

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.10.024

PLA 改性研究进展

周英辉^{1,3}, 陈胜杰¹, 雷亮², 李建波³, 任杰³

(1. 武汉金发科技有限公司, 武汉 430109; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663;

3. 同济大学材料科学与工程学院纳米与生物高分子材料研究所, 上海 201804)

摘要: 对聚乳酸 (PLA) 的基本性质和合成方法, 以及 PLA 改性常用的化学改性、物理改性和复合改性方法研究进展进行了综述, 并对其研究趋势进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 化学改性; 物理改性; 复合改性

中图分类号: O633.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)10-0132-05

Research Progress on Modification of PLA

Zhou Yinghui^{1,3}, Chen Shengjie¹, Lei Liang², Li Jianbo³, Ren Jie³

(1. Wuhan Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Wuhan 430109, China; 2. Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

3. Institute of Nano and Bio-polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The synthesis method and basic properties of polylactic acid (PLA), the chemical, physical and composite modification were mainly reviewed. Finally, the development direction of the PLA modification was expected.

Keywords: polylactic acid; chemical modification; physical modification; composite modification

近年来,随着生态环境的不断恶化以及石油资源的急剧缩减,使得生物可降解材料的研究和应用具有广阔的发展前景,其中研究比较活跃的是聚乳酸 (PLA) 的改性及应用^[1-3]。PLA 被认为是最具有发展前景的可再生、绿色、环保材料之一,具有原料可再生、生物相容性良好、无毒、可生物降解为 CO₂ 和 H₂O, 等优点,在生物医学、装饰涂料、薄膜、工程塑料、纺织纤维、包装等领域有巨大的市场。目前国外 PLA 年生产能力约 15.06 万 t,产量约 12 万 t^[4],对我国近年来 PLA 市场表现消费量变化的统计与预测显示,我国 PLA 的市场表现消费量及预测呈快速增长趋势,如图 1 所示。

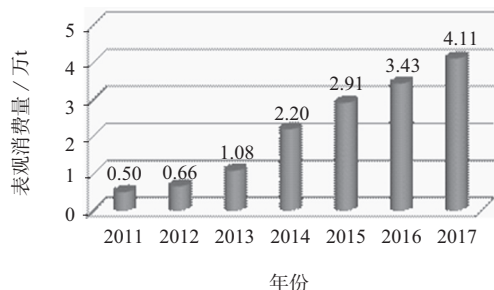


图 1 2011~2017 年我国 PLA 市场表现消费量统计及预测

然而 PLA 中含大量酯键,表现为疏水性;聚合物呈线性聚合,几乎没有侧链活性基团,力学性能表现为质硬较脆 (断裂伸长率 $\leq 10\%$),且热变形温度过低 (只有 55℃),难以满足应用需求^[5];其降解速率还受到结晶度、分子量等因素的影响,降解周期无法控制等难题限制了其推广与应用^[6-7]。

因此对 PLA 采用化学 / 物理方法改性来改善 PLA 的降解性能、热性能及力学性能等已成为研究热点^[8]。

1 化学改性

1.1 聚合物共聚改性

PLA 共聚改性可以解决共混不佳,添加剂析出等问题,材料性能稳定。通过与柔性高分子链的聚合物共聚,起到“内增塑”的作用,PLA 分子链的规整度下降,结晶度降低,柔性和弹性提高,材料韧性得到提升,热稳定性和降解性能也可以得到调整。

PLA 与生物降解类材料共聚,不仅能改善 PLA 塑料的性能,而且能够保持共聚物的降解性能。黄凯兵等^[9]以二乙酸纤维素酯 (CDA) 接枝 PLA 共聚物 (PAL-g-CDA),并对其进行了研究,研究表明,在优化反应条件下,产物的接枝率可以达到 72%,在 CDA 接枝骨架的支撑下,随着接枝率的增加,共聚物的拉伸强度不断增大,可达到 68 MPa,采用 PLA-g-CDA 作为增容剂,PLA/CDA 共混体系的相容性明显改善,可以获得力学性能优良、成膜性良好、低成本、便于加工的 PLA/CDA 环保材料。

Zeng Xiaoqing 等^[10]采用 PLA 和聚丁二酸丁二酯-co-己二酸丁二酯 (PBSA) 预聚物共聚合成多嵌段共聚物

联系人: 周英辉, 博士, 高级工程师, 主要从事塑料加工与改性的研究

收稿日期: 2017-07-10

[P(LLA-mb-BSA)s],并对其性能进行研究发现,当 PBSA 含量为 30%~40% 时,共聚物的冲击强度可达 46 kJ/m²;当 PBSA 含量 ≥ 50% 时,共聚物的断裂伸长率明显上升,表现为热塑性弹性体的性能。

1.2 分子结构支化/交联改性

分子结构直接影响着高分子材料的力学性能和热性能。适量的交联结构使分子链形成三维网络,可提高 PLA 材料的力学性能和热稳定性^[11],支化结构的引入可用于调整材料的热性能及加工性能。石朔等^[12]采用二聚体丙交酯在链转移剂和催化剂作用下,开环聚合或与己内酯(CL)共聚,合成了一系列低分子量线型和星形 PLA 及聚(乳酸-co-己内酯)多元醇,分析研究发现,己内酯的引入可以有效地降低 PLA 多元醇的玻璃化转变温度(T_g) 在 -11 ~ 50℃ 之间,改善加工性能,且改性 PLA 多元醇热稳定性较 PLA 提高 23℃。

孙静等^[13]采用扩链剂与 PLA 在熔融状态下改性。研究发现,在熔融状态下,扩链剂分子链上的环氧基团与 PLA 分子链末端的羟基和羧基发生反应,使高分子链之间形成轻度的交联网状结构,从而降低 PLA 的结晶性,扩链剂的加入提高了 PLA 的力学性能、热稳定性、熔融温度,并且随着扩链剂质量分数的增加,PLA 的拉伸强度可提高到 70.7 MPa,热稳定性较纯 PLA 可提高 14.6℃,冲击韧性也有所提高;扩链剂的加入使 PLA 的熔体流动速率、冷结晶温度和结晶度下降。

J. Schneider 等^[14]采用反应性挤出将乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)接枝到 PLA 主链骨架上,反应后的接枝率可达到 90%,而且改性后的 PLA 的甲氧基团易发生水解与缩合形成硅氧烷交联材料。对比反应前后材料的性能发现,材料的力学性能提高,而断裂伸长率有所下降。加入羟基封端的聚(二甲基硅氧烷)(OH-PDMS)能够形成较长的硅氧烷交联结构,通过交联改性,PLA 的拉伸弹性模量得到大幅度提升而拉伸强度轻微降低,其冲击强度较纯 PLA 材料提高 25% 以上,材料的韧性增强。

总体来说,采用嵌段、接枝、交联等化学改性方法在 PLA 分子链中引入其它分子链,或引入活性官能团等方式改变高分子链微观结构、末端基团或分子量等,可以稳定、有效地改善 PLA 材料的性能缺陷,但是其化学改性方法一般实施困难且成本较高,不易实现。

2 物理改性

PLA 的物理改性就是将 PLA 和其它一种或一种以上的高聚物通过机械共混、乳液共混等方法进行混合后得到综合性能或某种性能优于单一组分性能的混合物,即高分子合金。

2.1 热塑性弹性体共混改性

聚乳酸分子链呈线型,结构规整,结晶度较高, T_g 约为 60℃,常温下的力学性能表现为刚而脆,而热塑性弹性体的分子链柔顺性、韧性极好,两者共混改性,能够有效改善 PLA 的脆性。冯玉林等^[15]采用乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)和乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E-MA-GMA)对 PLA 进行改性研究,制备高韧性 PLA 材料。针对接枝型和嵌段型弹性体对 PLA 的增韧效果研究发现,随着弹性体含量的增加,PLA/POE-g-GMA 和 PLA/E-MA-GMA 共混体系的韧性均有不同程度的增加,但是拉伸强度和拉伸弹性模量有所下降;PLA 与 POE-g-GMA 共混时界面相互作用良好,当 POE-g-GMA 的质量分数为 15% 时,冲击韧性最优,而同样情况下 E-MA-GMA 增韧共混体系的冲击性能相对较差。而李海东等^[16]首先制备具有官能活性接枝共聚物 POE-g-GMA,再通过反应共混法制备 PLA/POE-g-GMA 共混物,研究发现,接枝共聚物与 PLA 间相容性明显改善,当共聚物的接枝率在 0.7% 左右时,其含量的增加能够大幅提高改性 PLA 材料的冲击韧性,当接枝共聚物含量为 15% 时,可得到韧性极好的 PLA/POE-g-GMA 共混物,其冲击强度高达 70.5 kJ/m²,同时能够保证材料的耐热性能基本不变。

杨继年等^[17]采用自制的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)增韧 PLA,研究了 SBS 含量的变化对 PLA/SBS 共混物微观形貌、物理性能和热性能的影响。微观形貌观察发现,SBS 含量较低时共混物呈典型的“海-岛”模型结构,具有增韧效果的 SBS 粒子在 PLA 基体中分散良好且与基体相容性良好;PLA/SBS 共混物中的 SBS 含量越高,其拉伸强度和拉伸弹性模量越低,而冲击性能明显提高;加入 SBS 后,PLA/SBS 共混物的热稳定性明显改善,初始分解温度提高 16℃ 以上。

2.2 塑料共混改性

将 PLA 与分子链柔顺性良好的高分子,如聚乙烯(PE)、聚乙烯-乙酸酯、聚(己二酸-对苯二甲酸丁二酯)(PBAT)等共混,可以改善其韧性。王志刚等^[18]综述了国内外一系列 PLA 基生物降解共混物的制备及应用,是很好的借鉴案例。Wu Defeng 等^[19]加入反应型增容剂过氧化二异丙苯(DCP)对 PLA/聚丁二酸丁二酯(PBS)共混物增容,研究对比了增容前后相形态和性能的关系。研究结果发现,当采用 DCP 反应增容 PLA/PBS 共混物后,PBS 分散相、液滴相畴明显减小,界面相互作用增强;各组分相互或本身会有轻度接枝、交联,但是整体上并不会破坏 PBS 和 PLA 的分子链结构,增容后界面张力减小、界面层增厚,使共混物的冲击性能和拉伸强度提高;另外,DCP 的加入会对共混物的热性

能产生影响,随着 DCP 含量的增加, PBS 和 PLA 的 T_g 相互靠近,体系相容性增强。

Lin Shan 等^[20]采用熔融挤出法添加增容剂制备了 PLA/PBAT 共混物,对共混物的力学性能、流变性能、形态结构和结晶性能等进行了研究。研究结果表明,相比纯 PLA,增容剂使共混物的断裂伸长率和冲击强度得到了显著提高,扫描电子显微镜形貌分析显示,增容剂明显地提高了共混物的相容性。

董骏等^[21]首先采用缩聚反应制备聚乙二醇-柠檬酸共聚物(PEGCA),通过密炼机将其与 PLA 熔融共混,进行改性,使用相关设备分析并研究了 PEGCA 对共混物微观结构、热性能和力学性能的影响。研究结果表明,PEGCA 与 PLA 部分相容,呈“海-岛”分相结构,对 PLA 有良好的增韧效果,其中,当 PEGCA 质量分数为 15% 时,共混物的断裂伸长率达到 327.9%,冲击强度达到 63.0 kJ/m²。

一般来说,物理共混改性简单、经济,并且有一定的改性效果。因此,对于脆性的 PLA,采用物理共混改性的研究较多^[22]。通常为了保证共混物更好的相容,有必要时需要添加增容剂或对柔性高分子链进行活化形成可反应的官能团,增强高分子共混塑料的相容性。

3 复合增强改性

复合材料是指两种或两种以上的材料以化学或者物理方法重新组成的具有新性能的材料。各组成材料在性能上可产生协同效应,使复合材料的综合性能优于单组分材料的性能。PLA 的复合增强改性包括颗粒增强、纤维增强以及最近研究较多的纳米材料增强等方法。

3.1 粉体颗粒填充 PLA 改性

采用无机颗粒或纳米粒子对聚合物填充改性的机理是利用颗粒/纳米粒子比表面积大,在受到应力时会产生银纹和微裂纹,吸收能量,达到增韧的效果,另外粒子可以阻碍和钝化裂纹的扩展,降低裂纹产生的破坏性。巩发明等^[23]采用偶联剂活化后的 CaCO₃ 填充 PLA 改性,研究结果表明,随着改性 CaCO₃ 在复合材料中含量的增加,一方面 PLA/CaCO₃ 复合材料内部形成网络结构,可以有效阻止微裂纹扩展,另一方面 CaCO₃ 粒子之间的高分子链发生屈服,产生塑性形变,吸收能量,具有较明显的增韧作用,最后由于活性 CaCO₃ 粉体的存在,使复合材料的裂纹扩展受到阻碍和钝化,裂纹难以进一步发展成破坏性开裂,从而明显改善材料的力学性能。活性 CaCO₃ 的引入,使 PLA/CaCO₃ 的热分析曲线中存在两个熔融峰,复合材料的结晶性能得到改善,从而使改性 PLA 材料的耐热性提高。

杨继年等^[24]将马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(EOC-g-MAH)、PLA 和中空玻璃微珠(HGB)按配方比例在开炼机内

熔融共混后,采用模压成型工艺制备了共混增韧 PLA/HGB 复合材料。研究结果表明,EOC-g-MAH 的引入提高了基体与 HGB 表面的界面结合强度,EOC-g-MAH 含量为 3% 左右时,PLA/HGB 复合材料的拉伸强度达到最大,较改性前提高了 14.2%;同时,PLA/HGB 复合材料的冲击韧性先急剧上升而后趋缓。这主要是因为 EOC-g-MAH 可以增强 PLA/HGB 复合材料的界面强度,少量增韧体即可明显改善复合材料的韧性,而材料体系的热稳定性几乎没有影响。

3.2 纤维增强 PLA 改性

纤维增强树脂基复合材料以其特有的质轻、高强等优良的力学性能得到快速发展,针对 PLA 成本高及力学性能上的缺点,有科研工作者考虑采用成本低廉的玻璃纤维(GF)或植物纤维增强 PLA 进行性能改性。

复合材料的界面是影响其力学性能的关键因素之一,国内外针对玻纤增强塑料的界面研究和应用比较成熟,简单采用 GF 增强塑料的增强效果并不好^[25-28]。韩冰等^[29]采用乙烯/乙酸乙烯共聚物(EVAC)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝高密度聚乙烯(PE-HD-g-MAH)等具有界面偶联作用的高分子增韧剂对 PLA/GF 复合材料进行增韧改性,对 GF 含量、增韧剂种类及用量等对复合材料性能的影响做了详细研究。研究结果表明,GF 质量分数在 0%~40% 时,添加 4% 增韧剂,PLA/GF 复合材料的力学性能(拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度)随 GF 的加入显著提高,增强增韧效果与增韧剂种类和相容性有关;单一添加增韧剂或 GF 对 PLA 的增强增韧效果没有两者协同增韧的效果明显。

考虑到 PLA 的可生物降解性,为了进一步降低成本,有研究者采用植物纤维增强 PLA 进行改性研究^[30]。张建等^[31]以稻秸秆、麦秸秆、稻壳三种植物纤维为增强体,分别制备了 PLA/植物纤维复合材料,对比研究表明,当植物纤维与 PLA 的质量比为 1:1,加入占植物纤维与 PLA 总质量 2% 的马来酸酐接枝 PLA 时,稻秸秆增强 PLA 复合材料的力学性能与界面结合强度最好,其弯曲强度为 28 MPa,比麦秸秆和稻壳增强 PLA 复合材料高 75% 和 47%;三种植物纤维增强 PLA 复合材料的热分析曲线基本一样,而稻壳增强 PLA 复合材料的热稳定性相对最好,其起始分解温度可达到 297℃。Xia Xuelian 等^[32]将苧麻纤维采用不同的方法进行处理,并以此作为增强体与 PLA 基体制备 PLA/苧麻复合材料,改性后的苧麻纤维与 PLA 树脂界面相容性良好,并且处理过的苧麻纤维可以诱导 PLA 在其表面生产横晶,阻止银纹发展,达到提高复合材料强度和韧性的效果。

3.3 纳米材料改性 PLA

近年来,纳米材料因其独特的纳米结构形成的纳米效

应,将纳米颗粒和高分子材料混合可以显著改善高分子的性能,采用纳米材料改性 PLA 成为目前的研究热点之一。

S. Spinella 等^[33]分别采用乙酸改性的纤维素纳米晶体(AA-CNCs)和乳酸改性的纤维素纳米晶体(LA-CNCs)与 PLA 熔融共混制备复合材料,对比考察其对 PLA 热性能的影响,分析发现,LA-CNCs 与 PLA 相容性良好,增强效果较优,同时相比纯 PLA 树脂,纳米晶体含量为 5% 时,热变形温度提高了 10℃,纳米晶体含量为 20% 时可提高 20℃。

杨媛媛等^[34]采用自制的纳米软核/硬壳聚甲基硅氧烷/聚甲基丙烯酸甲酯纳米粒子改性 PLA 基体,对改性后的复合材料进行力学性能、微观分析、结晶性等性能测试,结果表明,纳米粒子在 PLA 基体中分散良好,能作为成核剂诱导 PLA 快速结晶,形成的球晶小而均匀,材料的结晶度提高,球晶之间的连接链多,结构均匀,可使改性的 PLA 材料兼具良好刚度、强度和韧性。

沈斌^[35]采用双螺杆熔融共混法制备 PLA/纳米蒙脱土复合材料,通过用 X 射线衍射、透射电子显微镜观察复合材料的微观结构和形貌发现,PLA 分子链嵌于蒙脱土片层间,纳米尺度的蒙脱土均匀分散在 PLA 基体中,相容性良好。进一步的力学测试结果表明,加入蒙脱土能有效地提高 PLA 的强度和韧性,特别是当蒙脱土含量为 3% 时,复合材料的力学性能达到最佳状态,维卡软化温度测试表明,蒙脱土的加入可显著地提高 PLA 的维卡软化温度,达到 151.8℃。

廖娟等^[36]将多壁碳纳米管(MWCNTs)经过一系列羧基化、酰氯化等反应后与制备的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的衍生物 DHDPO 接枝得到表面功能化的 MWCNTs(MWCNTs-COO-DH),将该改性物与 PLA 经熔融共混后制备复合材料并对其进行微观分析发现,复合材料形成了典型的核-壳结构,适量的 MWCNTs-COO-DH 可均匀分散在 PLA 基体中,界面结合良好。力学测试表明,加入 0.1% 的 MWCNTs-COO-DH 可显著提高 PLA 的性能,复合材料的拉伸强度达到 69.8 MPa,而缺口冲击强度为 17.0 kJ/m²,分别较纯 PLA 提高了 15.5% 和 32.7%。

I. H. Kim 等^[37]采用剥离的纳米石墨烯(EG)填充改性 PLA,通过熔融共混制备不同含量的纳米 EG 增强 PLA 复合材料,并对比研究了其与天然石墨(NG)对 PLA 结构及性能的影响。对比研究结果发现,加入 3% 的 EG 能够使 PLA 的力学性能明显提高,且效果比 NG 更好。M. Murariu 等^[38]采用熔融共混法制得膨胀石墨改性 PLA 复合材料,研究发现,膨胀石墨的加入明显改善了 PLA 的力学性能和热稳定性。Li Wenxiao 等^[39]研究了聚 L-乳酸(PLLA),PLLA/氧化石墨烯(GO)和 PLLA/PLLA-g-GO 纳米复合材料的力学性能。对比测试结果表明,材料的拉伸强度排序由大到小依

次为 PLLA/PLLA-g-GO, PLLA/GO, PLLA,与纯 PLLA 相比,PLLA/PLLA-g-GO 的拉伸强度提高了 105.7%。这主要因为相比 GO 直接增强 PLLA 基体,接枝物 PLLA-g-GO 增强 PLLA 复合材料的界面强度更高,而且相对于纯 PLLA,添加少量的 GO 即可显著提高 PLLA 的热稳定性。

在众多 PLA 改性方法中,化学共聚改性或物理共混改性各有优缺点,已经难以满足目前的性能需求,因此采用新型材料改性 PLA 制备复合材料成为 PLA 改性的主要研究方向之一。

4 结语

PLA 以其优异的力学性能、可降解性和生物相容性的突出优点成为研究的热点之一,但是其不可忽视的缺点(如脆性、疏水性、热稳定性差、工艺成本高等问题)成为限制其应用的瓶颈,所以对其进行改性以满足人们的使用要求成为目前亟需解决的问题。

目前 PLA 的改性主要集中在力学性能(如韧性)、热性能和可降解性能改性等方面,虽然对 PLA 的改性方法不少,研究很多,但其存在的问题和发展趋势表现在以下几方面:

(1) 化学改性能够从结构上改善 PLA 材料的缺点,如引入柔性链分子、杂链分子或极性分子共聚可提高 PLA 材料的韧性或耐热性能,引入支化/交联结构可提高其力学性能,但是化学改性的反应过程复杂,成本高,还会造成环境污染,因此后续需要着重考虑更加环保、更低成本的化学改性方法,甚至开发新的结构单体。

(2) 物理共混改性 PLA 虽然步骤简单,成本低且易于实现,但是需要考虑高分子材料的相容性,而且改性效果不明显,在提高一种性能的同时往往会降低另一种性能,通常会先考虑材料的实际使用需求,选择共混改性方案。后续提高高分子共混材料的相容性和分散性是研究的重点。

(3) 采用粉体或纤维与基体复合增强改性,需要首先对增强体进行活化改性,提高其与 PLA 基体的界面强度和相容性,可以获得兼具高强度、高弹性模量、韧性良好的 PLA 材料,这是未来 PLA 改性的一个重要发展方向。

(4) 随着研究的深入,纳米材料改性将成为今后 PLA 改性的前沿,多种改性方法综合应用将成为未来改性的发展趋势,同时开发更加高性能的改性剂也是后续研究的方向之一。

参考文献

- [1] 潘文静,等.应用化工,2017(5):977-981.
Pan Wenjing, et al. Applied Chemical Industry, 2017(5):977-981.
- [2] 袁理,等.中国塑料,2017,31(1):7-12.
Yuan Li, et al. China Plastics, 2017, 31(1):7-12.
- [3] 师媛媛,等.河南化工,2016,33(10):10-13.
Shi Yuanyuan, et al. Henan Chemical Industry, 2016, 33(10):10-13.
- [4] 丁海兵,等.合成纤维工业,2015,38(6):58-61.

- Ding Haibing, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2015, 38(6):58-61.
- [5] 唐志民,等. 现代化工, 2016(5):17-20.
Tang Zhimin, et al. Modern Chemical Industry, 2016(5):17-20.
- [6] 凌新龙,等. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(3):141-155.
Ling Xinlong, et al. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(3):141-155.
- [7] 吕闪闪,等. 化工进展, 2014, 33(11):2975-2981.
Lyu Shanshan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(11):2975-2981.
- [8] 夏敏,等. 工程塑料应用, 2014, 42(3):122-126.
Xia Min, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):122-126.
- [9] 黄凯兵,等. 湖南大学学报: 自然科学版, 2016, 43(12):104-109.
Huang Kaibing, et al. Journal of Hunan University: Natural Sciences Edition, 2016, 43(12):104-109.
- [10] Zeng Xiaoqing, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(9):3550-3558.
- [11] 孙旻丰,等. 塑料, 2014(6):46-48, 104.
Sun Minfeng, et al. Plastics, 2014(6):46-48, 104.
- [12] 石朔,等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4):1-6.
Shi Shuo, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(4):1-6.
- [13] 孙静,等. 塑料, 2015, 44(6):1-4.
Sun Jing, et al. Plastics, 2015, 44(6):1-4.
- [14] Schneider J, et al. Express Polymer Letters, 2016, 10(10):799-809.
- [15] 冯玉林,等. 高等学校化学学报, 2012, 33(2):400-403.
Feng Yulin, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(2):400-403.
- [16] 李海东,等. 弹性体, 2013, 23(3):24-28.
Li Haidong, et al. China Elastomerics, 2013, 23(3):24-28.
- [17] 杨继年,等. 材料工程, 2013(10):20-23.
Yang Jinian, et al. Journal of Materials Engineering, 2013(10):20-23.
- [18] 王志刚,等. 塑料, 2017(2):125-129.
Wang Zhigang, et al. Plastics, 2017, (02):125-129.
- [19] Wu Defeng, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(5):2290-2298.
- [20] Lin Shan, et al. Materials & Design, 2012, 36:604-608.
- [21] 董骏,等. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2015, 41(6):781-786.
Dong Jun, et al. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2015, 41(6):781-786.
- [22] 李明,等. 聚合物与助剂, 2016, 24(5):6-9.
Li Ming, et al. Polymer & Additives, 2016, 24(5):6-9.
- [23] 巩发明,等. 塑料工业, 2012, 40(3):58-60.
Gong Faming, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(3):58-60.
- [24] 杨继年,等. 宇航材料工艺, 2013, 43(5):34-37.
Yang Jinian, et al. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(5):34-37.
- [25] Liu Yu, et al. Composites Part B: Engineering, 2011, 43(1):95-98.
- [26] Liu Yun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3):363-370.
- [27] Ferreño D, et al. Polymer Testing, 2011, 30(30):420-428.
- [28] Thomason J L, et al. Composites Science & Technology, 2014, 96(25):7-12.
- [29] 韩冰,等. 现代塑料加工应用, 2013, 25(1):27-30.
Han Bing, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(1):27-30.
- [30] 陈颢,等. 工程塑料应用, 2014, 42(9):102-105.
Chen Xie, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):102-105.
- [31] 张建,等. 工程塑料应用, 2016, 44(11):12-17.
Zhang Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):12-17.
- [32] Xia Xuelian, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(38):doi: 10.1002/app.42573.
- [33] Spinella S, et al. Polymer, 2015, 65:9-17.
- [34] 杨媛媛,等. 塑料, 2015, 44(1):22-25.
Yang Yuanyuan, et al. Plastics, 2015, 44(1):22-25.
- [35] 沈斌. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Shen Bin. Preparation and Properties of Poly(lactic acid)/MMT nano-composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [36] 廖娟,等. 高分子材料科学与工程, 2017(5):131-137.
Liao Juan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2017(5):131-137.
- [37] Kim I H, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(8):850-858.
- [38] Murariu M, et al. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(5):889-900.
- [39] Li Wenxiao, et al. Chemical Engineering Journal, 2014, 237:291-299.

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)