

聚碳酸亚丙酯共混改性研究进展*

宋鹏飞, 孙海荣, 王荣民, 张雪峰, 王永霞

(西北师范大学化学化工学院生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要 聚碳酸亚丙酯(PPC)是一种新型脂肪族聚碳酸酯,具有良好的生物相容性、降解性和极低的氧透过率,但其热性能和机械强度较差。聚碳酸亚丙酯的共混改性可以有效改善其性能。综述了近年来国内外聚碳酸亚丙酯共混改性的研究情况,分别介绍了聚碳酸亚丙酯/合成聚合物、聚碳酸亚丙酯/天然聚合物、聚碳酸亚丙酯/无机粒子、聚碳酸亚丙酯/有机小分子复合材料的制备方法与性能,并展望了其发展前景。

关键词 聚碳酸亚丙酯 共混改性 复合材料

中图分类号:O632.52;TB324

文献标识码:A

Recent Advances in the Blending Modification of Poly(propylene carbonate)

SONG Pengfei, SUN Hairong, WANG Rongmin, ZHANG Xuefeng, WANG Yongxia

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Poly(propylene carbonate) (PPC), a new kind of aliphatic polycarbonate, has attracted much attention owing to its good properties, such as biocompatibility, biodegradability and abnormally low permeability toward oxygen. However, its high cost, poor thermal performance and mechanical properties, hinder its commercial application on a large scale. Blending modification is an effective way to improve the performance of PPC, therefore, the recent progress in blending modification of PPC with synthetic polymers, natural polymers, inorganic particles and organic compounds are reviewed.

Key words poly(propylene carbonate), blending modification, composites

聚碳酸亚丙酯(PPC)是二氧化碳和环氧丙烷单体通过共聚反应合成的一种新型脂肪族聚碳酸酯,具有良好的生物相容性和极低的氧透过率,能够作为可降解塑料使用,是一类极具发展前景的环境友好材料。但是由于其为非晶结构,分子链柔性大且相互作用力小,使得其玻璃化转变温度(T_g)远低于芳香族聚碳酸酯,而且力学性能较差,成本较高,极大地限制了其应用范围^[1,2]。为拓展其应用领域,必须对其进行改性。

PPC性能的改善可以借助物理和化学方法,包括共混、交联、扩链、三元共聚、封端反应等^[2]。共混是有效改进PPC性能的一种方法,PPC分子链的柔性和端羟基的存在保证了PPC共混改性的有效进行。与化学改性相比,不论是溶液共混还是熔融共混,其工艺均简单易行,可制备出多种类、高性能、低成本的PPC基复合材料,将促进PPC产业化应用。

1 PPC/合成聚合物复合材料

1.1 聚酯与PPC共混

聚酯分子结构与PPC类似,目前已报道的与PPC共混改性的聚酯主要有聚丁二酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯、聚甲

基丙烯酸甲酯、聚己内酯、聚羟基烷酸酯等。

聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)是由细菌发酵产生的一类热塑性聚酯,具有优异的生物降解性和生物相容性。刘慧宏等^[3]通过熔融共混法制备了PPC/PHBV的共混物,采用套管上吹法将共混物吹塑成膜,结果表明共混物薄膜的力学性能和耐热性能较PPC有大幅增强,拓宽了PPC的加工窗口。Peng等^[4]研究了PPC/PHBV的混溶性及结晶行为,发现PPC与PHBV虽然是不相容的,PPC加入后PHBV的晶体结构也没有发生改变,但是将PHBV加入到PPC中可提高PPC的热稳定性和生物降解性。Tao等^[5]研究了PPC/PHBV的生物降解性,PHBV是由细菌发酵合成的热塑性脂肪族聚酯,可在适宜的环境因素条件下因微生物的作用而发生降解,在土壤悬浮液中12d就可以完全降解,而纯PPC 29d才降解了3.3%,PPC/PHBV复合材料的降解速度取决于PHBV的含量,PHBV的含量越多,降解速度越快。李静^[6]将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)熔融接枝到PHBV主链上,采用反应性共混方法,原位形成PHBV-g-PPC接枝共聚物,接枝到PHBV链上的GMA与PPC上的羧基反应,在两聚合物间充当架桥剂,显著改善了两种大分子之间的界面粘

* 甘肃省自然科学基金(096RJZA013);甘肃省教育厅研究生导师项目(0901B-01);西北师范大学骨干培育项目(nwnu-kjcxgc-03-74);西北师范大学知识与科技创新工程创新团队项目(nwnu-kjcxgc-03-63)

宋鹏飞:男,博士,副教授,从事可降解高分子合成与性能研究 E-mail:songpf@nwnu.edu.cn

接力。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的合成原料可以通过生物资源发酵得到,是目前性能最好的生物降解塑料之一。Pang等^[7]用PBS与PPC简单共混得到延展性好的PPC/PBS复合材料。PPC/PBS共混体系为典型的“海-岛”结构,两相间界面结合较好。与PPC相比,PPC/PBS复合材料的热失重温度提高了30~60℃,熔融流动指数MFI显示在PPC中加入PBS后流动性提高,而且PPC对PBS的结晶有一定的阻碍或破坏作用,从而更加有利于复合材料的降解。

复合材料中增容剂的筛选非常重要。PPC与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合相容性不好,导致其难以加工。Li等^[8]发现聚乙酸乙烯酯(PVAc)是PPC/PMMA很好的增容剂,加入5%的PVAc后,复合物由“海-岛”状变为连续状,PPC的热力学性能和力学性能显著提高;从应力-应变曲线中可以看出,少量PVAc加入后PPC/PMMA复合材料的弹性模量和拉伸强度也显著提高。

1.2 醇、酸类聚合物与PPC共混

通过在共混体系中引入弱的相互作用可以提高聚合物共混体系的相容性,这种相互作用包括氢键、电荷转移、离子作用等^[9]。因此,PPC的端羟基在共混体系可被有效利用。

聚乳酸(PLA)是无毒、可生物降解的硬质材料,具有良好的力学性能、透明性和耐热性。PLA和PPC在共溶剂三氯甲烷中易于共混,共混膜显微观察下无相分离^[10]。张亚男^[11]、王淑芳^[12]等用溶液浇铸法制得PPC/PLA复合材料,发现PLA的加入不仅可以改善材料的生物降解性和力学性能,还可以改善材料的成膜性与热稳定性。随着PLA含量的增加,共混材料的降解性能提高,经40d降解后复合材料最大失重率为33.37%,是PPC的9倍;共混物PPC/50%PLA的玻璃化转变温度 T_g 比PPC提高30℃。陈卫丰等^[13]利用熔融共混法制备了可完全生物降解的PPC/PLA共混复合材料,SEM分析表明两相间的相容性较好,PLA的引入提高了PPC的拉伸强度和热稳定性。杜风光等^[14]研究了纯化过程对PPC/PLA复合材料体系的影响,发现PPC经纯化精制后,复合材料力学性能和热稳定性有了明显的改善。招启强等^[15]在PPC/PLA共混体系中加入2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI),发现TDI可以在共混体系中起到扩链、增容作用,有效地改善了PPC与PLA两相间的相容性和结合能力,共混物的力学性能和热性能都有很大提高。

张亚男等^[16,17]通过溶液共混实现了PPC与聚乙二醇(PEG)的共混改性,SEM照片说明两种聚合物共混相容性好,分子链之间键合充分、匀称,达到了良好的共混效果。PEG的加入能使PPC的热稳定性得到改善, T_g 达51℃,共混物溶液降解失重率最高为PPC的9倍,生物降解性提高5倍。

EVOH(乙烯-乙烯醇共聚物)树脂具有机械强度高、伸缩性好、表面硬度高、耐磨性好、抗静电性好、结晶度高等特点。Wang等^[18]研究了PPC/EVOH的力学性能和降解性能,当EVOH含量大于30%时,拉伸强度显著提高,含量为40%~60%时综合性能最好;由于EVOH的吸水作用,随着EVOH

含量的增加,复合材料降解性增强。孟跃中等^[19]用熔融共混法制备了性能优异的PPC/EVOH复合材料。实验结果表明PPC与EVOH两相界面相容性很好,PPC的羰基与EVOH的羟基间存在很强的分子间力;EVOH的结晶性和吸水性赋予了PPC/EVOH复合材料结晶性能和良好的降解性;即使EVOH含量减少到10%时,PPC/EVOH复合材料的热稳定性也能得到大幅度提高。Chen等^[20]将高分子量的PPC与PVA、EVOH熔融共混,SEM显示三相有很好的界面粘合力,PVA或EVOH与PPC形成氢键,PVA、EVOH的加入可以显著改善PPC的热稳定性、力学性能和结晶性。杜风光^[21]研究了淀粉和碳酸钙含量对PPC/EVOH复合材料的影响,当淀粉含量小于30份时,随着淀粉含量的增加,体系的拉伸强度不断增大;在一定的CaCO₃含量范围内,体系的拉伸强度随着CaCO₃含量的增加而增大,淀粉和碳酸钙的引入对复合体系的力学性能有明显的影

1.3 芳环聚合物与PPC共混

聚苯乙烯(PS)是应用最广的热塑性塑料品种之一,其化学性能和电绝缘、热稳定性能优良,易于加工成型。庞买只等^[22]用熔融共混法制备了PPC/PS复合材料,实验结果表明,PPC与PS相容性较差,但PS的含量达到30%之后,拉伸强度和弹性模量都随着PS含量的增加而急剧增大。为了改善PPC与PS的相容性,加入环氧树脂(EP)进行增容改性,加入2%EP后,两相开始由典型的“海-岛”结构转变为“双连续”的分散状态,材料力学性能和热稳定性得到了大幅度的提高。

王秋艳等^[23]采用聚对苯二甲酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯(PBAT)对PPC进行共混改性。由于PBAT是结晶性聚合物,而PPC是非晶性聚合物,且PBAT分子链中含有刚性的芳香基,分子链极性较大,所以二者相容性差。但PBAT能够显著改善PPC的热性能和拉伸性能,当PBAT的加入量为20%时,PPC的玻璃化转变温度提高3.55℃,共混材料的拉伸强度最高提高了236.4%。刘小文等^[24]采用熔融共混法制备了马来酸酐(MA)封端PPC和聚对苯二甲酸乙二酸丁二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)的共混物(PPC-MA/PETG)。结果表明:PPC-MA/PETG共混物为部分相容体系;MA封端PPC可以提高PPC的热分解温度,PETG与PPC-MA共混进一步提高了PPC的热性能;当PETG含量低时,PETG作为岛相分散在PPC基体中,PETG质量分数大于30%时,PPC-MA/PETG共混物由“海-岛”结构转变成“海-海”结构;共混物薄膜的力学性能大幅增强,PPC-MA/PETG(70/30)膜的拉伸强度是纯PPC膜的4倍。

2 PPC/天然聚合物复合材料

天然聚合物特别是多糖类高分子,如淀粉、纤维素、木质素等,品种繁多、成本低廉、可再生,能在各种自然环境下完全降解。而且很多天然聚合物中都含有大量羟基,能够与PPC通过氢键产生相互作用,有望得到可完全生物降解的复合材料。

植物纤维以其密度小、价格低、较高的拉伸强度和模量

等优点,具有增强材料的潜在优势。万春杰等^[25]采用苧麻纤维和 PPC 制备了可降解复合材料,结果表明,苧麻经碱液处理后,苧麻/PPC 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别由 23.90MPa、30.04kJ/m² 增加到 25.39MPa、36.40kJ/m²,复合材料的力学性能明显提高。

乙基纤维素(EC)热稳定性好,无毒,有很强的抗生物性能。Zhang 等^[26]将 PPC 用马来酸酐封端后,用溶液共混法制得 MA-PPC/EC 复合材料,富 EC 的共混物显示热致液晶性,其固相-液晶相转变温度、液晶相-各向同性态转变温度和转变焓均随 EC 含量的增加而增大;在 MA-PPC 中混入 EC,热分解温度随着 EC 含量的增加而升高,复合材料的热性能提高。

陆夏莲^[27]研究了 PPC/淀粉复合材料在可控堆肥和非堆肥条件下的生物降解性,实验结果表明,在堆肥实验过程中淀粉与 PPC 的相互作用表现得更加明显,伴随淀粉的降解,PPC 的分子量急剧下降,多分散指数迅速上升,其中淀粉含量为 35% 的 PPC 重均分子量下降得最多。何江川等^[28]用水-甘油对淀粉进行糊化处理,将其与 PLA、PPC 进行三元溶液共混,发现淀粉的加入能够提高共混物的热稳定性,淀粉含量越多,起始分解温度越高。Peng 等^[29]将玉米淀粉与 PPC 熔融共混,测试表明 PPC 分子链和玉米淀粉颗粒之间存在氢键相互作用,这种相互作用抑制了 PPC 链段的自由内旋转,从而提高了 PPC 的玻璃化转变温度。

壳聚糖以其氢键相互交联成网状结构,这种天然高分子的生物官能性和相容性、抑菌性能和良好的成膜性、安全性、微生物降解性等优良性能被各行各业广泛关注。Qin 等^[30]将 PPC 与十二烷基壳聚糖(OCS)共混,结果表明壳聚糖中的氨基和羟基与 PPC 形成氢键。由于氢键的作用,当 OCS 含量在 10%~20% 时, T_g 和 $T_{5\%}$ 分别提高了 2~3℃ 和 46~53℃,而且氢键可以明显改善 PPC 的力学性能,加入 10% OCS 后,PPC 断裂伸长率由 3.8% 提高到 8.1%,杨氏模量由 392MPa 提高到 1014MPa。

3 PPC/无机粒子复合材料

PPC 和无机粒子如碳酸钙、蒙脱土、二氧化硅、蛭石、累托石、羟基磷灰石等共混改性,可以有效提高 PPC 的热稳定性和力学性能,降低产品成本,特别是 PPC/无机纳米复合材料表现出了高性能^[31]。

周庆海等^[32]以十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)有机改性蒙脱土,采用熔融插层法制备了插层-絮凝型 PPC/有机化蒙脱土(OMMT)复合材料,OMMT 的加入有利于改善 PPC 的力学性能,尤其对提高材料的杨氏模量十分有效。当复合材料中 $w(\text{OMMT})=5\%$ 时,复合材料的综合性能最好,杨氏模量较纯 PPC 树脂大幅度提高了 61.8%,热分解温度提高了 32.3℃。

陈卫丰等^[33]通过熔融共混的方法制备了聚甲基乙撑碳酸酯/埃洛石纳米管(PPC/HNTs)复合材料,研究结果表明,HNTs 以纳米尺度均匀分散在 PPC 基体中,HNTs 的用量对材料的玻璃化转变温度影响不大,但随着 HNTs 用量的增

加,材料的拉伸强度和拉伸模量得到显著提高。

Du 等^[34]利用溶液插层法制得 PPC/层状双氢氧化物(LDH)纳米复合材料。用十二烷基硫酸根有机阴离子撑开 LDH 片层后,通过离子交换将 PPC 长链引入层间。测试结果证明生成了部分剥离和部分插层的结构。由于 PPC 基体与 OMgAl-LDH 薄层间的强相互作用,增强了树脂的力学性能。

Jiao 等^[35]以偶氮二甲酰氨作发泡剂,采用熔融法制备了碳酸钙增强 PPC 的复合泡沫材料。测试结果证明 CaCO₃ 的引入明显改善了 PPC 的力学性能,均匀分散的 CaCO₃ 微粒增强了复合材料的耐压性能。经发泡所形成的良好而均匀的多孔状泡沫结构能有效吸收和扩散冲击力从而提高了复合材料的抗压强度,并明显降低了材料的密度和成本。

PPC 的显著特点是氧气透过率低,可用作隔水隔氧材料,如食品保鲜隔氧薄膜。Seo 等^[36]将氧化锌纳米粒子与 PPC 共混,实验结果表明,当氧化锌含量为 1%~5% 时,PPC/氧化锌纳米复合材料薄膜具有良好的分散性,扩散系数、吸水率和透氧率均随着氧化锌含量的增加而减小。此外,PPC/氧化锌纳米复合薄膜表现出良好的抑制细菌生长的作用。

4 PPC/有机小分子复合材料

PPC 和有机小分子的复合主要通过封端改性、氢键作用、自组装等方式来实现。

乙酸酐、马来酸酐、异氰酸酯等都可以作为封端剂,封端后 PPC 的热稳定性会大大提高^[37]。Yao 等^[38]将少量马来酸酐(MA)与 PPC 共混,加入 1% 的 MA 使 PPC 的 T_g 提高了 140℃ 左右,加入 0.5% 的 MA 使 PPC 的拉伸强度提高 8 倍。胡晶莹等^[39]用 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)封端 PPC,随着 MDI 用量的增加,平均分子量明显增加,分子量分布变窄;当 MDI 用量为 0.5%、1.0% 和 2.0% 时,最大分解温度分别上升到 274.40℃、278.22℃、279.49℃,PPC 的热稳定性提高,其热降解方式逐渐发生了变化,从解拉链式降解变为无规断链机制降解。

利用 PPC 制备液晶材料,可以避免常规液晶材料的毒性,又可以生物降解。Yu 等^[40]发现 PPC/硬酯酸钙(CaSt₂)复合物显示出高度有序的介晶结构,研究表明 CaSt₂ 中钙离子和 PPC 中的羰基配位,自组装形成类似聚合物/硅酸盐复合物层状结构,阻止了 PPC 的解拉链式降解,因此,PPC 的热稳定性显著提高。他们又将 PPC 用马来酸酐封端后^[41],与 CaSt₂ 熔融共混,MA-PPC 和钙离子之间的协调作用有助于增强复合材料的热稳定性和熔体流动性,复合材料性能更佳。将十八酸(OA)与 PPC 共混可制备耐高温高分子液晶材料^[42],OA 中的羧基与 PPC 中的羰基形成氢键,形成棒状结构“半刚性”聚合物,聚合物中氢键的存在是 PPC 形成热致液晶和热稳定性提高的关键原因。

5 结语与展望

共混是改善 PPC 性能、增加 PPC 产品种类、降低 PPC

成本的有效手段,目前已经开发了多种 PPC 复合材料,从而有效扩大 PPC 使用范围。但同时也存在一些亟待解决的问题,其中主要包括复合材料的相容性不好、纳米颗粒分散不均匀、性能改善不明显、制备工艺复杂、难以工业化等。因此,共混过程中相互作用的研究、增容剂的筛选以及制备工艺的优化是 PPC 共混改性中需深入的方向,特别是利用 PPC 的柔性链、酯羰基和端羟基通过氢键、配位等作用自组装形成功能性 PPC 复合材料值得期待,共混改性中弱相互作用的引入有效改善了 PPC 复合材料的相容性和性能。

参考文献

- Darensbourg D J. Making plastics from carbon dioxide: Salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂ [J]. Chem Rev, 2007, 107(6): 2388
- Gerrit A L. Poly(propylene carbonate), old copolymer of propylene oxide and carbon dioxide with new interests: Catalysis and material properties [J]. Polym Rev, 2008, 48: 192
- 刘慧宏, 徐甯, 潘莉莎, 等. 聚碳酸亚丙酯与聚羟基丁酸戊酸酯共混型全生物降解材料的结构与性能研究 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 120
- Peng S W, An Y X, Chen C, et al. Miscibility and crystallization behavior of poly(3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyvalerate)/poly(propylene carbonate) blends [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 4054
- Tao J, Song C J, Cao M F. Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly(b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends [J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 575
- 李静. 生物降解 PHBV/PPC 反应共混物中接枝产物的研究 [J]. 天津科技大学学报, 2009, 24(6): 21
- Pang M Z, Qiao J J, Jiao J, et al. Miscibility and properties of completely biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(butylene succinate) [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 2854
- Li Y J, Shimizu H. Compatibilization by homopolymer: Significant improvements in the modulus and tensile strength of PPC/PMMA blends by addition of a small amount of PVAc [J]. ACS Appl Mater Interf, 2009, 1(8): 1650
- He Y, Zhu B, Inoue Y. Hydrogen bonds in polymer blends [J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 1021
- 谢飞, 何江川. 全生物降解 PLA/PPC/改性淀粉共混薄膜拉伸性能的研究 [J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 79
- 张亚男, 林强. 可降解聚碳酸亚丙酯复合材料的性能 [J]. 精细化工, 2010, 27(6): 529
- 王淑芳, 陶剑, 郭天瑛, 等. 脂肪族聚碳酸酯(PPC)与聚乳酸(PLA)共混型生物降解材料的热学性能、力学性能和生物降解性研究 [J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 1
- 陈卫丰, 肖敏, 王拴紧, 等. 生物降解聚甲基乙撑碳酸酯/聚乳酸共混复合材料的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 142
- 杜风光. 超高分子量聚碳酸亚丙酯的合成与改性研究 [D]. 广州: 中山大学, 2009
- 招启强, 肖敏, 王拴紧, 等. 以二异氰酸酯为增容剂的聚甲基乙撑碳酸酯/聚乳酸共混材料的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 152
- 张亚男, 汪莉华, 卢凌彬. 聚碳酸亚丙酯改性复合材料的性能 [J]. 精细化工, 2008, 25(2): 130
- 张亚男, 刘庆. 聚碳酸亚丙酯可降解复合材料的制备与性能 [J]. 泰山学院学报, 2010, 32(3): 99
- Wang X L, Du F G, Jiao J, et al. Preparation and properties of biodegradable polymeric blends from poly(propylene carbonate) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol) [J]. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater, 2007, 83(2): 373
- Jiao J, Wang S J, Xiao M, et al. Processability, property, and morphology of biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol) [J]. Polym Eng Sci, 2007, 47: 174
- Chen X, Wang S J, Xiao M, et al. Miscibility, properties and morphology of biodegradable blends of UHMW-PPC/PVA/EVOH [J]. J Polym Res, 2010, 18(4): 715
- Du F G, Bian S G, Xiao M, et al. Fabrication and properties of biodegradable PPC/EVOH/STARCH/CaCO₃ composites [J]. Polym Eng, 2008, 28(6-7): 435
- 庞买只, 葛祥才, 焦建. 聚丙撑碳酸酯/聚苯乙烯复合材料的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 155
- 王秋艳, 许国志, 翁云宣. PPC/PBAT 生物降解材料热性能和力学性能的研究 [J]. 塑料科技, 2011, 39(6): 51
- 刘小文, 潘丽莎, 徐甯. PPC-MA/PETG 共混型生物降解材料的结构与性能研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(3): 60
- 万春杰, 余剑英, 南文唤. 苧麻/聚碳酸亚丙酯复合材料力学性能的研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(3): 9
- Zhang Z H, Zhang H L, Zhang Q X, et al. Thermotropic liquid crystallinity, thermal decomposition behavior, and aggregated structure of poly(propylene carbonate)/ethyl cellulose blends [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100(1): 584
- 陆夏莲. 聚碳酸亚丙酯的生物降解和热降解性能研究 [D]. 广州: 中山大学, 2009
- 何江川, 李世君, 谢飞. PLA-PPC-淀粉的溶液共混改性 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(7): 78
- Peng S W, Wang X Y, Dong L S. Special interaction between poly(propylene carbonate) and corn starch [J]. Polym Compos, 2005, 26(1): 37
- Qin Y S, Chen L J, Wang X H, et al. Enhanced mechanical performance of poly(propylene carbonate) via hydrogen bonding interaction with *o*-lauroyl chitosan [J]. Carbohydr Polym, 2011, 84(1): 329

(下转第 124 页)

- 5014
- 25 Roos W H, Wuite G J L. Nanoindentation studies reveal material properties of viruses[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(10-11):1187
- 26 Allen S, Chen X, Davies J, et al. Detection of antigen-antibody binding events with the atomic force microscope[J]. *Biochemistry*, 1997, 36(24):7457
- 27 Darling E M, Zauscher S, Guilak F. Viscoelastic properties of zonal articular chondrocytes measured by atomic force microscopy[J]. *Osteoarthritis and Cartilage*, 2006, 14(6):571
- 28 Jang J, Sung J, Schatz G C. Influence of surface roughness on the pull-off force in atomic force microscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(12):4648
- 29 余家欣, 钱林茂. 一种改进的原子力显微镜摩擦力标定方法[J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(5):472
- 30 Liu W, Bonin K, Guthold M. Easy and direct method for calibrating atomic force microscopy lateral force measurements[J]. *Rev Sci Instrum*, 2007, 78(6):063707
- 31 Tocha E, Schönherr H, Vancso G J. Quantitative nanotribology by AFM: A novel universal calibration platform[J]. *Langmuir*, 2006, 22(5):2340
- 32 Marchetto D, Rota A, Calabri L, et al. AFM investigation of tribological properties of nano-patterned silicon surface [J]. *Wear*, 2008, 26(5-6):577
- 33 Li H, Rief M, Oesterhelt F, et al. Single-molecule force spectroscopy on xanthan by AFM[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(4):316
- 34 Oesterhelt F, Oesterhelt D, Pfeiffer M, et al. Unfolding pathways of individual bacteriorhodopsins [J]. *Science*, 2000, 288(5463):143
- 35 Heymann B, Grubmüller H. Dynamic force spectroscopy of molecular adhesion bonds[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84(26):6126
- 36 Lee Gwangrog, Rabbi M, et al. Nanomechanical fingerprints of UV damage to DNA[J]. *Small*, 2007, 3(5):809
- 37 Li H, Zhang W, Xu W, et al. Hydrogen bonding governs the elastic properties of poly(vinyl alcohol) in water: Single-molecule force spectroscopic studies of PVA by AFM[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(2):465
- 38 Zhang Y, Yu Y, Jiang Z, et al. Single-molecule study on intermolecular interaction between C60 and porphyrin derivatives: Toward understanding the strength of the multivalency[J]. *Langmuir*, 2009, 25(12):6627
- 39 Sakai Y, Ikehara T, Nishi T, et al. Nanorheology measurement on a single polymer chain[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:724
- 40 Ding Y H, Zhang P, Qu Y Q, et al. AFM characterization and electrochemical property of Ag nanowires by modified AAO template method[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 466:479
- 41 Tan E P S, Lim C T. Physical properties of a single polymeric nanofiber[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:1603
- 42 Lee S H, Tekmenb C, Sigmund W M. Three-point bending of electrospun TiO₂ nanofibers[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 398:77

(责任编辑 房威)

(上接第 100 页)

- 31 Shi X D, Gan Z H. Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation[J]. *Eur Polym J*, 2007, 43:4852
- 32 周庆海, 高凤翔, 卢会敏, 等. 聚碳酸 1,2-丙二酯/蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. *高分子学报*, 2008(12):1123
- 33 陈卫丰, 肖敏, 王拴紧, 等. 全降解聚甲基乙撑碳酸酯/埃洛石纳米管复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(2):142
- 34 Du L C, Qu B J, Meng Y Z, et al. Structural characterization and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation[J]. *Compos Sci Techn*, 2006, 66:913
- 35 Jiao J, Xiao M, Shu D, et al. Preparation and characterization of biodegradable foams from calcium carbonate reinforced poly(propylene carbonate) composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102:5240
- 36 Seo J, Jeon G, Jang E, et al. Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122(2):1101
- 37 谢东, 张超灿, 王献红, 等. 不同分子量聚丙撑碳酸酯的封端及热分解[J]. *武汉理工大学学报*, 2007, 29(8):5
- 38 Yao M J, Mai F, Deng H, et al. Improved thermal stability and mechanical properties of poly(propylene carbonate) by reactive blending with maleic anhydride[J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120:3565
- 39 胡晶莹, 周涛, 张爱民. 端羟基聚碳酸亚丙酯的 MDI 扩链及热稳定性[J]. *合成树脂与塑料*, 2011, 28(2):16
- 40 Yu T, Zhou Y, Liu K P, et al. Improving thermal stability of biodegradable liphatic polycarbonate by metal ion coordination[J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94:253
- 41 Yu T, Luo F L, Zhao Y, et al. Improving the processability of biodegradable polymer by stearate additive [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 120(2):692
- 42 Yu T, Zhou Y, Zhao Y, et al. Hydrogen-bonded thermostable liquid crystalline complex formed by biodegradable polymer and amphiphilic [J]. *Macromolecules*, 2008, 41:3175

(责任编辑 房威)