

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.019

微型注塑条件下 PLA/POM 共混物的形貌及结晶行为

冯晓祥^{1,2}, 蒋志恒^{1,2}, 甘鹤鸣^{1,2}, 樊林峰^{1,2}, 陈英红^{1,2}

[1. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065; 2. 四川大学高分子研究所, 成都 610065]

摘要:采用微型注塑加工技术制备了聚乳酸(PLA)/聚甲醛(POM)共混物微型注塑试样,利用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热(DSC)仪和偏光显微镜(PLM)研究了微注塑加工过程中注射速率和模具温度对 PLA/POM 微型注塑试样的形貌及结晶行为的影响。结果表明,微型注塑加工条件下,PLA/POM 共混物为相容体系;注射速率对 POM 的结晶行为影响更大,提高注射速率更有利于 POM 分子链的取向及取向程度的增加,导致 POM 的熔点和 PLA/POM 共混物微型注塑试样的结晶度提高;提高模具温度明显增加 PLA 的热焓松弛峰温度,同时还导致 PLA 冷结晶温度和熔点的降低以及 POM 熔点的增加,这与较高模温条件下 PLA 分子链较易规整排列以及 PLA 较高的玻璃化转变温度有关。此外,PLA/POM 共混物微型注塑试样中 PLA 形成的晶体类型与等温结晶的温度有关,相对较低温度的等温结晶条件有利于 PLA/POM 共混物微型注塑试样形成环带球晶。微型注塑条件下,PLA/POM 共混物微型注塑试样的中 PLA 形成的晶体类型与冷却方式有关。

关键词:微型注塑;聚乳酸;聚甲醛;共混物;结晶

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0096-05

Morphologies and Crystallization Behaviors of PLA/POM Blends under Microinjection Molding Conditions

Feng Xiaoxiang^{1,2}, Jiang Zhiheng^{1,2}, Gan Heming^{1,2}, Fan Linfeng^{1,2}, Chen Yinghong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China, Chengdu 610065, China;

2. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The microinjection molding processing technology was adopted to prepare poly(lactic acid)(PLA)/polyoxymethylene (POM) blend microparts. Scanning electronic microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and polarized light microscope (PLM) were used to investigate the influences of injection speed and mold temperature on the morphologies and crystalline behaviors of the obtained PLA/POM microparts during microinjection molding process. The results show that under the microinjection molding conditions, the PLA/POM blend is a compatibilized system. The injection speed has a more significant influences on POM crystallization behaviors. The proper increase in injection speed is more advantageous to the orientation of POM molecular chains and the increase in the degree of orientation. This would leads to increase in the melting point of POM and the blend micropart crystallinity. The increase of mold temperature obviously increases the enthalpy relaxation temperature of PLA and simultaneously leads to decrease in PLA cold crystallization temperature and its melting point. Besides, the increase of mold temperature leads to the increase in POM melting point. This could be attributed to the easier regular arrangement of PLA chains and the higher glass transition temperature of PLA at a higher molding temperature. In addition, for PLA/POM blend micropart, the type of PLA crystal is related to the isothermal crystallization temperature. The relatively lower isothermal crystallization temperature is beneficial to formation of banded spherulites. Also, under microinjection molding conditions, the type of PLA crystal formed is related to the cooling method.

Keywords: microinjection; poly(lactic acid); polyoxymethylene; blend; crystallization

随着科学技术的发展,微型器件在通讯、医疗、信息、机械等领域的应用日益广泛^[1]。与其它成型方法相比,微注塑成型具有成型工艺简单、生产效率高、易于自动化生产和批量生产等优点^[2]。然而,单一组分聚合物很难满足微型功能器件对材料加工性、力学性能、功能性的要求^[3],将两种或以上聚合

物共混是实现聚合物微型器件高性能和多功能化的有效途径之一。

聚乳酸(PLA)具有良好的生物降解性,在环境

联系人:陈英红,教授,博士生导师,主要从事聚合物共混复合、微型加工及无卤阻燃方面的研究

收稿日期:2015-12-03

中降解为二氧化碳和水,在工业生产、生物医用材料等领域有广泛的应用^[4]。但 PLA 的缺点在于其脆性大、加工温度下易降解^[5-6],且微注塑加工性能较差,需要在较高的加工温度下才能进行,这往往会造成 PLA 的降解,损害其力学性能^[7]。聚甲醛(POM)分子结构规整性、内聚能密度和结晶度高,加工性能好,具有很好的强度和刚性,力学性能十分接近金属材料^[8]。POM 分子结构中含有与 PLA 类似的醚键官能团(C—O—C),二者相容性较好。笔者所在实验室的前期研究工作表明^[7],在 PLA 中引入 POM 可明显改善 PLA 的熔融加工性能,有利于 PLA 微成型加工。因此,将 PLA 与 POM 共混可在保持体系生物相容性和力学性能的同时,明显改善 PLA 的微型加工性能。PLA/POM 共混物的形貌和结晶结构对其力学性能有重要影响,为此笔者在前期研究工作基础上,研究了 PLA/POM 共混物在微型注塑加工条件下的形貌和结晶行为,为制备具有优良综合性能的 POM/PLA 生物医用微型器件奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 优利科技(苏州)材料有限公司;
POM: M90, 云南云天化股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪: RM-200C 型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

微型注塑机: Micropower 5 型, 奥地利 Wittmann Battenfeld 公司;

扫描电子显微镜(SEM): INSPECTF 型, 日本 FEI 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜(PLM): DM2500p 型, 德国 Leica Camera AG 公司。

1.3 PLA/POM 共混物微型注塑试样的制备

将干燥后的 PLA、POM 粒子按 PLA:POM=80:20(质量比)均匀混合,然后将 PLA 与 POM 的混合物在转矩流变仪中于 170℃熔融混炼 6 min(转速 50 r/min),得到 PLA/POM 共混物。再采用高速粉碎机将共混物粉碎成粒料,最后在微型注塑机中注塑得到 PLA/POM 共混物微型试样,其尺寸为 15 mm×3 mm×0.3 mm,相应微型注塑条件为注塑压力 60 MPa,注射速率 200~600 mm/s,模具温度 40~60℃,保压压力 150 MPa,冷却时间 6 s。

1.4 性能测试与表征

DSC 分析: 采用 DSC 仪研究 PLA/POM 共混物微型注塑试样的熔融和结晶行为。称取 6~9 mg 试样于铝坩埚内,以 10℃/min 的速率从 40℃升温至 200℃,再以 10℃/min 的速率降温至 40℃。氮气气氛,气体流速 50 mL/min,记录试样的升降温曲线。其中 PLA/POM 共混物微型注塑试样的结晶度(X_c)采用以下公式^[9]计算得到:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc, PLA}}{\Delta H_{0, PLA} \times \omega_{PLA} + \Delta H_{0, POM} \times \omega_{POM}}$$

式中: ΔH_m ——升温过程中 POM/PLA 共混物的熔融热焓, J/g;

$\Delta H_{cc, PLA}$ ——升温过程中 PLA 的冷结晶热焓, J/g;

$\Delta H_{0, PLA}$ ——100% PLA 结晶的熔融热焓, J/g, 本实验 $\Delta H_{0, PLA} = 93.7 \text{ J/g}^{[10]}$;

ω_{PLA} ——PLA 在 PLA/POM 共混物中的质量分数;

$\Delta H_{0, POM}$ ——100% POM 结晶的熔融热焓, J/g, 本实验 $\Delta H_{0, POM} = 317.9 \text{ J/g}^{[11]}$;

ω_{POM} ——POM 在 PLA/POM 共混物中的质量分数。

SEM 分析: 将 PLA/POM 共混物微型注塑试样经液氮淬冷后沿熔体流动方向断裂开,对试样的淬断面进行真空喷金处理后,采用 SEM 观察试样淬断面的形貌结构,加速电压 20 kV。

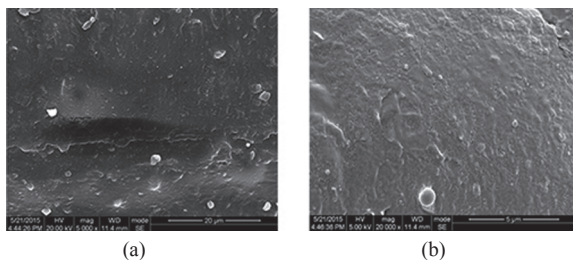
PLM 分析: 对 PLA/POM 共混物微型注塑试样进行超薄切片后得到 15 μm 厚的薄片,取薄片置于上下两块载玻片之间,然后将载玻片置于 PLM 热台上,以 30℃/min 的速率升温至 180℃,恒温 60 s 后再以 50℃/min 的速率降温至结晶温度,观察共混物微型注塑试样在等温情况下的结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 PLA/POM 微型注塑试样的 SEM 分析

图 1 为 PLA/POM 共混物微型注塑试样沿熔体流动方向淬断面的 SEM 照片。

由图 1 可以看出, PLA/POM 共混物(模温 40℃,注射速率 600 mm/s)的淬断表面平整,未出现分相结构,说明 PLA 与 POM 具有较好的相容性,这与笔者实验室的前期工作^[7]和文献[12]的研究结果是一致的。笔者实验室的前期工作研究了 PLA/POM 共混物熔体的动态流变行为,发现 PLA/POM 共混物的动态储能模量(G')和角频率



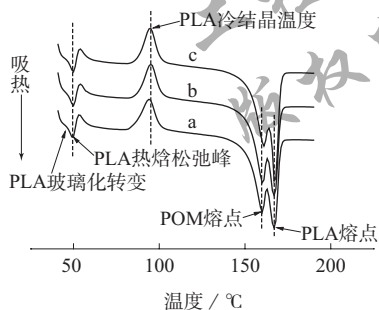
放大倍数: a—5 000 倍; b—20 000 倍

图1 PLA/POM 共混物微型注塑试样淬断面的 SEM 照片

(ω) 的双对数曲线 $\lg G' - \lg \omega$ 的斜率与由线性黏弹性理论得出的斜率 (通常为 2) 的偏离程度较小, 表明 PLA 与 POM 属相容体系。另一方面, 根据文献 [12], POM 的 C—H 基团和聚左旋乳酸 (PLLA) 的 C=O 基团之间存在的相互作用使得 POM/PLLA 共混物在低温 ($< 185^\circ\text{C}$) 互容, 高温 ($> 200^\circ\text{C}$) 分相, 且存在最低临界共容温度。这说明成型加工温度影响 PLA 与 POM 之间的相容性, 较低的加工温度有利于共混物相容性的改善。

2.2 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 分析

图 2 比较了模温 40°C 时不同注射速率下制备的 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 曲线, 表 1 为相应的 DSC 参数。



注射速率: a—200 mm/s; b—400 mm/s; c—600 mm/s

图2 不同注射速率下 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 曲线

表1 不同注射速率下 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 参数

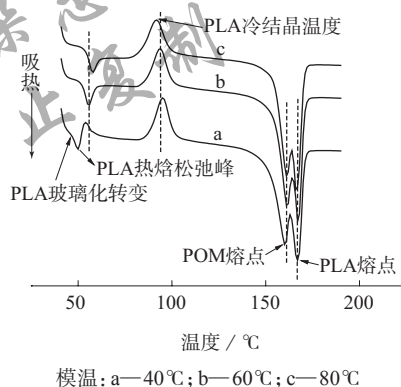
注射速率 / (mm · s ⁻¹)	$T_m / ^\circ\text{C}$		$T_{cc, PLA} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc, PLA} /$ (J · g ⁻¹)	$\Delta H_m /$ (J · g ⁻¹)	$X_c /$ %
	POM	PLA				
200	160.1	167.1	94.3	16.77	63.51	33.7
400	160.4	167.0	95.2	16.32	65.08	35.2
600	161.1	167.4	94.8	16.75	66.39	35.8

注: T_m 为熔点, $T_{cc, PLA}$ 为 PLA 的冷结晶温度。

从图 2 和表 1 可以看出, 注射速率对 PLA 的玻璃化转变温度 (T_g)、热焓松弛峰 (与聚合物在老化阶段形成局部的有序结构有关)^[13]、冷结晶温度和熔点的影响均不大。相比较而言, 注射速率对 POM 的熔点影响更大, 随着注射速率的增加, POM 的熔点逐渐升高。这是因为微型注塑的模具型腔很小, 模腔内的试样会在很短时间

内冷却, 由于 PLA 本身结晶速率慢, 结晶度低, 在冷却过程中, PLA 仅有较小部分结晶, 因此微型注塑过程中产生的强剪切力场对 PLA 结晶的影响较小; 相反, 因 POM 分子链更柔顺, 结晶速率要快得多, 在冷却过程中 PLA/POM 共混物中 POM 分子链在增强的剪切力场的作用下会更易发生取向, 因此随着注射速率的增加, POM 的熔点升高, 而 PLA 的熔点基本不变。此外, 从表 1 还可看出, 随着注射速率的增加, PLA/POM 共混物的结晶度增大。这是由于随注射速率的增加, 共混物在模腔中受到的剪切力场亦增大, 增强的剪切力场增加了共混物分子链的取向程度, 有利于晶核的形成和生长, 形成更多的晶体, 导致其结晶度增加。

图 3 比较了注射速率为 400 mm/s 时, 不同模温条件下 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 曲线, 表 2 列出了相应的 DSC 参数。



模温: a— 40°C ; b— 60°C ; c— 80°C

图3 不同模温下 PLA/POM 共混物微型样品的 DSC 曲线

表2 不同模温下 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 DSC 参数

模具温度 / $^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$		$T_{cc, PLA} /$ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc, PLA} /$ (J · g ⁻¹)	$\Delta H_m /$ (J · g ⁻¹)	$X_c /$ %
	POM	PLA				
40	160.4	167.0	95.2	15.17	65.08	36.0
60	161.5	167.3	93.9	14.60	63.89	35.6
80	161.3	166.3	92.0	15.53	62.89	34.2

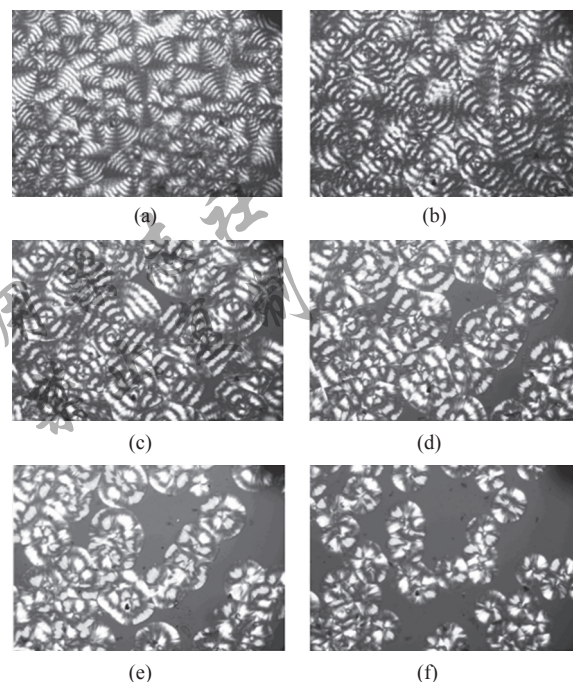
从图 3 和表 2 可以看出, 模具温度对 PLA 的 T_g 及 PLA/POM 共混物的结晶度影响不大, 但对 PLA 的热焓松弛峰、冷结晶温度、熔点以及 POM 的熔点影响较大, 尤其对 PLA 的热焓松弛峰的影响非常明显。随着模具温度的增加, PLA 的热焓松弛峰温度增大 (尤其模具温度从 40°C 增至 60°C 时增幅最大), 但其强度呈下降趋势。这是因为 PLA 的热焓松弛是由 PLA 在老化过程中形成的局部有序结构熔融引起的。PLA 熔体在微型注塑保压阶段的冷却固化可看成是一种老化过程, 模具温度越高, PLA 熔体冷却速率就越低, 因而熔体固化时间亦越长, 此过程形成的局部有序结构会因分子链松弛时间延长变

得越少, DSC 升温熔融局部有序结构所需能量也越低, 最终导致 PLA 热焓松弛峰的强度降低; 另一方面, PLA 的 T_g 为 $60 \sim 65^\circ\text{C}$, 在低于 T_g 的模具温度下 (40°C), 此时仅 PLA 分子链上的原子和原子基团在其平衡位置振动 (链段不能运动), 且冷却固化时间缩短, 因此在微型注塑强剪切力场作用下 PLA 分子链取向程度低; 在 T_g 附近或高于 T_g 的模具温度 ($\geq 60^\circ\text{C}$) 下, PLA 分子链段能够运动, 因此在微型注塑冷却固化过程中及强剪切力场作用下 PLA 分子链更易取向, 取向程度增加, 由此形成的局部有序结晶结构的熔点就越高。此外, 随着模具温度的增加, PLA 的冷结晶温度呈下降趋势。这是由于随着模具温度的增加, 大分子链因运动能力增强而较易规整排列进入晶格。图 3 和表 2 亦表明, 模具温度增加一定程度上提高了 POM 的熔点, 即提高了 POM 的结晶能力, 这与适当增加模具温度提高 POM 晶体的完善程度有关。从图 3 和表 2 还可看出, 随着模具温度的增加, PLA 熔点呈现先增加后下降趋势。这与 PLA 具有较高的 T_g 有关, 过高的模具温度会降低共混物熔体的冷却速度, 延长熔体固化时间, 使得 PLA 分子链易通过松弛恢复到无序状态, 因此过高的模具温度不利于 PLA 的取向和结晶, 导致形成的 PLA 晶体的熔点和结晶度降低; 模具温度为 60°C 时, 模具温度刚好处于 PLA 的 T_g 附近, 此时 PLA 熔体的冷却速度适中, 使 PLA 分子链可在剪切力场作用下作最大程度的取向, 在此模具温度下 PLA 结晶的完善程度最好, 导致其相应晶体的熔点也最高。

2.3 PLA/POM 共混物微型注塑试样的 PLM 分析

通过 PLM 对模具温度 80°C 条件下得到的 PLA/POM 共混物微型注塑试样的超薄切片进行观察, 发现没有明显的球晶存在。为此, 在 PLM 上添加热台, 通过提高热台温度, 在线观察 PLA/POM 共混物微型注塑试样在等温结晶温度为 $145 \sim 150^\circ\text{C}$ 下结晶 200 s 的过程, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当结晶温度为 145°C 时, PLM 照片中的球晶出现了明暗交替的周期性带状结构, 这些明暗相间的条带在球晶中呈同心环形, 说明 PLA/POM 共混物微型注塑试样在 145°C 的结晶温度下形成了环带球晶。由于 PLA 中含有手型碳原子, PLA 的大分子链在折叠形成片晶过程中, 在片晶表面会出现不平衡的压力, 这种压力会诱导片晶在生长过程中产生弯曲^[14], 弯曲的片晶在 PLM 观察下表现为明

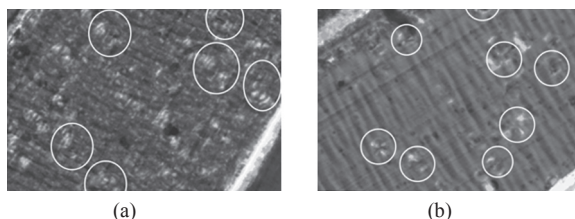
暗相间的环状光带。从图 4 还可以看出, 随着等温结晶温度的升高, PLA/POM 共混物微型注塑试样形成的球晶由完整的环带球晶逐步转变为放射状球晶, 且随着等温结晶温度的升高, 环带球晶的环间距 (螺距) 增加。当等温结晶温度升至 149°C 时, 形成的基本为放射状球晶。这是由于在较高的结晶温度下, PLA 的大分子链在排入晶格的过程中有足够的能量转变到位垒较低的状态, 从而使 PLA 片晶表面的不平衡压力减小, 当这种压力减小到不足以使片晶产生弯曲时, 则形成放射状球晶。



结晶温度: a— 145°C ; b— 146°C ; c— 147°C ; d— 148°C ; e— 149°C ; f— 150°C

图 4 不同等温结晶温度下 PLA/POM 共混物微型注塑试样结晶 200 s 后的 PLM 照片

为了解微型注塑条件下, PLA/POM 共混物微型注塑试样的结晶形貌, 采用 PLM 观察微型注塑模具温度 145°C 下制备的 PLA/POM 共混物微型注塑试样。图 5a 为脱模后的微型注塑试样在空气中自然缓慢冷却后观察的结果, 而图 5b 为脱模后的微型注塑试样置于冷水中急速冷却后观察的结果。可以看出, PLA/POM 共混物微型注塑试样经常温自然缓慢冷却后, 试样芯层中形成的为环带球晶, 且结晶数量多, 而对经急速冷却处理的试样, 其芯层形成的则为放射状球晶, 且结晶数量少。可能原因是常缓慢冷却使得 PLA 分子链折叠及片晶形态有足够时间进行调整, 因而有利于环带球晶的形成, 而急速冷却会使得 PLA 分子链折叠及片晶形态没有足够时间进行调整, 因而形成的是放射状球晶。



a—常温自然冷却处理;b—置于冷水中急速冷却处理

图5 微型注塑模具温度145℃下制备的PLA/POM共混物
微型注塑试样经不同冷却处理后的PLM照片

3 结论

(1) 在微型注塑条件下, PLA/POM共混物为相容体系,注射速率和模具温度对PLA/POM共混物微型注塑试样的结晶行为有明显影响。增加注射速率更有利于POM分子链的取向及取向程度的增加,提高POM的熔点和共混物微型注塑试样的结晶度,但对PLA结晶的影响相对较小。提高模具温度有利于POM的结晶,提高其熔点,但由于PLA较高的 T_g ,使得PLA/POM共混物在微型注塑过程中PLA的热熔松弛峰温度明显增加,而相应冷结晶温度和熔点降低;增加注射速率可提高PLA/POM共混物微型注塑试样的结晶度,但提高模具温度对共混物微型注塑试样结晶度的影响相对较小。

(2) 在热台偏光等温结晶条件下, PLA/POM共混物微型注塑试样中形成的晶体随等温结晶温度的变化而变化,低等温结晶温度形成的是环带球晶,而高等温结晶温度形成的是放射状球晶。此外,在微型注塑条件下,常温缓慢冷却形成的为环带球晶,经急速冷却处理后形成的则为放射状球晶。

参考文献

- [1] 蒋芝,陈英红,刘卓. 微型注塑加工条件下聚甲醛/尼龙11/碳纳米管复合材料的结晶形貌及充填行为[J]. 高分子材料科学与工程,2014(9):69-73.
Jiang Zhi, Chen Yinghong, Liu Zhuo. Filling behavior and crystallization morphology of POM/nylon 11/CNTs composite during microinjection molding[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014(9):69-73.
- [2] 李跃文. 塑料注塑成型技术新进展[J]. 塑料工业,2011,39(4):6-9.
Li Yuewen. New development of the technology of injection molding of plastic[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4):6-9.
- [3] 王琪,夏和生,陈英红,等. 聚合物基微纳米复合材料的制备及微型注塑加工研究[J]. 中国材料进展,2014,33(4):224-231.
Wang Qi, Xia Hesheng, Chen Yinghong, et al. Preparation and micro injection molding processing of polymer based micro/nanocomposites[J]. Material China, 2014, 33(4):224-231.
- [4] 李菁,陈大凯,任杰. 聚乳酸立构聚合物的研究最新进展与应用展望[J]. 高分子通报,2011(1):33-39.
Li Jing, Chen Dakai, Ren Jie. Recent research progress and application prospect of poly(lactic acid) stereocomplex[J]. Polymer Bulletin, 2011(1):33-39.
- [5] 何志杭,刘摇佳,焦简金,等. 聚乳酸-聚己内酯复合纳米纤维支架的制备和表征[J]. 高等学校化学学报,2014(10):1-7.
He Zhihang, Liu Yaojia, Jiao Jianjin, et al. Synthesis and characterization of poly(lactic acid)/polycaprolactone nano-fiber acaffold[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2014(10):1-7.
- [6] 钮金芬,姚秉华,闫焯. 生物降解塑料聚乳酸研究进展[J]. 工程塑料应用,2010,38(4):89-92.
Niu Jinfen, Yao Binghua, Yan Ye. The research progress of biodegradable plastic polymer acid[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):89-92.
- [7] 刘卓,陈英红,蒋芝. 适于微成型加工的聚乳酸/聚甲醛共混物流变行为研究[J]. 塑料科技,2013(11):69-73.
Liu Zhuo, Chen Yinghong, Jiang Zhi. Study on rheological behaviors of polylactic acid/polyoxymethylene blends suitable for micro-injection molding process[J]. Plastics Science and Technology, 2013(11):69-73.
- [8] 韩元培. 我国聚甲醛生产和改性发展现状[J]. 科技创新导报,2011(29):102-103.
Han Yuanpei. Modification and production of polyoxymethylene in China[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2011(29):102-103.
- [9] 王新鹏,张军. LDPE/POE共混物的结晶行为和力学性能[J]. 合成树脂及塑料,2009,26(1):10-14.
Wang Xinpeng, Zhang Jun. Crystallization behavior and mechanical properties of LDPE/POE blends[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2009, 26(1):10-14.
- [10] Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(L-lactide) with poly(butylene succinate-co-L-lactate) and poly(butylene succinate)[J]. Polymer, 2006, 47(10):3 557-3 564.
- [11] Tan Changbin, Bai Shibing, Wang Qi. The Crystallization morphology evolution of polyoxymethylene/poly(ethylene oxide) blend micropart prepared under microinjection molding conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15):doi:10.1002/app.40538.
- [12] Qiu Jishan, Xing Chenyang, Cao Xiaojun, et al. Miscibility and double glass transition temperature depression of poly(L-lactic acid) (PLLA)/poly(oxymethylene)(POM) blends[J]. Macromolecules, 2013, 46(14):5 806-5 814.
- [13] Zhang Ruijing, Shao Chunguang, Wang Mingyou, et al. Isothermal cold crystallization behavior of amorphous polylactic acid prepared by rapid comparison[J]. Acta Polym Sinica, 2013, 10(8):1 085-1 091.
- [14] Guo Xiaojie, Liu Hongzhi, Zhang Jinwen. Effects 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(43):16 754-16 762.