

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.003

# 环氧化天然橡胶 / 纤维素纳米晶共混改性聚乳酸

张春梅<sup>1</sup>, 朱家展<sup>1</sup>, 曹子婷<sup>1</sup>, 罗勇悦<sup>2</sup>

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东湛江 524001)

**摘要:** 采用熔融共混的方法制备了聚乳酸 / 纤维素纳米晶 (PLA/CNC) 和聚乳酸 / 环氧化天然橡胶 / 纤维素纳米晶 (PLA/ENR/CNC) 共混物。采用扫描电子显微镜表征了共混物的断面形貌, 发现 PLA/ENR/CNC 共混物中 ENR 和 CNC 各自以微球和团聚体微粒独立分散于 PLA 基体相中。拉伸测试结果表明, PLA/ENR/CNC 共混物的拉伸弹性模量和拉伸强度降低, 但断裂伸长率显著提高, PLA/ENR/CNC(1%) 共混物的断裂伸长率达到最大为 32.6%。冲击测试结果表明, ENR 的引入使共混物的缺口冲击强度显著提高, PLA/ENR/CNC(1%) 共混物的缺口冲击强度达到最高为 9.4 kJ/m<sup>2</sup>。CNC 的引入使 PLA 的结晶温度降低, ENR 的引入使 PLA 的结晶温度提高。PLA/CNC 共混物的热稳定性高于纯 PLA, 而 ENR 的引入使 PLA/ENR 共混物的初始分解温度降低, 终止分解温度升高。

**关键词:** 聚乳酸; 环氧化天然橡胶; 纤维素纳米晶; 改性

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0011-05

## Blending Modification of PLA with Epoxidized Natural Rubber / Cellulose Nanocrystals

Zhang Chunmei<sup>1</sup>, Zhu Jiazhao<sup>1</sup>, Cao Ziting<sup>1</sup>, Luo Yongyue<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Agricultural Product Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China)

**Abstract:** Polylactide / cellulose nanocrystals (PLA / CNC) and polylactide / epoxidized natural rubber / cellulose nanocrystals (PLA / ENR / CNC) blends were prepared by melt blending. The cross-sectional morphology of the blends was characterized by scanning electron microscopy. It was found that in PLA / ENR / CNC blends, ENR in the form of microspheres and CNC in the form of agglomerate particles were independently dispersed in the PLA matrix phase. Tensile test results show that the tensile modulus and tensile strength of PLA / ENR / CNC blend are reduced, but the elongation at break is significantly improved, and PLA / ENR / CNC(1%) blend reach the maximum elongation at break of 32.6%. The impact test results show that the introduction of ENR significantly increase the impact strength of the blend and PLA / ENR / CNC (1%) show the maximum impact strength of 9.4 kJ / m<sup>2</sup>. The crystallization temperature of PLA is reduced by the introduction of CNC, and increased by ENR. The thermal stability of PLA / CNC blends is higher than that of pure PLA. The PLA / ENR blend show lower initial decomposition temperature and higher terminal decomposition temperature by the introduction of ENR.

**Keywords:** polylactide; epoxidized natural rubber; cellulose nanocrystal; modification

聚乳酸 (PLA) 是一种重要的可生物降解合成树脂, 它在使用过程和废弃后都对环境表现出较为友好的特性, 其合成单体来源于可再生资源, 制品可完全降解为水和二氧化碳, 是我国近年来大力推广应用的环境友好高分子材料<sup>[1]</sup>。与一般的石油基树

脂相比, PLA 拥有与之相近或更优的力学性能, 并具有良好的生物相容性和生物可降解性, 被誉为未来最具潜力的石油基聚合物替代品<sup>[2]</sup>。目前 PLA 材料已被广泛应用于一次性用品、生物医药与服装等领域<sup>[3]</sup>。然而, PLA 本身韧性差、熔体强度低等

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (51703038), 贵阳市财政支持贵阳学院学科与硕士点建设项目 (HC-2019), 贵州省一流大学专业建设项目 (2017158134)

**通讯作者:** 罗勇悦, 博士, 研究员, 主要从事复合材料研究 E-mail: lyy6226@hotmail.com

**收稿日期:** 2019-06-02

**引用格式:** 张春梅, 朱家展, 曹子婷, 等. 环氧化天然橡胶 / 纤维素纳米晶共混改性聚乳酸 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):11-15, 22.

Zhang Chunmei, Zhu Jiazhao, Cao Ziting, et al. Blending modification of PLA with epoxidized natural rubber / cellulose nanocrystals[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):11-15, 22.

缺点极大地限制了 PLA 的应用范围,其中,韧性差是制约 PLA 作为工程材料应用的主要原因之一<sup>[4]</sup>。对此,人们展开了对 PLA 加工方法以及力学性能的研究,致力于提高 PLA 整体性能,降低 PLA 材料成本,扩大 PLA 的应用以及更大地实现其经济价值。

共混改性是一种简单而直接的改性方法,具有工艺过程简单、应用范围广、可操作性强等显著优势,是 PLA 改性的主要方法。将 PLA 与各种热塑性弹性体共混往往可制备出超韧 PLA 材料。为了使材料达到脆韧转变,一般需要添加大量的弹性体,然而,大量弹性体的添加会对 PLA 的其它特性(如降解性、强度、模量等)有显著影响<sup>[5]</sup>。笔者所在课题组利用可再生资源天然橡胶(NR)来增韧 PLA,作了大量的研究工作<sup>[6-9]</sup>。研究结果发现,NR 在提高 PLA 的韧性的同时会使 PLA 的刚性和强度降低。

聚合物共混增韧体系总体上可分为弹性体增韧和非弹性体增韧。其中,弹性体增韧体系开发较早。弹性体可以是橡胶,也可以是热塑性弹性体,它以弹性微粒分散于聚合物基体中,但普遍存在“增韧不增强”的问题<sup>[10]</sup>。上世纪 80 年代,国外开始出现了非弹性体增韧聚合物的方法,即采用有机或无机刚性粒子来增韧聚合物<sup>[11-12]</sup>。非弹性体增韧不仅能提高聚合物的韧性,还能在一定程度上提高强度和模量<sup>[13]</sup>。然而,只有具有一定韧性的聚合物,采用非弹性体增韧时才具有较好的效果,比如尼龙和聚碳酸酯等。对于脆性的聚合物,通常需要加入适量的弹性体,再添加刚性粒子,其增韧的效果才比较好。如此,就形成了聚合物/弹性体/刚性粒子三元共混体系<sup>[14-15]</sup>。研究发现,在一些三元共混体系中,刚性粒子能够促进弹性体的分散,弹性体和刚性粒子对聚合物具有协同增韧增强的效应。

笔者采用弹性体和刚性纳米粒子协同增韧增强脆性塑料的思路,拟结合柔性环氧化天然橡胶(ENR)和刚性纤维素纳米晶(CNC)对 PLA 进行增韧增强改性研究。采用熔融共混方法制备了 PLA/ENR/CNC 三元复合物,考察了 ENR 和 CNC 对 PLA 的力学性能、结晶性以及热稳定性影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PLA: 2002D, 美国 NatureWorks 公司;

纤维素纳米晶(CNC)粉末: 长度: 50~200 nm, 直径: 5~20 nm, 上海闪思纳米科技有限公司;

ENR: 环氧度为 25 mol%, 广东省湛江市农业部热带作物产品加工重点实验室。

### 1.2 主要设备及仪器

微型注塑机: MI200 型, 武汉启恩科技发展有限公司;

Haake 转矩流变仪: Rheomix OS 型, 美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Scios 型, 美国 FEI 公司;

电子万能试验机: CMT 6104 型, 美斯特工业系统中国有限公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC 1400-B 型, 美斯特工业系统中国有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 214 型, 德国 Netzsch 公司;

热重分析(TG)仪: TG 209 F3 型, 德国 Netzsch 公司。

### 1.3 共混物的制备

共混前将 PLA 粒料与 CNC 粉末分别于真空烘箱中 80℃ 干燥 4 h, ENR 于真空烘箱中 60℃ 干燥 4 h。采用转矩流变仪熔融共混制备不同配比的 PLA/CNC 和 PLA/ENR/CNC 共混物。PLA/CNC 共混物中 CNC 分别为 PLA 质量分数的 0.5%, 1% 和 2%, 样品标记为 PLA/CNC(0.5%), PLA/CNC(1%) 和 PLA/CNC(2%)。PLA/ENR/CNC 共混物中 ENR 固定为 PLA 质量分数的 10%, CNC 分别占 PLA 与 ENR 总质量分数的 0%, 0.5%, 1% 和 2%, 样品标记为 PLA/ENR, PLA/ENR/CN(0.5%), PLA/ENR/CNC(1%) 和 PLA/ENR/CNC(2%)。转矩流变仪转子转速为 60 r/min, 温度为 170℃, 时间为 8 min。共混完成后, 采用微型注塑机注塑成型, 注射温度 180℃, 注塑得到的哑铃样条用于拉伸试验, 长条形样条用于缺口冲击试验。

### 1.4 测试与表征

形貌观察: PLA/CNC 和 PLA/ENR/CNC 共混物先用液氮冷冻后脆断, 断面喷金, 再用 SEM 观察断面形貌。

拉伸测试: 参考 GB/T 1040-2006, 拉伸速率 5 mm/min, 每一组测试 5 根样条, 取其平均值。

冲击测试: 参考 GB/T 1043.1-2008, 采用缺口试样, 每一组测试 5 根样条, 取其平均值。

结晶性能测试: 采用 DSC 测试, 称取样品约 5 mg, 在氮气氛围下, 先将样品从室温升至 200℃, 恒

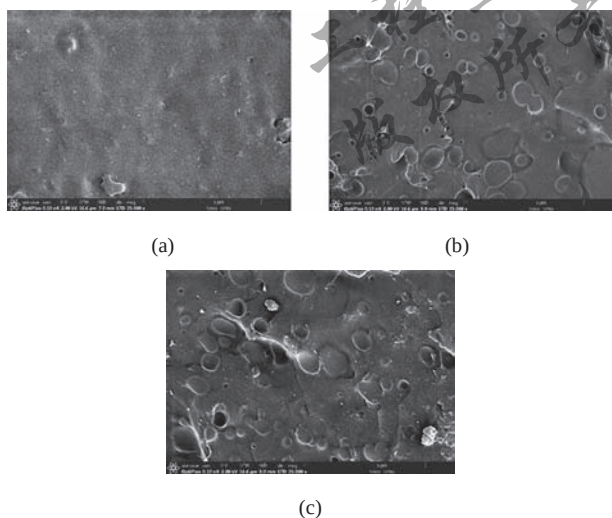
温 2 min 以消除热历史,再降温至 0℃,最后升温至 200℃观察样品的玻璃化转变,结晶和熔融行为,整个升温、降温、再升温过程的速度均是 10℃ / min。

热稳定性测试: 采用 TG 测试,称取样品约 5 mg, N<sub>2</sub> 氛保护,升温速率 10℃ / min, 30 ~ 600℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌分析

图 1 为 PLA / CNC(2%), PLA / ENR(10%) 和 PLA / ENR / CNC(2%) 三个样品断面的 SEM 照片。PLA / CNC(2%) 共混物 (图 1a) 中, CNC 以团聚体细小颗粒的形式分散在 PLA 基体中。PLA / ENR 共混物 (图 1b) 呈“海-岛”分散结构, ENR 以微球形式分散在 PLA 基体中,微球尺寸大小不一,在 100 nm ~ 1 μm 之间分布。PLA / ENR / CNC(2%) 共混物 (图 1c) 中 ENR 仍然以微球形式分散在 PLA 基体中,同时可观察到 CNC 团聚体颗粒也分散在 PLA 基体中。在 ENR 微球里没有观察到 CNC 的团聚体颗粒,说明 PLA / ENR / CNC 共混体系中 ENR 与 CNC 各自独立分散于 PLA 基体相中。从微球大小来看, PLA / ENR / CNC(2%) 共混物中微球尺寸分布较 PLA / ENR 共混物更均匀。



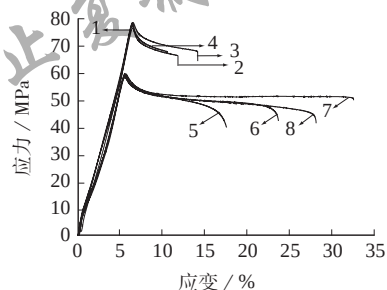
a—PLA / CNC(2%) ; b—PLA / ENR ; c—PLA / ENR / CNC(2%)

图 1 PLA 样品断面的 SEM 照片

### 2.2 力学性能分析

图 2 是 PLA 各样品拉伸应力-应变曲线,相应的拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率数据列于表 1 中。从图 2 可以看到,纯 PLA 发生脆性断裂,断裂伸长率仅为 6.6%。引入 CNC 后, PLA / CNC 共混物的拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率均有提高。特别是当 CNC 含量为 1% 时, PLA /

CNC(1%) 共混物的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为 78.6 MPa 和 14.1%, 显示出 CNC 对 PLA 具有一定的增韧增强效果。然而,进一步提高 CNC 的含量, PLA / CNC(2%) 共混物的拉伸强度和断裂伸长率分别降低至 78.2 MPa 和 10.6%, 这是因为随着 CNC 含量的提高,其在 PLA 中的分散变差,导致力学性能下降。当向 PLA 中引入 ENR 后, PLA / ENR 共混物的断裂伸长率提高到 17.5%, 但是其拉伸弹性模量和拉伸强度分别有较大幅度的下降,分别降到 975 MPa 和 58.5 MPa。ENR 作为弹性体增韧改性剂,势必会使 PLA 的模量和强度降低。随着向 PLA / ENR 中引入 CNC 后, PLA / ENR / CNC 三元共混物的弹性模量和强度有所回升,并且断裂伸长率进一步提高。PLA / ENR / CNC(1%) 共混物的断裂伸长率达到最大值,为 32.6%, 其拉伸弹性模量和强度也比 PLA / ENR 高,分别为 1029 MPa 和 59.7 MPa, 显示出 ENR 和 CNC 对 PLA 的协同增韧增强作用。



1—PLA ; 2—PLA / CNC(0.5%) ; 3—PLA / CNC(1%) ; 4—PLA / CNC(2%) ; 5—PLA / ENR ; 6—PLA / ENR / CNC(0.5%) ; 7—PLA / ENR / CNC(1%) ; 8—PLA / ENR / CNC(2%)

图 2 PLA 样品的拉伸应力-应变曲线图

表 1 PLA 样品的拉伸性能和缺口冲击强度

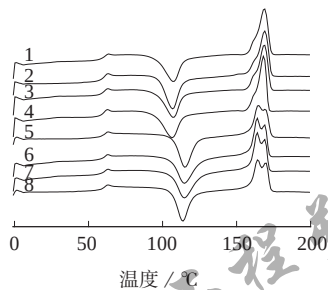
| 样品                    | 拉伸弹性模量 / MPa | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / %  | 缺口冲击强度 / (kJ · m <sup>-2</sup> ) |
|-----------------------|--------------|------------|------------|----------------------------------|
| PLA                   | 1072 ± 63    | 76.6 ± 1.1 | 6.6 ± 0.3  | 3.3 ± 0.12                       |
| PLA / CNC(0.5%)       | 1160 ± 57    | 77.5 ± 1.2 | 11.8 ± 0.5 | 3.6 ± 0.31                       |
| PLA / CNC(1%)         | 1176 ± 48    | 78.6 ± 0.9 | 14.1 ± 0.6 | 3.8 ± 0.25                       |
| PLA / CNC(2%)         | 1194 ± 52    | 78.2 ± 1.3 | 10.6 ± 0.4 | 3.9 ± 0.23                       |
| PLA / ENR             | 975 ± 43     | 58.5 ± 0.8 | 17.5 ± 0.4 | 8.9 ± 0.52                       |
| PLA / ENR / CNC(0.5%) | 988 ± 38     | 59.0 ± 1.1 | 23.7 ± 0.3 | 9.2 ± 0.61                       |
| PLA / ENR / CNC(1%)   | 1029 ± 47    | 59.7 ± 0.9 | 32.6 ± 0.5 | 9.4 ± 0.45                       |
| PLA / ENR / CNC(2%)   | 1038 ± 51    | 58.6 ± 1.3 | 28.2 ± 0.3 | 9.3 ± 0.32                       |

从表 1 可以看到,纯 PLA 的缺口冲击强度较低,为 3.3 kJ / m<sup>2</sup>, PLA / CNC 共混物的缺口冲击强度随 CNC 的含量增加而略有提高,说明刚性纳米粒

子CNC对PLA具有一定的增韧效果。引入ENR后,PLA/ENR共混物的缺口冲击强度明显提高,达到 $8.9 \text{ kJ/m}^2$ ,显示出ENR对PLA的显著增韧作用。在PLA/ENR体系中进一步引入CNC,三元共混物的冲击强度随CNC含量的增加而有所提高,但提高幅度不大,PLA/ENR/CNC(1%)共混物的缺口冲击强度最高,为 $9.4 \text{ kJ/m}^2$ ,表明PLA/ENR/CNC三元共混体系中,ENR和CNC均对PLA有增韧作用,但是ENR的增韧效果更明显。

### 2.3 结晶性能分析

图3是各样品消除热历史后的DSC二次升温曲线。从图3可以看到各样品的DSC曲线上均出现明显的玻璃化转变区、冷结晶峰和熔融峰。表2列出了各样品的玻璃化转变温度( $T_g$ )、结晶温度( $T_{cc}$ )、熔融温度( $T_m$ )、熔融峰面积( $\Delta H_m$ )。



1—PLA; 2—PLA/CNC(0.5%); 3—PLA/CNC(1%); 4—PLA/CNC(2%); 5—PLA/ENR; 6—PLA/ENR/CNC(0.5%); 7—PLA/ENR/CNC(1%); 8—PLA/ENR/CNC(2%)

图3 PLA样品的DSC曲线

表2 PLA样品的DSC数据

| 样品                | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_{cc} / ^\circ\text{C}$ | $T_m / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $\chi / \%$ |
|-------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|-------------|
| PLA               | 62.4                   | 108.0                     | 168.9                  | 29.8                                          | 31.8        |
| PLA/CNC(0.5%)     | 62.3                   | 107.4                     | 169.1                  | 30.2                                          | 32.4        |
| PLA/CNC(1%)       | 61.8                   | 107.6                     | 168.8                  | 30.1                                          | 32.5        |
| PLA/CNC(2%)       | 61.7                   | 106.9                     | 168.4                  | 30.9                                          | 33.7        |
| PLA/ENR           | 62.7                   | 115.4                     | 164.7, 169.5           | 26.2                                          | 31.1        |
| PLA/ENR/CNC(0.5%) | 62.2                   | 115.3                     | 164.1, 169.1           | 26.6                                          | 31.7        |
| PLA/ENR/CNC(1%)   | 62.1                   | 115.9                     | 164.2, 169.2           | 26.9                                          | 32.3        |
| PLA/ENR/CNC(2%)   | 61.9                   | 114.1                     | 164.5, 169.8           | 27.3                                          | 33.1        |

从图3和表2可看到,纯PLA的 $T_g$ 为 $62.4^\circ\text{C}$ ,引入CNC后 $T_g$ 略有降低,当CNC含量为2%时,PLA/CNC(2%)共混物的 $T_g$ 为 $61.7^\circ\text{C}$ 。这是因为CNC纳米粒子进入到PLA分子链间,使分子链间的间距增大,从而使PLA分子链链段的自由体积增大, $T_g$ 降低。PLA/ENR/CNC三元共混体系中随着CNC含量的增加, $T_g$ 也有所降低。从表2可以

看到,纯PLA的 $T_{cc}$ 为 $108.0^\circ\text{C}$ ,CNC的引入使共混物的结晶温度降低,PLA/CNC(2%)共混物的 $T_{cc}$ 降低到 $106.9^\circ\text{C}$ 。这是因为纳米粒子CNC具有促进PLA结晶成核的作用,从而使其 $T_{cc}$ 降低。PLA中引入ENR后,PLA/ENR共混物的 $T_{cc}$ 升高较明显,达到 $115.4^\circ\text{C}$ 。说明ENR的引入会抑制PLA分子链的有序排列,使其结晶温度升高。PLA/ENR/CNC三元共混物中随着CNC含量的增加, $T_{cc}$ 略有降低。从图3还可以看到,PLA和PLA/CNC共混物的熔融峰均是单峰,熔融温度约为 $169^\circ\text{C}$ ,而PLA/ENR和PLA/ENR/CNC共混物中均出现两个熔融峰,熔融温度较低峰的峰值约为 $164^\circ\text{C}$ ,熔融温度较高峰的峰值约为 $169^\circ\text{C}$ 。说明ENR分子链与PLA分子链的相互作用使得PLA在结晶过程中形成了另一种完善程度较低的结晶,这部分结晶会在较低温度下熔融,所以共混物中出现了两个熔融峰。

表2中还列出了各样品中PLA组分的结晶度( $\chi$ ),其计算公式如下:

$$\chi = \Delta H_m / (\Delta H_m^* \cdot \omega) \quad (1)$$

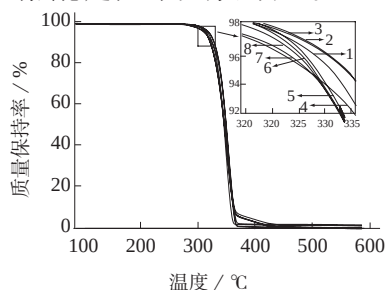
其中, $\Delta H_m$ 是熔融峰面积, $\Delta H_m^*$ 是PLA经100%结晶后再熔融吸热的热焓值,为 $93.6 \text{ J/g}^{[16]}$ , $\omega$ 是样品中PLA组分的质量分数。

PLA结晶度为31.8%,引入CNC后PLA/CNC共混物的结晶度随CNC含量的增加而略微提高,PLA/CNC(2%)共混物的结晶度提高到33.7%。PLA中引入ENR后,共混物的结晶度降低到31.1%,引入CNC后,PLA/ENR/CNC三元共混物的结晶度随CNC含量的增加逐渐提高,PLA/ENR/CNC(2%)共混物的结晶度提高到33.1%。说明CNC能促进PLA的结晶,而ENR对PLA的结晶有抑制作用。

### 2.4 热稳定性分析

图4是各样品的TG曲线。各样品在升温过程中只出现一个失重区间。表3为各样品的初始分解温度( $T_0$ ),最快分解温度( $T_f$ )和终止分解温度( $T_e$ )的数据。从表2可以看到,纯PLA在 $344.4^\circ\text{C}$ 时开始分解,直到 $370.3^\circ\text{C}$ 分解完全。加入CNC后,PLA/CNC(0.5%)共混物在 $347.2$ 至 $375.9^\circ\text{C}$ 之间发生分解,分解温度比PLA有小幅提高,说明CNC能提高PLA的热稳定性。随着CNC含量的增加,PLA/CNC共混物的分解温度变化不大,说明较低含量的CNC对PLA的热稳定性的影响不大。PLA/ENR和PLA/ENR/CNC共混物的 $T_0$ 较PLA有所降低,

但  $T_g$  均比 PLA 高。PLA/ENR 共混物在 340.9 ~ 374.9℃ 之间发生分解, PLA/ENR/CNC(2%) 共混物的  $T_g$  和  $T_i$  分别为 341.5℃ 和 375.2℃。由于 ENR 的热分解温度比 PLA 低, 所以共混物的  $T_g$  相比于纯 PLA 有所降低。但 ENR 与 PLA 在熔融共混过程中, 分子链之间会产生一定量的交联, 使得共混物的  $T_i$  升高。PLA/ENR/CNC 三元共混物中 CNC 对共混物的热稳定性的影响不明显。



1—PLA; 2—PLA/CNC(0.5%); 3—PLA/CNC(1%);  
4—PLA/CNC(2%); 5—PLA/ENR; 6—PLA/ENR/CNC(0.5%);  
7—PLA/ENR/CNC(1%); 8—PLA/ENR/CNC(2%)

图4 PLA 样品的 TG 曲线

表3 PLA 样品的热失重数据

| 样品                | $T_g$ / °C | $T_i$ / °C | $T_d$ / °C |
|-------------------|------------|------------|------------|
| PLA               | 344.4      | 361.6      | 370.3      |
| PLA/CNC(0.5%)     | 347.2      | 366.8      | 375.9      |
| PLA/CNC(1%)       | 347.0      | 364.9      | 374.9      |
| PLA/CNC(2%)       | 346.9      | 365.7      | 375.9      |
| PLA/ENR           | 340.9      | 364.2      | 374.9      |
| PLA/ENR/CNC(0.5%) | 341.4      | 362.0      | 374.8      |
| PLA/ENR/CNC(1%)   | 341.9      | 364.3      | 375.1      |
| PLA/ENR/CNC(2%)   | 341.5      | 363.3      | 375.2      |

### 3 结论

(1) PLA/ENR/CNC 共混物中 ENR 呈微球分散, CNC 以团聚体颗粒分散, 在 ENR 微球里没有观察到 CNC 的团聚体颗粒, 说明 PLA/ENR/CNC 共混体系中 ENR 与 CNC 各自独立分散于 PLA 基体相中。

(2) PLA/CNC 共混物的拉伸弹性模量、强度和断裂伸长率较 PLA 有所提高。PLA/ENR 共混物的拉伸弹性模量和强度较 PLA 降低较明显, 但断裂伸长率显著提高。PLA/ENR/CNC 共混物的拉伸弹性模量和强度比 PLA/ENR 共混物高。PLA/CNC 共混物的缺口冲击强度随 CNC 含量的增加而略微提高, 但 ENR 的引入使冲击强度显著提高, 说明 PLA/ENR/CNC 三元共混体系中, ENR 和 CNC 均对 PLA 有增韧作用, 且 ENR 的增韧效果更明显。

(3) CNC 的引入使 PLA 的结晶温度降低, ENR 的引入使 PLA 的结晶温度提高, 说明 CNC 能促进 PLA 的结晶, 而 ENR 对 PLA 的结晶有抑制作用。

(4) PLA/CNC 共混物的分解温度高于纯 PLA, 而 ENR 的引入使 PLA/ENR 共混物的初始分解温度降低, 终止分解温度升高。

### 参考文献

- [1] 杨斌, 绿色塑料聚乳酸 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.  
Yang Bin. Green plastic polylactide [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8493-8501.
- [3] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [4] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening polylactide [J]. Polymer Reviews, 2008, 48(1):85-108.
- [5] Desai M S Z M, Hassan A, Arsal A, et al. Influence of rubber content on mechanical, thermal, and morphological behavior of natural rubber toughened poly(lactic acid)-multiwalled carbon nanotube nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(48):44344.
- [6] Zhang Chun, Huang Yun, Luo Chunhui, et al. Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber [J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(4):121.
- [7] Zhang Chunmei, Man Chanzhen, Pan Yonghao, et al. Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate) [J]. Polymer International, 2011, 60(10):1548-1555.
- [8] Zhang Chunmei, Wang Weiwei, Huang Yun, et al. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber [J]. Materials & Design, 2013, 45:198-205.
- [9] 张春梅, 黄云, 淡宜. 反应性共混天然橡胶增韧聚乳酸 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(6):171-176.  
Zhang Chunmei, Huang Yun, Dan Yi. Toughening of polylactide by reactive blending with natural rubber [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(6):171-176.
- [10] Wu Souheng. Phase-structure and adhesion in polymer blends—a criterion for rubber toughening [J]. Polymer, 1985, 26(12):1855-1863.
- [11] Kurauchi T, Ohta T. Energy-absorption in blends of polycarbonate with ABS and San [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(5):1699-1709.
- [12] 宗志宇, 许涌深, 戴建化. 无机纳米粒子增强增韧聚合物的研究进展 [J]. 天津化工, 2003, 17(2):18-21.  
Zong Zhiyu, Xu Yongshen, Dai Jianhua. Advance in the research of polymers being reinforced and toughened by inorganic nanopar-

(3) 介电常数和介电损耗均随填料的增加而增加,当  $x=0.1$  时,介电常数出现最大值 96,而此时的介电损耗与未掺杂的相比在高频范围内有所降低。所以  $Mg^{2+}$  掺杂可以提高 PVDF/CCTO 复合材料的介电性能。掺杂  $Mg^{2+}$  后 PVDF/CCMTO 复合材料储能密度几乎是未掺杂的一倍,击穿场强相差不大。

(4) 从拉伸强度可以看出,随着填充量的增加 PVDF/CCTO 复合材料的断裂力和拉伸强度均减小,当填充量为 60% 时,拉伸强度为 13.00 MPa。

#### 参考文献

- [1] Dang Zhimin, Lin Youqin, Xu Haiping, et al. Fabrication and dielectric characterization of advanced  $BaTiO_3$  / polyimide nanocomposite films with high thermal stability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(10):1 509–1 517.
- [2] Kakimoto M A, Takahashi A, Tsurumi T A, et al. Polymer-ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor[J]. *Journal of Materials Science & Technology B*, 2006, 132(1):74–78.
- [3] Xu Jianwen, Wong C P. High dielectric constant SU8 composite photoresist for embedded capacitors[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(3):1 523–1 528.
- [4] Kakimoto M A, Takahashi A, Tsurumi T A, et al. Polymer-ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor[J]. *Journal of Materials Science & Technology B*, 2006, 132(1):74–78.
- [5] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained  $BaTiO_3$  thin films[J]. *Science*, 2004, 306(5 698):1 005–1 009.
- [6] Zhai Jiwei, Shen Bo, Zhang Liangying, et al. Preparation and dielectric properties by sol-gel derived PMNPT powder and ceramic[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2000, 64(1):1–4.
- [7] Li Yuemin, Cheng Liang, Gu Xingyong, et al. Piezoelectric and dielectric properties of  $PbNb_2O_6$ -based piezoelectric ceramics with high curie temperature[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2008, 197(1):170–173.
- [8] Ramam K, Lopez M. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric studies of neodymium-modified PLZNT ceramics for sensor and actuator applications[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 466(1):398–403.
- [9] Eisenbeiser K, Finder J M, Yu Z, et al. Field effect transistors with  $SrTiO_3$  gate dielectric on Si[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(10):1 324–1 326.
- [10] Péchy P, Renouard T, Zakeeruddin S M, et al. Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline  $TiO_2$ -based solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(8):1 613–1 624.
- [11] Ramirez A P, Subramanian M A, Gardel M, et al. Giant dielectric constant response in a copper-titanate[J]. *Solid State Communications*, 2000, 115(5):217–220.
- [12] Chao Xiaolian, Wu Peng, Zhao Yang, et al. Effect of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  powders prepared by the different synthetic methods on dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  / polyvinylidene fluoride composites[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2015, 26(5):3 044–3 051.
- [13] Adams T B, Sinclair D C, West A R. Giant barrier layer capacitance effects in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ceramics[J]. *Cheminform*, 2002, 33(51):1 321–1 323.
- [14] Homes C C, Vogt T, Shapiro S M, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide[J]. *Science*, 2001, 293(5 530):673–676.
- [15] 赖玲庆.  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  材料的掺杂改性研究 [D]. 成都:电子科技大学, 2011.
- [15] Lai Lingqing. Study on doping modification of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  material[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2011.
- [16] Novak E. Quantum complexity of integration[J]. *Journal of Complexity*, 2001, 17(1):2–16.
- [17] 宋江, 成鹏飞, 王秋萍, 等. 巨介电常数陶瓷  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  的研究进展 [J]. *材料导报*, 2016, 30(19):89–94.
- [17] Song Jiang, Cheng Pengfei, Wang Qiuping, et al. Research progress of giant dielectric constant ceramic  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [J]. *Material Guide*, 2016, 30(19):89–94.
- [18] Wang Hanghang, Cai Huiwu, Zhou Wenying, et al. Poly(vinylidene fluoride) / Mg doped  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  composites with improved dielectric properties[J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 472(1):876–881.
- [19] Yang Cheng, Song Hongsong, Liu Dabo, et al. Effect of coupling agents on the dielectric properties of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  / PVDF composites[J]. *Composites Part B*, 2013, 50(1):180–186.
- [19] elastomer and calcium carbonate[J]. *Journal of Polymer Science Part B—Polymer Physics*, 2004, 42(9):1 656–1 662.
- [15] Wang Xiongfeng, Zhang Zhixing, Li Jiale, et al. Largely improved fracture toughness of an immiscible poly(L-lactide) / ethylene-co-vinyl acetate blend achieved by adding carbon nanotubes[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(85):69 522–69 533.
- [16] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, et al. New polylactide / layered silicate nanocomposites .5. Designing of materials with desired properties[J]. *Polymer*, 2003, 44(21):6 633–6 646.

(上接第 15 页)

ticles[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2003, 17(2):18–21.

- [13] 李东明, 漆宗能. 非弹性体增韧——聚合物增韧的新途径 [J]. *高分子通报*, 1989(3):32–38.
- [13] Li Dongming, Qi Zongneng. Non-elastomer-modified Plastics—A new route to plastic toughening[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 1989(3):32–38.
- [14] Zhang Liang, Li Chunzhong, Huang Rui. Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with