

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.001

PUR-T 协同 CNF 对 PLA 结晶及力学性能的影响

曹乐¹,贾仕奎^{1,2},张奇锋¹,朱艳¹,陈立贵¹,付蕾¹

(1. 陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000; 2. 西安交通大学理学院,西安 710049)

摘要:以热塑性聚氨酯(PUR-T)为增韧相,纳米纤维素(CNF)为增强相,利用双螺杆挤出机制备一系列 PUR-T/CNF 改性聚乳酸(PLA)复合材料,采用扫描电子显微镜、广角 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、偏光显微镜、万能试验机和悬臂梁冲击试验机对复合材料的断面形貌、结晶和力学性能进行测试。结果表明, PUR-T 对 PLA 的结晶有着抑制作用, CNF 对 PLA 结晶成核有着促进作用,且都对 PLA 的晶型没有影响。相比于 PLA,当 PLA/PUR-T 质量比为 90/10 时, PLA/PUR-T 复合材料的结晶度、拉伸强度和拉伸弹性模量分别降低了 3.73%,11.0%,10.0%,缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了 19.1% 和 3.1%, PUR-T/CNF 质量分数为 10% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和断裂伸长率分别增加了 3.5%,41.2%,4.18%,结晶度和拉伸弹性模量分别降低了 0.98% 和 35.7%。

关键词:聚乳酸;热塑性聚氨酯;纳米纤维素;结晶性能;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0001-06

Effects of PUR-T and CNF on Crystallization and Mechanical Properties of PLA

Cao Le¹, Jia Shikui^{1,2}, Zhang Qifeng¹, Zhu Yan¹, Chen Ligui¹, FuLei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract : Thermoplastic polyurethane (PUR-T) as the toughening phase, nanocellulose (CNF) as the reinforcing phase, a series of PUR-T / CNF modified PLA composites were prepared by twin-screw extruder. The fracture morphology, crystallization and mechanical properties of the composites were tested by scanning electron microscope (SEM), wide angel X-ray diffractometer (WAXD), differential scanning calorimeter (DSC), polarizing microscope (POM), universal testing machine and cantilever beam impact testing machine. The results show that PUR-T inhibit the crystallization of PLA, and CNF promote the crystallization nucleation of PLA, and both has no effect on the crystal form of PLA. Compared with pure PLA, when the PLA/PUR-T mass ratio is 90 / 10, the crystallinity, tensile strength and tensile elastic modulus of PLA/PUR-T composite decrease by 3.73%,11.0% and 10.0%, respectively, while notched impact strength and elongation at break increase by 19.1% and 3.1%, respectively. The tensile strength, notched impact strength and elongation at break of PLA/PUR-T / CNF composites with 10% PUR-T / CNF mass fraction increase by 3.5%,41.2% and 4.18%, respectively, and the crystallinity and tensile elastic modulus decrease by 0.98% and 35.7%, respectively.

Keywords : polylactic acid ; thermoplastic polyurethane ; nanocellulose ; crystallization property ; mechanical property

随着人们生活水平的提高,塑料制品已渗透到人们生活的各个方面,由此引发的能源危机和环境污染问题也日益严重,生物可降解塑料成为了人们研究和开发的热点^[1-3]。聚乳酸(PLA)因其具有优

异的生物相容性、生物可降解性和良好的加工性能,已被广泛应用于医疗、纺织、食品、包装及农业等领域^[4-8]。但是,PLA 自身较大的脆性、较慢的结晶速率和热稳定性差等诸多因素,极大地限制了其制品

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703121),中国博士后科学基金项目(2018T111050)

通讯作者: 贾仕奎,博士,副教授,研究方向为聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能 E-mail : shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2019-08-14

引用格式: 曹乐,贾仕奎,张奇锋,等. PUR-T 协同 CNF 对 PLA 结晶及力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2019,47(11): 1-6.

Cao Le, Jia Shikui, Zhang Qifeng, et al. Effects of PUR-T and CNF on crystallization and mechanical properties of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 1-6.

的应用^[9-10],因此,若要拓宽 PLA 的应用领域, PLA 制品的性能需要进一步地改善。目前,聚合物共混是最为经济、实用的一种方式^[11]。

热塑性聚氨酯(PUR-T)是由硬性链段和柔性链段共同组成的弹性嵌段共聚物,具备相当好的生物相容性、高韧性、耐磨等功能^[12],经常被用在材料加工改性方面,如今已大规模应用在纺织面料、包装材料、军用物资以及生物医用材料等方面。纳米纤维素(CNF)作为纤维素中的一种,原材料来源广泛且价格低廉,是由机械加工或化学方法处理所得到的,其具有高模量、高结晶度及较大的强度等特点,对材料的力学性能有着很好的增强作用^[13]。

冯飞等^[14]使用 PUR-T 增韧 PLA 材料,经试验发现,共混物中两组分的玻璃化转变温度(T_g)向中间靠拢,表明两相的氢键发挥作用且两相产生部分相容;M. S. Huda 等^[15]经过挤出和注塑分别制备了 PLA/短玻璃纤维和 PLA/再生报纸纤维素纤维两种复合材料,结果发现,再生报纸纤维素纤维的加入使 PLA 的力学性能显著提高。笔者以 PUR-T 作为增韧相, CNF 作为增强相,利用双螺杆挤出机制备了一系列的 PUR-T/CNF 改性 PLA 复合材料,以此来研究 PUR-T 和 CNF 对 PLA 结晶及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 重均分子量为 1.5×10^5 , 密度为 1.24 g/cm^3 , 美国 Nature Works 公司;

PUR-T: WHT1195, 山东烟台万华聚氨酯股份有限公司;

CNF: CNF-C, 湖州市菱湖新望化学有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京海思挤出设备有限公司;

立式注塑机: KA108 型, 苏州铭飞机械有限公司;

差示扫描量热(TG/DSC)仪: TGA/DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: Ultima IV 型, 日本理学株式会社;

偏光显微镜(POM): Scope.A1 型, 德国 Carl Zeiss 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6390LV 型, 日

本理学株式会社;

悬臂梁冲击试验机: JJ-22 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

万能试验机: LDS-20K 型, 长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PLA, PUR-T, CNF 在 60°C 下干燥 12 h。首先将干燥好的 PUR-T 和 CNF 按一定质量比(PUR-T: CNF=80:20)进行熔融挤出混合, 制备 PUR-T/CNF 母粒, 并干燥备用, 然后按照表 1 的 PLA 基复合材料配方, 将 PLA, PUR-T, CNF/PUR-T 母粒通过双螺杆挤出机进行熔融共混, 切粒后置于 70°C 烘箱干燥 12 h, 再将干燥好的 PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 物料通过立式注塑机制成标准试样, 其中, 挤出机各段温度设置为 160, 165, 170, 170°C , 注塑机各段温度设置为 215, 210, 210°C 。

表 1 PLA 基复合材料配方

试样编号	质量分数 / %		
	PLA	PUR-T	PUR-T / CNF
1 [#]	100		
2 [#]	90	10	
3 [#]	95		5
4 [#]	90		10
5 [#]	85		15

1.4 性能测试与表征

(1) SEM 测试。

选取一系列 PLA 基复合材料的冲击试样, 对断面进行喷金处理, 观察复合材料的断面形态。

(2) WAXD 测试。

对 PLA 基复合材料的晶体结构进行测试表征, 测试条件: Cu 靶, K_α 射线, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描角度范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。

(3) DSC 测试。

对 PLA 基复合材料的结晶性能进行测试, N_2 氛围, 取样 10 mg, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 30°C 升高到 220°C , 保温 5 min 来消除热历史, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从 220°C 降低到 30°C , 根据结晶焓与熔融焓按式 (1) 计算其结晶度(X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \omega_{\text{PLA}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——PLA 基复合材料的熔融焓, J/g;

ΔH_{cc} ——PLA 基复合材料的冷结晶焓, J/g;

ΔH_f ——PLA 完全结晶时的熔融焓, 其值为 93.6 J/g ;

ω_{PLA} ——PLA 基复合材料中 PLA 的质量分数^[16]。

(4) POM 测试。

选取挤出机口模处的共混粒料,热压成片后观察 PLA 基复合材料的晶体形貌,等温结晶温度为 110℃,等温结晶时间为 10 min。

(5) 力学性能测试。

在室温下,利用万能试验机依据 GB/T 1040-2006 对 PLA 基复合材料进行拉伸性能测试,拉伸速度为 10 mm/min,每组测试 5 个试样,测试结果取平均值。

利用悬臂梁冲击试验机依据 GB/T 1843-2008 测试 PLA 基复合材料的缺口冲击强度,试样尺寸为 64 mm × 10 mm × 4 mm, V 型缺口,缺口深度为 2 mm,每组测试 5 个试样,测试结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA 基复合材料的断面形貌分析

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 SEM 照片如图 1 所示。

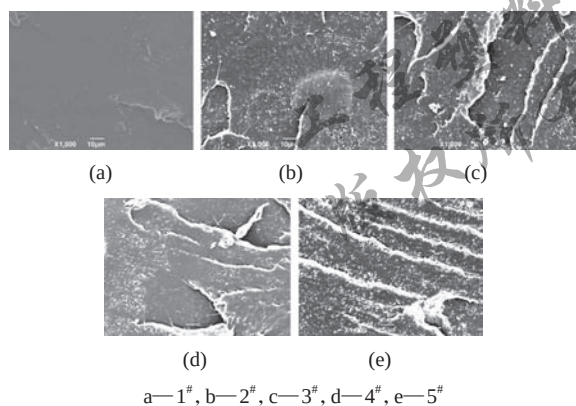


图 1 PLA 基复合材料的 SEM 照片

从图 1 可以看出, PLA 为单一均相体系,断面光滑平整,呈脆性断裂特征(图 1a); PLA/PUR-T 复合材料的断面形貌变得粗糙不平,出现无规则态的扩展裂纹,呈现出由脆性断裂向韧性断裂的转变,同时 PUR-T 颗粒充当分散相,断面呈“海-岛”结构形貌,且 PLA 基体出现部分小空洞(图 1b),说明 PLA 与 PUR-T 之间的相容性较差,部分 PUR-T 从 PLA 基体表面脱落。PUR-T/CNF 质量分数为 5% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料断面的裂纹相对增多, CNF 均匀分散在 PLA 基体中,且表面的小孔洞明显减少(图 1c),说明 CNF 有助于 PLA 与 PUR-T 相容性的提高。PUR-T/CNF 质量分数为 10% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的断面裂纹深度增加,呈现韧性断裂特征, CNF 分散更加均匀,且

PUR-T 与 PLA 几乎融为一体,断面密实,结构均匀(图 1d)。PUR-T/CNF 质量分数为 15% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料断面的裂纹深度明显减小,表面聚集了大量的 CNF,出现了明显的相界面,相容性变差(图 1e)。这是因为 PUR-T 和 CNF 的协同作用使共混物的黏度提高,降低了破碎能^[17],从而形成细小均匀的分散相,提高了分散相与基体的相容性,达到明显的协同增韧效果,但过多的 CNF 易在基体中形成团聚现象,导致界面存在缺陷,界面结合力相应降低。

2.2 PLA 基复合材料的晶型结构分析

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 WAXD 图谱如图 2 所示。

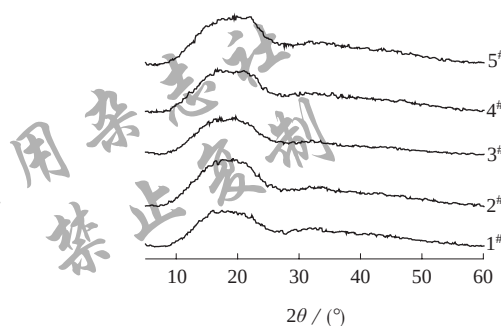


图 2 PLA 基复合材料的 WAXD 图谱

从图 2 可以看出, PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 WAXD 曲线大致相同,其衍射峰的位置没有发生变化,表明 PLA 的晶型没有随 PUR-T 和 CNF 的加入而发生改变。一般而言,衍射峰强度越大,与之相对应的 PLA 的结晶度就越大^[18]。PLA 在 $2\theta=16.8^\circ$ 处出现衍射峰,其对应 PLA 的 (110), (200) 晶面的特征衍射峰,呈现为半结晶聚合物的特征峰型“馒头峰”,表明此时 PLA 凝聚态结构中无定形部分占据绝大多数区域,大分子链有序化程度较低。PLA/PUR-T 复合材料的衍射峰强度比 PLA 有少许的降低,表明 PUR-T 的加入对 PLA 的结晶有着一定的抑制作用。其原因是 PUR-T 中的高柔性分子链影响了 PLA 分子链的运动能力,使其在结晶过程中不能快速有序化排列,进而减弱了 PLA 的结晶能力。PLA/PUR-T/CNF 复合材料的衍射峰强度虽然也有少许的降低,但随着 PUR-T/CNF 含量的增加, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的衍射峰强度呈现先升高后降低的趋势,当 PUR-T/PUR-T/CNF 质量分数为 10% 时,衍射峰强度最大,表明此时结晶相对较好。这是因为适量的 CNF 能够起到异相成核的作用,降低了成核壁

垒,使结晶更加容易,而过量的 CNF 因分散性较差易发生团聚,阻碍了 PLA 分子链的运动能力,降低了 PLA 分子链的规整度,从而使结晶度相对下降。

2.3 PLA 基复合材料的结晶行为分析

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 DSC 熔融曲线如图 3 所示,为消除热历史对复合材料带来的影响,选择第二次升温曲线进行研究,表 2 列出了 PLA 基复合材料的 DSC 相关特性参数。

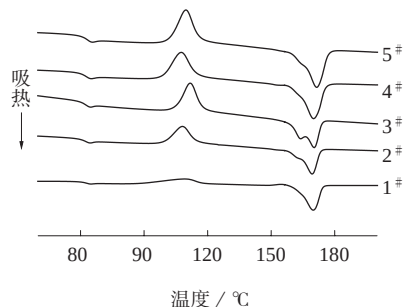


图 3 PLA 基复合材料的 DSC 熔融曲线

表 2 PLA 基复合材料的 DSC 特性参数

试样 编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
1 [#]	66	107.2	171	22.80	29.20	6.84
2 [#]	64.5	108	169	24.21	26.83	3.11
3 [#]	64.8	111.8	170	24.86	27.48	3.29
4 [#]	65.3	107.7	170	25.13	30.62	5.86
5 [#]	65.5	109.6	171	25.98	29.09	3.32

注: T_{cc} 表示冷结晶峰温度, T_m 表示熔融温度。

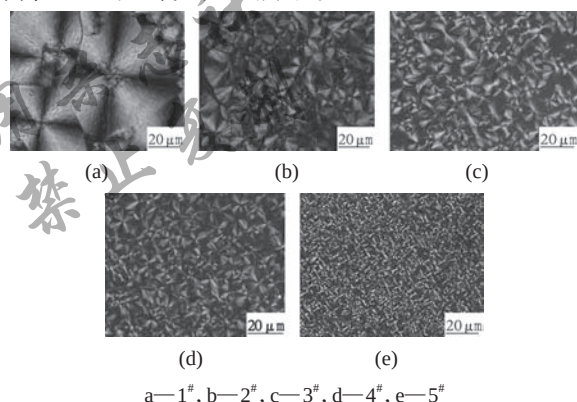
结合图 3 和表 2 可以发现, PLA 的 T_g 为 66℃, 在加入 PUR-T 和 PUR-T/CNF 之后, PLA/PUR-T 和 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 T_g 均出现下降, 表明 PUR-T 的加入使 PLA 分子链段的规整度降低, 较小的能量就能够使 PLA 分子链发生运动; 同时 PUR-T 和 CNF 对 PLA 晶体的生长有着阻碍作用, 限制了 PLA 的进一步结晶, 而再一次升温熔融时, 大量未长大的碎晶进一步长大, 出现了明显的冷结晶现象, 最终导致 PLA 的 X_c 降低。可以发现, 当 PUR-T/CNF 质量分数为 10% 时, PLA/PUR-T/CNF 体系中的 T_{cc} 向低温方向移动, 表明此时 PLA 的非等温结晶能力增强, X_c 相对增大; 随着 PUR-T/CNF 质量分数升至 15% 时, 共混体系中的 T_{cc} 又向高温方向移动, 此时 X_c 降低。原因是, 共混体系中 PUR-T 的高柔性分子链的缠绕作用抑制了 PLA 分子链的堆砌成核, 同时, 一方面, CNF 的引入能够起到异相成核的作用, 降低了成核壁垒, 加快了 PLA 的结晶速率, 另一方面, 过量的 CNF 容易在基体中分散不均, 易发生团聚现象, 无法提供有效的成核

点, 导致 PLA 成核困难, 结晶能力减弱。

此外, 还可以发现, 在 PLA/PUR-T/CNF 复合材料中, PUR-T/CNF 质量分数为 5% 的体系的熔融峰出现一个低温熔融峰和高温熔融峰, 根据熔融再结晶机理, 低熔融峰为 PLA 结晶过程中部分结构存在缺陷晶粒的熔融, 高温熔融峰是再结晶过程中形成的晶粒结构完整、稳定性高的晶粒的熔融。同时, 相比于 PLA, PLA/PUR-T 复合材料的 T_m , X_c 分别下降 2℃ 和 3.73%, PUR-T/CNF 质量分数为 10% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 T_m , X_c 分别下降 1℃ 和 0.98%。

2.4 PLA 基复合材料的晶体形貌分析

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料 POM 照片如图 4 所示。



a—1[#], b—2[#], c—3[#], d—4[#], e—5[#]

图 4 PLA 基复合材料的 POM 照片

从图 4 可知, PLA (图 4a) 的球晶数量少且尺寸较大。这是因为 PLA 为均相成核, 只能依靠自身大分子链折叠、堆砌来形成稳定的晶核, 这种形式下成核很困难, 只能形成少量晶核。加入 PUR-T 后, 发现 PUR-T 会破坏球晶完整程度, 使 PLA 更难构成完整晶体, 且数量明显减少, 紧密度也降低 (图 4b)。这是因为 PUR-T 高柔性分子链段对 PLA 分子链的缠绕作用破坏了球晶的完整程度。PLA/PUR-T/CNF 复合材料 (图 4c~ 图 4e) 中, 随着 PUR-T/CNF 含量的增加, 可以发现球晶数量增多, 晶核致密度增大, 但晶体结构都不完善, 没有完全结晶。这是由于 CNF 加入起到异相成核作用, 使得成核密度提高; 同时随着 PUR-T/CNF 含量的增加, CNF 在基体中发生团聚, 相邻晶粒在长大过程中互相碰撞而停止生长。

2.5 PLA 基复合材料的力学性能分析

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率如图 5 所示。

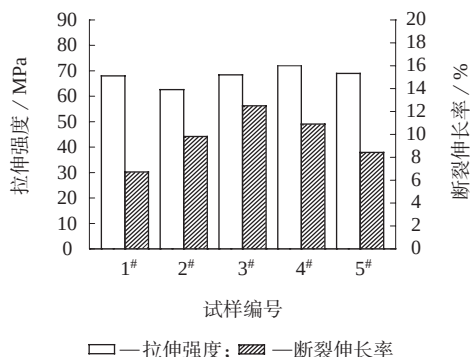


图5 PLA基复合材料的拉伸强度及断裂伸长率

由图5可以看出, PLA的拉伸强度为68 MPa, 断裂伸长率为6.72%; 加入PUR-T后, PLA/PUR-T复合材料的拉伸强度为60.5 MPa, 比PLA降低了11.0%, 断裂伸长率为9.82%, 比纯PLA升高了3.1%。拉伸强度降低的原因一方面是因为PUR-T本身就具有较低的拉伸强度, 另一方面是PUR-T和PLA两者相容性不好, 界面结合力差, 使材料在受应力时界面上产生空洞, 导致材料永久性屈服。PUR-T本身就有较好的断裂伸长率, 加之PUR-T的高柔性分子链对PLA结晶的限制, 导致PLA分子链有序化程度降低, 这是断裂伸长率升高的直接原因。在PLA/PUR-T/CNF复合材料体系中, 拉伸强度提高的同时也保持着较好的韧性, 这有助于复合材料整体力学性能的提高。随着PUR-T/CNF含量的增加, PLA/PUR-T/CNF复合材料的拉伸强度呈现先升高后下降的趋势, 而断裂伸长率呈下降趋势。PUR-T/CNF质量分数为10%的PLA/PUR-T/CNF复合材料的拉伸强度为70.4 MPa, 断裂伸长率为10.9%, 相比于PLA分别增加了3.5%和4.18%。这是因为CNF作为刚性粒子, 在复合材料受力断裂时能够起到架桥的作用, 使作用到PLA基体上的应力一部分转移到了CNF上, 极大地削弱了外界应力, 导致拉伸强度增大。而过多的CNF在基体中分散性较差, 团聚现象严重, 容易引起界面缺陷, 导致复合材料在受外界应力时易发生应力集中而断裂。

PLA, PLA/PUR-T, PLA/PUR-T/CNF复合材料的缺口冲击强度及拉伸弹性模量如图6所示。

由图6可以看出, PLA的缺口冲击强度为6.8 kJ/m², 拉伸弹性模量为700.2 MPa; 加入PUR-T后, PLA/PUR-T复合材料的缺口冲击强度增至8.1 kJ/m², 相比于PLA提高了19.1%, 拉伸弹性模量降至630 MPa, 相比于PLA降低了10.0%。

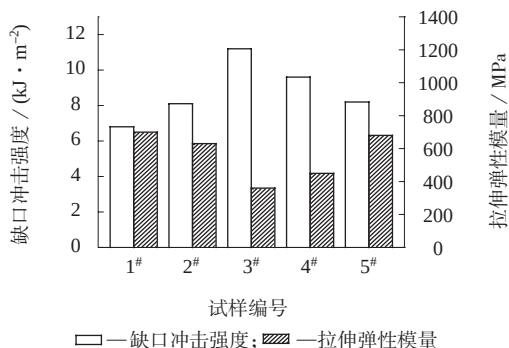


图6 PLA基复合材料的缺口冲击强度及拉伸弹性模量

通常对于脆性材料而言, 在受到外力作用后往往容易产生银纹而不是应力剪切屈服, 主要通过银纹化来吸收能量^[19]。PLA/PUR-T复合材料在受到外力时PUR-T能够快速引发基体产生银纹-剪切带, 同时PUR-T也能通过自身较大的塑性变形来吸收大量的冲击功。当PUR-T/CNF质量分数为5%时, PLA/PUR-T/CNF复合材料的缺口冲击强度增至11.2 kJ/m², 相比于PLA提高了64.7%, 拉伸弹性模量降至360 MPa, 相比于PLA降低了48.6%。PUR-T/CNF质量分数为10%时, PLA/PUR-T/CNF复合材料的缺口冲击强度增至9.6 kJ/m², 相比于PLA提高了41.2%, 拉伸弹性模量降至450 MPa, 相比于PLA降低了35.7%。当PUR-T/CNF质量分数为15%时, PLA/PUR-T/CNF复合材料的缺口冲击强度增至8.2 kJ/m², 相比于PLA提高了20.6%, 拉伸弹性模量降至680 MPa, 相比于PLA降低了2.88%。这是因为CNF的引入能够有效改善PUR-T和PLA之间的相容性, 使两者之间的界面结合力增强, 同时PUR-T能够作为应力集中点, 诱发基体产生银纹吸收大量的能量, 两者起到协同增韧的效果; 而过多CNF也容易因较强的极性作用在PLA基体中发生团聚现象, 导致界面存在缺陷, 受外力时材料易过早开裂。而结晶度的降低, 使PLA/PUR-T/CNF复合材料的刚性有所下降, 这是导致拉伸弹性模量下降的直接原因。

3 结论

(1) 由断面形貌分析可知, PLA/PUR-T复合材料的断面呈“海-岛”结构且断面形貌粗糙, 呈现出由脆性断裂到韧性断裂的转变。

(2) PUR-T对PLA的结晶有着抑制作用, CNF对PLA的结晶成核起着促进作用, 且都对PLA的晶型没有影响。

(3) 相比于PLA, PLA/PUR-T复合材料及

PUR-T/CNF 质量分数为 10% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的 X_c 分别下降了 3.73% 和 0.98%。

(4) 相比于 PLA, PLA/PUR-T 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别降低了 11.0% 和 10.0%, 缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了 19.1% 和 3.1%; PUR-T/CNF 质量分数为 10% 的 PLA/PUR-T/CNF 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别增加了 3.5%, 4.18%, 41.2%。

参考文献

- [1] Howard G P, Verma G, Ke Xiyu, et al. Critical size limit of biodegradable nanoparticles for enhanced lymph node trafficking and paracortex penetration[J]. Nano Research, 2019, 12(4):837-844.
- [2] Bose R J C, Kim M, Chang J H, et al. Biodegradable polymers for modern vaccine development[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77:12-22.
- [3] 孙策, 吕闪闪, 张化腾, 等. 聚乳酸及其复合材料降解的研究进展[J]. 塑料, 2018, 47(6):114-117.
Sun Ce, Lyu Shanshan, Zhang Huateng, et al. New advances in the degradation of polylactic acid based composite material[J]. Plastics, 2018, 47(6):114-117.
- [4] Raquez J M, Habibi Y, Murariu M, et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10):1504-1542.
- [5] Chacon J M, Caminero M A, Plaze E, et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection[J]. Materials & Design, 2017, 124(6):143-157.
- [6] Ho M P, Lau K T, Wang Hao, et al. Characteristics of a silk fibre reinforced biodegradable plastic[J]. Composites Part B Engineering, 2011, 42(2):117-122.
- [7] 吕培, 马丕明, 东为富, 等. 聚乳酸改性及其在包装材料中的应用[J]. 塑料包装, 2017, 27(3):46-51.
Lyu Pei, Mai Peiming, Dong Weifu, et al. Polylactic acid modification and application in packaging materials[J]. Plastics Packaging, 2017, 27(3):46-51.
- [8] 晋慧斌. 聚乳酸改性及在包装领域的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(12):135-138.
Jin Huibin. Modification of Polylactic acid and its application in packaging[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(12):135-138.
- [9] 吕晗笑, 崔玉祥, 孙树林, 等. 纳米 SiO_2 核壳粒子改性聚乳酸的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(4):35-38.
Lyu Hanxiao, Cui Yuxiang, Sun Shulin, et al. Modification of poly(lactic acid) with nano silica core-shell particles[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(4):35-38.
- [10] 刘淑琼, 刘瑞来, 王兆礼, 等. 不同增塑剂对 PLA/BF 复合材料的性能影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(1):18-23.
Liu Shuqiong, Liu Ruilai, Wang Zhaoli, et al. Effect of different plasticizers on properties of polylactide / bamboo fiber composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(1):18-23.
- [11] 张云飞, 黄安平, 张文学, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1):158-162.
Zhang Yunfei, Huang Anping, Zhang Wenxue, et al. Research Progress of PLA / PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):158-162.
- [12] 曹宁宁, 郑玉婴, 刘阳龙, 等. 层叠状功能化石墨烯纳米带 / PUR-T 复合材料薄膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7):1371-1381.
Cao Ningning, Zheng Yuying, Liu Yanglong, et al. Fabrication and properties of stack-like functionalized graphene nanoribbons / PUR-T composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(7):1371-1381.
- [13] Niu Xun, Liu Yating, Song Yang, et al. Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid / chitosan composite film for food packaging[J]. Carbohydr Polym, 2018, 183:102-109.
- [14] Feng Fei, Ye Lin. Morphologies and mechanical properties of polylactide / thermoplastic polyurethane elastomer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(5):2778-2783.
- [15] Huda M S, Drzal L T, Mohanty A K, et al. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study[J]. Composites Science & Technology, 2015, 66(11):1813-1824.
- [16] 周志鹏, 张可望, 李巧, 等. 木质素 / 聚乳酸复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(12):31-35.
Zhou Zhipeng, Zhang Kewang, Li Qiao, et al. Structure and properties of lignin / poly (l-lactic acid) composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(12):31-35.
- [17] 王哲, 贾仕奎, 于亮亮, 等. 纳米碳酸钙 / PUR-T 协同增韧 PLA 的形态及结晶性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(3):51-54.
Wang Zhe, Jia Shikui, Yu Liangliang, et al. Synergy effect of NPCC / PUR-T on the morphology and crystallization properties of PLA[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(3):51-54.
- [18] 李新功, 郑霞, 吴义强, 等. 竹纤维 / 聚乳酸复合材料自然老化性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11):1526-1530.
Li Xingong, Zheng Xia, Wu Yiqiang, et al. Study on natural aging properties of bamboo fibers / polylactic acid composites[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(11):1526-1530.
- [19] 林鸿裕, 夏新曙, 杨松伟, 等. 基于熔融沉积成型的聚乳酸 / 热塑性聚氨酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5):105-110.
Lin Hongyu, Xia Xinshu, Yang Songwei, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) / thermoplastic polyurethane based on fused deposition modeling[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5):105-110.