金的熔融焓(ΔH_m)明显低于纯相

表1 PHA/PBC 复合材料的热性能

PHA/PBC 质量比	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0/100	55.7	28.04	—	—
10/90	159.8	4.72	—	—
30/70	163.9	24.42	104.7	6.81
50/50	168.0	36.24	102.9	33.32
70/30	168.4	49.06	103.0	48.49
90/10	168.7	65.37	102.7	63.22
100/0	173.4	73.12	71.2	49.81

注: T_m —熔融温度; ΔH_m —熔融焓; T_c —冷结晶峰温度; ΔH_c —冷结晶焓。

PHA,这主要是由于PBC和PHA之间的缠结作用降低了合金的结晶性能。PHA/PBC-90/10结晶峰强度最强,说明少量PBC分散到PHA基体中可以促进聚合物合金的结晶,这是因为少量无定型PBC熔于PHA,可以提高PHA分子链段的柔性,进而更易于实现分子链的动态链取向,提高了合金的结晶性能^[16];另外,少量PBC均匀分散在PHA基体中可为成核中心,也可以改善合金的结晶性能。

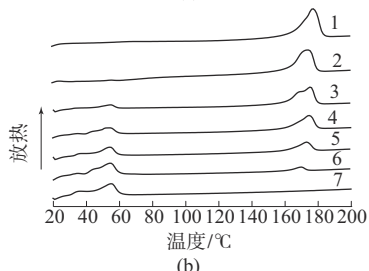
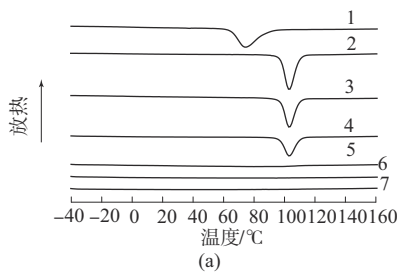
由图1b可以发现,PBC的二次升温曲线上有一个峰值,对应PBC的熔融温度为55.7 $^{\circ}\text{C}$;而纯PHA的熔融温度为173.4 $^{\circ}\text{C}$ 。从PHA/PBC合金的二次升温曲线可以发现,两种聚合物混合后有两个熔融峰,低温峰对应PBC的熔融峰,而高温处为PHA的熔融峰,说明PBC和PHA表现为不溶混聚合物共混物。

2.2 PHA/PBC 合金的 SEM

图2为合金材料经液氮脆断后样品的截面SEM图。由图2可以发现,当PBC质量分数低于10%时,PHA/PBC合金断面平滑,表现出明显的脆性断裂。当PBC质量分数达到30%时,PHA/PBC合金断面由平整变为粗糙,表明随着PBC含量增加,合金开始由脆性断裂向韧性断裂转变^[13,15,17]。当PBC质量分数超过50%时,PHA脱落后在PHA/PBC合金断面处产生的空洞变得更多更大,并且伴随着大量的褶皱,空洞化的形成是PBC增韧PHA的主要增韧机理^[18]。当PHA/PBC共混比为90/10时,PHA分散相在PBC中形成颗粒状粒子,此时PBC在共混物中形成连续相。

2.3 PHA/PBC 合金的热稳定性

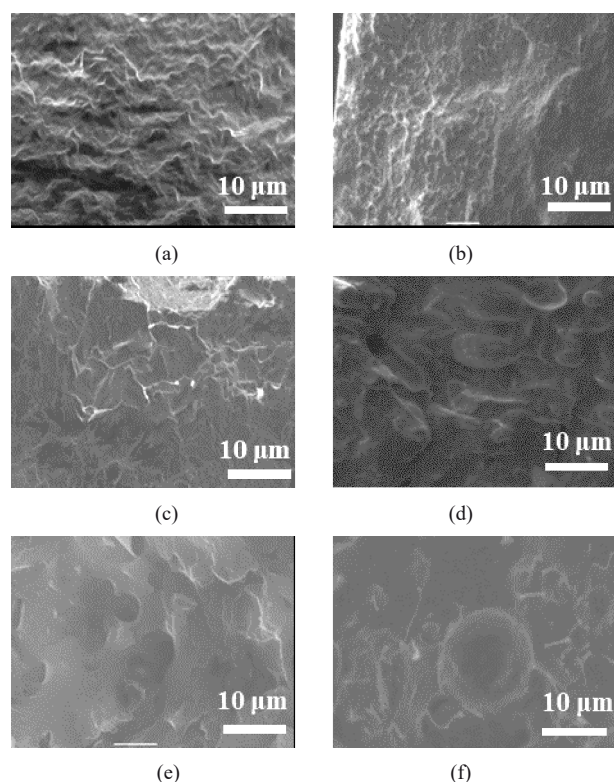
图3为不同PBC含量PHA/PBC合金的TG-DTG曲线,对应热稳定性数据列于表2。由图3可以发现,PBC热分解5%的温度 $T_{5\%}$ 为309.3 $^{\circ}\text{C}$,而PHA的 $T_{5\%}$ 则为283.3 $^{\circ}\text{C}$,PBC的热稳定性明显优于



a—二次升温;b—降温曲线

1—PHA;2—PHA/PBC-90/10;3—PHA/PBC-70/30;
4—PHA/PBC-50/50;5—PHA/PBC-30/70;6—PHA/PBC-10/90;
7—PBC

图1 PHA/PBC 复合材料的DSC 曲线



a—PHA; b—PHA/PBC-90/10; c—PHA/PBC-70/30;
d—PHA/PBC-50/50; e—PHA/PBC-30/70; f—PHA/PBC-10/90

图2 PHA/PBC复合材料的SEM图

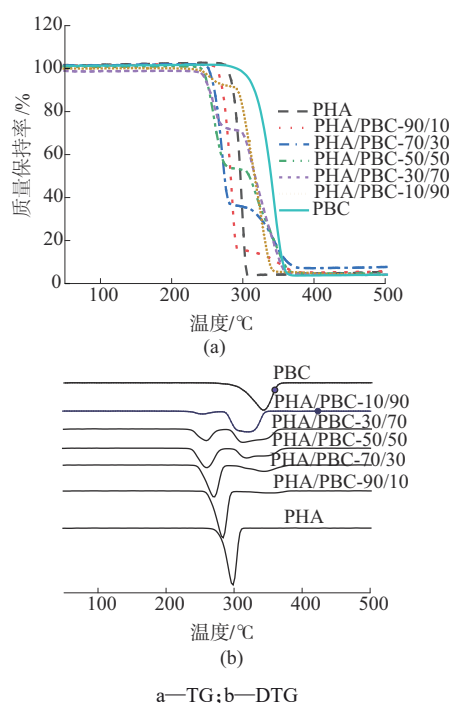


图3 PHA/PBC复合材料的TG和DTG曲线

PHA。另外,由图3还可以发现随着PBC含量的增加,PHA/PBC的热分解温度在逐渐升高。图3b显示,PBC和PHA的DTG上只有一个峰值,而PHA/PBC合金的DTG曲线上有两个峰值,为明显的两步

降解行为,低温处的分解峰由PHA分解导致,而高温峰则来自于PBC链段分解,显示出PBC的加入对合金聚合物热稳定提升具有明显促进作用。

表2 PHA/PBC复合材料的热稳定性

PHA/PBC	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
100/0	283.3	286.4	297.9
90/10	268.4	271.5	283.4
70/30	256.7	260.1	270.5
50/50	248.5	252.4	259.7
30/70	247.6	253.2	259.2
10/90	257.6	292.8	253.3
0/100	309.3	316.4	343.3

注: $T_{5\%}$ —分解5%的温度; $T_{10\%}$ —分解10%的温度; T_{max} —热分解速率最快温度。

2.4 PHA/PBC合金的接触角

图4为PHA/PBC复合材料的接触角图。由图4可以发现,PBC与水的接触角为 122.2° ,PHA的接触

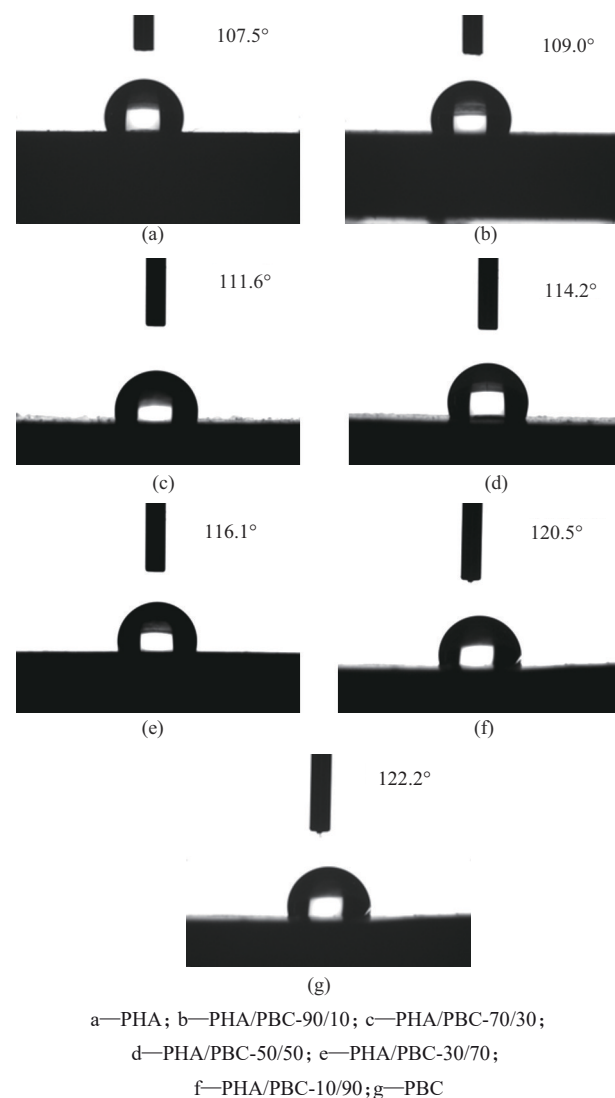


图4 PHA/PBC复合材料的接触角图

角为 107.5°,两者均为典型的疏水材料,这主要是由于 PBC 和 PHA 分子链中含有大量的疏水性酯基决定的。PHA/PBC 合金与水的接触角介于 PHA 与 PBC 之间,且随着 PBC 含量的增加,合金的接触角不断增大,可以通过改变 PBC 含量调控 PHA/PBC 合金的亲疏水性能。

2.5 PHA/PBC 合金的力学性能

图 5 为不同 PBC 含量的 PHA/PBC 合金应力-应变曲线,对应数据列于表 3。由表 3 可以发现,PHA 的拉伸强度为 34.2 MPa,断裂伸长率为 5.5%,是一种典型的脆性材料;而 PBC 的拉伸强度为 26.3 MPa,对应的断裂伸长率可以达到 474.4%,是一种高韧性的降解聚合物^[19]。由图 5 可以发现,当 PHA/PBC 复合材料的断裂伸长率随着 PBC 含量的增加呈现增长趋势,当合金中 PHA/PBC 的质量比为 90/10 时,材料的断裂伸长率达到了 786.1%。随着 PBC 含量的增加,合金的韧性逐渐增强,这是因为随着 PBC 含量的增加,PHA/PBC 合金的结晶度逐渐降低,导致 PHA/PBC 合金由脆性向韧性的转变。同时,由于 TBC 是一种黏度居中的液体增塑剂,其结构中含有酯键,与 PHA, PBC 相容性均较好,在合金中加入 TBC 后,其分子插入到合金分子链中, TBC 的酯基偶极与 PBC 酯基的相互作用使得其与合金的分子链能很好地结合,再与 PHA 的分子键相连接,增大了合金分子链间的距离,从而减少了合金分子链间的内部作用力^[20-21],因而增加了分子链的

柔性,改善了体系的韧性。

3 结论

通过熔融共混制备了一系列不同 PBC 含量的 PHA/PBC 合金,系统考察了 PBC 含量对合金结晶性能、热稳定性、亲水性和力学性能的影响,并讨论了聚合物结构与性能之间的关系,获得如下结论:

(1)少量 PBC 分散到 PHA 基体中可以促进聚合物合金的结晶,随着 PBC 含量的增加,PHA/PBC 合金开始由脆性断裂向韧性断裂转变,空洞化的形成是 PBC 增韧 PHA 的主要增韧机理。

(2)热降解实验结果显示,与纯 PHA 相比, PBC 的加入可以显著增加 PHA/PBC 合金的热稳定性, PHA/PBC 合金的热分解表现出明显的两步降解行为,低温处分解峰由 PHA 链段决定,高温处的热分解峰则由 PBC 决定。可以通过改变 PBC 含量调控 PHA/PBC 合金的亲疏水性。

(3)在力学性能测试中发现, PBC 的加入会降低 PHA/PBC 合金的拉伸强度和拉伸弹性模量,但是可以显著增加合金的断裂伸长率;当 PHA 质量分数为 10% 时, PHA/PBC 合金的断裂伸长率可以达到 786.1%,分别是 PHA 和 PBC 的 143 倍和 1.6 倍,这主要由于 TBC 增塑剂对合金的增塑作用。

参考文献

- [1] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7). DOI:10.1126/sciadv.1700782.
- [2] 李京霖,郑义,赵丽雅,等.厨余垃圾生物合成聚羟基脂肪酸酯研究进展[J].中国塑料,2022,36(3):110-119.
Li Jinglin, Zheng Yi, Zhao Liya, et al. Research progress in biosynthesis of polyhydroxyalkanoates from kitchen waste[J]. China Plastics, 2022, 36(3):110-119.
- [3] 李义,张旭,黄威,等.聚羟基脂肪酸酯(PHA)及其共混纤维研究进展[J].生物工程学报,2020,36(5):829-837.
Li Yi, Zhang Xu, Huang Wei, et al. Research progress in polyhydroxyalkanoates (PHA) and their blend fibers[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2020, 36(5):829-837.
- [4] 相恒学,曾佳,郑姿晔,等.聚羟基脂肪酸酯(PHAs)的结晶行为与力学性能调控[J].中国材料进展,2019,38(5):450-478.
Xiang Hengxue, Zeng Jia, Zheng Ziyue, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based polyhydroxyalkanoates [J]. Materials China, 2019, 38(5):450-478.
- [5] Meereboer K W, Misra M, Mohanty A K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites[J]. Green Chemistry, 2020, 22(17):

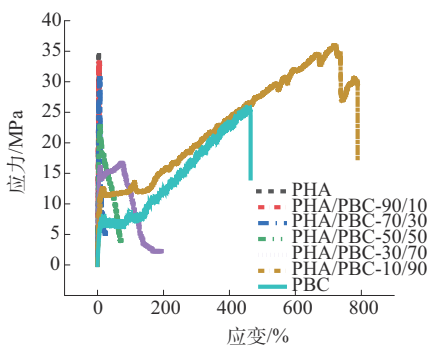


图 5 PHA/PBC 复合材料的应力-应变曲线

表 3 PHA/PBC 合金的拉伸性能

项目	PHA/PBC 质量比						
	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90	0/100
断裂伸长率/%	5.5	5.9	25.5	56.6	192.8	786.1	474.4
拉伸强度/MPa	34.2	33.3	32.7	20.9	16.7	30.9	26.3
拉伸弹性模量/MPa	1 563.7	1 504.3	914.2	616.6	375.8	38.5	120.2

- 5 519–5 558.
- [6] Li Y, Han C Y, Yu Y C, et al. Uniaxial stretching and properties of fully biodegradable poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) blends[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.02.006.
 - [7] Qiu Z B, Yang W T, Ikehara T, et al. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone) [J]. *Polymer*, 2005, 46(25):11 814–11 819.
 - [8] Weng Y X, Wang L, Zhang M, et al. Biodegradation behavior of P(3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(1):60–70.
 - [9] Yatigala N S, Bajwa D S, Bajwa S G. Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107:315–325.
 - [10] Ji Y B, Park J Y, Kang Y, et al. Scaffold printing using biodegradable poly(1,4-butylene carbonate) ink: Printability, in vivo physicochemical properties, and biocompatibility[J]. *Mater Today Bio*, 2021, 12. DOI:10.1016/j.mtbio.2021.100129.
 - [11] Li Y, Han C Y, Yu Y C, et al. Morphological, thermal, rheological and mechanical properties of poly(butylene carbonate) reinforced by stereocomplex polylactide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137:1 169–1 178.
 - [12] Wang J, Zheng L C, Li C C, et al. Fully biodegradable blends of poly(butylene succinate) and poly(butylene carbonate): Miscibility, thermal properties, crystallization behavior and mechanical properties[J]. *Polymer Testing*, 2012, 31(1):39–45.
 - [13] Wu D D, Li W, Zhao Y, et al. Thermal, mechanical and rheological properties of biodegradable poly(propylene carbonate) and poly(butylene carbonate) blends[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33(3):444–455.
 - [14] Wang Z Q, Yang X G, Liu S Y, et al. One-pot synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates via melt transesterification of diphenyl carbonate and diols using $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ as a catalyst [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(106):87 311–87 319.
 - [15] 陈荣源, 赵凌峰, 潘其营, 等. 可降解 PPC/PBS 合金的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(10):1–7.
Chen Rongyuan, Zhao Lingfeng, Pan Qiying, et al. Preparation and properties of degradable PPC/PBS polyester alloy[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(10):1–7.
 - [16] Wang X Y, Pan H W, Jia S L, et al. Mechanical properties, crystallization and biodegradation behavior of the polylactide/poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(10):1 072–1 081.
 - [17] 顾晓华, 宋雪, 曾鹏, 等. 全生物降解 PLA/PBC 薄膜的制备及性能研究[J]. *中国塑料*, 2015, 29(2):49–52.
Gu Xiaohua, Song Xue, Zeng Peng, et al. Preparation and properties of fully biodegradable PLA/PBC films[J]. *China Plastics*, 2015, 29(2):49–52.
 - [18] 林强, 丁正, 王迎雪, 等. PLA/PBAT 复合材料的结构与性能[J]. *塑料*, 2016, 45(3):65–67.
Lin Qiang, Ding Zheng, Wang Yingxue, et al. Structure and properties of PLA/PBAT composite[J]. *Plastics*, 2016, 45(3):65–67.
 - [19] Zhu W X, Huang X, Li C C, et al. High-molecular-weight aliphatic polycarbonates by melt polycondensation of dimethyl carbonate and aliphatic diols: Synthesis and characterization[J]. *Polymer International*, 2011, 60(7):1 060–1 067.
 - [20] 杨皓然, 叶长春, 王佳, 等. 反应增容结合立构复合结晶制备超韧 PLA/PCL 共混材料[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(11):1–7, 24.
Yang Haoran, Ye Changchun, Wang Jia, et al. Preparation of super-toughened PLA/PCL blends via reactive compatibilization and stereocomplexation crystallization[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(11):1–7, 24.
 - [21] Li F, Yu H Y, Li Y Z, et al. “Soft-rigid” synergistic reinforcement of PHBV composites with functionalized cellulose nanocrystals and amorphous recycled polycarbonate[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 206. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108542.