

# 柠檬酸酐酯增塑剂的合成及增塑聚乳酸

Synthesis of Tri-(Triethylene Glycol-monobutyrate)

Citrate and Its Plasticizing Effect

for Poly(Lactic Acid)

万 同,杨光瑞,张 婕,王 彪

(天津科技大学 材料科学与化学工程学院,天津 300457)

WAN Tong, YANG Guang-rui, ZHANG Jie, WANG Biao

(College of Material Science and Chemical Engineering,

Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**摘要:** 利用两步酯化法合成新型酐酯增塑剂——柠檬酸三(三甘醇单丁酯)酯(TTBC),通过红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )对其进行表征,将聚乳酸(PLA)和 TTBC 按一定质量比进行熔融共混。采用差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)、电子拉力机以及平行平板流变仪研究了不同含量的 TTBC 对 PLA/TTBC 性能的影响。结果表明:随着 TTBC 含量增加,PLA 的玻璃化转变温度( $T_g$ )、熔点( $T_m$ )和冷结晶温度( $T_{cc}$ )均逐渐向低温移动,邵氏 D 硬度逐渐降低。PLA/TTBC 的断裂伸长率均在 300% 以上,拉伸强度保持在 10MPa 以上。PLA/TTBC 的复数黏度( $\eta^*$ )和黏流活化能( $\Delta E_\eta$ )显著下降。通过与增塑剂含量为 25% (质量分数)的 PLA/TBC 对比发现,TTBC 的增塑效率与耐迁移性均高于 TBC。

**关键词:** 聚乳酸;柠檬酸酐酯;增塑;力学性能;热性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.05.012

中图分类号: TQ050.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2015)05-0067-08

**Abstract:** Tri-(triethylene glycol-monobutyrate) citrate (TTBC) as a new ether-ester plasticizer was synthesized by two-step esterification. The chemical structure of TTBC was characterized by  $^1\text{H}$ -nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy. TTBC was used for plasticizing poly(lactic acid) (PLA) *via* a melt-compounding process. The effect of TTBC content on the properties of PLA/TTBC blends was studied by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy, electronic testing machine and parallel plate rheometer. The results show that with the increase of TTBC content, the glass transition temperature ( $T_g$ ), melting point ( $T_m$ ), and cold crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) of PLA gradually shift to a lower temperature and their Shore D hardness decreases. The breaking elongation of PLA/TTBC blends is above 300%, while the corresponding tensile strength of PLA/TTBC blends maintains at above 10MPa. The rheology of PLA/TTBC shows that the complex viscosity ( $\eta^*$ ) and viscous flow activation energy ( $\Delta E_\eta$ ) reduce significantly. Compared with PLA/TBC-25, TTBC has a higher plasticizing efficiency and migration resistance than TBC.

**Key words:** poly (lactic acid); tri-(triethylene glycol-monobutyrate) citrate; plasticizing; mechanical property; thermal property

聚乳酸(PLA)是一种可生物降解的热塑性脂肪族聚酯<sup>[1,2]</sup>,具有良好的物理和力学性能、生物相容性、加工性和透明性<sup>[3]</sup>,在生物材料和日用品领域具有较好的应用前景<sup>[4]</sup>。但因其玻璃化温度(57℃)较高,性脆、力学强度较低,难以满足柔性包装材料的应用要求<sup>[5]</sup>,因此,研究和制备柔软的 PLA 膜材料与薄片材料在医用、包装领域有较大的应用前景。目前用于改善 PLA 脆性的方法主要有交联改性<sup>[6]</sup>、共聚改性<sup>[7]</sup>、

共混改性<sup>[8]</sup>和增塑改性<sup>[9]</sup>等,其中添加增塑剂是降低 PLA 脆性最为简单有效的途径。

目前,研究的增塑剂主要是含酯基的增塑剂,如柠檬酸三丁酯、癸二酸二丁酯以及三乙酸甘油酯等。这类增塑剂分子可以渗透到 PLA 分子链之间,减弱 PLA 分子链之间的作用力,起到有效的增塑作用。但是随着时间的延长,PLA 结晶度增加导致 PLA 与增塑剂发生相分离,使得增塑剂容易发生迁移,且热稳定

性不佳<sup>[10-12]</sup>。因此,如何使增塑剂保持长期的稳定性一直是人们关注的问题。研究表明具有极性的酯基可以对 PLA 起到有效的增塑作用,但是分子量较小的增塑剂在聚合物基体中很容易发生迁移。通过提高增塑剂的分子量可以提高它的耐迁移性,但增塑剂分子量太大会降低其与树脂的相容性,从而导致相分离<sup>[13]</sup>。聚乙二醇对聚乳酸的增塑研究表明,随着分子量的增大,增塑剂与树脂的相容性会降低<sup>[14]</sup>。另外,通过向含有酯基的增塑剂中引入醚键可以提高树脂的相容性和柔软度,从而达到提高树脂柔性的目的。己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯(TP-95)对 PVC 具有显著的塑化软化作用<sup>[15]</sup>。研究表明,醚酯型增塑剂具有良好的热稳定性和低挥发性<sup>[16,17]</sup>。

关于醚酯型增塑剂对 PLA 增塑性能的研究鲜有报道。本工作通过酯化法在柠檬酸酯中引入醚键制备新型柠檬酸醚酯(TTBC)增塑剂。通过 TTBC 增塑改性 PLA,制备 PLA/TTBC 柔性薄膜,并与 PLA/TBC 进行对比,以期改善薄膜的综合性能。研究了 TTBC 含量对 PLA 膜的热性能、结晶性能、力学性能、流变性能和迁移性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

聚乳酸(PLA),牌号 REVODE 101,浙江海正生物材料公司;柠檬酸,分析纯(≥99.5%);三甘醇,分析纯(≥97%);丁酸,分析纯(≥99%);甲苯,分析纯(≥98%);对甲苯磺酸,分析纯(≥98%),天津市江天化工

技术有限公司;柠檬酸三丁酯(TBC),化学纯,天津津华永盛科贸有限公司。

1.2 柠檬酸三(三甘醇单丁酯)酯(TTBC)的合成及表征

柠檬酸三(三甘醇单丁酯)酯(TTBC)通过两步酯化反应获得,具体步骤如图 1 所示。

步骤 1(step 1):在带有搅拌器、分水器、蛇形冷凝管、温度计的 1000mL 四口烧瓶中按比例加入丁酸 88.11g(1mol)、三甘醇 180.20g(1.2mol),以对甲苯磺酸(1.34g,0.5%,质量分数,下同)为催化剂,以甲苯(35mL,13%)为带水剂。体系升温至 120℃,恒温反应 5h,直至不再有水蒸出,停止酯化反应。将反应产物冷却至 80℃移入分液漏斗并加入适量 80℃的饱和 NaCl 水溶液,充分振荡后静置 30min,水溶液与有机相分层,放出有机相倒入烧瓶中在 100℃下减压蒸馏除去甲苯,过滤得到三甘醇单丁酯。

步骤 2(step 2):在带有搅拌器、分水器、蛇形冷凝管、温度计的 500mL 四口烧瓶中按比例加入柠檬酸 19.21g (0.1mol)、三甘醇单丁酯 74.89g (0.34mol),以对甲苯磺酸(0.47g,0.5%)为催化剂,以甲苯(12mL,13%)为带水剂,加热到 150℃恒温反应 5h,直至不再有水蒸出,停止酯化反应。将反应产物冷却后加入饱和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液搅拌中和至 pH>8,静置分层后将有机相移入分液漏斗并加入适量蒸馏水,充分振荡后静置 30min,蒸馏水与有机相分层,放出下层有机相倒入烧瓶内在 100℃减压蒸馏除去甲苯,制得最终产物柠檬酸三(三甘醇单丁酯)酯(TTBC)。

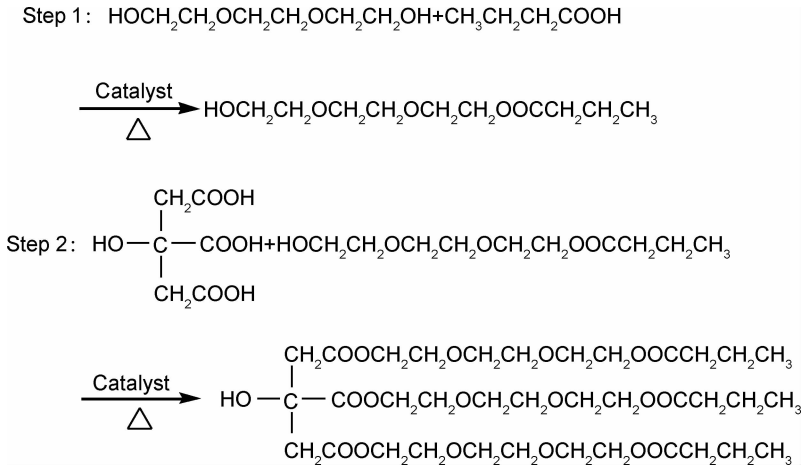


图 1 TTBC 的合成步骤  
Fig. 1 The synthesis steps for TTBC

红外光谱(FT-IR)表征:将反应合成产物 TTBC 真空干燥后取微量涂在溴化钾压片上用 BRUKER

TENSOR 27 红外光谱仪测定其红外光谱。测定范围 4000~400cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4cm<sup>-1</sup>。



在干燥器中放置 24h 后取出逐片称重,精确至 0.1mg。然后将试样放入 80℃烘箱中若干小时后取出,用吸油纸擦拭表面,再逐片称重,精确至 0.1mg。迁移损失率按公式(3)计算:

$$\omega = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\%$$
 (3)

式中:  $\omega$  为迁移损失率,%;  $m_0$  为试样加热前的质量,g;  $m$  为试样加热后的质量,g。

耐水性测试:将 20mm×20mm×0.5mm 的小片在干燥器中放置 24h 后取出逐片称重,精确至 0.1mg。称量后用水浸泡,每隔一定时间取出擦干后称重,通过计算样品增重与干重的比值求得吸水率。

2 结果与讨论

2.1 PLA/TTBC 的热性能和结晶形态

表 1 列出了纯 PLA 和增塑 PLA 的第一次升温曲线和消除热历史后的第二次升温曲线的热性能数据。

第一次升温过程中,纯 PLA 和 PLA/TTBC 的冷结晶焓( $\Delta H_{cc}$ )和随后产生的熔融焓( $\Delta H_m$ )在数值上基本相等,说明在进行 DSC 测试前所有样品中的 PLA 是非结晶的,以无定形态方式存在。PLA 的玻璃化转变温度( $T_g$ )随着 TTBC 含量的增加显著降低,

这表明 TTBC 对无定形的 PLA 具有良好的增塑性和相容性。在升温过程中纯 PLA 和 PLA/TTBC 都出现了冷结晶现象和双重熔融峰,其中双重熔融峰的出现主要是由于同时存在  $\alpha$  和  $\alpha'$  两种晶相<sup>[20]</sup>。PLA/TTBC 的冷结晶温度( $T_{cc}$ )和熔点( $T_m$ )随着 TTBC 含量的增加逐渐向低温方向移动。这是由于 TTBC 的加入削弱了 PLA 分子间的作用力,整个分子的活动能力增强,使得 PLA 在热结晶过程中容易形成结晶,在第二次的升温曲线中纯 PLA 的熔点在 154℃左右,并且在 120℃附近出现了重结晶现象。加入 TTBC 改性后的 PLA 熔点明显低于纯 PLA,且两个熔融峰的位置都是随着 TTBC 含量的增加逐渐向低温方向移动,熔融焓随着 TTBC 含量的增加而增加。通过对比 PLA/TTBC-25 和 PLA/TBC-25 的热性能数据发现 PLA/TTBC-25 的  $T_g$  低于 PLA/TBC-25,而结晶度高于 PLA/TBC-25。

对比两次升温的熔融焓可以发现,随 TTBC 含量的增加 PLA 的熔融焓都呈上升趋势,这是由于 TTBC 分散在 PLA 分子链之间,有效地增加了分子链的运动能力。第一次升温得到的冷结晶熔融产生的熔融焓数值比第二次升温产生的熔融焓要小得多,因为冷结晶过程中整个分子链运动被束缚的程度远远大于热结晶过程,这有利于 PLA/TTBC 膜保持其柔韧性和稳定性。

表 1 纯 PLA 和增塑 PLA 的热性能  
Table 1 Thermal properties of PLA and plasticized PLA

Sample	1 <sup>st</sup> heating thermogram					2 <sup>nd</sup> heating thermogram		
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PLA	54.0	105.4	-22.39	23.03	141.8	30.09	153.6	32
					151.6			
					126.4			
PLA/TTBC-15	32.6	71.4	-25.36	25.96	141.4	35.11	131.5	44
					123.7		146.9	
					139.4		128.1	
PLA/TTBC-20	27.3	68.0	-24.22	24.67	123.8	35.88	145.5	48
					123.7		125.9	
					139.4		145.5	
PLA/TTBC-25	24.6	66.8	-19.23	24.26	123.8	36.48	125.9	52
					138.3		144.6	
					142.2		140.6	
PLA/TBC-25	29.5	—	—	32.66	142.2	33.43	140.6	47

图 4 为 PLA 以及增塑 PLA 的偏光显微镜照片,可以看出在 95℃退火一段时间后,纯 PLA, PLA/TTBC 及 PLA/TBC-25 在偏光显微镜下都出现了黑十字消光现象,纯 PLA 的球晶直径约为 20μm,加入 TTBC 后削弱了 PLA 分子间的作用力,增强了链段的活动能力。同时,TTBC 分子能促进 PLA 球晶中晶片发生规律性的螺旋扭转,产生明显的同心环带球晶现象<sup>[21]</sup>。对比 PLA/TTBC 和 PLA/TBC-25 的

结晶形态可以发现 PLA/TTBC 的结晶形态呈现均匀的球晶分布,而 PLA/TBC-25 中则出现了两种不同的结晶形态,一部分是与 PLA 的结晶形态相似的尺寸较小的球晶,另一部分则是与 PLA/TTBC 的结晶形态相似的尺寸较大的球晶。这说明相对于 TTBC 而言,TBC 在 PLA 结晶的过程中更容易从 PLA 的晶区中析出,导致 PLA/TBC-25 结晶时出现两种结晶形态。

通过对表 1 的 DSC 数据和图 4 的偏光显微镜照片综合分析发现,尽管增塑剂可以提高 PLA 的结晶能力、结晶速度,增大球晶尺寸,但是增塑 PLA 的结晶温

度在 65~75℃ 之间,远高于室温。因此,PLA/TTBC 柔性膜在常温使用时具有良好的热稳定性,在可降解包装材料领域具有潜在的应用价值。

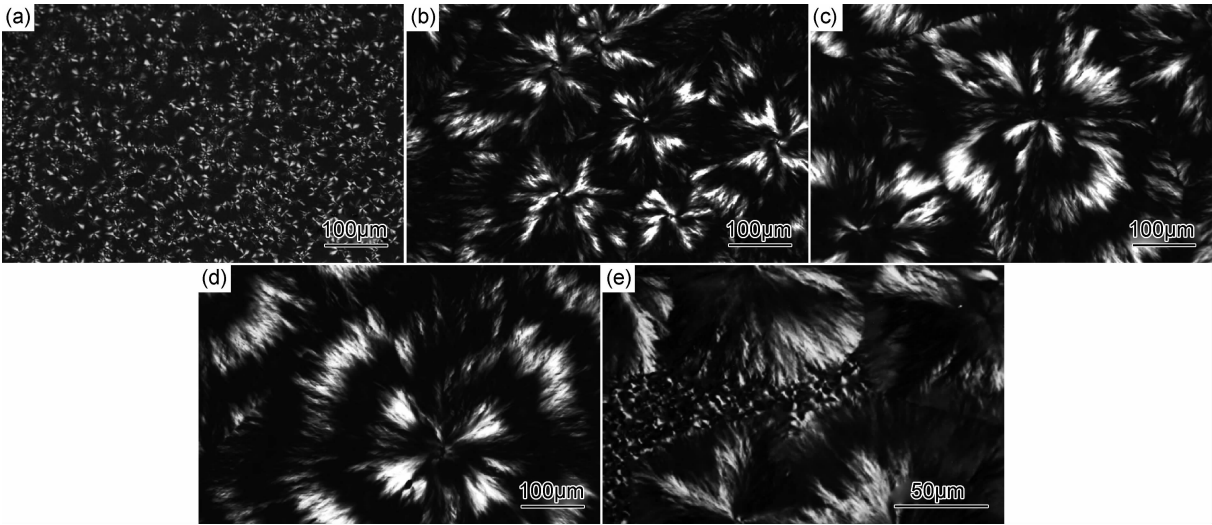


图 4 纯 PLA 和增塑 PLA 的偏光显微镜照片  
(a)PLA;(b)PLA/TTBC-15;(c)PLA/TTBC-20;(d)PLA/TTBC-25;(e)PLA/TBC-25  
Fig. 4 Polarizing microscope photos of PLA and plasticized PLA  
(a)PLA;(b) PLA/TTBC-15;(c)PLA/TTBC-20;(d)PLA/TTBC-25;(e)PLA/TBC-25

2.2 PLA/TTBC 流变性能

图 5 为储能模量( $G'$ )和复数黏度( $\eta^*$ )与角频率( $\omega$ )的关系曲线,可以看出 PLA/TTBC 的  $G'$  随体系中增塑剂含量的增加而显著降低,当增塑剂含量为 15% 时,体系的  $G'$  下降了三个数量级,继续增加 TTBC 含量时  $G'$  下降不再明显。这说明增塑剂 TTBC 加入 15% 之后将大幅减弱 PLA 分子链之间的缠结,起到较好的增塑效果,但继续增加 TTBC 的含量对于熔体的

弹性影响不大。当增塑剂的含量同为 25% 时,PLA/TTBC 的弹性比 PLA/TBC 要小很多,同时图 5(b)表明在相同的剪切速率下 PLA/TTBC 的黏度比 PLA/TBC 的小一个数量级。这说明 TTBC 的增塑效果比 TBC 好很多。从图 5(b)还可以看出,PLA/TTBC 和 PLA/TBC 的黏度均随  $\omega$  的增加基本保持不变,表现出牛顿流体行为。PLA/TTBC 体系的  $\eta^*$  随增塑剂含量的增加而逐渐降低。

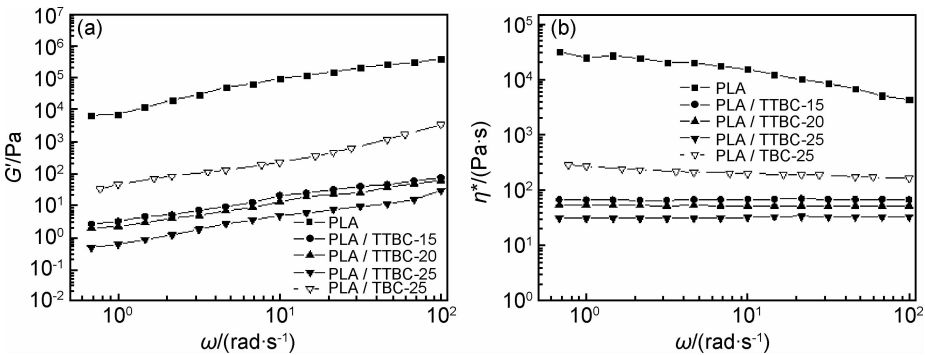


图 5 150℃ 时角频率的变化对纯 PLA 和增塑 PLA 的储能模量(a)和复数黏度(b)的影响  
Fig. 5 Angular frequency ( $\omega$ ) dependence of  $G'$  (a) and  $\eta^*$  (b) of neat PLA and PLA/TTBC at 150℃

表 2 为聚合物的黏流活化能( $\Delta E_f$ )和软化-增塑效果系数( $k$ )。 $\Delta E_f$  可以反映出聚合物的表观黏度对温度的敏感性,活化能越高,说明聚合物分子链间的作用力越大。TTBC 的加入明显降低了 PLA 的黏流活

化能,表明 TTBC 能很好地降低分子间作用力,使分子链段的运动更容易。增塑剂含量的变化对黏流活化能影响不大,说明 TTBC 可以大幅降低黏度,共混中 PLA/TTBC 的黏度对剪切速率和温度均不敏感。 $k$

可以表征增塑剂的增塑效率。PLA/TTBC-25 的  $k$  值是 PLA/TBC-25 的 2.5 倍,说明 PLA/TTBC 与 PLA/

TBC 达到同一黏度时所需的 TTBC 的量远小于 TBC,因此 TTBC 的增塑效率高

表 2 纯 PLA 及增塑 PLA 的黏流活化能及两种增塑剂的软化-增塑效果系数

Table 2 Flow activation energy of neat PLA and plasticized PLA and the softening-plasticizing effect coefficient of TTBC and TBC

	PLA	PLA/TTBC-15	PLA/TTBC-20	PLA/TTBC-25	PLA/TBC-25
$\Delta E_f/(kJ \cdot mol^{-1})$	146.1	39.91	36.67	34.67	142.1
$k$	—	50.8	44.8	38.1	15.8

2.3 PLA/TTBC 的力学性能

图 6 为 PLA 和增塑 PLA 的力学性能,可以看出纯 PLA 的断裂伸长率仅为 4%,拉伸强度约为 45MPa,呈现出明显的硬而脆的力学特征。加入 TTBC 和 TBC 均可有效地提高 PLA 的断裂伸长率,所有样品断裂伸长率均大于 300%,并且相差不大,但是 PLA/TTBC-25 的拉伸强度是 PLA/TBC-25 的 10 倍。由于增塑剂的加入明显降低  $T_g$ ,增加 PLA 分子间的距离以及减少 PLA 大分子间的相互作用力,因此随着 TTBC 含量增加,断裂伸长率增加,拉伸强度明显降低。表 3 表明随着 TTBC 含量增加,PLA 及增塑 PLA 的邵氏 D 硬度也有明显下降,说明 TTBC 的加入明显改善了 PLA 的柔韧性。从拉伸性能和硬度测

试结果可以得出 TTBC 对 PLA 具有明显的增塑效果。

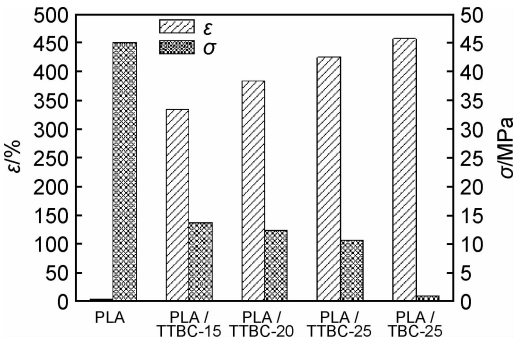


图 6 纯 PLA 和增塑 PLA 的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PLA and plasticized PLA

表 3 纯 PLA 和增塑 PLA 的邵氏 D 硬度

Table 3 Shore type D hardness of PLA and plasticized PLA

	PLA	PLA/TTBC-15	PLA/TTBC-20	PLA/TTBC-25	PLA/TBC-25
Shore D hardness(HD)	98.8	56.4	38.2	20.6	35.5

2.4 PLA/TTBC 的耐迁移性能和耐水性能

图 7 为增塑 PLA 体系的迁移损失率随时间的变化曲线,可以看出 TTBC 的迁移损失率随时间呈先增加后不变的趋势,在迁移的初期,曲线斜率较大,迁移损失较快;随着时间的延长,迁移损失曲线逐渐趋于平

缓。这是由于在迁移初期位于薄膜表层的增塑剂最先迁移出来,随着时间的延长膜内部的增塑剂开始向外迁移,由于受到膜中 PLA 分子的相互作用而导致迁移速率明显降低,在 50h 时达到平衡。在同一观察时间下,TTBC 含量增加,迁移损失率也相应较高。不同含量 TTBC 增塑 PLA 的迁移损失率均小于 1.7%,而 TBC 增塑 PLA 的迁移损失率为 2.2%。这是由于 TTBC 的分子量为 800g/mol,为 TBC 的 2.2 倍,导致迁移损失率明显减小。

图 8 为增塑 PLA 体系的吸水率随时间的变化曲线,可以看出随着 TTBC 含量的增加,材料的吸水率也不断增大,但是当 TTBC 的含量超过 25%时,吸水率不再增加,基本恒定在 0.5%~0.8%之间。吸水率在前 20h 内增加比较快,随后趋于平缓。测试时间为 50h 时 PLA/TTBC-25 的吸水率大于 PLA/TBC-25。TTBC 的加入降低了 PLA/TTBC 耐水性,

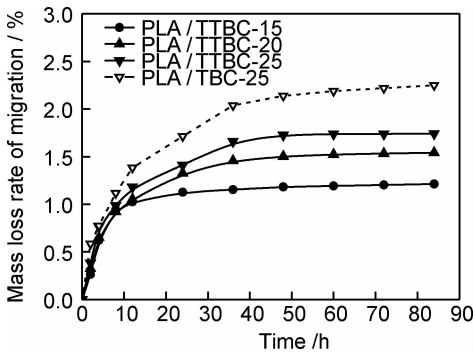


图 7 增塑 PLA 的迁移损失率

Fig. 7 The mass loss rate of migration of plasticized PLA

其主要原因是 TTBC 含有更多的醚键,亲水性相对较好。

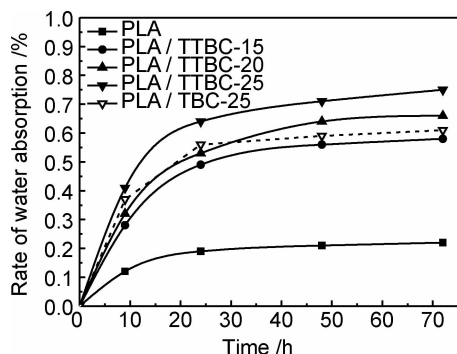


图 8 增塑 PLA 的吸水率

Fig. 8 The rate of water absorption of plasticized PLA

### 3 结论

(1)通过两步法成功合成了 TTBC,并利用 FT-IR 和  $^1\text{H-NMR}$  对其结构进行分析,确定含有醚酯键的 TTBC 的化学结构。

(2)随 TTBC 含量的增加,PLA 的玻璃化转变温度、熔点和冷结晶温度均逐渐向低温方向移动,说明 TTBC 与 PLA 具有较好的相容性。退火处理后,PLA 的结晶能力随 TTBC 含量的增加明显提高,球晶尺寸增加,且出现同心环带球晶现象。TTBC 比 TBC 更容易形成稳定的结晶形态。

(3)TTBC 的加入明显降低了 PLA/TTBC 的储能模量  $G'$ 、复数黏度  $\eta^*$  和黏流活化能  $\Delta E_\eta$ ,但增塑剂含量的变化对黏流活化能影响不大。PLA/TTBC 熔体黏度对剪切速率和温度均不敏感。TTBC 比 TBC 的增塑效率更高。

(4)拉伸和硬度测试表明 TTBC 比 TBC 具有更好的增塑效果和综合力学性能。

(5)迁移性和耐水性测试表明 TTBC 的耐迁移性比 TBC 的好,迁移损失率均小于 1.7%,吸水率可以控制在 0.5%~0.8%之间。

### 参考文献

[1] 季平,徐银宝,江志荣.聚乳酸的性能及开发现状[J].合成技术及应用,2003,18(1):31-34.  
JI Ping, XU Yin-bao, JIANG Zhi-rong. Properties and application of polylactide material[J]. Synthetic Technology and Application, 2003, 18(1):31-34.

[2] SÖDERGÅRD A, STOLT M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(6):1123-1163.

[3] KRICHELDORF H R. Syntheses and application of polylactides

[J]. Chemosphere, 2001, 43(1):49-54.

[4] 姚芳莲,刘畅,孟继红,等.降解可控乳酸类聚合物[J].高分子通报,2003,(3):47-56.  
YAO Fang-lian, LIU Chang, MENG Ji-hong, et al. Poly(lactic acid)s with a controlled degradability [J]. Polymer Bulletin, 2003,(3):47-56.

[5] CHEN C C, CHUEH J Y, TSENG H, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends[J]. Biomaterials, 2003, 24(7):1167-1173.

[6] FATIMA H, JEAN-MARIE R, FRÉDÉRIC A, et al. New development on plasticized poly(lactide):chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(2):404-415.

[7] 樊国栋,杨海燕.聚乙二醇对聚乳酸的共聚改性研究[J].塑料,2009,38(1):51-53.  
FAN Guo-dong, YANG Hai-yan. Copolymerization modification of polylactic acid-polyethylene glycol[J]. Plastics, 2009, 38(1):51-53.

[8] 康宏亮,陈成,董丽松,等.聚乳酸共混体系的研究进展[J].高分子通报,2004,(5):10-19.  
KANG Hong-liang, CHEN Cheng, DONG Li-song, et al. Review of poly(lactic acid) based blends [J]. Polymer Bulletin, 2004, (5):10-19.

[9] 金水清,夏华,梁悦荣.聚乳酸的增塑改性[J].化工新型材料,2007,35(1):61-63.  
JIN Shui-qing, XIA Hua, LIANG Yue-rong. Modification of poly(lactic acid) with plasticizers[J]. New Chemical Materials, 2007, 35(1):61-63.

[10] 尹静波,鲁晓春,曹燕琳,等.柠檬酸酯增塑改性聚乳酸[J].高分子材料科学与工程,2008,24(1):151-154.  
YIN Jing-bo, LU Xiao-chun, CAO Yan-lin, et al. Preparation and characterization of plasticized poly(lactic acid):citrate esters as plasticizers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(1):151-154.

[11] LJUNGBERG N, ANDERSSON T, WESSLÉN B. Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetone and tributyl citrate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(14):3239-3247.

[12] LJUNGBERG N, WESSLÉN B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging[J]. Polymer, 2003, 44(25):7679-7688.

[13] LJUNGBERG N, WESSLÉN B. Preparation and properties of plasticized poly(lactic acid) films[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(3):1789-1796.

[14] MASSIMO B, GIOVANNA F, MARIASTELLA S, et al. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid) [J]. Applied Polymer, 2003, 90(7):1731-1738.

[15] 林新花,李幸,陈朝晖.环保醚酯型增塑剂 TP-95 在 PVC 中的应用[J].塑料科技,2010,38(5):84-88.  
LIN Xin-hua, LI Xing, CHEN Zhao-hui. Application of environmental friendly ether ester plasticizer TP-95 in PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(5):84-88.

[16] 汪多仁.醚-酯增塑剂的开发与应用进展[J].精细化工原料及中

间体,2011,(3):27—30.

WANG Duo-ren. Development and application of ether ester plasticizer[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2011,(3):27—30.

[17] 陈振勇,林新花,魏明勇,等. 环保醚酯型增塑剂的用量对丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2010,33(5):374—377.

CHEN Zhen-yong, LIN Xin-hua, WEI Ming-yong, et al. Effects of environmental friendly ether ester plasticizer on properties of nitrile rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2010,33(5):374—377.

[18] SHIH K S, BEATTY C L. Blends of polycarbonate and poly (hexamethylene sebacate): II effect of molecular weight on compatibility[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(20): 1530—1541.

[19] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京:高等教育出版社,2002. 59.

WU Qi-ye, WU Jing-an. Polymer Rheology [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002. 59.

[20] ZHANG J M, TASHIRO K, TSUJI H, et al. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC[J]. Macromolecules, 2008, 41(4):1352—1357.

[21] 赵梓年,王红. 增塑聚乳酸性能的研究[J]. 塑料,2009,38(2):88—91.

ZHAO Zi-nian, WANG Hong. Properties of plasticized PLA [J]. Plastics, 2009, 38(2):88—91.

---

收稿日期:2014-05-17;修订日期:2015-03-28

通讯作者:万同(1971—),男,副教授,博士,主要从事环境友好材料及复合材料方面研究工作,联系地址:天津市经济技术开发区十三大街 29 号天津科技大学材料科学与化学工程学院(300457),E-mail:wantong@tust.edu.cn

---