

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.005

# PLA/埃洛石纳米管复合材料制备与性能

高金玲<sup>1</sup>,李媛<sup>1</sup>,苏似鑫<sup>2</sup>,张绮琪<sup>2</sup>,成裕强<sup>2</sup>,陈金伟<sup>2</sup>

(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)

**摘要:**采用硅烷偶联剂改性埃洛石纳米管,通过熔融共混法制备了聚乳酸/改性埃洛石纳米管(PLA/m-HNTs)纳米复合材料,研究了 m-HNTs 含量对 PLA/m-HNTs 纳米复合材料微观结构、结晶行为、流变性能以及力学性能的影响规律。结果表明,当 m-HNTs 质量分数不高于 2% 时,m-HNTs 能够均匀分散在 PLA 基体中。m-HNTs 能够有效促进 PLA 的结晶能力,提高了 PLA/m-HNTs 纳米复合材料的熔点和结晶度,但晶型未改变仍为  $\alpha$  晶。PLA/m-HNTs 复合材料的黏度呈现“剪切变稀”行为,并且剪切黏度随 m-HNTs 含量呈现出先增加后降低的变化趋势。PLA/m-HNTs 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随 m-HNTs 含量的增加呈现先增加后降低的变化趋势,缺口冲击强度呈现出与拉伸性能同样的变化趋势,当 m-HNTs 质量分数为 2% 时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值 3.5 kJ/m<sup>2</sup>。

**关键词:**聚乳酸;埃洛石纳米管;硅烷偶联剂;微观结构;性能

**中图分类号:** TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0021-06

## Preparation and Properties of PLA/Halloysite Nanotubes Nanocomposites

Gao Jinling<sup>1</sup>, Li Yuan<sup>1</sup>, Su Sixin<sup>2</sup>, Zhang Qiqi<sup>2</sup>, Cheng Yuqiang<sup>2</sup>, Chen Jinwei<sup>2</sup>

(1. Technology School of Intelligent Manufacturing, Wuhan Huaxia University, Wuhan 430223, China; 2. School of Light Chemical Technology, Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** Silane coupling agent was used to modify halloysite nanotubes (HNTs) and polylactic acid / modified halloysite nanotubes (PLA / m-HNTs) nanocomposites were prepared by melt blending. The effects of m-HNTs content on the microstructure, crystallization behavior, rheological and mechanical properties of PLA / m-HNTs nanocomposites were investigated. The results show that m-HNTs can be dispersed in the PLA matrix uniformly when the mass fraction of m-HNTs is not more than 2%. Crystallization ability of PLA is improved effectively by the addition of m-HNTs, and the melting point and crystallinity of PLA / m-HNTs nanocomposites are increased while the crystal form is still  $\alpha$  crystal without change. The viscosity of PLA / m-HNTs composites show a shear thinning behavior, and the shear viscosity increases firstly and then decreases with the increase of m-HNTs content. The tensile strength and elongation at break of PLA / m-HNTs composites show a tendency to increase firstly and then decrease with the increase of m-HNTs content. The impact strength shows the same trend as the tensile properties. When the content of m-HNTs is 2wt%, the impact strength of PLA / m-HNTs composites reaches the maximum value of 3.5 kJ/m<sup>2</sup>.

**Keywords:** polylactic acid; halloysite nanotubes; silane coupling agent; microstructure; property

发展生物可降解聚合物材料取代石油基聚合物材料是解决环境污染以及石油资源紧缺的有效途径。特别是 2020 年 1 月发布的新版“限塑令”《关于进一步加强塑料污染治理的意见》,将不可降解塑料袋、一次性塑料餐具、快递塑料包装等纳入禁止、限制使用的塑料制品范围,限塑禁塑相关政策将推

动生物可降解聚合物材料的发展<sup>[1]</sup>。在众多已经开发的生物可降解聚合物材料中,聚乳酸(PLA)因具有植物来源性和生物相容性在包装、纺织、生物医药等领域得到广泛研究和应用<sup>[2-4]</sup>。然而,PLA 固有的脆性、较差的延展性以及耐热性不高又限制了其应用范围。目前,通过在 PLA 基体中加入增强填料

**基金项目:** 2019 年度广东省普通高校特色创新类项目(2019GKTSCX014),2020 年佛山市深入推进创新驱动助力工程项目(2020024),广东轻工职业技术学院 2017 年拔尖人才自选项目(152241202),2019 年福建工程学院重点科研创新平台开放基金项目(KF-C19004)

**通信作者:** 陈金伟,博士,副教授,主要从事高分子材料加工技术方面的研究 E-mail: 20051030@gdgc.edu.cn

**收稿日期:** 2020-10-13

**引用格式:** 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.

来改善其性能是一种即经济又便利的方法<sup>[5-9]</sup>。

埃洛石纳米管(HNTs)具有天然的多壁纳米管结构,长径比较大,具有很高的理论强度。此外,由于HNTs的表面羟基浓度较低,相互作用力不强,比蒙脱土、碳纳米管等纳米粒子更容易在聚合物中分散。HNTs作为一种新型的增强填料已在多种聚合物体系中得到广泛研究与应用<sup>[10-12]</sup>。华南理工大学的贾德民课题组率先开展了HNTs改性聚合物的研究,并成功制备了一系列HNTs增强的高性能聚合物复合材料<sup>[13-15]</sup>。但HNTs受到尺寸效应、表面电子效应以及表面羟基形成的氢键作用等影响,使得HNTs在一定程度上发生团聚现象。为了更好地发挥HNTs在聚合物基体中的增强作用,需要对HNTs表面进行改性。接枝硅烷偶联剂是常见的化学改性方法,HNTs偶联的大量有机功能基团能够提高HNTs与聚合物之间的相容性和分散均匀性。蔡力锋等<sup>[16]</sup>采用硅烷偶联剂KH-550对HNTs进行表面改性,在HNTs表面引入氨基,提高了其与基体树脂的相容性。陈婷婷等<sup>[17]</sup>采用硅烷偶联剂KH-560对HNTs进行表面改性以改善其与聚碳酸亚丙酯(PPC)的相容性,结果表明,硅烷偶联剂改性HNTs(m-HNTs)在PPC基体中分散更均匀,m-HNTs可以很好地缓解PPC降解,提高热稳定性,PPC/m-HNTs复合材料的拉伸强度显著高于未改性的复合材料。

笔者采用硅烷偶联剂KH-550对HNTs进行表面改性,通过熔融共混制备了不同m-HNTs含量的PLA/m-HNTs纳米复合材料,系统地研究了m-HNTs在PLA基体中的分散状况,以及m-HNTs含量对PLA/m-HNTs纳米复合材料的结晶性能、流变性能以及力学性能的影响规律,以期为PLA/m-HNTs纳米复合材料的实际应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PLA: 4032D,重均分子量( $M_w$ )= $2.1 \times 10^5$  g/mol,熔体流动速率(MFR)=2.57 g/10 min (210℃, 2.16 kg),密度( $\rho$ )=1.251 g/cm<sup>3</sup>,美国Nature Works LLC公司;

HNTs: 直径为30~50 nm,比表面积为60 m<sup>2</sup>/g,长度为100~500 nm,河北庆泰矿产品有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550,  $\rho=0.946$  g/cm<sup>3</sup>,南京经天纬化工有限公司;

无水乙醇、乙酸: 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责任公司;

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): Nano 430型,美国FEI公司;

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

X射线衍射(XRD)仪: Empyrean 锐影,荷兰帕纳科公司;

毛细管流变仪: Rheography-25型,德国GOTTEERT公司;

万能材料拉力试验机: 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 试样制备

首先将12 g的硅烷偶联剂加入500 mL无水乙醇中,同时滴入1 mL乙酸调节pH在4.5至5.5之间,在60℃的条件下搅拌15 min后,再将50 g的HNTs加入溶液中继续搅拌2 h。将表面改性后的m-HNTs进行过滤,无水乙醇洗涤多次后,在100℃的真空干燥箱中干燥8 h得到充分干燥的m-HNTs。

共混前,将PLA置于60℃真空干燥箱中干燥8 h,以去除原料中的水分。按照m-HNTs质量分数分别为0.5%,1%,2%,3%的配比,利用转矩流变仪在180℃,60 r/min的条件下混炼10 min,熔融共混后得到的PLA/m-HNTs复合材料分别标记为mHPLA-0.5, mHPLA-1, mHPLA-2, mHPLA-3。为了对比,纯PLA也采用相同的熔融加工过程,并标记为mHPLA-0。利用平板硫化机将得到的纯PLA以及PLA/m-HNTs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

**SEM 表征:** 将 PLA/m-HNTs 复合材料样条置于液氮中浸泡 2 h, 然后冷冻淬断, 在其断面上喷金, 利用 SEM 观察断面形貌, 加速电压 10 kV, 放大倍率为 1000 倍。

**流变性能测试:** 利用毛细管流变仪测试纯 PLA 及 PLA/m-HNTs 复合材料的流变性能, 测试温度 180℃, 口模直径为 1 mm, 长径比为 30 : 1, 测试前将物料在料筒中预热 5 min。

**DSC 测试:** 取 3~5 mg 纯 PLA 及 PLA/m-HNTs 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。首先以 10℃/min 从室温升至 200℃, 恒温 3 min 以消除样品的热历史。以 10℃/min 的降温速率从 200℃降至 40℃, 恒温 3 min 后再次以 10℃/min 升至 200℃, 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:

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

式中:  $\Delta H_m$ ——熔融焓;

$\Delta H_c$ ——冷结晶焓;

$\Delta H_m^0$ ——结晶度 100% 时的结晶焓为 93.6 J/g<sup>[18]</sup>;

$w_t$ ——PLA 的质量分数。

**XRD 测试:** 用 Cu 靶,  $K\alpha$  射线,  $\lambda=0.1542$  nm, 测试范围  $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ , 扫描速率为  $1^\circ/\text{min}$ , 电压 40 kV, 电流 40 mA。

拉伸强度按照 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 2 mm/min, 每组样条至少测试 5 个数据, 结果取其平均值。

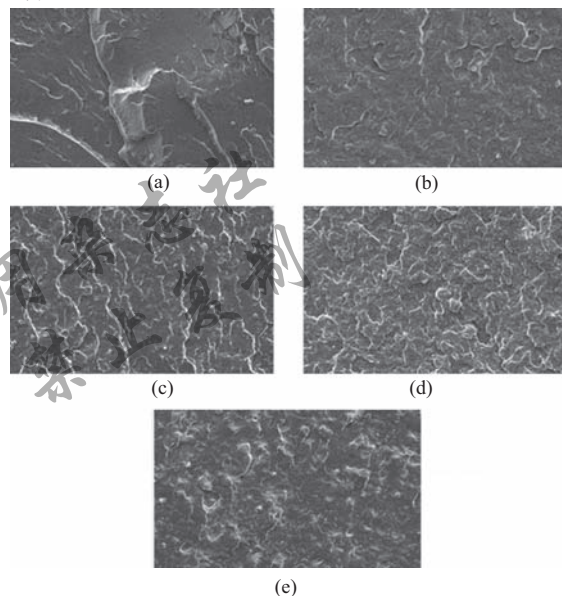
缺口冲击强度按照 GB/T 1043-2008 测试, 每组样条至少测试 5 个数据, 结果取其平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PLA/m-HNTs 复合材料微观形貌

复合材料的微观结构决定材料的性能, 通过观察 PLA/m-HNTs 复合材料的微观形貌可以直观了解 m-HNTs 在 PLA 基体中的分散状况以及与 PLA 基体间的相容性。图 1 是纯 PLA 以及不同 m-HNTs 含量的 PLA/m-HNTs 复合材料的微观形貌 SEM 照片。从图 1 可以看出, 纯 PLA 断面不平整, 但相对光滑, 说明 PLA 在室温下呈现脆性断裂。

添加 m-HNTs 到 PLA 基体中之后, PLA/m-HNTs 复合材料的断面逐渐变得平整, 但断裂面出现很多发白断裂条纹, 这是由于 m-HNTs 与 PLA 基体界面结合较强, 在断裂过程中 m-HNTs 被强制拔出所形成的类似“拔丝”现象, 也充分说明 PLA/m-HNTs 的断裂方式由脆性断裂转变为韧性断裂。从图 1 还可以看出, 当 m-HNTs 质量分数不高于 2% 时, m-HNTs 能够均匀分散在 PLA 基体中, 进一步添加 m-HNTs 质量分数至 3% 时, m-HNTs 出现了自聚, 从图 1e 中可以观察到颗粒较大的团聚体和凹坑, 对复合材料的性能有不利的影响。



a—mHPLA-0; b—mHPLA-0.5; c—mHPLA-1;  
d—mHPLA-2; e—mHPLA-3

图 1 不同 m-HNTs 含量的 PLA/m-HNTs 复合材料的 SEM 照片

### 2.2 PLA/m-HNTs 复合材料结晶性能

图 2 是不同 m-HNTs 添加量的 PLA/m-HNTs 复合材料 DSC 熔融曲线。从曲线中得到的 DSC 数据列于表 1 中。

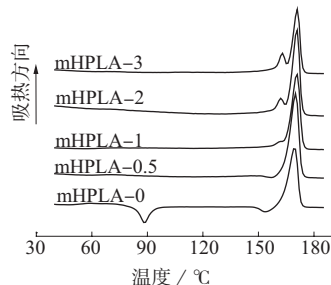


图 2 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的 DSC 熔融曲线

从图 2 可以看出, 纯 PLA 在 88.5℃附近出现冷结晶峰, 这是由于在降温过程中 PLA 的熔融结晶能力较弱, 再次升温过程中形成的初级晶核开始生长,

而添加 m-HNTs 之后, PLA/m-HNTs 复合材料的冷结晶峰消失, 主熔融峰变得尖锐(其温度为  $T_{m2}$ ) 并向高温方向移动。当 m-HNTs 质量分数大于 1% 时, 在主熔融峰的左侧出现一个较小的熔融峰(其温度为  $T_{m1}$ ), 这可能是由于添加 m-HNTs 之后, m-HNTs 能够起到异相成核的作用, 提高了 PLA 的结晶能力, 在降温熔融结晶过程中形成了结晶不完全的晶体结构, 再次升温过程中, 这些不完善的晶体结构发生熔融过程, 随着 m-HNTs 含量的增加, 这种不完善的晶体结构熔融峰越明显, 可能与 m-HNTs 的分散状况有关, m-HNTs 分散越不均匀, 这种不完善的晶体结构含量越多。

由表 1 可以看出, 加入 m-HNTs 之后, PLA 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 升高, 这是由于 m-HNTs 与 PLA 界面相容性较好, 分散在 PLA 基体中的 m-HNTs 限制了 PLA 分子链的运动, 另一方面, 结晶性能的提高也使得非晶区分子链的运动进一步受到限制。从熔融温度和结晶度数据可以看出, 随着 m-HNTs 含量的增加, 熔点和结晶度均呈现先增加后降低的变化趋势。分散程度较好的纳米级 m-HNTs 在 PLA 结晶过程中起到异相成核的作用, 提高了 PLA 的结晶能力和最终的结晶度。当 m-HNTs 添加量较多时(质量分数超过 3%), m-HNTs 由于团聚而分散性变差, 实际起晶核作用的 m-HNT 用量减少, 导致 mHPLA-3 的熔融温度和结晶度有所下降。

表 1 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的 DSC 数据

| 样品        | $T_g /$<br>℃ | $T_c /$<br>℃ | $\Delta H_c /$<br>(J·g <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_m /$<br>(J·g <sup>-1</sup> ) | $T_{m1} /$<br>℃ | $T_{m2} /$<br>℃ | $X_c /$<br>% |
|-----------|--------------|--------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| mHPLA-0   | 55.6         | 88.5         | 11.4                                   | 35.9                                   |                 | 169.5           | 26.2         |
| mHPLA-0.5 | 56.4         |              |                                        | 31.0                                   |                 | 170.0           | 32.9         |
| mHPLA-1   | 57.1         |              |                                        | 30.9                                   | 161.5           | 170.9           | 33.3         |
| mHPLA-2   | 58.3         |              |                                        | 30.6                                   | 162.2           | 171.0           | 33.4         |
| mHPLA-3   | 58.0         |              |                                        | 26.8                                   | 162.9           | 170.9           | 29.5         |

注:  $T_c$ —冷结晶温度。

## 2.3 PLA/m-HNTs 复合材料晶体结构

图 3 是不同 m-HNTs 添加量的 PLA/m-HNTs 复合材料的 XRD 曲线。

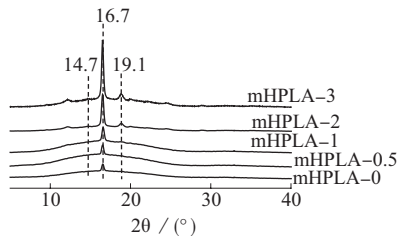


图 3 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的 XRD 曲线

从图 3 可以看出, 纯 PLA 呈现出典型的半结晶型聚合物的特征峰型, 仅在 16.7° 处出现了微弱衍射峰, 对应的晶面为 (110)/(200), 表明 PLA 结晶的晶型为  $\alpha$  晶, 但结晶能力较弱, 结晶度较低。加入 m-HNTs 之后, 16.7° 处的衍射峰强度逐渐增强, 14.7° 和 19.1° 处的衍射峰开始出现, 并随 m-HNTs 含量的增加而增强, 说明 m-HNTs 能有效促进 PLA 结晶, 大幅度提高 PLA/m-HNTs 复合材料的结晶度, 而衍射峰的位置没有发生变化, 说明 m-HNTs 并没有改变 PLA 的晶型, 其晶型仍为  $\alpha$  晶。

## 2.4 PLA/m-HNTs 复合材料流变性能

不同 m-HNTs 添加量的 PLA/m-HNTs 复合材料的黏度随剪切速率的变化曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的剪切黏度都随着剪切速率的增加而下降, 呈现出典型的“剪切变稀”行为。随着 m-HNTs 含量的增加, PLA/m-HNTs 复合材料的黏度在某一剪切速率下呈现出先增加后降低的变化趋势。这主要是由于 m-HNTs 与 PLA 分子链之间的界面相容性增加, 相互作用增强, 分散状况良好的 m-HNTs 在 PLA 基体中形成了纳米粒子间的“第二网络”, 在剪切流动过程中能够有效限制分子链的相互滑移, 降低流动性。而当 m-HNTs 含量较大时(质量分数超过 3%), m-HNTs 由于团聚而形成较大的颗粒, 一方面对 PLA 分子链流动的限制作用减弱, 另一方面, 较大的 m-HNTs 颗粒对 PLA 分子链也能起到隔离作用, 降低分子量之间的相互作用, 导致在高剪切速率下, mHPLA-3 的剪切黏度急剧下降, 甚至在高剪切速率下低于纯 PLA 的剪切黏度。

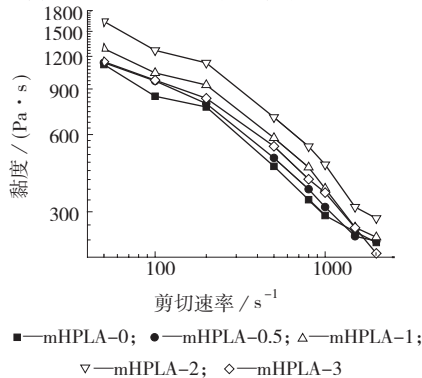


图 4 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的流变性能曲线

## 2.5 PLA/m-HNTs 复合材料的力学性能

纳米复合材料力学性能的影响因素主要包括纳米填料的长径比、纳米填料与聚合物基体的界面相容性以及纳米填料的添加量和分散情况。图 5 是

不同 m-HNTs 含量的 PLA/m-HNTs 复合材料的拉伸性能。从图 5 可以看出,添加硅烷偶联剂改性的 m-HNTs 到 PLA 基体中可以实现拉伸强度和断裂伸长率同时增加,PLA/m-HNTs 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随着 m-HNTs 添加量呈现先增加后降低的变化趋势,当 m-HNTs 质量分数为 2% 时,平均拉伸强度和断裂伸长率分别达到 67.08 MPa 和 18.59%,较纯 PLA 分别提高了 20.5% 和 26.9%。这是由于 m-HNTs 在 PLA 基体中能够实现均匀分散,且 m-HNTs 与 PLA 之间的界面结合较强,从而阻碍了拉伸过程中 PLA 分子链的快速断裂和滑移。分散均匀的 m-HNTs 形成了纳米粒子间的“第二网络”,也为 PLA/m-HNTs 复合材料拉伸强度的提高做出较大的贡献。当 m-HNTs 质量分数达到 3% 时, mHPLA-3 的拉伸强度和断裂伸长率出现不同程度的下降,微观结构分析结果可知, m-HNTs 质量分数为 3% 时,在 mHPLA-3 断面出现了 m-HNTs 自聚,在断面处形成了颗粒较大的团聚体和凹坑,这些团聚体在拉伸过程中会形成应力集中点,在拉伸过程中容易造成裂纹及裂纹扩展,实际起增强作用的 m-HNTs 用量在减少,最终导致拉伸强度和断裂伸长率的降低,值得注意的是, mHPLA-3 的拉伸强度依然高于纯 PLA,说明 m-HNTs 的增强作用依然存在,只是由于团聚效应增强效果减弱。

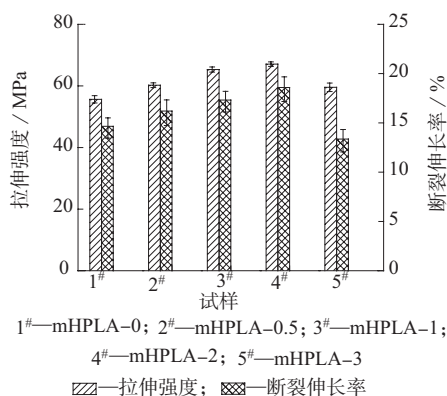


图 5 纯 PLA 及不同含量 m-HNTs 的 PLA/m-HNTs 复合材料的拉伸性能

纯 PLA 及不同含量 m-HNTs 的 PLA/m-HNTs 复合材料的缺口冲击强度如图 6 所示。

与拉伸性能变化趋势一样,PLA/m-HNTs 复合材料的缺口冲击强度随着 m-HNTs 添加量的增加呈现先增加后降低的变化趋势,当 m-HNTs 质量分数为 2% 时,缺口冲击强度达到 3.5 kJ/m<sup>2</sup>,较纯 PLA

提高了 48.9%。同样由于 m-HNTs 能够较好地分散在 PLA 基体中,且与 PLA 基体的界面结合较强,从而能够吸收和传递外界的冲击能量。当 m-HNTs 质量分数增加到 3% 时, mHPLA-3 的缺口冲击强度由于团聚体引起的应力集中效应而降低,但依然略高于纯 PLA 的缺口冲击强度。

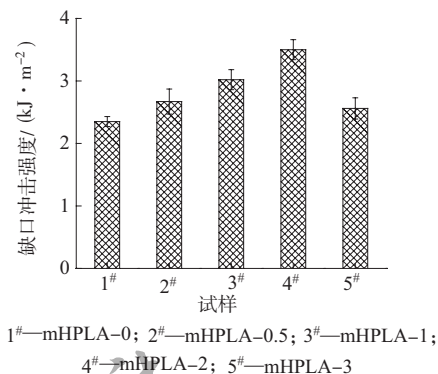


图 6 纯 PLA 以及 PLA/m-HNTs 复合材料的冲击性能

### 3 结论

(1) 采用硅烷偶联剂改性 HNTs,然后通过熔融共混法制备了不同 m-HNTs 含量的 PLA/m-HNTs 纳米复合材料,当 m-HNTs 质量分数不高于 2% 时, m-HNTs 能够均匀分散在 PLA 基体中,并使 PLA 由脆性断裂转变为韧性断裂。

(2) m-HNTs 能够有效促进 PLA 的结晶能力,提高了 PLA/m-HNTs 纳米复合材料的熔点和结晶度,但晶型未改变,其晶型仍为  $\alpha$  晶。流变结果表明, PLA/m-HNTs 复合材料的剪切黏度随 m-HNTs 含量呈现先增加后降低的变化趋势。

(3) PLA/m-HNTs 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率随 m-HNTs 含量呈现先增加后降低的变化趋势,缺口冲击强度与拉伸性能变化趋势一样,当 m-HNTs 质量分数为 2% 时, PLA/m-HNTs 复合材料的缺口冲击强度达到 3.5 kJ/m<sup>2</sup>。

### 参考文献

- [1] 温宗国. 准确把握新政导向,加快新时期塑料污染治理——《关于进一步加强塑料污染治理的意见》解读及其影响分析[J]. 可持续发展经济导刊,2020.DOI:CNKI:SUN:WTOK.0.2020-04-015. Wen Zongguo. Understanding the new policy and control plastic pollution effectively in the new era[J]. China Sustainability Tribune, 2020.DOI:CNKI:SUN:WTOK.0.2020-04-015.
- [2] Peng Xiangfang, Mi Haoyang, Jing Xin, et al. Preparation of highly porous interconnected poly(lactic acid) scaffolds based on a novel dynamic elongational flow procedure[J]. Materials and Design,

- 2016,101:285–293.
- [3] Anjali S A, Swati S, Mayuri S, et al. Modulating the properties of polylactic acid for packaging applications using biobased plasticizers and naturally obtained fillers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153:1 165–1 175.
- [4] Stergios Gs, Lien V der S, Justine B. Failure mechanisms in unidirectional self-reinforced biobased composites based on high stiffness PLA fibres[J]. *Composites Part A–Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117:169–179.
- [5] Freitas A L P d L, Tonini Filho L R, Calvao P S, et al. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA / PBAT blends[J]. *Polymer Testing*, 2017, 62:189–195.
- [6] Prakash K, Thevy R C, Sivakumar M. Development of silane grafted halloysite nanotube reinforced polylactide nanocomposites for the enhancement of mechanical, thermal and dynamic-mechanical properties[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135:583–595.
- [7] Ho P S, Goo L S, Hun K S. Isothermal crystallization behavior and mechanical properties of polylactide / carbon nanotube nanocomposites[J]. *Composites Part A–Applied Science and Manufacturing*, 2013, 46:11–18.
- [8] 张春梅,宋玉,刘双会,等. 聚乳酸 / 改性纤维素纳米晶的热稳定性和结晶性能 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(6):103–107.
- Zhang Chunmei, Song Yu, Liu Shuanghui, et al. Thermal stability and crystallization properties of polylactid / modified cellulose nanocrystals[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6):103–107.
- [9] 陈灿,高成涛,郭建兵,等. 碳酸钙协同海藻酸(盐)改性 PLA 复合材料的制备及性能 [J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(9):127–131.
- Chen Can, Gao Chengtao, Guo Jianbing, et al. Preparation and properties of calcium carbonate combined with alginic acid (salt) modified PLA composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9):127–131.
- [10] Wu Xueping, Zhao Junshuai, Rao Xu, et al. Carbon fiber epoxy-matrix composites with hydrothermal-carbon-coated halloysite nanotube filler exhibiting enhanced strength and thermal conductivity[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7):2 687–2 703.
- [11] 李跃,陶磊,曹小玉,等. MCPA6 / 埃洛石纳米管复合材料性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(4):16–20.
- Li Yue, Tao Lei, Cao Xiaoyu, et al. Study on properties of monomer casting polyamide 6 / halloysite nanotube composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(4):16–20.
- [12] Igwe I C, Azman H, James O, et al. Recently emerging advancements in halloysite nanotubes polymer nanocomposites[J]. *Composite Interfaces*, 2018.DOI:10.1080/09276440.2018.1534475.
- [13] Liu Mingxian, Guo Baochun, Du Mingliang, et al. Properties of halloysite nanotube–epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(45). DOI:10.1088/0957-4484/18/45/455703.
- [14] Zhang Junheng, Zhang Daohong, Zhang Aiqing, et al. Poly (methyl methacrylate) grafted halloysite nanotubes and its epoxy acrylate composites by ultraviolet curing method[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, 32(10):713–725.
- [15] Liu Mingxian, Jia Zhixin, Liu Fang, et al. Tailoring the wettability of polypropylene surfaces with halloysite nanotubes[J]. *Journal of Colloid and Interface science*, 2010, 350(1):186–193.
- [16] 蔡力锋,王春丽,李章良,等. 埃洛石纳米管改性复合吸水材料的耐盐性能与凝胶强度 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2):161–163.
- Cai Lifeng, Wang Chunli, Li Zhangliang, et al. Salty tolerance and gel strength of superabsorbent modified with HNTs[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(2):161–163.
- [17] 陈婷婷,俞炜. 聚碳酸亚丙酯 / 埃洛石纳米管复合材料共混改性研究 [J]. *中国塑料*, 2017, 31(12):21–27.
- Chen Tingting, Yu Wei. Modification of Poly(propylene carbonate) by Halloysite Nanotubes[J]. *China Plastics*, 2017, 31(12):21–27.
- [18] Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Foaming of poly(lactic acid) with supercritical CO<sub>2</sub>: The combined effect of crystallinity and crystalline morphology on cellular structure[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 145:122–132.