

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.001

低含量增塑剂 PEG 对 PLA 性能的影响

朱艳,张显勇,贾仕奎,王忠,付蕾,陈立贵

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:以质量分数不高于 2% 的聚乙二醇 (PEG) 为增塑剂,采用熔融共混法,利用双螺杆挤出机制备系列聚乳酸 (PLA)/PEG 共混物,并对其断面形貌、结晶行为、热稳定性和力学性能进行研究。结果表明,PEG 能够在 PLA 基体中均匀分散,低含量 PEG 的引入未改变 PLA 晶型;随着 PEG 含量的增加,PLA/PEG 共混物的冷结晶焓逐渐减小,而熔融焓逐渐增大,结晶度在 PEG 质量分数为 2% 时达到最大值 37.65%,较纯 PLA 提高了 54.43%;添加 PEG 后,PLA 晶体由球晶变为不规则的多边形晶体。随着 PEG 含量的增加,共混物拉伸强度和缺口冲击强度呈先上升后下降的趋势。当 PEG 质量分数为 1.6% 时,PLA/PEG 共混物的拉伸强度达到最大,其值为 66.75 MPa,较纯 PLA 提高了 14.3%;当 PEG 质量分数为 1.2% 时,缺口冲击强度达到最大,其值为 11.4 kJ/m²,较纯 PLA 提高了 51.39%,表明低含量的增塑剂 PEG 也能起到增韧 PLA 的效果。

关键词:聚乳酸;聚乙二醇;断面形貌;结晶行为;力学性能

中图分类号:TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)12-0001-06

Effects of Low Content Plasticizer PEG on PLA Performances

Zhu Yan, Zhang Xianrong, Jia Shikui, Wang Zhong, Fu Lei, Chen Ligui

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Polyethylene glycol (PEG) with low content ($\leq 2\text{wt}\%$) was used as a plasticizer, and a series of polylactic acid (PLA)/PEG blends were prepared by using a twin-screw extruder by melt blending. Fracture surface morphology, crystallization behavior, thermal stability and mechanical properties of PLA/PEG blends were studied. The results show that PEG can be uniformly dispersed within the PLA matrix, the addition of low content of PEG do not change the crystal form of PLA, with the increase of PEG, the cold crystallization enthalpy of PLA/PEG blends decrease gradually, while the melting enthalpy gradually increase. The crystallinity reaches the maximum of 37.65% when the content of PEG is 2wt%, which is 54.43% higher than pure PLA. The crystal of PLA changes from spherulites to irregular polygonal crystals with the addition of PEG. With the increase of PEG content, the tensile strength and notched impact strength of PLA/PEG blends first increase and then decrease. When the content of PEG is 1.6wt%, the tensile strength reaches a maximum of 66.75 MPa, which is 14.3% higher than that of pure PLA. When the content of PEG is 1.2wt%, the maximum value of the notched impact strength reaches 11.4 kJ/m², which is 51.39% higher than that of pure PLA and indicates the plasticizer PEG with low content can also enhance the toughness of PLA.

Keywords: polylactic acid; polyethylene glycol; fracture surface morphology; crystallization behavior; mechanical property

近年来,聚乳酸 (PLA) 作为一种绿色生物可降解材料备受关注^[1-3],在生物医药、纺织、包装、3D 打印等领域得到了广泛的应用^[4-6]。然而,PLA 具有较大的侧基位阻,故其韧性和延展性较差,这限制了它在更多领域的应用。与柔性聚合物共混可在

一定程度上改善 PLA 韧性不足的缺陷^[7],聚乙二醇 (PEG) 是与 PLA 具有良好相容性的大分子聚合物,具有良好的柔性和优异的熔融流动性,故采用 PEG 对 PLA 的改性已成为研究热点^[8]。

对于 PLA/PEG 共混体系,国内外诸多研究人

基金项目:国家自然科学基金项目 (51703121)

通讯作者:朱艳,硕士,实验师,研究方向为聚合物基复合材料成型及性能研究 E-mail: shikuijiagd@163.com

收稿日期:2019-09-16

引用格式:朱艳,张显勇,贾仕奎,等.低含量增塑剂 PEG 对 PLA 性能的影响[J].工程塑料应用,2019,47(12):1-6,20.

Zhu Yan, Zhang Xianrong, Jia Shikui, et al. Effects of low content plasticizer PEG on PLA performances[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 1-6, 20.

员采用 PEG 来增塑 PLA,以改善 PLA 的结晶和力学性能^[9-10]。郭姝等^[11]将质量分数为 20% 的 PEG 与 PLA 熔融共混,研究发现 PEG 能够提高 PLA 的分子链运动能力,使 PLA 韧性大幅度提高,但拉伸强度显著降低。杨永潮等^[12]通过熔融共混制备了 PLA/聚丁二酸丁二酯(PBS)/PEG 三元合金材料,研究表明随着 PEG 含量增加,PLA/PBS/PEG 合金材料的结晶度增加,当 PEG 质量分数为 20% 时,最大断裂伸长率可达到 509.54%,但拉伸强度从 60 MPa 下降至 20 MPa。

显然,较高含量的 PEG 能够对 PLA 韧性有较大的促进作用,但会降低其拉伸强度。目前关于低含量 PEG 对 PLA 性能的影响研究鲜有报道,基于反增塑理论,即少量的增塑剂能够起到反增塑的作用,从而提高结晶度和强度,笔者系统地研究了低含量 PEG 对 PLA 结晶行为、热稳定性和力学性能的改善效果,为高韧性高强度 PLA 制品的生产加工提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 密度为 1.24 g/cm^3 , 美国 Nature Works 公司;

PEG: 化学纯, 分子量为 $10\,000 \text{ g/mol}$, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平: YP1002N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京海思有限公司;

注塑机: MF-TC-200 型, 苏州铭飞机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6390LV 型, 日本 JEOL 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: Ultima IV x-RAY diffractometer, 日本理学株式会社;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC1 型, 梅特勒-托利多仪器有限公司;

偏光显微镜(POM): Scope.A1 型, 德国 ZIESS 公司;

高温综合热分析仪: TGA/DSC-1/1600HT 型, 瑞士梅特勒托利多仪器有限公司;

计算机控制拉力试验机: LDS-20K 型, 长春智能实验机研究所;

悬臂梁冲击试验机: JJ-22 型, 长春市智能试验机研究所。

1.3 试样制备

将 PLA 置于 60°C 真空烘箱内干燥 24 h, 按照一定配比将 PLA 与 PEG 混合均匀(PEG 的质量分数为 0%, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2%); 利用双螺杆挤出机制备低含量 PEG 改性 PLA 材料, 从加料口至机头分别设置挤出温度为 190, 195, 200, 200°C , 螺杆转速设置为 50 r/min , 挤出的丝材经水冷装置骤冷后造粒, 干燥 24 h, 储存备用; 使用注塑机将干燥后的颗粒制备为标准试样, 注塑温度为 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 。

1.4 测试与表征

(1) SEM 表征。

将试样在液氮中淬冷 10 min 后淬断, 将断面进行喷金处理后采用 SEM 观察其形貌, 加速电压为 10 kV 。

(2) XRD 表征。

采用 XRD 仪对试样的晶体结构进行表征, 测试电压 40 kV , 电流 40 mA , 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 角度范围为 $5^\circ\sim 60^\circ$ 。

(3) DSC 测试。

称取 $10\sim 15 \text{ mg}$ 试样, 密封于铝制干锅中, 然后采用 DSC 进行测试。保护气体和冲扫气体均采用高纯氮气, 气体流量均 50 mL/min 。先从 30°C 升温至 220°C , 保温 3 min, 以消除热历史; 然后降温至 30°C , 保温 3 min 后再升温至 220°C 。升温速率为 10°C/min , 降温速率为 2°C/min 。结晶度计算公式见文献[13]。

(4) POM 表征。

取 $1\sim 3 \text{ mg}$ 试样置于载玻片上, 放入烘箱内, 升温至 220°C 使其熔融后再降温至 110°C 等温结晶 20 min, 采用 POM 观察试样的结晶形态。

(5) 热稳定性测试。

称取 $10\sim 15 \text{ mg}$ 试样对其进行热重(TG)分析, 以氮气为保护气体, 流速为 50 mL/min , 升温速率为 10°C/min , 升温范围为 $30\sim 550^\circ\text{C}$ 。

(6) 力学性能测试。

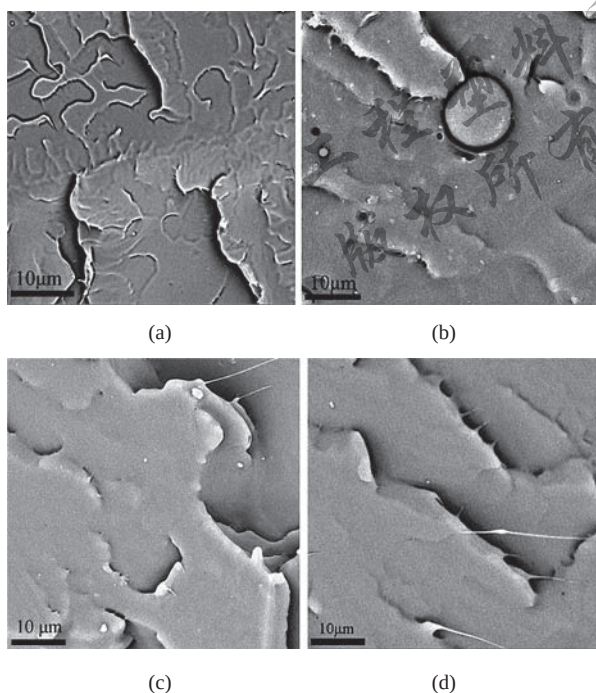
拉伸性能按 GB/T 1040-1992/IF 测试, 相对湿度为 26%, 拉伸速度为 10 mm/min 。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 试样尺寸为 $64 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, V 型缺口、深度 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 断面形貌分析

图 1 为纯 PLA 及不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的断面 SEM 照片。从图 1a 可以看出,纯 PLA 的断面较为光滑平整,呈现脆性断裂的特征。这是由 PLA 自身结构所决定的,较大的侧基位阻导致 PLA 分子链柔性较差。从图 1b 可以看出,PEG 能够均匀地分散在 PLA 基体中,引入 0.4% 的 PEG 后,断面的粗糙度有所增加,且出现韧性断裂的显著特征“韧窝”。从图 1c 可以看出,随着 PEG 含量的增加,断面中出现了 PLA 纤维,原因是 PEG 的引入增强了 PLA 大分子链的运动能力,使 PLA 在加工工程中更易于纤维化。而在图 1d 中可以发现,当 PEG 的质量分数增大至 2% 时,PLA 纤维的数量和尺寸都显著增加,断面呈现出典型的“台阶式”断裂,台阶之间连接着 PLA 纤维。造成“台阶式”断面产生的原因可能是 PLA 纤维阻碍了裂纹的扩展,使得裂纹生长的方向发生改变。



PEG 质量分数: a—0%; b—0.4%; c—1.2%; d—2%

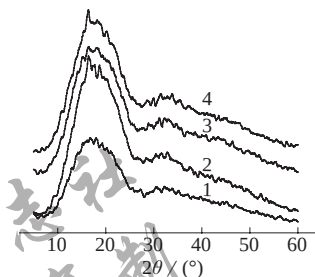
图 1 纯 PLA 及不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的断面 SEM 照片

2.2 结晶行为分析

(1) XRD 分析。

图 2 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 XRD 图。从图 2 可以看出,纯 PLA 的衍射峰曲线为宽泛的“馒头峰”,位于 $2\theta=5^\circ\sim 30^\circ$ 范围,此外,在 $2\theta=34^\circ$ 处也出现了微弱的衍射峰。加入

PEG 后,PLA/PEG 共混物衍射曲线整体与纯 PLA 类似,衍射峰的位置也没有发生变化,但强度显著增大。表明低含量增塑剂 PEG 的引入未改变 PLA 的晶型,但对 PLA 结晶度的提高具有一定的促进作用,这是因为 PLA 分子主链上存在甲基手性碳结构和较大的侧基位阻,这些均限制了分子链的运动,使得 PLA 不易结晶,在加工过程中不能及时完成从无序到有序的转变,衍射峰呈现出半结晶性聚合的特征。而加入 PEG 后,PEG 能够充当润滑剂,减低 PLA 大分子链间的摩擦,从而促进 PLA 结晶,但仍无法使 PLA 在加工过程中达到较高的结晶度。



PEG 质量分数: 1—0%; 2—0.4%; 3—1.2%; 4—2%

图 2 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 XRD 图

(2) DSC 分析。

图 3 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 DSC 曲线。

从图 3a 可以看出,在第一次升温过程中纯 PLA 和 PLA/PEG 共混物均出现了明显的玻璃化转变温度、冷结晶峰和熔融峰,PLA/PEG 共混物的玻璃化转变温度较纯 PLA 整体向高温方向轻微移动,PEG 含量较低时,冷结晶峰基本不变,但当 PEG 质量分数为 2.0% 时向低温方向偏移了 5°C ,熔融峰位置基本保持不变。玻璃化转变温度向高温方向偏移可能是由于在加工过程中,PEG 起到了促进 PLA 结晶的作用,使得相比纯 PLA 有更多的无序结构转变为有序结构,使 PLA/PEG 共混物凝聚态结构中呈现有序和无序区域相间出现的状态,当受热时,分子链段运动更加困难,需要吸收更多的热量才能开始运动;而冷结晶温度向低温方向偏移是 PEG 的润滑作用造成的,在 100°C 左右,PEG 融化为流动性良好的液体,存在于 PLA 大分子链之间,提高了大分子链的运动能力。

从图 3b 可以看出,在 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温过程中无论是纯 PLA 还是 PLA/PEG 共混物都出现了明显的结晶峰,加入 PEG 后,PLA/PEG 共混物的结晶峰较纯 PLA 整体向高温方向移动,表明 PLA 的

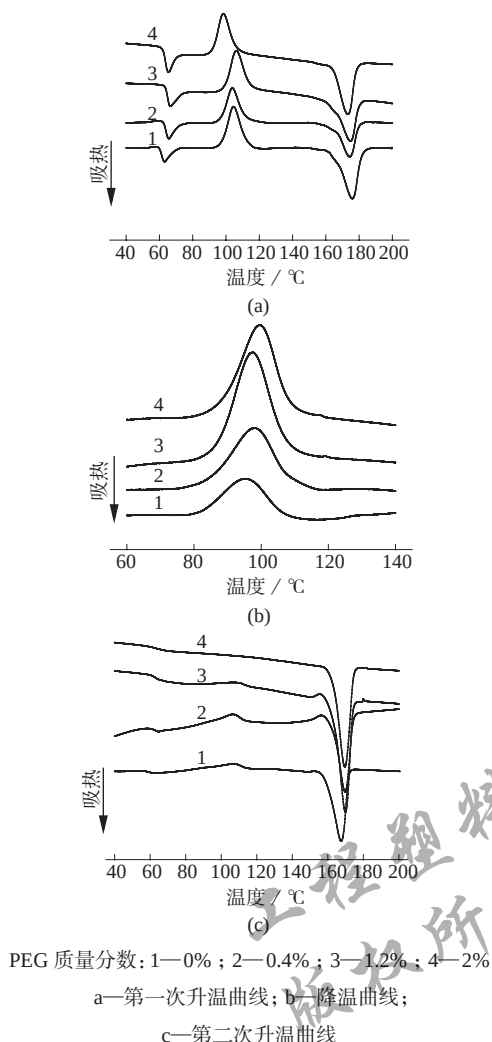


图3 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 DSC 曲线

结晶温度有所提高。原因是,在降温过程中 PEG 同样能够发挥促进 PLA 分子链运动的作用,从而降低了 PLA 结晶所需的过冷度,使得 PLA 在较高温度就可以结晶。此外,随着 PEG 的引入,结晶峰的面积有所增大,表明结晶焓增大。

从图 3c 可以看出,经过降温结晶后,第二次升温过程明显区别于第一次升温过程。第二次升温过程中纯 PLA 和 PLA/PE 共混物的冷结晶峰显著减小,当 PEG 质量分数为 2% 时,PLA 的冷结晶峰消失,而熔融峰位置整体向高温方向偏移。原因是在降温过程中 PLA 大分子链已经基本完成了从无序到有序的转变,当再次升温过程中仅有少量无序大分子链开始运动,且 PEG 能够促进 PLA 在降温过程中结晶的完善,因此当其质量分数为 2.0% 时冷结晶峰消失;而熔融峰向高温方向偏移,是由于 PEG 的引入提高了 PLA 的结晶温度,在较高温度结晶会使熔点提高。

表 1 列出纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的第二次升温 DSC 数据。结合表 1 可以看出,PLA/PEG 共混物的玻璃化转变温度较纯 PLA 向高温方向偏移了 5℃,随着 PEG 含量的增加,冷结晶焓逐渐减小,而熔融焓逐渐增大,结晶度在 PEG 质量分数为 2.0% 时达到最大值 37.65%,较纯 PLA 提高了 54.43%。此外,从图 3 可以看出,第二次升温过程中纯 PLA 的玻璃化转变温度变得不再明显,PLA/PEG 共混物的玻璃化转变随着 PEG 含量的增大逐渐变得不明显以至“消失”,原因是 PEG 的引入使结晶度显著提高,PLA 凝聚态结构中的无定型区域转变为晶区,升温时大分子链段开始运动所吸收的热量较少,难以被检测到。

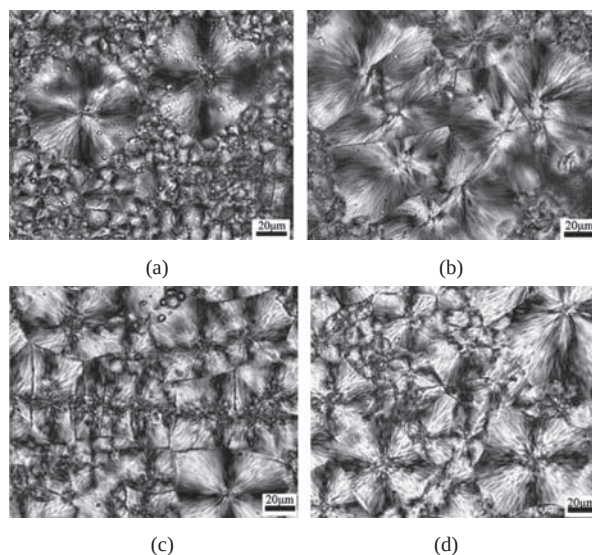
表 1 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 DSC 数据

PEG 质量 分数 / %	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc} /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$\Delta H_m /$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$X_c / \%$
0	60	95	168	6.31	24.45	24.38
0.4	65	98	172	5.74	28.84	28.87
1.2	65	98	172	3.31	34.01	33.97
2.0		100	172		34.54	37.65

注: T_g —玻璃化转变温度; T_c —结晶峰温度; T_m —冷结晶峰温度; ΔH_{cc} —冷结晶焓; ΔH_m —熔融焓; X_c —结晶度。

(3) POM 分析。

图 4 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 POM 照片。



PEG 质量分数: a—0%; b—0.4%; c—1.2%; d—2%

图4 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 POM 照片

从图 4a 可以看出,纯 PLA 形成了带有明显“黑十字消光”特征的球晶,完整球晶的数量较少、尺寸较大,周围为大量不完整的晶片,这是由于纯 PLA 在结晶过程中成核较为困难,且分子链运动速度较慢。从图 4b~图 4d 可以看出,随着 PEG 的引入,晶

体数量显著增多,尺寸有所减小。究其原因,是因为 PEG 的引入提高了 PLA 分子链的运动速度,促进了成核和晶体的生长。此外,从图中还可以发现,加入 PEG 后,晶体不再为规则的球晶,由于相邻晶体之间存在生长竞争,在有限的空间内,当晶体生长到一

定尺寸后会相互挤压和碰撞,形成不规则的多边形晶体,晶体之间存在明显的晶界。

2.3 热稳定性分析

图 5 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线,相关数据见表 2。

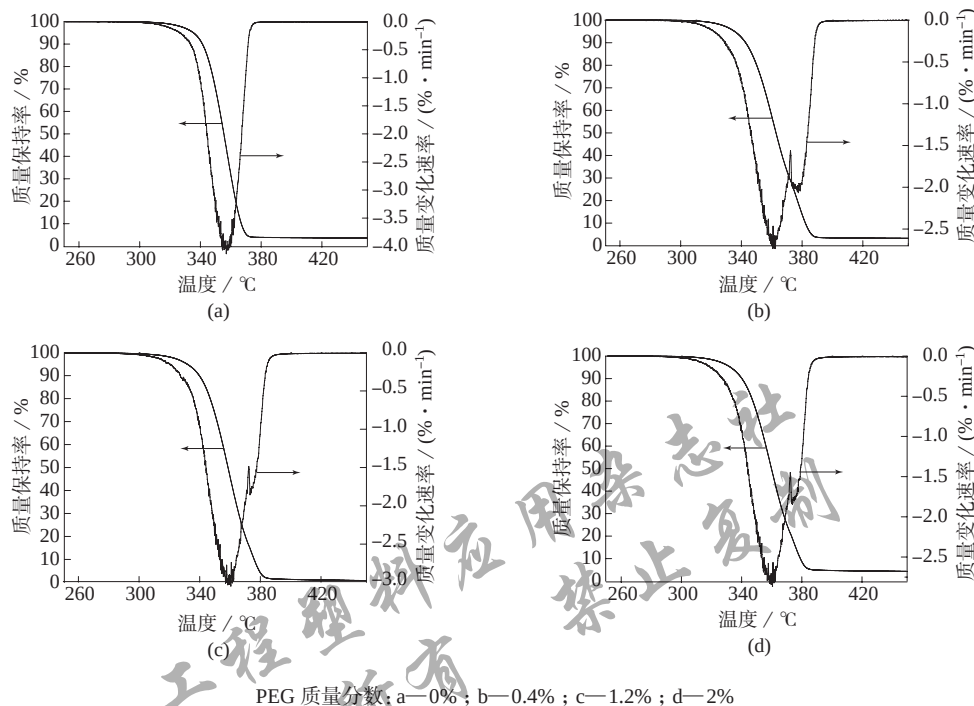


图 5 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 TG 和 DTG 曲线

从图 5 的 TG 曲线可以看出纯 PLA 与 PLA/PEG 共混物的热分解主要发生在 250~400℃,随着温度的升高,在热应力作用下 PLA 大分子链产生断裂分解。从表 2 中还可以发现,引入 PEG 后,PLA 失重 5% 时的温度有所降低,这是由于 PEG 分子链上的羟基会加快 PLA 的热降解。结合表 2 和 DTG 曲线可以看出,随着 PEG 的引入,PLA 的最大失重速率温度略有提高,此外,PLA/PEG 的 DTG 曲线上呈现了 380℃ 的 PEG 热分解峰,一方面,表明 PLA 基共混物的热稳定性有轻微提高,另一方面,表明 PEG 被成功加入到 PLA 基体中。

表 2 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的 TG 数据

PEG 质量分数 / %	失重 5% 时的温度 / °C	最大失重速率温度 / °C	失重率 / %
0	337	357	95
0.4	335	360	96
1.2	332	360	98
2.0	331	360	95

2.4 力学性能分析

图 6 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的拉伸强度和断裂伸长率曲线。

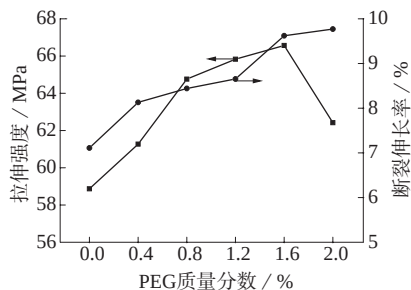


图 6 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的拉伸强度和断裂伸长率

从图 6 可以看出,PLA 的拉伸强度随着 PEG 含量的增加呈现先急剧增大再趋于平缓后降低的趋势,但整体较纯 PLA 有所提高,在 PEG 质量分数为 1.6% 时达到最大值 66.75 MPa,较纯 PLA 提高了 14.3%。拉伸强度的提高归功于 PEG 的引入促进了 PLA 结晶,结晶度提高会使 PLA 的拉伸强度增大,结晶后致密而规整的结构为其提供了较高的抗张强度,受力方向单位横截面积内所含分子链数目越多,分子主链化学键能和分子间力就越强,所以拉伸强度增大。从图 6 还可以发现,PLA 的断裂伸长率

随着 PEG 含量的增加而提高,表明低含量的增塑剂 PEG 同样能够起到增韧 PLA 的效果。一般来说,结晶度的提高会导致韧性变差,断裂伸长率降低,但韧性还与晶体的尺寸、厚度有关,细化晶粒会使韧性增强,结合 POM 照片,加入 PEG 后 PLA 晶体的尺寸显著减小,因此,尽管 PLA 的结晶度增大,但韧性仍然会提高。

图 7 为纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的缺口冲击强度曲线。从图 7 可以看出,引入微量的 PEG 后,PLA 的缺口冲击强度显著提高,随着 PEG 含量增加,缺口冲击强度呈先上升后下降的趋势,在 PEG 质量分数为 1.2% 时达到最大值 11.4 kJ/m^2 ,较纯 PLA 提高了 51.39%。原因是微量 PEG 的引入提高了 PLA 的韧性,增强了 PLA 抵御外界冲击的能力,但随着其质量分数增加到 1.6% 和 2% 时,由于结晶度的增大导致其刚性有所提高,缺口冲击强度略有下降。

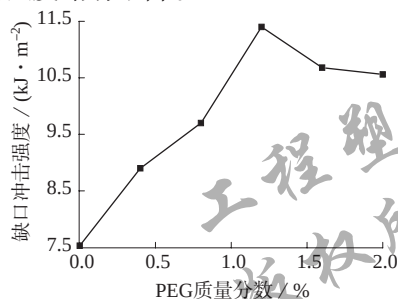


图 7 纯 PLA 和不同 PEG 含量 PLA/PEG 共混物的缺口冲击强度

3 结论

(1) 分别采用三种手段分析了 PLA/PEG 共混物的结晶行为。XRD 分析表明,低含量增塑剂 PEG 的引入未改变 PLA 晶型,纯 PLA 结晶能力较弱,加入 PEG 后,PLA/PEG 共混物衍射峰强度显著增大;DSC 分析发现,PEG 的引入提高了 PLA 的结晶温度和结晶焓,第二次升温过程中,PLA/PEG 共混物的玻璃化转变温度较纯 PLA 向高温方向偏移了 5°C ,随着 PEG 含量的增加,冷结晶焓逐渐减小,而熔融焓逐渐增大,结晶度在 PEG 质量分数为 2% 时达到最大值 37.65%,较纯 PLA 提高了 54.43%;POM 分析表明,纯 PLA 形成完整球晶的数量较少、尺寸较大,随着 PEG 的引入,晶体数量显著增多,尺寸有所减小,形状变为不规则的多边形。

(2) 热稳定性分析表明,纯 PLA 与 PLA/PEG 共混物的热分解主要发生在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$,失重率都在 95% 以上,PEG 分子链上的羟基会加快 PLA 的热降解。

(3) 力学性能测试表明,加入 PEG 后,PLA 的拉伸强度有所提高,在 PEG 质量分数为 1.6% 时达到最大值 66.75 MPa,较纯 PLA 提高了 14.3%;同时,断裂伸长率随着 PEG 含量的增加而提高;随着 PEG 含量的增大,PLA 的冲击强度呈先上升后下降的趋势,在 PEG 质量分数为 1.2% 时较纯 PLA 提高了 51.39%,表明低含量的增塑剂 PEG 同样能够起到增韧 PLA 的效果。

参考文献

- [1] Xu W, Shen R, Yan Y, et al. Preparation and characterization of electrospun alginate/PLA nanofibers as tissue engineering material by emulsion eletrospinning[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 65:428-438.
- [2] Matuana L M, Park C B, Balatinecz J J. Cell morphology and property relationships of microcellular foamed pvc/wood-fiber composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 38(11):1862-1872.
- [3] 周英辉,陈胜杰,雷亮,等. PLA 改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(10):132-136.
Zhou Yinghui, Chen Shengjie, Lei Liang, et al. Research progress on modification of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):132-136.
- [4] Ding W D, Jahani D, Chang E, et al. Development of PLA/cellulosic fiber composite foams using injection molding:Crystallization and foaming behaviors[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2016, 83(1):130-139.
- [5] Tian X, Liu T, Yang C, et al. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2016, 88:198-205.
- [6] Song Y, Li Y, Song W, et al. Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA[J]. Materials & Design, 2017, 123:154-164.
- [7] Scaffaro R, Lopresti F, Botta L, et al. Preparation of three-layered porous PLA/PEG scaffold:Relationship between morphology, mechanical behavior and cell permeability[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 54:8-20.
- [8] Ghalia M A, Dahman Y. Fabrication and enhanced mechanical properties of porous PLA/PEG copolymer reinforced with bacterial cellulose nanofibers for soft tissue engineering applications[J]. Polymer Testing, 2017, 61:114-131.
- [9] Jia S K, Yu D M, Wang Z, et al. Morphologies, crystallization, and mechanical properties of PLA-based nanocomposites:Synergistic effects of PEG/HNTs[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(6):1-11.

- composite scaffold for bone tissue engineering[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(5):4890–4897.
- [19] Wu Hang, Pang Di, Ma Chi, et al. Composites of hydroxyapatite whiskers / poly(L-lactide-co-glycolide) with high tensile plasticity[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2012, 51(6):1242–1255.
- [20] Hong Y, Gao C, Shi Y, et al. Preparation of porous polylactide microspheres by emulsion-solvent evaporation based on solution induced phase separation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, 16(8):622–627.
- [21] Wang X H, Shi S, Guo G, et al. Preparation and characterization of a porous scaffold based on poly(D, L-lactide) and N-hydroxyapatite by phase separation[J]. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 2011, 22(14):1917–1929.
- [22] Khan M M R, Tsukada M, Gotoh Y, et al. Physical properties and dyeability of silk fibers degummed with citric acid[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21):8439–8445.
- [23] Huang Y X, Ren J, Chen C, et al. Preparation and properties of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) / nano-hydroxyapatite (NHA) scaffolds by thermally induced phase separation and rabbit MSCs culture on scaffolds[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2008, 22(5):409–433.
- [24] He J, Genetos D C, Leach J K. Osteogenesis and trophic factor secretion are influenced by the composition of hydroxyapatite / poly(lactide-co-glycolide) composite scaffolds[J]. *Tissue Eng Part A*, 2010, 16(1):127–137.
- [25] Jiang L, Li Y, Xiong C, et al. Preparation and properties of bamboo fiber / nano-hydroxyapatite / poly(lactic-co-glycolic) composite scaffold for bone tissue engineering[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(5):4890–4897.
- [26] Sun D, Zhang W, Zhao Y, et al. In-plane crushing and energy absorption performance of multi-layer regularly arranged circular honeycombs[J]. *Composite Structures*, 2013, 96(4):726–735.
- [27] Zou L C, Zhang Q, Pang B J, et al. Dynamic compressive behavior of aluminum matrix syntactic foam and its multilayer structure[J]. *Materials & Design*, 2013, 45(45):555–560.
- [28] Taher S T, Zahari R, Ataollahi S, et al. A double-cell foam-filled composite block for efficient energy absorption under axial compression[J]. *Composite Structures*, 2009, 89(3):399–407.
- [29] Di Y, Iannace S, Maio E D, et al. Poly(lactic acid) / organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2010, 43(6):689–698.
- [30] Singh S, Ghosh A K, Maiti S N, et al. Morphology and rheological behavior of polylactic acid / clay nanocomposites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(1):225–232.
- [31] Ghorbani F M, Kaffashi B, Shokrollahi P, et al. Effect of hydroxyapatite nano-particles on morphology, rheology and thermal behavior of poly(caprolactone) / chitosan blends[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 59:980–989.
- [32] Ezzati P, Ghasemi I, Karrabi M, et al. Correlation between the rheological behaviours and morphologies of PP / EPDM blends in various dynamic vulcanization systems[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17(4):265–272.

到 2020 年欧盟聚氨酯行业将面临潜在的“风暴”

ISOPA 的 Joerg Palmersheim 在 FSK 会议上表示,如果未来几年二异氰酸酯的暴露标准过紧,聚氨酯行业可能会从欧盟消失。

Joerg Palmersheim 的警告是在 ECHA 最近决定调查工作场所对二异氰酸酯的暴露限值之后作出的。

他在 FSK 的活动上在欧盟范围内发布问卷,以获取有关整个行业工作实践的信息。他对代表们说,如果委员会对

此做出决定,也许到 2020 年底,业内可能会出现一场风暴。目前行业正在采取行动来考虑非常非常低的限值,甚至低于德国的 5×10^{-6} 。

Palmersheim 说:“如果该限值太低,则可能意味着将来无法使用一些工艺。”他指出,喷涂泡沫可能会造成人员伤亡。其他部门可能被迫为二异氰酸酯加工建立特殊的壁垒。他说,我们正在努力避免这种情况,但这可能很困难。

(环聚网)

(上接第 6 页)

- [10] Xu Xianlin, Zhou Guoqing, Li Xiaojie, et al. Solution blowing of chitosan / PLA / PEG hydrogel nanofibers for wound dressing[J]. *Fibers & Polymers*, 2016, 17(2):205–211.
- [11] 郭姝,邹涛,赵瑾,等. PEG、PPG 改性 PLA 材料的性能研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(3):44–50.
- Guo Shu, Zou Tao, Zhao Jin, et al. Study on properties of poly(lactic acid) / polyethylene glycol or polypropylene glycol blends[J]. *China Plastics*, 2018, 32(3):44–50.
- [12] 杨永潮,李翔宇,张清清,等. 聚乙二醇含量对聚乳酸 / 聚丁二酸丁二醇酯合金结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(3):73–78.
- Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Effects of polyethylene glycol contents on microstructure and properties of polylactic acid / polybutylene succinate blends[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(3):78–83.
- [13] 张显勇,王忠,贾仕奎,等. 埃洛石纳米管/PLA 复合材料的断口形貌、结晶行为及力学性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(12):60–64.
- Zhang Xianyong, Wang Zhong, Jia Shikui, et al. Study on fracture morphology, mechanical properties and crystallization behavior of nano-HNT / PLA composites[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(12):60–64.