

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.007

PLA/PBAT 共混体系的制备与性能

颜颖达¹, 赵珊², 阳范文¹, 李荣荣¹, 王晨光¹, 梁毓¹, 陈晓明¹, 章喜明¹, 田秀梅¹, 周苗³, 王晗⁴, 陈新度⁴

(1. 广州医科大学基础医学院生物医学工程系, 广州 511436; 2. 华南农业大学兽医学院, 广州 510642;

3. 广州医科大学附属口腔医院, 广州 510500; 4. 广东工业大学机电学院, 广州 510006)

摘要: 采用熔融共混制备多官能团增塑增容剂 HM-530A 增容聚乳酸/聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯 (PLA/PBAT) 共混体系, 系统研究了 HM-530A 用量对共混体系的力学性能、微观形态结构、加工性能和热性能影响。随着 HM-530A 用量的增加, 共混体系的平衡扭矩降低, 熔体流动速率增大, 当 HM-530A 用量为 12% 时, 共混体系的熔体流动速率为 20 g/(10 min), 较未增塑时提高 5 倍。随着 HM-530A 用量的增加, 共混体系的拉伸强度不断降低, 断裂伸长率呈先增加后减小的变化趋势, 增塑改性后的撕裂强度有不同程度提高; 当 HM-530A 用量为 9% 时, 共混体系的断裂伸长率为 254%、拉伸强度为 31.7 MPa、撕裂强度为 22.2 N/cm, 综合性能良好。差示扫描量热曲线显示, 随着 HM-530A 用量增加, 共混体系的结晶温度逐步升高, PBAT 的熔融峰消失, PLA 和 PBAT 的相容性改善。扫描电子显微镜分析表明, 当 HM-530A 用量为 9% 时, 共混体系脆冷断面的褶皱和粗糙度明显增加, 呈现韧性断裂特征。

关键词: 聚乳酸; 聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯; 增容; 增塑; 共混物; 力学性能

中图分类号: TB322, TQ336.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0036-06

Preparation and Properties of PLA/PBAT Blends

Yan Yingda¹, Zhao Shan², Yang Fanwen¹, Li Rongrong¹, Wang Chenguang¹, Liang Yu¹, Chen Xiaoming¹,
Zhang Ximing¹, Tian Xiumei¹, Zhou Miao³, Wang Han⁴, Chen Xindu⁴

(1. Department of Biomedical Engineering, School of Basic Medical Sciences, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. College of Veterinary Medicine, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3. Stomatological Hospital of Guangzhou Medical University, Guangzhou 510500, China;

4. Mechanical and Electrical College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Polylactic acid / poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PLA / PBAT) blends compatibilized by multi-functional group plasticizer and compatibilizer (HM-530A) were prepared by melt blending. The effects of HM-530A dosage on rheological properties, processing properties, mechanical properties, microstructure and thermal properties of the blends were studied. As the amount of HM-530A increases, the equilibrium torque of the blend decreases and the melt flow rate increases. When the amount increases to 12%, the melt flow rate goes up to 20 g/(10 min), which is about 5 times higher than unplasticized. With the increase of HM-530A content, the tensile strength of the blends gradually decreases, and the elongation at break increases first and then decreases. The tear strength of the plasticized blends has been improved to varying degrees. When the content of HM-530A is 9%, the elongation at break of the blend is 254%, the tensile strength is 31.7 MPa, the tear strength is 22.2 N/cm, which means the comprehensive performance is good. The DSC curves show the crystallization temperature of the blend gradually increases with increase of the content of HM-530A, and the melting peak of PBAT disappears, which means that the compatibility of PLA and PBAT were improved. The SEM analyses show that when the content of HM-530 is 9%, the fold and roughness on the cooling brittle section increase significantly, and the section showing ductile fracture characteristics.

Keywords: polylactic acid; poly(butylene adipate-co-terephthalate); compatibilization; plasticization; blend; mechanical property

基金项目: 广东省重大科技项目 (2017B090911012), 广州市高校创新创业平台建设重点项目 (201709P05)

通讯作者: 阳范文, 博士, 教授, 主要从事生物医学高分子材料研究与应用 E-mail: yangfanwen@163.com

收稿日期: 2019-08-29

引用格式: 颜颖达, 赵珊, 阳范文, 等. PLA/PBAT 共混体系的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 36-41, 46.

Yan Yingda, Zhao Shan, Yang Fanwen, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT blends[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 36-41, 46.

随着电子商务的快速发展,网购和外卖已经成为当代许多年轻人的生活方式之一。由于很多商品和食品需要包装,塑料包装材料和快递袋消耗速度每年保持20%以上的增长速度。由于塑料包装袋和快递袋的质量轻、回收价值不大,用户使用后一般直接丢弃,现已成为白色污染的重要来源之一。

随着人类对环境保护要求的日益提高,采用生物可降解材料取代现有包装材料和快递袋材料逐渐得到社会各界的重视。生物可降解材料在微生物、水分和太阳光等作用下分解为水、二氧化碳和其它低分子组分,对环境污染较小^[1]。典型的生物降解高分子材料有聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚对苯二甲酸/己二酸丁二酯(PBAT)和聚羟基脂肪酸酯类(PHAs)等^[2]。其中,PLA是以淀粉为原料的热塑性脂肪族聚酯,具有可完全生物降解性^[3],在一次性餐具、农用薄膜、包装制品、过滤材料、医疗卫生和服装面料等领域得到应用^[4-8]。但是,PLA存在容易吸水、熔体强度较低、柔韧性不理想和价格较贵等缺点,其应用受到很大限制^[9],将PLA与其它组分进行共混改性,在不破坏其降解性的前提下可提高材料的韧性、降低产品成本,是拓展其应用范围的重要手段^[1]。

用于PLA增韧改性的材料有低分子增塑剂、增容剂和柔性高分子材料,上述材料在改善PLA的柔韧性方面具有一定效果^[1]。PBAT是己二酸、对苯二甲酸和丁二醇的共聚物,其柔韧性较好^[10],将其与PLA共混有望提高PLA的韧性。但由于PLA和PBAT的相容性较差^[11],PLA/PBAT共混体系的力学性能并不理想。筛选合适的增容剂来降低PLA与PBAT两相界面张力,提高界面粘接力,才能制备综合性能优异的改性材料。然而,反应性增容剂价格一般高于PLA,用其改性PLA的性价比不够理想。采用柠檬酸三丁酯、聚乙二醇、聚四亚甲基醚醇、聚甲基丙烯酸甲酯和异山梨醇二正己酸酯等增塑剂,在增塑和增韧的同时可降低成本,在提高最终制品的性价比方面具有一定优势^[12-15]。然而,上述增塑剂与PLA相容性不理想,存在容易析出、长时间存放变脆等问题。

多官能团增塑增容剂HM-530A是一种含有2~3个环氧基团的聚酯增塑增容剂,在熔融共混过程中能与PLA、PBAT的羟基发生化学反应并形成PLA-g-PBAT嵌段共聚物,从而降低两相界面张力,达到增容的效果。笔者系统研究了HM-530A对

PLA/PBAT共混体系拉伸性能、撕裂性能、加工性能、微观相态结构和热性能的影响规律,筛选最佳的配方,为制备性能优异的PLA/PBAT共混体系提供理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,工业级,美国Nature Work公司;
多官能团增塑增容剂:HM-530A,工业级,分子量为6000~8000,广州海玛玛植物油脂有限公司;
PBAT:TH801,新疆蓝山屯河化工股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:RT0I-55/20型,广州市普同实验分析仪器有限公司;
热压成型机:BL-6170-A型,东莞宝轮精密检测仪器有限公司;
气动冲片机:CP-25型,上海化工机械四厂;
差示扫描量热(DSC)仪:DSC 214型,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;
熔体流动速率(MFR)仪:MTM1000型,深圳新三思材料检测有限公司;
电子万能试验机:CMT40204(20KN)型,深圳新三思材料检测有限公司;
扫描电子显微镜(SEM):MVE 0329591690型,复纳科学仪器(上海)有限公司。

1.3 PLA/PBAT共混体系的配方设计

改变HM-530A用量,研究其对PLA/PBAT共混体系性能的影响,实验配方设计列于表1。

表1 PLA/PBAT共混体系配方设计 %

材料	编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PLA	80	77	74	71	68
PBAT	20	20	20	20	20
HM-530A	0	3	6	9	12
小计	100	100	100	100	100

1.4 样品制备

将PLA在80℃真空干燥箱中干燥24 h以上,按照表1所示的配方进行称量配料。然后采用转矩流变仪进行熔融共混,温度180℃、转速50 r/min,熔融共混时间5~8 min。

称取30 g样料,采用热压成型机制备0.2 mm厚薄片样品,采用如下工艺进行压片:温度180℃、预热时间5 min、热压时间1 min、冷却时间3 min。试样制备后在自然条件下放置24 h,利用冲片机冲裁拉伸样品和撕裂样品。

1.5 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 测试,拉伸速率设定为 100 mm/min。

撕裂强度按照 GB/T 529-2008 测试,采用裤形法。

MFR 按照 ISO 1133-2011 测试,测试温度 160℃,载荷 2.16 kg。

热性能测试:采用 DSC 测试材料的升温 and 降温曲线,以氮气作为保护气,升温 and 降温速度均为 10℃/min,扫描范围 -20~200℃,从 -20℃升温到 200℃,然后从 200℃降温到 -20℃,再从 -20℃升温到 200℃。

微观形态结构观察:将样品采用液氮冷冻 24 h 取出,脆断后对断面进行镀金处理,采用 SEM 观察断面形态。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的流变性能

(1) 共混体系的转矩流变性能。

不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的平衡扭矩如图 1 所示。

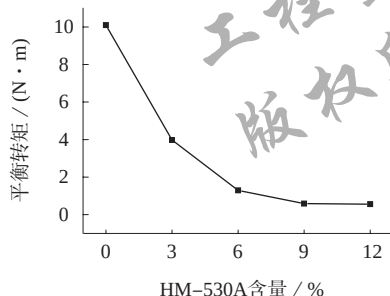


图1 不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的平衡扭矩

由图 1 可以看出,随着 HM-530A 用量的增加,PLA/PBAT 共混体系的平衡扭矩呈现下降的趋势。当 HM-530A 用量为 0% 时,共混体系的平衡扭矩为 10.1 N·m;当 HM-530A 用量为 12% 时,平衡扭矩降低到 0.56 N·m。这是由于 HM-530A 是一种具有环氧基、羟基和酯基的增容增塑改性剂,与 PLA 共混时可渗入 PLA 大分子链段之间,在剪切作用下分子解缠结和滑移变得容易,从而获得良好的增塑效果。其添加量越大,增塑效应越明显,流动阻力越小,故平衡扭矩不断降低。

(2) 共混体系的 MFR。

不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的 MFR 如图 2 所示。

从图 2 可知,随着 HM-530A 用量的增加,PLA/PBAT 共混体系的 MFR 呈现不断增加的变化趋势。

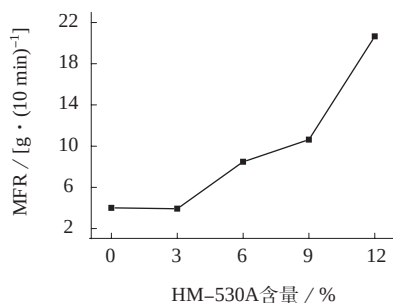


图2 不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的 MFR

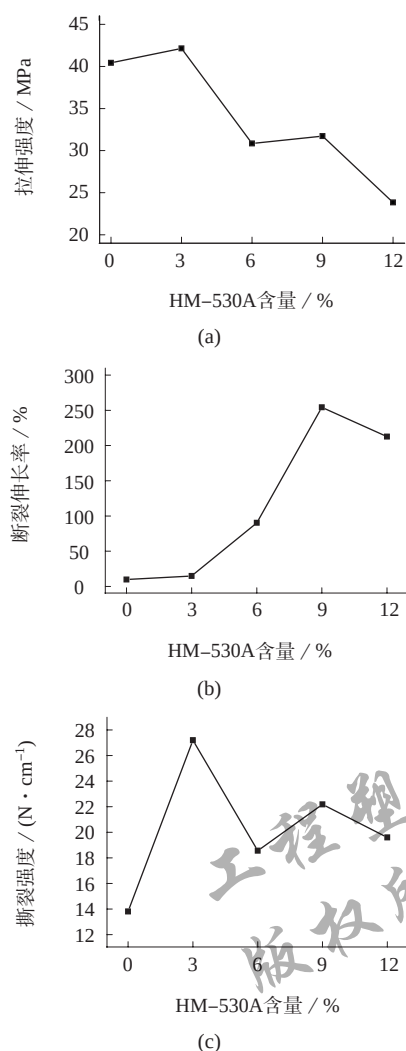
当其添加量为 3% 时,共混体系的 MFR 基本不变;当其用量 ≥ 6% 时,共混体系的 MFR 呈明显的上升趋势;当其用量达到 12% 时,共混体系的 MFR 提高到 20 g/10 min,较未添加时的 4 g/10 min 提高了 5 倍。说明 HM-530A 的加入可有效提高共混体系的流动性,其用量越大,流动性越好,这与平衡转矩不断降低的变化结果保持一致。其原因在于 HM-530A 可渗入 PLA 分子链段之间,大分子的内部自由体积增加,链段活动能力提高;随着其用量增加,部分 HM-530A 分子分布在材料表面,产生一定的外润滑效果,降低了高分子熔体与金属壁的摩擦力,表现为流动性提高。

2.2 共混体系的力学性能

不同 HM-530A 下 PLA/PBAT 共混体系的拉伸强度、断裂伸长率以及撕裂强度如图 3 所示。

由图 3a 可知,随着 HM-530A 用量的增加,PLA/PBAT 共混体系的拉伸强度呈现先增大后减小的变化趋势。未添加 HM-530A 时,共混体系的拉伸强度为 40.4 MPa;当 HM-530A 用量为 3% 时,共混体系的拉伸强度略有增大;当其用量达到 9% 时,共混体系的拉伸强度为 31.7 MPa,较未添加时降低了 21.5%。产生上述现象的原因在于 HM-530A 产生的隔离效应所致, HM-530A 的加入增加了 PLA 大分子的间距,分子与分子之间的相互作用力减小,塑性形变能力增强,抵抗外力破坏的能力降低,表现为拉伸强度随之降低。

从图 3b 可知,随着 HM-530A 用量的增加,PLA/PBAT 共混体系的断裂伸长率呈先增大后减小的变化规律。当 HM-530A 用量 ≤ 3% 时,共混体系的断裂伸长率仅略有增大;当 HM-530A 用量达到 6% 时,共混体系的断裂伸长率为 90%,增塑效果不是特别理想;当 HM-530A 用量为 9% 时,断裂伸长率达到 254%,获得了良好的增塑效果,断裂伸长率比未添加时 (9.8%) 提高约 25 倍。原因在于



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—撕裂强度

图3 不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的力学性能

当 HM-530A 含量较低时,对 PLA 分子链的隔离效应不足,链段活动能力不足,故断裂伸长率提高不理想;随着 HM-530A 用量增加,对 PLA 分子链的隔离效应不断增大,大分子产生滑移和相互解缠的能力大大增强,断裂伸长率随之增大;当 HM-530A 添加量达到 12% 时,虽然大分子滑移更容易、解缠能力更强,但共混体系中的缺陷可能随之增多,断裂伸长率反而略有降低。

未经改性的 PLA 撕裂强度较差,呈现直线撕裂的现象,在包装领域的应用受限,提高 PLA 的撕裂强度是将其应用于包装行业必须攻克的难题之一。由图 3c 可以看出,当 HM-530A 用量为 3% 时,PLA/PBAT 共混体系的撕裂强度达到 27 N/cm,比未添加时的 13.8 N/cm 提高约 1 倍;进一步增加 HM-530A 用量,共混体系的撕裂强度略有下降;当 HM-530A 用量为 9% 时,撕裂强度为 22.2 N/

cm,比未增塑时提高约 61%,增塑改性后的撕裂强度都有不同程度提高。

PLA/PBAT 共混体系撕裂强度的提高与 HM-530A 的加入产生的增塑增容效应和破坏 PLA 的结晶存在对应关系,下面结合 DSC 曲线进一步分析讨论。

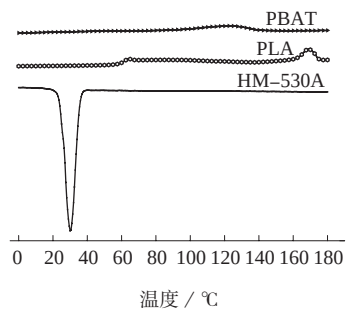
2.3 共混体系的热性能分析

不同 HM-530A 用量下 PLA/PBAT 共混体系的热性能如图 4 所示,相关数据列于表 2。

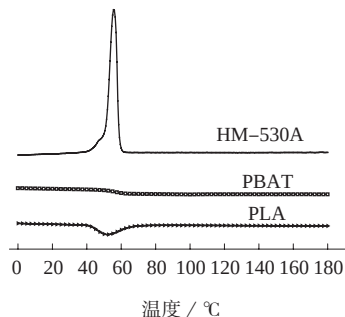
由图 4a 和图 4b 可以看出,在升温过程中,纯 PLA 在 65℃ 和 168.9℃ 出现 2 个峰,分别对应 PLA 的玻璃化转变温度和熔融温度;纯 PBAT 在 125℃ 出现 1 个峰,对应其熔融温度。在降温过程中,纯 PLA 在 52℃ 出现 PLA 的结晶温度,而纯 PBAT 没有发现明显的结晶峰。而 HM-530A 的熔融和结晶行为与一般的高分子聚合物存在明显差异,在升温过程中于 30.3℃ 出现了明显的冷放热峰,在降温过程中于 55.7℃ 出现了一个非常明显的吸热峰,其原因在于 HM-530A 是一种低分子量的增塑增容剂,分子中含有羟基、环氧基和酯基,容易形成分子间氢键和分子内氢键,其氢键的形成和破坏需要吸收或者放出热量,故其在升温 and 降温过程中表现出与高分子材料完全不同的热力学行为。

由图 4c 和表 2 可以看出,未增塑时,PLA/PBAT 共混体系的升温曲线在 95℃ 时出现一个明显的冷结晶峰;当 HM-530A 用量达到 3% 时,冷结晶峰向低温方向偏移,说明加入 HM-530A 提高了 PLA 链段的活动能力,故冷结晶峰降低;当 HM-530A 用量 ≥ 6% 时冷结晶峰消失,只出现一个熔融峰,说明此时加入 HM-530A 对共混组分产生了良好的增容效果。随着 HM-530A 用量的增加,共混体系的熔融峰面积呈现先增大后降低的变化趋势,当其用量为 6% 时,共混体系 (3# 样品) 的熔融热焓最大,为 114.2 J/mg。

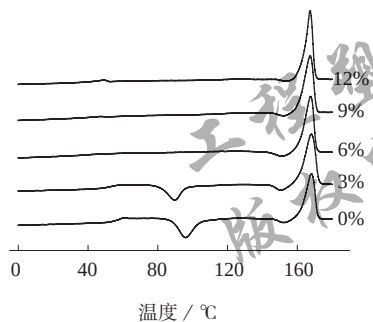
由图 4 d 和表 2 可以看出,PLA/PBAT 共混体系在 80 ~ 120℃ 范围内出现明显的结晶峰,随着 HM-530A 含量的增加,共混体系的结晶峰的位置逐步向高温方向移动,峰高和峰面积逐渐增大,对应的结晶温度逐步升高,结晶热焓增大,说明 HM-530A 对共混体系产生了明显的增塑效果,共混组分的分子链段活动能力明显增强,结晶能力增强,结晶度增大,共混体系的热焓贡献随之增大。当 HM-530A 用量 ≤ 6% 时,在 40 ~ 100℃ 范围内只出现 1 个结



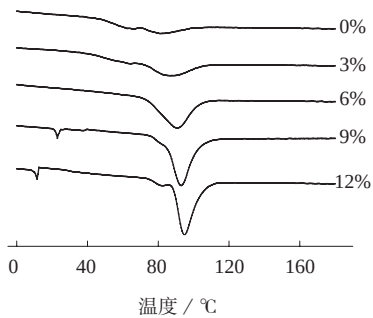
(a)



(b)



(c)



(d)

a—单组分升温曲线; b—单组分降温曲线;
c—共混体系升温曲线; d—共混体系降温曲线

图4 不同HM-530A用量下PLA/PBAT共混体系的热性能

晶峰;当其用量为9%时,出现2个结晶峰,说明此时共混体系中存在超出PBAT和PLA增容所需的用量,以游离态形式存在,故出现对应HM-530A的放热行为,揭示该用量对共混体系性能产生质变。从共混体系的断裂伸长率数据可知,此时断裂伸长

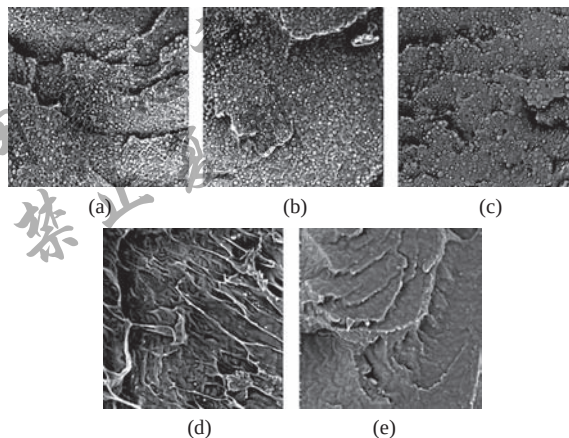
表2 PLA/PBAT共混体系及其单组分的热性能参数

材料或编号	熔融温度 / ℃	熔融热焓 / (J · mg ⁻¹)	结晶温度 / ℃	结晶热焓 / (J · mg ⁻¹)
PLA	168.9	39.0	65.3	56.9
HM-530A	55.7	376.8	30.3	407.5
PBAT	125	22.1	52	61.4
1 [#]	167.4	109.2	81.3	14.9
2 [#]	167.4	109.5	86.5	34.4
3 [#]	167	114.2	90.8	69.8
4 [#]	168.1	111.7	92.8	71.1
5 [#]	168.2	86.54	94.7	74.4

率达到最大值,说明体系中HM-530A用量达到9%时对共混体系的改性产生了良好的影响。

2.4 共混体系的微观结构分析

不同HM-530A用量下PLA/PBAT共混体系的微观形态结构(放大1万倍)如图5所示。



HM-530A用量: a—0%; b—3%; c—6%; d—9%; e—12%

图5 不同HM-530A用量下PLA/PBAT共混体系的
微观结构(放大1万倍)

从图5可知,当HM-530A用量分别为0%,3%时,可观察PLA基体中分布了小颗粒状的PBAT分散相,断面比较平整、光滑,呈现典型的脆性断裂的形态,其断裂伸长率降低。说明HM-530A与PLA和PBAT的相容性不佳,故呈现“海岛型”两相结构,增韧改性效果不理想;当HM-530A用量为6%时,断面出现一些皱褶,断面粗糙度明显增加,PBAT分散相的数量相比前面2个有所减少,说明此时HM-530A对共混组分产生了一定的增容效果,对应的断裂伸长率有较明显增加;当HM-530A用量为9%时,分散相的尺寸和数量减少,断面褶皱最明显,粗糙度比未添加时明显增多,呈现韧性断裂的特征,共混体系的断裂伸长率达到最大值,撕裂强度有了明显改善;当HM-530A用量达到12%时,基本上观察不到明显的分散相,其断面褶皱比HM-530A用量为9%时变少,粗糙度也略有降低,

对应共混体系的断裂伸长率和撕裂强度有所降低。说明 HM-530A 用量达到 9% 时产生了良好的增塑和增容效果,故分散相尺寸和数量减少,断面皱褶增加,断裂伸长率最高,为 254%,微观结构与力学性能之间对应关系明显。

3 结论

(1) HM-530A 的加入可降低 PLA/PBAT 共混体系的平衡扭矩,提高 MFR,改善加工性能。

(2) HM-530A 可改善 PLA/PBAT 共混体系的断裂伸长率和撕裂强度。当 HM-530A 用量为 9% 时,共混体系的拉伸强度为 31.7 MPa、断裂伸长率为 254%、撕裂强度为 22.2 N/cm,获得了良好的增塑增容效果。

(3) 随着 HM-530A 用量的增加,共混体系的结晶温度逐步升高,结晶热焓增大,对 PLA 和 PBAT 产生了增容效果。

(4) 用 SEM 观察脆冷断面发现,当 HM-530A 用量达到 9% 以上时,断面分散相的尺寸和数量减少,断面褶皱和粗糙度明显增加,呈现韧性断裂特征,说明 HM-530A 对 PLA/PBAT 共混体系产生了良好的增容增塑效应,共混物的韧性得以改善。

参考文献

- [1] 张云飞,黄安平,张文学,等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(1):154-158.
Zhang Yunfei, Huang Anping, Zhang Wenxue, et al. Research progress of PLA/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):154-158.
- [2] 张缓缓. 原位 FTIR 研究自成核及成核剂对聚乳酸结晶行为的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
Zhang Huanhuan. Influence of self-nucleation and nucleating agents on the crystallization behavior of poly(lactic acid) probed by realtime infrared spectroscopy[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [3] 李新功. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料界面调控及性能研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
Li Xingong. Study on interface regulation and property of bamboo fiber/poly lactic bio-degradable composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2015.
- [4] 王亭亭,李梅,江伟,等. 聚乳酸地膜在大棚西瓜种植中的应用研究[J]. 农业资源与环境学报,2017,34(6):536-542.
Wang Tingting, Li Mei, Jiang Wei, et al. Application of poly(lactic acid) mulching film in watermelon cultivation in greenhouse[J]. Journal of Agricultural Resources & Environment, 2017, 34(6):536-542.
- [5] 颜景丹,张永刚,王国未,等. 改性聚乳酸材料应用于汽车部件的可行性分析及验证[J]. 汽车工艺与材料,2017(10):65-68,72.
Yan Jingdan, Zhang Yonggang, Wang Guowei, et al. Feasibility analysis and verification of modified polylactic acid material used in automobile parts[J]. Automobile Technology and Materials, 2017(10):65-68,72.
- [6] 张亮,马锋. 医用可降解聚乳酸的化学修饰及其作为胆道支架的应用[J]. 合成化学,2017,25(10):832-835.
Zhang Liang, Ma Feng. Chemical modification of medical degradable polylactic acid and its application in biliary stent[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2017, 25(10):832-835.
- [7] 吕培,马丕明,东为富,等. 聚乳酸改性及其在包装材料中的应用[J]. 塑料包装,2017,27(3):24-33,47.
Lyu Pei, Ma Piming, Dong Weifu, et al. Polylactic acid modification and application in packaging materials[J]. Plastics Packaging, 2017, 27(3):24-33,47.
- [8] 卢升帆. 聚乙二醇-聚乳酸载药胶束的制备及其在抗肿瘤药物传输中的应用[D]. 长春: 长春理工大学, 2015.
Lu Shengfan. The preparation of polyethylene glycol-poly(lactic acid) drug micelle and its application in antitumor drug delivery[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [9] 陈锡荣,祝桂香,张伟,等. 可生物降解脂肪-芳香族共聚酯的结构与性能[J]. 合成树脂及塑料,2010,27(4):67-69.
Chen Xirong, Zhu Guixiang, Zhang Wei, et al. Structure and properties of biodegradable fat-aromatic copolyesters[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(4):67-69.
- [10] Liang Dawei, Zhang Tong, Fang H H P, et al. Phthalates biodegradation in the environment[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 80(2):183-198.
- [11] Yeh J T, Tsou C H, Huang C Y, et al. Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2):680-687.
- [12] Koh J J, Zhang Xiwen, He Chaobin. Fully biodegradable poly(lactic acid)/starch blends: a review of toughening strategies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109:99-113.
- [13] 徐蒙蒙,阳范文,王晗,等. PLA/增塑剂/碳纳米管三元共混体系的结构与性能[J]. 合成材料老化与应用,2017,46(5):6-9,18.
Xu Mengmeng, Yang Fanwen, Wang Han, et al. Structure and properties of PLA/plasticizer/carbon nanotube three component blend system[J]. Synthetic Materials Aging & Application, 2017, 46(5):6-9,18.
- [14] 杜中天,赵岩,白云刚,等. 环保增塑剂异山梨醇二正己酸酯在聚乳酸中的应用[J]. 塑料科技,2017,45(9):60-63.
Du Zhongtian, Zhao Yan, Bai Yungang, et al. Application of environmentally friendly plasticizer isosorbide n-hexanoic acid ester in PLA[J]. Plastics Science & Technology, 2017, 45(9):60-63.
- [15] 刘淑琼,刘瑞来,王兆礼,等. 不同增塑剂对 PLA/BF 复合材料的

参考文献

- [1] 李召鹏,付鹏,张俊岭,等.粉末状半芳香尼龙 PA12T 的合成[J]. 高分子通报,2010(2):92-96.
Li Zhaopeng, Fu Peng, Zhang Junling, et al. Synthesis of powderous semi-aromatic nylon PA12T[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010(2):92-96.
- [2] 王棒棒,张娜娜,付鹏,等. PA12T / SGF 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(6):107-111.
Wang Bangbang, Zhang Nana, Fu Peng, et al. Preparation and properties of PA12T / SGF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019,47(6):107-111.
- [3] 袁绍彦,刘奇祥,叶南飙,等. 耐高温聚酰胺的性能及应用[J]. 中国塑料,2009,23(10):6-9.
Yuan Shaoyan, Liu Qixiang, Ye Nanbiao, et al. Properties and application of high-temperature resistant polyamide[J]. China Plastics, 2009,23(10):6-9.
- [4] Lee J S, Ko N Y, Kwak N H, et al. Toughening of semi-IPN structured epoxy using a new PEEK-type polymer via in situ azide-alkyne click polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019,136(44):doi:10.1002/app.48178.
- [5] Lin Li, Han Yuntao, Zhao Xiaohan, et al. Effectively improving the performance of MWNT / PEEK composite by choosing PAK-Cz as the solubilizer[J]. High Performance Polymers, 2019,31(8):875-884.
- [6] Matsuda S, Shibita A, Shimasaki T, et al. Toughening modification of polyester-urethane networks incorporating oligolactide and oligo-caprolactone segments by utilizing castor oil as a core molecule[J]. Polymer Bulletin, 2019,76(10):5313-5332.
- [7] Tsang W L, Taylor A C. Fracture and toughening mechanisms of silica-and core-shell rubber-toughened epoxy at ambient and low temperature[J]. Journal of Materials Science, 2019,54(22):13938-13958.
- [8] Zhao D J, Yan D G, Zhang N, et al. Preparation of super-toughened PA6 with submicron-sized ABS by in situ reactive extrusion method[J]. Materials Letters, 2019,251:18-22.
- [9] 赵志,陈林飞,曹凯凯,等. POE-g-MAH 增韧半芳香尼龙的研究[J]. 塑料工业,2015,43(5):14-17.
Zhao Zhi, Chen Linfei, Cao Kaikai, et al. Study of POE-g-MAH toughened semi-aromatic polyamides[J]. China Plastics Industry, 2015,43(5):14-17.
- [10] 邵会菊,秦舒浩,张纯,等. 接枝 POE 增韧尼龙 6 的性能[J]. 塑料, 2012,41(5):21-23.
Shao Huiju, Qin Shuhao, Zhang Chun, et al. Property of POE graft copolymer / PA6 Blends[J]. Plastics, 2012,41(5):21-23.
- [11] Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers:1. Nylon-6[J]. Polymer, 1992,33(2):268-283.
- [12] Wu Souheng. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends[J]. Polym Eng Sci, 1990, 30(13):753-761.
- [13] Wu S. Polymer molecular-weight distribution from dynamic melt viscoelasticity[J]. Polymer Engineering & Science, 1985, 25(2):122-128.
- [14] 王玉东,赵清香,刘民英,等. 尼龙 1212 动态力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(3):113-116.
Wang Yudong, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, et al. Study on the dynamic mechanical properties of nylon 1212[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2006,22(3):113-116.
- [15] Yu Quanping, Hu Guohua. Development of a helical coordinate system and its applications to analysis of polymer flow in screw extruders. Part II: A helical channel model for single screw extruders[J]. Polymer Engineering & Science, 1998,38(5):819-830.
- [16] Sundararaj U, Macosko C W. Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization[J]. Macromolecules, 1995,28(8):2647-2657.
- [17] 徐蒙蒙,尹朝辉,阳范文,等. 复合增塑剂改性 PLA 共混物的结构与性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(8):106-111.
Xu Mengmeng, Yin Zhaohui, Yang Fanwen, et al. Structure and properties of PLA / plasticizer blends[J]. Engineering Plastics Application, 2017,45(8):106-111.
- [18] 苏桂仙,闫莉,王奇峰,等. PBS / 纳米 SiO₂ 改性聚乳酸[J]. 塑料, 2017(6):5-8.
Su Guixian, Yan Li, Wang Qifeng, et al. Research on the modification of PLA / PBS / nano SiO₂ [J]. Plastics, 2017(6):5-8.
- [16] 李卫红,包玉衡,雷文,等. 中药渣复合材料研究现状[J]. 塑料, 2017(5):81-83.
Li Weihong, Bao Yuheng, Lei Wen, et al. Research on chinese medicine residues composite[J]. Plastics, 2017(5):81-83.

(上接第 41 页)

的性能影响[J]. 塑料工业,2018,46(1):18-23.

Liu Shuqiong, Liu Ruilai, Wang Zhaoli, et al. Effect of different plasticizers on properties of polylactide / bamboo fiber composites[J]. China Plastics Industry, 2018,46(1):18-23.