

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.005

PLA/PBAT拓扑扩链体系的发泡性能

周锦, 南婧文, 黄文健, 王秀华, 张须臻

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 为探究生物可降解材料的流体性能及其发泡性能,以异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)为扩链剂,通过双螺杆挤出机对聚乳酸(PLA)/聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混体系进行了反应性挤出改性,系统研究了共混流体改性前后的流变性能和发泡性能。结果表明,单一TGIC的加入可以使得体系的黏度、储能模量、损耗模量等性能均得到提升,发泡性能得以改善;而单一BPDA加入与分子链端羟基反应产生新的羧基团,容易导致分子链发生降解,使得体系的黏度及流变性降低;当同时加入BPDA与TGIC对体系进行改性时,BPDA促进了TGIC与聚酯分子链的反应,复合流体表现出支化分子的流体特性,其储能模量和损耗模量比单一加入一种扩链剂时更好,相应流体的发泡性能也得以改善。

关键词: 聚乳酸;聚己二酸对苯二甲酸丁二酯;拓扑结构;扩链;挤出发泡

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0029-07

Foaming Properties of PLA/PBAT Topological Chain Extension System

Zhou Jin, Nan Jingwen, Huang Wenjian, Wang Xiuhua, Zhang Xuzhen

(National Engineering Lab for Textile Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract : In order to explore the fluid properties and foaming properties of biodegradable materials, polylactide (PLA) was blended with poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) using a twin screw extruder with the addition of triglycidyl isocyanurate (TGIC) and 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic anhydride (BPDA) as chain extenders. The synergistic effects of the two additives on the rheological properties and foaming properties of the PLA/PBAT blend were investigated. The results show that the addition of single TGIC can improve the viscosity, storage modulus, loss modulus and foam performances of PLA/PBAT composite. However, the reaction between BPDA and the terminal hydroxyl groups of the molecular chain could produce new carboxyl groups, leading to degradation of the molecular chain and decreases the viscosity and rheology of PLA/PBAT. When BPDA was added together with TGIC, the reaction between TGIC and polyester molecular chain could be promoted, and the composite melt shows characteristics of branched molecules, energy and loss modulus are better than only a single chain extender, and the foaming properties of the corresponding melt were thus improved.

Keywords : polylactide ; poly (butylene adipate-co-terephthalate) ; topological structure ; chain extension ; extrusion foaming

由于快递行业的快速发展,包装用泡沫材料得以大量应用。现有的发泡材料主要是聚乙烯(PE)^[1]、聚氨酯(PU)^[2]、聚苯乙烯(PS)^[3-4]等不可降解材料,其一次性大量使用会给环境带来较大的压力。因此,使用环保型的生物可降解材料如聚乳酸(PLA)、己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物(PBAT)来制备发泡材料已成为新材料发展的方向之一。PLA是目前

产量最大的可降解材料,但其存在质地较脆、韧性不足等缺点^[5];PBAT作为脂肪族和芳香族单体共聚而成的嵌段共聚物,可用于增韧PLA。

由于PLA与PBAT均为直链聚酯结构,分子链间相互作用力较小,该熔体用于发泡时,在泡孔长大阶段容易发生泡孔塌陷合并,因此需要对PLA/PBAT进行改性,改善熔体的发泡性能。在对PLA,

通信作者: 张须臻,副教授,主要研究方向为差异性涤纶纤维的制备、生物可降解材料的改性及应用等

收稿日期: 2023-02-17

引用格式: 周锦,南婧文,黄文健,等. PLA/PBAT拓扑扩链体系的发泡性能[J]. 工程塑料应用,2023,51(4):29-35.

Zhou Jin, Nan Jingwen, Huang Wenjian, et al. Foaming properties of PLA/PBAT topological chain extension system[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 29-35.

PBAT改性的研究中^[6-9],常将多元环氧扩链剂^[10]和均苯四甲酸二酐(PMDA)加入PLA中,以形成长链支化结构,改善聚乳酸的储存模量、复合粘度、分子量和拉伸性能。此外,通过将不同比例的环氧改性剂与PBAT进行拓扑型扩链改性,也使得PBAT熔体的热性能、力学性能得以显著提升^[11]。然而,鲜有研究同时围绕加入环氧扩链剂和酸酐扩链剂的PLA/PBAT共混体系的性能变化和发泡效果进行探究。

笔者选择PLA/PBAT(70/30)复合体系为研究对象,通过双螺杆反应性挤出的方式,系统研究了环氧型和酸酐型多官能团扩链剂的添加、含量的改变对复合体系酸值、黏度、流变性能、热性能的影响。以改性聚酯熔体为基材,通过化学发泡法,探究了复合体系的发泡性能。该研究为化学改性PLA/PBAT复合流体及发泡性能的影响规律揭示提供了重要的借鉴。

1 实验

1.1 原材料

PLA:6201D,美国Nature Works有限公司;

PBAT:C1200,德国巴斯夫公司;

异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC):上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:Haake PolyLab OS型,德国HAAKE公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE-400MHz型,瑞士BRUKER公司;

差示扫描量热仪:DSC1型,瑞士Mettler-Toledo公司;

旋转流变仪:Discovery HR-10型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV型,日本JEOL公司;

万能强力机:5843型,美国INSTRON公司。

1.3 样品制备

(1)拓扑扩链改性样品制备:将PLA,PBAT在60℃真空烘箱中干燥12 h,以PLA:PBAT=7:3的质量比混合,同时加入相应比例的扩链剂,通过双螺

杆熔融挤出后冷却造粒。双螺杆挤出温度设置为185℃,螺杆转速为15 r/min。样品命名及添加量见表1。

(2)发泡样品制备。将PLA,PBAT在60℃真空干燥12 h,以PLA:PBAT=7:3的质量比混合,同时加入相应的扩链剂及质量比为3%的发泡剂AC,共混均匀后通过双螺杆挤出发泡,设置双螺杆挤出温度为180℃,螺杆转速为15 r/min。

表1 样品命名及其对应的原料添加量 份

样品名称	PLA	PBAT	TGIC	BPDA
P/P	70	30	—	—
P/P-T0.5	70	30	0.5	—
P/P-T1.0	70	30	1.0	—
P/P-T1.5	70	30	1.5	—
P/P-T2.0	70	30	2.0	—
P/P-B0.5	70	30	—	0.5
P/P-B1.0	70	30	—	1.0
P/P-T1B0.5	70	30	1.0	0.5
P/P-T1B1	70	30	1.0	1.0
P/P-T2B1	70	30	2.0	1.0

1.4 性能测试与结构表征

酸值(AV)测试:将3 g经过80℃真空干燥12 h的样品加入到60 mL氯仿溶液,然后用浓度为0.05 mol/L的甲醇-氢氧化钾溶液滴定,在滴定过程中以酚酞为指示剂,记录消耗的氢氧化钾体积为 V_e ,AV计算公式如下:

$$AV = \frac{V_e \times c(\text{KOH}) \times M(\text{KOH})}{m(\text{PLA})} \quad (1)$$

特性黏度测试:以三氯甲烷为溶剂,配制0.5 g/dL溶液,在25℃恒温水浴槽中测试溶液及溶剂在内径为0.48的乌氏粘度计中的流经时间;

热性能:采用差示扫描量热仪对样品进行DSC分析测试。在氮气保护下,将样品从25℃升温至250℃,保温3 min以消除热历史,然后从250℃降温至25℃,保温3 min,最后二次升温至250℃,升降温速率均为10℃/min,取降温曲线和二次升温曲线^[12]并计算结晶度^[13];

流变性能:使用旋转流变仪的动态频率扫描模式,扫描频率0.03~500 rad/s,固定应变幅度为1%,测试温度为190℃;

泡孔结构表征:取双螺杆挤出的发泡样品,置于液氮中浸泡15 min后脆断,对脆断后的样品进行喷金,并用扫描电镜观察泡孔形貌。使用Image-J软件对得到的SEM图进行分析,统计样品孔径分布的泡孔直径 D (泡孔中心向直径方向的平均值)、泡

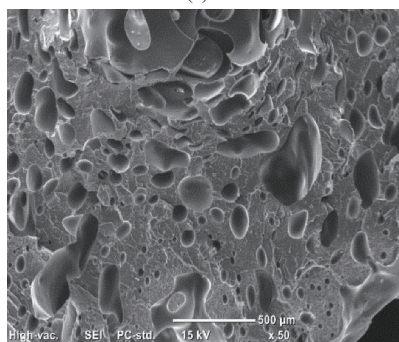
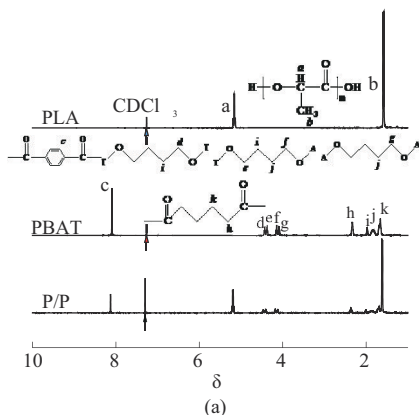
孔密度 N_f (样品每立方厘米面积上泡孔的个数)、 φ (发泡材料的发泡倍率)^[14];

压缩性能测试:参照 GB/T 8813-2008 标准进行。

2 结果与讨论

2.1 PLA/PBAT 共混分析

如图 1a 分别对应 PLA, PBAT, PLA/PBAT 的核磁氢谱图,根据核磁氢谱图显示 PLA 与 PBAT 在经过双螺杆共混后没有发生化学反应产生新的氢键,两者只是简单的物理共混。图 1b 通过对刻蚀 PBAT 相的共混样品进行扫描电镜分析,图中凹陷、孔洞处为被刻蚀掉的 PBAT 相,剩余为 PLA 相,通过刻蚀形貌图可以看到经过双螺杆共混的 PLA 与 PBAT 混合较为均匀。



a—PLA, PBAT, PLA/PBAT 的核磁氢谱图;
b—PLA/PBAT 复合体系 SEM 图

图1 不同样品的核磁氢谱图和 SEM 图

2.2 酸值测定

对样品进行 AV 测定试验,研究 PLA/PBAT 链末端基团与扩链剂的功能基团之间的反应^[10]。图 2 显示了 PLA/PBAT 体系改性前后的 AV 值变化柱状图。TGIC 加入后, P/P-T1, P/P-T2 体系的酸值比 P/P 酸值分别降低了 1.03, 1.22 (mg KOH/g), 而加入 BPDA 后, P/P-B0.5 和 P/P-B1.0 的酸值明显提升, 分别提高

了 6.53, 11.85 (mg KOH/g), 说明扩链剂确实与 PLA、PBAT 的端基基团发生了反应。基于以上的现象分析, BPDA 与 TGIC 两种改性剂在 PLA/PBAT 体系中的反应机理如下:

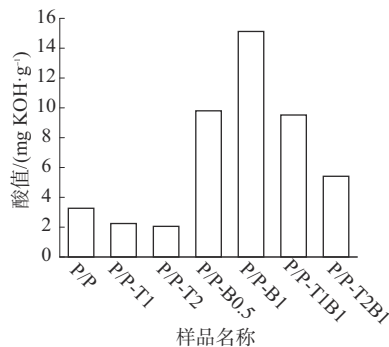
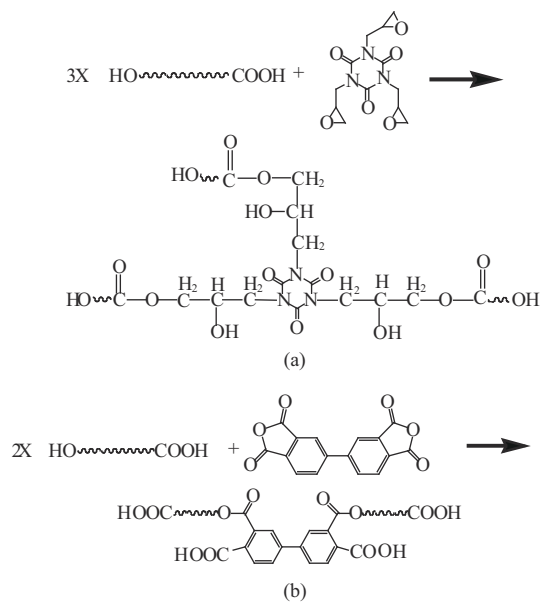


图2 样品端羧基滴定样品酸值柱状图

图 3 为不同样品与分子链的预期反应机理, 如图 3 所示, 环氧官能团与分子链的端羧基之间的反应活性大于与分子链的端羟基之间的反应活性^[15], 当在 PLA/PBAT 体系中添加环氧扩链剂时, 环氧基团通过开环反应, 与 PLA 或者 PBAT 链的端羧基反应, 形成延长链结构。酸酐扩链剂 BPDA 的酸酐官能团更易与端羟基发生反应, 反应后使得分子链延长的同时生成新的羧基, 但羧基含量的增加会诱发分子链发生断裂, 导致体系的降解效应加剧^[16]。



a—TGIC 与分子链反应机理; b—BPDA 与分子链反应机理

图3 不同样品与分子链的预期反应机理

根据之前的研究现状和酸值分析, 同时添加两种扩链剂时 (图 4), 分子链的端羟基与 BPDA 反应后, 易产生新的—COOH 基团, —COOH 基团继续与 TGIC 或经 TGIC 扩链后的分子链的环氧官能团反

应,形成支化度较高的拓扑结构^[15]。

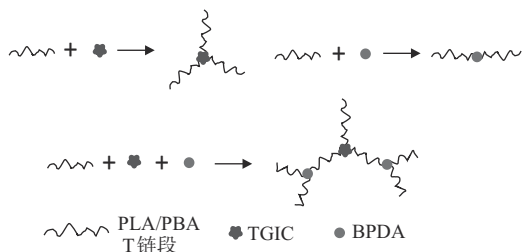


图4 同时添加TGIC和BPDA与基体分子链的预期反应

与P/P相比,加入TGIC后的P/P-T样品酸值的降低幅度有限,主要源于如下原因:1. PLA的端羧基与环氧基团反应活性不高^[15];2. 商品级PLA的端羧基浓度低^[10]。BPDA加入并与分子链反应,使得体系产生了更多的端羧基,促进了TGIC反应,所以P/P-T1B1的体系酸值比P/P-B1.0体系的酸值降低了6.25,使得PLA/PBAT分子链进一步延长支化。

2.3 特性黏度

将各样品溶解在氯仿中形成溶液,待测溶液流经乌氏黏度计的时间与纯溶剂流经时间的差值见表2。

表2 各样品溶液流经乌氏黏度计的时间

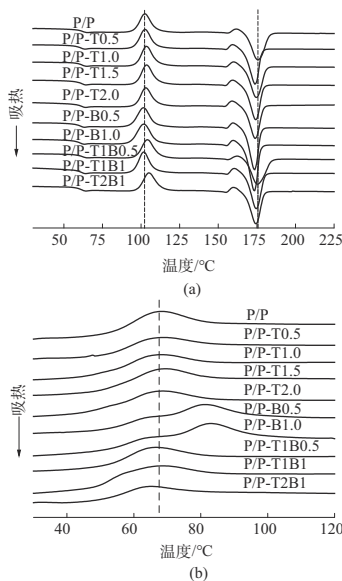
样品名称	流经时间/s	与纯溶剂流经时间差值/s
纯溶剂	65.6	/
P/P	104.4	38.8
P/P-T0.5	106.8	41.2
P/P-T1.0	107.4	41.8
P/P-T1.5	110.4	44.7
P/P-T2.0	110.6	44.9
P/P-B0.5	99.9	34.2
P/P-B1.0	96.8	31.2
P/P-T1B0.5	104.8	39.2
P/P-T1B1	110.6	44.9
P/P-T2B1	104.8	39.2

与未添加扩链剂的样品P/P相比,随着加入TGIC的质量分数从0.5%提高至2.0%,样品的流经时间从106.8 s提升至110.6 s;而加入BPDA的样品流经时间呈现降低趋势,BPDA添加量为0.5%和1.0%时,流经时间分别比P/P样品降低了4.5 s和7.6 s。这是由于TGIC的加入,与PLA、PBAT的端羧基与环氧官能团进行反应,使得分子链延长、分子量增大,从而表现为样品溶液流经乌氏黏度计的流经时间变长,即体系黏度增大^[17]。而BPDA的羧基基团虽然可以与PLA、PBAT的端羟基进行反应使得分子链延长,但产生的羟基基团使得体系容易发生降解,且降解效应大于扩链效应,使得分子链断裂、分子量降低^[15]。同时加入TGIC和BPDA复合

扩链剂的样品比P/P样品的流经时间进一步延长,其中P/P-T1B1样品的流经时间最长,达到110.6 s,明显高于P/P-T1.0的107.4 s和P/P-B1.0的96.8 s。这是因为由于BPDA反应产生的—COOH促进了环氧官能团与羧基反应。

2.4 热性能

扩链剂的加入也会使得体系的熔融结晶性能发生变化。如图5所示,图5a为DSC升温曲线,图5b为DSC降温曲线,相应熔融结晶数据列于表3。环氧、复合扩链剂的加入使得PLA/PBAT的玻璃化转变温度(T_g)、熔融焓(ΔH_m)略有提高,冷结晶温度(T_c)提高显著,说明环氧、复合扩链剂的加入使得分子链之间的运动能力略有降低,体系的冷结晶能力显著降低,但结晶度略有提升^[18]。这可能是由于扩链剂与分子链反应,使得分子链延长,从而导致分子间的缠结效应增大、链段运动降低。而单一酸酐扩链剂加入,体系的 T_g 、 T_{cc} 均降低,分子链运动能力提高,与上文对机理的预测相匹配;但由于酸酐扩链剂可以促进分子的异相成核,所以冷结晶焓 ΔH_{cc} 有明显提升^[19]。



a—二次升温曲线;b—一次降温曲线

图5 PLA/PBAT改性前后DSC测试二次升温与一次降温曲线

由于加工中使用的是熔体冷却成型,所以热结晶温度(T_{mc})也是热性能中的重要参数。加入TGIC及TGIC/BPDA后,体系 T_{mc} 无明显变化,而加入BPDA的体系 T_{mc} 显著升高,说明TGIC和复合扩链剂的加入对体系的热结晶能力无明显影响,而BPDA的加入显著提高了体系的热结晶能力。这可能是由于加入BPDA的体系产生的—COOH导致分

子链发生断裂,使得分子链段运动能力提高,且BPDA可以促进分子的异相成核效应,从而提高热结晶能力^[20-22]。

表3 PLA/PBAT热性能参数

样品名称	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{mc}/^{\circ}\text{C}$	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
P/P	60.07	67.81	102.39	175.12	22.43	31.28	36.45
P/P-T0.5	60.05	67.13	102.75	174.52	22.94	31.33	36.52
P/P-T1.0	60.10	67.11	103.39	174.16	23.44	31.86	37.13
P/P-T1.5	60.14	67.83	103.73	173.61	23.41	31.87	37.14
P/P-T2.0	60.17	67.08	103.12	173.53	23.56	31.02	36.15
P/P-B0.5	58.22	80.80	101.70	173.04	25.67	33.77	39.36
P/P-B1.0	57.94	82.50	101.72	173.78	27.91	34.73	40.48
P/P-T1B0.5	60.24	65.16	101.76	173.98	24.39	32.64	38.04
P/P-T1B1	60.44	66.44	105.06	173.75	23.05	31.27	36.45
P/P-T2B1	60.22	67.47	104.38	174.73	22.46	30.85	35.96

注: ΔH_{cc} 为冷却晶焓, (J/g) ; X_c 为结晶度, %。

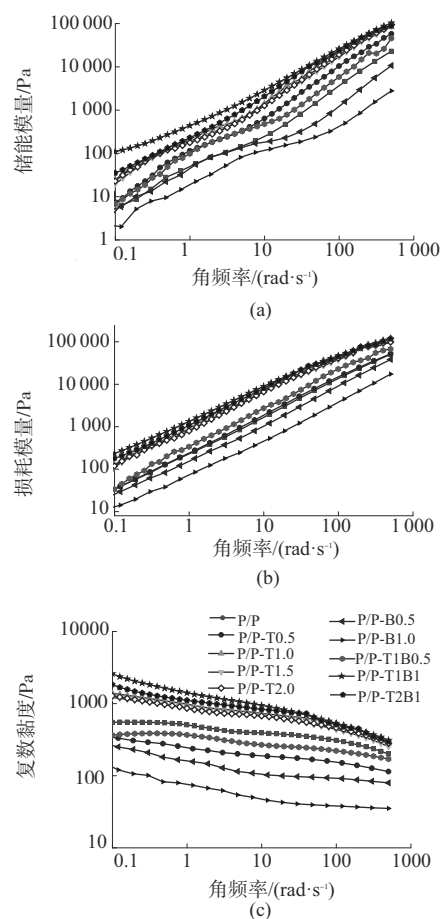
2.5 流变性

样品的流变性受到分子量、分子量分布等多种因素影响,是研究样品加工性能的重要参数^[23-24]。PLA/PBAT的储能模量、损耗模量和复数黏度测试曲线如图6所示,可以看出未经改性的PLA/PBAT共混体系的储能模量表现出线性聚合物所具有的快速松弛行为。在低频剪切下,经过TGIC改性的复合体系储能模量有所提升,这是由于环氧扩链剂的加入使得分子链延长,而长分子链之间的纠缠度增加,使得聚合物的熔体弹性增加。而对于经BPDA改性扩链的体系,体系的储能模量均有所降低,说明酸酐官能团与端羟基反应除了产生接枝效应使得链延长之外,反应产生的羧基基团也会使得体系发生降解反应,且降解效应大于分子链的增长效应,从而使得体系的模量呈现降低趋势。同时加入TGIC/BPDA两者的体系,储能模量和损耗模量均显著提升,且曲线的斜率呈现降低趋势,表现出支化分子的特性^[10]。

对于复数黏度,PLA/PBAT样品在低频区呈现出牛顿稳定性,加入复合扩链体系的样品牛顿平台逐渐消失,且在低频下的黏度明显提高,表现出支化体系的特性。

2.6 发泡样品性能表征

对经双螺杆挤出的发泡样品进行发泡倍率测试,如图7所示。未发泡样品PLA/PBAT的密度为 1.25 g/cm^3 ,经过双螺杆挤出发泡后的P/P样品密度为 0.84 g/cm^3 ,发泡倍率为1.48。发泡样品P/P-T1和



a—储能模量;b—损耗模量;c—复数黏度曲线

图6 PLA/PBAT储能模量、损耗模量和复数黏度曲线

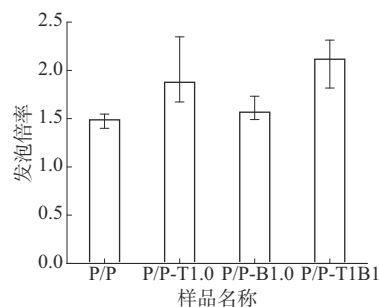
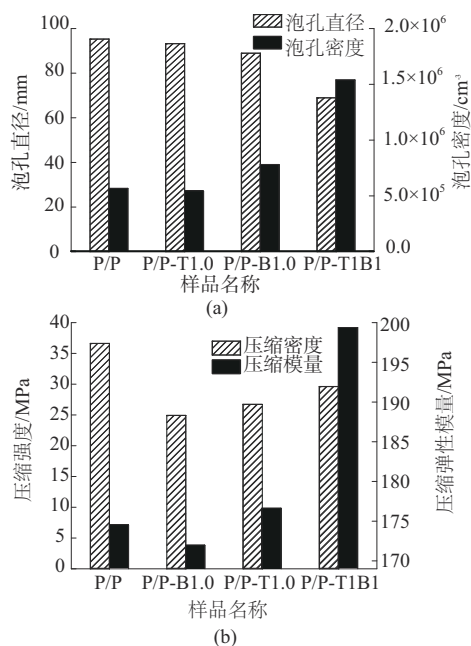


图7 PLA/PBAT改性样品的发泡倍率

P/P-T1B1的发泡倍率呈现上升趋势,说明经环氧扩链剂和复合扩链剂改性后的体系发泡性能有所提高,且P/P-T1B1发泡效果最好,样品发泡倍率达到2.11。发泡样品P/P-B1.0的密度也略有提升,说明BPDA的加入有助于改善样品的发泡性能。

对发泡样品进行压缩性能测试,所得发泡样品的压缩强度及压缩弹性模量如图8b所示。在有外力对发泡样品施加压力时,泡孔壁首先受力发生形变,泡孔大、泡孔壁薄的样品更易发生形变。从图8中可知,未经改性的PLA/PBAT因为发泡倍率低,



a—泡孔直径及泡孔密度;b—压缩强度及压缩弹性模量

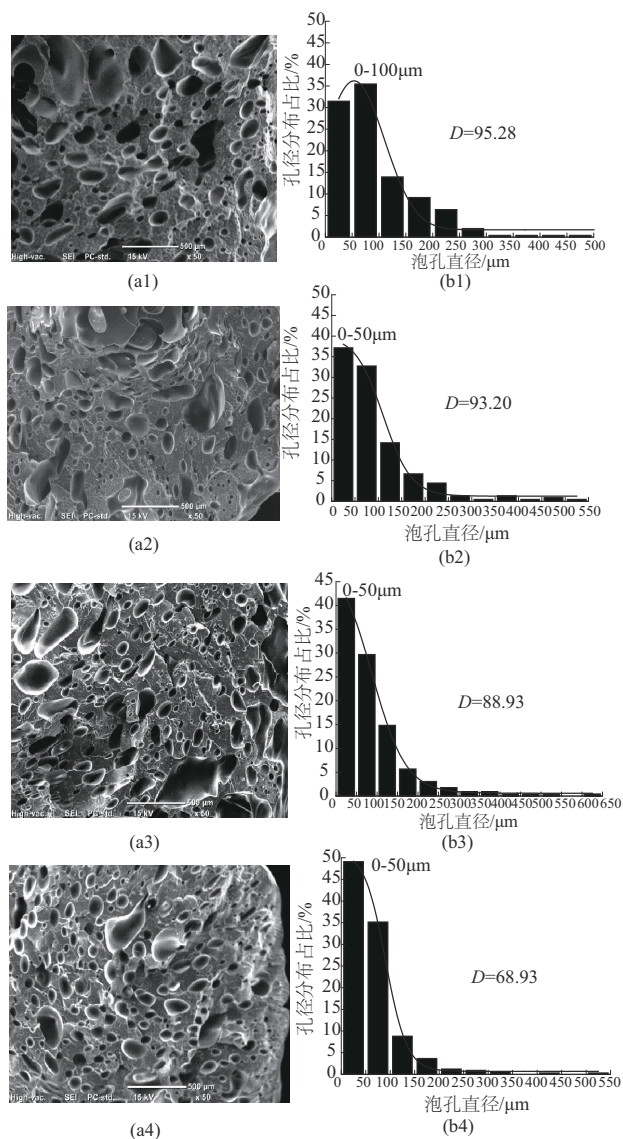
图8 发泡样品的泡孔直径及泡孔密度和压缩强度及压缩弹性模量

泡孔密度小,压缩强度较高但压缩弹性模量偏低,在压缩过程中易发生形变。而泡孔小且细密的P/P-T1B1样品压缩弹性模量、压缩强度更高^[25]。

图9为发泡样品的扫描电镜示意图以及泡孔直径和对应孔径分布图。P/P改性前平均泡孔直径约95.28 mm,且在直径区间在50~100 mm的泡孔占比最高,达到35.45%。单一加入两种扩链剂后,样品泡孔直径均呈现降低趋势。其中,加入1%TGIC的样品平均泡孔直径明显降低,达到88.93 mm。同时加入TGIC和BPDA后,P/P-T1B1发泡性能进一步改善,平均泡孔直径 $D=68.93$ mm,直径在0~50 mm之间的比例达到49.18%。结合图8a泡孔密度的数据结果,说明经复合扩链剂改性后,发泡样品的泡孔尺寸降低,且分布均匀性改善。

3 结论

选用环氧扩链剂TGIC、酸酐扩链剂BPDA对PLA/PBAT复合体系进行扩链改性并探究发泡性能,单一加入TGIC时,TGIC的环氧官能团与PLA、PBAT的端羧基反应,使得端羧基减少、酸值降低、黏度和储能模量提高;单一加入BPDA时,BPDA的酸酐基团与体系的端羟基反应,同时生成新的羧基基团使得体系黏度、储能模量、损耗模量降低;同时加入TGIC与BPDA时,体系的扩链反应进一步提高,复合体系的流变性表现出支化体系的特性,且体系挤出发泡时泡孔小而均匀,发泡密度和发泡倍



a1—P/P的SEM图;b1—P/P的泡孔直径分布;

a2—P/P-B1.0的SEM图;b2—P/P-B1.0的泡孔直径分布;

a3—P/P-T1.0的SEM图;b3—P/P-T1.0的泡孔直径分布;

a4—P/P-T1B1的SEM图;b4—P/P-T1B1的泡孔直径分布

图9 发泡样品的SEM图及对应的泡孔直径分布统计图

率改善。反应机制在于,BPDA的加入使得体系羟基增多,间接促进了TGIC与高分子端基间的反应,从而基体聚合物的拓扑长支化效应更加明显。

参考文献

- [1] Khorasani M M, Ghaffarian S R, Goldansaz S H, et al. Solid-state microcellular foaming of PE/PE composite systems, investigation on cellular structure and crystalline morphology[J]. Composites Science Technology, 2010, 70(13):1 942–1 949.
- [2] Wang X Z, Lu M S, Zeng J B, et al. Malleable and thermally recyclable polyurethane foam[J]. Green Chemistry, 2021, 23(1): 307–313.
- [3] Lin Y, Ye L, Gu Y, et al. Unexpected foaming behavior of hetero-grafted comb-like PS-g-(PS/PE) copolymers with high branching

- density at semi-solid state under CO₂ batching foam[J]. Polymer, 2018(146):304–311.
- [4] Lapyote P, Pipat T, Young H K. Review of concrete with expanded polystyrene (EPS): Performance and environmental aspects[J]. Journal of Cleaner Production, 2022(366). DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132919.
- [5] Wang G, Zhang D, Wan G, et al. Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability[J]. Polymer, 2019(181). DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121803.
- [6] Nakayama D, Wu F, Mohanty A K, et al. Biodegradable composites developed from PBAT/PLA binary blends and silk powder: compatibilization and performance evaluation[J]. ACS Omega, 2018, 3(10):12 412–12 421.
- [7] 石慧. 多元环氧扩链剂对PLA/PBAT共混物及PLA/PBAT/淀粉复合材料微观形貌及性能的影响[D]. 海口: 海南大学, 2017.
- Shi Hui. Effect of multi-epoxy chain extender on microstructure and properties of PLA/PBAT blends and PLA/PBAT/starch composites.[D]. Haikou: Hainan University, 2017.
- [8] 赵海鹏, 胡顺朋, 夏学莲, 等. 扩链剂增容PBAT/PLA共混体系结构及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10):131–137.
- Zhao Haipeng, Hu Shunpeng, Xia Xuelian, et al. Structures and properties of PBAT/PLA composites with chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):131–137.
- [9] 漆娟, 罗钟琳, 王标兵. 扩链剂增容PLA/PBAT共混物流变性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2):123–128, 135.
- Qi Juan, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Rheological properties of PLA/PBAT blends compatibilized by chain extender[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):123–128, 135.
- [10] Nasrin Y, Azizeh J, Hamid G, et al. Effect of Two-Step chain extension using Joncryl and PMDA on the rheological properties of Poly (lactic acid)[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(2). DOI:10.1002/mame.201900423.
- [11] 舒梦莹, 翁云宣, 张彩丽. 多元环氧扩链剂(ADR)对PBAT的扩链改性及其耐老化性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(3):33–39.
- Shu Mengying, Weng Yunxuan, Zhang Caili. Influence of multi-component epoxy chain-extension agent on aging resistance of chain-extension modified PBAT[J]. China Plastics, 2020, 34(3): 33–39.
- [12] 徐小玲, 王博成, 吴首昂, 等. PLA/SBS/S-MA共聚物共混体系的结晶行为[J]. 塑料, 2022, 51(5):131–135, 146.
- Xu Xiaoling, Wang Bocheng, Wu Shouang, et al. Crystallization behavior of PLA/SBS/S-MA copolymer blends[J]. Plastics, 2022, 51(5):131–135, 146.
- [13] Hanieh K, Andrzej G, Andrzej P. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties[J]. Polymer, 2020(203). DOI:10.1016/j.polymer.2020.122748.
- [14] 陈壮鑫, 雷彩红, 薛南翔, 等. 发泡工艺对PLA/PBAT复合材料发泡结构的影响[J]. 塑料, 2022, 51(5):102–107.
- Chen Zhuangxin, Lei Caihong, Xue Nanxiang, et al. Influence of foaming process on foaming effect of PLA/PBAT composite[J]. Plastics, 2022, 51(5):102–107.
- [15] Liu J Y, Lou L J, Yu W, et al. Long chain branching polylactide: Structures and properties[J]. Polymer 2010, 51(22):5 186–5 197.
- [16] Meng Q K, Marie-Claude H, Pierre J. C. Control of thermal degradation of polylactide/clay nanocomposites during melt processing by chain extension reaction[J]. Polymer, 2012, 97(10): 2 010 – 2 020.
- [17] 陈志琪, 潘均安, 陈范文, 等. 环氧扩链剂对聚乳酸性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):144–148.
- Chen Zhiqi, Pan Junan, Chen Fanwen, et al. Effect of epoxy chain extender on properties of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):144–148.
- [18] 刘志刚, 颜祥禹, 李莹, 等. E-MA-GMA增韧PLA共混物性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(6):33–36.
- Liu Zhigang, Yan Xiangyu, Li Ying, et al. Study on properties of PLA blends Toughened by E-MA-GMA[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(6):33–36.
- [19] 刘必达. 三螺杆挤出机制备PLA/PBAT共混物及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- Liu Bida. Study on properties of PLA/PBAT blends prepared through tri-screw extruder[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [20] 胡纵, 范冰, 蓝滨, 等. PLA/PBAT/HNT三元复合体系的微注塑成型[J]. 塑料工业, 2022, 50(6):131–135, 190.
- Hu Zong, Fan Bing, Lan Bin, et al. Microinjection molding of ternary composite system[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(6): 131–135, 190.
- [21] 赵曼, 陈蕴智, 张楠, 等. 改性木质素/PBAT复合包装膜的研究[J]. 包装工程, 2022, 43(11):54–61.
- Zhao Man, Chen Yunzhi, Zhang Nan, et al. Modified lignin/PBAT composite packaging films[J]. Packaging Engineering, 2022, 43 (11):54–61.
- [22] 李美, 卢琬, 杨岳文, 等. 拉伸温度对PLA/PBAT流延薄膜结晶、力学性能和透明度的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(9):75–79.
- Li Mei, Lu wan, Yang Yuewen, et al. Influence of drawing temperature on crystallization and mechanical properties and transparency of PLA/PBAT casting films[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(9):75–79.
- [23] 杜华, 葛晨童, 江晓芬, 等. PLA/PBAT质量对比对PLA/PBAT/CaCO₃共混体系的影响[J]. 山东化工, 2021, 50(17):46–48, 52.
- Du Hua, Ge Chentong, Jiang Xiaofen, et al. Effect of PLA/PBAT ratio on PLA/PBAT/CaCO₃ blend system[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(17):46–48, 52.
- [24] 张文, 周静宜, 陈玉顺. 聚乳酸(PLA)的流变性能研究[J]. 聚酯工业, 2009, 22(1):23–25.
- Zhang Wen, Zhou Jingyi, Chen Yushun. Study of PLA rheological properties[J]. Polyester Industry, 2009, 22(1):23–25.
- [25] 陈壮鑫. 超临界CO₂发泡聚乳酸的结构与性能[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
- Chen Zhuangxin. Structure and properties of supercritical CO₂ foamed polyactic acid[D]. Guangzhou: Guangdong University of technology, 2022.