

锌离子原位诱导环氧橡胶动态硫化制备 聚乳酸基热塑性弹性体

陈宇飞¹, 耿璧垚¹, 茹静¹, 童聪聪¹, 张利豪¹, 刘宏治^{1,2}

(1. 浙江农林大学 工程学院, 浙江 临安 311300; 2. 浙江农林大学 国家木质资源综合利用工程技术研究中心, 浙江 临安 311300)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种原料来源于可再生资源的可生物降解聚酯材料, 具有广阔的发展前景, 以 PLA 为基体制备的动态热塑性硫化弹性体(TPV)符合可持续发展要求。为了制得新型生物基 TPVs, 并研究温度和 EMAA-Zn 用量等因素对材料力学性能及微观形态的影响, 分别以 PLA 和聚(乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸环氧甘油酯)三元环氧橡胶(EBA-GMA)为塑料和橡胶相, 聚(乙烯-丙烯酸)锌离子(EMAA-Zn)为硫化剂, 通过动态硫化法制备了 PLA 基 TPV 材料。结果表明: 在一定温度范围内(185~210 °C), 升高温度有利于 ENA-GMA 的交联, 该体系最佳混炼温度为 210 °C。由力学性能数据分析得到, 当 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系质量比为 30.0:70.0:7.5 时, 样品的力学性能最佳, 拉伸强度为 14.2 MPa, 拉伸伸长率高达 500%, 而当 EMAA-Zn 质量分数较高($\geq 7.5\%$)时, 样品的表面硬度逐渐变大, 样品的断裂伸长率开始下降。从扫描电镜和透射电镜照片可知 PLA 基 TPV 样品呈现出 TPV 特有的“海-岛”相结构, 即 PLA 为连续相, 橡胶为分散相。这意味着反应后体系发生了相反转。图 7 表 1 参 13

关键词: 聚乳酸; 环氧橡胶; 离子; 动态硫化热塑性弹性体; “海-岛”相结构

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2017)03-0528-06

Poly(lactic acid)-based thermoplastic elastomer with dynamic vulcanization of epoxidized rubber in-situ induced by a zinc ionomer

CHEN Yufei¹, GENG Biyao¹, RU Jing¹, TONG Congcong¹, ZHANG Lihao¹, LIU Hongzhi^{1,2}

(1. School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. National Engineering and Technology Research Center of Wood-based Resources Comprehensive Utilization, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Poly (lactic acid)(PLA), a biodegradable polyester material which is derived from renewable resources and has broad development prospects, as well as thermoplastic vulcanizates (TPV) that use PLA as a matrix material, could help meet the demands of sustainable development. The objectives of this study were to prepare a novel biobased TPVs together with determine the influences of temperature and the content of a zinc ionomer of (ethylene-acrylic acid) copolymer (EMAA-Zn) on the mechanical properties as well as the microstructure of the PLA-based TPVs. In this work, using a PLA as the plastic phase and an epoxidized rubber of (ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate) terpolymer (EBA-GMA) as the rubber phase along with an EMAA-Zn as a vulcanizing agent, PLA-based TPVs with different ratio of rubber and plastics were prepared

收稿日期: 2016-06-12; 修回日期: 2016-08-04

基金项目: 浙江省自然科学基金面上项目(LY15E030007); 国家自然科学基金面上项目(51573169); 浙江农林大学科研发展基金人才启动项目(2013FR088); 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目(2016R412017); 浙江省林业工程创新团队项目(101/206001000710)

作者简介: 陈宇飞, 从事基于天然高分子的功能化材料的设计、制备和表征研究。E-mail: zjsycyf@foxmail.com. 通信作者: 刘宏治, 教授, 博士, 从事生物物质材料研究。E-mail: hzliu@iccas.ac.cn

using the dynamic vulcanization method. Results revealed that in a certain temperature range (185–210 °C), increasing the temperature was conducive to the crosslinking of ENA-GMA with the best compounding temperature being 210 °C. Data from mechanical properties showed that when the PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn ratio was 30:70:7.5, the sample had the best mechanical properties with a tensile strength of 14.2 MPa and an elongation up to 500%. However, when the content of EMMA-Zn was higher (more than 7.5%), surface hardness of the samples gradually increased, but the elongation at break of the samples gradually decreased. Finally, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) images showed that the PLA-based TPV samples exhibited the unique “sea-island” microstructure characteristic of TPV materials (that is the continuous PLA phase and dispersed rubber phase) appeared as well. This indicates that the phase inversion has been happened. [Ch, 7 fig. 1 tab. 13 ref.]

Key words: PLA; epoxidized rubber; ionomer; thermoplastic vulcanizates; sea-island micro-structure

动态硫化热塑性弹性体(thermoplastic vulcanizate, TPV)是一类采用动态硫化^[1-2]技术制备的共混型热塑性弹性体(TPE)。其独特的“海-岛”相态结构中, 交联的橡胶微区提供材料高弹性, 热塑性树脂基体赋予 TPV 加工流动性。由于其分散橡胶相已硫化成具有稳定微区形态的交联颗粒, TPV 的某些性能(如高温下使用性能、耐油性、压缩永久变形、尺寸稳定性等)甚至优于嵌段共聚物型 TPE^[2]。因此, TPV 已成为增长最快的 TPE 品种^[3]。然而, 商业化 TPV 基材仍以不可再生石油基塑料为主, 如聚丙烯和尼龙。聚乳酸(PLA)是一种以玉米 *Zea mays* 或甘蔗 *Saccharum officinarum* 等农产品发酵制备的乳酸单体为原料聚合得到的热塑性生物降解脂肪族聚酯。因优异的性能^[4], PLA 被公认为是一种最有前途取代传统石油基塑料的“绿色”生物基塑料^[5]。随着石油等不可再生资源的逐渐枯竭, 人们对保护环境及可持续发展的日益重视, 若能以 PLA 替代传统 PP 或尼龙塑料制备出生物基的新型 TPV 材料, 有望解决 TPV 产业长期受不可再生石油资源制约的问题, 具有重要的研究意义和广阔的市场前景。合适的硫化剂体系是制备相形态和性能都优异的 TPV 材料的关键^[6]。目前, 国内外学者在 PLA 基 TPV 方面已进行诸多有益的探索^[7-11]。然而, 目前适用于聚丙烯基 TPV 常用的有机过氧化物硫化体系很容易诱发 PLA 基体交联或热降解^[7], 对 TPV 材料的性能不利。此外, 大多数聚烯烃橡胶与 PLA 的相容性不佳^[8-10], 直接进行动态硫化无法获得满意性能的 TPV 材料。前期研究中, LIU 等^[11]首次报道了一种含 PLA, 聚(乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸环氧甘油酯)三元环氧橡胶(简称 EBA-GMA)及部分中和聚(乙烯-丙烯酸)锌离聚物(简称 EMMA-Zn)的新型、超韧 PLA 反应性三元共混体系^[11]。该共混物在熔融共混过程中, EMMA-Zn 不仅促进 PLA 与 EBA-GMA 之间两相界面的相容化反应, 而且还引发了环氧橡胶中的环氧基团发生有效交联。另外, GPC 测试结果表明, PLA 基体在高温熔融加工过程中未发生显著降解。基于前期的研究基础, 本研究拟选用 EMMA-Zn 作为 PLA/EBA-GMA 共混体系的硫化剂, 在 Haake 密炼机动态硫化制备了 PLA 基 TPV, 考察了 EMMA-Zn 的用量对 EBA-GMA 橡胶相的交联反应、TPV 材料的表面硬度、力学性能及微观结构的影响, 并优化得到了最佳硫化工艺条件和组分配比, 从而为生物基 TPV 的设计、硫化工艺的选择及材料性能的优化提供新的思路和指导。

1 实验设计

1.1 原料

聚乳酸(PLA, 牌号 4032D), 熔融指数为 0.5~1.0 g·min⁻¹(210 °C, 2.16 kg), 美国 NatureWorks LLC 生产; 聚(乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸环氧甘油酯)三元环氧橡胶(EBA-GMA, 牌号 Elvaloy®PTW), 熔融指数为 1.2 g·min⁻¹(210 °C, 2.16 kg), 美国杜邦公司产品; 部分中和聚(乙烯-丙烯酸)锌离聚物组分(EMMA-Zn, 牌号 Surlyn® 9945), 熔融指数为 0.4 g·min⁻¹(210 °C, 2.16 kg), 美国杜邦公司产品; 抗氧化剂 1010 为市售产品。

1.2 试样制备

混炼前, PLA 和 EMMA-Zn 2 种粒料在 85 °C 鼓风烘箱下干燥 12 h, EBA-GMA 在 60 °C 下干燥 12 h。密炼过程中, 螺杆转速保持在 100 r·min⁻¹, 具体密炼过程如下: 先将一定质量比的 PLA/EBA-GMA(添加

质量分数为 0.2% 抗氧剂 1010) 粒料加入到预热到一定温度的密炼机(中国上海科创橡塑机械设备有限公司)中, 混炼大约 2 min 后, 迅速加入硫化剂 EMAA-Zn, 并继续混炼 8 min 后, 取出物料, 在平板硫化机上热压成大约 1 mm 厚的薄片, 然后裁剪成 ASTM D412 标准中 Die-C 型哑铃状拉伸样条。混炼温度设置为 185 °C 和 210 °C; 硫化剂 EMAA-Zn 质量分数设置为 0, 5.0%, 7.5%, 10.0%; $m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA})$ 设为 30.0:70.0, 40.0:60.0。

1.3 透射电镜(TEM)分析

将样品冷冻切片, 用透射电镜(JEM-1230, 日本电子)观察其微观相结构, 加速电压 80 kV。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

将液氮中脆断的样品断面喷金后, 用扫描电镜(JSM-7610F, 日本电子)对其脆断面进行微观形貌观察, 加速电压为 12 kV。

1.5 表面硬度

表面硬度用 LAC-J 邵氏硬度仪(中国上海伦捷机电仪表有限公司)室温下进行测量。

1.6 拉伸性能

采用 CMT 4304 电子万能试验机(中国深圳新三思), 按照 ASTM D412 标测, 拉伸速度为 500 mm·min⁻¹, 室温下测定哑铃型试样的拉伸强度。测试试样 5 组·配方⁻¹, 计算平均值和标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 动态硫化过程

混炼温度是影响 EBA-GMA 橡胶相交联程度的重要工艺参数。图 1 是在 2 个不同混炼温度下, 固定质量比 $m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})=30.0:70.0:7.5$ 三元 TPV 共混体系的扭矩随混炼时间的变化曲线。从图 1 看出: 加入 EMAA-Zn 后, 共混物的扭矩逐渐上升。这是由于混炼过程中, EBA-GMA 橡胶相的环氧基团在锌离子聚合物中未中和的羧酸基团和锌离子的共同诱导下, 发生了开环反应, 形成了交联物^[12]。混炼温度为 210 °C 时的共混物扭矩要高于 185 °C 下的共混物扭矩, 这表明温度升高有利于 EBA-GMA 的交联反应。但是, 继续升高混炼温度, 则由于 PLA 易热降解导致物料颜色明显加深, 从而影响到材料力学性能和外观, 因此 210 °C 为最佳混炼温度。

图 2 是 210 °C 混炼温度下, 硫化剂 EMAA-Zn 的添加量对固定橡塑比的 EBA-GMA/PLA 二元 TPV 共混体系 [$m(\text{EBA-GMA}):m(\text{PLA})=70.0:30.0$] 扭矩的影响规律。从图 2 中可以看出, 当 EMAA-Zn 没有加入时, 二元共混物扭矩随混炼时间增加而略有下降, 这是因为 PLA 组分部分热降解所致。但是, 随着硫化剂 EMAA-Zn 的加入, 共混物的扭矩明显上升, 其增加趋势呈现出 2 个阶段。第 I 阶段, 随着混炼时

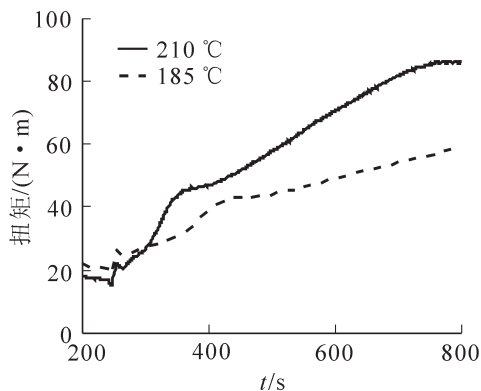


图 1 混炼温度对质量比为 30.0:70.0:7.5 的 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混物扭矩曲线的影响

Figure 1 Effect of compounding temperature on melt torque curves of PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn (weight ratio 30.0:70.0:7.5) ternary blends

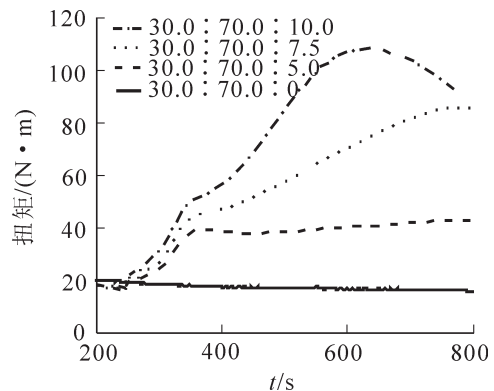


图 2 EMAA-Zn 质量分数对 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系(质量比为 30.0:70.0: x)扭矩曲线的影响

Figure 2 Effect of EMAA-Zn contents on melt torque curves of PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn (weight ratio 30.0:70.0: x) ternary blends

间的增加, 扭矩迅速增加; 当大约 3 min 后, 达到第 II 阶段, 此时扭矩达到一个拐点, 其增长幅度放缓。这 2 个阶段很可能对应于 EBA-GMA 橡胶相交联反应的 2 个不同阶段(图 3), 即环氧开环反应(即第 I 阶段)和开环生成羟基之间的缩合反应(即第 II 阶段)^[13]。

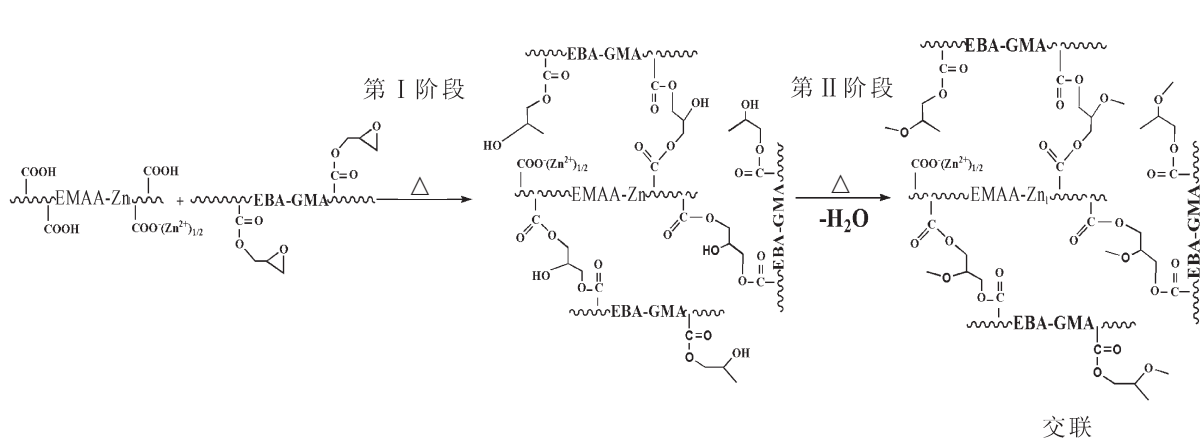


图 3 EMAA-Zn 诱导 EBA-GMA 橡胶发生交联的反应示意图

Figure 3 Schematic reaction diagram of vulcanizing reaction of EBA-GMA rubber induced by the addition of EMAA-Zn

随着 EMAA-Zn 质量分数逐渐增加, 共混物扭矩不仅逐渐增加, 而且达到平衡扭矩的时间也逐渐缩短, 然而继续延长混炼时间, 共混物扭矩反而出现降低的趋势, 因此混炼时间不能超过达到最大扭矩的时间。当 EMAA-Zn 质量分数为 10.0% 时, 混炼物料发硬且明显发黄, 这可能是因为 EMAA-Zn 加入量过多反而诱导 PLA 热降解所致。当 EMAA-Zn 质量分数为 7.5% 时, 210 °C 下混炼 10 min, 样条表面最光滑并且不发黏和发黄, 物料表观状态最佳。

2.2 力学性能

图 4 是固定 EMAA-Zn 用量, PLA 与 EBA-GMA 的质量比对 TPV 的应力-应变曲线的影响。由图 4 及表 1 可知: 当 EMAA-Zn 质量分数固定为 7.5% 时, PLA/EBA-GMA 质量比从 30.0:70.0 增大到 40.0:60.0 时, TPV 的强度、100% 定伸应力以及表面硬度增加, 但断裂伸长率从 501% 迅速降低到 373%, 材料韧性降低。根据以上结果可知, 当 EMAA-Zn 质量分数为 7.5%, PLA/EBA-GMA 质量比为 30.0:70.0 时, TPV 的拉伸性能最佳, 同时表面硬度也适中, 邵氏 A 硬度为 88。

表 1 各种 PLA 基 TPV 样品的机械性能

Table 1 Mechanical property data of various PLA-based TPV samples

$m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	100%定伸应力/MPa	邵氏 A 硬度
30.0:70.0:0	4.3 ± 0.2	268.0 ± 58.1	4.0 ± 0.2	73.0 ± 0.5
30.0:70.0:5.0	9.2 ± 0.3	298.0 ± 15.3	7.3 ± 0.2	83.0 ± 0.7
30.0:70.0:7.5	14.2 ± 0.4	501.0 ± 37.0	9.4 ± 0.4	88.0 ± 0.5
30.0:70.0:10.0	14.2 ± 0.8	325.0 ± 9.3	9.3 ± 0.2	92.0 ± 0.6
40.0:60.0:7.5	15.8 ± 0.4	373.0 ± 9.3	11.1 ± 0.2	91.0 ± 0.6

图 5 为 PLA/EBA-GMA 质量比为 30:70 时, 不同 EMAA-Zn 质量分数的 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系的典型应力-应变曲线。由图 5 及表 1 看出: 当未添加 EMAA-Zn 时, PLA/EBA-GMA 二元共 TPV 共混体系 [$m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA})=30:70$] 的拉伸强度、100% 定伸应力以及断裂伸长率明显偏低, 这是由于弹性体 EBA-GMA 为基体相, 且未发生交联所致, 但是随着硫化剂 EMAA-Zn 加入量的逐渐增加, TPV 体系的拉伸强度、100% 定伸应力以及表面硬度逐渐升高, 而断裂伸长率却呈现出先增加后减少的趋势, 当 EMAA-Zn 质量分数为 7.5% 时, TPV 体系的断裂伸长率达到最大值(500%)。这是由于没有加入 EMAA-Zn 时, PLA 与 EBA-GMA 两相界面之间相容性欠佳, 因此断裂伸长率不理想; 硫化剂 EMAA-Zn 加入后, EBA-GMA 发生交联, 且随着 EMAA-Zn 质量分数的增加, EBA-GMA 相的交联程度逐渐增加。当 EMAA-Zn 质量分数达到 7.5% 时, 交联的 EBA-GMA 相在机械剪切作用下发生了相反转,

PLA 转变为连续相,同时断裂伸长率也逐渐增加;然而继续增加 EMAA-Zn 用量,不仅引起了 EBA-GMA 的交联过度,而且还引起 PLA 基体发生了热降解,因此断裂伸长率反而降低。

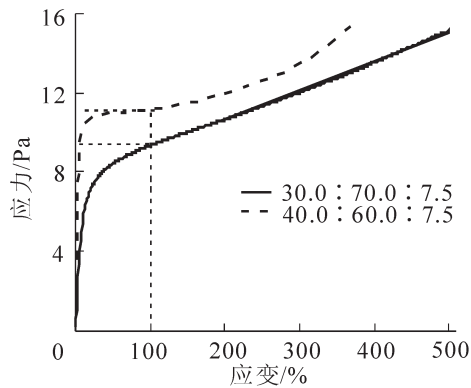


图4 EMAA-Zn 质量分数为 7.5% 时, PLA/EBA-GMA 质量比对 TPV 样品应力-应变曲线的影响

Figure 4 Effect of the proportion of PLA/EBA-GMA/EMMA-Zn (weight ratio $x:y:7.5$) on the tensile strength of the sample

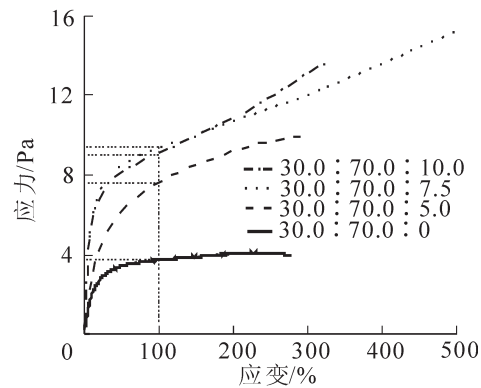


图5 在 PLA/EBA-GMA 质量比为 30.0:70.0 时,不同 EMAA-Zn 质量分数对 TPV 样品的应力-应变曲线的影响

Figure 5 Effect of EMMA-Zn weight contents on the stress-strain curves of the TPV samples with a fixed weight ratio of PLA to EBA-GMA [$m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA})=30.0:70.0$]

2.3 微观形貌分析

图6是基于质量比为 30.0:70.0:7.5 的 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系的样品脆断面的扫描电子显微镜(SEM)照片。从图中可明显看出其总体呈“海-岛”相结构, EBA-GMA “岛”相颗粒嵌入在 PLA “海”相内,两相界面结合良好,这应归功于 EMAA-Zn 对 PLA/EBA-GMA 之间两相界面的增容作用^[11]。图7进一步给出 EMAA-Zn 加入对 PLA/EBA-GMA 二元 TPV 共混体系相形态演化的影响。如图7A所示:未添加 EMAA-Zn 的样品中,白色的分散相是 PLA,黑色的连续相是 EBA-GMA。但是,加入质量分数为 7.5%EMA A-Zn 后,由于 EBA-GMA 交联度的增加和混炼过程中的机械剪切作用诱导相反转发生。黑色的 EBA-GMA 相由连续相开始转变为形状不规则的分散相。

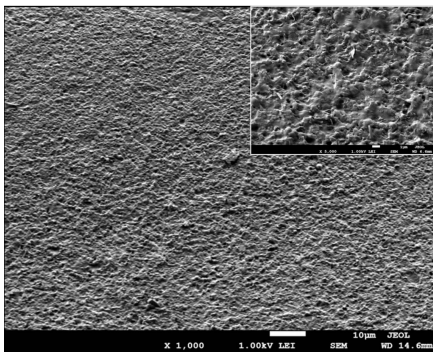


图6 210℃下混炼制备的基于质量比为 30.0:70.0:7.5 的 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系的样品脆断面扫描电子显微镜照片(右上角插图为放大倍数的照片)

Figure 6 SEM image of cryo-fractured surfaces of the PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn [$m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})=30.0:70.0:7.5$] TPV sample prepared at 210℃ (Insert: high-magnification TEM image)

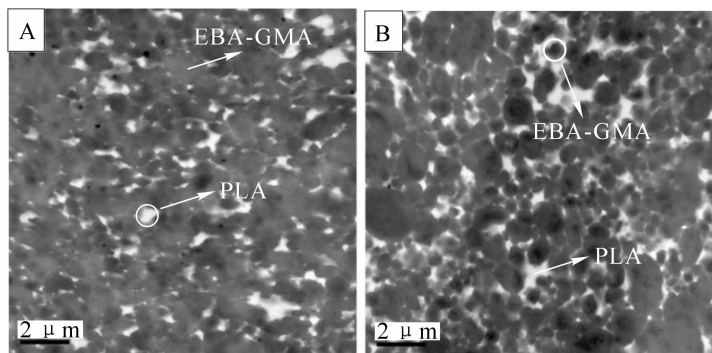


图7 混炼温度为 210℃,基于不同比例的 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 三元 TPV 共混体系的样品的透射电镜照片(A. 质量比为 30.0:70.0:0; B. 质量比为 30.0:70.0:7.5)

Figure 7 TEM imagines of TPV samples based on the different compositions of PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn blends prepared at 210℃ [A. $m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})=30.0:70.0:0$; B. $m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})=30.0:70.0:7.5$]

3 结论

综上所述, 锌离聚物 EMAA-Zn 作为 PLA/EBA-GMA 共混体系的硫化剂成功制备出具有较好机械性能的 PLA 基 TPV。当混炼温度为 210 °C 以及 PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn 共混体系 $m(\text{PLA}):m(\text{EBA-GMA}):m(\text{EMAA-Zn})=30.0:70.0:7.5$ 时, 所制备的 TPV 材料的力学性能和表面硬度最佳, 拉伸强度为 14 MPa, 断裂伸长率可达 500%, 邵氏 A 表面硬度达到 88。此外, 在橡塑比不变的情况下, 随着锌离聚物的增多, TPV 的微观相结构从交联的 EBA-GMA 为基体相演变成以 PLA 为基体相的“海-岛”相结构。

4 参考文献

- [1] 陈尔凡, 韩云凤, 邓雯雯, 等. 动态硫化热塑性弹性体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, **27**(3): 171 - 174.
CHEN Erfan, HAN Yunfeng, DENG Wenwen, *et al.* The development of dynamically vulcanized thermoplastic [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2011, **27**(3): 171 - 174.
- [2] 刘丛丛, 伍社毛, 张立群. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 中国橡胶, 2009, **25**(8): 17 - 21.
LIU Congcong, WU Shemao, ZHANG Liqun. Recent developments for thermoplastic elastomer [J]. *China Rubber*, 2009, **25**(8): 17 - 21.
- [3] 梁诚. 热塑性弹性体生产现状与发展趋势[J]. 石油化工技术与经济, 2005, **21**(1): 35 - 40.
LIANG Cheng. The production situation and developing trend of thermoplastic elastomers [J]. *Techno-Econ Petrochem*, 2005, **21**(1): 35 - 40.
- [4] MITCHELL D M R, AURAS R, SINGH S P. Performance evaluation of PLA against existing PET and PS containers [J]. *J Test Eval*, 2006, **34**(6): 1 - 7.
- [5] 王华林, 戴静, 翟林峰, 等. 可降解聚乳酸/骨粉杂化材料的制备与降解性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, **23**(3): 167 - 170.
WANG Hualin, DAI Jing, ZHAI Linfeng, *et al.* Preparation and degradation of poly lactic acid /bone dust hybrid material [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2007, **23**(3): 167 - 170.
- [6] 陈宇飞, 刘宏治, 魏金光, 等. 聚乳酸热塑性弹性体的研究进展[J]. 高分子通报, 2015(5): 21 - 35.
CHEN Yufei, LIU Hongzhi, WEI Jinguang, *et al.* Research progress of poly (lactic acid) thermoplastic elastomer [J]. *Polym Bull*, 2015(5): 21 - 35.
- [7] RYTLEWSKI P, ŻENKIEWICZ M, MALINOWSKI R. Influence of dicumyl peroxide content on thermal and mechanical properties of polylactide [J]. *Int Polym Proc Soc*, 2011, **26**(5): 580 - 586.
- [8] THONGPIN C, KUTTANATE N, KAMPUANG K, *et al.* Study of dynamic vulcanized PLA/ENR TPV filled with various organic modified MMT (OMMT) [J]. *J Metals Mater Miner*, 2012, **22**(2): 105 - 117.
- [9] THONGPIN C, KLATSUWAN S, BORKCHAIYAPOOM P, *et al.* Crystallization behavior of PLA in PLA/NR compared with dynamic vulcanized PLA/NR [J]. *J Metals Mater Miner*, 2013, **23**(1): 53 - 59.
- [10] CHEN Yukun, YUAN Daosheng, XU Changhui. Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(6): 3811 - 3816.
- [11] LIU Hongzhi, CHEN Feng, LIU Bo, *et al.* Super toughened poly (lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization [J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(14): 6058 - 6066.
- [12] LIU Hongzhi, SONG Wenjia, CHEN Feng, *et al.* Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends [J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(6): 1513 - 1522.
- [13] MAY C A, TANAKA Y. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology* [M]. New York: Marcel Dekker, 1973.