

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.026

PLA/PCL 纳米复合材料研究进展

王博文¹, 郭选政², 王亚明¹

(1. 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 材料成型及模具技术教育部重点实验室, 郑州 450002 ;

2. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 河南平顶山 467000)

摘要: 综述了近年来聚乳酸 (PLA)/ 聚己内酯 (PCL) 纳米复合材料的研究进展, 重点介绍了 PLA/PCL/ 碳纳米管、PLA/PCL/ 石墨烯、PLA/PCL/ 有机改性蒙脱土、PLA/PCL/ 埃洛石纳米管、PLA/PCL/ 纳米二氧化钛、PLA/PCL/ 羟基磷灰石, 以及 PLA/PCL/ 天然高分子等纳米复合材料的制备和性能。分析表明, 简单地添加少量纳米填料可以调控 PLA/PCL 不相容共混物的微观结构, 实现非化学增容, 提高力学强度和韧性, 并赋予聚合物抗静电、导电、电磁屏蔽、导热、抗紫外线、以及阻隔等特殊功能。最后, 对 PLA/PCL 纳米复合材料的未来研究方向进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 聚己内酯; 纳米复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0150-09

Research Progress on PLA/PCL Nanocomposites

Wang Bowen¹, Guo Xuanzheng², Wang Yaming¹

(1. Key Laboratory of Materials Processing & Mold (Zhengzhou University), Ministry of Education,

National Engineering Research Center for Advanced Polymer Processing Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China ;

2. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract : The recent research progress of polylactic acid (PLA)/polycaprolactone (PCL) nanocomposites were reviewed. The emphasis were focused on the preparation and properties of PLA/PCL/carbon nanotubes, PLA/PCL/graphene, PLA/PCL/organically modified montmorillonite, PLA/PCL/halloysite nanotubes, PLA/PCL/nano titanium dioxide, PLA/PCL/hydroxyapatite, and PLA/PCL/natural polymers nanocomposites. The analysis shows that simply adding a small amount of nanofiller can regulate the micro-structure of PLA/PCL incompatible blend, realize non-chemical compatibilization, improve mechanical strength and toughness, and endow the polymer with special functions such as antistatic, conductive, electromagnetic shielding, thermal conductivity, ultraviolet resistance and barrier. Finally, the future research directions of PLA/PCL nanocomposites were prospected.

Keywords : polylactic acid ; polycaprolactone ; nanocomposite

聚乳酸 (PLA) 和聚己内酯 (PCL) 都是重要的可生物降解和生物相容性聚酯, 已大规模商业化生产^[1-3]。由于 PLA 和 PCL 具有互补的力学性能和生物降解率, 因此 PLA/PCL 共混物在生物医学应用, 如组织工程支架中受到了极大的关注^[4-5]。众所周知, 聚合物共混物的性能不仅取决于基体聚合物的性能, 而且在很大程度上取决于相形态。然而, PLA 和 PCL 在热力学上互不相容, 只能在共混体系中形成多相结构, 界面附着力差, 限制了 PLA/PCL 共混物进一步应用。解决上述问题的一种方案是使用两亲性二嵌段或多嵌段共

聚物作为增容剂, 通过降低两种组分之间的界面张力来减少聚结效应, 最终形成分散良好的形态, 改善 PLA/PCL 共混物的相容性^[6]。这种方法虽然有效, 但缺乏通用性, 这在现代工业环境下可能无法承受。

近年来, 研究人员发现纳米填料也可以作为第三组分, 用于改善不相容聚合物共混物的相形态^[7-9]。纳米颗粒的巧妙使用可以在微米级调控聚合物相的空间排列, 而无需对混合过程进行实质性修改和 / 或对新化学物质进行投资。纳米填料除了起增容作用外, 还可以赋予聚合物特殊的功能,

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52073261)

通信作者: 王亚明, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事聚乳酸形态结构调控、功能化及应用研究

收稿日期: 2022-02-03

引用格式: 王博文, 郭选政, 王亚明. PLA/PCL 纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(4):150-158.

Wang Bowen, Guo Xuanzheng, Wang Yaming. Research progress on PLA/PCL nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):150-158.

从而拓展聚合物的应用领域^[10]。笔者综述了几种典型的 PLA/PCL 纳米复合材料的研究进展。

1 PLA/PCL/ 碳纳米管 (CNT) 复合材料

在碳基纳米复合材料领域, CNT 是研究最多的一维纳米填料。除了特殊的物理性能, 比如很高的拉伸弹性模量, CNT 广受关注的原因还在于其很高的导电性和导热性。CNT 聚合物复合材料电性能的改善依赖于 CNT 在聚合物基体中的可控分散以形成导电网络^[10]。

Urquijo 等^[11]利用双螺杆挤出机制备了 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料, PLA/PCL 的质量比保持在 80/20。从热力学的角度, CNT 倾向位于 PCL 相。结果表明, 未填充 CNT 的 PLA/PCL 共混物呈现“海-岛”形貌, 而在三元纳米复合材料中 PCL 分散相则更为连续。流变和电导的逾渗值出现在相同 CNT 含量(质量分数大于 1.2%)。在这一含量, 从透射电子显微镜(TEM)图像可见 PCL 呈连续相。对于参比样二元的 PLA/CNT 以及三元的 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料, 随着 CNT 的添加, 电导和低应力力学行为是类似的。在出现逾渗的纳米复合材料中, 电导率比绝缘组分高 $10^6 \sim 10^7$ 倍, 而拉伸弹性模量随 CNT 含量的增加呈线性增长(CNT 质量分数为 4.9% 时增加了 12%)。并且, 所有的 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料呈现韧性行为(断裂伸长率 $> 130\%$), 这和未填充的 PLA/PCL 共混物(断裂伸长率为 140%)类似, 而与二元 PLA/CNT 纳米复合材料的脆性行为形成鲜明对比。

Laredo 等^[12]在频率为 $10^{-3} \sim 10^7$ Hz、温度为 143 ~ 313 K 范围, 研究了 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料的直流和交流电导率, 其中, PLA/PCL 的质量比保持在 30/70, CNT 的质量分数在 0% ~ 4% 范围。结果表明, CNT 选择性分散在 PCL 相, CNT 的存在并没有影响 PCL 的结晶度。通过直流电导率测得的逾渗阈值为 0.98% (质量分数), 标度律的临界指数为 2.2。lg(σ_{DC}) 对 $p^{-1/3}$ 的线性关系表明, CNT 中的导电通道还没有达到物理接触的程度, 这里, σ_{DC} 和 p 分别为直流电导率和 CNT 质量分数。该结果不依赖于温度, 说明它是一个传统的通道效应。从交流电导分析得到的主曲线呈现长度-时间或温度-时间叠加。

Wu Defeng 等^[13]使用功能化的 CNT(即带羧基的 CNT)调控 PLA/PCL(质量比为 30/70)共混物的形貌。PCL/PLA/CNT 纳米复合材料是通过熔融混合的方法制备的。结果表明, 功能化的 CNT 选择性分散在 PCL 相以及两聚合物相的界面处, 导致同时出现热力学和动力学驱动的增容。在界面处的 CNT 阻止了离散区域的粗化并增强了两相之间的界面粘合, 使得与未填充的 PLA/PCL 共混物相比, 三

元复合材料的相形貌有显著改善。因此, 三元复合材料的流变及电导逾渗阈值远低于对应的二元复合材料, 与此同时, 在很低的 CNT 添加量呈现优异的力学性能。

Xu Zhaohua 等^[14]采用熔融共混的方法制备了含有经过酸氧化 CNT 的 PLA/PCL(质量比为 95/5)纳米复合材料。结果表明, CNT 选择性分散在 PCL 相中, 并且不受 PCL 相尺寸的影响。对于 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料, PCL 分散相的尺寸比纯 PLA/PCL 中的小, 表明 CNT 有效阻止了 PCL 分散相的粗化。当添加 CNT 质量分数达到 1.0% 时, 可以观察到 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料电导率的明显变化, 并且在 PLA/PCL 质量比为 60/40 的复合材料体系观察到最大的电导率。这可归因于双连续相结构的形成。

Huang Jinrui 等^[15]通过调控具有很高长径比(大约 1000)的 CNT 从不适宜的 PLA 相到适宜的 PCL 相的迁移, 将 CNT 选择性分散在共连续不相容 PLA/PCL(质量比为 50/50)共混物的连续界面。与传统的双逾渗法得到的 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料的逾渗阈值约为 0.97% (质量分数)相比, CNT 分布在其连续结构的连续界面的纳米复合材料的逾渗阈值约为 0.025% (质量分数), 降低了约 2 个数量级。

Shi Yudong 等^[16]构建了带有隔离结构的 PLA/PCL/CNT 导电网络。首先, 将 CNT 分散到 PCL 中获得 PCL/CNT 相。然后, 在 100℃(介于 PLA 和 PCL 熔点之间的温度)将 PCL/CNT 很好地涂敷在 PLA 粒子表面。最后, 将涂敷的 PLA 粒子在 PLA 的熔点以上进行热压, 形成 PCL/CNT 隔离结构。形貌观察显示, CNT 成功地位于连续的 PCL 相, 促成极低的逾渗阈值(CNT 体积分数为 0.0085%)。当 CNT 质量分数仅为 0.05% 的隔离结构就可获得 3.84×10^{-4} S/m 的高电导率。

Zhao Xingyan 等^[17]利用电纺的方法成功制备了带有平行线表面织构的 PLA/PCL/CNT 复合材料纳米纤维。分析结果表明, CNT 的添加促进了 PCL 相在 PLA 基体中的分散。另外, CNT 起异相成核的作用, 提高了 PLA 基体的结晶度。力学测试结果表明, CNT 对 PLA/PCL 共混物有增强作用。细胞增殖结果证明, PLA/PCL/CNT 纳米纤维支架对小鼠成纤维细胞(NIH3T3)的增生没有毒性, 有望用作组织工程基体。

Rentenberger 等^[18]利用熔融纺丝的方法制备了含 CNT 的 PCL/PLA 共混物导电多丝纤维, 并用导电纤维在手工纺织机上制成织物。纤维被作为循环液体传感器在两种良溶剂乙酸乙酯和丙酮以及不良溶剂乙醇中进行测试。结果表明, 由这些纤维织成的织物适合探测乙酸乙酯和丙酮, 很有希望构建这些溶剂的织物传感器。

Liu Yufan 等^[19]通过在三元 PLA/PCL/CNT 体系中添加第四相 SiO₂,在 PLA/PCL (质量比为 70/30) 的共混物组分成功实现了双逾渗结构。SiO₂ 的添加有效提高了 PLA 相的黏度和弹性,导致 PCL 相从隔离形貌转变为连续。CNT 选择性分散在 PCL 相,构建了一个更有效的导电网络,从而促成纳米复合材料中电导率的巨大增长。添加质量分数 1.0% 的 CNT 和质量分数 6.0% 的 SiO₂,可使 PLA/PCL 共混物的电导率从 1.19×10^{-14} S/m 上升到 4.57×10^{-4} S/m。添加 SiO₂ 使 CNT 的逾渗阈值从原来的 0.28% (质量分数) 降低到 0.11%。并且,PLA/PCL/CNT/SiO₂ 纳米复合材料的电磁屏蔽 (EMI) 在 CNT 质量分数仅为 3.0% 时可达 26 dB,可屏蔽 99.997% 的电磁波。

Tan Yanjun 等^[20]研究了 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料的相形貌以及 CNT 的分布对微波屏蔽的影响。通过调控 PLA/PCL,可得到共连续或“海-岛”形貌。另外,通过两步熔融压缩,可得到三明治结构或多层结构形貌。对于 PLA/PCL 质量比为 90/10 的 CNT 纳米复合材料,它具有“海-岛”形貌,其中 PCL/CNT 为岛,这种结构比其它的共连续以及“海-岛”结构具有更高的微波屏蔽效率,原因在于高电导率和高效率的多重散射。并且,由两层 PCL/CNT 层中间夹一层 PLA 层的三明治结构表现出最佳的屏蔽性能。这一现象可归因于界面处高效的反射,以及反射波随后被 PCL/CNT 层吸收,因此,比“海-岛”结构的多重散射能更有效屏蔽微波。

Zhang Shaoyuan 等^[21]利用基于原子力显微镜 (AFM) 的定量纳米力学测量研究了 PLA/PCL/CNT 纳米复合材料的相形貌和微观力学性能。结果表明,CNT 主要分布在靠近 PLA 基体的 PCL 相。CNT 的引入明显改变了 PLA/PCL 的微相结构和对应的微观拉伸弹性模量分布。拉伸弹性模量纳米力谱显示,在 PLA/CNT 相和 PCL/CNT 之间没有明显的界面层,说明界面相互作用是微弱的。

Zhu Bo 等^[22]研究了 CNT 和有机改性蒙脱土 (OMMT) 双填料对 PLA/PCL (质量比为 30/70) 共混物形貌和力学性能的影响。形貌观察和流变分析表明,剥离的 OMMT 片层增进了 PLA 相和 PCL 相的界面结合,而 CNT 在 PCL 基体中形成了逾渗网络。当添加 CNT 和 OMMT 的质量分数均为 0.5% 时,PLA/PCL 基体的断裂伸长率提高了 137.4%,拉伸强度提高了 79.6%,分解温度提高了 14℃,而且没有明显牺牲其刚性,表现出明显的优于只添加单一填料的协同效果。

2 PLA/PCL/ 石墨烯 (GE) 纳米复合材料

GE 是所有石墨 (G) 形式碳的基本组成部分,它由一层 sp² 杂化碳原子组成,呈蜂窝状排列。GE 具有优异的力学、

热学和电学性能,非常适合作为聚合物基体中的纳米填料,用于开发高性能纳米复合材料^[23]。通常把单层或少层 GE 称为 GE,而把多层 GE 称为石墨烯纳米片 (GNP)。GNP 由堆叠的 GE 层组成,其厚度从几纳米到几十纳米不等^[24]。氧化石墨烯 (GO) 和还原氧化石墨烯 (rGO) 是 GE 的氧化形式,通常由氧化石墨剥落产生,由于它们都有活性氧基团,因此在聚合物中有更好的分散性^[23]。

Huang Jinrui 等^[25]通过聚合物分子链在 GE 表面的吸附-解吸附,将 GE 限制在 PLA/PCL 界面。结果表明,得到的纳米复合材料呈现很高的热导率。当添加 GE 体积分数为 0.53% 并形成共连续结构时,PLA/PCL/GE 纳米复合材料的热导率比同样具有共连续结构的纯 PLA/PCL 高 4 倍,并且,PLA/PCL/GE 纳米复合材料的热导率逾渗阈值极低 (体积分数为 0.11%)。

Botlhoko 等^[26]研究了 G 和 GO 对 PLA/PCL 复合材料热、力学和流变性能的影响。表面形貌分析表明,形貌的稳定程度不仅依赖于填料用量,还取决于填料表面和聚合物共混物之间的焓相互作用。对于填充质量分数为 0.25% G 的 PLA/PCL/G 复合材料,其断裂伸长率提高了 43.8%,并且实现了模量和强度的平衡。而对于填充质量分数为 0.05% GO 的三元复合材料,热稳定性提高了 19℃。Botlhoko 等^[27]还通过将功能化的 rGO (f-rGO) 选择性分布在 PCL 分散相来提高 PLA/PCL 共混物的力学和热性能。当共混物中添加 f-rGO 质量分数为 0.05% 和 0.1% 时,共混物的形貌没有明显变化,但添加 f-rGO 质量分数为 0.25% 时,分散相的尺寸变大。添加 f-rGO 质量分数 0.1% 的纳米复合材料的冲击强度从纯 PLA 的 6 kJ/m² 提高到 10 kJ/m²,而添加 f-rGO 质量分数 0.05% 的纳米复合材料的断裂伸长率从纯 PLA 的 5% 提高到 90%。随着 f-rGO 的添加,纳米复合材料的热导率有所提高。和 rGO 不同,添加 f-rGO 并没有增加电导率,这是由于表面的功能化所致。在另一项工作中,Botlhoko 等^[28]在 700℃ 通过对 GO 的热冲击来制备少层和相对高表面积的 GO 纳米片,然后,用熔融共混的方法制备了基于 PLA/PCL 共混物的纳米复合材料。PLA/PCL 的质量比为 60/40,GO 质量分数在 0.05%~0.25% 范围。结果表明,GO 纳米片主要位于 PCL 相,而分布在 PLA 和 PCL 界面的部分则起增容剂的作用。另外,复合材料的韧性有明显提升,并且,模量和强度的平衡也有所改进。与其它复合材料相比,添加 GO 质量分数 0.05% 的复合材料的热稳定性和热导率有显著提高。因此,可以通过选择填料的含量来设计和调控复合材料的性能,拓宽 PLA 的应用领域。

Kelnar 等^[29]研究了 PLA/PCL/GNP 纳米复合材料的结

构和性能。扫描电子显微镜 (SEM) 结果显示, GNP 主要位于 PCL 相。GNP 引起的黏度变化阻止了 PCL 相的细化, 形成共连续结构, 并减小了 PLA 相的尺寸, 而且, GNP 没有出现在以 PCL 为基体的共混物界面上。两相中结晶度的差异可以忽略, 因此, 力学性能主要受 GNP 的增强和其引起的形貌变化的影响。添加 5 份 GNP 导致以 PCL 和 PLA 为基体的体系的刚性分别增加约 40% 和约 25%, 而这种效果在共连续体系中被消除, 这是由于 GNP 诱导 PLA 较低的连续性引起的韧性增加。由于 PCL/GNP 的协同效应, 添加 5 份 GNP 提高了 PLA/PCL (质量比为 80/20) 共混物的耐冲击性能, 而在 PCL 为基体的共混物中的增加较小, 这是由于 GNP 改变了组分的参数。这表明 GNP 具有调控 PLA/PCL 结构和性能的潜力。

Luyt 等^[30]利用热重 (TG) 分析仪和差示扫描量热 (DSC) 仪研究了 PLA/PCL/GNP 纳米复合材料的热行为。在氮气氛围下的 TG 结果是可预测的, 而在氧气氛围下的结果比较复杂, 依赖于共混物的形态以及 GNP 的添加量, 取决于共混物或纳米复合材料的形貌, GNP 可以起催化降解过程的作用, 也可以通过锚定聚合物或自由基链而抑制降解的开始, 从而延缓降解的过程。DSC 结果可清晰展示两种聚合物的结晶行为和结晶度。

Molavi 等^[31]基于 PLA 和 PCL 熔融温度的不同, 采用溶液共混的方法制备了基于 PLA/PCL/GNP 纳米复合材料的热驱动三元形状记忆聚合物。为了促进 GNP 在基体中的分散, 对 GNP 表面进行了功能化反应处理。结果表明, 由于结晶度和热导率的增大, 功能化 GNP (f-GNP) 的存在改善了固定率和恢复率。

3 PLA/PCL/OMMT 纳米复合材料

蒙脱土 (MMT) 是一种典型的黏土, 属于天然存在的 2:1 层状硅酸盐, 其晶格由 1 nm 的薄层组成。在原始形态中, MMT 多余的负电荷被存在于层间水合的阳离子 (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+}) 平衡, 只能与亲水性聚合物相容。为了使 MMT 与其它聚合物相容, 通常用季铵盐等阳离子有机表面活性剂改性, 称为 OMMT^[32]。

Yu Zhenyang 等^[33]利用熔融共混的方法制备了 PLA/PCL/OMMT 纳米复合材料。与纯 PLA/PC 共混物相比, 纳米复合材料的拉伸强度、弹性模量以及断裂伸长率都有所增加。动态力学分析 (DMA) 显示, 在不同温度下纳米复合材料的力学性能得到提升。添加 OMMT 还提高了纳米复合材料的热稳定性和结晶能力。OMMT 含量的增加降低了分散相粒子的尺寸。Flory-Huggins 相互作用参数分析表明, OMMT 和 PLA 比和 PCL 更相容。

Wu Defeng 等^[34]研究了添加 OMMT 和 CNT 对 PLA/PCL 共混物相形貌的影响。结果表明, OMMT 选择性位于 PLA 相以及界面处, 而 CNT 则主要存在于 PCL 相及界面处。这种选择性分散不依赖于两聚合物基体的组成比、混料次序以及混合时间。对于 OMMT, 它的选择性分散符合热力学预测。而对于 CNT, 尽管其与 PLA 相有较好的亲和性, 但 PLA 和 PCL 之间的高黏度比是其分布在 PCL 相的主要驱动力。随着黏度比的降低, 热力学因素起主导作用, CNT 从 PCL 相迁到 PLA 相。这两种纳米填料的选择性分散对三元共混体系的相形貌以及结晶行为有显著影响。纳米填料的添加显著改善了共混体系的相形貌, 这是由于纳米填料的选择性分散阻止了离散区的粗化或有利于液滴的破碎。对于 PCL 的熔融结晶, 只有填料分散在 PCL 相才有明显的成核效果。而对于 PLA 的冷结晶, 位于 PLA 的 OMMT 片层以及位于界面的 CNT 都促进了 PLA 结晶。

Kelnar 等^[35]研究了利用原位形成 PLA 微纤来改善 PCL 的结构和性能。这种熔体拉伸成纤复合材料 (MFC) 是以添加 OMMT 的 PCL/PLA (质量比为 80/20) 共混物通过不同混合工艺制备的。力学性能的提升归因于微纤的形成、OMMT 对两聚合物组分的增强, 以及 PLA 微纤结晶度的提高。只有共混物的流变参数被 OMMT 改变后熔体拉伸才变得可能, 这里 OMMT 的添加方法和含量非常重要。所获得的结果显示, OMMT 在 MFC 中的作用很复杂, 很多 OMMT 引起的作用可能相互矛盾, 必须协调一致才能改善 PCL 基 MFC 的性能。

Urquijo 等^[36]利用双螺杆挤出机在高剪切条件下制备了 PLA/PCL/OMMT 纳米复合材料。在所有三元共混物中, OMMT 位于相容性较差的 PCL 相。OMMT 的加入使 PLA/PCL 共混物的形貌从“海-岛”结构演化为共连续结构。OMMT 在二元的 PLA 纳米复合材料和三元的 PLA/PCL 纳米复合材料中的分散情况类似, 与其在 PLA 和 PCL 中的分散情况无关。OMMT 的增强效果也类似。添加 OMMT 到 PLA/PCL 共混物中能完全补偿 PCL 在 PLA 中引起的刚性和氧气阻隔性能的损失; 添加质量分数 3% 的 OMMT 的纳米复合材料的弹性模量和渗透率值与纯 PLA 的相当。并且, PLA/PCL 共混物的韧性 (断裂伸长率 > 80%) 即使添加 OMMT 的质量分数为 5% 仍能保持不变。

Slouf 等^[37]采用熔体拉伸的方法制备了 PLA/PCL/OMMT 微纤复合材料, 这里, PLA/PCL 的质量比为 20/80。使用显微压入硬度测试来监测由于 PLA 的添加、OMMT 的添加、流动诱导的取向、结晶度的变化引起的 PCL 刚性的逐步增加。PLA/PCL/OMMT 微纤复合材料的弹性模量比纯

PCL 基体高两倍。

Zhu Bo 等^[38]研究了 OMMT 对 PLA/PCL(质量比为 70/30) 共混物微相分散和界面相互作用的影响。采用基于 AFM 的纳米力谱技术,在拉伸过程中探测了 PLA/PCL/OMMT 纳米复合材料的界面相互作用和微相演化。与纯 PLA/PCL 相比, PLA/PCL/OMMT 纳米复合材料的界面宽度从 (28.7 ± 4.2) nm 增加到 (91.0 ± 15.3) nm。在拉伸过程中,纯 PLA/PCL 共混物发生两步形变,这是由于 PLA 相的不均匀分布和较差的界面相互作用,易于应力集中而导致在小的断裂伸长而产生破坏。OMMT 的引入增加了界面相互作用并使 PLA 相的分散更均匀,在拉伸时 PCL 相和 PLA 相同步变形,促成较高的拉伸强度和断裂伸长率。

4 PLA/PCL/ 埃洛石纳米管 (HNT) 复合材料

HNT 是一种独特的纳米填料,即在结构上非常类似于纳米黏土,而在几何结构上类似于 CNT。由于纳米尺寸、比表面积、低成本和自然可用性, HNT 为聚合物纳米复合材料提供了新的潜在用途。HNT 的加入可提高聚合物纳米复合材料的热稳定性、力学性能和阻燃性^[39]。

Kelnar 等^[40]利用 MFC 的概念来改善 PLA/PCL(质量比为 20/80) 共混物的力学性能。由于挤出过程中的流动不稳定,无法通过熔融拉伸原位形成 PLA 原纤维,因此通过添加 HNT 并使用不同的混合方案对这一共混体系进行了改进。由此产生的对组分流变参数的有利影响使熔体能够成功拉伸。因此, PLA 纤维的形成与 HNT 对组分的增强以及 PLA 结晶度的增加相结合,可制备适用于广泛应用的性能良好的生物相容性和生物可降解材料。与 OMMT 改性的类似 MFC 相比,尽管 HNT 在单个纳米复合材料中的增强能力较低,但在 HNT 含量相对较低(质量分数为 3%)的情况下可达到最好的效果。这表明 HNT 对 MFC 的改性,包括原纤和界面参数,比未拉伸的体系更复杂。

Alam 等^[41]利用熔融挤出和溶剂浇注相结合制备了 PLA/PCL/HNT 复合材料长丝,并用熔丝 3D 打印技术制作了总孔隙率为 50% 的支架。支架的表面润湿性随着 PCL 的加入而增加,然后随着 HNT 的加入而略有降低。添加 HNT 后润湿性的降低可归因于印刷支架表面粗糙度的增加。所有的支架在模拟体液 (SBF) 中都表现出合理的生物活性,证明了它们在支架应用中的潜力。PCL 降低了 PLA 的降解速率,同时将质量损失从 4.6% (PLA) 降至 1.3% (PLA/PCL)。PCL 在降低 PLA 强度的同时提高了伸长率。通过在 PLA/PCL 共混物中加入 HNT,可以恢复由于添加 PCL 而导致的 PLA 力学性能降低。在生物学上,所制备的支架具有生物相容性,并支持细胞附着。可以通过优化 HNT 和 PCL 的用量

来调节支架的生物相容性和降解速率。此外,3D 打印支架显示出足够的细胞相容性和细胞粘附性,证明了其在骨替代和再生应用中的潜力。

Luyt 等^[42]研究了微纤化 PLA/PCL/HNT 纳米复合材料的热降解行为和动力学。结果发现, HNT 可能催化 PLA 降解,并且, PLA 降解过程中形成的自由基可能与 HNT 催化结合在较低温度下引发 PCL 降解。拉伸形成微纤化纳米复合材料对这些材料的降解行为几乎没有影响,但在熔融混合和共混物挤出拉伸之前, HNT 与 PLA 或 PCL 的预混合会影响降解行为,但方式不同。通过对降解产物的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析,未发现 HNT 的存在和数量或制备方式对降解机理有影响的证据。

5 PLA/PCL/ 纳米二氧化钛 (TiO₂) 复合材料

TiO₂ 因其在紫外吸收材料、光催化剂、光学、气体传感器、颜料、光伏电池、自清洁表面等方面的广泛应用而成为研究最多的纳米粒子之一^[43]。

Luyt 等^[44]研究了 TiO₂ 纳米颗粒对纯 PLA 和 PCL 以及 PLA/PCL 共混物形态、结晶行为和动力学的影响。结果发现, TiO₂ 纳米颗粒在聚合物中分散良好,但仅在 PLA/PCL 共混物的 PLA 相中,只有少量在界面或 PCL 相中。TiO₂ 纳米颗粒的确起成核作用并加速了纯 PCL 中的 PCL 结晶,并影响了结晶机理,但对共混物中 PCL 的结晶几乎没有影响。TiO₂ 强烈影响纯 PLA 的冷结晶速率,但对共混物中的相关参数几乎没有影响。拉伸性能的变化可能与共混体系的形态有关。

Decol 等^[45]研究了添加 TiO₂ 对 PLA/PCL 共混物的形态和紫外线阻挡性能的影响。显微照片显示, PLA/PCL(质量比为 42/58) 共混物中存在部分共连续结构,添加 TiO₂ 纳米颗粒导致结构相反转,即连续 PCL 和部分连续 PLA。由于动力学效应(熔融温度之间的巨大差异)和纳米颗粒几何形状(低长径比),观察到 TiO₂ 纳米颗粒优选地位于两相界面。通过添加 TiO₂ 纳米颗粒,观察到相之间的粘附性和形态稳定性得到改善。这一行为表明,纳米颗粒位于两相界面上可以起到增容剂的作用。在 PLA/PCL 混合物中,紫外光吸收和透射渗透阈值为 1.5% (TiO₂ 质量分数)。

Mofokeng 等^[46]研究了含有少量 TiO₂ 纳米粒子的熔融混合 PLA/PCL 纳米复合材料的形态和热稳定性。纳米颗粒主要位于 PLA 相,单个颗粒分散性好,但也可见明显的聚集。纯 PCL 显示出比纯 PLA 更好的热稳定性,但降解动力学显示,纯 PLA 比纯 PCL 具有更高的降解活化能,表明其降解速率更强烈地依赖于温度,这可能是因为基于链断裂和重组的更复杂的降解机制。PLA 和 PCL 的混合降低了两种聚合

物的热稳定性,但 TiO_2 纳米颗粒的存在提高了它们的热稳定性。纳米颗粒还影响混合物中降解产物的挥发,充当降解催化剂和/或延缓挥发性降解产物的逸出。

Decol 等^[47]研究了 TiO_2 和六角氮化硼 (hBN) 纳米颗粒在 PLA/PCL 共混物中的不同位置对纳米复合材料的紫外线阻挡、红外反射和热导率的影响,以制备高性能的生物纳米复合材料。TEM 图像显示,不同的混合顺序导致纳米粒子在不相容的 PCL/PLA 共混物中不同的位置。这些不同的位置使四元纳米复合材料的性质产生了差异。当 TiO_2 纳米颗粒在界面处、而 hBN 在 PCL 相中时,热导率为 $0.86 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,100% 的紫外辐射 (波长 $\lambda=300 \text{ nm}$) 被阻断,74% 的近红外辐射被反射。这种纳米复合材料作为一种多功能生物降解农业薄膜具有很强的应用潜力,能够吸收紫外线辐射、反射近红外辐射和传导热能。

6 PLA/PCL/ 羟基磷灰石 (HA) 纳米复合材料

在聚合物基体中加入 HA 等生物活性相,可以显著提高生物相容性、力学强度和亲水性。

Rodenas-Rochina 等^[48]通过冷冻提取和成孔剂浸出双重技术,在添加或不添加 HA 的情况下制备了质量比分别为 80/20,20/80,孔隙率 $> 85\%$ 的高孔 PLA/PCL 支架,获得了具有连通大孔和连通微孔的双孔结构。对于富含 PLA 的共混物,所制备支架的弹性模量和屈服强度较高,且含无机相不会导致这些材料的力学性能强化。然而,在降解 30 周后,富含 PLA 的支架失去了一半以上的强度和刚度。相反,PLA 基共混物的弹性模量随着降解时间的延长而增加,而 PCL 基共混物的弹性模量相对恒定。PCL 基样品的水解系数低于 PLA 基样品,这与 PLA 基样品中较高的酯键密度有关。因此,PLA/PCL/HA 复合材料有望用于修复大面积骨缺损。

基于 3D 打印的技术可以制作支架,提供高精度的内部结构控制,并根据缺陷位置打印复杂结构。然而,直接打印中使用的材料受到限制,这取决于所使用的打印技术,而间接打印可以克服这一限制。Hassanajili 等^[49]采用间接 3D 打印法,由 PLA/PCL/HA 复合材料制备骨支架。采用冷冻干燥/颗粒浸出法,将复合悬浮液浇铸到可溶解的 3D 打印凹模中,以同时获得宏观和微观多孔复合材料。从微观结构、孔隙率、孔径以及力学性能来看,PLA/PCL(质量比为 70/30)和质量分数 35% 的 HA 组成的支架性能更好,其孔隙率为 77%,平均孔径为 $160 \mu\text{m}$,拉伸弹性模量为 1.35 MPa 。在 PLA/PCL 质量比为 70/30,50/50 和 30/70 以及固定量 HA 质量分数为 35% 的情况下,通过 MG63 细胞在体外研究 PLA/PCL/HA 支架的细胞粘附、活力和矿物质沉积形成。细胞毒

性评估表明,细胞可以在支架上存活和增殖。PLA/PCL 质量比为 70/30 的支架在生物相容性、活性和骨诱导性能方面表现出更好的性能。

Pitjamit 等^[50]选择生物材料 PLA, PCL 和 HA 制备用于 3D 打印熔融纤维制造 (FFF) 的复合纤维,FFF 用于制造犬骨干骨折交锁髓内钉的复合生物材料,而不是金属生物惰性材料。生物活性材料用于提高生物活性,为骨再生提供高度可能性,以消除交锁钉的局限性。在挤出长丝之前,根据 HA 的质量百分比,将 HA 以三种质量分数 0%,5% 和 15% 添加到 PLA 和 PCL 颗粒中,分别为 PLA/PCL, PLA/PCL/5HA 和 PLA/PCL/15HA。使用 FFF 打印机从挤压复合纤维长丝上 3D 打印试样。然后,利用冷冻干燥技术将一组试样包裹在丝素蛋白上,以提高其生物学性能。通过机械、生物和化学表征来研究复合生物材料的性能。共聚物的玻璃化转变和熔融温度不受 PLA/PCL 长丝中 HA 存在的影响。同时,PLA/PCL/15HA 组中 HA 的存在导致最高压缩强度 ($82.72 \pm 1.76 \text{ MPa}$) 和最低的拉伸强度 ($52.05 \pm 2.44 \text{ MPa}$)。因此,使用复合材料和生物活性材料的 FFF 3D 打印长丝在制造用于犬骨干骨折的交锁钉方面具有很高的潜力。

骨替代材料被放置在骨缺损处,在骨再生和骨折愈合中发挥重要作用。Mystiridou 等^[51]通过 3D 打印技术制造新型复合骨支架,该支架由 PLA 和 PCL 组成,HA 和/或钛酸钡 (BaTiO_3) 用作填料。利用单螺杆熔融挤出机制备了复合材料长丝,并采用熔融沉积成型 (FDM) 技术制备了三维复合支架。SEM 图像显示,填料在长丝和印刷品中的分布令人满意。此外,PLA/PCL 长丝的玻璃化转变温度和熔点低于纯 PLA 长丝。对三维物体的压电和介电测量表明,含有 HA 和 BaTiO_3 的 PLA/PCL 复合支架的压电系数接近人体骨骼,介电常数较高。

7 PLA/PCL/ 天然高分子纳米复合材料

最近,天然高分子纳米填料由于其固有的可再生性、可持续性以及来源丰富性而得到高度关注。天然高分子纳米填料成本低、可用性好、可再生性好、质量轻、形态独特,已被广泛用来改性聚合物基体。

de Dicastillo 等^[52]设计了一种基于电纺的含有槲皮素和纤维素纳米晶体 (CNC) 的 PCL 纤维,位于挤出 PLA 薄膜之间,形成三明治结构的三层薄膜,旨在改善热性能和阻隔性能,并为包装食品提供抗氧化活性。具体是:将 PCL 纤维成功静电纺丝到 $70 \mu\text{m}$ 厚的挤出 PLA 膜上,然后通过热压组装第三层 $25 \mu\text{m}$ 厚的商用 PLA 膜。为了研究 PCL 层以及添加槲皮素和 CNC 的效果,对光学、形态、热性能和阻隔性能进行了评估,分析了槲皮素从双层和三层薄膜向食品模

拟物的释放。结果表明,热压过程中的热处理熔化了 PCL 聚合物,形成了具有类似于单一 PLA 膜的阻隔性能的三层体系。从双层和三层薄膜中释放槲皮素的情况类似,但通过添加 CNC 获得了最高的价值。

Goffin 等^[53]采用硫酸水解法从苧麻纤维中提取纤维素纳米晶须(CNW),对 PLA/PCL (质量比为 50/50) 共混物进行增容。为了调控其界面能并微调其与共混物组分的附着力,通过开环聚合将不同的聚酯接枝到 CNW 表面。PLA 和 PCL 均聚物以及己内酯和丙交酯的二嵌段共聚物 [P(CL-b-LA)] 成功接枝到 CNW 表面,并通过熔融共混将所得基质加载到 PLA/PCL 共混物中。结果表明,未改性 CNW 和共聚酯接枝 CNW 通过阻止分散域的聚结,在不同程度上改善了 PLA/PCL 共混物的相容性。共聚酯接枝 CNW 也提高了共混物的力学性能,这可以通过在界面处形成共连续相形态来解释。这一研究表明,共聚酯接枝 CNW,尤其是 P(CL-b-LA) 接枝 CNW,可以作为合适的纳米填料来调节 PLA/PCL 共混物及其相关微观结构的相容性。

Yang Weijun 等^[54]通过 L-丙交酯和 ϵ -己内酯的开环聚合,由木质素纳米颗粒(LNP)表面的羟基引发,合成了聚丙交酯- ϵ -己内酯共聚物接枝 LNP (LNP-g-P(LA-CL))。然后通过简单的溶剂浇铸方法,将 PLA、PCL 和不同量的共聚物混合。力学性能测试表明,添加质量分数 6% 的 LNP-g-P(LA-CL) 共聚物对 PLA/PCL 共混物的韧性有显著贡献,比纯 PLA 提高了 4 倍。同时,由于 PLA 和 PCL 链具有更好的界面附着力和流动性,PLA 和 PCL 的结晶能力都得到了提高。对纳米复合材料进行拉伸测量后,观察到均匀分布的细长纤维和银纹,这是 PLA 吸收能量、改善韧性和柔韧性的原因。此外,紫外-可见光谱测量表明,掺入质量分数 12% 的 LNP-g-P(LA-CL),可使 PLA/PCL 薄膜能够几乎 100% 地屏蔽紫外线辐射。这种 PLA/PCL-LNP 纳米复合材料既可以用作耐冲击材料,也可以用于防紫外线领域,如遮阳板和食品包装领域。

Chomachayi 等^[55]以 PLA/PCL (质量比为 70/30) 共混物和丝素蛋白纳米颗粒(SFNP)为原料,开发了新型生物纳米复合材料。SFNP 是以丝素蛋白(SF)为原料合成的。结果表明,SF 中的有序结构转变为 SFNP 中的非晶态结构。添加质量分数 1% 的 SFNP 改善了 PLA 和 PCL 之间的相容性,并将 PCL 液滴尺寸从 (1170 ± 92) nm 减小到 (794 ± 46) nm。SFNP 的存在提高了材料的高温热稳定性。虽然 SFNP 促进了纯 PLA 的结晶,但加入纳米填料后 PLA/PCL 共混物的结晶速率降低。此外,PLA/PCL/SFNP 比纯 PLA/PCL 共混物具有更高的显微硬度和阻隔性能。表明开

发的生物纳米复合材料在食品包装等高要求应用中具有广阔的应用前景。

Chomachayi 等^[56]还从理论和实验上研究了 SFNP 纳米颗粒在 PLA/PCL 共混物中的选择性分布,并研究了 SFNP 对共混物的形态、流变性、韧性和动态力学性能的影响。根据计算得到的润湿系数,SFNP 在熔融过程中应处于 PLA 基体的热力学位置。原子力显微镜结果表明,纳米颗粒主要位于 PLA 基体中,部分位于相界面,层厚约 80 nm。流变学测试表明,制备的纳米复合材料中 SFNP 形成网络。动态力学分析表明,添加 SFNP 后,纯 PLA 和 PLA/PCL 共混物的储能模量分别提高了 57% 和 50% 左右,PLA 和 PCL 的玻璃化转变温度(T_g)相向偏移。此外,使用 SFNP 可降低共混物的吸水率并提高冲击强度约 64%。

8 其它 PLA/PCL 纳米复合材料

Monticelli 等^[57]研究了一种新型、有效增容 PLA/PCL 不相容共混物的方法,包括添加特殊功能化的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)分子。开发了不同种类的 POSS:一种没有特定功能(命名为 POSS-oib),另一种以羟基为特征(命名为 POSS-OH),可使倍半硅氧烷与两种聚合物基质相容。为了提高倍半硅氧烷与共混物组分的附着力,通过开环聚合对氨基官能化的 POSS 进行聚(己内酯)-b-聚(L-丙交酯)二嵌段共聚物(POSS-PCL-b-PLLA)接枝,并通过熔融共混将上述倍半硅氧烷加入 PLA/PCL 共混物中。研究发现,由于上述 POSS 的存在,界面处出现了独特的共连续相形态,从而提高了共混物的力学性能,在不降低其拉伸弹性模量的情况下提高了断裂伸长率。表明分散在共混物中的倍半硅氧烷分子的存在不仅对共混物的微观结构有显著影响,而且对共混物的热性能也有显著影响。

Moeinifar 等^[58]研究了 POSS 对 PLA/PCL 共混物相容性、结晶性和热稳定性的影响。结果显示,一旦使用较低含量的 POSS,共混物的形态变得更细、更均匀。然而,随着纳米颗粒含量的增加,相容性水平显著降低,这归因于较高含量下 POSS 的分散质量较低。由于相容性的改善,PLA 和 PCL 之间的相互作用增强,低含量的 POSS 抑制了 PLA 组分的溶液结晶。然而,在较高的 POSS 含量下,纳米粒子的成核效应占主导地位,从而导致较高的结晶度。较低的 POSS 含量(质量分数为 1%~2%)大大提高了共混物的热稳定性。除了 POSS 的热屏蔽作用外,更高水平的相容性以及 PLA 和 PCL 之间更多的相互作用也是提高热稳定性的原因,因为 PCL 热稳定性比 PLA 更好。综上所述,纳米颗粒诱导的共混相容性可能对 PLA/PCL 体系的不同性能产生正面和负面影响。

Liang Jizhao 等^[59]在室温测量了不同速率下 PLA/PCL/纳米碳酸钙(CaCO_3)的拉伸性能。随着 PCL 质量分数的增加, PLA/PCL/ CaCO_3 复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度呈非线性下降,且随着拉伸速率的增加略有增大。当 PCL 质量分数小于 60% 时,复合材料的断裂伸长率略有增大,然后急剧增加。表明 PCL 有利于提高复合材料的拉伸断裂韧性。

Esmailzadeh 等^[60]使用溶剂蒸发技术制备了添加溶胶-凝胶衍生生物活性玻璃纳米颗粒的聚(D,L-乳酸)(PDLLA)/PCL(质量比为 80/20)共混物纳米复合材料,并对纳米复合材料的形态、力学性能和成骨细胞行为进行了评价。通过使用(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷作为偶联剂对玻璃纳米颗粒进行表面改性,获得了均匀的分散体。结果表明,纳米颗粒功能化提高了纳米复合材料的拉伸和弯曲强度,但玻璃含量是一个关键因素。对于含有质量分数 3% 改性纳米填料的聚合物基体,最大拉伸强度和弯曲强度分别为 38 MPa 和 94 MPa,填料含量的进一步增加导致严重团聚,从而降低了力学性能。此外,使用人成骨细胞进行细胞培养的结果表明,与纯 PDLLA/PCL 共混物相比,纳米复合材料具有更好的细胞附着和细胞生长。

9 结语

简单地添加少量纳米填料可以调控 PLA/PCL 不相容共混物的微观结构,从而决定材料的最终性能。另外,纳米填料的添加还将新的物理性质和新的行为赋予 PLA/PCL 共混物基体,这是聚合物纳米复合材料真正具有吸引力的地方。选择性增强特定的材料区域、同时提高力学强度和韧性、非化学增容、较低的渗透阈值、抗静电、导电、电磁屏蔽、导热、抗紫外线,以及阻隔等性能的大幅提高,都可以通过合理地使用纳米颗粒得到改善。尽管如此,今后还需要在如下几个方面开展研究:(1)对 PLA/PCL 基三元纳米复合材料的加工行为进行更多的研究,研究最终影响纳米复合材料性能的加工因素,如温度、剪切力和停留时间,确定 PCL 颗粒的最佳尺寸作为 PLA 结晶度的函数,并建立有效的方法,以重复制备具有所需尺寸 PCL 颗粒的稳定 PLA/PCL 共混物;(2)利用两种(杂化)纳米填料的协同效应,在不破坏纳米颗粒结构的情况下有效分散,从而优化渗透阈值并改善 PLA/PCL 纳米复合材料的性能;(3)利用无机纳米粒子/反应性增容剂来促进 PLA/PCL 界面结合,提升综合性能。

参考文献

- [1] Castro-Aguirre E, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:333–366.
- [2] 张电子,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):169–174.
- [3] Woodruff M A, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35:1 217–1 256.
- [4] Hamad K, et al. *Progress in Polymer Science*, 2018, 85:83–127.
- [5] Fortelny I, et al. *Frontiers in Materials*, 2019, 6. DOI:10.3389/fmats.2019.00206.
- [6] Li Suming, et al. *Biomacromolecules*, 2003, 4:372–377.
- [7] 尚晓煜,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):157–164.
- [8] 张云飞,等. *工程塑料应用*, 2019, 47(1):154–158.
- [9] Taguet A, et al. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39:1 526–1 563.
- [10] Raquez J-M, et al. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38:1 504–1 542.
- [11] Urquijo J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134. DOI:10.1002/app.45265.
- [12] Laredo E, et al. *Biomacromolecules*, 2010, 11:1 339–1 347.
- [13] Wu Defeng, et al. *Biomacromolecules*, 2009, 10:417–424.
- [14] Xu Zhaohua, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 4 858–4 864.
- [15] Huang Jinrui, et al. *Carbon*, 2014, 73:267–274.
- [16] Shi Yudong, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 3 087–3 098.
- [17] Zhao Xingyan, et al. *RSC Advances*, 2015, 5:99 179–99 187.
- [18] Rentenberger R, et al. *Sensors and Actuators B*, 2011, 160:22–31.
- [19] Liu Yufan, et al. *Composites Science and Technology*, 2021, 214. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108956.
- [20] Tan Yanjun, et al. *Composites Part A*, 2020, 137. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.106008.
- [21] Zhang Shaoyuan, et al. *Polymer Testing*, 2019, 77. DOI:10.1016/j.polymertesting.2019.105904.
- [22] Zhu Bo, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153:1 272–1 280.
- [23] Lawal A T, et al. *Cogent Chemistry*, 2020, 6. DOI:10.1080/23312009.2020.1833476.
- [24] Li Bin, et al. *Journal of Materials Science*, 2011, 46:5 595–5 614.
- [25] Huang Jinrui, et al. *Composites Science and Technology*, 2016, 129:160–165.
- [26] Botlhoko O J, et al. *Journal Applied Polymer Science*, 2017, 134. DOI:10.1002/app.45373.
- [27] Botlhoko O J, et al. *European Polymer Journal*, 2018, 102:130–140.
- [28] Botlhoko O J, et al. *Polymer*, 2018, 139:188–200.

- [29] Kelnar I, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 71:271–278.
- [30] Luyt A S, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136:2 373–2 382.
- [31] Molavi F K, et al. Composites Science and Technology, 2017, 151:219–227.
- [32] Manias E, et al. Chemistry of Materials, 2001, 13:3 516–3 523.
- [33] Yu Zhenyang, et al. Polymer, 2007, 48:6 439–6 447.
- [34] Wu Defeng, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212:613–626.
- [35] Kelnar I, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133. DOI:10.1002/app.43061.
- [36] Urquijo J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133. DOI:10.1002/app.43815.
- [37] Slouf M, et al. Frontiers in Materials, 2020, 7. DOI:10.3389/fmats.2020.00188.
- [38] Zhu Bo, et al. Composites Science and Technology, 2020, 190. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108048.
- [39] Kausar A. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57:548–564.
- [40] Kelnar I, et al. eXPRESS Polymer Letters, 2016, 10:381–393.
- [41] Alam F, et al. Journal of Materials Science, 2021, 56:14 070–14 083.
- [42] Luyt A S, et al. Polymer Testing, 2017, 60:166–172.
- [43] Cui Fang, et al. Polymer Chemistry, 2012, 3:3 296–3 300.
- [44] Luyt A S, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26:2 410–2 423.
- [45] Decol M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135. DOI:10.1002/app.45813.
- [46] Mofokeng J P, et al. Polymer Testing, 2015, 45:93–100.
- [47] Decol M, et al. Polymer Engineering and Science, 2020, 60: 2 439–2 447.
- [48] Rodenas-Rochina J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119:121–131.
- [49] Hassanajili S, et al. Materials Science and Engineering C, 2019, 104. DOI:10.1016/j.msec.2019.109960.
- [50] Pitjarnit S, et al. Materials, 2020, 13. DOI:10.3390/ma13071564.
- [51] Mystiridou E, et al. Applied Sciences, 2021, 11. DOI:10.3390/app11094253.
- [52] de Dicastillo C L, et al. Polymers, 2021, 13. DOI:10.3390/polym13081288.
- [53] Goffin A-L, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4: 3 364–3 371.
- [54] Yang Weijun, et al. Composites Communications, 2020, 22. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100497.
- [55] Chomachayi M D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28:1 252–1 264.
- [56] Chomachayi M D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137. DOI:10.1002/app.49232.
- [57] Monticelli O, et al. European Polymer Journal, 2014, 58:69–78.
- [58] Moeinifar E, et al. Polymer Bulletin, 2020, 77:585–598.
- [59] Liang Jizhao, et al. Polymer Testing, 2013, 32:617–621.
- [60] Esmailzadeh J, et al. Materials Science and Engineering C, 2017, 77:978–989.