

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.020

癸二酸二苯甲酰肼对 PLA 等温结晶行为及拉伸性影响^{*}

陈烜¹, 石慧¹, 陈文凯¹, 季欣¹, 庞素娟¹, 潘莉莎¹, 徐鼎¹, 黎坛², 王俊峰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: 采用熔融共混法制备聚乳酸/癸二酸二苯甲酰肼 (PLA/SBH) 共混物。通过差示扫描量热 (DSC) 分析研究成核剂 SBH 添加量以及等温温度对 PLA 熔体等温结晶行为的影响。由结晶动力学分析可知, 随着 SBH 添加量增大, PLA 半结晶时间大幅缩短, 结晶速率显著加快。加入 SBH 后, Avrami 指数在 2.51~3.14 之间, PLA 熔体结晶以异相成核为主, 晶体生长为三维生长。对于 PLA 急冷模压样条, 结晶度仅为 2.9%。而加入 1.0 份 SBH 后, PLA 熔体在 134℃ 下经过 3 min 等温结晶处理后, 所得 PLA/SBH (100/1.0) 模压样条结晶度达到 42.0%。相对于急冷 PLA 样条, 经过热处理的 PLA/SBH (100/1.0) 样条的维卡软化点由 64.3℃ 大幅提升至 160.6℃, 而拉伸强度也有所增大。

关键词: 聚乳酸; 成核剂; 等温结晶; 维卡软化点; 拉伸性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0101-06

Influence of SBH on Isothermal Crystallization Behavior and Tensile Performance of PLA

Chen Xuan¹, Shi Hui¹, Chen Wenkai¹, Ji Xin¹, Pang Sujuan¹, Pan Lisha¹, Xu Nai¹, Li Tan², Wang Junfeng²

(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 / sebacate benzohydrazide (PLA / SBH) were prepared by melt blending method. Effect of SBH loading, as well as temperature on isothermal crystallization behavior of PLA melt was researched by using differential scanning calorimetry (DSC). From crystallization kinetic analysis, it can be pointed to the fact that crystallization half time of PLA significantly be reduced and its isothermal crystallization rates largely accelerated with increasing of SBH loadings. With the introduction of SBH, Avrami constant is in the range of 2.51 and 3.14. As a result, it is confirmed that the nucleation type of PLA / SBH blend should be heterogeneous nucleating and its growth mode should be 3D growth. For quenched PLA specimen, its crystallinity is only 2.9%. However, while PLA / SBH (100 / 1.0) melt has been isothermally crystallized at 134℃ for 3 min, the crystallinity of the obtained specimen reach to 42.0%. As a result, vicat softening point of the crystallized PLA / SBH specimen increase from 64.3℃ for the quenched PLA specimen to 160.6℃ significantly. Moreover, PLA / SBH specimen also show a slight increase in tensile strength.

Keywords: polylactide; nucleating agent; isothermal crystallization; vicat softening point; tensile property

聚乳酸 (PLA) 是一种线性脂肪族聚酯, 其单体可从淀粉等天然产物中发酵提取, 属于生物基塑料。在已知可生物降解聚合物中, PLA 由于具有良好生物相容性、高力学强度、透明度以及较好成型加工性能, 得到研究人员极大关注, 是目前最有前景得到大规模推广应用的生物基塑料^[1-3]。

但是, PLA 耐热性差的缺点限制了其在高温领域中的应用。这是由于 PLA 熔体结晶速率缓慢导致其制品结晶度低, 而低结晶度使得 PLA 材料的耐热性能不佳。为了改善 PLA 的结晶性能从而提高其耐热性, 有效方法之一是添加异相成核剂, 在 PLA 基体内形成大量异相成核点, 提高成核密度并降低结晶自由能垒, 加快 PLA 结晶速率, 从而提高

PLA 的结晶度, 改善其耐热性能。目前, PLA 的成核剂大致可分为三个大类: 无机粒子成核剂、有机高分子类成核剂以及有机类小分子成核剂。其中无机粒子成核剂主要有滑石粉、层状金属磷酸盐、碳纳米管等; 有机高分子类成核剂有右旋 PLA、聚甲醛、聚偏氟乙烯等; 而有机类小分子成核剂的品种最多, 包括酰肼类、酰胺类以及酰亚胺类化合物等。其中,

^{*} 国家自然科学基金项目地区科学基金 (51663010), 海南省产学研一体化专项项目 (cxy20150023), 海南省重点研发计划高新技术类项目 (ZDYF2016016)

联系人: 徐鼎, 教授, 主要从事可生物降解聚合物的改性与加工成型研究

收稿日期: 2017-05-01

酰胺和酰肼类化合物是指羧酸及其衍生物与氨或胺缩合反应得到的一类有机化合物,是目前综合性能最佳的一类 PLA 成核剂^[4-5]。

癸二酸二苯甲酰肼 (SBH) 是一种新型 PLA 成核剂,属于芳香族酰胺衍生物,无毒、无味,对 PLA 具有良好的成核促进作用。

笔者利用差示扫描量热 (DSC) 仪和偏光显微镜 (POM) 研究 SBH 添加量及结晶温度对 PLA 熔体等温结晶行为的影响。随后,将含有 1 份 SBH 的 PLA 熔体在模压机中于 134℃ 下等温结晶 3 min, 冷却获得高结晶度 PLA 模压样条。研究 PLA 样条结晶度变化对其维卡软化点和拉伸性能的影响,最终得到一种结晶速度快、耐热形变温度高以及力学性能均衡的 PLA/SBH 共混材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 密度 1.25 g/cm³, 美国 Nature Works 公司;

SBH: 市售。

1.2 主要仪器与设备

密炼机: XS-60 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

模压机: CH-0206 型, 东莞市创宏仪器设备有限公司;

拉力试验机: WDW-1 型, 济南一诺世纪实验仪器有限公司;

DSC 仪: Q100 型, 美国 TA 仪器公司;

POM: LWT300LPT 型, 上海测维光电技术有限公司;

维卡软化点 (VST) 测定仪: CZ-6005 型, 扬州昌哲试验机械有限公司。

1.3 试样制备

先将 PLA 置于真空烘箱中, 于 50℃ 干燥 6 h。将 PLA 与成核剂 SBH 按一定质量份数在密炼机上进行熔融共混, 温度 185℃, 转速 50 r/min, 时间 8 min。所得二元共混物 PLA/SBH 按照质量份数之比记为 100/X, SBH(X) 质量份数分别为: 0, 0.5, 1, 3, 5 份。

急冷样条制备: 将所得共混物用模压机压制 1.0 mm 厚的薄片。热压条件: 模板温度 210℃, 压力 15 MPa, 保压 8 min, 中途排气两次; 然后将带有试样的模具迅速转移到另一台通有冷却水的模压机中, 模板温度为室温, 压力 15 MPa, 以约 100℃/

min 的降温速率冷却模具, 开模后得到急冷片材。

结晶样条制备: 将所得熔体用模压机压制 1.0 mm 厚的薄片。热压条件: 模板温度 210℃, 压力 15 MPa, 保压 8 min, 中途排气两次; 然后将带有试样的模具迅速转移到另一台模压机中, 进行等温结晶处理, 模板温度 134℃, 压力 15 MPa, 恒温 3 min, 最后急冷至室温, 开模后得高结晶度片材。

将上述所得片材用裁刀裁成哑铃形试样用于拉伸性能测试, 并用刀具切下少量样条用于 VST 测试。

1.4 性能测试

(1) DSC 测试。

(a) 使用 DSC 研究 PLA/SBH 共混物的熔体等温结晶行为。将约 8 mg 样品放入坩埚中, 先以 50℃/min 的升温速率从室温升至 200℃, 保温 5 min 以消除热历史。然后以 50℃/min 的降温速率冷却至预设的结晶温度 T_c (134, 136, 138, 140℃), 进行熔体等温结晶, 并记录完整结晶放热曲线。

(b) 使用 DSC 测定急冷及 134℃ 下等温结晶处理后的模压样条结晶度。测试条件: 30℃ 升温至 220℃, 升温速率 10℃/min。由上述升温 DSC 曲线中所得的相关参数, 可计算样品的结晶度:

$$X_c = \frac{|\Delta H_{cc1} + \Delta H_{cc2} + \Delta H_m|}{\omega_{PLA} \cdot |\Delta H_m^0|} \times 100\% \quad (1)$$

X_c 为绝对结晶度, ΔH_{cc1} 和 ΔH_m 分别为样品的冷结晶焓与熔融焓, ΔH_{cc2} 为熔点附近时 PLA 的 α' 晶型进一步发展为结晶结构更加完善的 α 晶型时的放热焓, ω_{PLA} 为样品中 PLA 的质量分数, ΔH_m^0 为 100% 结晶 PLA 的理想熔融焓 (93 J/g)^[6]。

(2) 拉伸性能测试。

室温下用拉力试验机测试哑铃型样条的拉伸性能, 拉伸速度 5 mm/min, 取五个有效测试的平均值计算样品的拉伸强度和断裂伸长率。

(3) VST 测试。

根据 GB/T 1633-2000 用 VST 仪测试样品的 VST, 油浴升温速率 120℃/h, 负载 1.0 kg。

(4) POM 观察。

取微量样品置于两盖玻片之间, 放置在 210℃ 的热台上, 在 5 min 内将样品压成厚约 20 μ m 的薄片, 之后快速投入到冷乙醇中得到急冷薄片; 或迅速转移到温度为 134℃ 的热台上, 进行等温结晶处理, 等温时间 3 min, 最后急冷至室温。所得薄片用于 POM 观察晶体生长情况。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 为纯 PLA 在不同温度下的等温 DSC 曲线,图 1 中显示在 134, 136, 138 和 140℃ 四个等温温度下, PLA 熔体的等温测试时间都达到 2 h, 但从其平缓的等温 DSC 曲线可以看到, 纯 PLA 的结晶放热过程非常微弱。说明纯 PLA 在此温度范围内的结晶缓慢。

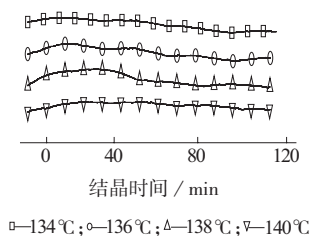


图 1 纯 PLA 在不同温度下的等温 DSC 曲线

图 2 给出不同配比的 PLA/SBH 样品在不同温度下的等温 DSC 曲线。从图 2 可以看出, 随着 SBH 的加入, 在其等温 DSC 曲线中出现明显的结晶放热峰。根据 SBH 添加量以及温度的不同, PLA 的等温结晶完成时间在 1.5 至 15 min 之间变化。显然, SBH 可显著提高 PLA 熔体等温结晶能力, 起到异相成核剂作用。此外, 随着等温结晶温度由 134℃ 提高至 140℃, PLA/SBH 试样的等温结晶完成时间均显著延长。SBH 添加量以及结晶温度对 PLA 熔体等温结晶机理以及结晶行为的影响将在下面的结晶动力学部分加以详细研究和讨论。

根据图 2 所给出的等温结晶 DSC 曲线, 可由式 (2) 计算出结晶任意时刻 t 时所对应的相对结晶度 $X(t)$, 其中 Q_t 为时刻 t 时的结晶放热焓值, 而 Q_∞ 为完全结晶时的总结晶放热焓值。

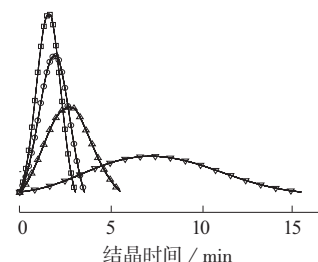
$$X(t) = \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \quad (2)$$

不同 $X(t)$ 与 t 的关系曲线如图 3 所示。

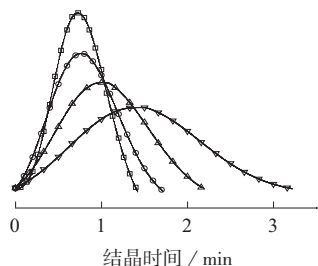
采用 Avrami 方程来描述聚合物的等温结晶动力学, 经过推导可得到 $X(t)$ 与 t 的对数关系, 如式 (3) 所示^[7]:

$$\lg[-\ln(1-x(t))] = n \lg t + \lg k \quad (3)$$

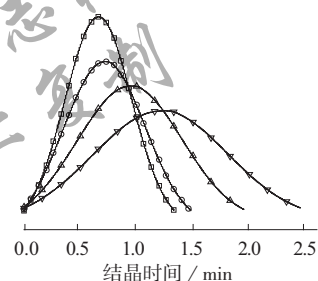
式 (3) 中, $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度, k 为结晶速率常数, 与成核速率和晶体生长速率有关, n 为 Avrami 指数。



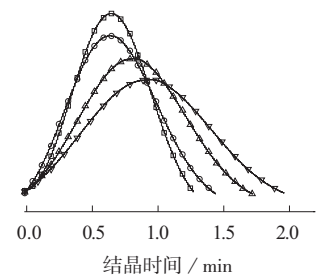
(a)



(b)



(c)



(d)

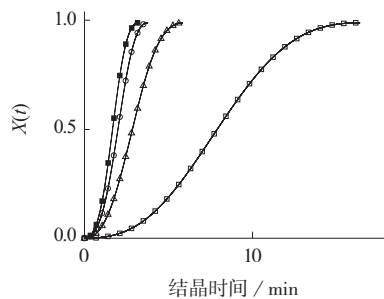
□—134℃; ○—136℃; △—138℃; ▽—140℃

a—PLA/SBH (100/0.5); b—PLA/SBH (100/1.0);

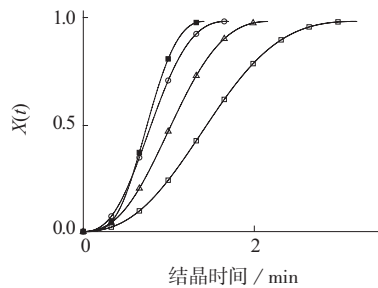
c—PLA/SBH (100/3.0); d—PLA/SBH (100/5.0)

图 2 PLA/SBH 共混物在不同结晶温度下的等温结晶 DSC 曲线

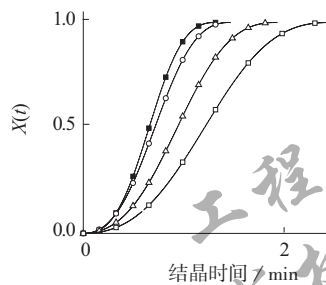
通过 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图, 得到图 4 所示的关系曲线, 选择相对结晶度为 20% 至 80% 的区间进行线性拟合, 所得直线的斜率为 n , 截距为 $\lg k$ 。通过式 (4) 得到相对结晶度达到 50% 时对应的半结晶时间 $t_{1/2}$, 所得相关动力学数据列于表 2 中。Avrami 指数 n 通常介于 1~4 之间, 它与成核机理和生长方式有关。一般情况下, 由于不同的成



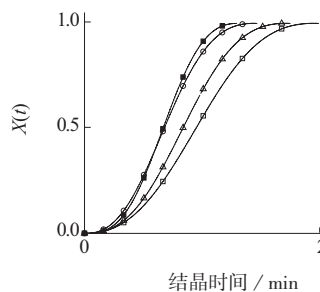
(a)



(b)



(c)



(d)

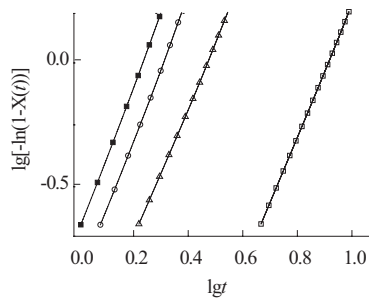
■—134℃; ○—136℃; ▲—138℃; □—140℃

a—PLA/SBH (100/0.5); b—PLA/SBH (100/1.0);
c—PLA/SBH (100/3.0); d—PLA/SBH (100/5.0)

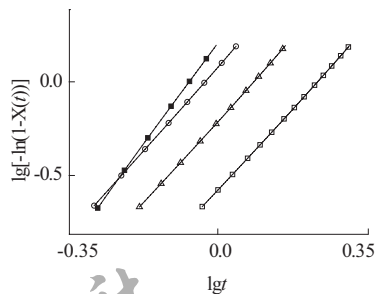
图3 $X(t)$ 与结晶时间 t 的关系曲线

$$t_{1/2} = \left[\frac{\ln 2}{k} \right]^{1/n} \quad (4)$$

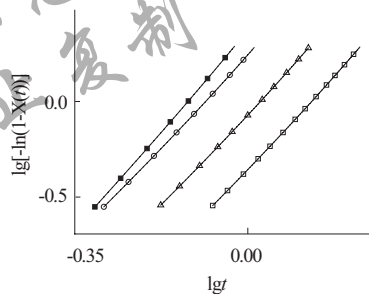
核和晶体生长机理同时发生,导致 n 值并不会为整数。由表2可知,PLA/SBH 共混物的 n 值在 2.51~3.14 范围内。由于大量成核剂的存在,其成核机理由纯 PLA 的均相成核为主转变为异相成核为主,而球晶生长方式则以三维生长方式为主。



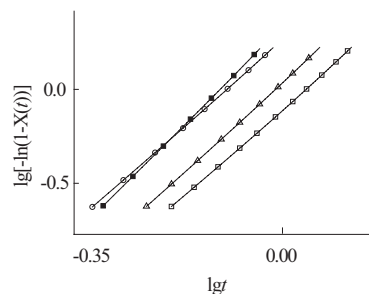
(a)



(b)



(c)



(d)

■—134℃; ○—136℃; ▲—138℃; □—140℃

a—PLA/SBH (100/0.5); b—PLA/SBH (100/1.0);
c—PLA/SBH (100/3.0); d—PLA/SBH (100/5.0)

图4 不同温度下 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 和 $\lg t$ 的等温结晶关系曲线

在相同结晶温度 T_c 下,试样的 $t_{1/2}$ 随着 SBH 加入量的增大而缩短。而对于同一配比的 PLA/SBH 试样,其 $t_{1/2}$ 则随着 T_c 的增大而增大。结晶速率常数 k 则随着 SBH 添加量增大而显著增大,随着温度的提高不断减小。上述规律表明 PLA 的 $t_{1/2}$ 以及等温结晶速率与 SBH 添加量以及 T_c 有着直接关系。

表 2 PLA/SBH 共混物熔体等温结晶 DSC 数据

样品	$T_c / ^\circ\text{C}$	n	$k \times 10^3 / \text{min}$	$t_{1/2} / \text{min}$
PLA/SBH (100 / 0.5)	134	2.93	183	1.58
	136	2.88	113	1.88
	138	2.63	51.9	2.68
	140	2.65	3.37	7.46
PLA/SBH (100 / 1.0)	134	3.14	1731	0.75
	136	2.58	1269	0.79
	138	2.54	653	1.02
	140	2.51	278	1.44
PLA/SBH (100 / 3.0)	134	2.87	2289	0.66
	136	2.64	1683	0.71
	138	2.65	820	0.94
	140	2.69	414	1.21
PLA/SBH (100 / 5.0)	134	2.94	2355	0.66
	136	2.59	1961	0.67
	138	2.70	1165	0.83
	140	2.60	829	0.93

这是由于 PLA 的熔体结晶过程包括晶核生成和晶体生长两个部分。纯 PLA 熔体的成核以均相成核为主。纯 PLA 的结晶速率缓慢主要是由于其均相成核速率(特别是在高温下)慢所引起的^[8]。而高效成核剂 SBH 的加入使 PLA 结晶机理发生改变,由均相成核变为异相成核。SBH 起到异相成核剂的作用,通过引入 SBH,可以在 PLA 熔体内形成大量的成核点,成核剂表面与 PLA 大分子强烈相互作用,吸引 PLA 大分子链段在 SBH 颗粒表面迅速排列并快速生长,从而极大提高 PLA 的总结晶速率。同时,由于聚合物的结晶受晶核产生和晶体生长两个因素控制,当大量异相晶核出现时,晶体生长就成为制约 PLA 结晶快慢的决定因素。当 PLA 的等温结晶温度适当降低时,更有利于高分子链发生重排而进入晶格,因此使得 PLA 在 134℃ 下的结晶速率最快。而随着等温结晶温度升高(136, 138, 140℃),大分子热运动逐渐加强,使其链段难以排入晶格,且高温会不断破坏已经生成的晶体结构,导致其等温结晶完成时间延长,结晶速度减慢。

值得注意的是,当 SBH 添加量为 1.0 份时,PLA/SBH 试样在 134℃ 时的 $t_{1/2}$ 由添加 0.5 份试样的 1.58 min 降低至 0.75 min。而当 SBH 添加量进一步增大时,其 $t_{1/2}$ 不再显著减小。在其它等温温度下,也有类似趋势。结合结晶效率以及性价比,选择 1.0 份 SBH 为最佳成核剂添加量。

2.2 SBH 对 PLA 材料耐热性能和拉伸性能的影响

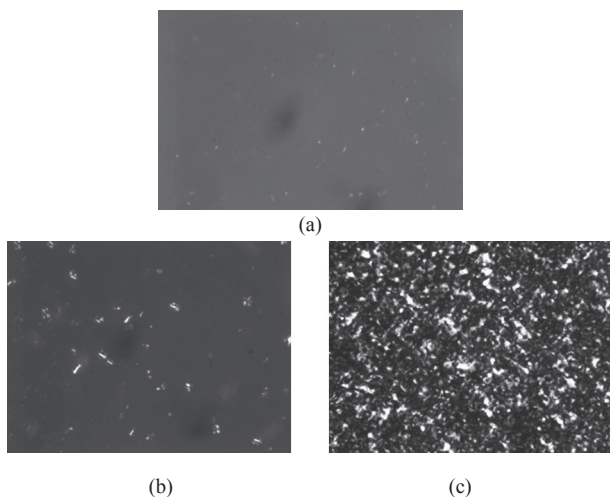
表 3 为 PLA/SBH 共混物的耐热性能和拉伸性能。

表 3 PLA/SBH 共混物的耐热性能和拉伸性能

样品	热处理方式	$X_c / \%$	VST / $^\circ\text{C}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / $\%$
纯 PLA	急冷	2.9	64.3	53.2	4.3
纯 PLA	134℃ 等温 3 min	6.2	72.9	53.5	4.1
PLA/SBH (100 / 1.0)	134℃ 等温 3 min	42.0	160.6	54.0	3.1

从表 3 可以看出,对于急冷处理所得纯 PLA 模压样条,其结晶度仅为 2.9%。而在 134℃ 下熔体等温结晶 3 min 后,由于其结晶缓慢,导致模压样条结晶度仅仅微升至 6.2%。而 PLA/SBH (100 / 1.0) 模压样条经过 3 min 结晶之后,利用 DSC 测量其结晶度时发现,其升温 DSC 曲线中已经没有冷结晶峰出现,说明 PLA 已经充分结晶,结晶度达到最大值,根据计算,其结晶度为 42.0%。此外,由图 5 POM 照片可知,纯 PLA 急冷样品中几乎为非晶状态(图 5a)。而 PLA 经过 134℃ 下熔体等温结晶 3 min 后,通过 POM 照片(图 5b)可知,材料中形成的晶体数量稀少,以少量开始发育的初始球晶或晶粒为主,稀疏分散在非晶态 PLA 基体中。这与 DSC 测试结果相一致,是由 PLA 熔体缓慢的结晶速率所导致的。不难看出,此时 PLA 材料的耐热形变温度取决于 PLA 非晶基体的玻璃化转变温度,而由于非晶 PLA 的玻璃化转变温度仅为 65℃ 左右,直接导致上述两种纯 PLA 样条的维卡软化点仅分别为 64.3℃ 和 72.9℃。而 PLA/SBH (100 / 1.0) 样品在经过 134℃ 下熔体等温结晶 3 min 后,其基体中充斥发育完全的晶体结构,其 POM 照片如图 5c 所示。由 POM 照片可知,SBH 具有强烈的异相成核作用,大大提高 PLA 基体的熔体结晶速率。当 134℃ 下熔体等温结晶 3 min 后,其晶体得到充分发育,晶体与晶体之间相互碰撞和挤压在一起,在基体内形成由 PLA 晶体连接而成的物理交联网络。此时,PLA 材料的维卡软化点不再由其玻璃化转变温度所主导,而是由 PLA 晶体的熔点所决定^[9-10]。因而,热处理后的 PLA/SBH (100 / 1.0) 样品的 VST 值由纯 PLA 急冷样的 64.3℃ 提高至 160.6℃,耐热性能得到了极大改善。

此外,由表 3 可知,结晶度的提高对 PLA 材料的拉伸性能没有太大影响。相较于非晶 PLA 样条,由于在成核剂的作用下,PLA 基体得到充分结晶,导致 PLA/SBH (100 / 1.0) 样条的拉伸强度由 53.2 MPa 提升至 54.0 MPa,而断裂伸长率由 4.3% 降低至 3.1%。



a—纯 PLA,急冷;b—纯 PLA,134℃等温 3 min;
c—PLA/SBH(100/1.0),134℃等温 3 min

图5 不同热处理条件下所得样品的 POM 照片($\times 500$)

3 结论

(1) 利用 DSC 研究不同 SBH 添加量的 PLA/SBH 样品在 134,136,138,140℃ 下熔体等温结晶行为。由等温结晶动力学分析结果可知,随着 SBH 添加量增大,半结晶时间大幅缩短,等温结晶速率显著加快。当结晶温度为 134℃ 时,样品的结晶速率最快。而随着温度的升高,其结晶速率逐渐减小。加入 SBH 后,其 n 值在 2.51~3.14 之间,PLA 熔体结晶由均相成核变为异相成核为主,晶体生长为三维生长。综合对比可知,加入 1.0 份 SBH 即可显著提高 PLA 的等温结晶速度。SBH 添加量超过 1.0 份后,对 PLA 结晶速度的提升不再显著。结合成核效率和性价比,确定 SBH 的最佳添加量为 1.0 份。

(2) 研究 SBH 及热处理方式对 PLA 模压样条结晶度、耐热性能和拉伸性能的影响。对于 PLA 急冷模压样条,其结晶度仅为 2.9%。在 134℃ 下熔体等温结晶 3 min 后,PLA 样条的结晶度仅仅微升至 6.2%。而加入 1.0 份 SBH 后,PLA/SBH(100/1.0)样条经过 3 min 结晶,其结晶度达到 42.0%。相对于急冷 PLA 样条,经过热处理的 PLA/SBH(100/1.0)样条的 VST 值由 64.3℃ 大幅提升至 160.6℃,而拉伸强度也轻微提高。

参考文献

- [1] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [2] 陈颢,顾书英,任杰.聚乳酸/天然纤维复合材料成型加工研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):102-105.
Chen Xie, Gu Shuying, Ren Jie. Research progress on processing of PLA/natural fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):102-105.
- [3] 夏敏,刘俊聪,王丹勇,等.环境友好型聚乳酸改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(3):122-126.
Xia Min, Liu Juncong, Wan Danyong, et al. Advance on modification of environment-friendly PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):122-126.
- [4] Nakajima H, Takahashi M, Kimura Y. Induced crystallization of PLLA in the presence of 1,3,5-benzenetricarboxylamide derivatives as nucleators:Preparation of haze-free crystalline PLLA materials[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(5):460-468.
- [5] 蔡艳华. 酰胺类新型成核剂的制备及聚乳酸的结晶性能研究 [D]. 上海:上海大学, 2011.
Cai Yanhua. Studies on synthesis of novel bisamides nucleating agents and effect on crystallization of poly(L-lactic acid)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011.
- [6] 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]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(20):43 424-43 438.
- [7] Guo Xiaojie, Liu Hongzhi, Zhang Jinwen, et al. Effect of polyoxymethylene as a polymeric nucleating agent on the isothermal crystallization and visible transmittance of poly(lactic acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53:16 754-16 762.
- [8] Shi Hui, Chen Xuan, Chen Wenkai, et al. Crystallization behavior, heat resistance, and mechanical performances of PLLA / myo-inositol blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(16):44 732-44 745.
- [9] Tachibana Y, Maeda T, Ito O, et al. Biobased myo-inositol as nucleator and stabilizer for poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:1 321-1 329.
- [10] Wang Sisi, Pang Sujuan, Pan Lisha, et al. Isothermal cold crystallization, heat resistance, and tensile performance of polylactide / thermoplastic polyester elastomer (PLA / TPEE) blends: Effects of annealing and reactive compatibilizer[J]. Polymers, 2016, 8(12):417-433.

欢迎订阅《工程塑料应用》杂志,邮发代号 24-42