

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.027

聚乳酸基复合材料耐热改性研究进展

韩松芬¹, 李阳¹, 何敏¹, 田港¹, 杨中庆¹, 李尚婧¹, 刘玉飞^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院高分子材料与工程系, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 综述了近年来国内外对聚乳酸基复合材料耐热改性方法的研究进展, 重点介绍了通过各种耐热改性方法如共混改性、纤维增强、交联改性、提高结晶度等来提高聚乳酸基复合材料的热变形温度、维卡软化温度和热降解温度。同时指出了目前聚乳酸基复合材料耐热改性研究存在的问题, 并对今后聚乳酸基复合材料耐热改性的研究方向进行了展望。

关键词: 耐热改性; 聚乳酸; 维卡软化温度; 热变形温度; 热降解温度

中图分类号: TQ314.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0143-05

Research Progress on Heat Resistant Modification of PLA Matrix Composites

Han Songfen¹, Li Yang¹, He Min¹, Tian Gang¹, Yang Zhongqing¹, Li Shangjing¹, Liu Yufei^{1,2}

(1. Department of Polymer Material and Engineering, Institute of Materials and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: The research progress of the heat resistant modification of polylactic acid (PLA) matrix composites at domestic and foreign in recent years was summarized. The heat deflection temperature, vicat softening temperature and thermal degradation temperature of PLA matrix composites were improved by a variety of heat resistant modification methods such as blending modification, fiber reinforcement, crosslinking modification, increasing crystallinity and so on. At the same time, the problems of the heat resistant modification of PLA matrix composites were pointed out, and the research directions of heat resistant modification of PLA matrix composites in the future were prospected.

Keywords: heat resistant modification; polylactic acid; vicat softening temperature; distortion temperature; thermal degradation temperature

近年来,随着人们环保意识的逐渐提高,可再生生物降解的聚乳酸(PLA)材料逐渐引起人们的关注。PLA可由许多生物质发酵制得,是一种无毒、无刺激、对环境友好的绿色材料,在自然环境下可被微生物分解为CO₂和H₂O,同时PLA基复合材料具有高模量和高强度^[1],良好的生物相容性^[2-4]、可加工性和无毒性的特性,是目前重点研究的绿色高分子材料之一。PLA基复合材料应用前景广阔,其制品可用在食品包装^[5-7]、医药健康^[8-9]、汽车内饰^[10-11]等领域。近年来,随着PLA的应用范围越来越广泛,对PLA材料的许多性能也提出更高的要求。其中PLA的热变形温度较低(其热变形温度在55~60℃之间),并且其玻璃化转变温度为60~65℃,耐热性能较差,其应用范围受到了极大的限制。

因此,改善其耐热性能非常关键。

目前,在对PLA基复合材料热性能改善的研究中,主要是通过提高PLA自身结晶度、与其它耐热性较好的材料共混、与其它单体或高分子交联、通过纤维增强等方法来改善聚合物的耐热性能。而表征材料耐热性的几个重要参数有维卡软化温度(VST)、热变形温度(HDT)和热降解温度。因此,笔者将着重介绍采用不同方法对PLA基复合材料耐热参数改善的研究进展。

1 PLA基复合材料耐热改性对VST的影响

VST是评价聚合物材料耐热性能的一项重要指标,其测定方法为在一定升温速率和载荷作用下,将针头压入标准试样1 mm深度时所对应的温度^[12],对应的国标是GB/T

基金项目: 贵州大学大学生创新创业训练计划项目(201810657002)

通讯作者: 何敏,教授,研究方向为聚合物的合成与应用 E-mail: hemin851@163.com

收稿日期: 2019-03-25

引用格式: 韩松芬,李阳,何敏,等. 聚乳酸基复合材料耐热改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(6): 143-147.

Han Songfen, Li Yang, He Min, et al. Research progress on heat resistant modification of PLA matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 143-147.

1633–2000。VST 虽然不能直接体现材料的使用温度,但它可以作为材料的质量控制的参考^[13],反映了材料受热时的尺寸稳定性,VST 越高,则表明材料在受热时的尺寸稳定性越好。因此,在 PLA 基复合材料耐热改性研究中,它的耐热性能通常可以通过 VST 来评价。

邹国享等^[14]以高光学纯度的右旋乳酸单体(DLA)合成不同分子量的右旋聚乳酸(PDLA),通过熔融共混制备 PLA/PDLA 共混物,研究了共混物的 VST。结果表明,随着 PDLA 含量的增加,PLA/PDLA 共混物的 VST 逐渐增大,当 PDLA 含量增加到 10% 时,PLA/PDLA 共混物的 VST 全都超过了 73.0℃,当 PDLA 含量达到 10% 时 VST 最高,达到 153.2℃,已经接近 PLA 的熔融温度。PDLA 的分子量越小,共混物的 VST 越高。同时,X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热(DSC)分析结果进一步表明,PLA 与 PDLA 熔融共混可形成立构复合晶体(SC),然而 SC 晶体可进一步诱导同质晶体(HC)结晶,通过总结晶度升高使得 PLA/PDLA 共混物具有更高的 VST,所以 PLA/PDLA 共混物 VST 的升高主要是由于 SC 晶体含量上升所导致的。明瑞豪等^[15]在等比例 PDLA/左旋聚乳酸(PLLA)共混制备立构聚乳酸(sc-PLA)的基础上,加入 10% 的亚麻纤维(Flax)以增强共混复合材料的性能,制备了 sc-PLA/Flax 复合材料。表征结果表明,Flax 的加入提高了复合材料的耐热性能,复合材料的 VST 达到了 155.6℃,比纯 PLLA 提高了近 92℃。这也主要是因为 sc-PLA/Flax 复合材料中 SC 晶体含量的显著提高以及复合材料的结晶度增大所造成的。

Zhang Huihui 等^[16]使用经碱处理的亚麻与 PLLA/PDLA 熔融共混制得 sc-PLA 复合材料,DSC 结果表明,碱处理过的亚麻的加入,提高了复合材料的结晶度。同时,VST 测定结果显示,复合材料的 VST 达到了 155℃,远高于纯 PLA 的 VST。为进一步探究其它纤维对 PLA 性能的影响,张慧慧等^[17]以 PLA 为基体,分别以粘胶纤维(Viscose)和 Lyocell 纤维为增强纤维,通过熔融共混和注塑成型制备了 PLA/纤维复合材料,对比研究发现,通过两种纤维增强后,PLA 复合材料的 VST 均有提高,纯 PLA 的 VST 为 58.2℃,而 PLA/Viscose 复合材料的 VST 为 69.6℃,PLA/Lyocell 复合材料的 VST 最高,达到 81.6℃,比纯 PLA 的 VST 提高了 23.4℃,这很有可能是因为 PLA/Lyocell 复合材料的结晶度更高而导致的。

在研究 PLA/聚(乙烯-乙醇)(EVOH)混合物耐热性能的同时,Hao Yanping 等^[18]还将甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)与 PLA/EVOH 混合物熔融共混制得 PLA/EVOH/MBS 共混物,表征结果表明,与 50% 的 EVOH 共混后,PLA/EVOH 共混物的 VST 由

纯 PLA 的 66.8℃增加至 159℃。同时,虽然 PLA/EVOH/MBS 共混物的 VST 随着 MBS 含量的增加而逐渐降低,但其 VST 仍高于纯 PLA,且通过热失重(TG)分析发现,MBS 的加入,使得 PLA/EVOH 共混物的热稳定性上升。

王栋等^[19]将 PLA 与云母熔融共混制得 PLA/云母复合材料,并研究了加入云母对复合材料 VST 的影响。研究发现,当复合材料的云母含量在 5% 以下时,VST 随着云母含量的增加而升高,最高可达到 72.5℃。除了共混外,表面交联也能提高 PLA 的 VST。周洪^[20]利用过氧化二异丙苯(DCP)与 PLA 进行表面交联和整体交联,发现表面交联和整体交联都能提高 PLA 的耐热性,其中表面交联的效果特别显著。表面交联后 PLA 的 VST 达到了 137.12℃,是纯 PLA(57.73℃)的两倍多。

N. Peelman 等^[21]研究了不同改性方式对 PLA 耐热性能的影响,通过检查与热水接触时的变形,并与标准 PLA 进行对比,将 VST 和热变形温度(HDT)作为耐热参数进行比较。结果表明,立构复合和使用高的模具温度可以获得耐热性良好的 PLA 基材料,而其它操作对 PLA 的耐热性几乎没有影响。虽然向 PLA 中添加扩链剂对聚合物的 VST 和 HDT 没多大的影响,但扩链剂的加入改善了 PLA 在加工过程中的热降解稳定性。这一研究为 PLA 基材料作为食品包装材料提供了可能。孙彬等^[22]通过高耐热 sc-PLA 的制备研究发现,当高分子量的 PLLA 与 PDLA 等比例共混、等温结晶温度在 170~200℃之间时,以 PLLA 与 PDLA 的 sc-PLA 结晶为主,并成功制备出 VST 在 165℃以上的 PLA 制品,耐热性能的改善使 PLA 的广泛应用成为可能。

提高 PLA 的 VST,多采用的改性方法是熔融共混,并常常添加纤维与 PLA 共混来提高 VST。利用表面交联能显著提高 PLA/纤维复合材料的 VST。此外 PLA 立体复合材料能有效提高 PLA 的 VST。

2 PLA 基复合材料耐热改性对 HDT 的影响

HDT 是指对材料施加一定载荷,并以一定的速率升温,当达到规定形变时所对应的温度,是衡量聚合物材料耐热性的重要指标之一。PLA 耐热性能较差,HDT 一般只有 55~60℃,一旦超过了该温度,PLA 就会失去其原本的力学性能,因此它的应用领域受到严重限制。

Pan Hongwei 等^[23]使用短玄武岩纤维(SBF)与 PLLA 制备 PLLA/SBF 复合材料,研究结果表明,PLLA/SBF 复合材料经适当的热处理后,当其结晶度从 44.3% 增至 67.7% 时,PLLA/SBF 复合材料的 HDT 却明显地从 62.5℃提高到 158.8℃,且与普通的 PLLA 相比,具有界面晶体形式的 PLLA/SBF 复合材料具有更好的综合耐热性能。通过添加纤维进行交联也能提高 PLA 的 HDT。邓鹏颢等^[24]通过强

化辐射将 PLA 与多种纤维进行交联,结果发现,当 PLA/纤维复合材料中的纤维质量分数超过 20% 时,在 10 kGy 下辐照 PLA 的 HDT 可达到 120℃ 以上,且纤维种类的影响不大。

李梦影等^[25]以有机膨润土(OBT)为成核剂,研究了不同退火条件对于 PLA 及 PLA/OBT 复合材料结晶及耐热性能的影响。纯 PLA 在 110℃ 退火 10 min,其结晶度由 10.1% 提高到 35.1%,HDT 由 52.8℃ 提高到 72.2℃;成核剂 OBT 的加入可以降低退火温度,缩短退火时间,PLA/OBT (99.5/0.5) 复合材料在 90℃ 退火 10 min,结晶度可达到 49.3%,HDT 为 87.4℃。随着退火温度的升高,纯 PLA 和 PLA/OBT 复合材料的 HDT 均升高。说明加入成核剂 OBT 能够促使 PLA 的耐热性能在低温退火后得到显著提高;退火可以促进 PLA 结晶,能够有效改善 PLA 的耐热性能。

Yu Tao 等^[26]以马来酸酐为增容剂,通过混合、热压制得 PLA/苧麻纤维复合材料。通过对复合材料的性能进行表征发现,苧麻纤维的引入不仅提高了 PLA 的力学强度,还使其热稳定性得到改善,当苧麻纤维的质量分数为 30% 时,复合材料的 HDT 达到 103.5℃。PLA 耐热性能得到提高的原因可能是苧麻纤维的增强效果以及其引起的冷结晶使复合材料抗形变能力得到了提升。

Lin Ling 等^[27]将聚碳酸酯(PC)加入到 PLA 中,结果显示,随着 PC 含量的增加,PLA/PC 合金的 HDT 提高,当 PC 含量超过 30% 时,PLA/PC 合金的 HDT 急剧增大,当 PC 含量增加至 50% 时,合金的 HDT 达到 138℃,基本接近于 PC 的 HDT。继续增加 PC,合金的 HDT 变化趋于平缓。HDT 的增加是由于刚性 PC 颗粒和 PLA/PC 共混物中形成的 PLA 晶体组成的刚性三维框架的形成所引起的。

T. Tabi 等^[28]分析了结晶度和结晶形式对 PLA 的 HDT 的影响,分析结果表明,结晶度和结晶形式的比例都影响着 PLA 的应用性能。当 PLA 在 80℃ 下退火不同时间时,形成不同的结晶形式,直至结晶度达到 35% 时,PLA 的 HDT 只有较少的改善,但当结晶度从 35% 升至 44% 时,HDT 却从 58℃ 线性增加至 97℃。此外,在结晶温度为 80~140℃、退火 1 h 时,尽管 PLA 的结晶度没有发生变化,但 HDT 却可进一步从 97℃ 升高至 151℃。HDT 的提高原因在于 PLA 的晶体结构从较少有序的 α' 逐渐转变为更有序的 α ,同时,有序晶型结构的增加,还提高了 PLA 的拉伸和弯曲强度。

薛白等^[29]用熔融共混法制备了不同成核剂癸二酸二苯甲酰肼(TMC-300)质量分数的 PLLA/TMC-300 复合材料。通过 HDT 测试发现,TMC-300 的加入提高了 PLA 的耐热性和热稳定性,含 0.5% TMC-300 的 PLLA/TMC-300 复合材料在 110~120℃ 热处理 5 min,复合材料的 HDT 可达 115.8℃。在该研究的基础上,郝艳平等^[30]改用取代芳基

磷酸盐类化合物(TMP-6)为成核剂,采用熔融共混的方法制备了 PLLA/PDLA/TMP-6 共混物,研究了成核剂对混合物结构与性能的影响。结果表明,TMP-6 的加入有利于 sc-PLA 晶体的形成,共混物的耐热性能随着成核剂用量的增加而提高。其中含 0.5% 成核剂 TMP-6 的 PLLA/PDLA/TMP-6 共混物与文献[29]的处理方式与条件相同时,混合物的 HDT 达到 115℃。

目前应用比较广泛的 PLA 改性方式是提高结晶度和纤维增强。常常通过添加成核剂提高 PLA 的结晶度来提高 PLA 的 HDT。通过添加纤维,利用纤维的刚性使其在聚合物基体中起到骨架支撑作用,在聚合物受热时,链段运动受到限制,从而提高 PLA 的 HDT。

3 PLA 基复合材料耐热改性对热降解温度的影响

PLA 分子链中含有酯键,使得 PLA 很容易受潮和在高温下发生热降解。PLA 的热降解随着温度的变化而变化,在受热时 PLA 分子链段可能发生断裂,形成短链段;在 PLA 熔融时,链端的分子内易发生酯交换而导致 PLA 的降解;当温度高于 250℃ 时^[31],PLA 易发生自由基降解。PLA 的熔融温度高达 180℃^[32],而在 200℃ 时 PLA 就会发生热降解,这使得 PLA 的加工温度范围非常窄。特别是在大规模加工生产时温度不易调控,温度过高会导致 PLA 的分子量和性能下降。通过提高 PLA 本身的耐热性能,提高其热降解温度,可扩大 PLA 的加工温度,保证产品的质量,以及降低加工成本等。所以研究 PLA 的耐热改性对其热降解温度的影响意义重大。

提高 PLA 热稳定性的常见方法是在 PLA 中引入热稳定性高的无机结构,目前报道最为常见的无机材料是蒙脱土(MMT)。Ö. Eğin^[33]指出,微珍珠岩能够代替 MMT,是一种导热系数非常低和高热稳定性的无机材料。用乳酸作为原料,加入微珍珠岩,通过直接缩聚合成 PLA,采用 DSC 和 TG 对材料进行表征。结果表明,加入珍珠岩后,PLA 的结晶度、熔融温度和热分解温度都有所增加,且随着珍珠岩含量的增加而增大,在珍珠岩含量为 1.2% 时,结晶度为 33.94%,熔融温度和热分解温度均达到最高值,分别为 148.4℃ 和 358.3℃。相比纯 PLA 的热分解温度 281.1℃,热分解温度提高了 77.2℃。这是因为加入珍珠岩后的 PLA 同时存在非晶态和晶态结构,晶体区域就像一个矩阵将非晶态区域连接在一起,提高了结晶度,从而提高了热稳定性。

唐凤等^[34]以二氯甲烷为溶剂,将不同分子量的 PLLA 与笼型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)通过溶液共混制备 PLLA/POSS 复合材料。通过多种表征手段测试后发现,PLLA 在 247.5℃ 下开始发生热分解,364.7℃ 时热分解结束,而 POSS/PLA 复合材料在 250~270℃ 开始分解,390℃ 左

右热分解结束,可见 POSS 的加入,使得 PLLA 的初始热分解温度和终止热分解温度均增大,同时,最大热分解速率在 373~379℃之间,复合材料的热稳定性明显得到了提高。

孙辉等^[35]利用流延法制备了不同配比的 PLA/ 纳米纤维素晶须 (NCW) 复合薄膜,通过 TG, DSC 对其热性能进行了研究。分析结果表明,加入 NCW 可提高 PLA/NCW 复合薄膜的玻璃化转变温度、结晶温度和熔融温度。当 PLA/NCW 的配比为 99/1 时, PLA/NCW 复合薄膜的玻璃化转变温度、结晶温度和熔融温度、起始分解温度 (失重 10%) 和终止分解温度 (失重 90%) 分别为 56.9, 124.3, 148.6℃, 329.2℃ 和 379.6℃, 而纯 PLA 相应的参数分别为 49.5, 114.6, 114.7, 280.1℃ 和 353.8℃。NCW 的加入对 PLA 的结晶行为有促进作用,进而提高了 PLA/NCW 复合薄膜的热稳定性。

郑优雅等^[36]通过微波辐照法合成了 PLA/ZnO 柱撑有机皂石纳米复合材料,通过 TG, DSC 对复合材料的结构和热性能进行了分析。PLA/ 普通 ZnO 复合材料和 PLA/ 纳米 ZnO 复合材料的热分解温度分别为 258.2℃ 和 272.8℃, 而 PLA/ZnO 柱撑有机皂石纳米复合材料的热分解温度 279.9℃, 相比前者分别提高 21.7℃ 和 7.1℃, 同时结晶度相比前者分别提高了 10.44% 和 5.82%。PLA/ZnO 柱撑有机皂石纳米复合材料的熔融温度和熔融焓也明显提高。结果表明, ZnO 柱撑有机皂石的加入改善了复合材料结晶性能。ZnO 柱撑有机皂石的剥离型结构的存在阻碍了 PLA 分子链的热运动,进而提高了材料的热稳定性。Zhen Weijun 等^[37]以 D, L- 丙交酯为单体,以 ZnO 柱撑有机皂石为催化剂,通过开环聚合合成 PLA, DSC 和 TG 分析表明, ZnO 柱撑有机皂石的加入提高了 PLA 的结晶度,改善了 PLA 的耐热性和热稳定性。

余洁等^[38]制备了不同质量比的 PLA/ 己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物 (PBAT)/ 聚 (3- 羟基丁酸-co- 羟基戊酸共聚物) (PHBV) 共混物,通过 TG 曲线及其一阶微商 (DTG) 曲线对其热性能进行了研究。结果表明,纯 PLA、纯 PBAT 和纯 PHBV 的起始分解温度分别为 280℃, 332℃ 和 215℃, 而不同质量比的 PLA/PBAT/PHBV 共混物的起始分解温度在 260℃ 左右; 纯 PLA 的最大分解速率温度为 331℃, 而共混物的最大分解速率温度为 363℃ 左右, 提高约 32℃, 与纯 PLA 相比, 共混物表现出更好的热稳定性。

为了研究扩链剂对 PLA 热稳定性的影响, Han Ting 等^[39]使用两种功能性聚倍半硅氧烷微球聚 (环氧丙氧基) 倍半硅氧烷 (PESQ) 和聚 (环氧丙氧基/ 氨基) 倍半硅氧烷 (PEASQ), 通过熔融加工反应接枝到 PLA 上, TG 分析显示, 功能性半倍硅氧烷的加入提高了 PLA 的起始热分解温度,

与加工的纯 PLA 相比, PESQ 改性 PLA 的起始热分解温度 (失重 10%) 从 329℃ 升至 335℃, 而 PEASQ 改性 PLA 的起始热分解温度 (失重 10%) 达到 342℃。

汪凌等^[40]以乳酸锌作绿色催化剂, 采用丙交酯开环聚合合法合成了 PLA/ 壳聚糖季铵盐改性蒙脱土 (PLA/ MMT-HTCC) 复合材料并进行性能分析, 结果表明, PLA 和 PLA/ MMT-HTCC 的热分解峰值温度分别为 276.35℃ 和 311.53℃, 差值高达 35.18℃。这是由于 PLA/ MMT-HTCC 是插层型纳米复合材料, MMT-HTCC 片层的刚性能在一定程度上抑制 PLA 分子的活动, 还能阻隔 PLA 热分解时产生的小分子发生迁移, 从而提高了 PLA 的热分解温度和热稳定性。

宋中波等^[41]利用聚己内酯 (PCL) 与 PLA 熔融共混制备了 PLA/PCL 复合材料, 并研究了复合材料的热降解动力学。TG 分析表明, PLA/PCL (95/5) 复合材料的热分解温度高达 375.0℃, 相比纯 PLA 的热分解温度 344.7℃ 提高了约 30℃。DSC 分析表明, PLA 和 PLA/PCL 复合材料的玻璃化转变温度和熔融温度分别为 65℃, 170.00℃ 和 58℃, 167.81℃, 复合材料的玻璃化转变温度和熔融温度相对于 PLA 向低温区域偏移。PLA/PCL 复合材料的结晶度为 20.23%, 相比 PLA 的结晶度 5.38% 有大幅度的提高。说明 PCL 可以诱导 PLA 结晶, 抑制 PLA 分子链的热运动, 提高 PLA 的结晶性能和热分解所需的能量, 从而提高复合材料的热分解温度和热稳定性。

伴随着热降解温度的提高, 玻璃化转变温度、结晶温度和熔融温度等常常也随之提高。通过加入 NCW, ZnO 和 PCL 等来提高 PLA 的结晶度, 从而提高 PLA 的热降解温度和耐热性。

4 结语

PLA 是当下可再生绿色材料研究的一大热门, 其广阔的应用前景吸引了无数的科研工作者进行研究。由于其耐热性较通用高分子低, 因而 PLA 热性能改善的研究也随之展开。就目前的报道而言, 多数针对 PLA 耐热性能的改善都能取得较好的预期效果, 成本较低的 PLA 耐热改性方法有共混、纤维增强和添加成核剂等, 而共聚和交联等方法的成本较高, 但效果相对较好。PLA 的耐热改性除了改善耐热性能之外也常伴随着结晶度的提高, 同时可提高一些其它性能, 比如弹性、强度、硬度等。PLA 的耐热改性对 VST 和 HDT 的提高较大, 且多使用共混、纤维增强和添加成核剂等成本较低、技术相对成熟的改性方法。但 PLA 的耐热改性对热降解温度的提高相对较低, 也相对较难, 使用的改性方法工艺也较为复杂。提高 PLA 的热降解温度仍需进一步的研究, 才能提高 PLA 总体的耐热性能。PLA 作为具有取代

石油基聚合物的潜力材料, PLA 基复合材料也会走向通用化和功能化。

参考文献

- [1] Yusoff R B, et al. *Industrial Crops and Products*, 2016, 94:562–573.
- [2] 李刚,等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(10):158–164.
Li Gang, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(10):158–164.
- [3] Saini P, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:47–59.
- [4] Tyler B, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:163–175.
- [5] Swaroop C, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113:729–736.
- [6] Niu Xun, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 183:102–109.
- [7] Liu Yaowen, et al. *Polymers*, 2018, 10(5):561–563.
- [8] Rasouljanboroujeni M, et al. *Materials Science and Engineering:C*, 2019, 96:105–113.
- [9] Yao Qingqing, et al. *Biomaterials*, 2017, 115:115–127.
- [10] Aversa C, et al. *Wear*, 2017, 390–391:184–197.
- [11] Courgneau C, et al. *Express Polymer Letters*, 2013, 7(9):787–804.
- [12] 吴东亮,等. *塑料科技*, 2018, 46(10):108–111.
Wu Dongliang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(10):108–111.
- [13] 周晓玲. *城市建设理论研究 (电子版)*, 2017(8):281.
Zhou Xiaoling. *Urban Construction Theory Research (Electronic Edition)*, 2017(8):281.
- [14] 邹国享,等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(4):69–74.
Zou Guoxiang et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(4):69–74.
- [15] 明瑞豪,等. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(5):169–172, 177.
Ming Ruihao et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(5):169–172, 177.
- [16] Zhang Huihui, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(11):2 553–2 558.
- [17] 张慧慧,等. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(4):47–51.
Zhang Huihui, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(4):47–51.
- [18] Hao Yang, et al. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(8):89–93.
- [19] 王栋等. *塑料助剂*, 2015(2):35–39.
Wang Dong, et al. *Plastic Additives*, 2015(2):35–39.
- [20] 周洪. *改善聚乳酸材料耐热性能方法研究 [D]*. 长沙: 湖南大学 2013.
Zhou Hong. *Research on Improvement of heat Resistance of Polylactic Acid Material[D]*. Changsha:Hunan University, 2013.
- [21] Peelman N, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(4):513–520.
- [22] 孙彬,等. *应用化学*, 2016, 33(9):1 033–1 039.
Sun Bin, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(9):1 033–1 039.
- [23] Pan Hongwei, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 122:848–856.
- [24] 邓鹏庭,等. *高等学校化学学报*, 2009, 30(12):2 530–2 533.
Deng Pengyao, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(12):2 530–2 533.
- [25] 李梦影,等. *塑料科技*, 2016, 44(6):57–60.
Li Mengying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(6):57–60.
- [26] Yu Tao, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2014, 64:139–146.
- [27] Lin Ling, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(21):5 643–5 655.
- [28] Tabi T, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 82:232–243.
- [29] 薛白,等. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(3):59–63.
Xue Bai, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(3):59–63.
- [30] 郝艳平,等. *塑料科技*, 2019, 47(2):53–56.
Hao Yanping, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(2):53–56.
- [31] 冯舒勤,等. *塑料*, 2011, 40(1):59–62.
Feng Shuqin, et al. *Plastics*, 2011, 40(1):59–62.
- [32] 钱刚,等. *华东理工大学学报:自然科学版*, 2006(3):249–253.
Qian Gang, et al. *Journal of East China University of Science and Technology:Natural Science Edition*, 2006(3):249–253.
- [33] Eğri Ö. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2019, 24(2):142–149.
- [34] 唐凤,等. *复合材料学报*, 2018, 35(11):3051–3061.
Tang Feng, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11):3 051–3 061.
- [35] 孙辉,等. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(12):1–6.
Sun Hui, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(12):1–6.
- [36] 郑优雅,等. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(11):97–102, 108.
Zheng Youya, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(11):97–102, 108.
- [37] Zhen Weijun, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(5):606–614.
- [38] 余洁,等. *复合材料学报*, 2016, 33(8):1 608–1 614.
Yu Jie, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(8):1 608–1 614.
- [39] Han Ting, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(20):doi:10.1002/app.41977.
- [40] 汪凌,等. *中国塑料*, 2011, 25(6):42–48.
Wang Ling, et al. *China Plastics*, 2011, 25(6):42–48.
- [41] 宋中波,等. *塑料*, 2017, 46(4):32–38.
Song Zhongbo, et al. *Plastics*, 2017, 46(4):32–38.