

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.004

PLA/硫酸钙晶须复合材料制备及其性能

高金玲¹,李媛¹,储则中³,吴丽旋²,马航飞²,成裕强²,陈金伟²

(1. 武汉华夏理工学院智能制造学院,武汉 430223; 2. 广东轻工职业技术学院轻化工技术学院,广州 510300;

3. 广东省石油化工职业技术学校,广东佛山 528225)

摘要:采用常压酸化法从废弃磷石膏中制备出硫酸钙晶须(CSW),利用硅烷偶联剂有机改性CSW(m-CSW),改善其表面的亲水疏油特性。通过熔融共混法制备了不同m-CSW含量的PLA/m-CSW复合材料,研究了m-CSW含量对PLA/m-CSW复合材料微观结构、热性能、动态力学性能以及静态力学性能的影响。结果表明,当m-CSW质量分数为5%时,m-CSW在聚合物基体中分散较好,与基体之间的粘结性较强。m-CSW能够有效促进PLA的结晶能力,提高PLA/m-CSW复合材料的熔点和结晶度。热分解温度随着m-CSW含量的增加而升高,当m-CSW质量分数为15%时,达到最大值350.8℃。维卡软化温度随着m-CSW含量的增加而单调升高,最高达到59.0℃。m-CSW能够提高PLA/m-CSW复合材料的刚性,同时提高复合材料的玻璃化转变温度。拉伸强度和缺口冲击强度都随着m-CSW含量的增加出现先增加后降低的变化趋势,当m-CSW质量分数为5%时,拉伸强度和缺口冲击强度分别达到71.0 MPa和3.31 kJ/m²。

关键词:聚乳酸;硫酸钙晶须;硅烷偶联剂;微观结构;性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0017-07

Preparation and Properties of PLA/Phosphogypsum Whisker Composites

Gao Jinling¹, Li Yuan¹, Chu Zezhong³, Wu Lixuan², Ma Hangfei², Cheng Yuqiang², Chen Jinwei²

(1. Technology School of Intelligent Manufacturing of Wuhan Huaxia University, Wuhan 430223, China;

2. School of Light Chemical Technology of Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China;

3. Guangdong Petrochemical Vocational and Technical School, Foshan 528225, China)

Abstract: Calcium sulfate whisker (CSW) were prepared from waste phosphogypsum by atmospheric acidification method, and the surface of CSW was organically modified (m-CSW) by silane coupling agent KH550 to improve the hydrophilic and lipophobic properties. PLA/m-CSW composites with different m-CSW contents were prepared by the melt blending method, and the effect of m-CSW content on the microstructure, thermal properties, dynamic mechanical properties and mechanical properties of PLA/m-CSW composites were investigated. The results show that, m-CSW is better dispersed in the polymer matrix and has stronger adhesion with the matrix when the m-CSW content is 5%. m-CSW can effectively promote the crystallization ability of PLA and improve the melting point and crystallinity of PLA/m-CSW composites. The thermal decomposition temperature increases with the increase of m-CSW content. When the m-CSW content is 15%, the thermal decomposition temperature reaches the peak of 350.8℃, meanwhile, the Vicat softening temperature increases monotonically with increasing m-CSW content, reaching a maximum of 59.0℃. m-CSW can improve the stiffness and glass transition temperature of PLA/m-CSW composites. Both tensile strength and notch impact strength show a trend of increasing first and then decreasing with the increase of CSW addition, when the m-CSW content is 5%, the tensile strength and notch impact strength reach 71.0 MPa and 3.31 kJ/m², respectively.

Keywords: polylactic acid; calcium sulfate whisker; silane coupling agent; microstructure; property

基金项目: 2019年福建工程学院重点科研创新平台开放基金项目(KF-C19004), 2019年度广东省普通高校特色创新类项目(2019GKTSCX014), 2021年度广州市基础研究计划基础与应用基础研究项目(2021-55), 2020年广东轻工职业技术学院2020年度大学生科研项目(2020-12, 2020-18)

通信作者: 陈金伟, 博士, 研究员, 主要从事高分子材料结构与性能方面的教科研工作

收稿日期: 2021-07-13

引用格式: 高金玲, 李媛, 储则中, 等. PLA/硫酸钙晶须复合材料制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 17-23.

Gao Jinling, Li Yuan, Chu Zezhong, et al. Preparation and properties of PLA/phosphogypsum whisker composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 17-23.

磷石膏是磷酸生产过程中产生的固体废弃物,大量堆积的磷石膏对周围生态环境造成严重的污染^[1]。磷石膏的资源化利用主要集中在建材领域,但由于产品附加值低、能耗大,其综合利用率不超过30%,如何高效、高值化综合利用磷石膏是亟待解决的问题^[2-3]。利用磷石膏制备硫酸钙晶须(CSW)是高附加值利用的有效途径之一^[4]。CSW作为一种纤维状无机粉体材料,外形规整,内部结构完善,具有耐高温、耐化学腐蚀、耐磨损、阻燃等特性,可用于耐摩擦材料、造纸材料、吸附材料等^[5-6]。同时CSW还兼具纤维增强的优点,可用于增强塑料。研究表明,CSW在提高聚合物材料的力学性能、热稳定性和摩擦磨损性能方面效果显著^[7-9]。

聚乳酸(PLA)是一种以可再生资源为原料具有可完全生物降解性的脂肪族聚酯,减少了对环境的污染和对石油的依赖。PLA被广泛地应用于包装、纺织、医疗等领域。然而,PLA具有固有的脆性、较差的延展性以及不高的耐热性限制了其应用范围。目前,通过在PLA基体中添加增强填料来改善其性能是一种既经济又便利的方法。例如,纤维、碳酸钙、蒙脱土、埃洛石等^[10-13]。利用磷石膏制备CSW进而增强增韧改性PLA的研究还鲜见报道。笔者首先通过常压酸化法从废弃磷石膏中制备CSW,然后再利用硅烷偶联剂(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)对其表面进行有机改性,通过熔融共混制备了不同CSW含量的PLA/CSW复合材料,系统地研究了CSW在PLA基体中的分散状况,以及CSW含量对复合材料的耐热性、力学性能的影响,以期磷石膏的高附加值利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 重均分子量为 2.1×10^5 g/mol, 熔体流动速率为2.57 g/10 min(210℃, 2.16 kg), 密度为1.251 g/cm³, 美国Nature Works LLC公司;

磷石膏: 湖北远固新型建材科技股份有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH550, 南京创世化工助剂有限公司;

硫酸铵、无水硫酸钠、无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

真空干燥箱: DZF-6050型, 上海齐欣科学仪器有限公司;

转矩流变仪: RM-200C型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

平板硫化机: KS100HR型, 东莞市科盛实业有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8010型, 日本日立公司;

X射线衍射(XRD)仪: Empyrean锐影型, 荷兰帕纳科公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: FTIR-8400S型, 日本岛津公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Diamond 8000型, 美国Perkin Elmer公司;

维卡软化温度(VST)测定仪: HDT/V-3216型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热失重(TG)分析仪: SDT Q600型, 美国TA公司;

动态热机械分析(DMA)仪: TA Q800型, 美国TA公司;

万能拉力试验机: GDXA 40/150型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机: GT-7045-MDL型, 高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.3 样品制备

(1) CSW制备与改性。

称取一定质量的磷石膏, 经过水洗、干燥之后溶于浓度为4.5 mol/L的盐酸溶液中, 固液比为0.15 g/mL, 用机械搅拌器搅拌并升温至90℃进行溶解, 反应时间为1.5 h, 酸洗结束后将滤液静置, 待晶须完全析出时, 抽滤、洗涤、干燥得到CSW。

称取40 g自制的CSW, 将其分散于无水乙醇溶液中。将10 mL KH550溶于100 mL乙醇溶液中, 醇水比为4:1, 水解20 min后缓慢滴加至CSW、乙醇混合物, 在80℃、400 r/min的条件下反应30 min, 然后抽滤、干燥得到有机改性后的CSW, 标记为m-CSW。

(2) PLA/m-CSW复合材料制备。

共混前, 将PLA和m-CSW置于60℃真空干燥箱中干燥12 h, 以去除原料中的水分。按照m-CSW质量分数分别为5%, 10%, 15%, 20%的配比, 利用转矩流变仪在180℃, 60 r/min的条件下将其与PLA混炼10 min, 熔融共混后得到的PLA/m-CSW复合材料分别标记为PLA/CSW-5, PLA/CSW-10, PLA/CSW-15, PLA/CSW-20。为了

对比,纯 PLA 采用相同的熔融加工过程,并标记为 PLA/CSW-0。利用平板硫化机将得到的 PLA/m-CSW 复合材料在 200℃、10 MPa 的条件下模压成 2 mm 和 4 mm 厚的板材,用于力学性能测试。

1.4 测试与表征

XRD 表征: 利用 XRD 仪对 CSW 产物进行物相分析,采用 Cu 靶, K_{α} 辐射, $\lambda=0.1542$ nm, 测试范围 2θ 为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$, 扫描速率为 $2^{\circ}/\text{min}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA。

FTIR 表征: 分别取 2 mg 左右的未改性 CSW 和 m-CSW 与 KBr 粉末研磨混合、压片。利用 FTIR 仪表征 CSW 有机改性前后表面性质的变化, 扫描范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 32。

SEM 表征: 将 PLA/m-CSW 复合材料样条置于液氮中浸泡 2 h, 然后冷冻脆断, 在其断面上喷金, 利用 SEM 观察断面形貌, 加速电压 7 kV, 放大倍率 5000 倍。

DSC 测试: 取 3~5 mg 纯 PLA 及 PLA/m-CSW 复合材料, 密封铝坩埚中, 然后置于 DSC 仪中测试样品的热流曲线。样品首先以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 180°C , 恒温 3 min 以消除样品的热历史。以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从 180°C 降至 20°C , 恒温 3 min 后再次以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C , 测试过程中通入氮气保护气氛。利用第二次扫描的热流曲线分析样品的结晶性能, 样品的结晶度按公式 (1) 计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0 \cdot W_t} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——熔融焓;

ΔH_c ——冷结晶焓;

ΔH_m^0 ——完全时结晶焓为 $93.6\text{ J/g}^{[14]}$;

W_t ——PLA 的质量分数。

TG 分析测试: 分别取 5~10 mg 纯 PLA 以及 PLA/m-CSW 复合材料置于陶瓷坩埚中, 通入 $100\text{ mL}/\text{min}$ 的 N_2 保护气体, 温度范围室温~ 600°C , 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

DMA 测试: 将 PLA/m-CSW 复合材料板材裁剪为 $25\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 采用单悬臂夹具, 振幅 $15\text{ }\mu\text{m}$, 频率 1 Hz , 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为室温~ 170°C 。

VST 测试: 将 PLA/m-CSW 复合材料板材裁剪为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, 施加 10 N 的载荷从室温以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 记录针头插入深

度为 1 mm 时的温度。

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试, 用纯 PLA 以及 PLA/m-CSW 复合材料 2 mm 和 4 mm 的板材, 拉伸速率 $2\text{ mm}/\text{min}$, 每组样条至少测试 5 个数据, 结果取其平均值。

缺口冲击强度按照 GB/T 1043-2008 测试, 每组样条至少测试 5 个数据, 结果取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 CSW 物相和有机改性前后 FTIR 分析

由磷石膏制备 CSW 的 XRD 曲线如图 1 所示。CSW 存在 3 个强衍射峰分别位于 14.7° , 25.6° 和 29.8° , 分别属于 (100), (110), (111) 晶面, 表明实验中制备的晶须为高纯度的半水 CSW^[15]。

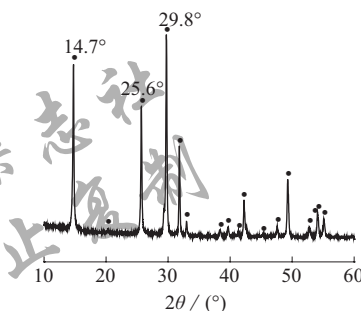


图1 CSW 的 XRD 曲线

CSW 的微观形貌如图 2 所示, CSW 呈现柱状晶须, 表面光滑, 没有明显的裂缝等缺陷。

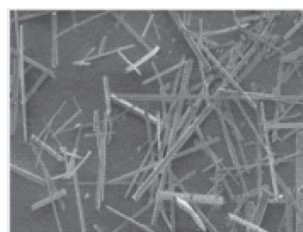


图2 有机改性 CSW 的 SEM 照片

CSW 的直径在 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 长度在 $20\sim 240\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 平均长径比为 25。CSW 表面含有羟基, 可与偶联剂发生偶联反应。CSW 有机改性前后的 FTIR 谱图如图 3 所示。在未改性 CSW 的 FTIR 谱图中, $3613, 3546\text{ cm}^{-1}$ 对应 O—H 的非对称伸缩振动峰, 1625 cm^{-1} 对应 O—H 的对称弯曲振动峰, 1138 cm^{-1} 对应 $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ 伸缩振动峰, 1006 cm^{-1} 对应 SO_4^{2-} 伸缩振动峰 [$\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$], 600 cm^{-1} 和 661 cm^{-1} 对应 $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$ 伸缩振动峰。经过偶联剂有机改性之后, 在 2942 cm^{-1} 和 2876 cm^{-1} 出现 —CH₂— 的非对称和对称伸缩振动, 更重要的是, 在 1459 cm^{-1} 出现 N—H 键的弯曲变形振动峰, 表明 KH-550 偶联剂成功接枝到 CSW

表面,改变了 CSW 表面的亲水疏油特性。

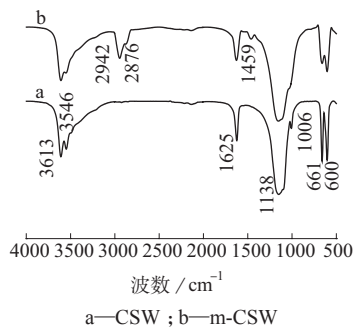


图3 CSW 改性前后的 FTIR 谱图

2.2 PLA/m-CSW 复合材料微观结构

图4是不同CSW添加量的PLA/m-CSW复合材料的微观形貌SEM照片。由图2可以看出,在复合材料断面出现了孔洞或CSW被拔出的断面形貌。经过有机改性之后,改变了CSW表面的亲水疏油特性,增加了与聚合物基体之间的亲和力。当m-CSW质量分数为5%时,m-CSW在聚合物基体中分散较好,与基体之间的结合较强,没有出现裸露在断层外的晶须,但随着m-CSW含量的增加,开始出现团聚现象,降低了与基体之间的结合力,晶须被拔出并开始出现在断层上,当m-CSW质量分数达到20%时,团聚现象很明显,这将对力学性能产生不利的影响。

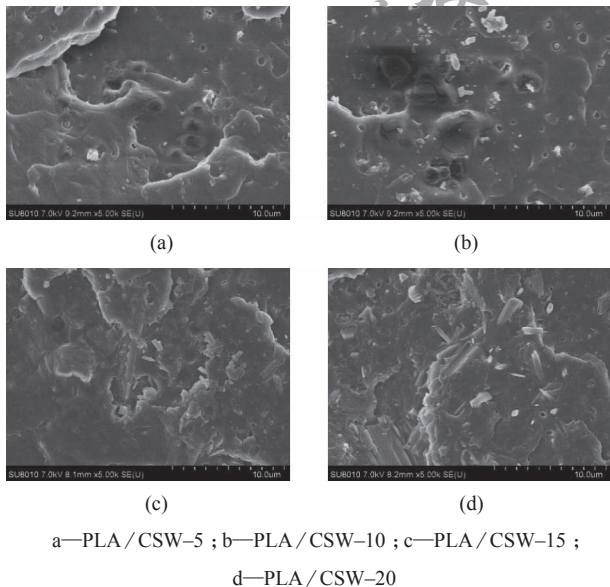


图4 PLA/m-CSW 复合材料的微观结构

2.3 PLA/m-CSW 复合材料热性能

图5是PLA/m-CSW复合材料的DSC曲线。从热流曲线中获取的热性能参数列于表1。从曲线中可以看出,添加m-CSW后,PLA/m-CSW复合材料的玻璃化转变温度(T_g)和冷结晶温度(T_c)和

熔融温度(T_m)都向高温方向偏移。CSW经过有机改性之后增加了与PLA基体之间的亲和力,能够限制分子链的运动,提高了 T_g 。随着m-CSW含量增多,m-CSW由于团聚而降低了这种限制作用,但 T_g 仍然高于纯PLA。同时,分散较好的m-CSW能够起到结晶异相成核位点的作用,能够提高结晶度(X_c)和 T_m 。当m-CSW质量分数为10%时,PLA/m-CSW复合材料结晶度达到18.7%, T_m 达到169.2℃,相较于纯PLA结晶度提高了14.4%, T_m 提高了3.6℃。当m-CSW质量分数超过10%时,在PLA基体中出现了明显的团聚体,实际充当晶核的m-CSW数量有所减少。因此,当m-CSW较高时,PLA/m-CSW复合材料的结晶度反而有所降低。

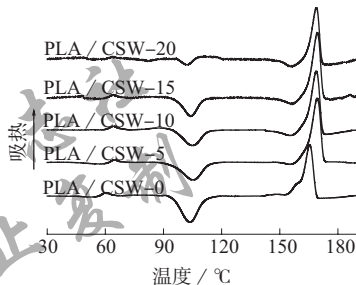


图5 PLA/m-CSW 复合材料的DSC曲线

表1 PLA/m-CSW 复合材料的热性能参数

样品编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
PLA/CSW-0	60.2	103.7	165.6	4.3
PLA/CSW-5	64.5	105.2	169.3	11.9
PLA/CSW-10	64.3	105.7	169.2	18.7
PLA/CSW-15	64.6	104.4	169.2	16.0
PLA/CSW-20	64.8	102.8	168.8	13.1

2.4 PLA/m-CSW 复合材料热稳定性

CSW具有优异的耐热性能,添加到聚合物中能够提高复合材料的热分解温度。图6是不同组分PLA/m-CSW复合材料的TG曲线以及微商热重曲线(DTG曲线)。由曲线得到的热分解参数列于表2中,其中 $T_{5\%}$ 代表质量损失率达到5%时的温度,被广泛用作分解起始温度, T_p 代表最大分解速率时的温度,其值等于DTG曲线的峰值温度。与纯PLA相比,PLA/m-CSW复合材料的起始分解温度得到大幅度提高,最高达到350.8℃,较纯PLA提高了14.8℃。从DTG曲线也可以看出,PLA/m-CSW复合材料的最大分解速率温度也向高温方向偏移,最高达到385.3℃,较纯PLA提高了7.1℃。CSW是一种无机晶须,其热稳定性比PLA高得多,添加PLA基体中能够显著提高复合材料的热稳定性。同时,在基体中分散良好的CSW可以充当物理屏障,并为热分解过程中的低分子物质的扩散提

供曲折路径,从而延长了热分解过程,提高了热分解温度。从最后的质量保持率可以看出,复合材料中的 m-CSW 含量基本与配方组分相同,当 m-CSW 含量较高时,可能由于加工过程中的质量损失而造成少许偏差。

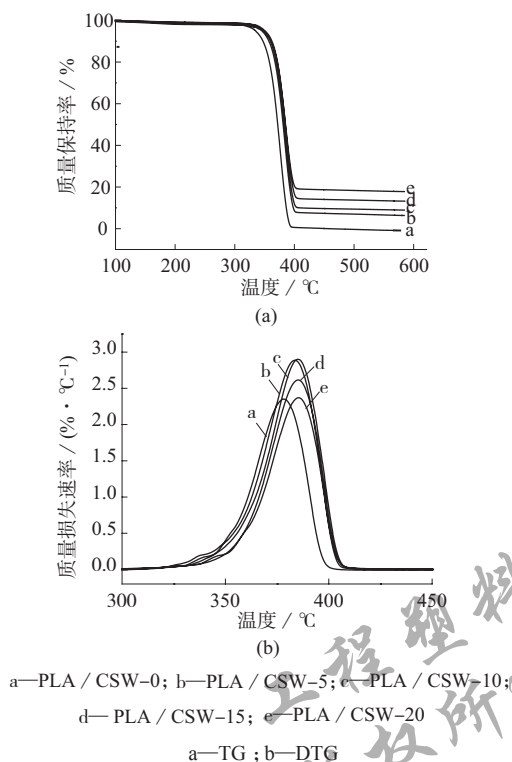


图6 PLA/m-CSW 复合材料的热分解和DTG曲线

表2 PLA/m-CSW 复合材料的热分解参数

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_b/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%
PLA/CSW-0	336.0	378.2	0.63
PLA/CSW-5	345.9	383.4	6.37
PLA/CSW-10	350.7	385.0	9.08
PLA/CSW-15	350.8	385.3	13.67
PLA/CSW-20	347.0	385.2	17.82

2.5 PLA/m-CSW 复合材料耐热性

图7为不同CSW添加量的PLA/m-CSW复合材料的VST曲线。

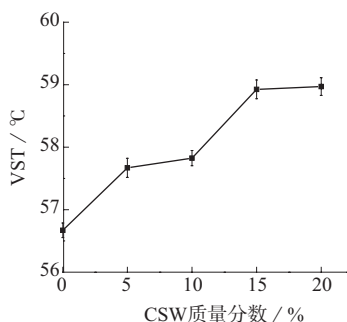


图7 不同CSW添加量的PLA/m-CSW复合材料VST

由图7可以看出,添加CSW可以有效地提高

复合材料的VST,提高材料的耐热性能。CSW本身具有较好的耐热性和较高的刚性,当PLA基体随温度升高而软化时,CSW在复合材料中形成稳定的骨架,能够有效阻止PLA基体发生形变,随着CSW含量增加,PLA/m-CSW复合材料的VST随之升高,最高可达到59.0°C。

2.6 PLA/m-CSW 复合材料动态力学性能

图8是不同CSW添加量的PLA/m-CSW复合材料的储能模量和损耗因子随温度的变化曲线。

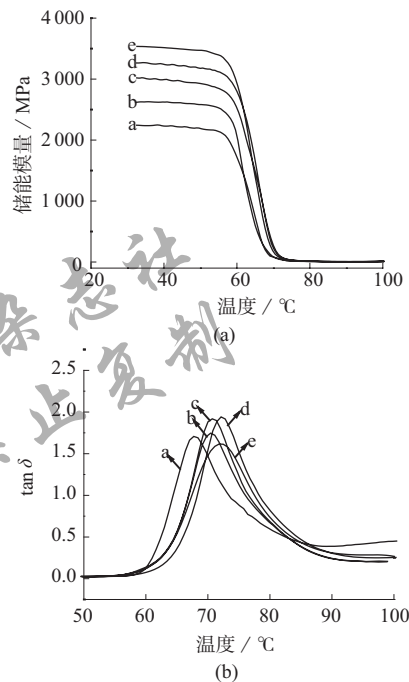


图8 PLA/m-CSW 复合材料的储能模量和损耗因子(tanδ)

从图8a可以看出,在低温区,PLA/m-CSW复合材料的储能模量随着CSW含量的增加而提高,m-CSW本身具有较大的刚性,经过有机改性之后与PLA基体粘合较紧密,m-CSW在基体中形成的稳定骨架能够提高复合材料的刚性。随着温度的升高,储能模量曲线出现突降的变化趋势,对应着玻璃化转变区域的力学状态,分子链段开始发生运动,复合材料的刚性下降。储能模量曲线开始下降的起始温度随着CSW添加量的增加而提高。tanδ变化曲线的峰值代表着 T_g ,由图8b可以看出,随着CSW含量的增加,峰值向高温方向偏移,表明PLA/m-CSW复合材料的 T_g 随之增加,这是由于有机改性之后的CSW表面与PLA基体之间存在很强的粘结作用,在一定程度上限制了PLA分子链的运

动,使得 PLA/m-CSW 复合材料的 T_g 升高。

2.7 PLA/m-CSW 复合材料的力学性能

图9是不同 m-CSW 含量的 PLA/m-CSW 复合材料力学性能。

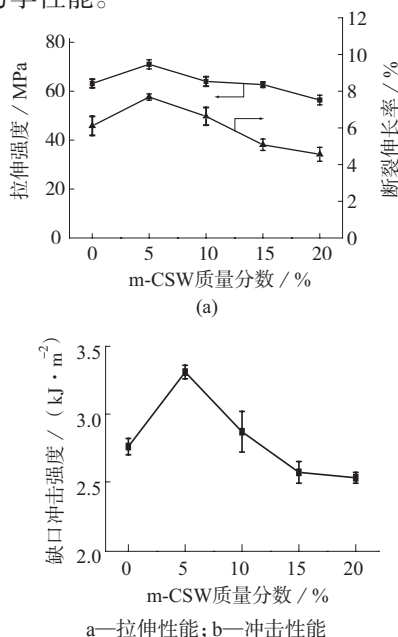


图9 不同 m-CSW 含量的 PLA/m-CSW 复合材料的力学性能

由图9可以看出,随着 m-CSW 含量的增加,PLA/m-CSW 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈现出先增加后降低的变化趋势。当在 PLA 基体中加入少量的 m-CSW 时, m-CSW 在基体中具有良好的分散性和界面粘结性,外界拉力能够通过界面层被传递到 m-CSW 上,阻碍裂纹的扩展,提高复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。但当 m-CSW 含量较多时, m-CSW 在基体中的分散性逐渐减弱,特别是团聚现象造成界面粘结性降低,当受到外界拉力时,实际起到转移和传递外界能量的 m-CSW 量减少,使得裂纹扩展速率加快,因此拉伸强度下降,断裂伸长率降低。从拉伸性能的变化趋势来看,当 m-CSW 质量分数为 5% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值 71.0 MPa,断裂伸长率最大为 7.7%,较纯 PLA 分别提高了 12.3% 和 26.2%。

由图 9b 可见,缺口冲击强度的变化趋势与拉伸强度变化趋势一致,表明 CSW 具有良好的分散性和界面粘合性是提高力学性能的关键,当 CSW 质量分数为 5% 时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值 3.31 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,较纯 PLA 提高了 19.9%。同样地,当 CSW 质量分数高于 5% 时,由于 CSW 分散性变差,界面粘合性降低,当受到外界冲击时,在 CSW 周边易出现应力集中点,形成裂纹并迅速扩展,造成

缺口冲击强度下降。

3 结论

(1) 通过常压酸化法从废弃磷石膏中制备出半水 CSW,采用硅烷偶联剂 KH550 有机改性 CSW 表面,然后通过熔融共混制备了不同 m-CSW 含量的 PLA/m-CSW 复合材料,当 m-CSW 质量分数为 5% 时,CSW 在聚合物基体中分散较好,与基体之间的粘结性较强。

(2) m-CSW 能够有效促进 PLA 的结晶能力,提高 PLA/m-CSW 复合材料的 T_m 和结晶度,当 m-CSW 质量分数为 10% 时,PLA/m-CSW 复合材料的结晶度达到最大值 18.7%, T_m 达到最大值 169.2℃。热分解温度随着 m-CSW 含量的增加而升高,当 m-CSW 质量分数为 15% 时,起始分解温度达到最大值 350.8℃。维卡软化温度随着 m-CSW 含量的增加而单调升高,最高达到 59.0℃。

(3) m-CSW 能够提高 PLA/m-CSW 复合材料的储能模量,增加刚性,同时提高复合材料的玻璃化转变温度。拉伸强度和冲击强度都随着 m-CSW 含量的增加出现先增加后降低的变化趋势,当 m-CSW 质量分数为 5% 时,拉伸强度和缺口冲击强度较纯 PLA 分别提高了 12.3% 和 19.9%。

参考文献

- [1] 李纯,薛鹏丽,张文静,等.我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J].化工环保,2021,41(1):102-106.
Li Chun, Xue Pengli, Zhang Wenjing, et al. Disposal status of phosphogypsum in China and countermeasures for green development[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(1):102-106.
- [2] 孙天琦,秦绪江,闵惜茗,等.磷石膏在建材行业的应用研究进展[J].广州化工,2021,49(10):20-22.
Sun Tianqi, Qin Xujiang, Min Ximing, et al. Research progress on application of phosphogypsum in building materials industry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(10):20-22.
- [3] 杜明霞,王进明,董发勤,等.磷石膏资源化利用研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(3):121-126.
Du Mingxia, Wang Jinming, Dong Faqin, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(3):121-126.
- [4] 张绍奇,郭荣鑫,林志伟,等.工业副产石膏制备半水硫酸钙晶须的研究现状[J].硅酸盐通报,2020,39(11):3528-3534.
Zhang Shaoqi, Guo Rongxin, Lin Zhiwei, et al. Research status of preparation of calcium sulfate hemihydrate whisker from industrial by-product gypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,

- 2020,39(11):3 528–3 534.
- [5] 王露琦,熊道陵,李洋,等. 硫酸钙晶须制备及应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2018,9(3):34–41.
- Wang Luqi, Xiong Daoling, Li Yang, et al. Progress in the preparation and application of calcium sulfate whiskers[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2018,9(3):34–41.
- [6] Sudhan R J, Christy T V, Darius G S, et al. Influence of calcium sulfate whiskers on the tribological characteristics of automotive brake friction materials[J]. Engineering Science and Technology, an International Journal,2020,23(2):445–451.
- [7] 单春燕,张凯,龙丽娟,等. 聚丙烯/磷石膏复合材料性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(12):11–15.
- Shan Chunyan, Zhang Kai, Long Lijuan, et al. The properties of PP / phosphogypsum composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(12):11–15.
- [8] Lu Yunhua, Jiang Nan, Li Xingwei, et al. Effect of inorganic-organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker / poly(vinyl chloride) composites[J]. Rsc Advances,2017,7(73):46 486–46 498.
- [9] 张军凯,郑志武,汪小伟,等. 硫酸钙晶须改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业,2012,40(10):41–44.
- Zhang Junkai, Zheng Zhiwu, Wang Xiaowei, et al. Friction and wear properties study on calcium sulfate whiskers modified PTFE [J]. China Plastics Industry,2012,40(10):41–44.
- [10] Cichorek M, Piorkowska E, Krasnikova N. Stiff biodegradable polylactide composites with ultrafine cellulose filler[J]. Journal of Polymers and the Environment,2017,25(1):74–80.
- [11] Lee J M, Hong J S, Ahn K H. Particle percolation in a poly(lactic acid)/ calcium carbonate nanocomposite with a small amount of a secondary phase and its influence on the mechanical properties[J]. Polymer Composites,2019,40(10):4 023–4 032.
- [12] Gelineau P, Weigand S, Cauvin L, et al. Compatibility effects of modified montmorillonite on elastic and viscoelastic properties of nano-reinforced poly(lactic acid):Experimental and modeling study[J]. Polymer Testing,2018,70:441–448.
- [13] 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.
- [14] Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Foaming of poly(lactic acid) with supercritical CO₂:The combined effect of crystallinity and crystalline morphology on cellular structure[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2019,145:122–132.
- [15] Yang J N, Nie S B, Chen K, et al. Kinetic analysis on thermal decomposition of poly(lactic acid)toughened by calcium sulfate whiskers[J]. International Polymer Processing,2019,34(1):9–19.

(上接第16页)

- [9] Han Shenjie, Lyu Shaoyi, Chen Zhilin, et al. Combined stabilizers prepared from cellulose nanocrystals and styrene-maleic anhydride to microencapsulate phase change materials[J]. Carbohydrate Polymers,2020,234.DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115923.
- [10] Zhang Yi, Tao Wen, Wang Kehan, et al. Analysis of thermal properties of gypsum materials incorporated with microencapsulated phase change materials based on silica[J]. Renewable Energy,2020,149:400–408.
- [11] Shirin-Abadi A R, Zafarghandi M. Preparation of microencapsulated phase change materials (mPCMs) by using RAFT synthesized well-defined surfactants[J]. Polymer,2020,190. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122215.
- [12] Xu Lei, Zhao Qihang, Li Yongsheng, et al. Nanodiamond-modified microencapsulated phase-change materials with superhydrophobicity and high light-to-thermal conversion efficiency[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020. DOI : 10.1021/acs.iecr.0c03974.
- [13] Hua Dechao, Wang Zhiqiang, Ma Wenshi. Fabrication and characterization of a novel polyurethane microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. Progress in Organic Coatings,2021,151. DOI : 10.1016/j.porgcoat.2020.106006.