

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.002

埃洛石纳米管改性聚乳酸复合材料的制备与性能

皮荷杰^{1,2,3}, 周跃云^{1,2,3}, 郭韵恬^{1,2,3,4}, 苗家铭¹, 唐嘉辉¹, 孟聪^{1,2,3,4}

(1. 湖南工业大学城市与环境学院, 湖南株洲 412007; 2. 农牧业废弃物资源化利用湖南省重点实验室, 湖南株洲 412007; 3. 城镇水安全排放及资源化湖南省重点实验室, 湖南株洲 412007; 4. 生物质纤维功能材料湖南省重点实验室, 湖南株洲 412007)

摘要:以埃洛石纳米管(HNTs)为增强体,通过挤出预混的方式制备了HNTs质量分数为20%的PLA/HNTs复合材料母粒,再通过二次挤出制备了不同HNTs含量的PLA/HNTs纳米复合材料;利用万能拉力机、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、热重分析仪、差示扫描量热仪、转矩流变仪等对复合材料的力学性能、微观形貌、结晶性能、热性能以及流变性能进行了分析。结果表明:当HNTs的质量分数不超过7%时,纳米粒子在PLA基体中具有良好的分散效果;当HNTs的质量分数为7%时,缺口冲击强度达到最大值(5.7 kJ/m²),结晶度相比纯PLA提高了4.72%,热稳定性明显提高,失重5%,50%时的温度以及最大分解速率温度分别升高至337.3,364,370.7℃,复数黏度随HNTs的含量的增加逐渐减小。

关键词:聚乳酸;埃洛石纳米管;力学性能;流变性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0009-06

Preparation and Properties of Halloysite Nanotubes-reinforced Polylactic Acid Composites

Pi Hejie^{1,2,3}, Zhou Yueyun^{1,2,3}, Guo Yuntian^{1,2,3,4}, Miao Jiaming¹, Tang Jiahui¹, Meng Cong^{1,2,3,4}

(1. College of Urban and Environment Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Agricultural and Animal Husbandry Waste Resources, Zhuzhou 412007, China; 3. Hunan Key Laboratory of Water Safety Discharge in Urban and Its Resource Utilization, Zhuzhou 412007, China; 4. Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Taking halloysite nanotubes (HNTs) as the reinforcement, the PLA/HNTs composite masterbatch with 20% HNTs content was prepared by extrusion premixing. And the PLA/HNTs nanocomposites with different content of HNTs were prepared by secondary extrusion. Universal tension machine, scanning electron microscopy, transmission electron microscope, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimeter, torque rheometer and so on were used to study the mechanical properties, microscopic morphology, crystalline properties, thermal properties and rheological properties of PLA/HNTs nanocomposites. The nanoparticles exhibit a good dispersion effect in the PLA matrix with the content of HNTs below 7%. When the content of HNTs is 7 wt%, the impact performance of PLA/HNTs nanocomposites reaches the maximum value of 5.7 kJ/m²; compared with pure PLA, crystallinity of the PLA/HNTs nanocomposites is increased by 4.72%. And the temperature of $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ and T_{max} reaches 337.3℃, 364℃ and 370.7℃ respectively. The composite viscosity gradually decreases with the increase of HNTs content.

Keywords: poly (lactic acid); halloysite nanotubes; mechanical property; rheological property

石油基塑料的使用在方便人们生活的同时,也造成了严重的“白色污染”和石油资源浪费,不利于碳中和、碳达峰目标的实现,如何解决这一世界性难题受到了各界人士的重视^[1-3]。目前,石油基高分子材料发展所带来的能源压力及其废弃物造成的环境

污染问题日益严峻,可降解材料的开发为之提供了解决方案。同时,“中国制造 2025”倡导构建绿色化、高效化的材料制造体系,这对可降解材料功能化改性及制备工艺提出了更高的要求。聚乳酸(PLA)是一种以淀粉为主要原料,经生物发酵、化学聚合等

基金项目:湖南省自然科学基金项目(2020JJ6074)

收稿日期:2022-03-30

通信作者:孟聪,博士,讲师,主要研究方向为可降解材料的研究及应用

引用格式: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.

工艺制备成的生物基塑料。作为一种可完全生物降解的环保材料,PLA具有良好的加工性和生物相容性,最终可分解为二氧化碳和水,从而广泛应用于生物医学、商品包装、汽车等领域^[4-7]。然而,PLA固有的结晶度低、质脆和热稳定性较差的缺陷限制了其更大范围的推广和应用,利用无机纳米材料对其进行改性是较为有效和经济的方法^[8-9]。

埃洛石纳米管(HNTs)是一种来源丰富且长径比较大的硅酸盐材料,具有优异的理论刚度^[10]。将其添加至PLA基体中可起到异相成核剂的作用,提高材料的结晶度,进而显著优化材料的力学性能和热稳定性能^[11-12],学术界在此方面已取得了较多的研究成果^[13-15]。但较高的表面能及无机物属性也使得HNTs在PLA基体中极易团聚而分散不均,国内外学者通常从化学改性角度(如偶联剂改性^[16]、接枝改性^[17]、杂化改性^[18]等)来解决这一问题,而通过加工工艺等物理方法调控HNTs分散的研究报道相对较少。同时,经化学改性处理的HNTs在PLA基体中仍只能实现低添加量(HNTs质量分数低于2%)下的均匀分散^[19],对于高添加量下HNTs分散性的研究仍待突破。

前期人们对纳米材料的预混主要是通过高混机进行简单物理预混,物料在进入挤出机的过程中,会发生分层,影响预混效果。笔者在高混机预混的基础上,增加挤出预混,通过挤出机的强剪切作用,提高HNTs在PLA基体中的分散效果,制备具有不同HNTs含量的PLA/HNTs纳米复合材料,并对复合材料的结晶性能、力学性能、热性能和流变性能等进行分析,旨在通过工艺优化高添加量HNTs在基体中的分散性,充分发挥其本征优势,促进PLA的功能化研究及推广应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,挤出级,右旋PLA质量分数低于6.0%,美国Nature works公司;

HNTs:长度1~3 nm,默克Aldrich化学试剂公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SY-6217-AS型,螺杆直径35 mm,长径比40:1,产量35 kg/h,东莞市世研精密仪器有限公司;

高速混合机:GH-100Y型,张家港市佳诺机械有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,上海齐欣科学仪器有限公司;

注塑机:海天IA1600b-j型,宁波海天集团股份有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 250型,荷兰FEI公司;

透射电子显微镜(TEM):JEOL JEM-2100Plus型,日本电子株式会社;

万能试验机:5566型,美国Instron公司;

摆锤冲击试验机:PIT501B-Z型,深圳万测实验设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 204C型,德国Netzsch公司;

热失重分析仪(TG):TG209型,德国Netzsch公司;

转矩流变仪:HR10型,美国TA仪器沃特斯公司。

1.3 试样制备

(1)将PLA和HNTs放置于真空干燥箱中除去物料中的水分,干燥时间为24 h,烘干温度为60℃。

(2)将PLA和HNTs放入高速混合机中充分共混10 min,转速为3000 r/min,将充分混合后的物料加入到双螺杆挤出机(螺杆转速160 r/min)中,制备HNTs质量分数为20%的PLA/HNTs复合材料母粒,挤出机各段温度分别为140,150,180,200,200,190,180℃,挤出造粒,备用。

(3)将准备好的PLA和PLA/HNTs母粒加入高速混合机中充分共混5 min,转速为2000 r/min,将充分混合的物料加入至双螺杆挤出机(螺杆转速120 r/min)中挤出造粒,制备HNTs质量分数分别为0%,1%,3%,5%,7%,9%,11%的PLA/HNTs复合材料,备用。

(4)将挤出造粒后的复合材料在注塑机中注塑所需测试样条,注塑温度分别为180,195,195,190℃,注塑压力为40 MPa。

1.4 性能测试与表征

SEM形貌表征:将所测样品放置于液氮中30 min后进行掰断,对断面进行喷金处理后,观察断面的形貌。

TEM形貌表征:对1 mm厚的试样沿挤出方向进行冷冻切片,得到70 nm厚的薄片,并用约74 μm(200目)的喷碳铜网收集纳米复合材料薄片,观察纳米粒子在基体中的分散效果。

力学性能测试:依照 GB/T 1040.2-2006 对 PLA/HNTs 复合材料的拉伸性能进行测试,拉伸速率为 10 mm/min;依照 GB/T 1843-2008 对 PLA/HNTs 复合材料的缺口冲击强度进行测试,缺口类型为 B 型;冲击摆锤为 5.5 J 型。

结晶性能测试:采用 DSC 在氮气保护下对样品进行测试分析,样品用量约为 4 mg。测试程序为:先以 3℃/min 的升温速率从 30℃升温至 200℃,并恒温 5 min 以消除样品的热历史,再以 3℃/min 的降温速率从 200℃降温至 30℃,恒温保持 5 min,最后以 3℃/min 的升温速率从 30℃升温至 200℃进行第二次升温。

复合材料中 PLA 组分的结晶度根据公式 (1) 进行计算:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c^0 \times w_{PLA}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——PLA 结晶度;

ΔH ——试样熔融焓;

ΔH_c^0 ——PLA 完全结晶时的理论焓值,等于 93.6 J/g^[20];

w_{PLA} ——复合材料中 PLA 组分的质量分数。

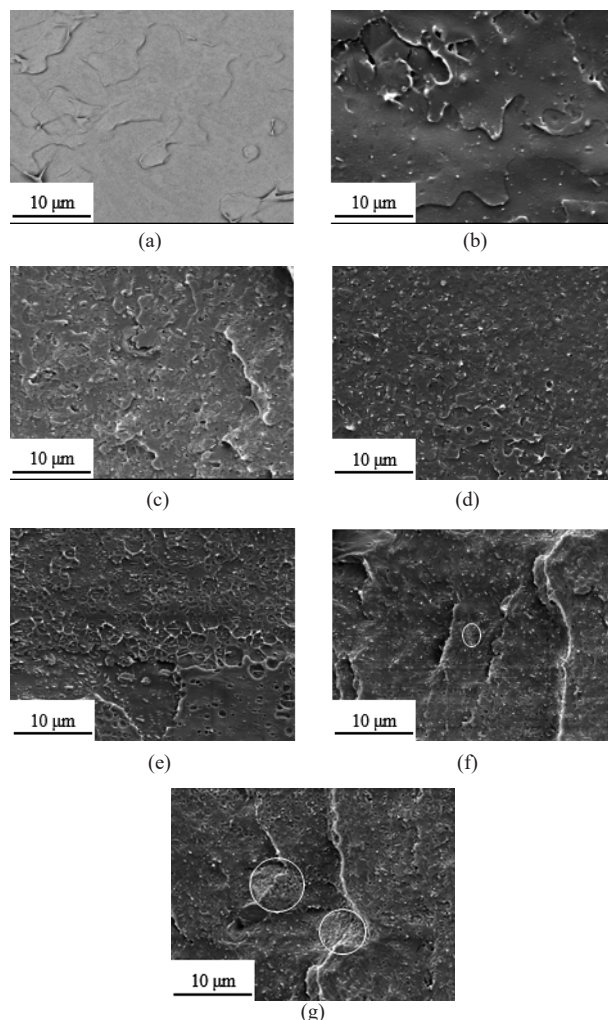
TG 分析测试:取一定质量样品放置于坩埚内,将制备好的坩埚放入样品室中,然后在氮气保护下对样品进行加热,氮气流速为 20 mL/min,加热温度范围为 30~600℃,升温速率为 3℃/min。

流变性能测试:采用动态振荡模式,圆片试样厚度为 1 mm,直径为 25 mm,测试温度为 200℃,扫描频率范围 0.01~100 rad/s,振幅为 5%。

2 结果与讨论

2.1 PLA/HNTs 复合材料脆断面的微观形貌分析

HNTs 在 PLA 基体中的分散情况会对 PLA/HNTs 复合材料的力学性能、结晶性能以及热稳定性等产生重要的影响。采用 SEM 观察不同 HNTs 添加量对复合材料微观形貌的影响,TEM 观察 HNTs 在 PLA 基体中的分散情况,结果分别如图 1、图 2 所示。由图 1a 可以清晰地看出,纯 PLA 试样发生脆性断裂,其表面平整且光滑。当 HNTs 含量较低时,HNTs 在 PLA 基体中得以均匀分散(图 2a~图 2c 所示),HNTs 单根纤维基本完整嵌入基体中,具有良好的分散效果;随着 HNTs 含量的增加,断面逐渐粗糙化,当 HNTs 质量分数低于 7% 时,复合材料的断面相对平整,这是因为低温条件下,HNTs 含量较低时,对外力的抵抗作用较弱,未改变 PLA 基



HNTs 质量分数: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%;

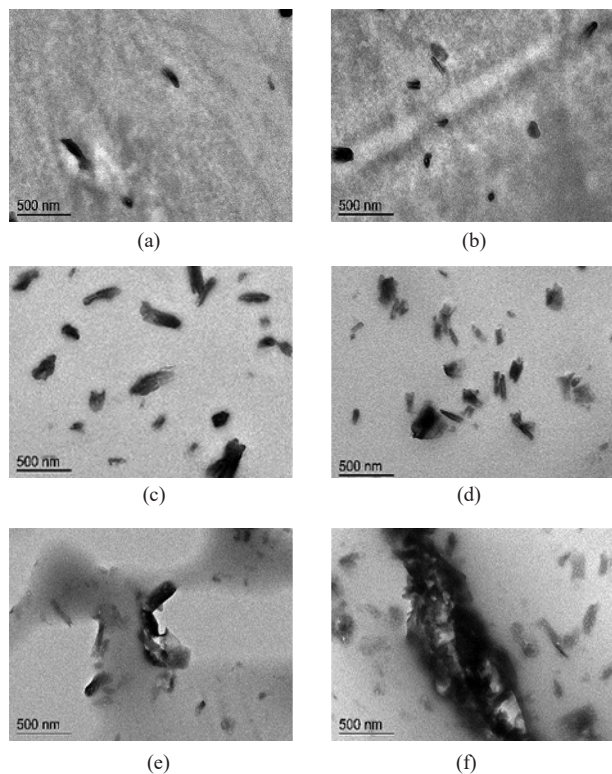
f—9%; g—11%

图 1 不同 HNTs 含量的 PLA/HNTs 复合材料的 SEM 照片

体的脆性特点,而当 HNTs 质量分数达到 7% (图 1e 所示) 时,材料的断面出现大量丝状物和层状结构,同时可观察到大量孔洞,这是因为随着 HNTs 含量的增加,形成纤维束,对外力的抵抗作用增强,从而使复合材料的界面变得粗糙。然而,作为一种纳米材料,HNTs 强烈的表面效应会导致其在高含量下不可避免地发生团聚。因此,当 HNTs 的质量分数超过 7% 时,从图 1f、图 1g 和图 2e、图 2f 可以清楚观察到,HNTs 在基体中发生明显团聚,且该团聚现象随 HNTs 含量增大而变得更为明显。

2.2 HNTs 含量对 PLA/HNTs 复合材料力学性能的影响

不同 HNTs 含量的 PLA/HNTs 复合材料的拉伸性能如图 3 所示。从图 3 可以明显地看出,随着 HNTs 含量的增加,PLA/HNTs 复合材料的拉伸



HNTs 质量分数: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%; e—9%; f—11%

图2 不同 HNTs 含量 PLA/HNTs 复合材料的透射电镜图

强度呈现先上升后下降的趋势。当 HNTs 的质量分数为 7% 时,复合材料的拉伸强度由纯 PLA 的 30.49 MPa 增加至 46.52 MPa,提高了 52.57%。当 HNTs 的质量分数超过 7% 时,材料的拉伸强度逐渐降低,当 HNTs 质量分数为 9% 和 11% 时复合材料的拉伸强度分别为 42.12 MPa 和 39.02 MPa。当 HNTs 含量较低时, HNTs 可以在 PLA 基体中均匀分散,当受到拉伸作用时, HNTs 可以起到传递应力的作用,从而提高了拉伸强度。而当 HNTs 含量超过 7% 时, HNTs 随着其含量的增加而逐渐发生团聚,团聚的 HNTs 与 PLA 基体之间的界面作用较弱,在拉伸过程中容易形成应力集中,导致材料破坏,降低其拉伸强度。

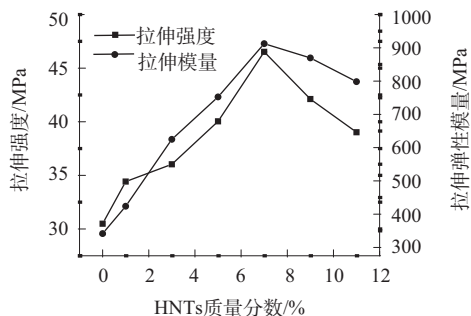


图3 不同 HNTs 含量 PLA/HNTs 复合材料的拉伸性能

PLA/HNTs 复合材料的拉伸模量随着 HNTs 含量的增加呈现先增大后减小的趋势,当 HNTs 的质量分数达到 7% 时,复合材料的拉伸弹性模量由纯 PLA 的 341.59 MPa 提高至 912.47 MPa。作为刚性材料,均匀分散的 HNTs 能够有效提高复合材料的刚性;当 HNTs 的质量分数超过 7% 时, HNTs 在基体中出现明显的团聚,导致 HNTs 对基体的增强作用减弱,从而使复合材料拉伸弹性模量下降。

HNTs 在 PLA 基体中的分散情况对复合材料的应力传递会产生重要的影响。不同 HNTs 含量的 PLA/HNTs 复合材料的冲击性能如图 4 所示。从图 4 可以明显看出,随着 HNTs 含量的增加, PLA/HNTs 复合材料的缺口冲击强度呈现明显的先上升后减小的趋势,当 HNTs 的质量分数为 7% 时,复合材料的缺口冲击强度由纯 PLA 的 2.1 kJ/m² 提高至 5.7 kJ/m²,提高了 171.4%,这主要是因为 HNTs 含量较低时,能够在 PLA 基体中均匀分散,受到外力冲击时,能够较好的吸收和传递能量,从而提高复合材料的缺口冲击强度。当 HNTs 的质量分数超过 7% 时,由于 HNTs 在基体中发生团聚, HNTs 对外力的抵消作用减弱,同时纳米粒子的聚集容易形成应力集中,破坏材料,导致复合材料冲击性能的恶化。

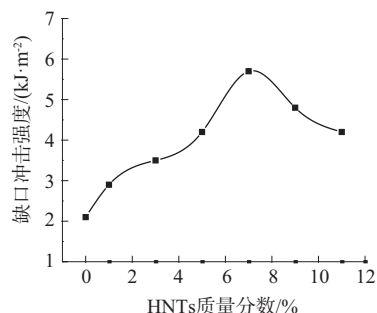
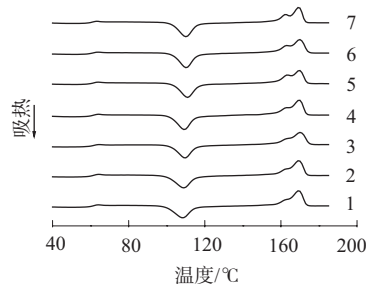


图4 不同 HNTs 含量 PLA/HNTs 复合材料的缺口冲击强度

2.3 HNTs 含量对 PLA/HNTs 复合材料结晶性能的影响

不同含量 HNTs 对 PLA 结晶过程与结晶度的影响如图 5 所示, DSC 数据见表 1。从图 5 可以看出, HNTs 的加入对复合材料的熔融与结晶过程产生了一定影响:随着 HNTs 含量增加,熔融峰的肩峰逐渐明显,结晶峰逐渐向高温偏移,其峰形未发生明显变化。从表 1 可见,随着 HNTs 含量的增加,试样的 X_c 呈现先增大后减小的趋势。当 HNTs 的质量分数为 5% 和 7% 时,结晶度与纯 PLA 试样相比分别增加了 5.21% 和 4.72%。HNTs 在 PLA 基体中充当成核

剂,为 PLA 的结晶提供了异相成核点,降低了成核所需的功,促进了 PLA 结晶的形成。然而,当 HNTs 质量分数为 9% 和 11% 时, PLA/HNTs 复合材料的结晶度分别下降为 32.58% 和 31.84%。随着 HNTs 含量的增加,团聚的 HNTs 会对 PLA 的结晶起到阻碍作用,使得材料结晶度明显下降。从表 1 可以看出, HNTs 对 PLA/HNTs 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融温度 (T_m) 影响较小,分别为 64℃ 和 170℃ 左右,这主要是由于 PLA 本身的结晶性能比较差, HNTs 的加入对 PLA 的结晶过程影响较小。



HNTs 质量分数: 1—0%; 2—1%; 3—3%; 4—5%;
5—7%; 6—9%; 7—11%

图 5 不同 HNTs 含量 PLA/HNTs 复合材料的 DSC 曲线

表 1 不同 HNTs 含量的 PLA/HNTs 复合材料 DSC 参数

HNTs 质量分数 / %	T_g / °C	T_m / °C	X_c / %
0	64.3	169.3	28.43
1	64.1	169.4	29.16
3	63.4	169.4	32.73
5	64.1	169.6	33.74
7	63.9	169.7	33.15
9	64.0	169.8	32.58
11	64.5	170.1	31.84

2. 4 HNTs 含量对 PLA/HNTs 复合材料热性能的影响

高分子共混加工过程中,纳米材料的添加一般会对复合材料的热稳定性产生一定的影响,这主要跟纳米材料的类型以及在基体中的分散情况有关。不同含量 HNTs 的 PLA/HNTs 复合材料的热降解数据见表 2。从表 2 中可以明显看出,当 HNTs 质量分数低于 7% 时, PLA/HNTs 复合材料失重 5% 的温度 ($T_{5\%}$)、失重 50% 的温度 ($T_{50\%}$) 和最大分解速率温度 (T_{max}) 随着 HNTs 含量的增加均有一定程度的提高;当 HNTs 质量分数达到 7% 时,纯 PLA 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, T_{max} 由 325.7, 354.8, 358.0℃ 分别升高至 337.3, 364, 370.7℃,这是由 HNTs 自身良好的导热性能赋予的。由 PLA/HNTs 复合材料微观形貌 (图 2) 可以清晰看到, HNTs 质量分数低于 7% 时, HNTs 可以在 PLA 基体中均匀分散, HNTs 可以有效改善材料的导热性能,使 PLA/HNTs 复合材料

表 2 不同含量 HNTs 的 PLA/HNTs 复合材料的热稳定性能

HNTs 质量分数 / %	$T_{5\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	T_{max} / °C
0	325.7	354.8	358
1	331.8	357.1	361.6
3	332.1	360.5	362.2
5	333.9	362.5	366.5
7	337.3	364	370.7
9	328.4	355	357.6
11	322.4	353.5	356.8

的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, T_{max} 逐步升高;当 HNTs 质量分数超过 7% 时, HNTs 在 PLA 基体发生明显的团聚,影响了复合材料的热传导性,导致 PLA/HNTs 复合材料的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, T_{max} 出现明显的下降。

2. 5 HNTs 含量对 PLA/HNTs 复合材料流变性能的影响

无机纳米粒子的添加,不仅对复合材料的力学性能、结晶性能和热性能等产生重要的影响,同时也会对复合材料的流变性能产生重要的影响。研究复合材料的流变性能,对高分子复合材料的应用具有重要的意义。不同含量 HNTs 对 PLA/HNTs 复合材料复数黏度的影响如图 6 所示。从图 6 可以清晰看出,剪切速率对纯 PLA 的复数黏度的影响不大,这主要是因为 PLA 的分子链具有比较强的刚性,在剪切过程中对分子的取向会产生一定的阻碍作用,使得 PLA 分子不容易发生取向; HNTs 的添加明显地增加了 PLA/HNTs 复合材料在低剪切速率下的复数黏度,并且随着 HNTs 含量的增加,低剪切速率下复合材料的复数黏度逐步降低,这主要是因为具有比较大长径比的 HNTs 纤维本身具备比较强的刚性,添加到 PLA 基体中可以有效提高复合材料的刚性,从而使得材料的流动性下降,同时亲水性的 HNTs 很难被憎水性的 PLA 浸润,这也大大增加了 PLA 分子流动过程中的摩擦力,因此 HNTs 的添加增加了复合材料的复数黏度;当 HNTs 的质量分数低于 5% 时, PLA/HNTs 复合材料的复数黏度增加明显,主要是因为 PLA 与 HNTs 之间形成的氢键的作用。

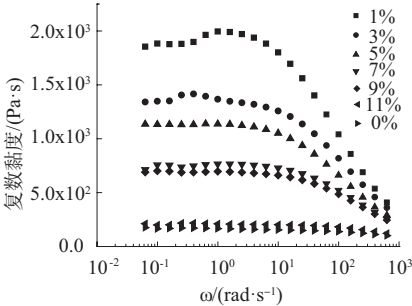


图 6 不同 HNTs 含量 PLA/HNTs 复合材料的复数粘度

当 HNTs 的含量不断增加时,纳米粒子对 PLA 分子链的运动主要起隔离作用,分子间的相互作用力比较弱,这主要是 HNTs 表面的硅羟基活性比较低,而 PLA 分子链上的活性基团较少,两者之间无法形成化学键,两者的结合只能是分子间的相互作用力,即 PLA 与 HNTs 之间的界面作用力较弱^[21],导致复合材料复数黏度的下降。

3 结论

采用挤出预混的方式,通过挤出机的剪切作用,制备了高 HNTs 含量的 PLA/HNTs 纳米复合材料,探究了材料的力学性能、结晶度和耐热性能,得到以下结论:

(1) HNTs 在 PLA 基中分散良好,具备良好的应力传递作用,大大提高了 PLA/HNTs 纳米复合材料的拉伸性能,当 HNTs 质量分数为 7% 时,复合材料的拉伸强度与纯 PLA 相比提高了 52.57%,复合材料的缺口冲击强度由 2.1 kJ/m² 提高至 5.7 kJ/m²,提高了 171.4%。

(2) HNTs 可以起到异相成核的作用,当 HNTs 质量分数为 5% 时,复合材料的结晶度提高到 33.74%。

(3) HNTs 在 PLA 基体中良好的分散,可以起到传热的作用,提高复合材料的热性能,当 HNTs 质量分数达到 7% 时,纯 PLA 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$, $T_{\max}$ 由 325.7, 354.8, 358℃ 分别升高至 337.3, 364, 370.7℃。

(4) PLA 与 HNTs 之间形成的氢键,可以提高复合材料的复数黏度,降低材料的流动性。

参考文献

- [1] 叶青, 瞿金平院士团队: 创新地膜技术终结白色污染 [J]. 广东科技, 2021, 30(9):19-20.
Ye Qing. Team academician Qu Jinping: Innovative plastic film technology is used to end white pollution [J]. Guangdong Technology, 2021, 30(9):19-20.
- [2] Gu Xiaobo, Cai Huajie, Fang Heng, et al. Soil hydro-thermal characteristics, maize yield and water use efficiency as affected by different biodegradable film mulching patterns in a rain-fed semi-arid area of China[J]. Agricultural Water Management, 2021, 245(3):9-16.
- [3] 郑佳. “中国制造 2025”或引爆新材料产业革命 [J]. 新材料产业, 2015(7):14-16.
Zheng Jia. "China Manufacturing 2025" may trigger a new materials industry revolution[J]. Advanced Materials Industry, 2015(7):14-16.
- [4] 朱惠光, 计剑, 高长有, 等. 聚乳酸组织工程支架材料 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4):488-492.
Zhu Huiguang, Ji Jian, Gao Changyou, et al. Polylactic acid tissue engineering scaffold material[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(4):488-492.
- [5] 刘文龙, 晏宸然, 危梦, 等. 不同聚乳酸膜的抗菌性比较 [J]. 现代食品科技, 2020, 36(3):175-179.
Liu Wenlong, Yan Chenran, Wei Meng, et al. Comparison of antibacterial properties of different polylactic acid composite films[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(3):175-179.
- [6] 马芳武, 韩露, 周阳, 等. 采用聚乳酸复合材料的汽车零部件材料优化设计 [J]. 吉林大学学报: 工学版, 2019, 49(5):1385-1391.
Ma Fangwu, Han Lu, Zhou Yang, et al. Multi material optimal design of vehicle product using polylactic acid composites[J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology, 2019, 49(5):1385-1391.
- [7] 刘文龙, 雷英杰, 晏宸然, 等. 抗菌性聚乳酸复合膜在食品包装上的研究进展 [J]. 包装工程, 2020, 41(7):113-119.
Liu Wenlong, Lei Yingjie, Yan Chenran, et al. Research progress of antibacterial polylactic acid composite film in food packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(7):113-119.
- [8] Turan D, Sirin H, Ozkoc G. Effects of POSS particles on the mechanical, thermal, and morphological properties of PLA and Plasticized PLA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(2):1067-1075.
- [9] Wang Huishan, Qiu Zhaobin. Crystallization behaviors of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites from the amorphous state[J]. Thermochimica Acta, 2011, 526(1):229-236.
- [10] Rangika T D S, Mohammad S, Kheng L G, et al. Influence of the processing methods on the properties of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2016, 37(3):861-869.
- [11] Wan A F W A, Abdul A L, Seng O B. A water-repellent PVDF-HNT membrane for high and low concentrations of oxytetracycline treatment via DCMD: An experimental investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129644.
- [12] Liu Mingxian, Zhang Yun, Wu Chongchao, et al. Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: structure, mechanical properties and biocompatibility[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 51(4):566-575.
- [13] Nazratul P R, Siti H O, Roseliza K B, et al. Characterization of polylactic acid /halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23. DOI:10.1016/j.fpsl.2019.100450.
- [14] Kaygusuz I, Kaynak C. Influences of halloysite nanotubes on crystallization behavior of polylactide[J]. Plastics Rubber and Composites, 2015, 44(2):41-49.
- [15] 张显勇, 王忠, 贾仕奎, 等. 埃洛石纳米管/PLA 复合材料的断口形貌、结晶行为及力学性能研究 [J]. 塑料工业, 2018, 46(12):51-55, 17.

- & Engineering Chemistry, 2016(33):150–155.
- [25] Liu W, Chen W J, Dong H X, et al. Covalent synthesis of 3-chloropropyltrimethoxysilane onto para-aramid nanofibers for PUR-T composites: flame retardancy, toxicity reduction, and mechanical property[J]. 2022, 31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103355>.
- [26] Cong K, He J Y, Yang R J, et al. Using twin screw extrusion reaction (TSER) to produce thermoplastic polyurethane (PUR-T): Tunable, stoichiometric and eco-friendly[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 31. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5360>.
- [27] Shi Y Q, Fu L B, Chen X L, et al. Hypophosphite-graphitic carbon nitride hybrids: preparation and flame-retardant application in thermoplastic polyurethane[J]. Nanomaterials, 2017, 7(9):259–272.
- [28] 李宁, 董火成, 朱小树, 等. 球形氧化铝填充聚氨酯制备导热塑料[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(6):78–81.
- Li N, Dong H C, Zhu X S, et al. Thermal conducting plastics prepared with spherical alumina filled polyurethane[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2016, 14(6):78–81.
- [29] Cao Q, Cao Q G, Qiu X X, et al. Effects of expanded graphite, aluminum hydroxide, and kaolin on flame retardancy and smoke suppression of polyurethane composites[J]. International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 2021, 36(1):3–12.
- (上接第14页)
- [16] Terzopoulou Z, Papageorgiou D G, Papageorgiou G Z, et al. Effect of surface functionalization of halloysite nanotubes on synthesis and thermal properties of poly(ϵ -caprolactone)[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(9):6 519–6 541.
- [17] Luo Binghong, Hsu Chung, Li Jianhua, et al. Nano-composite of poly(L-lactide) and halloysite nanotubes surface-grafted with L-lactide oligomer under microwave irradiation[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(4):649–658.
- [18] 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 / polylactic acid composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(5):136–142.
- [30] 边峰, 余彩莉, 陈勇, 等. 丙烯酸改性松香基 TDI 型聚氨酯的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1):25–30.
- Bian F, Yu C L, Chen Y, et al. Preparation and characterization of acrylic modified rosin based TDI polyurethane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019, 35(1):25–30.
- [31] 王嫻嫻. 有机硅改性丙烯酸聚氨酯涂料的制备[J]. 上海涂料, 2017, 55(50):9–12.
- Wang X X. Preparation of organosilicon modified acrylic-polyurethane coatings[J]. Shanghai Coatings, 2017, 55(50):9–12.
- [32] 陈海斌, 陈瑞, 刘美琪, 等. 基于外力诱导取向的高导热聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4):1 486–1 497.
- Chen H B, Chen R, Liu M Q, et al. Research progress of force-induced oriented highly thermally conductive polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4):1486–1497.
- [33] 吴晨光, 李蓓, 等. 石墨烯取向对石墨烯-硝酸盐复合材料传热性能影响的分子动力学模拟[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5):2 468–2 476.
- Wu C G, Li B, et al. Effect of graphene orientation on heat transfer properties of graphene/nitrates composites by molecular dynamics simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5):2468–2476.
- Engineering, 2019, 35(5):136–142.
- [19] 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 nanotubes nanocomposites [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12):21–26.
- [20] Lim L T, Aursa R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid)[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8):820–852.
- [21] 赵西坡, 刘畅, 徐敏, 等. 无机成核剂改善聚乳酸结晶性能的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(7):1 158–1 164.
- Zhao Xipo, Liu Chang, Xu Min, et al. Improving the crystallization of poly(lactic acid)(PLA) by adding inorganic nucleating agents: a review of the variety[J]. Materials Review, 2018, 32(7):1 158–1164.