

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.002

多元环氧扩链剂对 PLA 增强 PBAT 性能的影响

张妍洁¹, 吴栓庆¹, 钟勇星¹, 徐鼎¹, 庞素娟¹, 潘莉莎¹, 黎坛²

(1. 海南大学材料与化工学院, 海口 570228; 2. 海南赛诺实业有限公司, 功能薄膜国家地方联合工程研究中心, 海口 570125)

摘要: 利用硬质聚乳酸 (PLA) 对聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT) 进行增强改性, 并加入多元环氧扩链剂苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (ADR) 对共混物进行原位增容, 采用熔融共混法制备 PBAT/PLA 共混物, 通过转矩流变测试、高压毛细管流变测试、拉伸性能测试及扫描电子显微镜观察考察了 ADR 对共混物加工热稳定性、流变行为、拉伸性能以及微观结构的影响。结果表明, ADR 不但起到扩链和增黏作用, 提高共混物的加工热稳定性, 同时起到原位增容作用, 在保持 PLA 增强效应的同时, 显著提高共混物的拉伸韧性。当 ADR 添加量在 0.3~0.5 份时, 共混物具有较优的综合性能。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯; 聚乳酸; 增容; 流变行为; 拉伸性能

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0007-05

Effect of Multi-functional Epoxy Chain Extender on Properties of PLA Reinforced PBAT Blend

Zhang Yanjie¹, Wu Shuanqing¹, Zhong Yongxing¹, Xu Nai¹, Pang Sujuan¹, Pan Lisha¹, Li Tan²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. National & Local Joint Engineering & Research Center, Shiner Industrial Co., Ltd., Haikou 570125, China)

Abstract: Polylactide (PLA) was introduced into poly(butylene-adipate-terephthalate) (PBAT) matrix using melt-blending to increase strength of PBAT. A multi-functional epoxy chain extender styrene-methacrylate copolymer (ADR) was used to compatibilize PBAT/PLA blend through an in-situ reaction. Influences of ADR on processing thermo-stability, rheological behavior, tensile performance and microstructure of PBAT/PLA blend were researched through torque rheological test, high pressure capillary rheology test, tensile performance test and SEM observation. The obtained results show that the introduction of ADR increases the melt viscosity and improves the processing thermo-stability of the blend significantly. Moreover, the reactive compatibilization effect of ADR not only markedly enhances the tensile ductility of PBAT/PLA blend but also keeps the reinforcing effect of PLA on PBAT matrix. When the content of ADR is 0.3~0.5 phr, the blend has good comprehensive performance.

Keywords: poly(butylene-adipate-terephthalate); polylactide; compatibilization; rheological behavior; tensile performance

聚对苯二甲酸-己二酸-丁二酯 (PBAT) 是一种新型可生物降解共聚酯^[1], 其大分子链中含有大量柔性脂肪链, 从而具有高延展性, 力学性能与低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯接近, 可替代不可降解的聚乙烯薄膜, 在包装以及农用薄膜等领域具有广阔应用前景。但 PBAT 的拉伸屈服强度低、加工热稳定性较差等缺点限制其加工成型性能和应用领域。此外, 较高的原料价格也是限制 PBAT 树脂进

一步推广应用的因素之一。

目前, 针对 PBAT 共混改性的研究多集中在利用淀粉以及塑化淀粉填充改性 PBAT 等方面^[2-6]。淀粉和塑化淀粉的加入不但降低 PBAT 共混物的成本, 尤其是掺混塑化淀粉还可改善材料的气体阻隔性能, 在包装袋中起到隔绝氧气的作用^[7-8]。但加入塑化淀粉会较大程度降低 PBAT 材料的拉伸强度和模量。

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201610589005), 海南省产学研一体化专项项目 (cxy20150023), 2015 年度海南省高等学校教育教学改革研究项目 (Hnjg2015-6), 海南大学 2015 年度教育教学改革研究项目 (hdjy1514)

通讯作者: 徐鼎, 博士, 教授, 主要从事可生物降解聚合物的改性加工成型研究 E-mail: xunai@hainu.edu.cn

收稿日期: 2017-11-27

引用格式: 张妍洁, 吴栓庆, 钟勇星, 等. 多元环氧扩链剂对 PLA 增强 PBAT 性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):7-11, 15.

Zhang Yanjie, Wu Shuanqing, Zhong Yongxing, et al. Effect of multi-functional epoxy chain extender on properties of PLA reinforced PBAT blend[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):7-11, 15.

聚乳酸 (PLA) 是另一种应用广泛的生物降解聚合物树脂,具有拉伸强度高 (55~70 MPa) 和生物相容性好等优点,但其性脆、断裂伸长率低 (约 5%) 等缺点限制了 PLA 的应用。

PLA 和 PBAT 具有完全相反的力学性能,因此,利用共混法将两者制成共混物是性能互补的有效手段,且所得共混材料和制品具有完全的生物降解性。

目前,利用柔性 PBAT 对 PLA 基体进行增韧改性的研究报道较多^[9-11],而利用高强度 PLA 对 PBAT 树脂进行增强改性的研究报道很少。本课题组在前期工作中研究了 PLA 对 PBAT 树脂拉伸性能的影响^[12]。结果发现,加入 PLA 能够较好地提高 PBAT 的拉伸屈服强度,但其断裂伸长率却大幅度降低。这是由于两者的相容性不佳,导致相界面脱粘所致。为改善 PBAT 与 PLA 的相容性,笔者采用多元环氧扩链剂对 PBAT/PLA 共混体系进行原位共混增容改性,研究扩链剂添加量对共混体系加工热稳性、熔体流动性、微观形貌以及拉伸性能的影响。最终得到综合性能较优的 PBAT/PLA 改性材料,有望在薄膜、纺丝及 3D 打印等领域得到应用。

1 实验部分

1.1 原材料

PBAT: 挤出级, C1200, 德国 BASF 公司;

PLA: 挤出级, 4032D, 美国 Nature Works 公司;

多元环氧扩链剂 (苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物, 简称 ADR): ADR-4370 s, 分子量 6800, 环氧值 285 g/mol, 德国 BASF 公司。

1.2 仪器与设备

密炼机: XS-60 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

热压机: CH-0206 型, 东莞市创宏仪器设备有限公司;

转矩流变仪及挤出机型高压毛细管流变仪: XS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: XNR-400B 型, 承德德盛检测设备有限公司;

电子拉力试验机: WDW-1 型, 济南一诺世纪试验仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM3030 型, 日本日立公司。

1.3 样品制备

先将 PBAT 和 PLA 于 50℃ 抽真空干燥 12 h,

然后将 PBAT、PLA 以及 ADR 按照一定质量比称取, 在密炼机中熔融共混, 共混温度 180℃, 转速 50 r/min, 共混时间 10 min。其中 PBAT 与 PLA 的用量恒定为 70 份和 30 份, ADR 的添加量分别为 0, 0.3, 0.5, 0.7 份。

将所得共混物用热压机模压成厚 1.0 mm 的片材。模压条件: 上下模板温度设定为 210℃, 将放有共混物的模具置于热压机的上下模板之间, 缓慢合模, 待模压压力增大至 15 MPa 后保压 2 min, 中途需排气两次, 整个模压过程控制在 8 min 内。然后将整个模具快速转移到另一台冷压机中, 通冷却水, 15 MPa 下快速冷却模具, 开模后得到冷却定型的片材。将所得片材用裁刀裁成哑铃形试样用于拉伸性能测试。

1.4 性能测试与表征

转矩流变测试: 使用转矩流变仪考察共混体系熔体的扭矩值随共混时间的变化, 测试温度 180℃, 转速 50 r/min, 测试时间 30 min。

MFR 测定: 参照 GB/T 3682-2000 进行, 测试温度 190℃, 负载 2.16 kg。

高压毛细管流变测试: 单螺杆挤出机螺杆外径 20 mm, 长径比 25; 口模毛细管内径 1.1 mm, 长径比 45。螺杆转速分别为 15, 30, 45, 60 r/min, 依次记录在不同转速下, 共混物在 190℃ 下单位时间的挤出质量和口模压力。通过流变学计算, 得到不同剪切速率下的剪切黏度和剪切应力。

拉伸性能测试: 使用电子拉力试验机根据 GB/T 1040.3-2006 测试。测定拉伸屈服强度和断裂伸长率时, 拉伸速度为 200 mm/min; 测定拉伸弹性模量时, 拉伸速度为 1 mm/min。每组试样取至少 6 个有效值计算平均值。

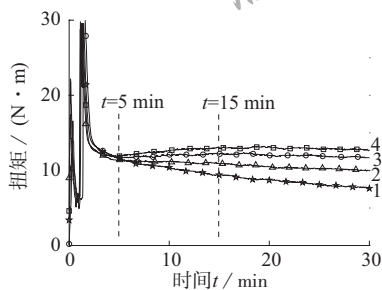
微观形貌分析: 将样品在液氮中淬断, 并对断面喷金处理, 使用 SEM 观察共混物的微观形貌, 加速电压 10 kV, 放大倍数 3000 倍。

2 结果与讨论

2.1 ADR 对熔融共混体系加工热稳性的影响

使用转矩流变仪考察不同 ADR 扩链剂添加量 PBAT/PLA/ADR 共混体系熔体的扭矩值随共混时间的变化, 结果见图 1。由图 1 可知, 在共混初始, 扭矩显著增大, 这是由于固体树脂尚未熔融, 导致扭矩快速升高而形成的加料峰。当共混 5 min 左右时, 物料完全熔化, 扭矩值下降显著。由共混时间 5~30 min 的这段熔融共混扭矩曲线可知, 未加 ADR

时, PBAT/PLA 共混体系熔体的扭矩曲线不断降低。这是由于 PLA 和 PBAT 大分子中的聚酯结构在高温、高剪切场下容易发生水解等降解反应所致。而加工过程中熔体的降解不但会影响制品的使用性能,也会导致熔体黏度不易控制,加工成型性能也会劣化。而随着 ADR 添加量增大,共混体系扭矩曲线不断向上移动,扭矩值增大是由于 ADR 对 PBAT 和 PLA 大分子的扩链作用所引起的^[10-11]。其扩链反应主要是 ADR 上的多元环氧基团与聚酯大分子链的端羧基和端羟基发生的开环反应所致。扩链产物不但有 PBAT-ADR-PBAT 和 PLA-ADR-PLA,也会产生一定数量的 PBAT-ADR-PLA 扩链产物。随着 ADR 添加量增大,扩链反应几率变大,熔体分子量增大,导致黏度和扭矩值增大。值得注意的是, ADR 添加量为 0.3 份时,扭矩曲线随着时间延长基本保持不变,说明此时的扩链速度和降解速度维持平衡,熔体扭矩在较长时间内保持稳定。而随着 ADR 添加量进一步增大至 0.5 份和 0.7 份,扭矩曲线继续向高位移动。且在共混时间 5~15 min 这一时间段内,熔体扭矩值随时间增加不断增大。这是由于此时环氧基团浓度较高,导致熔体扩链速度大于降解速度所致。而当共混时间超过 15 min 后,由于 ADR 上的环氧基团不断被消耗,扩链速度和降解速度趋于动态平衡,使得扭矩值保持稳定。



ADR 添加量: 1—0 份; 2—0.3 份; 3—0.5 份; 4—0.7 份

图 1 不同 ADR 添加量共混体系的扭矩曲线

2.2 ADR 对共混体系熔体流动性和表观黏度的影响

图 2 给出 PBAT/PLA/ADR 共混体系在 190℃ 和 210℃ 下的 MFR 值。当温度在 190℃ 时,仅加入 0.3 份 ADR,就可使共混体系的 MFR 值由未加入 ADR 时的 6.2 g/10 min 降低至 2.5 g/10 min,扩链、增黏效果显著。当加入 0.5 份和 0.7 份 ADR 时,其 MFR 值会进一步降低至 1.7 g/10 min 和 1.2 g/10 min,熔体流动性降低明显。而随着温度增大至 210℃ 时, MFR 值仍会随着

ADR 添加量的增大而快速降低。但由于温度升高,大分子链活动能力增强,熔体流动性改善,相应的 MFR 值会有所增大。

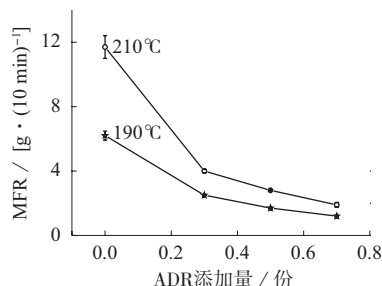


图 2 共混体系的 MFR 曲线

上述 MFR 数值反映的是共混体系在较低剪切速率 (10~100 s⁻¹) 下的熔体流动行为。而在通常聚合物加工方法中 (如注塑、挤出、吹膜等),熔体所受到的剪切速率往往在 1000~10000 s⁻¹ 之间。因此,进一步利用高压毛细管研究较高剪切速率下, ADR 添加量对共混体系表观黏度的影响,为今后材料加工成型性能研究提供基础数据。

根据流变学定义,聚合物熔体的剪切黏度定义如式 (1)。

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

式中: η ——剪切黏度;

τ ——剪切应力;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率。

通过假塑性流体在毛细管中一维方向的简单流动分析,可以推导出剪切应力 τ 、剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的各自计算公式^[13-14]。

$$\tau = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \dot{\gamma}' \quad (3)$$

式中: ΔP ——口模处熔体压力;

R ——口模毛细管的内径;

L ——口模毛细管的长度;

n ——非牛顿指数;

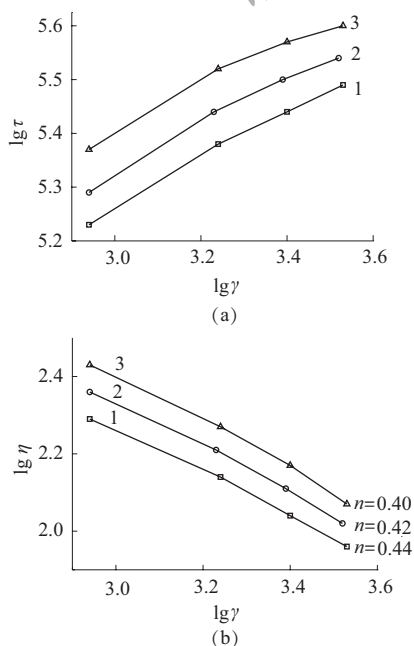
Q ——单位时间流过毛细管的熔体体积流量;

$\dot{\gamma}'$ ——未修正的剪切速率。

由 $\lg \tau$ 对 $\lg \dot{\gamma}'$ 作图,对曲线进行线性拟合,所得斜率即为 n 值,则式 (1) 可变为:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{n}{3n+1} \cdot \frac{\pi R^4}{2L} \cdot \frac{\Delta P}{Q} \quad (4)$$

图 3a 给出了共混体系剪切应力 τ 与剪切速率 γ 的关系。可知,在测试剪切速率范围 ($10^{2.9} \sim 10^{3.5} \text{ s}^{-1}$) 内, τ 随着 γ 的增大而增大,且具有较好的线性关系。此外,随着 ADR 添加量增大, τ 也不断增大。图 3b 给出了上述共混体系剪切黏度 η 与剪切速率 γ 间的关系。可知, PBAT/PLA 及 PBAT/PLA/ADR 体系的 η 均随着 γ 的增大而快速降低,为典型的假塑性流体流动特征。而 ADR 的扩链作用对上述熔体的 η 影响较为明显。随着 ADR 添加量增大,熔体的扩链增黏效果增加,在相同 γ 下,其 η 增大明显,与 MFR 的趋势一致。随着 ADR 添加量由 0 份增加至 0.5 份,共混体系的非牛顿指数 n 由 0.44 降低至 0.40,其假塑性进一步增大。假塑性的增大,意味着随着 γ 的提高,其熔体 η 的降低幅度增大。上述流变学行为可以从 ADR 对共混体系的扩链和分子量的增大来解释。ADR 添加量增大,共混体系分子量随之增大,导致大分子链缠结点增多,熔体流动性变差, η 增大。而随着 γ 变大,大分子链的解缠速度增大,物理缠结点数量减少,流动性改善,导致 η 随 γ 的提高而不断降低。此外,对于非刚性链聚合物而言,分子量越大,在静态时越容易形成数量较多的缠结点,而随着 γ 增大,其缠结点也越容易发生解缠结,即分子量越大,其熔体 η 对 γ 越敏感,随 γ 增大而降低的幅度也越大。



ADR 添加量: 1—0 份; 2—0.3 份; 3—0.5 份

a— $\lg\gamma$ — $\lg\tau$; b— $\lg\gamma$ — $\lg\eta$

图 3 共混体系 $\lg\gamma$ — $\lg\tau$ 与 $\lg\gamma$ — $\lg\eta$ 关系曲线

2.3 ADR 对共混物拉伸性能及微观形貌的影响

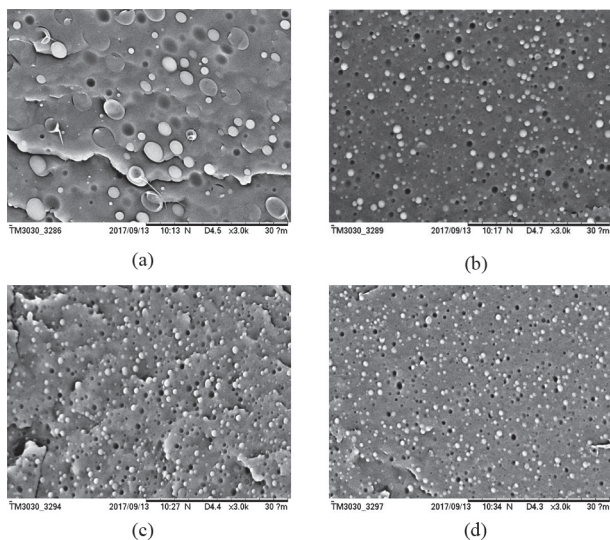
表 1 给出了不同 ADR 添加量 PBAT/PLA/ADR 共混物的拉伸性能数据。由表 1 可知, PBAT 具有突出的拉伸韧性,断裂伸长率高达 1162.0%。但其拉伸弹性模量和拉伸屈服强度较低,仅为 63.5 MPa 和 7.4 MPa。随着 PLA 的加入, PBAT/PLA 共混物的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度增大至 101.3 MPa 和 9.3 MPa,说明刚性 PLA 对柔性 PBAT 基体具有较好的增强作用。然而,二元共混物的断裂伸长率仅为 183.8%,拉伸韧性下降明显。这是由于 PBAT 与 PLA 相容性差,导致材料在拉伸过程中容易产生裂纹所致。而随着 ADR 的加入,共混物的拉伸性能得到进一步提高。当 ADR 添加量为 0.3 份时,其断裂伸长率由二元共混物的 183.8% 大幅增大至 586.4%。而随着 ADR 添加量进一步增大至 0.7 份时,断裂伸长率增大至 633.7%。说明 ADR 对 PBAT/PLA 共混体系具有增容作用。值得注意的是,随着 ADR 添加量的增大,共混物的拉伸弹性模量和屈服强度有轻微降低趋势。

表 1 PBAT/PLA/ADR 共混物的拉伸性能

材料	ADR 添加量 / 份	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸屈服强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PBAT	0	63.5 ± 2.9	7.4 ± 0.1	1162.0 ± 60.0
PBAT/PLA	0	101.3 ± 5.8	9.3 ± 0.2	183.8 ± 25.2
PBAT/PLA/ADR	0.3	96.9 ± 7.6	9.1 ± 0.2	586.4 ± 23.0
PBAT/PLA/ADR	0.5	95.6 ± 7.7	9.1 ± 0.2	588.3 ± 8.9
PBAT/PLA/ADR	0.7	89.7 ± 4.9	9.1 ± 0.1	633.7 ± 29.7

图 4 示出不同 ADR 添加量的共混物的脆断面 SEM 照片,放大倍数为 3 000 倍。由图 4 可知,二元共混物中,PLA 分散相尺寸多在 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 之间,且分散相颗粒与 PBAT 基体间的界面粘附力差,颗粒脱粘现象严重,这是导致材料在拉伸过程中容易形成微裂纹,从而过早断裂的重要原因。而加入 0.3 份 ADR 后,PLA 分散相的尺寸显著降低至 $2 \mu\text{m}$ 以下,且尺寸分布均一。此外,相界面粘附力也得到显著改善。这是由于三者熔融共混时,ADR 上的多元环氧基团与 PLA 和 PBAT 大分子链的端羧基或端羟基发生开环反应而导致扩链发生,其扩链产物不但有 PBAT-ADR-PBAT 和 PLA-ADR-PLA,也会产生一定比例的 PBAT-ADR-PLA 扩链产物,如图 5 所示。原位形成的 PBAT-ADR-PLA 嵌段共聚物起到增容剂作用,可显著改善 PBAT/PLA 界面相容性^[15]。随着 ADR 添加量进一步增大至 0.5 份和 0.7 份时,PLA 分散相尺寸进一步降低至 $1 \mu\text{m}$,甚至更小。而过小的 PLA 分散相会导致基

体易于屈服,使得共混物的拉伸屈服强度和模量出现降低趋势。



ADR 添加量: a—0 份; b—0.3 份; c—0.5 份; d—0.7 份

图 4 PBAT/PLA/ADR 共混物的断面 SEM 照片

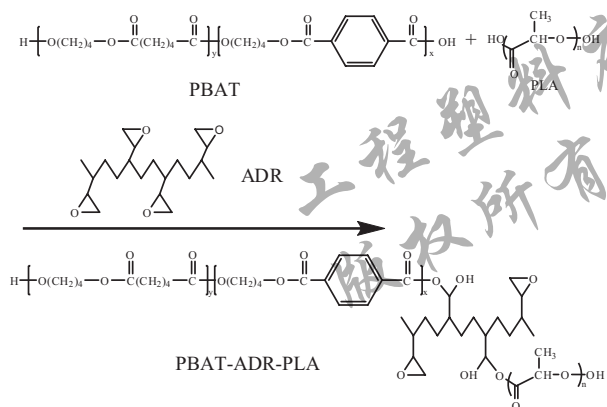


图 5 PBAT-ADR-PLA 扩链产物生成示意图

3 结论

(1) 扭矩测试表明少量 ADR 的加入即可显著改善 PBAT/PLA 共混物的加工热稳定性能。随着 ADR 添加量增大,共混物的 MFR 不断降低,扩链增黏效果显著。共混物熔体在高剪切速率下表现出典型的剪切变稀特征,为假塑性流体。而 ADR 添加量增大,分子量增大,进一步强化了熔体的假塑性行为。

(2) 由于 ADR 扩链反应导致的原位增容效应,使得 PBAT/PLA 体系的界面相容性显著改善,PLA 分散相尺寸降低,且尺寸分布变窄,大大提高了共混物的断裂伸长率。但分散相尺寸过小,不利于拉伸屈服强度和模量的提高。

(3) 当 ADR 添加量在 0.3~0.5 份时, PBAT/PLA/ADR 共混物在获得良好加工热稳性能以及

拉伸性能的同时,也能保持适当的熔体流动性。

参考文献

- [1] Jiang L, Wolcott M P, Zhang J. Study of biodegradable polylactide / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1):199-207.
- [2] 许颖,杨冰,刘军,等. 淀粉高填充改性 PBAT 体系的力学及流变学性能[J]. 塑料, 2014, 43(1):22-26.
Xu Ying, Yang Bing, Liu Jun, et al. Mechanical and rheological properties of highly filled starch / PBAT system[J]. Plastics, 2014, 43(1):22-26.
- [3] 宁平,陈明月,肖云鹤. 淀粉填充改性 PBAT 的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(7):116-119.
Ning Ping, Chen Mingyue, Xiao Yunhe. Study on starches filled degradable poly(butylenes adipate-co-terephthalate) modified by compatibilizers[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(7):116-119.
- [4] 李旭娟,钟淦基,冉蓉,等. PBAT/TPS 共混物的结构、性能和断裂行为[J]. 中国塑料, 2014, 28(2):25-30.
Li Xujuan, Zhong Ganji, Ran Rong, et al. Structure, properties and fracture behavior of biodegradable PBAT / TPS blends[J]. China Plastics, 2014, 28(2):25-30.
- [5] 张贺,陈芳萍,刘昌胜. PBAT-g-MA 对热塑性淀粉 / 聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯共混合金性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(8):14-17.
Zhang He, Chen Fangping, Liu Changsheng. Effect of PBAT-g-MA on properties of thermoplastic starch / PBAT blends[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(8):14-17.
- [6] Wei Dafu, Wang Hao, Xiao Huining, et al. Morphology and mechanical properties of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) / potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylenes adipate-co-terephthalate) [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123:275-282.
- [7] Dole P, Joly C, Espuche E, et al. Gas transport properties of starch based film[J]. Carbohydr Polym, 2004, 58(3):335-343.
- [8] Li H B, Huneault MA. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS / PLA blends[J]. J Appl Polym Sci, 2011, 119(4):2439-2448.
- [9] 王思思,庞素娟,徐鼎,等. 聚乳酸 / 聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯共混物等温结晶行为及等温热处理对力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):38-44.
Wang Sisi, Pang Sujuan, Xu Nai, et al. Isothermal crystallization behavior of PLA / PBAT blend and effects of isothermal heating treatment on mechanical performance of PLA / PBAT blend[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(8):38-44.
- [10] Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1898-1914.

与PCL的相容性较差,试件的拉伸强度与弯曲强度有所下降,下一步将研究添加相容剂来增强PLA/PCL的相容性,以进一步提高3D打印PLA/PCL试件的综合力学性能。

参考文献

- [1] Kodama H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer[J]. Rev Scientific Instruments, 1981, 52(11):1 770
- [2] David H. Layer by layer [J]. Technol Rev, 2012, 115(1):50.
- [3] 李客楼,李宗安,朱莉娅,等. 3D打印技术在医疗领域的应用进展[J]. 机械设计与制造工程, 2016, 45(9):11-16.
- Li Kelou, Li Zongan, Zhu Liya, et al. Application of 3D printing technology in medical field[J]. Machine Design and Manufacturing Engineering, 2016, 45(9):11-16.
- [4] Luckachan G E, Pillai C K S. Biodegradable polymers——A review on recent trends and emerging perspectives[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19:637-676.
- [5] 阳范文,陈晓明. 两种医用聚乳酸的流变性能研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(6):6-8.
- Yang Fanwen, Chen Xiaoming. Study on rheological properties of medical grade PLLA and PDLA[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2012, 41(6):6-8.
- [6] 葛骏,李志兵,高桥功. 可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄膜结晶性的研究[J]. 中山大学学报:自然科学版, 2011, 50(5):44-49.
- Ge Jun, Li Zhibing, Takahashi Isao. The study of crystallinity of biodegradable polymer poly(l-lactide)and polyhydroxybutyrate blend film[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni:Natural Science Edition, 2011, 50(5):44-49.
- [7] 阳范文,陈晓明,朱继翔,等. 一种自增强仿生材料及其制备方法:中国, 201310059977.6[P]. 2013-07-17.
- Yang Fanwen, Chen Xiaoming, Zhu Jixiang, et al. Selfreinforced and biomimetic materials and it's preparation:CN, 20130059977.6[P]. 2013-07-17.
- [8] 阳范文,林永亮,田秀梅,等. PLA/PCL 共混物的制备及其在医用材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014(2):1-5.
- Yang Fanwen, Lin Yongliang, Tian Xiumei, et al. Preparation of PLA / PCL blend and its application on medical materials[J]. Engineering Plastics Application, 2014(2):1-5.
- [9] 张闻,张文娟,孙文华. 后过渡金属配合物催化乙烯齐聚与聚合的研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(2):310-319.
- Zhang Wen, Zhang Wenjuan, Sun Wenhua. Progress of late transition metal complexes for ethylene oligomerization and polymerization[J]. Progress in Chemistry, 2005, 17(2):310-319.
- [10] Heinicke J, Köhler M, Peulecke N, et al. The impact of P substituents on the oligomerization of ethylene withnickel 2-diphenyl and 2-dicyclohexylphosphinophenolate phosphinecatalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 225(1):16-23.
- [11] 肖森,杨其,蔡盛梅,等. PCL 增韧 PLA 共混材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(6):15-18.
- Xiao Miao, Yang Qi, Cai Shengmei, et al. Preparation and property study of PCL toughening PLA materials[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(6):15-18.
- [12] 杨静泽,胡珊,高虎亮. 聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2013(5):26-28.
- Yang Jingze, Hu Shan, Gao Huliang. Properties of polylactic acid / polycaprolactone blends[J]. Engineering Plastics Application, 2013(5):26-28.
- [13] 刘欣,徐志翠,赵丽芬,等. 聚己内酯/聚乳酸共混物的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(8):64-68.
- Liu Xin, Xu Zhicui, Zhao Lifen, et al. Study on preparation and properties of PCL / PLA blends[J]. Plastic Science and Technology, 2015, 43(8):64-68.
- [14] 刘训堃,滕翠青,余木火. 苎麻织物增强 PLA-PCL 复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(1):22-24.
- Liu Xunkun, Teng Cuiqing, Yu Muhuo. Preparation and property of PLA-PCL copolymer composite reinforced by ramie fabric[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(1):22-24.
- [15] 孟兵,郑金辉,孙建丽. 不同分子量 PCL 增韧 PLA 的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):107-111.
- Meng Bing, Zheng Jinhui, Sun Jianli. Property and structure of PLA toughened by different molecular weight PCL[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):107-111.
- (上接第 11 页)
- [11] Arruda L C, Magaton M, Bretas R E S, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA / PBAT blends[J]. Polymer Testing, 2015, 43:27-37.
- [12] 陈小英,徐翥,庞素娟,等. PLA 增强改性 PBAT 共混物的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6):122-125.
- Chen Xiaoying, Xu Nai, Pang Sujuan, et al. Preparation and property of PLA-reinforced PBAT blend[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(6):122-125.
- [13] 王贵恒. 高分子材料加工成型原理[M]. 北京:化学工业出版社, 1991:59-63.
- Wang Guiheng. Processing and forming principle of polymer materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1991:59-63.
- [14] 史铁钧,吴德峰. 高分子流变学基础[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:75-79.
- Shi Tiejun, Wu Defeng. Polymer rheology foundation[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009:75-79.
- [15] Wang Sisi, Pang Sujuan, Xu Nai, et al. In situ compatibilization of polylactide / thermoplastic polyester elastomer blends using a multifunctional epoxide compound as a processing agent[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133:43 424-43 438.