

综述

聚乳酸成核剂研究进展

刘志阳*, 翁云宣*, 黄志刚, 杨楠, 张敏

北京工商大学 材料科学与工程系, 北京 100048

刘志阳, 翁云宣, 黄志刚, 等. 聚乳酸成核剂研究进展. 生物工程学报, 2016, 32(6): 798–806.

Liu ZY, Weng YX, Huang ZG, et al. Recent advances in nucleating agents used for poly (lactic acid). Chin J Biotech, 2016, 32(6): 798–806.

摘要: 聚乳酸是以乳酸为原料而合成得到的一种高分子材料, 具有良好生物相容性、可生物降解性。目前工业化生产的聚乳酸主要是以左旋乳酸合成得到的聚乳酸, 制得的制品透明性好, 但缺点是不能耐热。添加成核剂可以提高聚乳酸的结晶度, 从而提高它的耐热性能。本文综述了有机成核剂和无机成核剂的研究进展。

关键词: 聚乳酸, 成核剂, 耐热性, 结晶, 进展

Recent advances in nucleating agents used for poly (lactic acid)

Zhiyang Liu*, Yunxuan Weng*, Zhigang Huang, Nan Yang, and Min Zhang

School of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

Abstract: Poly (lactic acid) (PLA) is a polymer synthesized from lactic acid with good biocompatibility and biodegradability. At present, PLA manufactured on industrial scale is mainly synthesized from L-lactic acid. The obtained products have good transparency but poor heat resistance. Adding nucleating agents could increase the crystallinity of PLA, to improve heat resistance. We reviewed the progress of research on organic and inorganic nucleating agents that can be used for PLA synthesis.

Keywords: poly (lactic acid) (PLA), nucleating agent, heat resistant property, crystallisation, progress

Received: February 3, 2016; **Accepted:** March 28, 2016

Supported by: National Natural Science Foundation of China (Nos. 51473006, 51503007, 51173005).

Corresponding author: Yunxuan Weng. Tel: +86-10-68985380; E-mail: wyxuan@th.btbu.edu.cn

*This authors contributed equally to this study.

国家自然科学基金 (Nos. 51473006, 51503007, 51173005) 资助。

网络出版时间: 2016-4-14

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1998.Q.20160414.1437.003.html>

随着吉林省 2015 年 1 月 1 日开始实施“禁塑令”，规定在零售场所使用的一次性塑料购物袋和餐饮具必须使用生物降解塑料，并规定材料中聚乳酸含量不能低于 35%，聚乳酸 (PLA) 再次成为了生物降解行业研究的热点。

聚乳酸 (PLA) 以可再生的植物资源如玉米淀粉为原料,通过化学合成方法得到聚合物^[1],具有透明、硬度高、可生物降解等特点。国际上,美国 NatureWorks 公司的 PLA 产能 14 万 t/年。在国内,PLA 表观消费总量已达到 2.2 万 t 以上,产品主要销往海外。在应用方面,已经涵盖了医学材料、包装、日用塑料、农用品、电器以及 3D 打印^[2]等行业。在原料生产方面,浙江海正生物材料有限公司在 5 000 t/年产能上进行了扩建,达到 1.5 万 t/年的生产能力,且 5 万 t/年生产线已于 2014 年年底开工建设。江苏宿迁友成生物环保材料有限公司 10 000 t PLA 生产线已开始调试,江苏仪征化纤纺织有限公司 4 000 t PLA 纤维树脂线、江苏南通九鼎新材料股份有限公司万吨级 PLA 生产线、安徽马鞍山同杰良生物材料有限公司万吨级 PLA 生产线、

深圳光华伟业股份有限公司湖北孝感千吨级 PLA 生产线都已投入生产,正准备建设的有吉林中粮生化有限公司 10 000 t 生产线、山东金玉玉米生化有限公司 10 000 t PLA 生产线、河南南乐龙都天仁生物材料有限公司 10 000 t 生产线。

目前市场上的聚乳酸都以左旋聚乳酸 (PLLA) 为主,PLLA 虽然具有透明、可降解的优点,但不耐热,高温时容易变形,这限制了它的使用范围。添加成核剂可以改善 PLLA 的结晶速率、结晶度等,从而提高它的耐热温度^[3]。本文综述了目前 PLA 成核剂的研究进展情况。

1 有机成核剂

PLA 有机类成核剂种类主要有酰肼类、酰胺类、酯类、超分子有机成核剂,具体见表 1。

1.1 酰肼类成核剂

酰肼是羧酸及其衍生物与肼或者烃基取代肼反应生成的含有 $R_1-CO-NH-NH-R_2$ 基团的聚合物,主要有苯甲酰肼类成核剂(癸二酸二苯甲酰肼)、酰肼类化合物成核剂。

表 1 有机成核剂种类

Table 1 The classification of organic nucleating agents

	Types	Nucleating agents
Organic nucleating agents	Hydrazide	1, 3, 5-benzenetri-carboxylamide derivatives(N,N'-Bis(benzoyl) sebaic acid dihydrazide) TMC-306, TMC-300 TMP3000
	Amides	EBS, EBHSA, EBH 1,3,5-benzenetricarboxyl-amide derivatives (BTA)
	Esters	PHB PCL
	Supramolecular	<i>p-tert</i> -Butylcalix[8] arene (TBC8-d) cyclodextrin

山西省化工研究院研发的 TMC-306 和 TMC-300 两种酰胺类化合物对聚乳酸结晶有显著改善。郑州大学杜岩等^[4]在 PLA 中添加 TMC-306, 通过非等温结晶动力学研究发现, 添加含量在 0.25% 时, 在 2.5 °C/min 的降温速率下, PLA 结晶度由 21% 提高到 48%, 结晶度提高了 1 倍多, 半结晶时间 ($t_{1/2}$) 从 9.23 min 缩短到 3.37 min, 结晶速率明显加快。李向阳等^[5]研究发现, 成核剂 TMC-300 的加入加快了 PLA 的结晶速率, 提高了 PLA 的结晶度, 并且增加 TMC-300 的用量, 后结晶现象逐渐消失。北京工商大学王垒^[6]通过对 PLA 进行等温结晶动力学研究发现, 加入成核剂 TMC-300 后, PLA 结晶速率明显增加, 并且随着 TMC 成核剂含量的增加, 发生完全结晶的时间逐渐减小, 半结晶时间 ($t_{1/2}$) 也随之下降。

Kawamoto 等^[7]发现苯甲酰胺类成核剂对 PLA 结晶有显著效果, 苯甲酰胺结构间的亚甲基链段数目不同, 对 PLA 结晶效果也不同。蔡艳华等^[8]实验结果发现癸二酸二苯甲酰胺对 PLLA 有显著的结晶成核作用, 1% 含量的癸二酸二苯甲酰胺在 115 °C 使 PLLA 的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 从 26.5 min 缩短到 2.7 min, 在 1 °C/min 降温速率下结晶温度从 105.88 °C 升高到 122.68 °C, 结晶焓由 1.379 J/g 提高到 30.87 J/g。

我们实验室研究了杭州曦茂新材料科技有限公司 TMP3 000 成核剂 (酰胺类) 对 PLA 的结晶行为。研究发现, TMP3 000 成核剂的加入, 提高了 PLA 的结晶度, TMP3 000 成核剂加入 0.5% 时, PLA 的结晶度达到 40%, 维卡软化温度从 76.9 °C 提升到 161.4 °C。

1.2 酰胺类成核剂

酰胺是羧酸中的羟基被氨基 (或胺基) 取

代而生成的化合物, 也可看成是氨 (或胺) 的氢被酰基取代的衍生物。从 20 世纪末开始有大量的学者研究此类成核剂对 PLA 成型工艺的影响, 主要是一些乙撑基化合物和一些酰胺类化合物。

日本三井东亚株式会社铃木和彦^[9]首先公开了乙撑双硬脂酰胺 (EBS) 作为 PLA 成核剂的专利, 推动了 EBS 作为 PLA 成核剂的研究。Harris 等^[10]系统研究了 EBS 对 PLA 结晶的影响, 研究表明 EBS 作为 PLA 成核剂的最佳添加量为 2%, 在 115 °C 时添加 2% 的 EBS 可使 PLA 等温结晶半周期时间由 32.8 min 缩短至 1.8 min。

Nam 等^[11]研究发现, N,N-二乙撑二 (1,2-羟基硬脂酰胺) (EBHSA) 是 PLA 的一种有效成核剂。Tang 等^[12]研究了乙撑羟基双硬脂酰胺 (EBH) 对 PLA 结晶行为的影响, 结果表明含有 1.0% EBH 的 PLA 复合材料, 在 105 °C 等温结晶的半结晶时间, 由纯 PLA 的 18.8 min 下降到 2.8 min, 成核改性后的 PLA 等温结晶时间为 10 min, 结晶度可达到 40%。

Nakajima 等^[13]研究了不同含量的 1,3,5-三苯甲酰胺派生物 (BTA) 对 PLA 结晶行为的影响, 结果表明添加 1% 的 BTA 能使 PLA 膜在 100 °C 下结晶, 5 min 后结晶度可达 44%。

1.3 酯类成核剂

将酯类聚合物与 PLA 共混, 由于酯类非晶部分的存在, 在熔融共混时相当于稀释的作用, 有利于 PLA 链段排入晶格, 能够促进球晶的生长, 配合于适宜的温度, 能够促进结晶^[14]。Ohkoshi 等^[15]将聚 3-羟基丁酸酯 (PHB) 与 PLA 共混, 发现在等温结晶时, 球晶半径的生长与结晶时间呈线性增加, 并且共混物组成和结晶温度决定了其生长的速度。Dell'Erba 等^[16]研究了 PLLA/聚己内酯 (PCL) 共混体系中 PCL 含

量对 PLLA 结晶性能的影响,研究表明虽然 PCL 含量对 PLLA 等温结晶的球晶生长机理没有影响,但是 PCL 的存在使 PLLA 的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 由 12.6 min 下降到 8.6 min。

也有研究者通过嵌段反应,将酯类嵌入 PLA 分子链,研究 PLA 的结晶行为。Kim 等^[17]合成了 PLLA/聚己内酯 (PCL) 两嵌段共聚物并研究了其结晶性能,发现共聚物中 PCL 的质量分数以及共聚物的分子量对结晶行为有着很大的影响,结晶温度影响着体系的结晶度和球晶大小,等温结晶测试表明体系的结晶度在 140 °C 达到约 70%。

1.4 超分子有机成核剂

超分子聚合物是一类重复单元经可逆的和方向性的非共价键相互作用连接成的阵列的聚合物。超分子聚合物可以基于多种分子间相互作用以及它们的协同作用或多重作用形成,如氢键、配位作用、主客体相互作用、电荷转移

相互作用、 π - π 相互作用等。超分子成核剂主要有杯芳烃类和环糊精类等。

华东理工大学开发了自组装杯芳烃类成核剂,取得了一定进展^[18]。温亮等^[19]研究了对叔丁基杯芳烃 (TBC8-d) 成核剂对 PLA 结晶行为的影响,加入 TBC8-d 后,PLA 的结晶生长方式为异相成核的三维球晶生长,PLA 的结晶温度由 108.5 °C 上升到 122.6 °C,相对结晶度由 37.6% 增至 48.7%,同时 PLA 等温结晶半结晶时间缩短。

张茹等^[20]研究了环糊精对 PLA 结晶行为的影响,研究发现环糊精与 PLA 形成包合物,包合物中 PLA 未被环糊精包合住的部分诱导了整个体系的结晶,聚乳酸的结晶速率和成核密度获得提高。

2 无机成核剂

PLA 无机类结晶成核剂种类主要有层状硅酸盐类、磷酸盐类、稀土类、ZnO 类、炭类以及碳酸钙负载聚乳酸,具体见表 2。

表 2 无机成核剂分类表

Table 2 The classification of inorganic nucleating agents

	Types	Nucleating agents
Inorganic nucleating agents	Layered silicate	Talc
		Montmorillonite
		Fluoromica
		Attapulgit
	Phosphate	PPZn, PPCa, PPBa
	Rare earth	Nucleating agent of rare earth (including La ₂ O ₃ , CeO ₂ and Y ₂ O ₃), nucleating agent of rare earth[including WBG- , WBG- (a) and WBG- (b)]
	ZnO	T-ZnOw
	Carbon	CNTs, MWNTs
Modified CaCO ₃	Modified CaCO ₃ by PPCa	

2.1 层状硅酸盐类成核剂

层状硅酸盐是天然的无机矿物,是最早应用于 PLA 的无机类成核剂。PLA/层状硅酸盐纳米复合材料可以通过原位聚合插层法、溶液插层法、熔融插层法等方法制备,得到插层型、剥离型以及插层与剥离混合型 PLA/层状硅酸盐纳米复合材料。层状硅酸盐成核剂的作用原理是在 PLA 中加入“杂质”,提高结晶成核密度,使 PLA 熔体在较高温度下异相成核,以提高 PLA 的结晶性能。同时由于层状硅酸盐的存在,PLA 熔体冷却时产生的球晶小而多,球晶尺寸小,分布均匀,结晶速度快,有利于 PLA 制品的加工和改性。层状硅酸盐成核剂一般有滑石粉、蒙脱土、氟云母和凹凸棒粘土等。

滑石粉对 PLA 的成核机理为外延生长机理^[21]。Kolstad 等^[22]研究了 PLA/滑石粉复合材料的结晶行为,研究表明滑石粉能够显著提高 PLA 的成核密度,其成核密度增加了 500 倍;在 110 °C 时,半结晶时间显著降低,纯 PLA 的半结晶时间为 3 min,加入滑石粉的质量分数为 6% 时,半结晶时间减少为 25 s。吴爽等^[23]研究了不同粒径的滑石粉对 PLA 结晶性能的影响,实验表明滑石粉添加量相同时,其粒径越小,PLA 的结晶度越高,成核效果越好;滑石粉粒径大小相同时,随滑石粉添加量的增加,PLA 结晶度增加。

日本福井大学 Ogata 等^[24]研究了蒙脱土对 PLA 结晶性影响,实验发现,蒙脱土的层间存在可交换的阳离子,由于层间阳离子的水合作用,蒙脱土能悬浮分散于水中,通过阳离子交换反应,有机阳离子能嵌入蒙脱土层间,使得具有良好亲水性的蒙脱土转变为亲油性硅酸盐

类化合物,亲油性蒙脱土就会与 PLA 发生物理或化学反应,使得 PLA 插入蒙脱土层间,最终实现蒙脱土均匀分散于 PLA 基体中。沈斌等^[25]的研究表明,加入 3% 蒙脱土的 PLA 结晶度为 42.6%,PLA 平均晶粒粒径从 0.305 nm 减小到 0.285 nm。

Ray 等^[26]研究发现有机合成氟云母促进 PLA 的结晶,并提高 PLA 热变形温度,有机合成氟云母的含量为 4%、7%、10% 时,PLA 的热变形温度分别提高了 17.2 °C、25.7 °C 和 39 °C。

王共喜等^[27]采用熔融共混法制备了凹凸棒(Attapulgite, AT)/聚乳酸(PLA/AT)纳米复合材料,研究发现少量 AT 对 PLA 的结晶有抑制作用,AT 含量 >8% 时 AT 具有促进 PLA 结晶的能力的效果。在 105.85 °C 进行等温结晶时,PLA 的半结晶时间为 4.47 min;添加 1% AT 时,半结晶时间增至 5.63 min;而当添加 8% AT 时,半结晶时间降低至 3.98 min。

2.2 磷酸盐类成核剂

王宏昊等^[28]研究发现苯基磷酸锌(PPZn)可以作为 PLA 的高效成核剂,PPZn 的加入提高了 PLA 的结晶速率和结晶度,当 PPZn 的质量分数为 5% 时,聚乳酸的半结晶时间大大缩短。

Wang 等^[29]合成了 3 种苯基磷酸金属盐(苯基磷酸锌(PPZn)、苯基磷酸钙(PPCa)和苯基磷酸钡(PPBa)),研究表明在 5 °C/min 的降温结晶过程中,纯 PLA 的结晶峰温度为 92.2 °C,结晶焓为 4.1 J/g,分别添加了 2% PPZn、PPCa、PPBa 的 PLA 的结晶峰温度为 128.3 °C、121.3 °C、111.6 °C,比纯 PLA 的结晶峰温度分别提高了 36 °C、30 °C、24 °C。

2.3 稀土成核剂

稀土的化学性质活泼,作为成核剂研究取得了一定的进展。

张竞等^[30]用稀土成核剂(含 La_2O_3 、 CeO_2 和 Y_2O_3)对 PLA 进行改性,研究发现添加稀土成核剂后的聚乳酸复合材料结晶速率和结晶度大幅度提高,当稀土成核剂含量为 2%时,结晶速率为纯 PLA 的 2.15 倍,结晶度提高到 53.7%。

陈骁等^[31]研究了 3 种稀土成核剂(WBG-II、WBG-II(a)与 WBG-II(b))对聚乳酸(PLA)结晶性能的影响,非等温结晶动力学研究表明,添加成核剂后在相同的降温速率下结晶发生的温度区间比纯 PLA 高 11–15 °C,其中 WBG-II(b)在 10 °C/min 的降温速率下可以将 PLA 的结晶温度由 109.2 °C 提至 124.1 °C。

2.4 ZnO 类成核剂

用于 PLA 的 ZnO 类成核剂主要有四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)等,四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)因其独特的三维空间结构而使其与基体的抓着力更大。

邢惠红等^[32]采用熔融共混法制备了聚乳酸(PLA)/四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)复合材料,研究表明随着 T-ZnOw 的加入,PLA 球晶尺寸减小,数目增多,T-ZnOw 促进了 PLA 的成核。

杜海南等^[33]对四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)/聚乳酸(PLA)复合材料进行了等温结晶动力学研究,结果表明,T-ZnOw 可以加快 PLA 结晶速率,此外,T-ZnOw 会细化 PLA 晶粒。

2.5 炭类成核剂

用于 PLA 的炭类成核剂主要有碳纳米管,碳纳米管是由碳原子形成的石墨烯片层卷成的

无缝、中空管体,碳纳米管对聚乳酸可以起到成核剂的作用,细化球晶尺寸,进而改善其韧性。

Barrau 等^[34]研究了碳纳米管(CNTs)/聚乳酸复合材料的结晶动力学,研究表明随着 CNTs 含量的增加,增加了 PLA 中的晶核数目,减小了晶核尺寸,说明 CNTs 起到良好的异相成核效果。

王劲好等^[35]利用硅烷偶联剂 KH-550 改性多壁碳纳米管(MWNTs),并用溶液共混法制备 MWNTs/PLA 复合材料,研究表明,适量的碳纳米管有效地起到了成核剂的作用,提高了材料的结晶速率。

2.6 碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂

韩立晶等^[36]发明了一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂,碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂以碳酸钙作为载体,使苯基膦酸与碳酸钙反应生成的苯基膦酸钙高度分散在碳酸钙表面,形成的有效成核点增加,从而提高了成核剂的成核效率。

3 总结与展望

综上所述,由于添加成核剂可以提高 PLA 制品的结晶度,从而改善它的耐热性能,因此,近几年 PLA 的成核剂得到了大量的研发。

今后这方面研究重点:1) 开发成核效果更明显、结晶速率更快的成核剂,使得 PLA 在注塑等热塑性加工过程中结晶速率快、结晶度高,从而缩短成型时间、提高生产效率,提高制品的耐热性能;2) 深入研究不同成核剂对 PLA 材料结晶行为的影响,清晰各种成核剂的成核机理,在此研究基础上,对成核剂作适当改进或者进行不同品种成核剂复合,以进一步提高其成核效果,从而更好地服务于改善 PLA 制品的性能,促进 PLA 应用和工业化生产进程。

REFERENCES

- [1] Zhou AJ, Li CC, Li SG, et al. Research progress of industrial status and synthetic technology for polylactide. *Chem Bioeng*, 2013, 30(4): 18–21 (in Chinese).
周爱军, 李长存, 黎树根, 等. 聚乳酸产业现状与合成技术研究进展. *化学与生物工程*, 2013, 30(4): 18–21.
- [2] Zhang YB, Qiao WY, Zhang XX, et al. Research and application progress of polymer materials used in 3D printing. *Shanghai Plast*, 2015, (1): 1–5 (in Chinese).
张云波, 乔雯钰, 张鑫鑫, 等. 3D 打印用高分子材料的研究与应用进展. *上海塑料*, 2015, (1): 1–5.
- [3] Zhuang YG, Zhang KY, Ran XH, et al. Study on the mechanical properties of PLA/Auxiliary//Polymer division, Chinese Chemical Society. The abstracts of national polymer academic reports in 2007 (Part II). Chengdu: Polymer Division, Chinese Chemical Society, 2007: 1 (in Chinese).
庄宇刚, 张坤玉, 冉祥海, 等. 加工助剂对聚乳酸的力学性能改性研究//中国化学会高分子学科委员会. 2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集 (下册). 成都: 中国化学会高分子学科委员会, 2007: 1.
- [4] Du Y. The crystallization behavior of TMC 306/PLA system [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013 (in Chinese).
杜岩. TMC-306/PLA 体系的结晶行为 [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [5] Li XY, Zheng WQ, Mao CX, et al. Influence of nucleator TMC-300 on non-isothermal crystallization kinetics of PLA. *Plast Sci Technol*, 2013, 41(10): 102–106 (in Chinese).
李向阳, 郑文强, 毛晨曦, 等. 成核剂 TMC-300 对聚乳酸非等温结晶动力学的影响. *塑料科技*, 2013, 41(10): 102–106.
- [6] Wang L. Study on blending modification of poly (lactic acid) [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2013 (in Chinese).
王垒. 聚乳酸(PLA)共混改性研究 [D]. 北京: 北京工商大学, 2013.
- [7] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, et al. Nucleating agent for poly(L-lactic acid) an optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(1): 198–203.
- [8] Cai YH, Fan YQ, Yan SF, et al. Synthesis and performance of N, N' -Bis(benzoyl) sebaic acid dihydrazide as nucleating agent of poly(L-lactic acid). *Polym Mater Sci Eng*, 2011, 27(12): 28–31 (in Chinese).
蔡艳华, 范寅清, 颜世峰, 等. 聚 L-乳酸结晶成核剂癸二酸二苯甲酰肼的合成及性能. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(12): 28–31.
- [9] 铃木和彦. 聚乳酸的成型方法: 日本, 特开平 6-299054. 1994-10-25.
- [10] Harris AM, Lee EC. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(4): 2246–2255.
- [11] Nam JY, Okamoto M, Okamoto H, et al. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. *Polymer*, 2006, 47(4): 1340–1347.
- [12] Tang ZB, Zhang CZ, Liu XQ, et al. The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(2): 1108–1115.
- [13] Nakajima H, Takahashi M, Kimura Y. Induced crystallization of PLLA in the presence of 1, 3, 5-benzenetricarboxyl-amide derivatives as nucleators: preparation of haze-free crystalline PLLA materials. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(5): 460–468.
- [14] Blümm E, Owen AJ. Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly (L-lactide) blends. *Polymer*, 1995, 36(21): 4077–4081.
- [15] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. Miscibility and

- solid-state structures for blends of poly [(S)-lactide] with atactic poly [(R, S)-3-hydroxybutyrate]. *Polymer*, 2000, 41(15): 5985–5992.
- [16] Dell'Erba R, Groeninckx G, Maglio G, et al. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, 2001, 42(18): 7831–7840.
- [17] Kim JK, Park DJ, Lee MS, et al. Synthesis and crystallization behavior of poly (L-lactide)-*block*-poly(ϵ -caprolactone) copolymer. *Polymer*, 2001, 42(17): 7429–7441.
- [18] East China University of Science and Technology. Self-assembled calixarene nucleating agent and application thereof in polylactic resin composition: CN, CN102020784A. 2011-04-20 (in Chinese). 华东理工大学. 自组装杯芳烃类成核剂及其在聚乳酸树脂组合物中的应用: 中国, CN102020784A. 2011-04-20.
- [19] Wen L, Xin Z, Hu DK. Effect of *p-tert*-Butylcalix[8] arene nucleating agent on crystallization of polylactic acid. *Pet Chem Ind*, 2010, 39(9): 1001–1005 (in Chinese). 温亮, 辛忠, 胡东康. 对叔丁基杯[8]芳烃成核剂对聚乳酸结晶行为的影响. *石油化工*, 2010, 39(9): 1001–1005.
- [20] Zhang R. The preparation of cyclodextrin/biodegradable inclusion complexes and their application as the nucleating agents for crystallization [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012 (in Chinese). 张茹. 环糊精/生物降解高分子包合物制备及其作为结晶成核剂的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [21] Haubruge HG, Daussin R, Jonas AM, et al. Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: structure at the lattice and lamellar scales. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4452–4456.
- [22] Kolstad JJ. Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-*co-meso*-lactide). *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(7): 1079–1091.
- [23] Wu S, Liu W, Wang QS, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of poly(lactic acid) / talc system. *Plast Packaging*, 2012, 22(4): 10–14, 4 (in Chinese). 吴爽, 刘伟, 王青松, 等. 滑石粉粒径对聚乳酸的结晶行为和力学性能研究. *塑料包装*, 2012, 22(4): 10–14, 4.
- [24] Ogata N, Jimenez G, Kawai H, et al. Structure and thermal / mechanical properties of poly(*l*-lactide)-clay blend. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 1997, 35(2): 389–396.
- [25] Shen B, Liu L, Lin SX, et al. Preparation and properties of poly (lactic acid)/montmorillonite nano-composites. *China Plast*, 2010, 24(9): 17–21 (in Chinese). 沈斌, 刘亮, 林水兴, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及其性能研究. *中国塑料*, 2010, 24(9): 17–21.
- [26] Ray SS, Yamada K, Okamoto M, et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chem Mater*, 2003, 15(7): 1456–1465.
- [27] Wang GX, Dong JT, Fan ZY. Effect of nano-attapulgit on the crystallization behavior of polylactic acid. *J Fudan Univ: Nat Sci Ed*, 2014, 53(2): 215–220 (in Chinese). 王共喜, 董建廷, 范仲勇. 纳米凹凸棒对聚乳酸结晶行为的影响. *复旦学报: 自然科学版*, 2014, 53(2): 215–220.
- [28] Wang HH. Study the effect of PPZn on crystallization behaviors and mechanical properties of poly(L-lactic acid) [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2012 (in Chinese). 王宏昊. 苯基磷酸锌成核剂对聚乳酸结晶行为及力学性能的影响研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [29] Wang SS, Han CY, Bian JJ, et al. Morphology, crystallization and enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) nucleated using layered metal phosphonates. *Polym Int*, 2011, 60(2): 284–295.
- [30] Zhang J, Cheng XC, Xu QH, et al. Effect of rare earth nucleating agent on the crystallization

- behavior and thermal property of polylactide. *Spec Petrochem*, 2011, 28(5): 28–31 (in Chinese).
- 张竞, 程晓春, 徐青海, 等. 稀土成核剂对聚乳酸结晶行为和热性能的影响. *精细石油化工*, 2011, 28(5): 28–31.
- [31] Chen X, Liang LZ, Su HD, et al. Effects of rare-earth nucleating agents on non-isothermal crystallization of poly (lactide acid). *Plastics*, 2013, 42(2): 111–114 (in Chinese).
- 陈骁, 梁麟枝, 苏华弟, 等. 稀土成核剂对聚乳酸非等温行为的影响. *塑料*, 2013, 42(2): 111–114.
- [32] Xing HH, Chen YJ, Wang BB, et al. Non-isothermal cold crystallization behaviors of PLA / tetrapod-like zinc oxide whiskers. *Eng Plast Appl*, 2010, 38(12): 59–64 (in Chinese).
- 邢惠红, 陈寅杰, 王标兵, 等. 聚乳酸/四针状氧化锌晶须非等温冷结晶行为的研究. *工程塑料应用*, 2010, 38(12): 59–64.
- [33] Du HN, Li BQ, Bi YP, et al. Effect of tetrapod-like zinc oxide whisker on crystallization behaviors of polylactide. *Mod Plast Pro Appl*, 2015, 27(1): 33–36 (in Chinese).
- 杜海南, 李白千, 毕云鹏, 等. 四针状氧化锌晶须对聚乳酸结晶行为的影响. *现代塑料加工应用*, 2015, 27(1): 33–36.
- [34] Barrau S, Vanmansart C, Moreau M, et al. Crystallization behavior of carbon nanotube-polylactide nano-composites. *Macromolecules*, 2011, 44(16): 6496–6502.
- [35] Wang SY, Yang H, Jia XC, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of carbon nanotubes/PLA composite. *China Plast Ind*, 2013, 41(5): 83–87 (in Chinese).
- 王劲妤, 杨华, 贾晓川, 等. 碳纳米管/聚乳酸复合材料非等温结晶动力学. *塑料工业*, 2013, 41(5): 83–87.
- [36] Han LJ, Han CY, Dong LS. Calcium-carbonate-supported nucleating agent used for poly(lactic acid) crystallization and preparation method thereof: CN, CN102212257A. 2011-10-12 (in Chinese).
- 韩立晶, 韩常玉, 董丽松. 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂及其制备方法: 中国, CN102212257A. 2011-10-12.

(本文责编 郝丽芳)