

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.006

压力诱导聚乳酸/埃洛石纳米管复合材料结构演化与性能调控

罗飞¹, 石素宇², 于翔², 党旭丹¹, 朱茹梦³, 陈刚³, 朱传政⁴, 张昊明¹

(1. 河南工程学院机械工程学院, 郑州 451191; 2. 河南工程学院材料工程学院, 郑州 451191;

3. 河南工程学院土木工程学院, 郑州 451191; 4. 河南北方新能源科技有限公司, 郑州 450003)

摘要: 系统探究了压力诱导对聚乳酸/埃洛石纳米管(PLA/HNTs)复合材料结构演化与性能的调控机制。通过模压成型技术,在不同成型压力(10.7~20.7 kN)下制备 PLA/HNTs 复合材料,结合广义 Maxwell 模型、Hollomon 方程及微观表征手段分析压力对分子松弛、界面结构及结晶行为的影响。结果表明,中等成型压力(15.7 kN)下,材料自由体积压缩与分子链取向协同作用显著抑制链段松弛,储能模量松弛时间达峰值(1.04 s),同时 HNTs 分散均匀且沿拉伸方向取向,应变硬化系数($k=1\ 163.77\ \text{MPa}$)和应变硬化指数($n=1.019$)较最低压力样品分别提升 77.1% 和 17.3%。差示扫描量热分析显示 15.7 kN 压力诱导 PLA 结晶峰温降低 12 °C,表明分子链预有序排列降低了结晶能垒。扫描电子显微镜证实高压(>15.7 kN)下复合材料因内应力及微裂纹导致性能衰减。研究揭示了压力场对 PLA 基体结晶阈值效应及 HNTs 分散-取向的协同调控规律,为高性能生物基复合材料设计提供了理论依据。

关键词: 聚乳酸; 埃洛石纳米管; 复合材料; 力学性能; 分子取向; 松弛

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0041-07

Pressure-induced structural evolution and performance regulation of polylactic acid/halloysite nanotube composites

LUO Fei¹, SHI Suyu², YU Xiang², DANG Xudan¹, ZHU Rumeng³, CHEN Gang³, ZHU Chuazheng⁴, ZHANG Haoming¹

(1. School of Mechanical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 2. School of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 3. School of Civil Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 4. Henan North New Energy Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450003, China)

Abstract : The pressure-induced structural evolution and performance regulation mechanisms of polylactic acid/halloysite nanotube (PLA/HNTs) composites were systematically investigated. PLA/HNTs composites were fabricated via hot-pressing technology under varying forming pressures of 10.7-20.7 kN, and the effects of pressure on molecular relaxation, interfacial structure, and crystallization behavior were analyzed using the generalized Maxwell model, Hollomon equation, and microstructural characterization techniques. The results demonstrate that under moderate forming pressure of 15.7 kN, the synergistic effects of free volume compression and molecular chain orientation significantly inhibit segmental relaxation, with the relaxation time of the storage modulus reaching a peak value of 1.04 s. Simultaneously, HNTs exhibit uniform dispersion and alignment along the tensile direction, leading to a 77.1% increase in the Hollomon strain hardening coefficient ($k=1\ 163.77\ \text{MPa}$) and a 17.3% enhancement in the strain hardening index ($n=1.019$) compared to the lowest-pressure sample. Differential scanning calorimetry analysis revealed that 15.7 kN pressure reduced PLA crystallization peak temperature by 12 °C, indicating that pre-ordered molecular chain arrangements effectively lowered the crystallization energy barrier. Scanning electron microscopy confirmed that excessive pressure (>15.7 kN) induced internal stress and microcracks, resulting in performance degradation of composites. This study elucidates the threshold effect of pressure on PLA matrix crystallization and effect of pressure on the synergistic regulation of HNTs dispersion-orientation, providing a theoretical foundation for designing high-performance bio-based composites.

Keywords : polylactic acid ; halloysite nanotube ; composite ; mechanical property ; molecular orientation ; relaxation

基金项目: 河南省科技攻关项目(252102240085), 河南省国际科技合作项目(242102521013), 河南省重点研发专项(241111230800)

通信作者: 罗飞, 工学博士, 讲师, 研究方向为复合材料高性能化

收稿日期: 2025-07-23

引用格式: 罗飞, 石素宇, 于翔, 等. 压力诱导聚乳酸/埃洛石纳米管复合材料结构演化与性能调控[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9):41-47.

LUO Fei, SHI Suyu, YU Xiang, et al. Pressure-induced structural evolution and performance regulation of polylactic acid/halloysite nanotube composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9):41-47.

聚乳酸(PLA)作为典型生物基可降解材料,具有来源可再生、生物相容性优异等特性,在包装、医疗、汽车等领域展现广阔应用前景,尤其适用于可吸收医疗器械、高强轻量化包装及缓释农药载体等目标场景,然而PLA存在脆性高、热变形温度低等固有缺陷,限制其在复杂工况下的使用^[1]。埃洛石纳米管(HNTs)因独特的中空管状结构、高比表面积及力学强度,成为理想的纳米增强填料^[2]。PLA/HNTs复合材料通过纳米增强效应可显著提升力学性能,在骨修复支架、抗菌食品包装及汽车轻量化部件等目标应用中展现出显著潜力,但目前仍面临界面相容性差、HNTs分散不均、加工流动性不足等关键问题,导致材料综合性能未达预期^[3-5]。

国内外学者围绕PLA/HNTs复合材料的性能优化开展了广泛探索,如通过硅烷偶联剂实现化学接枝,或聚乙二醇实现物理包覆,改善HNTs与PLA的界面结合,使拉伸强度得以提升,但改性工艺复杂且成本较高^[6-7];也有研究者采用超声辅助共混、熔融挤出或静电纺丝等方法提高HNTs分散性,减少团聚现象,研究发现当HNTs质量分数 $\leq 5\%$ 时,复合材料冲击强度可提高30%,但高含量($>10\%$)仍易引发应力集中^[8-9];引入石墨烯(GO)等第二相填料,通过“纳米协同效应”可进一步提升性能,贾仕奎等^[10]以PLA为基体,HNTs和氧化石墨烯(RGO)为增强填料制备的HNTs-d-RGO/PLA纳米复合材料,当HNTs-d-RGO质量分数达到5%时,其耐热变形温度较纯PLA提高了54.3℃,但多组元体系的界面匹配性难以控制。

尽管上述研究推动了PLA/HNTs复合材料的性能优化,但现有方法仍难以兼顾界面优化、分散性提升和加工效率的协同调控,尤其对压力诱导下材料结构演化规律的研究尚未系统开展。研究多聚焦于化学改性或静态结构调控,而压力场对PLA/HNTs复合材料界面行为、晶粒取向及缺陷分布的动态影响机制尚不明确,如高压条件下HNTs的轴向排列对载荷传递效率的影响,压力诱导的分子链重排对PLA的脆性断裂抑制。这些科学问题的解答对突破材料性能瓶颈至关重要,但系统研究较少。此外,压力与温度耦合作用下HNTs的降解行为及其对复合材料长期稳定性的影响也亟待研究。因此笔者通过模压成型技术,探究压力诱导下PLA/HNTs复合材料的界面演化、晶粒取向及缺陷分布

规律,建立结构-性能调控关系,为高性能生物基复合材料的设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA颗粒:4032D,美国Nature Works公司;

HNTs:直径1~3 nm,德国默克Aldrich化学试剂公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:SHJ-20,南京巨人有限公司;

全自动真空热压机:Y-002,郑州工匠机械设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:MDSC 2920,美国TA仪器公司;

万能材料试验机:AG-X plus,日本株式会社岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6390LV,日本理学株式会社;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司。

1.3 实验过程

将PLA颗粒与HNTs分别按111 g与9 g称量,置于密封袋中手动摇晃混合均匀。正式加工前,使用纯PLA颗粒在相同工艺参数下预挤出3 min,完成螺杆清洁。启动双螺杆挤出机,设定四区温度依次为175,185,195,185℃,螺杆转速为22 Hz。通过药勺匀速向进料口加入混合物料,待全部挤出后,自然冷却到室温,开启切粒机切粒并收集。为确保分散均匀,将初次切粒的物料冷却后立即再次投入双螺杆挤出机进行二次共混,重复切粒操作后备用。随后进行模压成型,根据GB/T 1040.3-2005,采用厚度为1.1 mm的哑铃型模具,在10.7,13.2,15.7,18.2,20.7 kN五组不同成型压力下制备规格为35 mm×4 mm×1.1 mm的标准哑铃型样条。热压工艺参数为:模具温度215℃,保压时间5 min,保温时间2 min,开模温度60℃。保温结束后随炉冷却至开模温度,取出样条。

1.4 测试方法

DSC测试:根据GB/T 19466.3-2004进行测试,实验室环境适宜后接通所需气体并调节流量和压力约为0.1 MPa,开启仪器和计算机,准备待测样品。待法兰温度降到-60℃后装样,确保样品与坩埚接触良好。在DSC软件中设置实验参数,法兰温

度为 $-60\sim -80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min , 再以相同速度降温到 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min , 重复一次升/降温过程(升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后再降温至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$)。启动实验, 记录并分析 DSC 曲线; 试验结束后, 关闭制冷机, 待法兰温度冷却至室温后关闭仪器。

DMA 测试: 采用 ISO 6721-4-2019 的薄膜拉伸模式进行实验, 实验中控制升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度测试范围为 $40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 记录材料在此温域内的性能变化。

拉伸性能测试: 采用 ISO 527-2-2012 测试, 准备 5 组热压后的样品, 固定在拉伸试验机的夹具中。设定拉伸速度为 $1\text{ mm}/\text{min}$, 启动试验机进行测试, 对样品施加逐渐增加的拉伸力直至断裂, 不使用引伸计, 持续记录力与位移或伸长率的数据。每组对至少 3 个样品进行重复测试, 根据测试数据评估材料是否符合特定的应用或性能标准。

SEM 测试: 使用 SEM 观察不同成型压力下 PLA/HNTs 复合材料拉伸断裂面的形态结构, 放大倍数分别为 2 000 和 5 000, 以分析成型压力对材料的增韧效果。

2 结果与讨论

2.1 成型压力对分子松弛的影响

图 1 为 PLA/HNTs 复合材料的 DMA 曲线。根据高分子理论, 当材料温度接近玻璃化转变温度

时, 由于分子链段由冻结状态转变为自由运动, 耗能模量会出现峰值, 即图 1 中的耗能模量峰被认为是 T_g 的特征^[1]。因此以耗能模量峰对应时间为分界, 可以将储能模量曲线大致分为两个阶段: 第一阶段以小链节松弛为主, 第二阶段以链段松弛为主。为了推测成型压力对复合材料微观结构的影响, 利用广义 Maxwell 模型^[12][公式(1)]对储能模量进行分段拟合, 结果见表 1。

$$E'(t) = E_0 + \sum_{i=1}^N E_i e^{-t/\lambda_i} \quad (1)$$

表 1 复合材料松弛曲线拟合参数

Tab. 1 Fitting parameters of stress relaxation curves of composites

Forming pressure/kN	Relaxation stage	E_0/MPa	E_i/MPa	λ_i/s
10.7	1	3 661.00	1.59×10^{-4}	0.82
13.2		3 470.90	6.17×10^{-4}	0.92
15.7		2 315.96	0.015 9	1.02
18.2		3 341.04	2.86×10^{-4}	0.93
20.7		3 267.58	1.93×10^{-4}	0.98
10.7	2	3 661.00	8.30×10^{13}	0.55
13.2		3 470.90	8.24×10^{12}	0.62
15.7		2 315.96	9.38×10^7	1.04
18.2		3 341.04	8.46×10^{11}	0.73
20.7		3 267.58	1.49×10^{11}	0.86

Notes: Both E_0 and E_i represent elastic modulus of material; E_0 is related to energy elasticity of material, while E_i is related to entropy elasticity of material; λ_i represents relaxation time.

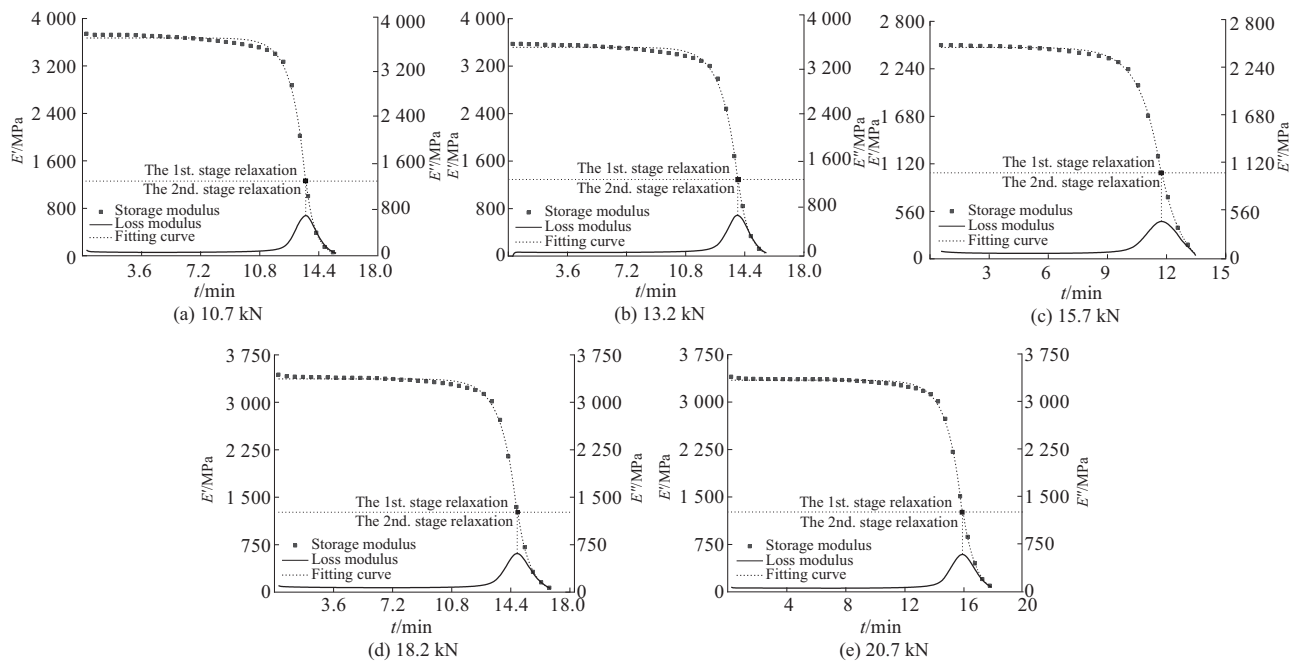


图 1 PLA/HNTs 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 1 DMA curves of PLA/HNTs composites

式中: E' 为储能模量; E_0 为初始模量(或平衡模量),代表材料在最初或最终状态下的弹性模量; E_i 是第*i*个松弛过程的松弛强度,表示该过程对应的弹性贡献,由于将松弛粗略分为两个阶段,因此*i*=2, λ_i 为第*i*个阶段的松弛时间。

由表1可以看出,除了15.7 kN压力下成型样品,随着成型压力的增大,其他压力下成型样品的 E_0 整体呈随压力升高而下降趋势,这是因为成型压力增大导致分子链堆砌更紧密,能弹性(键角/键长弹性)因分子间作用力增强而逐渐降低,但在15.7 kN时 E_0 较18.2 kN样品更低,这是由于过高的成型压力诱导分子链局部有序排列产生结晶或取向增强,部分恢复能弹性响应。

在第一阶段, E_i 从10.7 kN的 1.59×10^{-4} 逐渐升高至15.7 kN的0.015 9,随后在18.2 kN和20.7 kN回落至 10^{-4} 量级。这种先增加后降低的规律表明成型压力小于15.7 kN时,随着压力增加,如侧基、短链段等小链节的协同运动受到了促进,熵弹性增强,当压力超过15.7 kN,则会限制小链接的运动自由度,导致 E_i 下降。在第二阶段, E_i 随着压力的增大整体呈现大幅下降趋势,变化差异均在一个数量级以上,显示链段运动受成型压力影响剧烈,即随着成型压力的提高被显著抑制。15.7 kN样品的 E_i 要小于18.2 kN和20.7 kN样品,与第一阶段在此压力下

出现最高值形成截然相反的压力依赖性规律,这是因为中等压力下,自由体积达到临界值,材料成型时链段尺度的取向最剧烈,造成材料结晶程度高,更不易松弛。

λ_i 在两个阶段除了15.7 kN样品,均呈现随成型压力递增的趋势,这是因为随着成型压力增大,PLA基体自由体积压缩率下降,导致 β 松弛对应的短链段运动所需活化能提升,15.7 kN样品的松弛时间达到峰值,是因为分子链构象熵降低,触发取向诱导结晶,形成具有三维受限效应的类晶区^[13],此时体系需克服玻璃化转变能垒与结晶熔融能垒的双重能垒才能发生链段松弛,致使松弛时间 λ_i 达到峰值。15.7 kN样品第二阶段 λ_i 为1.04 s,较最低压力 λ_i 为0.55 s提升89.1%,表明15.7 kN压力对分子运动呈现体积压缩和结构有序化的协同阻滞机制。

2.2 成型压力对拉伸性能的影响

图2为PLA/HNTs复合材料的单轴拉伸曲线。由图2可知,去除拉伸初始阶段的波动和断裂后的数据,PLA/HNTs复合材料的拉伸曲线呈现非线性特点,包含了弹性变形和塑性变形的过程,同时具有应变硬化特征,利用Hollomon方程^[14](方程2)对应力应变数据进行非线性拟合,拟合结果 R^2 均接近于1,表明模型能很好描述材料单轴拉伸下的应力-应变规律。

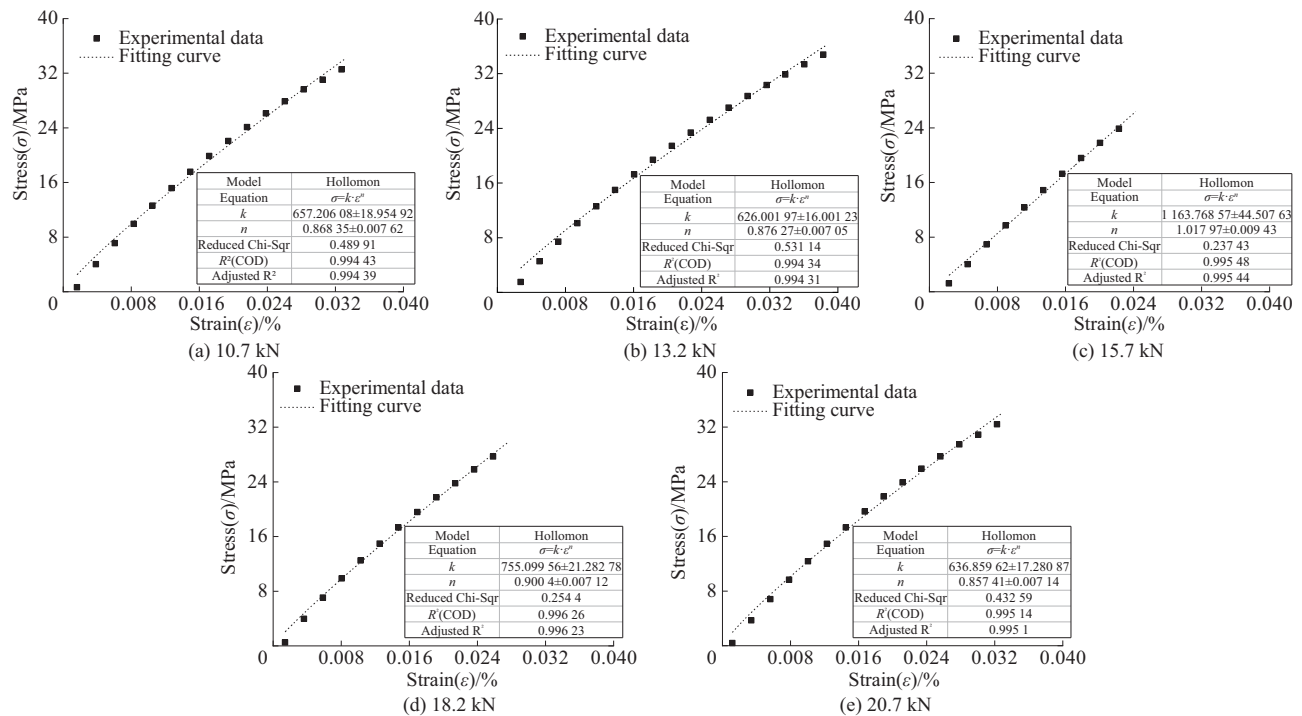
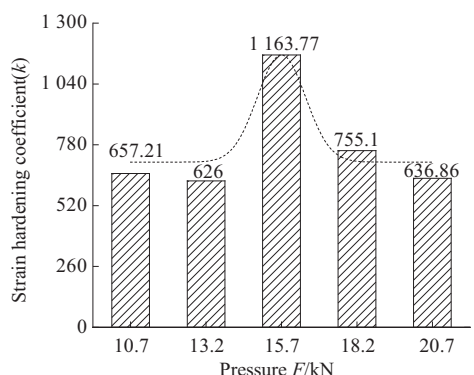


图2 PLA/HNTs复合材料的单轴拉伸曲线

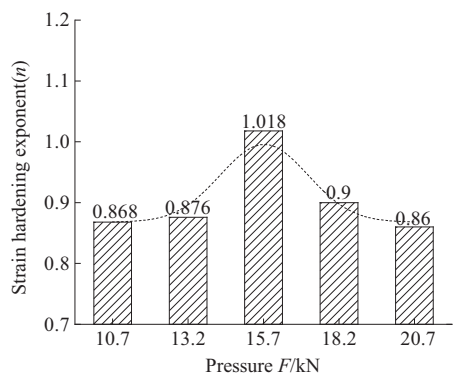
Fig. 2 Uniaxial tensile curves of PLA/HNTs composites

$$\sigma = k \cdot \varepsilon^n \quad (2)$$

式中: k 为应变硬化系数; n 为应变硬化指数;前者反映材料在塑性变形阶段的强度水平,后者反应材料的应变硬化能力,5个样品的Hollomon拟合参数表现出一定的压力依赖性(图3)。



(a) Influence of forming pressure on k of materials



(b) Influence of forming pressure on n of materials

图3 Hollomon拟合参数与成型压力的关系

Fig. 3 Relationship between Hollomon fitting parameters and forming pressure

图3显示成型压力为10.7 kN, 13.2 kN随压力增加, k 值从657.21降至626,呈下降趋势,表明此阶段压力增加并不能明确促进分子链取向,反而造成了局部结构缺陷,使应变硬化系数降低;从13.2 kN到15.7 kN, k 值大幅升至1 163.77。说明此区间压力促进了HNTs在PLA基体中的均匀分散,强化了界面结合,分子链段取向显著增大,提升了PLA结晶度,材料承载能力增强,使 k 值激增,15.7 kN样品较10.7 kN样品 k 值提升了77.1%;从15.7 kN到20.7 kN, k 值从1 163.77连续降至755.1, 636.86,表明压力过高减小了自由体积,限制了分子链的运动,产生了更大的残余应力,当单轴载荷施加在样品上,应力被快速释放,导致强度下降。 n 随成型压力增加呈现先升后降的趋势,10.7 kN成型压力下样品 n 为0.868,13.2 kN时略升至0.876,15.7 kN时继续上升至1.018,达到峰值,随后18.2 kN降至0.9,20.7 kN

下进一步降至0.86,高分子复合材料的应变硬化与PLA的取向、结晶以及HNTs的取向有关^[15-16],再次验证了在15.7 kN成型压力下,自由体积达到了临界值的推论。15.7 kN时结构优化显著, k, n 均达最大值,材料应变硬化效果最佳。

2.3 成型压力对微观结构的影响

图4为PLA/HNTs复合材料的DSC结晶曲线,由图4可知,成型压力对PLA/HNTs复合材料中的结晶诱导规律不显著。PLA/HNTs复合材料在105 °C附近出现结晶峰,其中15.7 kN成型压力下的复合材料结晶峰向低温方向偏移12 °C。这表明15.7 kN的成型压力使复合材料中PLA的分子链取向更剧烈,诱导结晶提前^[17],这是由于在这个压力水平上,材料内部的自由体积达到了一个阈值,促使分子链取向程度更高^[18],高压下自由体积减少,促使分子链有序排列,结晶过程的能量壁垒降低,晶核更早形成,结晶更完善,最终表现为结晶峰向低温方向偏移,结晶度达到40.26%。然而其他样品随压力增加变化规律不明显,结晶度也均未超过15.7 kN样品,分别为:10.7 kN样品为38.05%,13.2 kN样品为29.02%,18.2 kN样品为31.53%,20.7 kN样品为30.26%。HNTs作为纳米填料,其在PLA基体中的分散状态及与PLA分子链的界面相互作用(如氢键作用),对分子链运动形成物理阻碍或结构稳定作用^[19-20]。这种作用干扰了压力对分子链有序排列的调控效果,使得压力传递不均匀,进而在多数压力条件下,PLA分子链的结晶行为未因压力变化而产生显著改变,体现出DSC结晶曲线变化规律不明显的特征。

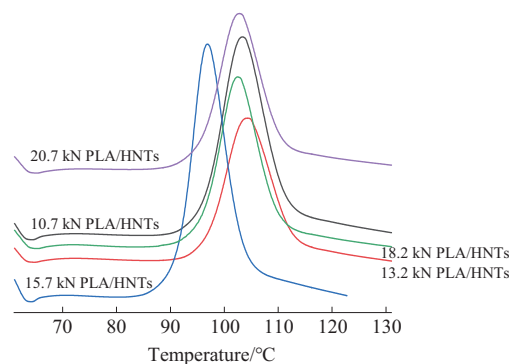


图4 PLA/HNT复合材料的DSC结晶曲线

Fig. 4 DSC crystallization curves of PLA/HNTs composites

图5为PLA/HNTs复合材料的SEM照片。图6为PLA/HNTs复合材料的ImageJ处理图像。图5左侧三幅图均为放大5 000倍时结果,右侧三幅图为

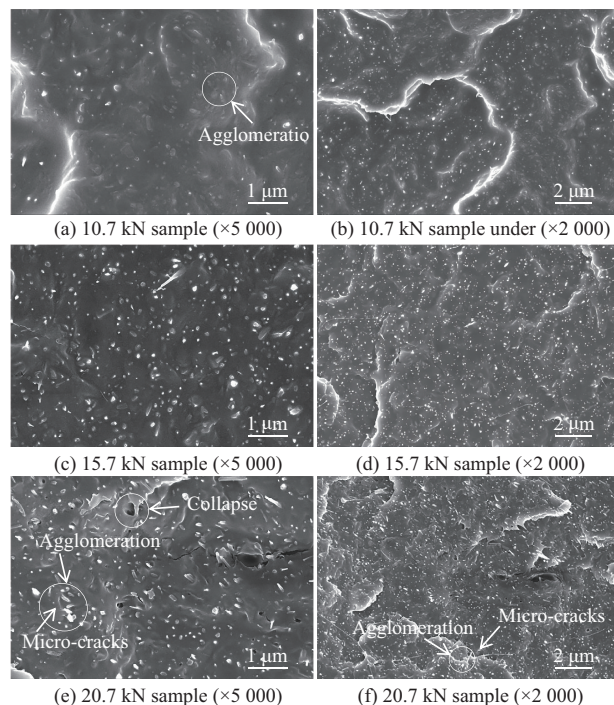


图5 PLA/HNTs复合材料的SEM照片

Fig. 5 SEM photos of PLA/HNTs composites

放大2 000倍结果。图5a中白色亮点与细长结构随机分布,局部产生白色亮点密集、边界模糊的团聚现象,通过ImageJ软件对图5a进行阈值分割,阈值范围设为100~114,并形态学筛选,排除SEM图像中的韧性撕裂部分,计算得出团聚体面积占比约为19.6%,详见图6a,表明低压下HNTs存在显著团聚;图5b中出现长的韧性撕裂特征,这是因为压力不足导致HNTs未能充分分散,PLA熔体流动性差,界面结合弱;图5c显示15.7 kN样品中短棒状HNTs均匀分散,且多数沿拉伸方向取向,ImageJ量化分析显示该区域团聚体面积占比仅为4.42%,详见图6b,图5d中未出现长撕裂边缘,因为成型压力优化了HNTs的分散与取向,在“临界压力”与熔体前沿拖曳力的协同作用下,HNTs沿材料成型方向排列;图5e中的基体孔隙多,出现微裂纹与局部塌陷,图6c也显示高压样品中缺陷区域与团聚体伴生出现,团聚体面积占比为6.63%,图5f中既出现团聚体,又出现微裂纹,且部分区域二者相伴而生,过度压缩导致PLA分子链过度取向引发内应力,微裂纹沿团聚体边缘扩展。综上,PLA/HNTs复合材料在低压下呈现HNTs分散差、孔隙多的结构特征,这些微观结构特征与其低强度、高脆性的力学性能完全对应,能够很好解释材料拉伸结果中 k 和 n 的变化规律以

及DMA中广义Maxwell模型的拟合结果;在中压(15.7 kN)成型压力下HNTs分散均匀、致密无缺陷,结晶程度更高,性能更优,验证了大分子自由体积“临界”结构的存在;高成型压力下微裂纹产生,内应力增大,强度再次衰减。

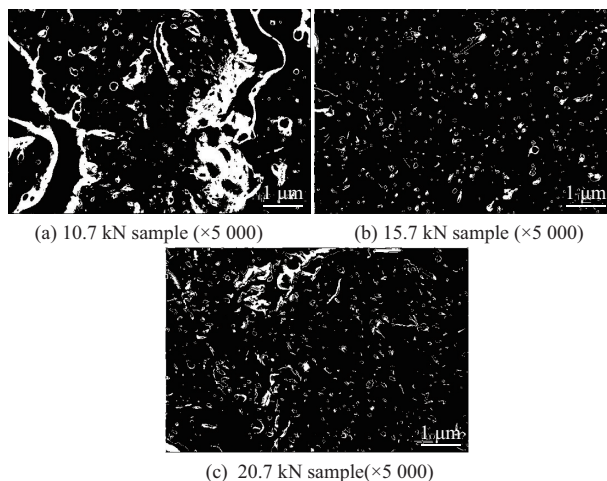


图6 PLA/HNTs复合材料的ImageJ处理图像

Fig. 6 ImageJ processed images of PLA/HNTs composites

3 结论

(1)基于广义Maxwell模型分析,成型压力对PLA/HNTs复合材料的分子松弛动力学具有显著调控作用。当压力达到15.7 kN时,自由体积压缩与分子链取向诱导结晶的协同效应使松弛时间达到峰值(第二阶段 $\lambda_i=1.04$ s),较最低压力提升89.1%,能弹性也降至最低,表明中等压力通过抑制链段松弛与增强分子链三维受限结构,实现了材料动力学稳定性的优化。

(2)压力场通过调控HNTs分散度与PLA分子链取向协同提升材料力学性能。15.7 kN压力下,HNTs沿拉伸方向高度取向且分散均匀,界面结合强化使Hollomon模型应变硬化系数 k 值达1 163.77 MPa,较10.7 kN提升77.1%,应变硬化指数 n 值升至1.019,证实该压力下界面增强效应与分子链受限结构协同作用可突破强度-韧性倒置关系。

(3)压力对PLA基体结晶行为的调控呈现阈值效应。15.7 kN成型压力影响下,材料在成型力作用下更容易诱导分子链有序排列,使DSC结晶峰温度较常规压力降低12℃,结晶能垒显著下降;而过高压力因内应力累积引发微裂纹,导致结晶完善度降低。研究揭示了“中等压力诱导结构有序化”的临界机制,为生物基复合材料的高效加工与性能定制提供了理论指导。

参考文献

- [1] MADHI A, SHIRKAVAND H B, MADHI M H. Smart fluorescent PVA/CS/AV/g-C₃N₄QDs hydrogel nanocomposites: Synthesis and study of UV absorbance, rheological and self-healing properties[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2024, 32(9): 806–816.
- [2] HANEEF I N H M, BUYS Y F, SHAFFIAR N M, et al. Composition optimization of PLA/PPC/HNT nanocomposites for mandibular fixation plate using single-factor experimental design[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 135. DOI:10.1016/j.jmbbm.2022.105423.
- [3] MOKRANE N, KACI M, LOPEZ-CUESTA J M, et al. Combined effect of poly (lactic acid)-grafted maleic anhydride compatibilizer and halloysite nanotubes on morphology and properties of polylactide/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)ends[J]. *Materials(Basel)*. 2023, 16(19). DOI:10.3390/ma16196438.
- [4] LI Y Y, LI P X, WU M J, et al. Halloysite nanotubes grafted polylactic acid and its composites with enhanced interfacial compatibility[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(2). DOI: 10.1002/app.49668.
- [5] 杜俊. 医用包装聚乳酸复合材料的制备及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2023.
DU Jun. Preparation and properties of polylactic acid composite for medical packaging[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2023.
- [6] BIKIARIS N D, KOUMENTAKOU I, SAMIOTAKI C, et al. Recent advances in the investigation of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: Incorporation of various nanofillers and their properties and applications[J]. *Polymers*, 2023, 15(5). DOI:10.3390/polym15051196.
- [7] GUO C Y, WANG S, ZHANG S, et al. The structure and packaging properties of films made by Poly(lactic acid)/lactide grafted Zeolite [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 690. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122227.
- [8] 高金玲, 李媛, 苏似鑫, 等. PLA/埃洛石纳米管复合材料制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(12):21–26.
GAO Jinling, LI Yuan, SU Sixin, et al. Preparation and properties of PLA/halloysite nanotube composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(12):21–26.
- [9] 龚文圣. 新型海藻酸钠—纳米 SiO₂ 复合材料的交联机理与性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
GONG Wensheng. Study on crosslinking mechanism and properties of novel sodium alginate-nano-SiO₂ composites[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.
- [10] 贾仕奎, 王忠, 朱艳, 等. 杂化纳米 HNTs-d-RGO/聚乳酸复合材料的制备及热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(5): 136–142.
JIA Shikui, WANG Zhong, ZHU Yan, et al. Preparation and thermal properties of hybrid halloysite nanotubes-d-graphene oxide/poly(lactic acid) composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(5):136–142.
- [11] ŞOPU D, YUAN X, SPIECKERMANN F, et al. Coupling structural, chemical composition and stress fluctuations with relaxation dynamics in metallic glasses[J]. *Acta Materialia*, 2024, 275. DOI: 10.1016/j.actamat.2024.120033.
- [12] 乔吉超, 邢光辉, 郝奇. 黏弹性理论中广义 Maxwell 模型的教学法及其在非晶态固体中的应用[J]. *力学与实践*, 2023, 45(6): 1 403–1 408.
QIAO Jichao, XING Guanghui, HAO Qi. Teaching method of generalized Maxwell model in viscoelastic theory and its application in amorphous solids[J]. *Mechanics in Engineering*, 2023, 45 (6):1 403–1 408.
- [13] SCHÖNLEIN R, FERNÁNDEZ M, CALAFEL I, et al. Flow-induced crystallization of piezoelectric poly(L-lactide) fibers by a one-step melt-spinning process[J]. *Materials & Design*, 2024, 237. DOI:10.1016/j.matdes.2023.112525.
- [14] SAHU S K, RAMA S P S, DEVARAJ S, et al. Assessment of mechanical properties by RVE modeling and simulation of recycled HDPE reinforced with carbon nanotubes[J]. *International Journal on Interactive Design and Manufacturing (IJIDeM)*, 2025, 19(3):2 143–2 157.
- [15] 杨俊升, 朱子亮, 曹启龙. 预取向半晶态高分子片晶结构形成微观机理及其应力-应变响应特性的分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2020, 69(3):280–287.
YANG Junsheng, ZHU Ziliang, CAO Qilong. Effect of pre-orientation on formation of microstructure of lamella crystal and the stress response of semicrystalline polymers: Molecular dynamics simulations[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(3):280–287.
- [16] MA T B, ZHANG Y L, RUAN K P, et al. Advances in 3D printing for polymer composites: A review[J]. *InfoMat*, 2024, 6(6). DOI: 10.1002/inf2.12568.
- [17] BINSBERGEN F L. Orientation-induced nucleation in polymer crystallization[J]. *Nature*, 1966, 211:516–517.
- [18] LUO F, LIU X H, SHAO C G, et al. Micromechanical analysis of molecular orientation in high-temperature creep of polycarbonate [J]. *Materials & Design*, 2018, 144:25–31.
- [19] 皮荷杰, 周跃云, 郭韵恬, 等. 埃洛石纳米管改性聚乳酸复合材料的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(7):9–14, 27.
PI Hejie, ZHOU Yueyun, GUO Yuntian, et al. Preparation and properties of halloysite nanotubes-reinforced polylactic acid composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7): 9–14, 27.
- [20] KUBADE P R, SENANAYAKE R. Studies on thermo-mechanical properties of HNTs filled ABS/PVC composites[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 59:248–252.