

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.12.019

PLA/芳基取代酰肼类成核剂共混物等温结晶动力学

徐蕾, 梁乃川, 王筱媛, 胡跃鑫, 韩向艳

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 采用芳基取代酰肼类化合物成核剂(NA)对聚乳酸(PLA)进行改性, 利用转矩流变仪制备PLA/NA共混物。通过差示扫描量热分析仪研究成核剂含量对共混物的熔融结晶性能、等温熔融结晶和等温冷结晶动力学行为的影响。熔融结晶行为测试结果表明, PLA样品结晶度低, 存在冷结晶过程; 加入成核剂后, 减弱冷结晶过程, 提高了PLA/NA共混物的结晶度。等温熔融结晶动力学结果表明, 随着结晶温度的升高, 结晶速率常数 Z_c 降低, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 增大; 加入成核剂后, 结晶速率常数增大, 半结晶时间减小。未加成核剂的Avrami指数 n 为3左右, 加入成核剂后, n 值稍有降低。等温冷结晶动力学结果表明, 随着冷结晶温度的升高, 结晶速率常数增加, 半结晶时间减小; 加入成核剂后, 结晶速率常数增加, 半结晶时间减小。未加成核剂时, n 值为3左右; 加入成核剂后, n 值减小, 在1~2之间。利用Arrhenius方程求出PLA/NA共混物样品的熔融结晶和冷结晶活化能; 随着成核剂含量的增加, 熔融结晶活化能绝对值减小, 冷结晶活化能绝对值增加。

关键词: 聚乳酸; 成核剂; 等温结晶动力学; 活化能

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)12-0118-07

Isothermal Crystallization Kinetics of PLA/Aryl Substituted Hydrazide Compound Blends

Xu Lei, Liang Naichuan, Wang Xiaoyuan, Hu Yuexin, Han Xiangyan

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract : Polylactic acid (PLA) was modified by aryl substituted hydrazide nucleating agent (NA), and PLA/NA blend was prepared by torque rheometer. The effects of nucleating agent content on the melt crystallization properties, isothermal melt crystallization and isothermal cooling crystallization kinetics of the blend were studied by differential scanning calorimetry. The results of melt crystallization show that the PLA samples have low crystallinity and cold crystallization process. After adding nucleating agent, the cold crystallization is weakened, leading to an increase in the overall crystallinity of the PLA/NA blends. The results of isothermal melting crystallization kinetics demonstrate that the crystallization rate constant (Z_c) decreases and the half-crystallization time $t_{1/2}$ increase with the increasing of crystallization temperature. However, after incorporating nucleating agent, both parameters show an opposite trend increases values for rate constant and decreases values for half-crystallization time. Without any nucleating agent present, the Avrami index n has a value around 3, this value slightly decreases upon addition of nucleating agent. The results of isothermal cold crystallization kinetics show that the crystallization rate constants increase and the half-crystallization time decrease with the increase of cold crystallization temperature. The crystallization rate constants increase and the half-crystallization time decrease after nucleating agent is added. When no nucleating agent is added, the n value is about 3, and when nucleating agent is added, the n value decreases between 1 and 2. The activation energies of melt crystallization and cold crystallization of PLA/NA blends are calculated by Arrhenius equation. With the increase of nucleating agent content, the absolute value of activation energy of melt crystallization decreases and that of cold crystallization increases.

Keywords : polylactic acid ; nucleating agent ; isothermal crystallization kinetics ; activation energy

基金项目: 辽宁省教育厅项目(L2020006), 2022年大学生创新创业训练计划项目(202210148024), 2023年大学生创新创业训练计划项目(S202310148045, S202310148053)

通信作者: 韩向艳, 硕士, 副教授, 主要从事聚合物共混改性研究

收稿日期: 2023-10-23

引用格式: 徐蕾, 梁乃川, 王筱媛, 等. PLA/芳基取代酰肼类成核剂共混物等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(12): 118-124.

Xu Lei, Liang Naichuan, Wang Xiaoyuan, et al. Isothermal crystallization kinetics of PLA/Aryl substituted hydrazide compound blends[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(12): 118-124.

聚乳酸(PLA)是一种生物降解高分子,具有来源广泛、生物相容性好、高强度、高模量的优点,广泛用于电子电气、生物医药和包装材料等领域^[1-4]。但PLA结晶速率较慢,结晶度较低,其制品的玻璃化转变温度(T_g)低,耐冲性差,限制了其在很多领域的应用^[5-7]。通常采用添加成核剂的方法加快PLA结晶,提高其结晶速率。同时,少量成核剂的加入,有助于结晶细化,提高材料耐冲性和透明度,提升应用性能。常见的PLA成核剂有无机化合物、有机化合物、有机盐类和超分子化学类。其中有机成核剂具有起效快、相容性好、用量少的特点,是近年来工业和学术重点研究的对象。但大多数研究集中在改性方面^[8-18],对结晶动力学的研究较少,且大多数研究是关于非等温结晶动力学的内容^[19-27]。

笔者以芳基取代酞肼类化合物(TMC-306)为成核剂,利用差示扫描量热(DSC)仪研究PLA/NA共混物的等温结晶动力学,利用Avrami方程对动力学结果进行处理,探讨成核剂含量对PLA等温结晶动力学的影响,从而更好地控制其结晶过程,以期为工业生产和成型加工提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,美国Nature Works公司;

芳基取代酞肼类化合物成核剂:TMC-306,山西化工研究院。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

DSC仪:Q20型,美国TA公司。

1.3 共混样品制备

PLA和成核剂在烘箱中进行充分干燥后,在转矩流变仪中进行熔融共混。共混温度为200℃,共混时间为6 min,转子转速为80 r/min。成核剂质量分数分别为0%,0.1%,0.2%。

1.4 样品测试

(1)熔融结晶性能测试。

利用DSC仪进行熔融结晶性能测试。称取样品8~10 mg,在氮气保护下,首先以20℃/min的升温速率将样品从0℃升温到200℃,恒温5 min,以消除热历史。随后以20℃/min的降温速率降到0℃,样品进行结晶。接下来以20℃/min升温至200℃,测试样品的熔融行为。

(2)等温熔融结晶动力学测试。

利用DSC仪对PLA/NA样品进行等温熔融结晶动力学测试。测试样品约为8~10 mg。氮气保护下,首先将共混试样从室温升高到200℃进行熔融,恒温5 min以消除热历史。然后使样品快速降温到预先设定的结晶温度开始结晶,直至结晶过程结束。记录样品在不同温度下的结晶曲线。结晶温度分别为110,115,120℃。

(3)等温冷结晶动力学测试。

利用DSC对PLA/NA样品进行等温冷结晶动力学测试。测试样品约为8~10 mg。在氮气保护下,首先将共混试样从室温升高到200℃进行熔融,恒温5 min以消除热历史。然后使样品快速降温到0℃进行淬火。接下来将淬火后的样品快速升温至冷结晶温度,开始结晶,直至冷结晶过程结束。记录样品在不同温度下的等温冷结晶曲线。冷结晶温度分别为95,100,110℃。

2 结果与讨论

2.1 PLA/NA共混体系的熔融结晶行为

利用DSC仪对PLA/NA样品进行熔融结晶行为测试。图1为PLA/NA共混物冷却结晶曲线。由图1可以看出,未添加成核剂的PLA结晶曲线上没有出现结晶峰,说明PLA样品结晶困难,在降温速率(20℃/min)较高的情况下,分子链的运动跟不上降温速率,分子链来不及进行规整排列就被冻结,因此表现为结晶曲线上无结晶峰出现。在加入成核剂后,由于NA具有异相成核作用,进一步诱导基体结晶,使基体的结晶速率加快,因此在结晶曲线上出现结晶峰。随着成核剂含量的增加,结晶峰越来越明显,同时峰向右移,这说明成核剂的加入可以诱导基体PLA在更高的温度下结晶。但成核剂含量较少时,由于成核剂的成核作用较弱,因此加快结晶过程不明显,如图1所示。

图2为PLA/NA共混物熔融曲线。由图2可知,

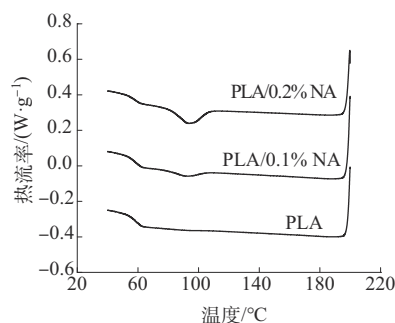


图1 PLA/NA共混物结晶曲线

未加成核剂的PLA熔融曲线上有冷结晶峰和熔融峰,且熔融峰出现双峰。出现冷结晶峰的原因是PLA结晶速度慢,在降温结晶过程中有一部分晶核未来得及结晶或结晶不完善就被冷却下来,在接下来的升温熔融过程中,达到结晶温度,部分结晶不完善的晶体分子链进一步规范排列而结晶,即在升温的过程中进行了结晶,称之为“冷结晶”。随着温度的进一步升高,正常降温结晶的那部分晶体和升温过程中进行冷结晶的晶体都要熔融,第一个峰表示初始结晶不完善晶体的低温熔融峰,第二个峰表示结晶完善晶体的高温熔融峰,因此熔融峰上出现双峰。随着成核剂含量的增加,冷结晶峰逐渐变小,峰型变宽;熔融峰增强,峰型变窄,且由双峰逐渐转变为单峰。这是由于成核剂的加入,可以诱导PLA基体形成更多的晶核,进一步促进分子链运动,加快了基体结晶过程,因此冷结晶峰逐渐减小,直至消失。所有晶体形成条件类似,完善程度相当,熔融峰也逐渐由双峰变为单峰。

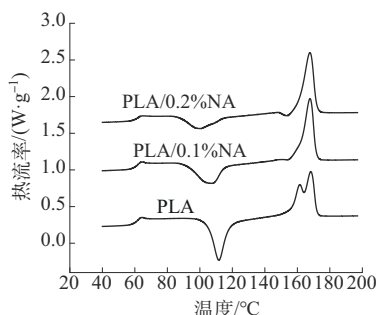


图2 PLA/NA共混物熔融曲线

结晶度可由公式(1)得到:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m(100\%)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为PLA的结晶度; ΔH_m 为PLA的熔融焓,单位J/g; $\Delta H_m(100\%)$ 为100%结晶PLA的熔融焓(93.7 J/g); ΔH_c 为PLA的冷结晶焓,单位J/g。

将熔融曲线和结晶曲线进一步分析处理,获得样品的相关热力学参数见表1和表2。由表1可知,当成核剂含量较低时,PLA在20 °C/min的降温速率下基本不结晶;随着成核剂含量的进一步增加,共混样品的结晶温度 T_c 和结晶焓 ΔH_c 增加, T_g 变化不大。这也说明PLA均相成核困难,成核剂TMC-306

表1 PLA/NA共混物结晶过程热力学相关参数

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PLA	58.34		
PLA/0.1%NA	58.62		
PLA/0.2%NA	58.70	93.31	7.98

表2 PLA/NA共混物升温熔融过程热力学参数

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	62.22	168.34	36.24	111.72	30.12	6.5
PLA/0.1%NA	62.10	167.62	36.67	107.71	25.50	11.9
PLA/0.2%NA	61.96	167.60	35.93	100.25	16.14	21.1

的加入促使PLA异相成核,加快了PLA在熔体结晶过程的成核速率,促进了分子链的运动,使得PLA在高温下的熔融结晶过程更容易。

表2为共混物的熔融过程热力学数据。由表2可知,样品的 T_g 变化不大,而熔融温度(T_m)下降, ΔH_m 提高,冷结晶温度(T_c)降低, ΔH_c 减小,结晶度增加,这进一步说明成核剂的加入,能有效诱导基体结晶,减弱冷结晶过程,加快结晶速率。加入质量分数0.2%的成核剂结晶度明显提高,促进作用明显,与前面的分析结果一致。

2.2 等温结晶动力学分析

(1)等温熔融结晶和冷结晶。

图3和图4为PLA和PLA/0.1%NA在不同温度下的等温结晶曲线。由图3和图4可以看出,在105 °C之前,随着结晶温度的升高,样品峰型变窄,

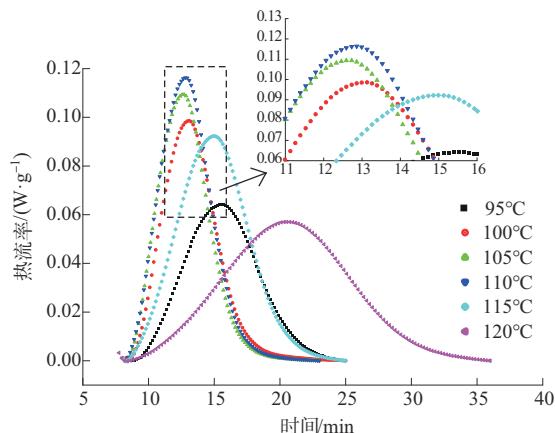


图3 PLA的等温结晶曲线

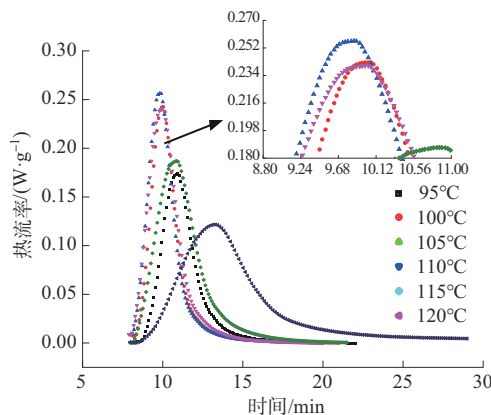


图4 PLA/0.1%NA的等温结晶曲线

峰高度变高,峰型左移,结晶时间变短。105℃后随着结晶温度的升高,样品的峰型变宽,峰高度变矮,峰型右移,结晶时间变长,这是由于PLA的结晶过程包含冷结晶和正常结晶两部分。在105℃之前进行的是冷结晶过程,随着结晶温度的升高,PLA大分子链在低温区来不及结晶的分子链,进一步进行规整排列而结晶。温度升高,链段运动能力增强,规整排列更容易,因此结晶时间变短。而超过105℃后,链段活动能力更强,反而不利于结晶过程,分子链的无规排布趋向性进一步增加,不利于PLA分子链进入晶格规整排列,甚至难以形成晶核,因此会使结晶时间变长^[24]。

对比图3和图4发现,加入成核剂后,结晶曲线峰型变窄,结晶时间变短,说明加入成核剂后,促进了PLA基体的结晶,使结晶速率加快。

图5为不同成核剂含量的PLA/NA共混物在100℃的等温结晶曲线。由图5可知,随着成核剂含量的增加,峰型逐渐尖锐,峰型左移,结晶完成时间变短,但峰型越来越不完整。说明增加成核剂在提高结晶速率的同时,结晶完善程度变差。

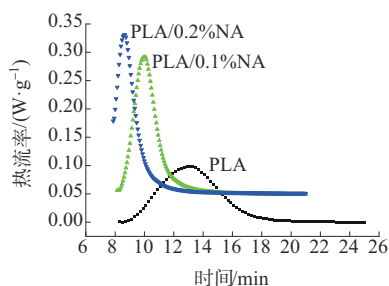


图5 100℃时不同成核剂含量的PLA/NA共混物等温结晶曲线

(2)等温熔融结晶和等温冷结晶动力学分析。

通常用Avrami方程研究聚合物的等温结晶动力学,如公式(2)所示:

$$X_t = 1 - \exp(-Z_t \cdot t^n) \quad (2)$$

式中: X_t 为 t 时刻的相对结晶度; Z_t 为结晶速率常数,与成核速率和结晶速率有关; n 为Avrami指数,表征聚合物的结晶成核和生长机理。

将上式两边取对数,可以得到公式(3):

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

以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,可得一条直线。由直线的斜率可求出Avrami指数 n ,由直线的截距可求得结晶速率常数 Z_t ,进一步利用公式(4)算出半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

$$t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

图6和图7分别为未加成核剂的PLA样品在等温熔融结晶和等温冷结晶过程中 X_t 随时间 t 的变化关系。由图6和图7可知,无论是熔融结晶还是冷结晶,结晶度和时间都呈“S”形变化,表现出前期慢、中期快、后期又转慢的特性,这主要是由于结晶过程受晶核形成速度和晶粒生长速度共同影响导致的。对比图6和图7发现,在熔融结晶过程中,随着温度的升高,曲线斜率变小,结晶时间变长,结晶速率变慢。而在冷结晶过程中,正好相反,随着 T_c 的升高,曲线斜率变大,结晶时间变短,结晶速率加快。这主要是由于结晶过程受热力学驱动力与分子链运动能力的影响,二者相互竞争。即晶核的生成速度和晶体的生长速度与结晶温度之间存在着不同的依赖性^[28]。 T_c 升高,链段由冻结开始运动,链段活动能力增强,因而可以进行规整排列结晶,此时的晶核形成速度较快。而熔融结晶温度升高,是整个分子链运动能力进一步增强,会进一步破坏分子链的规整排列,晶体的生长速度较慢,出现结晶速率变慢的情况。

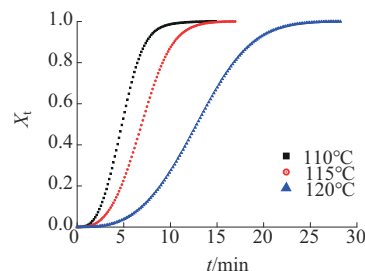


图6 PLA等温熔融结晶 X_t 与 t 的曲线图

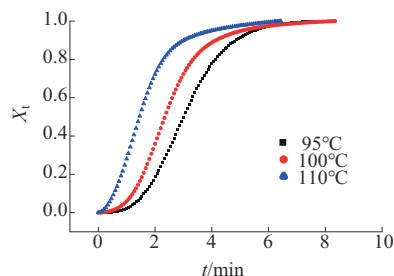


图7 PLA等温冷结晶 X_t 与 t 的曲线图

利用公式(3)进一步处理结晶数据,获得 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线,如图8和图9所示。由图8和图9可知, $\ln[-\ln(1 - X_t)] \sim \ln t$ 在结晶前期和中期线性关系明显,到后期发生偏离,这说明Avrami方程可用来描述等温结晶的中前期过程。进一步采用直线拟合法,获得样品的Avrami指数 n 和 Z_t ,进一步利用公式(4)算出半结晶时间 $t_{1/2}$,所得数据见表3和表4。

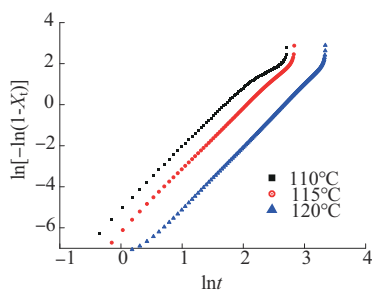
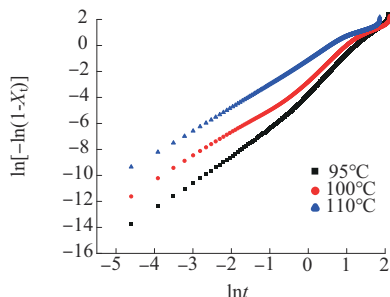
图8 PLA熔融结晶 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的线性关系图9 PLA等温冷结晶 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线

表3 PLA熔融结晶相关动力学参数

样品名称	$T_c/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$Z_c/\times 10^3$	n
PLA	110	4.67	6.05	3.08
	115	6.91	2.15	2.99
	120	12.88	0.29	3.05
PLA/0.1%NA	110	2.21	88.95	2.59
	115	2.97	30.31	2.88
	120	5.50	2.44	3.31
PLA/0.2%NA	110	0.99	705.93	1.59
	115	1.15	503.64	2.28
	120	1.76	86.23	3.70

表4 PLA冷结晶相关动力学参数

样品名称	$T_c/^\circ\text{C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$Z_c/\times 10^3$	n
PLA	95	9.39	23.64	3.12
	100	3.97	61.97	2.82
	105	1.04	32.12	2.08
PLA/0.1%NA	95	6.79	91.05	1.12
	100	3.16	192.58	1.14
	105	0.56	761.14	1.64
PLA/0.2%NA	95	0.93	413.54	1.81
	100	0.50	775.92	1.80
	105	0.14	2 457.59	2.05

由表3可以看出,随着结晶温度的升高,等温熔融结晶的 $t_{1/2}$ 变大, Z_c 变小。这与前面的分析结果一致。加入成核剂后,随着成核剂含量的增加, $t_{1/2}$ 减小, Z_c 增大,说明加入成核剂后,体系中的晶核增多,可以提高PLA的结晶速率。纯PLA的等温熔融结晶的 n 值在3左右,说明其结晶方式为三维生长的球晶。加入成核剂后, n 值变小,说明成核剂的加入,使球晶的成核方式和生长方式发生了变化,由

均相成核变成异相成核,时间维数为0,因此 n 值减小。与熔融结晶相比,冷结晶过程的 n 值更小,说明冷结晶过程更不完善,可能存在二维生长的片晶或一维生长的针状晶体。

由表4可知,随着 T_c 的升高, $t_{1/2}$ 减小, Z_c 增加。加入成核剂后,随着成核剂含量的增加, $t_{1/2}$ 减小, Z_c 增加。说明成核剂的加入同样会促进冷结晶过程,增加冷结晶速率。

2.3 PLA/NA共混物等温结晶活化能

根据Arrhenius方程可以计算样品的熔融结晶活化能和冷结晶活化能,见公式(5)。

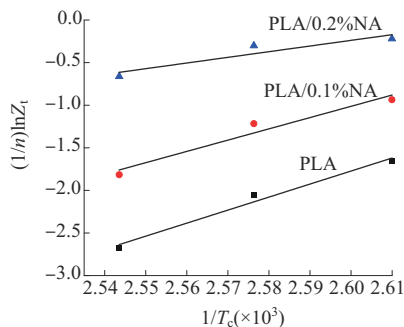
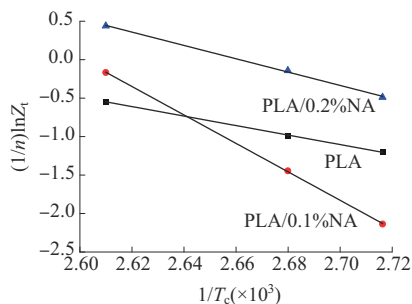
$$Z_t^{\frac{1}{n}} = Z_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT_c}\right) \quad (5)$$

式中: Z_t 为结晶速率常数; Z_0 为指前因子,与温度无关的常数; ΔE_a 为结晶活化能; T_c 为结晶温度; R 为气体常数。

利用公式(5),两边取对数,获得公式(6)。

$$\frac{1}{n} \ln Z_t = \ln Z_0 - \frac{\Delta E_a}{RT_c} \quad (6)$$

以 $(1/n)\ln Z_t$ 对 $1/T_c$ 作图,并进行线性拟合,获得图10和图11,由两图可知,无论是熔融结晶还是冷结晶过程, $(1/n)\ln Z_t$ 与 $1/T_c$ 线性关系明显。图10为样品的熔融结晶过程,活化能为负值,说明样品由熔融到结晶,放出能量。线性拟合后,从PLA到PLA/0.2%NA,获得的活化能值依次为-127.2,-110.1,

图10 PLA/NA共混物等温熔融结晶 $(1/n)\ln Z_t$ 与 $1/T_c$ 线性拟合曲线图11 PLA/NA共混物等温冷结晶 $(1/n)\ln Z_t$ 与 $1/T_c$ 线性拟合曲线

-55.3 kJ/mol。对于结晶活化能,分为静态和动态两种。等温结晶过程为静态活化能,绝对值越大,反应越难进行。由熔融结晶活化能数值可以看出,纯PLA的 ΔE_g 绝对值最大,随着成核剂含量的增加,活化能绝对值逐渐减小,说明成核剂TMC-306的加入,促进了晶核的快速形成和晶体的生长,使结晶速率常数增加,结晶速率加快。

图11为样品的等温冷结晶过程,活化能为正值。这是由于冷结晶是在升温过程中结晶,只有吸收能量,链段才能运动,进而规整排列而结晶,因此活化能为正值。随着成核剂含量的增加,PLA/NA样品的冷结晶活化能值依次为51.3, 153.8, 72.1 kJ/mol,说明成核剂的加入,使冷结晶活化能增加。这也进一步说明了成核剂的加入,加快了正常熔融结晶速率,使冷结晶过程减弱,这与前面2.1的分析结果一致。

3 结论

通过对PLA/NA共混物的等温熔融结晶和等温冷结晶动力学进行研究,得到如下结论:

(1)熔融结晶行为结果表明,PLA样品结晶度低,加入成核剂后, T_g 变化不大, T_m 降低, T_{cc} 降低, ΔH_{cc} 降低, T_c 增大, X_c 增大。

(2)等温熔融结晶动力学结果表明,随着 T_c 的升高, Z_t 降低, $t_{1/2}$ 增大;随着成核剂含量的增加, Z_t 增大, $t_{1/2}$ 减小;未加成核剂的Avrami指数 n 为3左右,加入成核剂后, n 值稍有降低。

(3)等温冷结晶动力学结果表明,随着 T_{cc} 的升高, Z_t 增加, $t_{1/2}$ 减小;随着成核剂含量的增加, Z_t 增加, $t_{1/2}$ 减小;未加成核剂时, n 值为3左右,加入成核剂后, n 值减小,在1~2之间。

(4)利用Arrhenius方程求出PLA/NA共混物样品的熔融结晶和冷结晶活化能。结果表明,熔融结晶活化能为负,冷结晶活化能为正;随着成核剂含量的增加,熔融结晶活化能绝对值减小,冷结晶活化能绝对值增加。

参考文献

[1] 丁蕊,徐昂,刘倚帆,等.滑石粉增强增韧PLA生物可降解材料进展[J].塑料,2022,51(3):56-65.
Ding Rui, Xu Ang, Liu Yifan, et al. Recent progress on poly(lactic acid) (PLA) biodegradable materials reinforced and toughened by talc[J]. Plastics, 2022, 51(3):56-65.

[2] 贾仕奎,闫宗莹,张向阳,等.PLA的等温结晶调控方法及应用研究进展[J].高分子材料科学与工程,2022,38(9):160-166.
Jia Shikui, Yan Zongying, Zhang Xiangyang, et al. Progress in

regulation methods and its application of isothermal crystallization for polylactic acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(9):160-166.

[3] 彭文理,陈志平,蒙春燕,等.PLA耐热改性的研究进展[J].绝缘材料,2022,55(4):13-19.
Peng Wenli, Chen Zhiping, Meng Chunyan, et al. Research progress on heat resistance modification of polylactic acid[J]. Insulating Materials, 2022, 55(4):13-19.

[4] 丁生芳,罗发亮,王克智,等.成核剂TMC-210对PLA结晶及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(10):66-72.
Ding Shengfang, Luo Faliang, Wang Kezhi, et al. Influence of nucleator TMC-210 on crystallization and properties of PLLA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(10):66-72.

[5] 李孙辉,刘嘉铨,郭熙桃,等.GMA对PBAT/PLA共混物结晶性能的影响[J].塑料工业,2022,50(2):151-156.
Li Sunhui, Liu Jiaquan, Guo Xitao, et al. Effect of GMA on crystallization properties of PBAT/PLA blends[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(2):151-156.

[6] Jiao J, Zeng X B, Huang X B. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)-PBAT [J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1):19-26.

[7] Nantaprapa T, M. G R, Arisa K, et al. In situ compatibilized blends of PLA/PCL/CAB melt-blown films with high elongation: Investigation of miscibility, morphology, crystallinity and modelling[J]. Polymers, 2023, 15(2):303-310.

[8] 明美华,王林达,周峰,等.扩链剂ADR和成核剂LAK对PLLA/PBAT共混物结晶行为和性能的影响[J].机械工程材料,2022,46(3):13-18,24.
Ming Meihua, Wang Linda, Zhou Feng, et al. Effect of chain extender ADR and nucleating agent LAK on crystallization behavior and properties of PLLA/PBAT blend[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2022, 46(3):13-18, 24.

[9] 陈荣源,杨晓壮,安佳豪,等.多壁碳纳米管改性PLA/PE复合材料的结构与性能[J].工程塑料应用,2021,49(12):1-7.
Chen Rongyuan, Yang Xiaozhuang, An Jiahao, et al. Structure and properties of PLA/PE composites modified by multi-walled carbon nanotubes[J]. Engineering plastics Application, 2021, 49(12):1-7.

[10] 涂志刚,苏小强,张凌涛,等.共混改性型PLA透明增韧的研究进展[J].现代塑料加工应用,2021,33(5):59-63.
Tu Zhigang, Su Xiaoqiang, Zhang Lingtao, et al. Research progress of transparent toughening of PLA modified by blending[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2021, 33(5):59-63.

[11] 张显勇.PLA纳米复合材料的制备与结晶行为研究[D].陕西:陕西理工大学,2019.
Zhang Xianyong. Preparation and crystallization behavior of polylactic acid based nanocomposites[D]. Shaanxi: Shaanxi University of Technology, 2019.

[12] 王赫,王洪杰,赵远航,等.生物质基PLA材料改性研究进展[J].塑料工业,2022,50(4):17-22.

- Wang He, Wang Hongjie, Zhao Yuanhang, et al. Research progress on biomass-based polyactic acid material modification[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(4):17–22.
- [13] 陈敏仪, 曾龙, 梁广洋, 等. 成核剂对PLA挤出流延膜结晶性能的影响[J]. 广东化工, 2021, 48(15):40–42.
- Chen Minyi, Zeng Long, Liang Guangyang, et al. The effect of nucleating agent on the crystallization properties of polylactic acid extrusion cast film[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(15):40–42.
- [14] 付倩, 郑雨欣, 张雪蕊, 等. 成核剂和扩链剂对PLA/PBAT共混体系性能影响[J]. 塑料科技, 2021(12):42–46.
- Fu Qian, Zheng Yuxin, Zhang Xuerui, et al. Effects of nucleating agent and chain extender on properties of PLA/PBAT blends[J]. Plastics Science and Technology, 2021(12):42–46.
- [15] 蔡艳华, 任莉平. 成核剂己二酸二苯甲酰肼对PLA性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):59–68.
- Cai Yanhua, Ren Liping. Effect of nucleating agent *N, N*-Bis(benzoyl) adipic acid dihydrazide on performance of poly(l-lactic acid)[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(8):59–68.
- [16] 张涛, 曹明, 苗继斌, 等. 成核剂与增容剂调控PLA/聚丙烯复合材料的结晶与力学性能研究[J]. 应用化工, 2022, 51(9):2 608–2 612.
- Zhang Tao, Cao Ming, Miao Jibin, et al. Study on the crystallization behavior and mechanical properties of PP/PLA composites regulated by nucleating agent and compatibilizer[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(9):2 608–2 612.
- [17] 郑海明, 马猛, 郑期强, 等. 一种酰胺类成核剂对PLA结晶行为的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6):941–946.
- Zheng Haiming, Ma Meng, Zheng Qiqiang, et al. Effect of acyl-amino nucleating agent on crystallization behavior of poly(l-lactic acid)[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2016, 34(6):941–946.
- [18] 俞张勇, 杨兆昆, 施冬健, 等. PLA/木质素基复合材料的非等温结晶动力学[J]. 塑料, 2021, 50(5):103–107.
- Yu Zhangyong, Yang Zhaokun, Shi Dongjian, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PLA/Lignin based composite [J]. Plastics, 2021, 50(5):103–107.
- [19] 白静, 崔晶, 顾玉蓉, 等. 不同PEG含量对PLA/PEG共混物结晶动力学的影响[J]. 塑料, 2020, 49(2):64–68.
- Bai Jing, Cui Jing, Gu Yurong, et al. Effect of different poly(ethylene glycol) contents on crystallization kinetics of polylactide/poly(ethylene glycol) blends[J]. Plastics, 2020, 49(2):64–68.
- [20] 李向阳, 郑文强, 毛晨曦, 等. 成核剂TMC-300对PLA非等温结晶动力学的影响[J]. 塑料科技, 2013, 41(10):102–106.
- Li Xiangyang, Zheng Wenqiang, Mao Chenxi, et al. Influence of nucleator TMC-300on non-isothermal crystallization kinetics of PLA[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(10):102–106.
- [21] 杨晓宇, 马晓丽, 栗昇, 等. 成核剂胡椒酸苯甲酰肼改性聚L-乳酸非等温结晶行为研究[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(10):38–40.
- Yang Xiaoyu, Ma Xiaoli, Li Sheng, et al. Non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid) under the influence of *N* -benzoic piperonylic acid hydrazide as nucleating agent[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2022, 30(10):38–40.
- [22] Liu W, Chen P, Wang XD, et al. Effects of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) as a macromolecular nucleating agent on the crystallization and foaming behavior of biodegradable poly(lactic acid)[J]. Cellular Polymers, 2017, 36(2):75–96.
- [23] 杨童童. PBAT/PLA复合材料的热性能和非等温结晶动力学研究[J]. 合成纤维工业, 2022, 45(2):35–40.
- Yang Tongtong. Study on thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of PBAT/PLA composites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(2):35–40.
- [24] 王智军, 王静刚, 庞永艳, 等. PEFT等温结晶动力学及多重熔融行为[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):110–116.
- Wang Zhijun, Wang Jinggang, Pang Yongyan, et al. Isothermal crystallization kinetics and multiple melting behavior of PEFT[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):110–116.
- [25] Clarkson M C, Azrak A E M S, Schueneman T G, et al. Crystallization kinetics and morphology of small concentrations of cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs) melt-compounded into poly(lactic acid) (PLA) with plasticizer[J]. Polymer, 2019, 187(C):122 101–122 111.
- [26] Xiuyu Z, Qian R, Wanwan L, et al. In situ nanofibrillar fully-biobased poly(lactic acid)/poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) composites with promoted crystallization kinetics, mechanical properties, and heat resistance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 206:110 172–110 179.
- [27] Zendehzaban M, Shamsipur M. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)s of different molecular weight[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2013, 10(1):77–84.
- [28] Henricks J, Boyum M, Zheng W. Crystallization kinetics and structure evolution of a polylactic acid during melt and cold crystallization[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120(3):1 765–1 774.