

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.026

PLA 纳米复合材料结晶行为的研究进展

徐如岩, 姚兰, 王亚明

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

摘要: 综述了近年来聚乳酸(PLA)纳米复合材料结晶行为的研究进展, 重点介绍了 PLA/纳米碳基复合材料、PLA/纳米黏土复合材料、其他 PLA 纳米复合材料, 以及 PLA/纳米杂化复合材料的结晶行为, 并阐述了增塑剂与纳米填料, 以及剪切流动场与纳米填料的协同效应对 PLA 结晶行为的影响。分析表明, 添加少量纳米填料可以有效促进 PLA 结晶, 提高其耐热性和力学性能, 并赋予其气体阻隔性、抗紫外线和抗菌性等特殊功能。最后, 对 PLA 纳米复合材料结晶调控的未来研究方向进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 纳米复合材料; 结晶

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0166-06

Recent progress on crystallization behavior of PLA nanocomposites

XU Ruyan, YAO Lan, WANG Yaming

[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]

Abstract : The recent progress on the crystallization behavior of poly (lactic acid)(PLA) nanocomposites was reviewed. The emphasis was focused on the crystallization behavior of PLA/carbon-based nanocomposites, PLA/nano-clay composites, other PLA nanocomposites, and PLA/nano-hybrid composites. The synergistic effects of plasticizer with nano-filler and shear flow field with nano-filler on the crystallization behavior of PLA were expounded. The analyses show that adding a small amount of nano-filler can enhance the crystallization rate of PLA, improve its heat resistance and mechanical properties, and endow the polymer with special functions such as gas barrier, ultraviolet resistance, antibacterial properties, and so on. Finally, the future research directions of PLA nanocomposites' crystallization behavior are prospected.

Keywords : poly(lactic acid) ; nanocomposites ; crystallization

聚乳酸(PLA)具有良好的生物可降解性和可再生性, 同时具有透明性、高模量和高强度的特性, 在包装、纺织、汽车等领域具有广泛的应用前景^[1-4]。然而, PLA 是一种半结晶聚合物, 在加工过程中由于结晶速率缓慢导致的力学性能差, 限制了其进一步应用。在 PLA 基体中加入纳米填料来制备 PLA 纳米复合材料是促进 PLA 结晶的一个有效方法。纳米填料本身所具有的力、热、电、光等优良特性也能够赋予 PLA 高性能, 从而拓宽 PLA 的应用领域^[5-8]。纳米填料主要分为纳米碳基填料^[9-10]、纳米黏土^[11-12]和金属氧化物纳米填料^[13-15]。纳米填料可以作为异相成核剂, 降低 PLA 的成核势垒, 提高其结晶速率。PLA 的结晶度、结晶速率、球晶尺寸和晶型都会影响 PLA 的耐热性、力学性能和气体阻隔性^[16]。通

过纳米填料调控 PLA 的结晶行为, 对改善其耐热性差、力学性能差的缺点, 开发高性能 PLA 具有重要意义。笔者综述了 PLA 纳米复合材料的结晶行为研究进展。

1 PLA/纳米碳基复合材料

在纳米碳基复合材料领域, 被研究最多的就是一维碳纳米管(CNT)和二维石墨烯(GE)材料。CNT 结构为蜂窝状的一维纳米空心管, 根据 CNT 的管壁数, 可分为单壁 CNT 和多壁 CNT。GE 是一种由单个碳原子组成的紧密结合的蜂窝状六角形晶格结构的纳米填料。石墨烯纳米片(GNP)是由多层 GE 堆叠而成, 而氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化形式, 具有活性氧基团^[17-18]。

CNT 是 PLA 的有效成核剂。Kim 等^[19]采用熔融共混法

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: 2024-01-24

引用格式: 徐如岩, 姚兰, 王亚明. PLA 纳米复合材料结晶行为的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 166-171.

XU Ruyan, YAO Lan, WANG Yaming. Recent progress on crystallization behavior of PLA nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 166-171.

制备了CNT增强PLA纳米复合材料,研究了纯PLA和PLA/CNT纳米复合材料独特的成核和结晶行为。结果发现,CNT作为成核剂起异相成核的作用,促进PLA结晶。在10°C/min降温时,纯PLA没有结晶发生,而含质量分数0.5% CNT的PLA可在124.1°C观察到明显的结晶峰。随着CNT的质量分数从0.5%增加至5%,PLA的结晶峰温向低温移动至121.7°C。

Park等^[20]研究了CNT的掺入对PLA等温结晶动力学的影响。偏光显微镜(POM)结果表明,CNT的成核作用增加了PLA的成核位点,使其球晶尺寸减小。当加入非常少量的CNT(0.2%)时,PLA/CNT纳米复合材料的拉伸强度提高了25%。Avrami结晶动力学分析表明,结晶速率常数(k)与结晶温度密切相关,且 k 值随CNT的掺入而增加,表明CNT作为异相成核剂,加快了PLA结晶速率。Avrami指数(n)从3.5降至2.8,这意味着CNT改变了PLA晶体生长机制。

Xu Hongsheng等^[21]发现,仅添加质量分数0.02%的CNT就能使PLA在115°C等温半结晶时间从23 min下降至5.5 min。POM测试表明,PLA在120°C等温40 min时只出现少量三维球晶,而PLA/CNT在此温度下10 min时就已经出现大量晶体,等温40 min时由于形成了更完善的晶体结构,其结晶形貌的亮度增加。

CNT的表面官能团对PLA纳米复合材料的结晶行为具有较强的影响。Liang Yuanying等^[22]研究了表面功能化CNT(—OH、—COOH和—F)对PLA结晶行为的影响。功能化CNT的成核能力如下: CNT—COOH>CNT—OH≈CNT—F。差示扫描量热(DSC)仪结果表明,以5°C/min的速率降温时,PLA/CNT—COOH, PLA/CNT—OH和PLA/CNT—F纳米复合材料的结晶度分别达到33%,22%和23%,纯PLA由于结晶缓慢,在此速率下未能观察到明显的结晶峰,处于非晶态。三种功能化CNT对PLA结晶促进效果的差异,起源于官能团所产生的界面相互作用与位阻效应竞争关系。

Wang Huishan等^[23]通过溶液共混制备了质量分数为0.5%~2%的GO的PLA/GO纳米复合材料。透射电子显微镜(TEM)和广角X射线衍射(WAXD)结果表明,GO在PLA基体主要呈剥离状,对PLA的等温和非等温结晶都具有促进作用。GO的质量分数为1%时,对PLA的结晶促进效果最佳。相比于纯PLA,PLA/GO在138°C等温的半结晶时间可由原来的54.4 min缩短至21.8 min。

不同维度的纳米碳基填料对PLA的结晶行为产生影响。Xu Jia Zhuang等^[24]采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和WAXD对比了以PLA为基体的CNT和GNP纳米复合材料在等温结晶过程中的构象变化,并确定了早期阶段结晶动力学。结果发现,CNT和GNP均可作为异相成核剂加速PLA的结晶动力学,CNT诱导结晶的能力比GNP强。对于一维CNT,PLA链可能更倾向于沿其管的轴向方向排列,PLA链与石墨片之间不需要遵循严格的晶格匹配,简化了表面诱导过程并缩短了结晶诱导周期;对于二维GNP,晶格匹配则在

表面诱导结晶中起主导作用,吸附在GNP表面的PLA链需要更多的时间来调整其构象,诱导过程更加复杂。

纳米碳基填料可充当异相成核剂,为PLA提供成核位点,从而提高PLA的结晶度和结晶速率^[25]。此外,纳米碳基填料所具有的导电、导热等优良特质,可赋予PLA多种功能。例如添加纳米碳基填料后,PLA具有优异的导电性和导热性,在3D打印方面具有广泛的应用^[26]。

2 PLA/纳米黏土复合材料

纳米黏土根据其颗粒形态以及化学矿物组成可分为多种系列,其中蒙脱土(MMT)和埃洛石纳米管(HNT)是制备PLA纳米复合材料中使用最广泛的纳米黏土。MMT为具有层状结构的硅酸盐材料,但因其表面具有亲水基团,导致与聚合物相容性差,难以实现良好分散,因此,通常对MMT有机改性来得到有机蒙脱土(OMMT)。埃洛石纳米管(HNT)具有空心管状结构和低密度的羟基官能团,从不相互缠绕,这使得HNT能更好地分散在聚合物基体^[27]。

Zheng Wei等^[28]研究了吹塑成型PLA/MMT纳米复合薄膜的冷结晶行为。结果表明,在120°C等温冷结晶时,添加MMT质量分数为6%的PLA的结晶速率是纯PLA的两倍。MMT可增加PLA的成核位点,提升结晶速率。通过Avrami分析,发现PLA纳米黏土复合材料的Avrami指数 n 均高于纯PLA,PLA的 n 值在0.8~2之间,PLA/MMT的 n 在1.6~2.4之间,所有样品的 n 都随着冷结晶温度的升高而降低。

Li Fenfen等^[29]采用乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)修饰OMMT,利用熔融共混法制备了不同含量的PLA/EGDE/OMMT。研究发现经修饰过的OMMT是PLA的有效成核剂,提高了PLA的结晶度。PLA/EGDE/OMMT表现出独特的结构,EGDE可调控OMMT的层间距,相邻的OMMT层通过PLA晶体连接起来,PLA晶体充当OMMT层之间空间的桥梁。WAXD和DSC结果表明,PLA/EGDE/OMMT薄膜的透气性降低,主要归因于PLA的高结晶度和PLA晶体在相邻两层之间的桥接效应。

Kaygusuz等^[30]通过DSC研究HNT对PLA等温和非等温结晶动力学的影响。结晶动力学分析表明,HNT是PLA的有效成核剂。在100°C等温结晶温度下,添加质量分数3%的HNT可使PLA的结晶度从23.63%提高到36.56%。当以10°C/min的速率降温时,添加质量分数3%的HNT可使PLA的结晶度从2.84%提高到29.81%。

张显勇等^[31]以HNT为成核剂,使用双螺杆挤出机通过熔融-骤冷工艺制备PLA/HNT复合材料。结晶行为分析表明,熔融-骤冷工艺制备的PLA/HNT复合材料结晶度极低,并且HNT未改变PLA的晶型。DSC结果表明,2°C/min的降温速率有助于PLA和PLA/HNT的出现明显的结晶峰,并且退火能够有效促进PLA纳米复合材料进一步结晶。HNT起异相成核的作用,降低成核势垒能,提高PLA的结晶度。当HNT的质量分数为1.2%时,纳米复合材料的结晶度较纯PLA提高了40.98%,且球晶的尺寸显著减小。

纳米黏土价格低廉,来源广泛,与PLA共混可改善其较差的气体阻隔性和力学性能。然而,由于疏水性聚合物与亲水性纳米黏土之间固有的不相容性,纳米黏土的含量可影响纳米复合材料的性能。有文献表明当纳米黏土质量分数为3%时,PLA具有最佳的力学性能和氧阻隔性能,当质量分数提升至5%以上时,纳米黏土发生团聚,这些性能会降低^[32]。

3 其他PLA纳米复合材料

金属氧化物如氧化锌(ZnO)、氧化镁(MgO)、二氧化钛(TiO₂)具有优越的紫外阻隔性、抗菌性,与PLA复合可广泛应用于食品包装材料。金属有机框架(MOFs)是一类由金属离子(铜、锌、铝等)组成的高度结晶的固态化合物。与传统纳米粒子相比,MOFs与聚合物链具有更好的亲和力,因为MOFs中的有机连接物可以与聚合物链具有更强的相互作用^[33]。

一些文献表明,纳米ZnO并不是PLA的有效成核剂^[13,34],但是通过改变加工方法和对ZnO的改性,ZnO可对PLA的结晶进行改善。郑优雅等^[35]在微波辐照下制备PLA/ZnO柱撑有机皂石纳米复合材料,制得的纳米ZnO柱撑有机皂石具有剥离结构,能显著提高PLA的结晶度和热稳定性。Akshaykranth等^[36]采用流延工艺分别制备了PLA/MgO和PLA/ZnO,比较了不同填充量下MgO和ZnO纳米颗粒对PLA的影响。分别掺入质量分数2%的MgO和ZnO时,纳米粒子在PLA中分散良好,PLA结晶度提升,热性能和力学性能也得以加强;分别掺入质量分数5%的MgO和ZnO时,纳米粒子在PLA基体中团聚,与纯PLA相比结晶度下降。

Fonseca等^[37]研究了不同含量的TiO₂对PLA结晶行为、力学性能和抗菌性的影响。结果发现,当TiO₂质量分数为5%时,PLA结晶度增加了12%,拉伸弹性模量增加54%,此外,PLA/TiO₂复合膜具有良好的抗菌性。

Dai Xiu等^[38]利用MOFs的一些独特性能,开发结晶速率高、力学性能良好的PLA纳米复合材料。结果发现,MOFs在PLA基体中分散良好,通过DSC等温结晶动力学结果表明MOFs可降低PLA的半结晶时间,但是并未改变其结晶机理,POM观察到PLA/MOFs成核密度增加,球晶尺寸变小。在40℃时,PLA的拉伸强度、储能模量和玻璃化转变温度分别为49,507 MPa和66.2℃,当MOFs的质量分数为1%时,可提升至56,342 MPa和77.9℃。

相比于纳米碳基和纳米黏土填料,金属氧化物对PLA的结晶影响较小,但是金属氧化物具有较强的抗菌性,可有助于拓展PLA在生物工程领域的用途。

4 PLA纳米杂化复合材料

将两种不同结构和维度的纳米填料进行组合,这一过程被称为杂化,纳米杂化填料具有其余各个组分的优势^[39-40]。纳米杂化复合材料是指在单相或多相聚合物基质中组合两种或多种不同的纳米填料,目的是增强材料性能。制备纳米杂化复合材料的核心理念有3条:(1)经济效应,通过这种效应,昂贵的纳米填料可以与较便宜的填料相结合;(2)实现功

能和性能的综合增强;(3)高效制备方法(混合效应)。比如Shang等^[41]采用微波辅助技术使CNT以GO为模板原位生长,创建了具有独特三维结构的杂化纳米填料GO/CNT。纳米杂化物具有独特的3D结构,质量分数为0.05%的GO/CNT加入到PLA中,可实现在PLA基体中均匀分散,最终改善了PLA的气体阻隔性和力学性能。

MMT与CNT杂化,可防止CNT之间由强大的范德华力而导致的团聚问题。Sanusi等^[42]采用溶液和熔融两步混合法,在PLA中掺入MMT/CNT杂化填料。结果表明,MMT/CNT在PLA基体中可实现均匀分散,DSC分析表明,在质量分数分别为1%和2%的MMT/CNT填充下,PLA的结晶度可增加至56.67%,62.61%,表明高含量的杂化纳米填料对PLA具有良好的异相成核效应。

Terzopoulou等^[8]研究二氧化硅(SiO₂)掺杂GO的新型杂化纳米填料(SiO₂/GO)对PLA结晶行为的影响。POM形貌分析表明,SiO₂/GO具有相当优异的成核能力,使PLA成核密度增大,分散良好的SiO₂/GO可为PLA提供大量成核位点,增大PLA的成核密度。等温结晶动力学分析表明,仅添加质量分数为1%的SiO₂/GO,PLA在115℃等温时,半结晶时间可从原来的17 min缩短至4 min。

Kim等^[43]通过溶液浇铸法制备了不同含量GO/CNT的PLA复合材料。结果表明,PLA的晶体结构不受纳米杂化填料掺入的影响。当GO/CNT的质量分数为0.4%时,PLA的结晶度可从原来的12.5%提升至20.1%。PLA纳米复合材料的氧气透过率降低了67%,拉伸强度可达69 MPa,比PLA高75%。PLA纳米杂化复合薄膜具有良好的气体阻隔性,可广泛应用于绿色包装领域。

纳米填料杂化可抵消填料的缺陷,改善填料在聚合物基质中的分散和相互作用。PLA纳米杂化复合材料具有加工方法简单、原材料成本低等优点,对于推进PLA高功能化具有重要意义。

5 增塑剂和纳米填料对PLA结晶行为的协同效应

改善PLA结晶行为的两个关键问题是其分子链运动速率和成核活化能。增塑剂如聚乙二醇(PEG)可以提高分子链运动速率,促进PLA结晶;另一方面,引入成核剂如纳米填料可作为PLA的异相成核剂,有效降低成核活化能,促进结晶^[44]。

PEG与PLA具有良好的相容性,可作为促进剂提高PLA链运动速率,同时加速晶体成核和生长来增强PLA结晶动力学。成核剂和促进剂之间的协同作用可显著改善PLA的结晶动力学^[45],Xu Jia Zhuang等^[46]提出一种PEG柔性链接枝GO(PEG-g-GO)制备高结晶度PLA的简单方法,研究了PEG-g-GO对PLA结晶形貌和结晶速率的影响。结果表明,与未修饰的GO相比,PEG-g-GO在PLA中良好分散,并保持较高的成核能力,并且,GO上的柔性PEG链起到分子链运动促进剂的作用,提高了PLA的结晶速率。在130℃的等温结晶温度下,PLA/PEG-g-GO的成核密度和晶体生长

速率与 PLA/GO 相比分别提高了 110% 和 14.3%, 相对结晶度提高了 52.2%。

有机添加剂乙烯双硬脂酰胺(EBS)具有在熔体结晶过程中促进聚合物的润滑性、链运动速率和成核能力的作用。Murariu 等^[47]引入 EBS 作为纳米模板开发了一种提高 PLA 纳米复合材料的结晶能力的高效成核剂,通过对不同维度的纳米填料(一维 OMMT、二维 HNT 和三维 SiO₂)用 EBS 进行表面化处理,熔融共混制备具有良好分散、结晶度高的 PLA 纳米复合材料。结果表明,DSC 测得 PLA 纳米复合材料结晶度为 20%~40% 均高于纯 PLA 的 4.3%。在等温 110℃ 下,纳米复合材料的半结晶时间急剧下降。此外,EBS 的存在显著增强 PLA 和 PLA 基纳米复合材料的抗冲击性。

Ag-Cu 是一种新型纳米双金属合金,Ahmed 等^[48]采用溶液共混法制备了 PLA/PEG/ZnO 和 PLA/PEG/Ag-Cu 纳米复合材料。研究发现,在 PLA/PEG 中分别填充质量分数为 1% 的 ZnO 和 Ag-Cu 均可大幅改善复合材料结晶和热性能,并且 Ag-Cu 合金的成核能力比 ZnO 强。纳米复合薄膜与纯 PLA 相比具有较强的抗紫外线性,可拓展其在食品包装材料的应用。

6 剪切流动场和纳米填料对 PLA 结晶行为的协同效应

在注塑、挤出等实际加工过程中,流动场的存在会对聚合物的结晶形貌和结晶速率有显著的影响。通过采用剪切流动场和纳米填料的协同效应是调控 PLA 结晶行为的重要方法^[49]。剪切流动场可以使聚合物链沿流动方向取向,产生大量额外的成核位点,从而显著增强结晶,有利于加速 PLA 的结晶动力学和更有序晶型的形成^[50]。

Tang Hu 等^[51]采用 WAXD 和 POM 研究 CNT 和剪切流动场对 PLA 非等温结晶的影响,证实了剪切流动场和 CNT 对 PLA 非等温结晶的协同作用,剪切流动场和 CNT 相互作用产生额外成核位点,协同加速 PLA 结晶的原因是 CNT 对剪切场的界面局部放大效应诱导了大量额外核生成,导致高成核密度的晶体出现。将剪切流动场和 CNT 的协同结晶促进作用应用至 PLA 注塑成型,得到高结晶度的 PLA 复合材料,这为制造特定应用的高结晶度 PLA 制品提供了一种新方法。

Rostami 等^[52]通过溶液共混制备 PLA/功能化 CNT (fCNT) 和 PLA/功能化 GNP (fGNP) 以及 PLA/杂化纳米 (fCNT-fGNP) 复合材料,使用流变学方法研究了取向的纳米填料对 PLA 在预剪切和静止条件下的非等温和等温结晶的影响。结果发现,在单一纳米填料填充下,fCNT 诱导结晶的能力强于 fGNP;在 PLA/fCNT-fGNP 复合材料中,二维 fGNP 对一维 fCNT 的分散有利,导致纳米填料具有更高的表面积,纳米填料诱导分子链更强的取向;碳纳米填料在 PLA 基体中构建的三维网络,在足够剪切流动的作用下纳米填料构筑的网络结构会被破坏,纳米填料沿施流场方向取向,取向的纳米填料导致 PLA 链更多地吸附在其表面,从而产生更多的异相成核位点。碳纳米填料和剪切流动场之间的协同作

用可促进 PLA 分子链伸直取向并抑制取向晶核松弛,可提升 PLA 结晶速率并形成大量的取向晶体。

7 结晶对 PLA 纳米复合材料性能的影响

PLA 在传统的挤出、注塑等成型工艺中迅速熔体冷却时,晶核数量少,成核效率低,降低冷却速率,PLA 结晶度增加,球晶尺寸较大,宏观表现为力学性能差^[53]。纳米填料作为异相成核剂时,由于其表面具有多个活性基团,可与 PLA 链相互吸附形成网络结构,加速 PLA 的结晶过程。纳米填料诱导 PLA 结晶可以用外延成核机理解释,成核剂与 PLA 基体之间晶格匹配,PLA 链通过物理相互作用吸附至纳米填料表面,通过纳米填料的异相成核作用,为 PLA 提供更多的成核位点,缩短成核诱导期,提高成核密度,从而实现对 PLA 结晶行为的调控。

PLA 的热变形温度(HDT)一般为 55~60℃,一旦超过该温度,PLA 的力学性能会下降^[54]。HDT 受 PLA 结晶度的影响,常用的纳米填料可以通过促进 PLA 结晶改善复合材料的耐热性,贾仕奎等^[55]研究发现 HNT 和 GO 可提升 PLA 的 HDT,HNT 与 GO 经硅烷偶联剂杂化得到的 HNT-d-RGO 颗粒与 PLA 基体的相容性得以增强,分散性良好。与纯 PLA 相比,PLA 杂化纳米复合材料的结晶度和 HDT 分别从 12.5% 和 57.6℃ 提高到 29.6% 和 115.6℃。

高的结晶度可以降低气体渗透率并改善阻隔性。纳米填料在改善 PLA 气体阻隔性方面存在两种作用,一是纳米填料对 PLA 的结晶行为起到的促进作用,形成的晶体结构对小分子不容易渗透;另一方面,气体分子必须渗透至良好分散的纳米填料周围,使气体分子沿着更曲折的路径渗透^[56]。Khaki 等^[57]采用溶液共沉淀法制备 PLA/GO,研究了结晶度对 PLA 阻隔性能的影响。结果表明,晶体结构与纳米片同时存在导致气体通路延长,对于结晶度约为 35% 的 PLA/GO 纳米复合材料,氧渗透率和水蒸气透过率分别降低了约 90% 和 60%。

制备高性能 PLA 纳米复合材料需要解决的关键问题是纳米填料的分散。纳米颗粒的功能化可改善其在 PLA 基体中的分散,促进 PLA 基体与纳米颗粒之间的相互作用,是提高 PLA 性能的有效方法。例如,CNT 之间强大的范德华力导致其在聚合物基体容易团聚,可在 CNT 表面接枝聚乙二醇甲基丙烯酸甲酯(OEGMA)合成新型功能化 CNT-OEG,加入 CNT-OEG 可显著提高 PLA 的结晶速率^[58];HNT 表面的含有大量亲水基团,可用硅烷偶联剂改性 HNT。与 PLA 相比,PLA/HNT 的拉伸强度提高了 26.5%,HDT 可提高 17℃^[59]。纳米填料均匀分散在 PLA 中,基团之间的偶极-偶极和氢键等相互作用,纳米复合材料的力学性能和热稳定性可得到改善。

8 结论与展望

详细介绍了不同类型纳米填料对 PLA 纳米复合材料的结晶调控策略。简单地添加少量的纳米填料可以调控 PLA 纳米复合材料的结晶行为,从而决定 PLA 材料的性能。另

外,纳米填料独特的物理性质可实现PLA的多功能化。不同类型的纳米填料,以及其在PLA基体的尺寸分布、加工方法和制备工艺等都对复合材料的结晶行为起重要作用。改善PLA结晶行为对纳米复合材料的力学性能、耐热性、气体阻隔性起着显著的增强作用。通过添加纳米填料可成功地提高PLA的结晶速率,但在熔体加工的情况下,获得具有高结晶度的PLA材料仍然很困难。因此,研究PLA纳米复合材料的结晶未来发展应关注以下几点:(1)将不同类型的纳米填料结合来解决纳米填料在PLA基体分散不均的问题;(2)采用FTIR, WAXD等原位技术以及动态蒙特卡罗模拟来深入理解纳米填料对PLA的结晶成核机理;(3)为反映真实的加工条件,应在流动、压力、快速冷却等复杂的条件下研究PLA纳米复合材料的结晶行为。

参考文献

- [1] SANUSI O M, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32:444–460.
- [2] KLONOS P A, et al. *Polymer*, 2022, 259. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125329.
- [3] SHARMA R, et al. *Food Control*, 2020, 112. DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107086.
- [4] YANG Xiaomei, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.125050.
- [5] PAPAGEORGIOU G Z, et al. *Thermochimica Acta*, 2014, 597: 48–57.
- [6] KLONOS P, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 82:16–34.
- [7] LENG Jing, et al. *European Polymer Journal*, 2015, 68:338–354.
- [8] TERZOPOULOU Z, et al. *Polymer*, 2019, 166:1–12.
- [9] DE BORTOLI L S, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 31. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.103402.
- [10] SOLEIMANPOUR A, et al. *Thermochimica Acta*, 2022, 716. DOI:10.1016/j.tca.2022.179308.
- [11] GOMEZ-GAMEZ A B, et al. *Applied Clay Science*, 2020, 198. DOI:10.1016/j.clay.2020.105818.
- [12] BAI Tiantian, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151:628–634.
- [13] ČRESNAR K P, et al. *Materials Today Communications*, 2021, 27. DOI:10.1016/j.mtcomm.2021.102192.
- [14] SHARMA V K, et al. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 145(1):83–96.
- [15] GHOZALI M, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(12):1 332–1 342.
- [16] ZHAO Xipo, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218:115–134.
- [17] 王博文,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(4):150–158.
- WANG Bowen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(4):150–158.
- [18] YU Yan, et al. *Materials Today Chemistry*, 2023, 30. DOI:10.1016/j.mtchem.2023.101565.
- [19] KIM S Y, et al. *Fibers and Polymers*, 2010, 11(7):1 018–1 023.
- [20] PARK S H, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 46:11–18.
- [21] XU Hongsheng, et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(23):2 341–2 352.
- [22] LIANG Yuanying, et al. *Polymer*, 2013, 54(23):6 479–6 488.
- [23] WANG Huishan, et al. *Thermochimica Acta*, 2012, 527:40–46.
- [24] XU Jiazhuang, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(11):5 000–5 008.
- [25] CHARITOS I, et al. *Polymer Composites*, 2022, 43(4): 1 900–1 915.
- [26] IVANOV E, et al. *Applied Sciences*, 2019, 9(6). DOI: 10.3390/app9061209.
- [27] FROST R L, et al. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45(1):68–72.
- [28] ZHENG Wei, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(36). DOI:10.1002/APP.45260.
- [29] LI Fenfen, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(30):18 675–18 684.
- [30] KAYGUSUZ I, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2015, 44(2):41–49.
- [31] 张显勇,等. *塑料工业*, 2018, 46(12):51–55, 17.
- ZHANG Xianyong, et al. *China Plastics Industry*, 2018, 46(12): 51–55, 17.
- [32] OTHMAN S H, et al. *Journal of Nano Research*, 2019, 59:77–93.
- [33] KESKIN S, et al. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(3): 343–351.
- [34] FARIA É C, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 146(4):1 483–1 490.
- [35] 郑优雅,等. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(11):97–102, 108.
- ZHENG Youya, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, 31(11):97–102, 108.
- [36] AKSHAYKRANTH A, et al. *Bulletin of Materials Science*, 2022, 45(4). DOI:10.1007/s12034-022-02832-z.
- [37] FONSECA C, et al. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 57:314–320.
- [38] DAI Xiu, et al. *Thermochimica Acta*, 2017, 657:39–46.
- [39] SANUSI O M, et al. *Applied Clay Science*, 2020, 185. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105408.
- [40] SCAFFARO R, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 1 034–1 047.
- [41] SHANG H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(2):1 111–1 121.
- [42] SANUSI O M, et al. *Applied Clay Science*, 2021, 201. DOI:

- 10.1016/j.clay.2020.105925.
- [43] KIM Y, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 144:135–142.
- [44] YANG Jinghui, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5):3 498–3 508.
- [45] LAI Weichi, et al. Polymer, 2004, 45(9):3 073–3 080.
- [46] XU Jiazhuang, et al. Macromolecules, 2015, 48(14):4 891–4 900.
- [47] MURARIU M, et al. Nanocomposites, 2015, 1(2):205–214.
- [48] AHMED J, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125:205–214.
- [49] WANG Yaming, et al. Polymer Crystallization, 2021, 4. DOI: 10.1002/pcr2.10171.
- [50] SOMANI R H, et al. Macromolecules, 2005, 38(4):1 244–1 255.
- [51] TANG Hu, et al. Biomacromolecules, 2012, 13(11):3 858–3 867.
- [52] ROSTAMI A, et al. Polymer, 2018, 134:143–154.
- [53] ZHAO Xipo, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.123581.
- [54] 韩松芬,等.工程塑料应用, 2019, 47(6):143–147.
- HAN Songfen, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47 (6):143–147.
- [55] 贾仕奎,等.高分子材料科学与工程, 2019, 35(5):136–142.
- JIA Shikui, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019, 35(5):136–142.
- [56] ARMENTANO I, et al. Progress in Polymer Science, 2013, 38 (10):1 720–1 747.
- [57] KHAKI A, et al. European Polymer Journal, 2019, 118:53–63.
- [58] ZHANG Zijing, et al. RSC Advances, 2015, 5(21):16 604–16 610.
- [59] KRISHNAIAH P, et al. Applied Clay Science, 2017, 135: 583–595.