

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.004

纳米 ZnO 改性 PLA/PBS 及其发泡体系的性能^{*}

文涛^{1,2},石璞¹,赵田¹,杨军³,刘跃军^{1,2}

(1. 湖南工业大学先进包装材料与技术湖南省重点实验室,湖南株洲 412007; 2. 厦门理工学院聚合物加工原理与应用厦门市重点实验室,福建厦门 361024; 3. 株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:采用熔融共混法制备了纳米氧化锌 (ZnO) 填充聚乳酸/聚丁二酸丁二酯 (PLA/PBS) 复合材料。研究了 ZnO 质量分数对复合材料的力学性能、结晶性能以及动态流变性能的影响。结果表明,随着 ZnO 含量的增加,复合材料的力学性能和结晶度先升高后降低,当 ZnO 质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达到最大值 40.99 MPa 和 8.82 kJ/m²,比未添加 ZnO 时分别提高了 6.3% 和 28.2%,同时结晶度达到 24.4%。动态流变性能测试表明, ZnO 的质量分数为 0.5% 时,复合材料的损耗模量和储能模量均为最大值,反映出此时复合材料内部氢键和交联网络最完善,协同作用效果达到最佳状态,因此力学性能也最优。在 ZnO 质量分数为 0.5% 的基础上,采用超临界二氧化碳发泡法对复合材料进行间歇发泡,结果显示添加 ZnO 的发泡材料泡孔密度比未添加的高出一个数量级,泡孔尺寸分布更加集中,体积膨胀率更高。

关键词:聚乳酸;氧化锌;力学性能;结晶性能;流变性能;超临界发泡;泡孔尺寸

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0017-06

Properties of Nano-ZnO Modified PLA/PBS Composite and Foaming System

Wen Tao^{1,2}, Shi Pu¹, Zhao Tian¹, Yang Jun³, Liu Yuejun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Key Laboratory of Polymer Processing Principle and Application, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 3. Zhuzhou Times New Materials Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Poly lactide (PLA) and poly(butylene succinate) (PBS) were blended with the nano-ZnO through a twin-screw extruder to prepare PLA/PBS/Nano-ZnO composite. The mechanical properties, crystallization, and dynamic rheological properties of the composites were investigated. The results show that with the increase of nano-ZnO contents, the mechanical properties and crystallinity of the composites increase firstly and decrease lastly. When the mass fraction of nano-ZnO is 0.5%, the tensile strength and impact strength of the composite reach the maximum value of 40.99 MPa and 8.82 kJ/m², increased by 6.3% and 28.2%, respectively, than that without nano-ZnO, the crystallinity is 24.4%. Furthermore, the dynamic rheological properties tests show that when the mass fraction of nano-ZnO is 0.5%, the loss modulus and storage modulus of the composite reach the maximum values, which reflects the excellent internal hydrogen bond and crosslinking network of the composite, also the synergy effect and the mechanical properties of the composite achieve optimal state. On the basis of 0.5% nano-ZnO, using supercritical CO₂ foaming method for batch foaming the composite materials. Foaming results show that compared with the foaming material with not adding nano-ZnO, the cell density of the foaming material with adding 0.5% nano-ZnO improves by an order of magnitude, the cell size distribution is more focus and the volume expand ratio is higher.

Keywords : poly lactide ; ZnO ; mechanical property ; crystallization property ; rheological property ; supercritical foaming ; cell size

聚乳酸 (PLA) 作为一种新型可完全生物降解塑料材料,它由小麦、玉米、谷物秸秆的淀粉经微生物发酵制得乳酸后经聚合反应制得,自然降解得到 H₂O 和 CO₂,是公认的绿色安全塑料。如今 PLA 材料在绿色包装、农用产品、医学纺织、汽车部件等方面有广泛应用^[1]。PLA 有较高的拉伸强度^[2],

但是其性脆,耐热性差,熔体强度低,加工温度窗口

^{*} 国家自然科学基金项目 (11372108),湖南省自然科学基金项目 (14JJ5021),厦门理工学院高层次人才项目 (YKJ14035R)

联系人: 刘跃军,博士,教授,主要从事高分子包装材料与技术的研究

收稿日期: 2016-10-19

窄^[3],这在一定程度上限制了应用,需要对其进行改性。目前较常用的改性方法有:接枝共聚^[4]、复合填充^[5]、熔融共混等^[6-7]。同样是可完全生物降解塑料,柔性的聚丁二酸丁二酯(PBS)的强度、模量相对PLA较低,但具有良好的韧性和良好的加工性能^[8]。在PLA中加入适量PBS,可以有效提高PLA的韧性,复合材料仍然可完全降解,同时也保留了两者的优良性能^[9]。

研究表明,在聚合物中加入适量的分散均匀的无机纳米粒子,能有效提高复合材料的强度与韧性^[10]。姜锐^[11]首先将PLA与偶联剂处理的ZnO共混制得纳米复合材料,研究发现复合材料的力学和结晶性能均有一定程度的提高,然后加入PBS,发现其能有效改善体系的韧性,但未对PLA/PBS体系的发泡性能进行研究。PLA超临界微孔发泡材料因具备绿色环保、轻量化等特点,可应用于缓冲包装、医疗器械、汽车部件等领域。因此,将PLA纳米复合材料与微孔发泡技术结合已成为目前的研究热点之一。Y. Fujimoto等^[12]将两种不同有机改性层状硅酸盐(质量分数均为5%)作增强粒子分别与PLA熔融挤出制备PLA纳米复合材料,然后采用超临界CO₂对其微孔发泡得到两种PLA闭孔塑料。经对比发现,纳米填料的尺寸越小,得到PLA微孔塑料的泡孔密度就越大。Y. W. Di等^[13]以超临界CO₂发泡PLA和纳米有机粘土共混,研究了纳米有机粘土的含量对PLA发泡的影响。实验结果表明加入纳米粒子明显增强了发泡性能,有效改善了泡孔形态,减小了PLA泡沫的泡孔尺寸,进而增加了泡孔密度和表现密度。

在众多无机刚性纳米粒子中,氧化锌(ZnO)表面的层状结构(纳米晶氧化物水解产生)带有羟基官能团,能与PLA中的羧基发生酯化反应,从而得到紧密结合的PLA纳米复合材料^[14],有望提高PLA的熔体强度,从而有利于PLA的微孔发泡。此外ZnO在特定环境下还能杀菌^[15],从而使复合材料具有抗菌的效果。

为了研究ZnO对PLA/PBS体系微孔发泡性能的影响,笔者首先通过力学性能、差示扫描量热(DSC)和动态流变性能测试确定了ZnO的最佳含量,然后利用超临界流体发泡技术制备了PLA/PBS/ZnO微孔发泡复合体系,研究了不同保压压力下该体系的泡孔形貌、密度、尺寸及其分布等泡孔结构参数,为PLA/PBS复合发泡体系的制备和研

究提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 2003D, 美国 Natureworks 公司;

PBS: 3001MD, 日本昭和和高分子株式会社;

纳米 ZnO: 粒径(30 ± 10) nm, 阿拉丁试剂有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 分析纯, 麦克林公司;

钛酸酯偶联剂: 分析纯, 天津科密欧化学试剂公司;

CO₂: 工业级, 纯度大于 99.5%, 厦门空分公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平: PL6000-S 型, 梅特勒托利多公司;

真空干燥箱: 4041 型, 上海实验仪器厂有限公司;

双螺杆挤出机: Brabender PLD-651 型, 德国 Brabender 公司;

注塑机: HTF90WE 型, 螺杆型号 B-D36, 宁波海天集团股份有限公司;

四柱式平板硫化机: 15-315T 型, 郑州鑫和制造有限公司;

高精度柱塞泵: ISCO-500D 型, 美国 Teledyne 公司;

高压釜: 自制;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: 501B-4 型, 深圳万测试验设备有限公司;

DSC 仪: DSC-Q20 型, 美国 TA 仪器公司;

旋转流变仪: ARex2000 型, 美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): Phenom G2pro 型, 荷兰 Phenom-world BV 公司。

1.3 试样制备

(1) PLA/PBS/ZnO 复合材料的制备。

将 PLA, PBS 及钛酸酯偶联剂处理的 ZnO (偶联剂质量分数为 ZnO 质量的 3%) 分别在 80, 80, 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 以除去物料中的水分, 然后按照一定比例将 ZnO 及 PLA, PBS 和增容剂 DCP 在高速混合机中混合均匀, 通过双螺杆挤出机进行熔融共混并挤出造粒、干燥, 然后注塑成标准试样。挤出温度分别为 145, 150, 185, 185, 185, 165 °C, 螺杆转速 30 r/min; 注塑机各区温度分别设为 175, 180, 180, 180, 180 °C。制得的 PLA/PBS

/ZnO 复合材料中, PLA 和 PBS 的质量比为 75:25, DCP 的质量分数为 0.1%, ZnO 的质量分数分别为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%。

(2) PLA/PBS/ZnO 发泡材料的制备。

将挤出所得粒料通过平板硫化机模压成尺寸为 40 mm × 10 mm × 4 mm 的方片试样。把高压釜加热到设定温度 (90 ℃), 待温度稳定后将试样放入高压釜腔内, 同时通过控制高精度柱塞泵用较低的气压把釜内的空气排净, 然后关闭排气阀, 向釜内注入超临界 CO₂ 到设定的压力值。保压 1 h, 以 160 MPa/s 的速率泄压, 冷却得到 PLA/PBS/ZnO 发泡材料。

1.4 测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 20 mm/min; 冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试。

(2) DSC 测试。

在氮气气氛下, 先以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 200 ℃, 恒温 2 min, 消除热历史, 再以 10 ℃/min 降温速率从 200 ℃降至 -50 ℃, 最后以 10 ℃/min 的升温速率从 -50 ℃升至 200 ℃。

根据文献 [7] 的相关公式计算结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H}{(1 - \Phi)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——PLA/PBS 复合材料的熔融焓;

ΔH_{mPBS} ——纯 PBS 的熔融焓;

Φ ——PBS 在 PLA/PBS 复合材料中的质量分数;

ΔH_m^0 ——纯 PLA 100% 结晶的熔融焓。

(3) 动态流变性能测试。

测试温度为 185 ℃, 动态扫描时应变为 1%, 扫描频率为 0.1 ~ 200 rad/s, 采用 ETC 平台。

(4) 发泡性能测试。

将发泡后的微孔材料试样放入液氮中浸泡 30 min, 取出进行淬断, 先用飞溅喷金仪在断面镀上一层约 1 nm 厚的金粉, 然后用 SEM 观测泡孔结构并拍照。泡孔密度由式 (2) 计算。

$$N_f = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式中: N_f ——泡孔密度;

n ——分析的 SEM 照片中泡孔个数;

A ——分析的 SEM 照片的面积;

M ——SEM 照片的放大倍数。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 含量对复合材料性能的影响

(1) 力学性能。

图 1 为不同 ZnO 含量的 PLA/PBS/ZnO 复合材料的拉伸强度和冲击强度。从图 1 可以看出, 随着 ZnO 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈先增大后减小的趋势, 当 ZnO 的质量分数为 0.5% 时, 其拉伸强度和冲击强度分别达到最大值 40.99 MPa 和 8.82 kJ/m², 比未添加 ZnO 时分别提高了 6.3% 和 28.2%。这是因为 ZnO 的纳米尺寸效应, 其高模量和大比表面积有效改善了纳米颗粒和基体间的充分接触, ZnO 颗粒随基体 PLA 树脂产生变形和位移的几率较大, 可以分散基体中的应力^[6], 从而在宏观上实现对复合材料的增强增韧。然而, 过量的 ZnO 在基体中的分散不均匀, 引起团聚, 继而团聚点成为应力集中点和缺陷点^[11], 导致复合材料的力学性能下降。

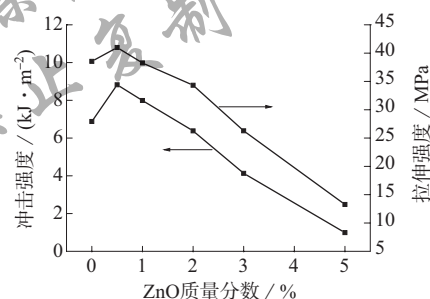


图 1 不同 ZnO 含量的复合材料拉伸强度与冲击强度

(2) DCS 分析。

图 2 为不同 ZnO 含量的 PLA/PBS/ZnO 复合材料 DSC 二次升温曲线 (图中 0[#], 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 分别表示 ZnO 质量分数为 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5% 的复合材料), 表 1 为不同 ZnO 含量的复合材料的熔融焓和结晶度。由图 2 可以看出, 复合材料只有一个熔融吸热峰, 说明 PLA 与 PBS 的相容性很好, 熔融吸热峰前面的放热峰即材料的冷结晶峰。由表 1 可以看出, 随着 ZnO 含量的增加, PLA/PBS/ZnO 复合材料结晶度有所提高, 当 ZnO 质量分数为 0.5% 时, 结晶度达到 24.4%, 对应的力学性能也最大。当 ZnO 质量分数增至 1% 时, 结晶度仅略有提升, 而当继续增加 ZnO 含量时, 结晶度开始缓慢下降。这可能是因为复合材料中加入适量的 ZnO 能促进成核, 诱导结晶, 提高 PLA 的结晶度。而过量的 ZnO 在基体中分散不均匀, 团聚现象显著, 此时两相界面之间的接触并不充分, 加上此时 DCP 的作用明显, 产生的交联结构占主导, 阻碍分子链运动及

降低分子链的规整性,导致结晶度降低。另外随着 ZnO 的加入,复合材料在二次升温过程中冷结晶峰有所变小,表明复合材料的结晶速率有所提高^[17]。

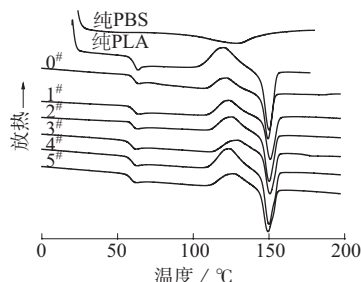


图2 PLA/PBS/ZnO 复合材料的 DSC 二次升温曲线

表1 不同 ZnO 含量的复合材料的熔融焓和结晶度

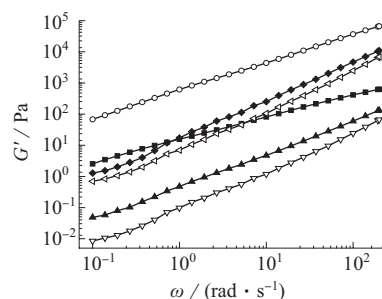
ZnO 质量分数 / %	熔融焓 / (J · g ⁻¹)	结晶度 / %
0	14.33	20.5
0.5	16.95	24.4
1	17.62	25.5
2	16.99	24.9
3	16.10	23.7
5	15.23	23.0

(3) 动态流变分析。

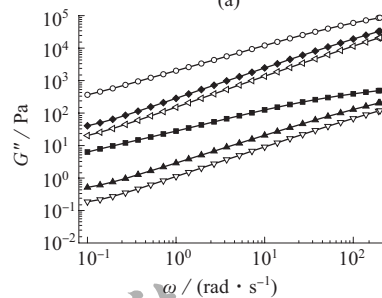
图3为不同 ZnO 含量的 PLA/PBS/ZnO 复合材料的动态黏弹性曲线。由图3a和图3b可知,储能模量(G')与损耗模量(G'')均随角频率(ω)的增加而增大,并且 G'' 值均大于 G' 值,表明复合材料体系黏性强于弹性。当 ZnO 质量分数为0.5%时,复合材料的 G'' 和 G' 均为最大值,侧面反映出少量的 ZnO 与 DCP 产生氢键和交联构成的网络最完善,协同作用效果达到最佳状态,因此力学性能也最优,这与力学性能测试结果是一致的。当 ZnO 的质量分数增加到产生明显团聚现象时,DCP 的交联作用占主导,此时 G'' 和 G' 的值会比较高。同时还发现,复合材料的 $G'-\omega$ 曲线在低频区的斜率变小,复合材料不同程度地出现了不明显的第二平台。P. Macosko^[18]研究指出,纳米粒子填充聚合物是否在低频区出现平台取决于材料内部是否有网络结构的存在,这说明改性 ZnO 的加入使材料内部产生了网络结构。由图3c可见复合材料的剪切黏度随着剪切速率的增大而下降,即“剪切变稀”现象显著,属典型的假塑性流体。特别是当 ZnO 质量分数为0.5%,3%,5%时,“剪切变稀”现象特别明显,说明此时网络中氢键占优。

2.2 ZnO 对发泡材料超临界 CO₂ 发泡性能的影响

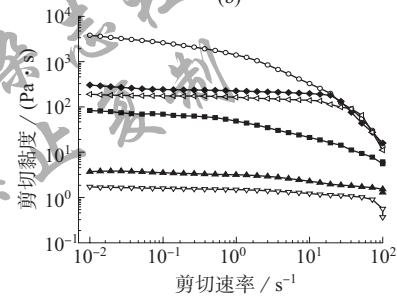
当 ZnO 质量分数为0.5%时,PLA/PBS/ZnO 复合材料的力学性能、结晶度和动态流变性能最优,因此在 PLA/PBS/ZnO 复合材料的超临界 CO₂ 发



(a)



(b)



(c)

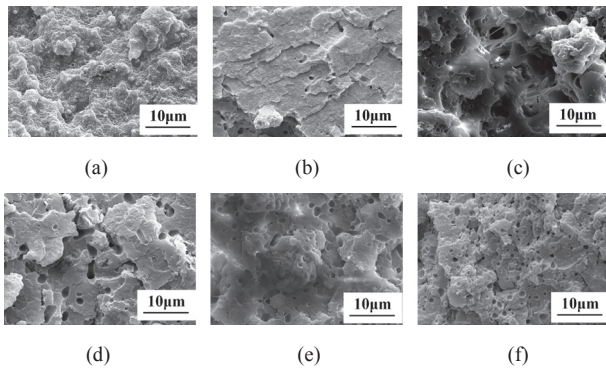
a— G' ; b— G'' ; c—剪切黏度

ZnO 质量分数: ■—0%; ○—0.5%; ▲—1%; ▼—2%; ◆—3%; ◁—5%

图3 PLA/PBS/ZnO 复合材料的动态黏弹性曲线

泡过程中,确定 ZnO 质量分数为0.5%,研究了添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔形貌 SEM 照片,如图4所示。由图4可以看出,未添加 ZnO 的发泡材料存在很大部分未发泡区域,几乎未发泡,而且存在泡孔坍塌与合并的现象。添加了 ZnO 的发泡材料泡孔数目较多,较均匀密集,几乎没出现泡孔坍塌与合并,泡孔形态以球形结构居多。从侧面反映了 ZnO 对复合体系熔体强度的增强效果显著。

图5为添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔密度。由图5可知,随着保压压力增大,两种发泡材料的泡孔密度均有所增大,其中添加 ZnO 的发泡材料的泡孔密度更大,当保压压力增加到16 MPa时,其泡孔密度远高于未加 ZnO 的发泡材料。在 PLA/PBS 中加入 ZnO,可起到异相成核的作用,增加发泡体系的成核点数以及成核效率,从而使泡孔密度增大。



PLA/PBS, 保压压力: a—12 MPa; b—14 MPa; c—16 MPa;
PLA/PBS/ZnO, 保压压力: d—12 MPa; e—14 MPa; f—16 MPa

图4 添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔形貌

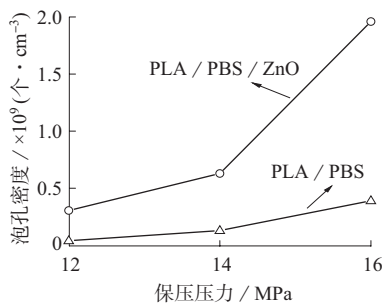
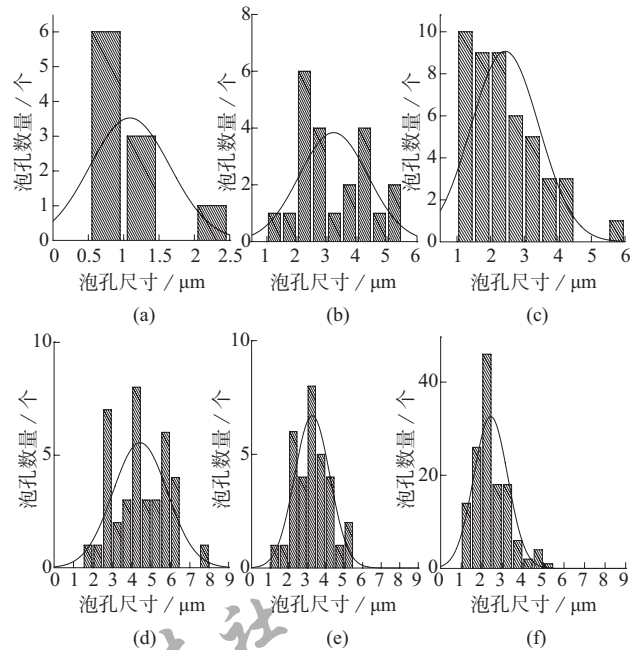


图5 添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔密度

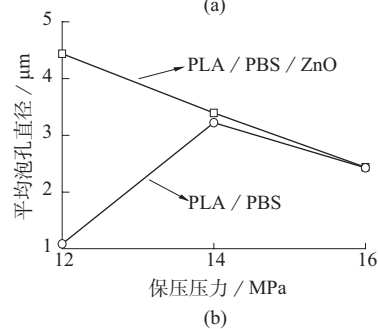
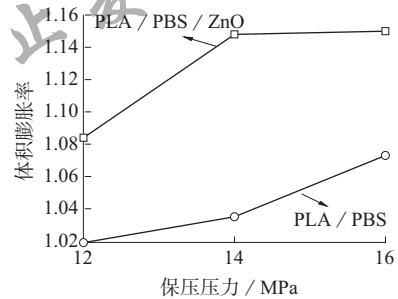
图6为添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔尺寸分布图。由图6可以看出,保压压力在 12 MPa 时,两种发泡材料的泡孔尺寸都很不均匀,泡孔直径分布较宽,而且出现分层现象;随着保压压力的增加,泡孔直径分布逐渐变窄。其中,添加了 ZnO 的发泡材料泡孔直径分布更为集中,分层现象消失。ZnO 在基体中作为成核剂诱导泡孔成核,若其分布均匀,则长大的泡孔直径分布会更集中,而杂乱无章长大的泡孔容易坍塌与合并,导致孔径大小不一。

图7为添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的体积膨胀率和平均泡孔直径。从图7可以看出,随着保压压力增加,两种发泡材料的体积膨胀率均有所增加,添加了 ZnO 的发泡材料的体积膨胀率明显均高于未添加 ZnO 的材料。体积膨胀率越高说明发泡的程度越大,发泡效果越好。另外,含有 ZnO 的发泡材料平均泡孔直径随着保压压力增大而减小,这得益于保压压力增大促使 CO₂ 在聚合物中的溶解浓度不断增大,同时 ZnO 的加入,均可增加发泡体系的成核点数以及成核效率,从而使产生的单个泡孔尺寸减小,这与理论是相符的。而未添加 ZnO 的发泡材料平均泡孔直径呈无规律变化,虽然均小于含有 ZnO 的发泡材料,但这完全是因为其



PLA/PBS, 保压压力: a—12 MPa; b—14 MPa; c—16 MPa;
PLA/PBS/ZnO, 保压压力: d—12 MPa; e—14 MPa; f—16 MPa

图6 添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的泡孔尺寸分布



a—体积膨胀率; b—平均泡孔直径

图7 添加 ZnO 前后发泡材料在不同保压压力下的

体积膨胀率和平均泡孔直径

发泡程度低,效果很差,取其平均泡孔直径几乎没有可比性。

3 结论

(1) 适量的 ZnO 能提高 PLA/PBS/ZnO 复合材料的力学性能和结晶性能,当 ZnO 的质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达到最大值,比未添加 ZnO 时分别提高了 6.3% 和

28.2%,结晶度达到 24.4%。

(2) 动态流变性能测试结果表明, PLA/PBS/DCP/ZnO 复合材料表现出典型的“剪切变稀”现象。质量分数为 0.5% 的 ZnO 与 DCP 的协同作用使复合材料的储能模量和损耗模量最大,表明由氢键和交联构成的网络最完善。

(3) 超临界 CO₂ 发泡实验表明,0.5% 的 ZnO 起到了异相成核的作用,明显改善了 PLA/PBS 发泡材料的发泡性能,有效地提高了发泡材料的泡孔密度和体积膨胀率,泡孔尺寸分布更集中。

参考文献

- [1] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Yang Bin. Green plastic poly(lactic acid)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] Dong Weifu, Zou Benshu, Ma Piming, et al. Influence of phthalic anhydride and bioazoline on the mechanical and morphological properties of biodegradable poly(lactic acid) / poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] blends[J]. Polymer International, 2013, 62(12): 1783–1790.
- [3] 任杰. 生物可降解聚乳酸材料的制备、改性、加工与应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 39.
Ren Jie. The preparation, modification, processing and application of biodegradable poly(lactic acid)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 39.
- [4] 张玉霞, 刘学, 马青. 聚乳酸 / 己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物全生物降解共混物研究进展 [J]. 中国塑料, 2014, 28(3): 7–15.
Zhang Yuxia, Liu Xue, Ma Qing. Research progress in fully biodegradable PLA / PBAT blends[J]. China Plastics, 2014, 28(3): 7–15.
- [5] Liu Hongzhi, Zhang Jinwen. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(15): 1051–1083.
- [6] Al-Itty R, Lamnawar K, Maazouz A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA / PBAT blends[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(7): 501–517.
- [7] Yeh J T, Tsou C H, Huang C Y, et al. Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2): 680–687.
- [8] Tokoro R, Vu D M, Okub K, et al. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(2): 775–787.
- [9] Liu Hongzhi, Zhang Jinwen. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(15): 1051–1083.
- [10] Kelarakis A, Giannelis E P, Yoon K. Structure-properties relationships in clay nanocomposites based on PVDF / (ethylene-vinyl acetate) copolymer blends[J]. Polymer, 2007, 48(26): 7567–7572.
- [11] 姜锐. PLA/PBS/Nano-ZnO 复合材料的制备及其性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
Jiang Rui. Study on the preparation and properties of poly(lactic acid) / poly(butylene succinate) / nano-zinc oxide composites[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [12] Fujimoto Y, Ray S S, Okamoto M, et al. Well-controlled biodegradable nano composite foams: from microcellular to nanocellular[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24(7): 457–461.
- [13] Di Y W, Iannace S, Di M E, et al. Poly(lactic acid) / organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(6): 689–698.
- [14] 樊国栋, 刘荣利. 聚乳酸 / 无机纳米粒子复合材料研究进展 [J]. 科技导报, 2013, 31(26): 68–73.
Fan Guodong, Liu Rongli. Progress in the modification of poly(lactic acid) inorganic particles nanocomposites[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(26): 68–73.
- [15] 匡衡峰, 胡长鹰, 刘芳. 纳米 ZnO 复合食品抗菌包装膜研究进展 [J]. 包装工程, 2015, 36(11): 16–23.
Kuang Hengfeng, Hu Changying, Liu Fang. Research progress of nano zinc oxide in food antimicrobial composite packaging film[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 16–23.
- [16] 李冰, 董蓉, 高磊, 等. 聚乳酸木塑复合材料的增韧及结晶性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 33–36.
Li Bing, Dong Rong, Gao Lei, et al. Toughening and crystallization behavior of poly(lactic acid) / wood flour composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(2): 33–36.
- [17] Lee J, Lee W. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate)[J]. Korea-Aust Rheol J, 2005, 17: 71–77.
- [18] Cassagnau P. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state[J]. Polymer, 2003, 44: 2455–2462.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。(工程塑料应用杂志社)