

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.012

退火对 PLA/GNPs/PEG 复合材料性能的影响

刘沙沙,贾仕奎,杨锦,郭香,晋嘉琪,强豪

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:利用自制的超声辅助真空装置制备石墨烯纳米片 (GNPs)/聚乙二醇 (PEG) 复配成核剂,与聚乳酸 (PLA) 通过双螺杆挤出机熔融共混制备 PLA/GNPs/PEG 复合材料,并通过注塑机制成试样,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、万能力学试验机测试和分析退火对复合材料结晶及力学性能的影响。结果表明,与未退火的 PLA/GNPs/PEG 复合材料相比,退火后复合材料的结晶度明显提高,当 GNPs/PEG 添加量为 0.1%,且在 110℃退火 1 h,其结晶度可达 37.31%;当 GNPs/PEG 的加入量为 0.3% 并在 110℃退火 1 h, PLA/GNPs/PEG 复合材料的拉伸强度增加到 73.02 MPa,相比纯的未退火的 PLA,拉伸强度提高了 18.78%;与未退火 PLA/GNPs/PEG 复合材料相比,退火后复合材料的冲击强度均有所下降。

关键词:石墨烯纳米片;聚乙二醇;聚乳酸;退火;结晶行为;力学性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0059-06

Effects of Annealing on Properties of PLA/GNPs/PEG Composites

Liu Shasha, Jia Shikui, Yang Jin, Guo Xiang, Jin Jiaqi, Qiang Hao

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract : The graphene nanoplates (GNPs)/polyethylene glycol (PEG) hybrid nucleating agent was prepared by ultrasonic assisted vacuum device, which generates dynamic impregnating force. Then, PLA / GNPs / PEG composites were prepared by twin-screw extruder via melting blending method. The standard samples for analyzing mechanical properties also were processed by injecting process. Scanning electron microscope, wide-angle X-ray diffraction, differential scanning calorimeter, polarizing microscope and universal mechanical testing machine were used to test and analyze the effects of annealing on crystallization and mechanical properties of PLA / GNPs / PEG composites. The results show that the crystallinity of the annealed PLA / GNPs / PEG composite is significantly improved compared with that of the unannealed PLA / GNPs / PEG composite. When GNPs/PEG is 0.1%, the crystallinity of the annealed PLA / GNPs / PEG composite reaches 37.31%. Meanwhile, when the composite with the addition of 0.3% GNPs/PEG is annealed at 110 °C for 1 h, the tensile strength of PLA / GNPs / PEG composite increases to 73.02 MPa, which is 18.78% higher than that of pure PLA without annealing. Compared with the unannealed PLA / GNPs / PEG composites, the impact strength of all these composites slightly decreases after annealing.

Keywords : graphene nanoplates ; polyethylene glycol ; poly(lactic-acid) ; anneal ; crystallization behavior ; mechanical property

聚乳酸 (PLA) 是具有优良力学强度的一种可生物降解的热塑性脂肪族聚酯^[1]。其原料乳酸来源于可再生的植物如玉米、甜菜、海藻等,制品废弃后可经微生物降解为 CO₂ 和 H₂O,具有显著的环境友

好性^[2]。同时,石油资源日趋紧张,促使 PLA 成为了当今各国研发的热点和重点材料之一^[3]。由于 PLA 具有良好的生物相容性、降解性、良好的透明性以及可加工性,因此广泛应用于食品包装^[4]、生物

基金项目: 2018 年陕西省大学生创新创业训练计划项目 (201832059)

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成型、微观结构与性能 E-mail: shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2019-02-13

引用格式: 刘沙沙,贾仕奎,杨锦,等. 退火对 PLA/GNPs/PEG 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):59-64.

Liu Shasha, Jia Shikui, Yang Jin, et al. Effects of annealing on properties of PLA / GNPs / PEG composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):59-64.

医药^[5-6]和农业领域^[7]。但它是一种半结晶性的高分子,脆性大,柔韧性差,且成型时结晶速率缓慢、结晶度低等,导致其制品的拉伸强度较低^[8-9]。

石墨烯纳米片(GNPs)具有高强度^[10]、高导电率^[11]、高比表面积^[12],导热系数是金刚石的3倍^[13],是一种典型的2D纳米材料。GNPs可用于开发高性能化和功能性的聚合物纳米复合材料,如提高聚合物材料的导热、导电、电磁屏蔽以及耐热性等,也可作为纳米成核剂用于改善聚合物材料的结晶和力学性能。但由于纳米或微米级片状材料间存在着强大的范德华力,致使在与聚合物熔融混合过程中易出现团聚而严重影响成核作用。

聚乙二醇(PEG)具有优良的润滑性、保湿性、分散性等,在一般条件下,PEG是很稳定的,低相对分子量的PEG是PLA较好的增塑剂,并在成型过程中可以促进PLA分子链的规整性和提高结晶度^[14];同时,通过前期实验^[15-16]发现:PEG可以提高氧化石墨烯(GO)在聚合物基体中分散性,改善GO在基体中团聚现象。

笔者通过动态灌注法制备GNPs/PEG复配成核剂,并添加到PLA中,同时对PLA/GNPs/PEG复合材料进行退火处理,分析成核剂和退火对PLA结晶和力学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, $M_w=180\,000$, 美国 Nature Works 公司;

GNPs: 粒径约 $10\ \mu\text{m}$, 常州第六元素材料科技股份有限公司;

PEG: 化学纯, $M_w=10\,000$, 天津市科密化学试剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

电子天平: YP1002N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

高速中药粉碎机: X-200 型, 浙江省永康市溪岸五金药具厂;

电热鼓风干燥烘箱: WGL-125B 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

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: TC-150-P 型, 东莞天成机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): MOVANANOSEM430

型, 荷兰 FEI 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: Ultima IV 型, 日本理学公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 1/200 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

偏光显微镜(POM): Zeiss Axioskop40 型, 德国 Carl Zeiss 公司;

万能试验机: LDS-20K 型, 长春市智能试验机研究所;

悬臂梁冲击试验机: JJ-22 型, 长春市智能试验机研究所。

1.3 试样制备

(1) 复配成核剂的制备。

将 GNPs 放入真空烘箱中 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 按 GNPs : PEG=1 : 3 的质量比将 GNPs 与 PEG 先用密封的包装袋进行充分混合, 然后利用自制的超声波辅助真空吸附装置制备复配成核剂 GNPs/PEG^[15]。步骤如下: 先将 GNPs 与 PEG 置于真空状态下的加热腔内并升高温度至 $80\ ^\circ\text{C}$, 开启超声装置进行超声震荡 5 min 后, 然后打开真空泵, 使熔融态 GNPs 与 PEG 混合物在动态灌注作用下充分混合 15 min, 再冷却凝结为块状并在 $40\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h, 最后使用高速粉碎机将其粉碎, 从而制得复配成核剂 GNPs/PEG。

(2) 复合材料的制备。

将 PLA 放入烘箱中, $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 24 h, 然后将配制好的成核剂 GNPs/PEG 与 PLA 按表 1 配方混合, 使用同向双螺杆挤出机进行熔融共混挤出, 制备 PLA/GNPs/PEG 复合材料, 挤出机温度从进料口至机头分别为 $170, 175, 180, 180\ ^\circ\text{C}$, 转速为 $60\ \text{r}/\text{min}$, 然后采用 $60\ ^\circ\text{C}$ 水进行冷却, 以避免骤冷现象, 最后采用切料机造粒, 将粒料放入烘箱内干燥 12 h。采用注塑机制备样条, 从进料口至喷嘴的温度为 $170, 175, 180\ ^\circ\text{C}$ 。将注塑好的样条进行退火处理, 退火条件: 温度 $110\ ^\circ\text{C}$, 时间 1 h。将复配剂含量为 0.0%, 0.1%, 0.5%, 0.9% 的 PLA/GNPs/PEG

表 1 PLA/GNPs/PEG 复合材料的配方 %

试样编号	GNPs/PEG 含量	PLA 含量
S0	0	100
S1	0.1	99.9
S2	0.3	99.7
S3	0.5	99.5
S4	0.7	99.3
S5	0.9	99.1

复合材料退火前的试样分别编号为 S0, S1, S2, S3, S4, S5, 相应的退火后试样编号为 S0_退, S1_退, S2_退, S3_退, S4_退, S5_退。

1.4 测试与表征

(1) 断面形貌分析。

将退火前后的样条在 N₂ 气氛中进行低温淬断, 对断面进行喷金处理, 采用 SEM 观察断面形态。

(2) 晶体形貌分析。

将退火前后的样条进行超薄切片, 并选取合适的薄片放置盖玻片压住试样, 待试样充分伸展滴加硅油, 再利用带有数码照相系统的 POM 记录试样的晶体形貌。

(3) 结晶形态分析。

将退火前后的注塑标准样条用小锯齿条切取长约 1 cm 的方形试样, 用橡皮泥将其固定在载物片上, 保证试样表面与载物片的表面在同一水平面上, 将备好的样条放到样品台上进行分析, 扫描速率为 6°/min, 扫描角度范围为 5°~60°, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。

(4) DSC 测试。

为了对比退火前后试样的结晶性能差异, 选取试样 8~10 mg, 在 N₂ 流速 50 mL/min 下, 以 10℃/min 开始从室温升温至 220℃, 记录并分析第一次升温曲线。

(5) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 用万能力学试验机测试, 试样尺寸 130 mm×10 mm×4 mm, 拉伸速率 50 mm/min。

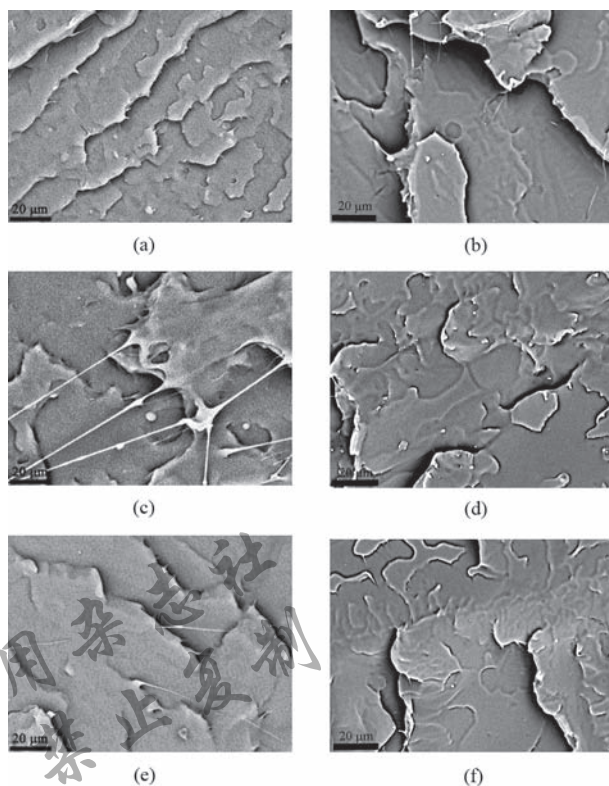
冲击强度按 GB/T 1447-2005 用悬臂梁冲击试验机测试, 试样尺寸 64 mm×10 mm×4 mm, V 型缺口, 缺口深 2 mm, 每组测 5 个样条并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 断面形貌分析

用 SEM 观察不同含量 GNPs/PEG 在 PLA 基体中的断面形貌, 照片如图 1 所示。由图 1a 可看出, 当复配成核剂含量为 0.1% 时, 材料的断面呈现出明显的“滑移台阶”, 为韧性断裂的特征; 当复配成核剂含量为 0.5% 时, 复合材料断面粗糙, 同时也出现了一些连续的 PLA 纤维, 纤维在一定程度上可以阻止裂纹的扩张, 也能承受很大的载荷应力, 进而使复合材料的韧性进一步得到改善; 当加入 0.9% 复配成核剂时, 相比于添加 0.5% 复配成核剂, 纤维数量明显减少, 粗糙度减弱, 表现出脆性断裂特征。对

比退火前后的照片, 退火后复合材料的断面粗糙度有所下降, 均呈现出脆性断裂特征。

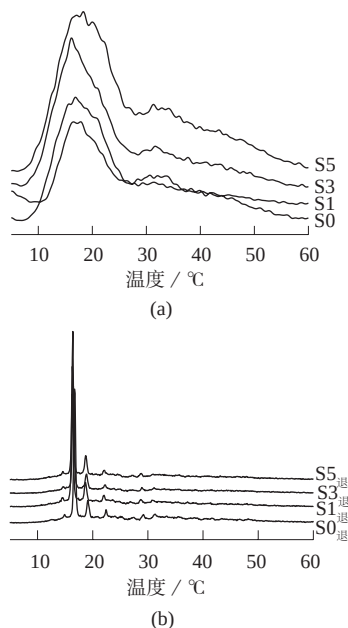


a—S1; b—S1_退; c—S3; d—S3_退; e—S5; f—S5_退

图 1 PLA/GNPs/PEG 复合材料的断面形貌 SEM 照片

2.2 结晶形态分析

图 2 为 PLA/GNPs/PEG 复合材料的 WAXD 图谱。



a—退火前; b—退火后

图 2 PLA/GNPs/PEG 复合材料的 WAXD 图谱

由图2可以观察到, S0, S1, S3, S5出现了相似的衍射峰,同时,随着复配成核剂含量增加,峰的面积有所增加,即复合材料中的晶相含量增加;退火后试样的衍射峰变得尖锐,衍射峰的强度明显增加,表明结晶部分的含量显著提高,因此,退火后试样的结晶度显著增加。从图2也可以观察到,退火前后材料衍射主峰都在 16.7° 附近,说明退火处理并没有改变PLA的晶型,仍然呈现稳定的 α 晶型^[2],同时,复合材料退火后在 $2\theta=16.7^\circ, 18.5^\circ, 22.5^\circ$ 附近出现小的结晶峰,说明加入GNPs/PEG并退火使得PLA原本未充分长大的晶体变得更加完善,从而相应的衍射峰出现了增强。

2.3 结晶性能分析

图3为PLA/GNPs/PEG复合材料的第一次升温DSC曲线。从图3可以发现,退火后PLA/GNPs/PEG复合材料的熔融峰位置发生了轻微的变化,向右移动,说明PLA的熔融温度增加,这是因为在退火过程中PLA分子链与复配成核剂GNPs/PEG之间产生了更强烈的相互作用,同时也因为晶体变得更加完善和致密致使熔融温度有所升高。另外,还可以看出退火后的熔融峰面积有明显增加,这进一步表明退火可以提高PLA的结晶度,这一现象与WAXD分析结果一致。

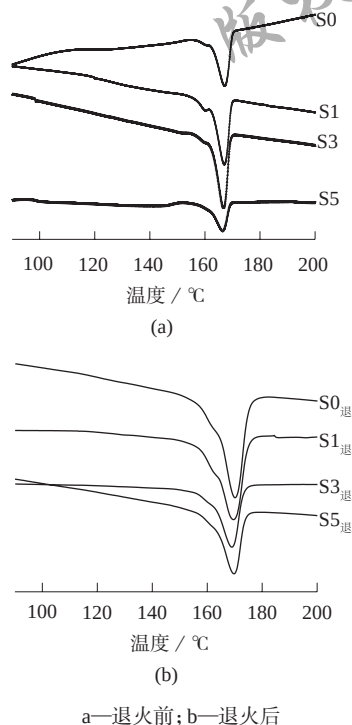


图3 PLA/GNPs/PEG复合材料的第一次升温DSC曲线

表2给出了退火前后的PLA/GNPs/PEG复

合材料的结晶参数。由表2可以看出,退火后PLA基复合材料的熔融焓有所增大,说明退火可以提高PLA的结晶度。当复配成核剂的加入量为0.1%并经退火处理,复合材料的结晶度达到了最大值,为37.31%,相比于未退火的纯PLA,结晶度提高了26.8%。因此,通过加入复配成核剂,并进行适当退火,可以有效促进PLA结晶,从而提高结晶度和改善晶体的完善程度。

表2 PLA/GNPs/PEG复合材料的热性能参数

样品	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
S0	100	167	10.37	14.89	10.51
S1	101.04	166.73	25.79	33.44	35.73
S3	102.68	166.47	26.48	31.02	33.14
S5	97.51	166.30	7.53	15.04	12.74
S0退	100.93	171.06	28.63	30.85	32.96
S1退	100.08	169.42	23.87	34.92	37.31
S3退	102.1	170.05	25.58	31.97	34.16
S5退	105.88	170.13	27.29	30.87	32.98

2.4 晶体形貌分析

图4为PLA/GNPs/PEG复合材料的POM照片。从图4可以看出,纯PLA晶体完善,晶核的数量较少、晶体尺寸较大,可以观察到明显的“黑十字消光”现象,说明纯PLA的晶体为球晶;退火后纯PLA晶核数目增多,晶体尺寸变小,晶体变得完整。当GNPs/PEG添加量为0.1%时,与纯PLA相比,晶体数目明显增加,说明GNPs/PEG起到了异相成核的作用;退火后晶核数目增多,晶体密度明显增加。当GNPs/PEG添加量为0.9%时,GNPs出现了团聚现象,退火后团聚现象稍微有所降低,说明退火增加了PEG的流动性,在一定程度上减弱了GNPs的团聚,从而使得GNPs能够均匀分散到PLA基体中;同时退火后球晶之间相互挤压,晶体形态变得不规则,说明退火使PEG运动速度加快,进而加快了PLA球晶的生长速率,由于晶体的扩散空间有限,导致球晶不能完全生长,从而晶体不完善。

2.5 力学性能分析

(1) 拉伸强度。

PLA/GNPs/PEG复合材料的拉伸强度如图5所示。由图5可以看出,随着复配成核剂含量的增多,复合材料的拉伸强度先提高后降低,当加入0.3%的GNPs/PEG时,复合材料的拉伸强度为69.55 MPa,相比纯PLA的拉伸强度提高了13.1%,这是由于GNPs/PEG在PLA基体中起到了异相成核的作用,提高了PLA的结晶度,使得材料拉伸强

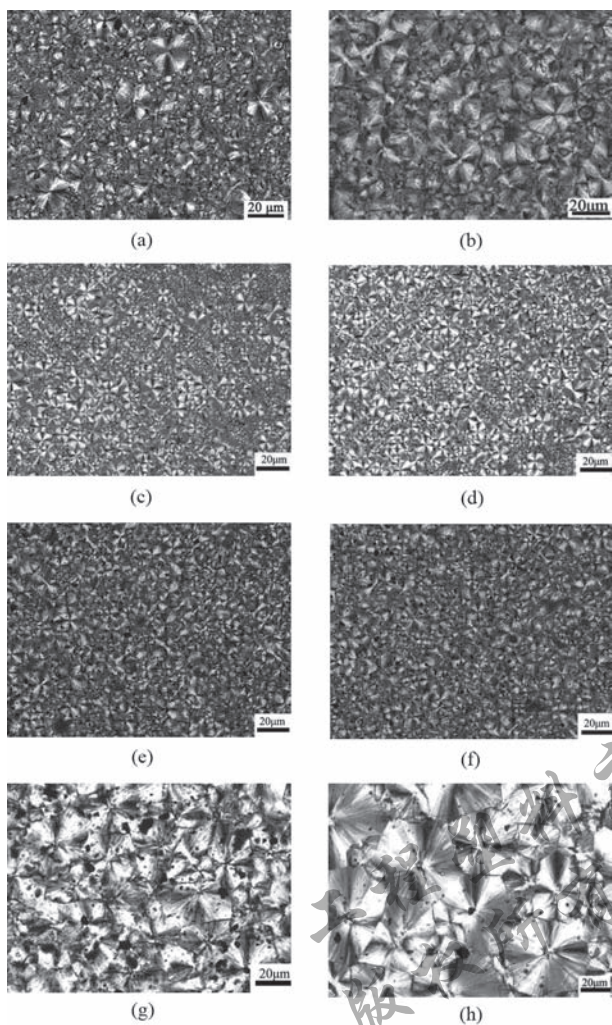
a—S0 ; b—S0_退 ; c—S1 ; d—S1_退 ; e—S3 ; f—S3_退 ; g—S5 ; h—S5_退

图4 PLA/GNPs/PEG 复合材料 POM 照片

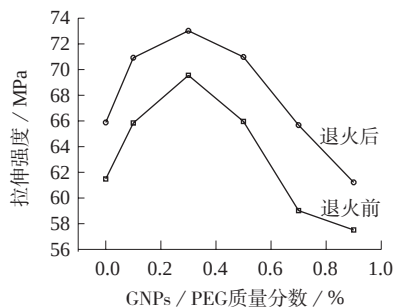


图5 PLA/GNPs/PEG 复合材料的拉伸强度

度增大;但之后随着 GNPs/PEG 含量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐降低,这是由于随着 GNPs 含量的增加,GNPs 片层间具有较大的范德华力,在聚合物基体中易于团聚,此外,也由于 GNPs 分子结构上的官能团成分很少,因此与聚合物的相容性较差,降低了复配成核剂与 PLA 基体的相互作用,从而使

材料的强度有所降低。退火后,晶体的完善度增加,晶体尺寸减小,导致复合材料的拉伸强度增大,当加入 0.3% 的 GNPs/PEG 时,复合材料的拉伸强度显著提高并达到最大值,为 73.02 MPa,相比于未退火纯 PLA 的拉伸强度提高 18.78%,这是由于退火后复合材料的结晶度提高,晶体完善程度增大,从而增大了分子间的作用力,使得复合材料的拉伸强度提高。

(2) 冲击强度。

图 6 为 PLA/GNPs/PEG 复合材料的冲击强度。从图 6 可以看出,退火前,当复配成核剂 GNPs/PEG 含量为 0.1% 时,复合材料的冲击强度达到最大值,为 5.25 kJ/m²,这是由于 PEG 起到了一定的增塑作用,同时,加入复配成核剂后晶粒细化,当复合材料受到冲击破坏时,能吸收大量的能量,从而使得冲击强度增大,因此,可以说明通过加入一定量的复配成核剂,能有效改善复合材料的韧性。随着复配成核剂含量的继续增加,复合材料的冲击强度降低,这是由于复配成核剂的加入使晶体的密度增大,晶体数目增多,从而使材料的脆性增加,冲击强度降低。退火后复合材料的冲击强度整体有所降低,这是由于退火后复合材料的结晶度增大,球晶完善,从而导致材料的韧性下降。值得注意的是,退火后 PLA/GNPs/PEG 复合材料的冲击强度均比纯 PLA 的冲击强度高,这应该归因于 PEG 的增塑作用,动态灌注作用促使 PEG 均匀地分散在 PLA 基体中,从而韧性增加。

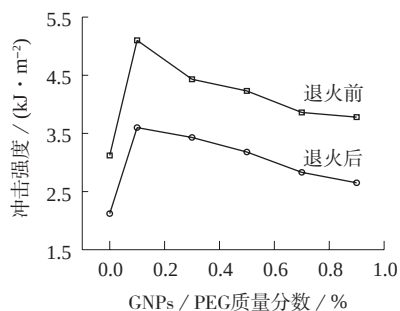


图6 PLA/GNPs/PEG 复合材料的冲击强度

3 结论

(1) 退火后 PLA/GNPs/PEG 复合材料的断面变得更加光滑,表现出明显的脆性断裂特征。

(2) 退火提高了 PLA 的结晶度并使其晶体变得更加完善,但没有改变 PLA 的晶型。

(3) 当 GNPs/PEG 的加入量为 0.1% 并在 110℃ 退火 1 h 后,复合材料的结晶度达到最大值,

为 37.31%,相比于未退火纯 PLA 提高了 26.8%。

(4) 退火后复合材料的拉伸强度得到了改善,当复配成核剂的加入量为 0.3% 时,相比于未退火纯 PLA 的拉伸强度提高了 18.78%;退火后复合材料的冲击强度有所降低,均比纯 PLA 的冲击强度高。

参考文献

- [1] 刘爱平,霍云,李通,等.退火对聚乳酸结晶及耐热性能的影响[J].中国塑料,2015,29(6):44-48.
- Liu Aiping, Huo Yun, Li Tong, et al. Influence of annealing on crystallization and heat resistance properties of poly(lactic acid)[J]. China Plastics, 2015, 29(6):44-48.
- [2] 文豪.成核改性对聚乳酸结晶及其性能的影响[D].镇江:江苏科技大学,2014.
- Wen Hao. Influence of nucleation agents on crystallization and other properties of PLA[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of science and Technology, 2014.
- [3] 李梦影.退火对聚乳酸结晶及耐热性能的影响[D].湘潭:湘潭大学,2016.
- Li Mengying. The effect of annealing on crystal and heat resistance of poly(lactic acid)[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [4] 王毅豪,王淑瑶,兰文婷,等.聚乳酸与常用纳米材料复合工艺的研究进展[J].工程塑料应用,2017,45(6):141-144.
- Wang Yihao, Wang Shuyao, Lan Wenting, et al. Research progress in composite technology of poly(lactic acid) and common nano materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):141-144.
- [5] 刘沙沙,贾仕奎,晋嘉琪,等.聚合物/石墨烯复合材料的多功能化研究进展[J].中国塑料,2018,32(6):10-19.
- Liu Shasha, Jia Shikui, Jin Jiaqi, et al. Research progress in multifunctionalization of polymer/graphene composites[J]. China Plastics, 2018, 32(6):10-19.
- [6] Li Yuanqing, Yu Ting, Yang Tianyi, et al. Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and biocompatible properties[J]. Advanced Materials, 2012, 24(25):3426-3432.
- [7] 苗淑惠,张丽,李银凤,等.非共价功能化石墨烯改性 PLA 薄膜的制备[J].工程塑料应用,2017,45(2):46-50,59.
- Miao Shuhui, Zhang Li, Li Yinfeng, et al. Preparation of poly(lactic acid) nanocomposite film modified with noncovalently functionalized graphene[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):46-50, 59.
- [8] 强涛,于德梅.聚乳酸增韧研究进展[J].高分子材料科学与工程,2010,26(9):167-170.
- Qiang Tao, Yu Demei. Progress in toughening of PLA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(9):167-170.
- [9] 师盟盟.聚乳酸的结晶及力学性能的调控[D].银川:宁夏大学,2018.
- Shi Mengmeng. Regulation of crystallization and mechanical properties of poly(lactic acid)[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2018.
- [10] 曾宇润,李晓霞,郭宇翔,等.石墨烯基三元复合材料的制备及应用研究进展[J].现代化工,2018,38(10):43-47.
- Zeng Yurun, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Review on preparation and application of graphene-based ternary composites[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(10):43-47.
- [11] Kumar P, Yu Seunggun, Shahzad F, et al. Ultrahigh electrically and thermally conductive self-aligned graphene/polymer composites using large-area reduced graphene oxides[J]. Carbon, 2016, 101:120-128.
- [12] 张伟曼,孙豫,孙万虹,等.石墨烯改性材料在气体吸附分离方面的研究进展[J].现代化工,2018,38(6):38-42.
- Zhang Yiman, Sun Yu, Sun Wanhong, et al. Advances of graphene-based modified materials in gas adsorption and separation[J]. Modern Chemical Industry, 2018, 38(6):38-42.
- [13] Wu Ying, Wang Zhenyu, Liu Xu, et al. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(10):9059-9069.
- [14] 杨晓宇,任欢欢,黄玉龙,等.聚乙二醇改性聚乳酸/乙酰柠檬酸三丁酯复合薄膜的结构性能[J].中国塑料,2018,32(7):126-131.
- Yang Xiaoyu, Ren Huanhuan, Huang Yulong, et al. Structure and properties of poly(lactic acid)/acetyl tributyl citrate blend films modified with poly(ethylene glycol)[J]. China Plastics, 2018, 32(7):126-131.
- [15] 杨昕,白海清,贾仕奎.超声辅助真空作用下复合相变储能材料的制备装置及热性能分析[J].化工新型材料,2016,44(7):130-132.
- Yang Xin, Bai Haiqing, Jia Shikui. Preparation equipment and thermal property of GNPs/PEG composite via ultrasonic assisted vacuum[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(7):130-132.
- [16] Jia Shikui, Yu Demei, Zhu Yan, et al. Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating[J]. Polymers, 2017, 9(10):528-546.
- [17] Kalb B A J, Pennings A J. General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid)[J]. Polymer, 1980, 21(6):607-612.