

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.022

水性复合改性剂改性重质碳酸钙及其PP复合材料

南晶敏¹, 画莉², 万沛涵³, 欧梦¹, 汪波¹, 万茂生^{1,2}

(1. 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西桂林 541004; 2. 贺州学院材料与化学工程学院, 广西贺州 542899;

3. 中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东青岛 266404)

摘要: 为了更好地改善重质碳酸钙粉体的分散性、流动性以及提高其与树脂材料的融合性, 将聚乙二醇-300 (PEG-300)、十二烷基硫酸钠(SDS)和硬脂酸钠进行复合配比, 制成水性复合改性剂。对重质碳酸钙进行干法表面改性, 并对改性前后粉体的吸油值、沉降体积以及表面形貌进行测试和表征。将改性后的重质碳酸钙以质量分数25%, 30%, 35%和40%添加到聚丙烯(PP)材料中, 制成PP/重质碳酸钙复合材料, 测试其力学性能、热稳定性和断面微观形貌。研究表明, PEG-300, SDS和硬脂酸钠的质量比为6:2:2时, 表面改性效果最佳, 重质碳酸钙粉体的吸油值从32.7 mL/100 g降至15.5 mL/100 g, 沉降体积从4.1 mL/g降至1.0 mL/g。水性复合改性剂重质碳酸钙粒径小、分散性更高, 复合材料的结晶性能更好。水性复合改性剂的活化性能及其复合材料的力学性能均优于对照品硬脂酸; 随着重质碳酸钙粉体含量的增加, PP/重质碳酸钙复合材料的力学性能先增大后减小, 质量分数为30%时力学性能最佳。弯曲强度达到45.75 MPa, 拉伸强度达到32.58 MPa。

关键词: 水性复合改性剂; 重质碳酸钙; 吸油值; 力学性能; 微观形貌

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0135-06

Waterborne Composite Surface Modifier and Its Application in PP/Ground Calcium Carbonate Composites

Nan Jingmin¹, Hua Li², Wan Peihan³, Ou Meng¹, Wang Bo¹, Wan Maosheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266404, China)

Abstract : In order to better improve the dispersion, fluidity and fusion of ground calcium carbonate powder and improve its fusion with resin materials. Polyethylene glycol-300 (PEG-300), sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium stearate were compounded to prepare a water-based composite modifier. The surface of ground calcium carbonate was modified by dry method, and its oil absorption value and sedimentation volume were investigated. The ground calcium carbonate before and after modification was added to the polypropylene (PP) material with a filling amount of 25%, 30%, 35% and 40% to make a PP/calcium carbonate composite material, and its mechanical properties, thermal stability and cross-section microstructure were tested. The results show that when the mass ratio of PEG-300, sodium dodecyl sulfate and sodium stearate is 6:2:2, the surface modification effect is the best. The oil absorption value of ground calcium carbonate powder is reduced from 32.7 mL/100 g to 15.5 mL/100 g, and the sedimentation volume is reduced from 4.1 mL/g to 1.0 mL/g. Water-based composite modified ground calcium carbonate has smaller particle size and higher dispersibility, which improves the crystallization performance of composite materials. The activation performance of water-based composite modifier and the mechanical properties of its composites are better than those of stearic acid. With the increase of ground calcium carbonate powder filling, the mechanical properties of polypropylene/ground calcium carbonate composites first increase and then decrease, and the mechanical properties are the best when the filling amount is 30%, The bending strength and tensile strength of the composite reach 45.75 MPa and 32.58 MPa, respectively.

Keywords : water-based composite modifier ; ground calcium carbonate ; oil absorption value ; mechanical property ; microstructure

基金项目: 广西重点研发计划项目(桂科AB23026128), 广西科技基地和人才专项(桂科AD23026280)

通信作者: 万茂生, 副研究员, 博士, 主要研究方向为功能材料的设计、合成及应用

收稿日期: 2023-06-10

引用格式: 南晶敏, 画莉, 万沛涵, 等. 水性复合改性剂改性重质碳酸钙及其PP复合材料[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 135-140.

Nan Jingmin, Hua Li, Wan Peihan, et al. Waterborne composite surface modifier and its application in PP/ground calcium carbonate composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 135-140.

碳酸钙是地壳中最丰富的矿物之一,形成于石灰岩、白垩和大理石等地质来源中^[1-2],是工业必不可少的功能材料。碳酸钙具有污染少、无毒^[3-4]、成本低、资源丰富以及能与大多数材料融合^[5-6]等优点,引起了材料科学家的高度关注。碳酸钙是国内外用用量最大的填料^[7],被广泛应用于各种工业领域中,如橡胶、塑料、造纸、油墨、油漆、涂料、化妆品、牙膏、食品、药物、黏合剂、密封剂和营养补充剂等^[8-9],大幅度降低生产成本^[10]。社会对耐用性好、强度高和廉价的材料的需求迫切使复合材料已经成为科研工作者一个极具吸引力的研究领域^[11]。填料引入复合材料有助于提升有机和无机分子之间的相容性^[12-13],使成型过程收缩率降低、黏度得到控制、尺寸稳定性提高^[14-15]、表面更光滑平整^[16]。塑料中填充碳酸钙,能提高塑料制品的耐热性,改进塑料的散光性,起到遮光和消光作用^[17-18]。橡胶中添加碳酸钙,能延长硫化时间^[19],改善耐老化性能,提高拉伸强度^[20]、耐磨性和热稳定性^[21]。

碳酸钙粉体表面亲水疏油,直接与高分子基体复合时存在有机介质中难以均匀分散,导致复合材料的力学性能下降,从而影响其使用效果。为了获得良好的填充效果,必须对碳酸钙进行表面改性^[22-23],以提高其在复合材料中的分散性和相容性。碳酸钙改性剂种类繁多,主要有复合改性剂、超分散剂、偶联剂等,但环保、高效且成本低的改性剂较少,复合改性剂的开发不足^[24]。单一改性剂结构上存在局限性,多组分复合改性剂可以充分发挥各自结构优势,达到复合增效的优良效果。笔者采用聚乙二醇-300(PEG-300)、十二烷基硫酸钠(SDS)和硬脂酸钠,按照不同配比进行复合得到水性复合改性剂,并对重质碳酸钙进行干法表面改性处,而后将其填充聚丙烯(PP)制成PP/重质碳酸钙复合材料,测试了重质碳酸钙的吸油值、沉降体积,复合材料的力学性能、断面微观形貌和热力学性质,为水性复合改性剂及高性能复合材料的研究开发提供了理论及实践依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

重质碳酸钙粉体:600目(23 μm),广西贺州文勤粉体有限责任公司;

PEG-300、硬脂酸钠、SDS:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

液体石蜡:化学纯,广东光华科技股份有限公司;

硬脂酸(SA):分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

邻苯二甲酸二辛酯:分析纯,广东光华科技股份有限公司;

PP:T03,中国台湾塑料工业股份有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR-10A型,张家港市通沙塑料机械有限公司;

加压式密炼机:XM-160型,张家港市通沙塑料机械有限公司;

微型注塑机:SZS-20型,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

万能材料试验机:INSTRON-3367型,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7610型,日本JEOL公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20DSC型,美国TA公司。

1.3 重质碳酸钙粉体表面改性

将PEG-300、SDS和硬脂酸钠按照不同的质量比进行复配组合,对重质碳酸钙进行表面改性处理,具体配方列于表1。

表1 复合改性剂各组分分配比及改性重质碳酸钙粉体时的质量分数

样品名称	改性剂种类	质量比	改性剂质量分数/%
A	PEG0-300/SDS/硬脂酸钠	6:3:1	2.0
B	PEG-300/SDS/硬脂酸钠	6:2:2	2.0
C	PEG-300/SDS/硬脂酸钠	7:2:1	2.0
D	SA(硬脂酸)	-	2.0
E	-	-	0

称取重质碳酸钙500 g,复合改性剂10 g,量取纯水7 mL在80℃下水浴加热,制成水性复配改性剂溶液,待用。将重质碳酸钙粉体置于高速混合机中,加热至100~110℃,而后缓慢滴加上述改性剂水溶液,先高速改性5 min,停止搅拌,打开混合机上盖,水分挥发10 min,再高速改性20 min,物料温度全程控制在100~110℃,即可得到活化重质碳酸钙粉体A、B和C。用相同质量分数的SA于105℃下熔融,按照同样的方法表面改性重质碳酸钙粉体得到样品D,样品E为未改性的碳酸钙粉体原样,测试重质碳酸钙粉体的吸油值和沉降体积。

1.4 PP/重质碳酸钙复合材料的制备

将重质碳酸钙粉体A、B、C、D和E以总质量分

数的25%,30%,35%以及40%通过混合密炼填充到PP中,通过注塑制成长度为80 mm、宽度为10 mm、厚度为4 mm长条形复合材料样板和长度为40 mm、宽度为5 mm、厚度为2 mm哑铃形复合材料样板PP/A,PP/B,PP/C,PP/D和PP/E。

1.5 测试与表征

(1)力学性能测试。

拉伸强度按照GB/T 1040.3-2006测试,测试速率为10 mm/min;

弯曲强度按照GB/T 9341-2008测试,测试速率为10 mm/min,每组样品平行测试五次,取平均值。

(2)热力学性能测试。

将B质量分数为25%的PP/B复合材料于断口处取样,做DSC测试。以10 °C/min的速率从30 °C升温至210 °C,温度保持3 min,消除热历史,以20 °C/min冷却速率再降至30 °C,保持3 min,再次以10 °C/min的速率升温至210 °C,记录降温与二次升温的过程曲线。根据DSC升温 and 降温曲线,计算熔融焓(ΔH_m)、结晶焓(ΔH_c)按下式计算结晶度(X_c)。

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m}{(1 - \varphi) \Delta H_m^0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, ΔH_m 为复合材料熔融焓, ΔH_m^0 为PP完全结晶的熔融热焓,177.0 J/g, φ 为PP/碳酸钙中重质碳酸钙的质量分数。

(3)断面外观形貌测试。

对改性前后的重质碳酸钙粉体和复合材料断面进行喷金处理,用SEM观察粉体状态和复合材料断面外观形貌。

2 结果与讨论

2.1 重质碳酸钙粉体表面改性性能

(1)吸油值与沉降体积。

重质碳酸钙的吸油值和沉降体积列于表2。由表2可知,重质碳酸钙粉体经三组分复合改性剂处理后其吸油值、沉降体积均有显著下降。当三组分复合改性剂PEG-300/SDS/硬脂酸钠的质量比为6:2:2时,样品B的吸油值和沉降体积均最小,改性效果最优。这表明使用复合改性剂能充分发挥各自特性,改变了重质碳酸钙粉体的表面性质和极性,使颗粒间的摩擦力变小,润滑性更好,分散性更高,颗粒间空隙减少,沉降体积明显降低。结果表明,PEG300/SDS/硬脂酸钠的质量比为6:2:2时,表面改性效果最佳,吸油值由未改性的32.7 mL/100 g降至15.5 mL/100 g,沉降体积由未改性的4.1 mL/100

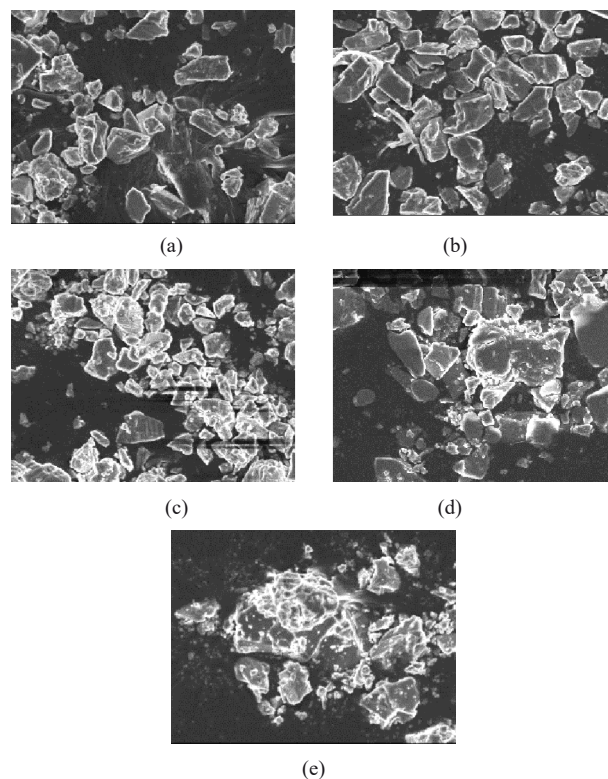
g降至1.0 mL/100 g,效果优于硬脂酸。

表2 重质碳酸钙的吸油值和沉降体积

样品名称	吸油值/(mL·100 g ⁻¹)	沉降体积/(mL·g ⁻¹)
A	16.6	1.2
B	15.5	1.0
C	16.7	1.2
D	16.4	1.1
E	32.7	4.1

(2)重质碳酸钙粉体改性前后SEM。

重质碳酸钙粉体改性前后的SEM如图1所示,由图1可知,未改性重质碳酸钙粉体(图1e)表面粗糙不平、棱角非常明显,且呈块状堆积,团聚现象非常严重;经硬脂酸表面处理后的碳酸钙粉体(图1d),表面比较光滑,无明显棱角,但粉体颗粒大小不一;而经三组分水性复合表面改性剂(质量配比为6:2:2)处理后的碳酸钙粉体(图1b)表面更光滑,分散性和流动性更高,颗粒大小更均匀。



a—粉体A;b—粉体B;c—粉体C;d—粉体D;e—粉体E

图1 改性前后重质碳酸钙的SEM图

2.2 复合材料的力学性能

将未改性和用不同配比的复合改性剂及硬脂酸改性后的重质碳酸钙粉体按质量比为1:3的填充量添加到PP中,制成复合材料,测试其拉伸强度和弯曲强度。

PP/重质碳酸钙复合材料的拉伸强度和弯曲强

度列于表3。由表3可知,三种复合改性剂表面处理复合材料的力学性能均优于未改性碳酸钙及硬脂酸改性复合材料,尤其是质量比为6:2:2的复合改性剂改性填充的PP/B复合材料的弯曲强度高达42.55 MPa,比硬脂酸改性PP/D复合材料的弯曲强度提高了2.57 MPa,比未改性重质碳酸钙PP/E复合材料提升了4.47 MPa。同样,质量比为6:2:2的复合改性剂制备的PP/B复合材料的拉伸强度高达29.73 MPa,比硬脂酸改性复合材料的拉伸强度提升了1.44 MPa,比未改性重质碳酸钙的复合材料提升了3.04 MPa。结果表明,复合改性剂重质碳酸钙改性PP复合材料的力学性能较优,原因是三组分复合改性剂能够充分发挥各自优势,显著提高了表面改性效果和活化度,改善了填充物与PP的融合性,使复合材料能够均匀受力,致使弯曲强度和拉伸强度明显提升。

表3 PP/重质碳酸钙的拉伸强度和弯曲强度

样品名称	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
PP/A	28.70	42.29
PP/B	29.73	42.55
PP/C	28.37	40.65
PP/D	28.29	39.98
PP/E	26.69	38.08

不同含量重质碳酸钙的PP/B复合材料的拉伸和弯曲强度列于表4。由表4可知,随着粉体B填充量的增加,PP/B复合材料的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小,说明B粉体的填充量存在一个阈值,过量的填充将导致复合材料力学性能的降低,当B粉体质量分数为30%时,复合材料的力学性能最佳。

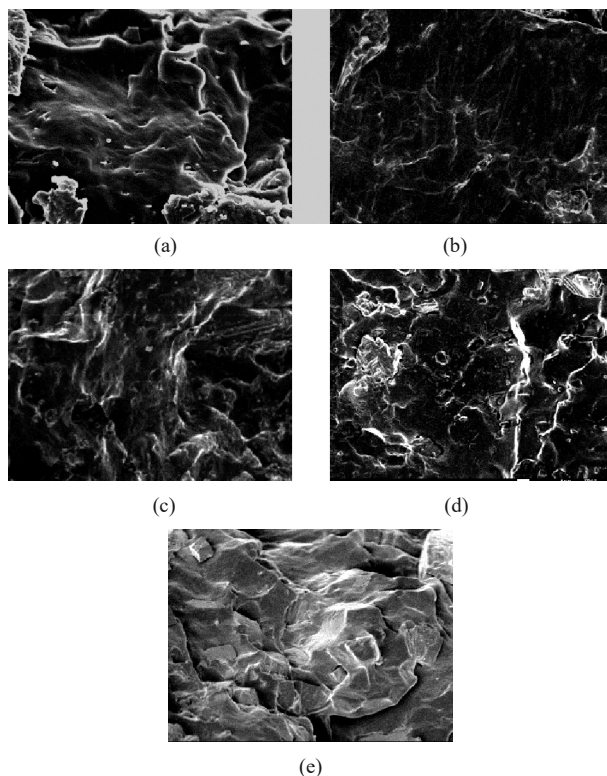
表4 不同含量重质碳酸钙的PP/B复合材料的拉伸强度和弯曲强度

重质碳酸钙质量分数/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa
25	29.73	42.55
30	32.58	45.75
35	30.53	43.43
40	28.13	40.65

2.3 复合材料断面SEM表征

PP/重质碳酸钙复合材料的断面SEM如图2所示。由图2e可见,PP/E断面非常粗糙、凹凸不平,表面有较大的团聚碳酸钙颗粒出现,这说明未改性重质碳酸钙与PP相容性较差,在复合材料加工过程中与PP解离。由图2d可见,PP/D断面也比较粗糙,有较小碳酸钙颗粒出现,可能是因为硬脂酸改性剂与填料结合牢固度较低,复合材料制备过程中与改性剂脱附。图2b的PP/B相对光滑平坦,没有观察到

附聚物,显示出均匀的裂纹,说明复合改性重质碳酸钙与PP有良好的相容性,提高了复合填料在PP中的分散性。

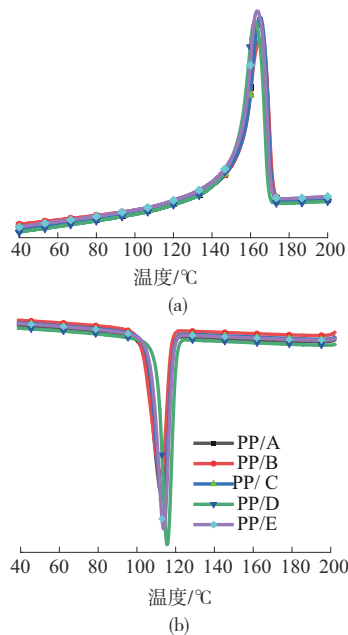


a—PP/A;b—PP/B;c—PP/C;d—PP/D;e—PP/E

图2 PP/重质碳酸钙的SEM图像

2.4 复合材料的热力学性能

PP/重质碳酸钙复合材料的DSC图如图3所示,



a—二次升温曲线;b—降温曲线

图3 PP/重质碳酸钙复合材料的DSC图

复合材料热力学数据列于表5。由图3、表5可知,与其它复合材料的热力学性能相比,PP/B复合材料的 ΔH_m 和 X_c 更高,由于重质碳酸钙在PP基质中起到异相成核剂的作用,而经改性剂B改性后,重质碳酸钙的分散性更好,与PP融合性更好,可以有效促进PP晶核的形成和结晶度的提高,主要原因是改性剂B是最佳复合改性剂,对重质碳酸钙粉体改性效果最优,颗粒的分散性和流动性更好,粒径也更小。活化重质碳酸钙在PP基质中容易成核,改善了PP的结晶性能。

表5 PP/重质碳酸钙复合材料的DSC数据

样品名称	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PP/A	112.9	165.2	67.2	56.3	42.4
PP/B	112.2	165.3	63.7	59.1	44.5
PP/C	113.6	164.9	66.5	56.6	42.6
PP/D	114.4	163.5	69.3	55.7	42.0
PP/E	115.9	162.3	66.0	52.0	39.2

注: T_c 是结晶温度; T_m 是熔融温度。

3 结论

采用PEG-300,SDS和硬脂酸钠按照质量比6:2:2复配制成水性复合改性剂,对重质碳酸钙粉体进行表面改性处理,填充到PP中制备成复合材料。实验结果如下:

(1)复合改性剂处理的重质碳酸钙粉体的吸油值由32.7 mL/100 g降至15.5 mL/100 g,沉降体积由4.1 mL/g降至1.0 mL/g,改性效果更优。

(2)复合改性剂改善了填料与PP的相容性,复合材料的力学性能有较大提升,弯曲强度最高可达45.75 MPa,拉伸强度达32.58 MPa,且结晶性能更优。

(3)复合改性剂提升了填料在PP中的分散性,复合材料断面裂纹均匀,无明显附着物,外观更光滑平坦。

参考文献

[1] Karimi M A, Ranjbar M. Hydrothermal synthesis and characterization of hydrothermal synthesis and characterization of CaCO_3 nano-structure[J]. Synth React Inorganic Met Nano-Metal Chem, 2016, 46:635–637.

[2] Biradar S, Ravichandran P, Gopikrishnan R, et al. Calcium carbonate nanoparticles: Synthesis, characterization and biocompatibility [J]. Nanosci Nanotech, 2011, 11:6 868–6 874.

[3] Roy K, Alam M N, Mandal S K, et al. Effect of sol-gel modified nano calcium carbonate (CaCO_3) on the cure, mechanical and thermal properties of acrylonitrile butadiene rubber (NBR) nano-composites[J]. Sol-Gel Sci Technol, 2015, 73:306–313.

[4] Mishra S, Shimpi G N, Patil D U. Effect of nano CaCO_3 on thermal properties of styrene butadiene rubber (SBR)[J]. Polym Res, 2007, 14:449–459.

[5] Zhang T, Zhao Y, Kang S, et al. Mechanical activation of zero-valent iron (ZVI) in the presence of CaCO_3 : Improved reactivity of ZVI for enhancing As(III) removal from water[J]. Clean Prod, 2021, 286. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.124926.

[6] Manarin E, Corsini F, Trano S, et al. Cardanol-derived epoxy resins as biobased gel polymer electrolytes for potassiumion conduction[J]. ACS Appl Polym Mater, 2022, 4:3 855–3 865.

[7] 胡盛,高雪,洪颖,等.咸丰重质碳酸钙的干法改性研究[J].矿产综合利用,2021(3):176–179,175.

Hu Sheng, Gao Xue, Hong Ying, et al. Study on dry modification of heavy calcium carbonate from Xianfeng[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):176–179, 175.

[8] Shimpi N, Mali A, Hansora D P, et al. Synthesis and surface modification of calcium carbonate nanoparticles using ultrasound cavitation technique[J]. Nanosci Nanoeng. 2015, 3:8–12.

[9] Casanova H, Higuera L P. Synthesis of calcium carbonate nanoparticles by reactive precipitation using a high pressure jet homogenizer[J]. Chem Eng, 2011, 175:569–578.

[10] 王晓茹,陈支泽.乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响[J].复合材料学报,2021,38(9):2 779–2 787.

Wang Xiaoru, Chen Zhize. Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of polylactic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2 779 – 2 787.

[11] Andrea S, Paolo B, Francesco M, et al. Andrea santoni, paolo bonfiglio, francesco mollica, patrizio fausti, francesco pompoli, valentina mazzanti, vibro-acoustic optimisation of wood plastic composite systems[J]. Construction and Building Materials, 2018, 174:730–740.

[12] Wondur E, Lule Z C, Kim J. Compatibilization of water-soluble polyurethane/poly (lactic acid) blends upon addition of surface-modified CaCO_3 [J]. Mater Chem Phys, 2021, 267. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.124624.

[13] Trano S, Corsini F, Pascuzzi G, et al. Lignin as polymer electrolyte precursor for stable and sustainable potassium batteries[J]. Chemsuschem, 2022, 15. DOI:10.1002/cssc.202200294.

[14] Kong S, Seo H, Shin H. Improvement in mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using an extremely small amount of alkyl chain-grafted hexagonal boron nitride nanosheets[J]. Polymer. 2019, 180. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121714.

[15] Wang D, Xuan L, Han G. Preparation and characterization of foamed wheat straw fiber/polypropylene composites based on modified nano- TiO_2 particles[J]. Compos Part A: Appl Sci Manuf. 2020, 128. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105674.

- [16] Rout A K, Satapathy A. Study on mechanical and tribo-performance of rice-husk filled glass-epoxy hybrid composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 41:131-141.
- [17] 张雨彤, 朱梦淇, 王彪, 等. 碳酸钙镁石家族非线性光学晶体研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(9):1 608-1 625.
- Zhang Yutong, Zhu Mengqi, Wang Biao, et al. Research progress of huntite family nonlinear optical crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, 51(9):1 608-1 625.
- [18] 张东洋. 改性纳米碳酸钙对PP的增韧研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2020.
- Zhang Dongyang. Study on toughening PP by modified nano- CaCO_3 [D]. Jilin: Jilin University, 2020.
- [19] 邓伟林, 黄文柯, 黄崇秋, 等. 聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸钠调控制备多孔碳酸钙[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(2):67-72.
- Deng Weilin, Huang Wenke, Huang Chongqiu, et al. Regulatory preparation of porous calcium carbonate by polyacrylic acid and polystyrene sulfonate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(2):67-72.
- [20] 王晓, 李昭勋, 张永超, 等. 基于FDM的碳酸钙改性ABS粒料的制备与性能[J]. *塑料工业*, 2023, 51(1):61-66.
- Wang Xiao, Li Zhaoxun, Zhang Yongchao, et al. Preparation and properties of calcium carbonate modified ABS pellets based on FDM[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(1):61-66.
- [21] 李博, 李娟, 周万维, 等. 碳酸钙对PBAT/PLA复合材料性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):136-140.
- Li Bo, Li Juan, Zhou Wanwei, et al. Effect of calcium carbonate on properties of PBAT/PLA composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):136-140.
- [22] Oladele I O, Ibrahim I O, Akinwekomi A D, et al. Effect of mercerization on the mechanical and thermal response of hybrid bagasse fiber/ CaCO_3 reinforced polypropylene composites[J]. *Polym Test*, 2019, 76:192-198.
- [23] Zhao H, Yu Y, Han C, et al. Improving the stereocomplexation and toughness of poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) blends via melt blending with ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer[J]. *Macromol Sci Part A*, 2021, 58:419-430.
- [24] 梁朝, 李春全, 孙志明, 等. 新型有机改性剂对重质碳酸钙的表面改性效果及机理[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(7):70-77.
- Liang Chao, Li Chunquan, Sun Zhiming, et al. Surface modification effect and mechanism of new organic modifiers on ground calcium carbonate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(7):70-77.