



基于力学性能和结晶行为探究不同成核剂对聚乳酸性能影响

吕超 罗书品 郭文静

Effect of various nucleating agents on mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)

LYU Chao, LUO Shupin, GUO Wenjing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231008.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

DOPO衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2848–2861 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003>

碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性

Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly (lactic acid) composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1402–1406 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.002>

聚丙烯接枝马来酸酐改性纳米ZnO/聚丙烯复合材料的成核结晶行为及力学性能

Nucleation and crystallization and mechanical properties of nano-ZnO/polypropylene composites modified by maleic anhydride grafted polypropylene

复合材料学报. 2017, 34(7): 1526–1532 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161115.005>

无水CaSO₄晶须超声负载β成核剂对聚丙烯力学性能与结构的影响

Effects of anhydrous CaSO₄ whisker ultrasonic technology load β nucleating agent on mechanical properties and structure of polypropylene

复合材料学报. 2018, 35(2): 267–274 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170418.004>

乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响

Effect of nano-calcium carbonate modified by lactic acid oligomers on the properties of polylactic acid

复合材料学报. 2021, 38(9): 2786–2794 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.004>

基于纳米压痕法的羟基磷灰石/聚乳酸复合材料力学性能表征

Mechanical properties of hydroxyapatite/poly(lactic acid) composites based on nanoindentation method

复合材料学报. 2018, 35(3): 553–563 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231008.002

基于力学性能和结晶行为探究不同成核剂对聚乳酸性能影响



分享本文

吕超, 罗书品, 郭文静*

(中国林业科学研究院 木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 探究杨木纤维作为一种生物基成核剂对聚乳酸 (PLA) 力学和结晶性能的影响, 并与常用的成核剂滑石粉和酰肼化合物对比。分别将杨木纤维 (WF) (0.5wt%、1wt%、2wt%、4wt%)、滑石粉 (Talc) (1wt%、2wt%、4wt%、8wt%) 和酰肼化合物 (TMC-300) (0.3wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%) 在不同含量条件下与 PLA 进行熔融共混挤出、模压制备复合材料, 基于力学性能确定每种成核剂在 PLA 中的较优添加量, 并进一步在较优添加量条件下研究 3 种成核剂对 PLA 结晶性能的影响, 包括结晶行为、晶体形貌和结构。3 种成核剂均能提高 PLA 的缺口冲击强度, 与成核剂 Talc 和 TMC-300 相比, 添加 WF 对 PLA 的拉伸性能和弯曲性能改善效果更为显著, 在 WF 较优添加量条件下 (1wt%), 复合材料的断裂伸长率、拉伸强度和弯曲强度与纯 PLA 相比分别提高了 27%、17% 和 18%。采用差示扫描量热法比较 3 种成核剂对 PLA 的结晶行为影响, 结果表明添加 1wt% WF 提高了 PLA 非等温结晶的结晶度, 但低于添加 1wt% Talc 和 0.5wt% TMC-300 的复合材料结晶度。根据等温结晶动力学分析, WF 可以缩短 PLA 在等温结晶过程的半结晶时间, 加快 PLA 的结晶速率, 添加 1wt% WF、1wt% Talc 和 0.5wt% TMC-300 后 PLA 在 110°C 等温结晶的半结晶时间从 23.6 min 分别降低至 7.2、2.7 和 1.4 min。热台-偏光显微镜观察结果表明, 不同成核剂诱导 PLA 在 110°C 等温结晶时的晶体形貌不同, WF、Talc 为 PLA 结晶提供了大量成核位点, 促进 PLA 晶粒微细化, 而 TMC-300 诱导 PLA 产生纤维束状晶体且结晶速率明显加快, 这与等温结晶动力学分析结果一致。蚀刻后的冲击断面形貌也表明, 不同形貌的晶体堆积是复合材料的力学性能存在差异的原因之一。X 射线衍射结果表明, 3 种成核剂均能促进 PLA 产生有序的 α 晶, 其中添加 WF 时 $\alpha_{(110)/(200)}$ 晶的衍射峰强度最高, 同时 WF 能显著降低 PLA 的晶粒尺寸。杨木纤维可以作为 PLA 的一种生物基成核剂, 具有增强和成核的双重作用。本文为进一步优化 WF 对 PLA 的成核作用提供基础, 也为促进木塑复合材料的绿色发展提供借鉴。

关键词: 生物质纤维; 聚乳酸; 成核剂; 生物基复合材料; 力学性能; 结晶行为

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)06-3168-14

Effect of various nucleating agents on mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)

LYU Chao, LUO Shupin, GUO Wenjing*

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the effect of poplar wood fiber as a bio-nucleating agent on the mechanical properties and crystallization behaviors of poly(lactic acid) (PLA), and compare with common nucleating agents talc powder and hydrazide compounds. Poplar wood fiber (WF) (0.5wt%, 1wt%, 2wt%, 4wt%), talc powder

收稿日期: 2023-08-11; 修回日期: 2023-09-15; 录用日期: 2023-09-16; 网络首发时间: 2023-10-09 13:29:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231008.002>

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (31901250)

National Natural Science Foundation of China for Young Scholars (31901250)

通信作者: 郭文静, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为轻质高强木质复合材料 E-mail: guowj@caf.ac.cn

引用格式: 吕超, 罗书品, 郭文静. 基于力学性能和结晶行为探究不同成核剂对聚乳酸性能影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(6): 3168-3181.

LYU Chao, LUO Shupin, GUO Wenjing. Effect of various nucleating agents on mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(6): 3168-3181(in Chinese).

(Talc) (1wt%, 2wt%, 4wt%, 8wt%) and hydrazide compounds (TMC-300) (0.3wt%, 0.5wt%, 1wt%, 2wt%) were blended with PLA to prepare composite at various contents by extrusion and molding process, respectively. The optimal content of each nucleating agent was determined based on mechanical properties of composites. The effect of WF, Talc and TMC-300 under optimal content on the crystallization properties including crystallization behaviors, crystal morphology and structure of PLA-based composites was compared. All the three types of nucleating agents can improve the notched impact strength of PLA. Compared with Talc and TMC-300, the addition of WF results in more significant improvement in tensile and flexural properties of PLA-based composite. Under the optimal addition content (1wt%) of WF, the elongation at break, tensile and flexural strength increase by 27%, 17% and 18% in comparison with neat PLA, respectively. The effect of WF, Talc and TMC-300 on the crystallization behaviors of PLA was studied through differential scanning calorimetry. Results show that adding 1wt% WF can improve the crystallinity of PLA in the non-isothermal crystallization, but it is much lower than that of composite with 1wt% Talc and 0.5wt% TMC-300. According to the isothermal crystallization kinetic analysis, WF can also reduce the half-crystallization time of PLA matrix, and improve the crystallization rate. The half-crystallization time under isothermal crystallization at 110°C is reduced from 23.6 min (neat PLA) to 7.2, 2.7 and 1.4 min when adding 1wt% WF, 1wt% Talc and 0.5wt% TMC-300, respectively. Hot-stage polarized light microscope observation shows that the crystal morphology of PLA induced by various nucleating agents is different during 110°C isothermal crystallization. WF and Talc provide a large number of nucleation sites for PLA crystallization, which promotes the grain refinement of PLA. TMC-300 induces PLA to form fibrous bundle-like crystals accompanied with higher crystallization rate, which is consistent with isothermal crystallization kinetic analysis results. The SEM observation of impact fracture morphology after etching treatment indicates that the accumulation of crystals with different morphologies is one reason for the difference of mechanical properties. Wide angle X-diffraction analysis shows that all the three types of nucleating agents can promote the generation of orderly α -crystal. The diffraction peak intensity of $\alpha_{(110)/(200)}$ crystals is highest when adding WF. Besides, WF can significantly decrease the crystal size of PLA. This study demonstrates that poplar wood fiber can be used as a bio-nucleating agent for PLA, which plays dual effect of reinforcement and nucleation. This study provides a basis for optimizing the nucleation ability of WF for PLA, and also provides references for further promoting the green development of wood-plastic composite.

Keywords: biomass fiber; poly(lactide acid); nucleating agent; bio-based composite; mechanical properties; crystallization behaviors

传统的木塑复合材料是以热塑性聚合物(聚乙烯、聚丙烯等)石油基高分子为基体,天然纤维为增强体制备而成的复合材料,具有良好的力学性能和尺寸稳定性,被广泛应用于建筑、交通、室内装饰等领域^[1-2]。但白色污染导致的环境问题突出以及低碳理念的深入,木塑复合材料的绿色发展被引起广泛关注。聚乳酸(PLA)作为一种可生物降解聚合物,具有环保可再生、环境友好、生物相容性好等优点,被广泛应用于医药、包装、食品等领域,也有望成为传统石油基聚合物的替代材料^[3]。但 PLA 结晶速率慢、结晶度低、韧性差,导致加工周期长、力学性能差,因此提高 PLA 结晶速率和改善韧性对提高 PLA 性能,扩展 PLA 应用领域具有重要意义。

添加成核剂是改善 PLA 结晶性能有效的方法,成核剂的加入能够促进高分子的异相成核,增加晶体生长点,提高结晶速率。PLA 常用的成核剂

有无机成核剂、有机成核剂、生物基成核剂以及立构复合成核剂等。滑石粉(Talc)是一种高效的矿物类无机成核剂,具有易于在 PLA 基体中分散的优点,少量的 Talc 可以吸附在 PLA 表面发挥成核作用,加快 PLA 的结晶速率^[4]。与无机成核剂相比,有机成核剂添加量少、成核效率高。酰胺类化合物(TMC)可以显著提高 PLA 的结晶速率和结晶度,诱导 PLA 在成核剂微晶表面取向附生,使 PLA 形成锥状、串状和针状晶体形貌^[5]。近年来,生物基成核剂因其可再生、可降解、来源广泛等优点而逐渐受到关注,目前已有淀粉^[6]、纤维素^[7]、木质素^[8]等被应用于 PLA 成核改性。研究发现淀粉可以提高 PLA 的结晶度,降低 PLA 的半结晶时间^[9]。纤维素也可用作 PLA 的成核剂,添加具有良好分散性的纤维素能显著加快 PLA 的结晶速率,大大提高 PLA 模塑成型生产效率^[7]。木质素也能促进 PLA 成核,成核效率约为 30%^[8]。

从目前研究来看, 淀粉、纤维素和木质素等生物基成核剂不仅能够保持 PLA 的可降解特性, 而且能够促进 PLA 的异相成核和提高结晶速率。

生物质纤维作为一种绿色环保的天然纤维, 常以填料的形式被应用于木塑复合材料, 其添加量大多 50wt% 以上。研究发现, 随着木纤维 (WF) 含量的提高 (10wt%~50wt%), 复合材料的冲击和拉伸强度降低, 但由于 WF 是一种刚性材料填充, 复合材料的弯曲模量随 WF 含量升高而升高^[10]。高添加量的纤维同时会导致生物质纤维分散性差, 阻碍高分子链移动, 产生应力集中, 形成应力缺陷^[11]。此外, 生物质纤维极性分子和聚合物非极性分子的弱氢键结合和弱范德华力, 使界面结合较弱, 其两相结合大多以吸附结合和机械结合为主, 导致增强作用有限^[12]。因此常对生物质纤维进行改性, 包括碱处理^[13]、硅烷改性^[14]、马来酸酐接枝^[15]等, 但目前处理存在操作繁琐、环境污染等劣势, 同时会对原生纤维产生不同程度的破坏。

此外, 研究发现 WF 对 PLA 的结晶性能有一定的改善作用^[16]。WF 可以促进 PLA 产生有序的 α 晶体, 同时可以提高 PLA 的结晶度, 这也是复合材料力学性能在一定程度上能增强的原因^[17]。Jhu 等^[18]发现未处理的竹纤维比乙酰化处理的竹纤维更容易在竹纤维/聚丙烯界面形成“横晶层” (Transcrystalline), 促进聚丙烯结晶。Gregorova 等^[19]研究发现, 添加 40wt% 的 WF, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率降低, 但硅烷处理后复合材料的刚性非晶区比例提高, 界面相容性提高。生物质纤维对高分子结晶性能影响会影响材料的加工成型, 进而影响其力学性能, 因此生物质纤维对高分子基体的结晶性能影响的研究是必要的。

目前低添加量的原生生物质纤维对复合材料的力学和结晶性能影响的系统性研究较少, 而且目前纤维素衍生物研究大多集中在 PLA 的结晶促进作用上。本研究从改善高分子结晶性能的角度, 将未处理的原生杨木纤维作为一种生物基成核剂, 以此来改善生物基复合材料的性能。同时有研究发现 Talc 和 TMC 的加入能够提高 PLA 的结晶度和结晶速率, 可能起到了异相成核作用^[20-21]。而生物质纤维能否作为一种新型生物基成核剂替代商用成核剂 (Talc 和 TMC-300), 提高 PLA 的结晶性能, 同时兼具对 PLA 增强的双重作用值得进一

步研究。本研究采用杨木纤维与 Talc、TMC-300 对比, 探究不同成核剂对 PLA 性能影响, 为今后进一步优化生物质纤维的增强和成核效果, 为促进 PLA 绿色发展提供基础和借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

杨木纤维 (*Populus tomentosa* Carr.) (WF), 粒径约 0.15~0.18 mm, 购于济宁 3 联木业有限公司。PLA (2002D), D-lactic 含量 4.25wt%, 熔体流动指数 4~8 g/min (210℃, 2.16 kg), 产于美国 Nature Works 公司。Talc (型号: T823197), 粒径约 0.0043 mm, 熔点 800℃, 密度 2.7~2.8 g/mL, 购于上海麦克林生化科技有限公司。癸二酸二苯基二酰肼 (TMC-300), 熔点 208℃, 购于山西省化工研究所。

1.2 试验样品制备

试验之前将 WF 在鼓风干燥箱中干燥 6~8 h, 分别将 WF (0.5wt%、1wt%、2wt%、4wt%), Talc (1wt%、2wt%、4wt%、8wt%) 和 TMC-300 (0.3wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%) 在不同含量条件下与 PLA 高速共混, 采用单螺杆挤出机 (SJ35, 张家港奥罗德机械有限公司) 熔融挤出并进行粉碎。然后在 190℃、4 MPa 条件下热压 5 min, 室温冷压 6 MPa、5 min, 将样品取出后脱模, 分别得到 PLA 基复合材料 (0.5WF/PLA、1WF/PLA、2WF/PLA、4WF/PLA、1Talc/PLA、2Talc/PLA、4Talc/PLA、8Talc/PLA、0.3TMC/PLA、0.5TMC/PLA、1TMC/PLA、2TMC/PLA), 试验备用。以相同工艺制备纯 PLA 作为对照组。本文采用的添加量, 根据下式计算:

$$\text{添加量 (wt\%)} = \frac{W_{\text{成核剂}}}{W_{\text{成核剂}} + W_{\text{PLA}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $W_{\text{成核剂}}$ 为成核剂的质量; W_{PLA} 为纯 PLA 的质量。

1.3 表征和性能测试

1.3.1 微观形貌及粒度分析

使用普通光学显微镜 (BX51, Olympus, Japan) 和光学纤维筛分仪 (Fibercam 100, IMAL PAL, Italy) 对 WF 进行微观形貌观察和粒径分布分析, 由于 Talc 和 TMC-300 的粒径小, 采用场发射扫描电镜 (SEM, SU8020, Hitachi, Japan) 和激光粒度仪 (Mastersizer 2000, Malvern Panalytical, England) 对 Talc 和 TMC-300 进行微观形貌观察和粒径分布分析。

1.3.2 密度及力学性能

每组样品选取 10 个重复样品计算样品的密度平均值和标准差, 根据《塑料悬臂梁冲击强度的测定》(GB/T 1843—2008)^[22] 对样品进行冲击性能测试, 参照《塑料弯曲性能的测定》(GB/T 9341—2008)^[23] 和《塑料拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》(GB/T 1040.2—2022)^[24] 对样品进行弯曲性能和拉伸性能测试。

1.3.3 结晶性能表征

采用差示扫描量热仪 (DSC8000, PerkinElmer, USA) 研究复合材料的结晶和熔融行为, 每组样品取 5~6 mg, 在 20 mL/min 的 N₂ 气氛下, 对复合材料进行非等温、等温结晶热分析。非等温结晶: 从室温以 20°C/min 的速度升温至 200°C 后保持 5 min, 消除热历史, 再以 10°C/min 速度降温至 30°C, 然后以 10°C/min 速度二次升温至 200°C。等温结晶: 从室温以 20°C/min 的速度升温至 200°C 后保持 5 min, 消除热历史, 再以 50°C/min 速度分别快速降温至结晶温度 100°C、110°C、120°C, 分别在 3 个结晶温度保持 60 min 直至等温结晶完成, 然后以 10°C/min 速度二次升温至 200°C。根据下式分别计算每组样品非等温结晶的结晶度 (X_c)^[25]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{f \Delta H_m^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_m 、 ΔH_{cc} 分别代表样品的熔融焓和冷结晶焓; ΔH_m^0 为纯 PLA 达到 100% 结晶度的标准焓, 其值为 93.6 J/g^[25]; f 为 PLA 在复合样品中所占的质量比例。

1.3.4 晶体形貌观察

使用配有热台的偏光显微镜 (BX53, Olympus, Japan) 观察晶体形貌变化, 将 PLA、1WF/PLA、1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA 复合材料压成约 20 μm 厚的薄膜, 置于盖玻片之间, 并放置于热台上。热台温度设置先以 20°C/min 速度升温至 200°C 后保持 5 min, 消除热历史, 然后以 50°C/min 快速降温至 110°C, 保持 60 min 至等温结晶完成, 以固定时间间隔拍下等温结晶过程中 PLA、1WF/PLA、1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA 复合材料晶体形貌变化。

对冲击测试断裂面进行蚀刻处理, 观察断裂面的实际晶体形貌。将冲击断裂面在 50°C, 0.025 mol/L 的 NaOH 溶液 (溶剂 NaOH: 甲醇体积

比 1:2) 中蚀刻 2 h, 然后取出样品在 25°C 的条件下用去离子水超声清理 5 min, 然后在真空干燥箱 (DZF-6090, 上海一恒科学仪器有限公司) 中干燥 30 min。将蚀刻好的冲击断裂面进行喷金, 采用 SEM 进行断面晶体形貌观察。

1.3.5 晶体结构分析

采用广角 X 射线衍射仪 (WAXD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany) 研究添加不同成核剂对 PLA 晶体结构影响, 工作电压、工作电流分别设置为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度 6°/min, 扫描角度 5°~40°, 采用 Cu Kα 辐射 (波长 λ=0.15418 nm)。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌及粒径分析

WF、Talc 和 TMC-300 微观形貌差别较大, 从图 1 可以看出 WF、Talc 和 TMC-300 分别呈纤维状、片层状和棒状形态。通过粒径分析发现, WF 长度主要分布在 0.25~2 mm (占比 69%), 直径主要分布在 0.05~0.32 mm (占比 80%), 长径比约为 14。Talc、TMC-300 的平均粒径分别为 12.4 μm 和 11.7 μm。

2.2 密度及力学性能分析

3 种成核剂在不同添加量条件下制备的 PLA 基复合材料的密度和力学性能如表 1 所示, 添加 WF、Talc 和 TMC-300 对 PLA 密度无显著影响, 这是由于成核剂添加量较少, PLA 基复合材料在模压过程中, 空隙被最大程度密实化, 密度已基本达到最高^[26]。

添加少量 WF (0.5wt% 和 1wt%) 能显著提高材料的各项力学性能, 当 WF 添加量为 1wt% 时, PLA 基复合材料的断裂伸长率、拉伸强度、弯曲强度与纯 PLA 相比分别提高了 27%、17% 和 18%, 拉伸模量和弯曲模量与纯 PLA 相比分别提高了 14% 和 7%; 当 WF 添加量高于 1wt% 时, 材料的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度有所下降, 综合考虑力学性能和成本, 确定 WF 在 PLA 中的较优添加量为 1wt%。

添加 Talc 可以提高复合材料的缺口冲击强度, 但对拉伸和弯曲性能没有显著提高, 随着 Talc 添加量超过 1wt%, PLA 基复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度均明显下降。添加 TMC-300 显著提高了材料的缺口冲击强度, 但对拉伸模量和弯曲模量没有明显改善。添加 0.5wt% TMC-300 时, 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和

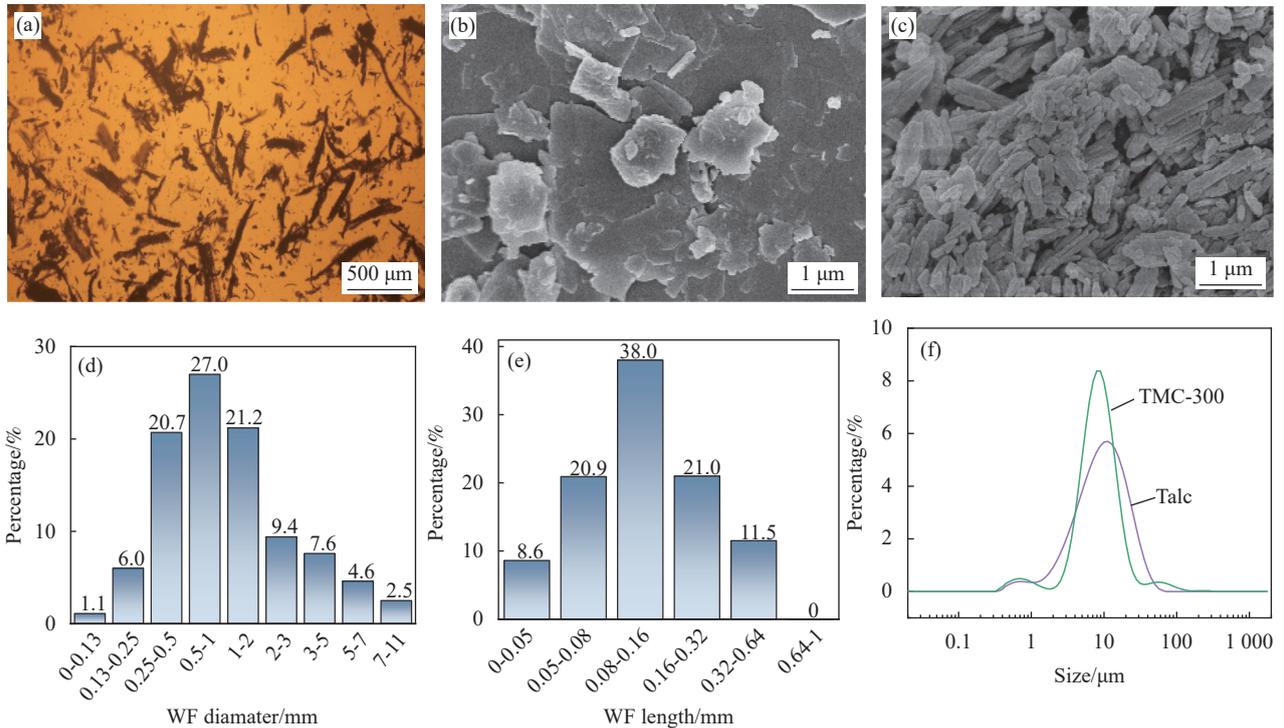


图1 不同成核剂的微观形貌和粒径分布: 杨木纤维(WF) ((a), (d), (e))、滑石粉(Talc) ((b), (f))、酰肼化合物(TMC-300) ((c), (f))

Fig.1 Microscopic morphology and particle size distribution of various nucleating agents: Poplar wood fiber (WF) ((a), (d), (e)), talc powder (Talc) ((b), (f)), hydrazide compounds (TMC-300) ((c), (f))

表1 添加不同含量 WF、Talc 和 TMC-300 制备的聚乳酸 (PLA) 基复合材料的密度及力学性能

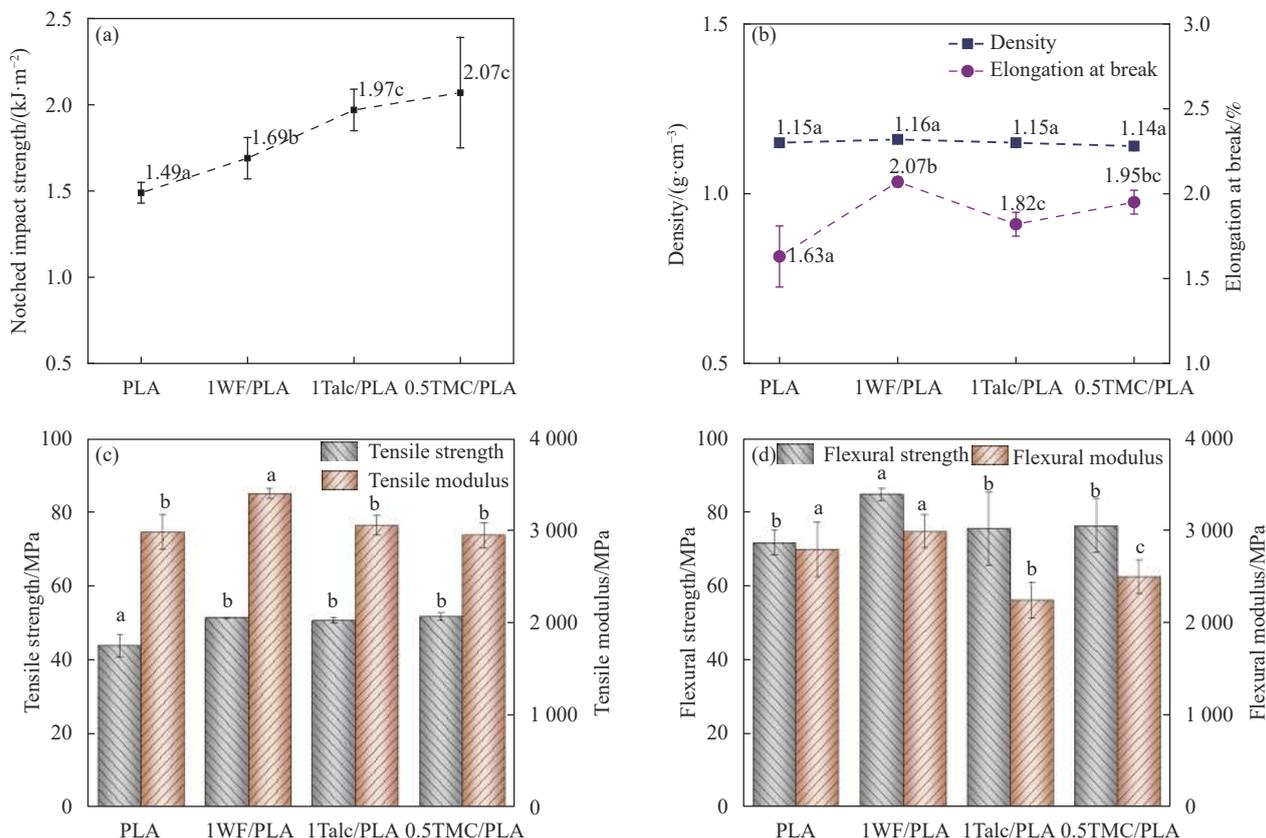
Table 1 Density and mechanical properties of poly(lactide acid) (PLA)-based composites with various contents of WF, Talc and TMC-300

Sample	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Notched impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/MPa
PLA	1.15±0.01	1.49±0.06	43.9±3.1	2 985±188	1.63±0.20	71.6±3.4	2 788±297
0.5WF/PLA	1.16±0.01	1.74±0.19	52.2±0.2	3 405±78	2.63±0.25	84.5±3.1	2 723±223
1WF/PLA	1.16±0.01	1.69±0.12	51.4±0.1	3 398±55	2.07±0.03	84.7±1.7	2 988±180
2WF/PLA	1.17±0.00	1.70±0.10	49.7±0.3	3 517±22	1.93±0.05	84.0±2.6	3 000±126
4WF/PLA	1.17±0.01	1.79±0.13	48.4±1.4	3 465±111	1.66±0.12	79.4±4.8	3 134±75
1Talc/PLA	1.15±0.01	1.97±0.11	50.7±0.7	3 057±105	1.82±0.08	75.4±10.0	2 242±197
2Talc/PLA	1.13±0.03	2.01±0.14	44.3±1.9	3 074±135	1.58±0.13	60.6±10.2	2 468±178
4Talc/PLA	1.15±0.02	1.84±0.11	43.0±3.0	3 100±194	1.53±0.17	68.2±2.5	2 635±260
8Talc/PLA	1.16±0.02	1.87±0.11	36.7±1.8	3 373±169	1.29±0.11	63.5±6.6	2 908±227
0.3TMC/PLA	1.17±0.01	2.14±0.05	48.9±0.9	2 938±188	1.87±0.13	79.0±2.9	2 399±142
0.5TMC/PLA	1.14±0.01	2.07±0.32	51.7±1.1	2 948±137	1.95±0.07	76.2±7.3	2 495±183
1TMC/PLA	1.15±0.01	1.77±0.12	49.4±2.8	3 039±100	1.82±0.19	78.1±7.1	2 475±172
2TMC/PLA	1.14±0.05	1.90±0.07	46.5±1.9	3 056±93	1.61±0.07	66.4±6.1	2 694±33

断裂伸长率较优。因而确定 Talc 和 TMC-300 在 PLA 中的较优添加量分别为 1wt% 和 0.5wt%。

对 3 种成核剂在较优添加量条件下制备的 PLA 基复合材料的力学性能作进一步对比分析, 如图 2 所示, 3 种成核剂的加入均能提高缺口冲击强度, 其中添加 0.5wt% TMC-300 对复合材料的冲击强度提高最为显著, 如图 2(a) 所示; 断裂伸

长率反映了材料的拉伸韧性, 添加 3 种成核剂后复合材料的断裂伸长率均有所提高, 如图 2(b) 所示, 其中添加 1wt% WF 的复合材料的断裂伸长率最高, 与纯 PLA 相比提高了 27.0%, 这与复合材料中 PLA 的晶型和晶粒尺寸密切相关, 成核剂的加入促使 α 晶转换为 α' 晶, 同时晶粒尺寸降低, 使材料的拉伸韧性提高^[27]。



Samples with the same alphabetical designation are not significantly different using Tukey paired t-tests ($P > 0.05$); Same letter indicates no significant difference between groups

图2 成核剂在较优添加量条件下制备的 PLA 基复合材料的密度及力学性能: (a) 缺口冲击强度; (b) 密度及断裂伸长率; (c) 拉伸性能; (d) 弯曲性能

Fig. 2 Density and mechanical properties of PLA-based composites at optimal nucleating agent content: (a) Notched impact strength;

(b) Density and elongation at break; (c) Tensile properties; (d) Flexural properties

与 Talc 和 TMC-300 相比, 添加 1wt% WF 可以显著提高材料的拉伸模量如图 2(c) 所示, 这主要是由于在较低的 WF 添加量条件下, WF 均匀分散在基体中, 这种具有一定长径比的纤维有较高的刚性和较好的应力传递效率^[28], 使材料的抗拉伸变形能力提高。此外, 还与复合材料的结晶性能密切相关。

添加 1wt% WF 的 PLA 基复合材料的弯曲强度与纯 PLA、1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA 相比提高显著(图 2(d)), 弯曲模量与纯 PLA 相比无显著差异, 而添加 1wt% Talc 和 0.5wt% TMC-300 的复合材料弯曲模量比纯 PLA 相比大幅下降, 说明 WF 在改善 PLA 弯曲性能方面优于 Talc 和 TMC-300。

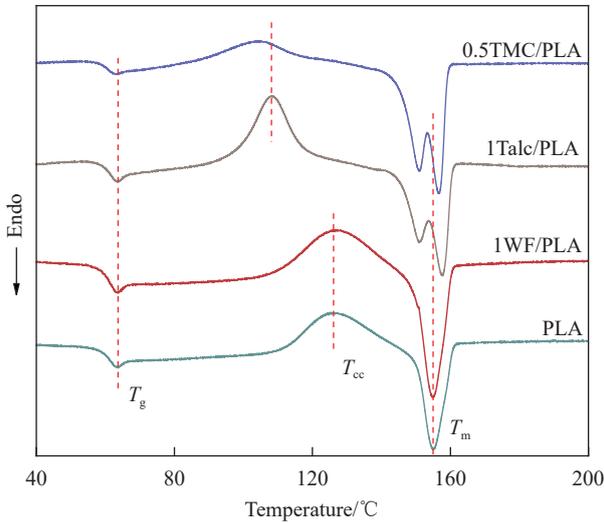
综上所述, 添加 1wt% WF 可以改善 PLA 冲击韧性, 在断裂伸长率、拉伸模量、弯曲强度以及弯曲模量等方面优于 Talc 和 TMC-300。而复合材料的力学性能与高分子的结晶性能密切相关, 下文对 3 种成核剂在较优添加量条件下制备的 PLA

基复合材料的结晶性能进行研究, 进一步揭示不同成核剂对 PLA 基体的作用机制。

2.3 结晶性能分析

2.3.1 非等温结晶

高分子材料的力学性能与其结晶行为密切相关, 采用 DSC 分别在非等温结晶和等温结晶条件下分析不同成核剂对 PLA 基复合材料结晶性能影响。图 3 是非等温结晶条件下纯 PLA 和复合材料的二次升温曲线, 结合非等温结晶参数(表 2)可以看出, 加入 WF、Talc 和 TMC-300 对复合材料的 T_g 无显著影响; Talc 和 TMC-300 使得冷结晶峰向低温区移动, 冷结晶温度 (T_c) 降低, 说明添加 Talc 和 TMC-300 能够提高 PLA 基体的冷结晶能力。添加 Talc 和 TMC-300 使 PLA 产生熔融双峰, 原因是这两种成核剂诱导 PLA 产生不稳定的 α' 晶型^[29], 温度较低的熔融峰对应 α' 晶型向 α 晶型的转变, 温度较高的峰对应 α 晶型的熔融。与 α 晶型相比, α' 晶型的分子链堆砌较松散、有序性较低, 会使



T_g —Glass transition temperature; T_m —Melting temperature of double melting peaks; T_{cc} —Temperature of cold crystallization

图3 添加不同成核剂的PLA基复合材料的DSC二次升温曲线
Fig. 3 DSC 2nd heating curves of PLA-based composites with various nucleating agents

材料的韧性提高，弹性模量降低^[27]。

纯PLA非等温结晶的结晶度较低，添加1wt% WF后，复合材料的结晶度提高至6.7%，由于冷结晶焓较高，导致1WF/PLA非等温结晶的结晶度低于1Talc/PLA和0.5TMC/PLA，添加0.5wt% TMC-300使复合材料的结晶度显著提高。

2.3.2 等温结晶

由于PLA结晶缓慢，采用等温结晶的方式更能直观比较不同成核剂对PLA结晶性能影响。图4反映了不同成核剂诱导PLA在100℃、110℃、120℃

等温结晶时热流随时间变化，热流放热峰宽度与结晶速率有关，同一温度条件下纯PLA的热流曲线平缓，意味着结晶速率最低，从热流随时间的变化来看，结晶速率0.5TMC/PLA>1Talc/PLA>1WF/PLA>PLA，对于同一样品，110℃条件下等温结晶速率最快。为进一步定量研究不同成核剂对PLA等温结晶的影响，采用Avrami方程表征高分子结晶动力学^[30]：

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \tag{3}$$

其中： n 是Avrami指数，它的大小与成核机制和晶体形态有关； k 是结晶速率常数，其值越大结晶速率越快； X_t 是相对结晶度，其随时间 t 变化的计算如下^[30]：

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \tag{4}$$

其中： $\int_0^t \frac{dH}{dt} dt$ 是从0到 t 的热流对时间(min)的积分； $\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt$ 是从0到 ∞ 的热流对时间(min)的积分，即整段DSC曲线的积分面积。为更准确的比较结晶速率的快慢，根据下式计算半结晶时间 $(t_{1/2})$ ^[30]：

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \tag{5}$$

表2 添加不同成核剂的PLA基复合材料的非等温结晶参数

Table 2 Non-isothermal crystallization parameters of PLA-based composites with various nucleating agents

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{c(\text{noniso})}/\%$
PLA	63.3	155.1	—	21.2	126.2	18.8	2.6
1WF/PLA	63.3	154.9	—	20.7	126.9	14.5	6.7
1Talc/PLA	63.3	150.9	157.7	24.1	108.3	14.0	10.9
0.5TMC/PLA	62.7	150.9	156.7	25.0	104.0	4.7	21.8

Notes: T_{m1} , T_{m2} , ΔH_m —Melting temperature and melting enthalpy of double melting peaks, respectively; ΔH_{cc} —Enthalpy of cold crystallization; $X_{c(\text{noniso})}$ —Crystallinity of PLA-based composite during non-isothermal crystallization.

表3是根据DSC曲线和Avrami方程计算所得结晶动力学参数，根据高分子结晶生长机制和成核机制， n 的值应该为整数，但实际上会受二次结晶、密度变化、多种成核方式并存、结晶起始点的确定等因素的影响^[31]。从表3可以看出，PLA基复合材料等温结晶 n 的值为1.8~2.6，添加成核剂后 n 值增大，说明添加成核剂后PLA的结

晶更接近二维盘状生长^[6,32]。而添加WF后的 n 值与添加Talc和TMC-300之后的 n 值差别不大，说明WF与Talc、TMC-300对PLA等温结晶的成核机制和生长方式没有明显差异。添加WF的后结晶速率常数 k 略有增大，而添加Talc、TMC-300后 k 的数量级指数式增大，说明Talc和TMC-300对PLA的结晶速率提高更显著。图5是PLA、

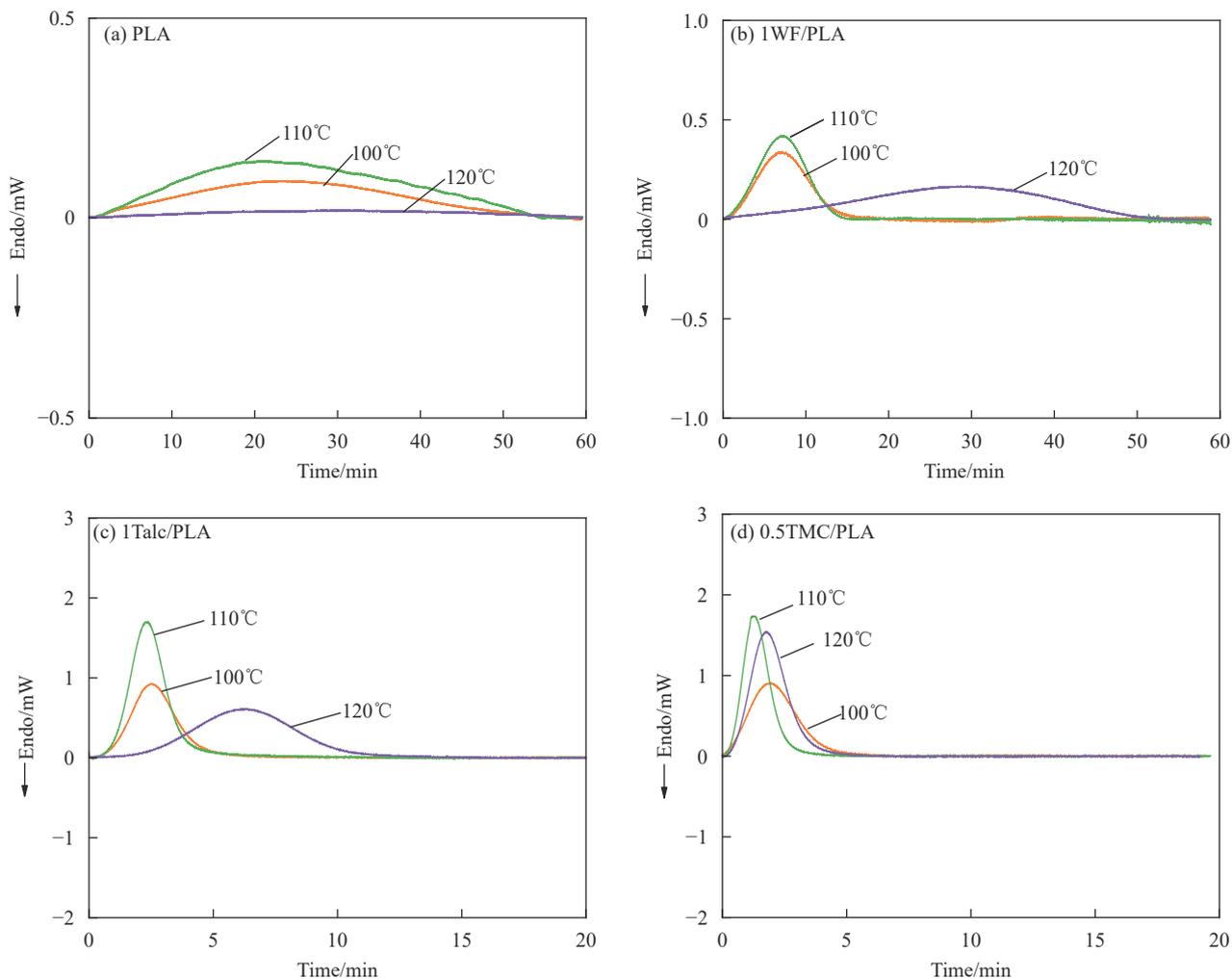


图4 添加不同成核剂的PLA基复合材料在100℃、110℃、120℃等温结晶过程的热流-时间曲线

Fig. 4 Heat flow-time curve of PLA-based composites with various nucleating agents under isothermal crystallization at 100°C, 110°C, 120°C

表3 添加不同成核剂的PLA基复合材料的等温结晶Avrami参数

Table 3 Avrami parameters of PLA-based composites with various nucleating agents under isothermal crystallization

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	n	k/min^{-n}	$t_{1/2}/\text{min}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{c(\text{iso})}/\%$
PLA	100	2.0	1.5×10^{-3}	22.8	28.6	30.6
	110	2.1	8.9×10^{-4}	23.6	29.7	31.8
	120	1.8	1.7×10^{-3}	27.1	13.7	14.6
1WF/PLA	100	2.5	4.0×10^{-3}	8.1	27.9	30.1
	110	2.4	5.9×10^{-3}	7.2	29.7	32.1
	120	2.0	1.1×10^{-3}	24.4	29.7	32.1
1Talc/PLA	100	1.9	1.3×10^{-1}	2.4	25.4	27.4
	110	2.7	4.6×10^{-2}	2.7	27.0	29.1
	120	2.5	5.0×10^{-3}	6.9	27.6	29.8
0.5TMC/PLA	100	2.3	1.2×10^{-1}	2.1	26.6	28.6
	110	2.4	3.0×10^{-1}	1.4	24.9	26.7
	120	2.6	1.2×10^{-1}	2.0	25.4	27.3

Notes: T_c —Crystallization temperature; n —Avrami exponent; k —Overall crystallization rate constant; $t_{1/2}$ —Half-crystallization time; $X_{c(\text{iso})}$ —Crystallinity of PLA-based composite during isothermal crystallization.

1WF/PLA、1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA 在 100℃、110℃、120℃ 等温结晶过程相对结晶度随时间变

化 (X_t-t) 曲线, 从 X_t-t 曲线中可以看出相对结晶度随时间的变化曲线呈“S”型, 在同温度条件下,

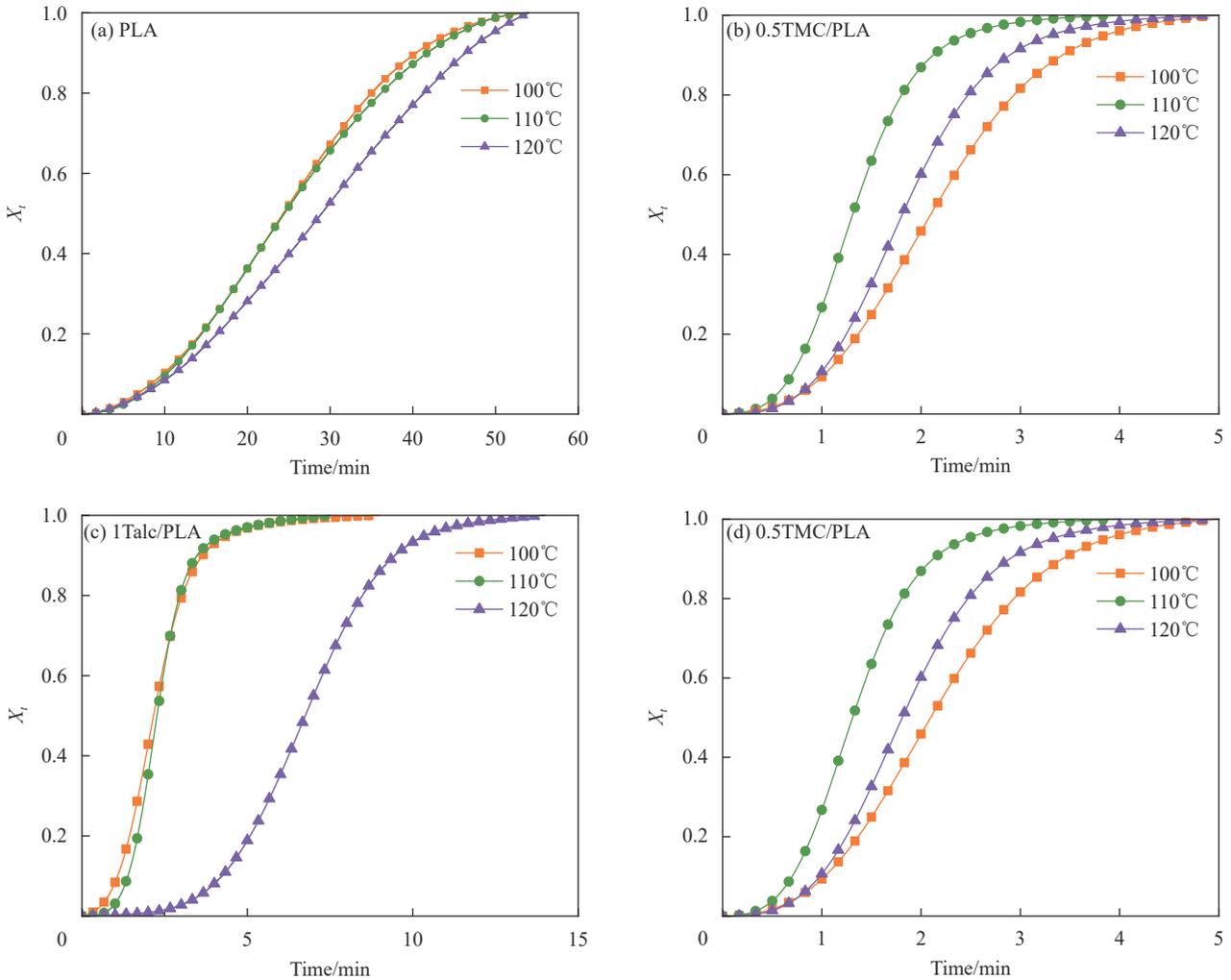


图5 添加不同成核剂的 PLA 基复合材料在 100℃、110℃、120℃ 等温结晶过程的相对结晶度-时间 (X_t-t) 变化曲线
 Fig. 5 Variation of relative crystallinity versus time (X_t-t) for PLA-based composites with various nucleating agents under isothermal crystallization at 100℃, 110℃, 120℃

纯 PLA 完全结晶需要的时间更长，这也说明纯 PLA 的结晶速率最低。加入 1wt% WF，复合材料的相对结晶度变化速率加快，说明 WF 起到了结晶促进作用，但结晶速率略低于 1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA。加入 1wt% WF 后的 PLA 复合材料等温结晶的结晶度高于纯 PLA、1Talc/PLA 和 0.5TMC/PLA，说明添加 WF 后 PLA 等温结晶更充分。图 6 是添加不同成核剂的 PLA 基复合材料的 $t_{1/2}$ 随结晶温度的变化。随着等温结晶温度升高，1WF/PLA 的 $t_{1/2}$ 先降低后增加，这与 0.5TMC/PLA 的 $t_{1/2}$ 的变化趋势一致。对于 1WF/PLA、0.5TMC/PLA 来说，110℃ 等温结晶温度较快。高分子的结晶速率主要受两种因素控制，晶核的形成速率和晶体生长速率。当 PLA 从熔体状态结晶时，等温结晶温度较高 (120℃)，难于成核，此时结晶主要受

成核控制；若等温结晶温度较低 (100℃)，分子链的运动强度降低，成核速度加快，但此时结晶主要受晶体生长控制^[32]，而在 110℃ 时，晶体成核和晶体生长综合来说较快。添加 WF 后 PLA 在 110℃ 等温结晶的半结晶时间从 23.6 min 降低至 7.2 min，而添加 TMC-300 降低至 1.4 min，说明 TMC-300 对 PLA 结晶速率提高更为显著。

通过等温结晶研究发现，添加 WF 促进了 PLA 异相成核，提高了 PLA 结晶速率，虽然 WF 对 PLA 的结晶速率影响低于 Talc 和 TMC-300，但 WF 在提高 PLA 结晶速率的同时可促进 PLA 充分结晶。因此，WF 具有成为 PLA 的生物基成核剂的潜力。

2.4 晶体形貌观察

高分子结晶包括晶核形成和晶粒生长，晶体形貌与复合材料的宏观性能密切相关，图 7 是添

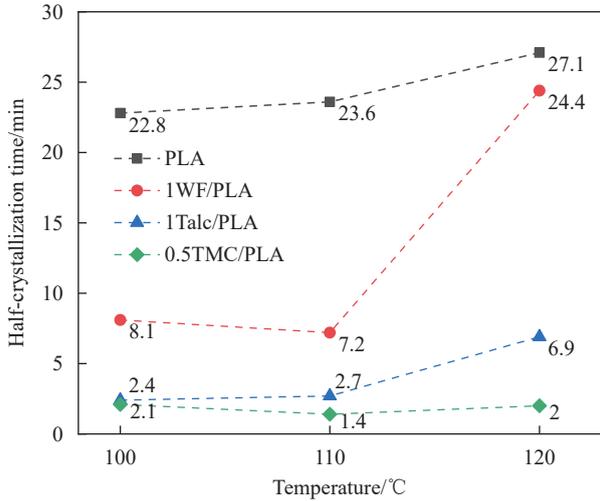


图6 添加不同成核剂的 PLA 基复合材料在 100°C、110°C、120°C 等温结晶的半结晶时间

Fig. 6 Half-crystallization time of PLA-based composites with various nucleating agents under isothermal crystallization at 100°C, 110°C, 120°C

加不同成核剂后 PLA 在 110°C 等温结晶时晶体形貌变化, 纯 PLA 晶体在 110°C 等温结晶过程晶体形貌变化如图 7(a₁)~7(a₄) 所示, 属于典型的均相成核过程, PLA 在第 4 min 时出现大量晶粒, 分

布不均匀, 随着时间增加 PLA 生长为直径 20 μm 的球晶, 具有马耳他十字消光现象。而添加 1wt% WF 后, 如图 7(b₁)~7(b₄) 所示, 复合材料在 2 min 时出现大量晶粒, 且随着时间增加晶粒进一步增多, 成核密度增大, 晶体尺寸明显减小。一般来说, 大球晶不利于提高材料的力学性能, 而小球晶对材料力学性能有利, 晶粒尺寸小有利于提高复合材料的拉伸韧性 [33]。添加 1wt% Talc, 如图 7(c₁)~7(c₄) 所示, 在 2 min 时出现大量成核位点, 但晶粒尺寸略大于添加 WF 时 PLA 晶粒尺寸, 这也证明了 1WF/PLA 的断裂伸长率要高于 1Talc/PLA, 随着时间增加 1Talc/PLA 晶体尺寸逐渐增大但相同时间内晶粒尺寸小于纯 PLA。添加 0.5wt% TMC-300, 如图 7(d₁)~7(d₄) 所示, PLA 晶粒出现的时间最快, 这与等温结晶动力学分析结果一致, PLA 晶体沿着 TMC-300 自组装结构呈现纤维束状, 晶体形态发生明显改变, 综合来看不同成核剂对 PLA 的晶体形貌影响不同, 从而导致其力学性能存在差异 [21]。

为了进一步观察复合材料中的实际晶体生长

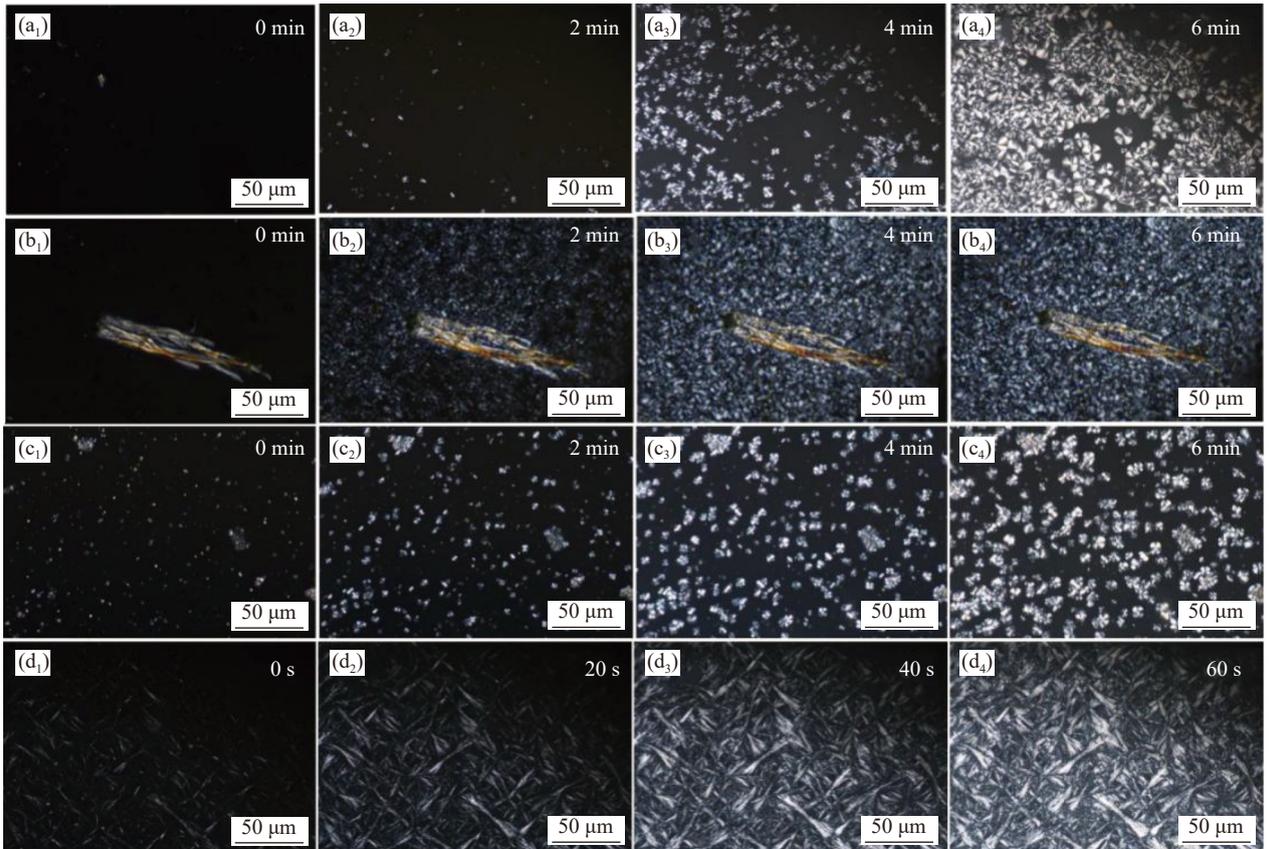


图7 添加不同成核剂的 PLA 基复合材料在 110°C 等温结晶时晶体形貌变化: (a) PLA; (b) 1WF/PLA; (c) 1Talc/PLA; (d) 0.5TMC/PLA

Fig. 7 Crystal morphology evolution of PLA-based composites with various nucleating agents under isothermal crystallization at 110°C:

(a) PLA; (b)1WF/PLA; (c) 1Talc/PLA; (d) 0.5TMC/PLA

堆积后的形貌，采用蚀刻方法对冲击断裂面进行处理。图8展示了经过蚀刻处理后添加不同成核剂的复合材料的冲击断面形貌，PLA基复合材料呈现脆性断裂特征，表面非结晶区被蚀刻掉，在纯PLA和1WF/PLA复合材料中，可观察到典型的PLA球晶形貌，这些球晶分散均匀，不同的是纯PLA的球晶直径较大，而添加1wt% WF后PLA球晶粒径明显减小，且分布更密集。非结晶区被蚀刻掉而留下的“裂纹”数量明显减少，说明1WF/PLA复合材料中的非结晶区占比减少，这与DSC测试中结晶度提高的结果一致。部分WF被

拔出或被蚀刻而留下“空洞”，但仍有部分残留的WF嵌在PLA基体中，说明所添加的WF起到了增强作用。添加1wt% Talc和0.5wt% TMC-300后，PLA晶体形貌变化明显，晶体排布更密集，成核位点明显增多，其中添加1wt% Talc后PLA呈现“棒状”晶体，而0.5TMC/PLA复合材料出现“串状”晶体。这是由于TMC-300在自组装成“纤维束状”的同时伴随着PLA附生结晶，如图7(d)所示。从晶体形貌来看，不同成核剂对PLA的诱导结晶的晶体形貌不同，不同形貌的晶体堆积导致了复合材料的整体力学性能差异。

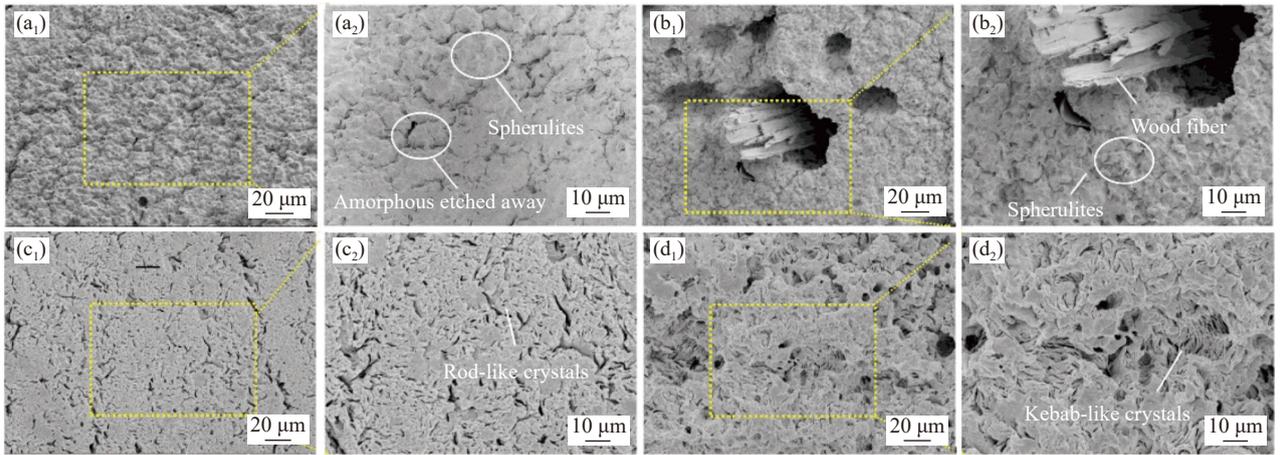


图8 添加不同成核剂的PLA基复合材料经蚀刻处理后的冲击断面SEM图像：(a) PLA；(b) 1WF/PLA；(c) 1Talc/PLA；(d) 0.5TMC/PLA

Fig. 8 SEM images of the impact fractures of PLA-based composite with various nucleating agents by etching treatment:

(a) PLA; (b) 1WF/PLA; (c) 1Talc/PLA; (d) 0.5TMC/PLA

2.5 晶体结构分析

PLA是一种多晶型聚合物，有 α 、 β 、 γ 和 α' 这4种晶型^[27]，为进一步研究成核剂对PLA晶体结构的影响，对PLA基复合材料进行WAXD分析。图9是PLA、1WF/PLA、1Talc/PLA和0.5TMC/PLA的WAXD衍射曲线，可以看出纯PLA没有明显的衍射峰，呈现无定形态。3种成核剂均可以诱导PLA产生 α 晶，但1WF/PLA在 $2\theta=16.8^\circ$ 衍射峰强度更高，对应 α 晶型的(110)/(200)晶面，说明添加WF使 α 晶的形成更充分，Talc和TMC-300在加快结晶速率的同时不能促进 α 晶的充分结晶，这也是WF的力学增强作用要优于Talc和TMC-300的原因。

根据Scherrer公式可以计算复合材料中PLA晶粒尺寸^[34]：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

其中： D 是晶粒尺寸(nm)； K 是Scherrer常数

(0.89)； λ 是X射线波长($\lambda=0.15418$ nm)； β 是半峰全宽(FWHM)； θ 是弧度制Bragg角。

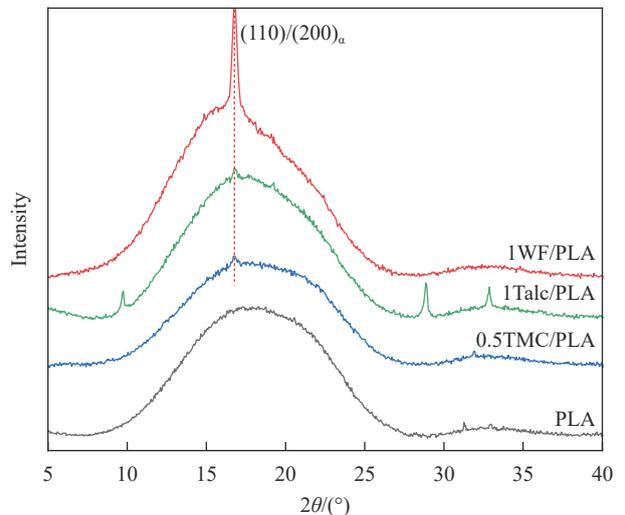


图9 添加不同成核剂的PLA基复合材料的WAXD图谱

Fig. 9 WAXD patterns of PLA-based composites with various nucleating agents

进一步分析不同材料的晶粒尺寸和结晶度变化(表4), 纯PLA的晶粒尺寸较大(14.33 nm), 添加不同成核剂后晶粒尺寸明显降低, 特别是添加1wt% WF后晶粒尺寸降低至3.86 nm, 略低于1TMC/PLA中晶粒尺寸(3.92 nm), 说明WF起到了成核剂的作用, 促进晶粒尺寸微细化, 从而有利于提高复合材料的力学性能。从结晶度变化可以看出, 纯PLA的 $\alpha_{(110)/(200)}$ 晶结晶度最低(0.1%), 加入1wt% WF, 复合材料结晶度提高至3.8%, 高于0.5TMC/PLA和1Talc/PLA, 这也进一步证明了1WF/PLA中 α 晶结晶更充分, 促使复合材料的拉伸和弯曲性能增强。

表4 添加不同成核剂的PLA基复合材料的晶粒尺寸和结晶度

Table 4 Crystallite sizes and crystallinity of PLA-based composites with various nucleating agents

Sample	$2\theta/(\circ)$	β	D/nm	$X_{c(110)/(200)}/\%$
PLA	18.75	0.10	14.33	0.1
0.5TMC/PLA	16.84	0.35	3.92	0.7
1Talc/PLA	16.75	0.26	5.27	0.3
1WF/PLA	16.79	0.36	3.86	3.8

Notes: 2θ —Scattering angle; β —Full width at half maximum at (110)/(200) reflection in radians; D —Crystal size; $X_{c(110)/(200)}$ —Crystallinity at (110)/(200) reflection for PLA-based composites.

3 结论

(1) 对比不同成核剂在不同含量条件下对聚乳酸(PLA)的力学性能影响, 确定杨木纤维(WF)、滑石粉(Talc)、酰肼化合物(TMC-300)在PLA中的最佳添加量分别为1wt%、1wt%和0.5wt%, 其中添加1wt% WF对PLA的断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量以及拉伸模量的提高均高于最佳添加量条件下Talc和TMC-300的影响, 3种成核剂均能改善PLA冲击韧性。

(2) 对于非等温结晶, 添加1wt% WF后PLA结晶度提高了4.1%。根据等温结晶动力学, WF提高了PLA等温结晶速率, 但低于Talc和TMC-300, 说明WF促进了PLA结晶, 但成核作用低于Talc和TMC-300。

(3) 不同成核剂对PLA晶体形貌影响差异明显, WF能降低晶体粒径, 加快晶体形成, 蚀刻后的不同晶体形貌导致复合材料力学性能存在差异。添加WF、Talc和TMC-300均能增强 $\alpha_{(110)/(200)}$ 晶面的衍射峰强, 其中添加WF时衍射强度最高, 晶粒尺寸减小。

(4) WF可以作为PLA生物基成核剂, 具有增强和成核的双重作用, 添加1wt% WF后PLA基复合材料的力学性能包括断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量以及拉伸模量均优于添加Talc和TMC-300成核剂。未来可以进一步优化WF的成核效果, 提高WF的增强与成核的双重作用, 促进可降解木塑复合材料绿色发展。

参考文献:

- [1] 郭文静, 王正, 鲍甫成, 等. 天然植物纤维/可生物降解塑料生物质复合材料研究现状与发展趋势[J]. 林业科学, 2008, 44(1): 157-163.
GUO Wenjing, WANG Zheng, BAO Fucheng, et al. The status and trend of natural fiber/biodegradable plastic biocomposites[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2008, 44(1): 157-163(in Chinese).
- [2] 杨学通, 郭文静, 高黎. 木塑复合材料阻燃技术研究现状和趋势[J]. 世界林业研究, 2014, 27(3): 46-50.
YANG Xuetong, GUO Wenjing, GAO Li. Research status and development trend of fire-retardant technology for wood plastic composites[J]. *World Forestry Research*, 2014, 27(3): 46-50(in Chinese).
- [3] 孙晓婷, 常亮, 唐启恒, 等. 等温结晶对杨木纤维/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 林业科学, 2018, 54(3): 97-107.
SUN Xiaoting, CHANG Liang, TANG Qiheng, et al. Effects of isothermal crystallization on the properties of wood fiber/PLA composites[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2018, 54(3): 97-107(in Chinese).
- [4] BUZAROVSKA A, BOGOEVA-GACEVA G, FAJGAR R. Effect of the talc filler on structural, water vapor barrier and mechanical properties of poly(lactic acid) composites[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2016, 36(2): 181-188.
- [5] BAI H W, ZHANG W Y, DENG H, et al. Control of crystal morphology in poly(L-lactide) by adding nucleating agent[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(6): 1233-1237.
- [6] NASSERI R, MORESOLI C, YU A P, et al. Effect of interphase properties on isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(lactic acid)/acetylated starch blends[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(32): 27851-27863.
- [7] SONG Y N, TASHIRO K, XU D G, et al. Crystallization behavior of poly(lactic acid)/microfibrillated cellulose composite[J]. *Polymer*, 2013, 54(13): 3417-3425.
- [8] KOVALCIK A, PÉREZ-CAMARGO R A, FÜRST C, et al. Nucleating efficiency and thermal stability of industrial non-purified lignins and ultrafine talc in poly(lactic acid) (PLA)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 142: 244-254.
- [9] DEETUAM C, SAMTHONG C, CHOKSRIWICHIT S, et al.

- Isothermal cold crystallization kinetics and properties of thermoformed poly(lactic acid) composites: Effects of talc, calcium carbonate, cassava starch and silane coupling agents[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(2): 103-116.
- [10] SOHN J S, CHA S W. Effect of chemical modification on mechanical properties of wood-plastic composite injection-molded parts[J]. *Polymers*, 2018, 10(12): 1391.
- [11] 王海刚, 张京发, 王伟宏, 等. 纤维增强木塑复合材料研究进展[J]. *林业科学*, 2016, 52(6): 130-139.
WANG Haigang, ZHANG Jingfa, WANG Weihong, et al. Research of fiber reinforced wood-plastic composites: A review[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2016, 52(6): 130-139(in Chinese).
- [12] 欧荣贵, 姚开泰, 孙理超, 等. 木塑复合材料蠕变特性及预测方法的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(6): 1734-1753.
OU Rongxian, YAO Kaitai, SUN Lichao, et al. State-of-the-art of the creep characteristics of wood-plastic composite and its prediction methods[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(6): 1734-1753(in Chinese).
- [13] OLAKANMI E O, OGUNESAN E A, VUNAIN E, et al. Mechanism of fiber/matrix bond and properties of wood polymer composites produced from alkaline-treated *Daniella oliveri* wood flour[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(9): 2657-2672.
- [14] CHEN G W, GUPTA A, MEKONNEN T H. Silane-modified wood fiber filled EPDM bio-composites with improved thermomechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 159: 107029.
- [15] BEN HAMOU K, KADDAMI H, ELISABETE F, et al. Synergistic association of wood /hemp fibers reinforcements on mechanical, physical and thermal properties of polypropylene-based hybrid composites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 192: 116052.
- [16] LYU C, LUO S P, GUO W J. Dual effect of wood fiber as bio-nucleating agent and reinforcement material in wood fiber/poly(lactic acid) composites[J]. *Express Polymer Letters*, 2023, 17(4): 434-448.
- [17] WANG B W, QI Z Y, CHEN X J, et al. Preparation and mechanism of lightweight wood fiber/poly(lactic acid) composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217: 792-802.
- [18] JHU Y S, HUNG K C, XU J W, et al. Transcrystallization of the acetylated bamboo fiber/polypropylene composite under isothermal crystallization[J]. *Wood Science and Technology*, 2021, 55(3): 797-810.
- [19] GREGOROVA A, HRABALOVA M, KOVALCIK R, et al. Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2011, 51(1): 143-150.
- [20] SHAKOOR A, THOMAS N L. Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly(lactic acid) composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2014, 54(1): 64-70.
- [21] LIU S, HE Y, QU J P. Manufacturing high-performance polylactide by constructing 3D network crystalline structure with adding self-assembly nucleator[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(13): 4567-4578.
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [24] 中国国家标准化管理委员会. 塑料拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2022[S]. Beijing: China Standards Press, 2022(in Chinese).
- [25] REN Q, WU M H, WANG L, et al. Cellulose nanofiber reinforced poly (lactic acid) with enhanced rheology, crystallization and foaming ability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 286: 119320.
- [26] PÉREZ-FONSECA A A, RAMÍREZ-HERRERA V O, FUENTES-TALavera F J, et al. Crystallinity and impact strength improvement of wood-poly(lactic acid) biocomposites produced by rotational and compression molding[J]. *Maderas: Ciencia y Tecnología*, 2021, 23: 1-16.
- [27] 王方方. 聚乳酸结晶性能的调控及其机理的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017.
WANG Fangfang. Study on the regulation of crystallization properties of poly (lactic acid) and its mechanism [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2017(in Chinese).
- [28] 杨兆哲. 杨木粉/PLA 复合材料的研究及其在 3D 打印中的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
YANG Zhaozhe. Study of poplar/PLA composites and its application in 3D printing [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018(in Chinese).
- [29] ZHANG X, YANG B, FAN B M, et al. Enhanced nonisothermal crystallization and heat resistance of poly(L-lactic

- acid) by d-sorbitol as a homogeneous nucleating agent[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(1): 154-160.
- [30] WANG S M, WEN B Y. Effect of functional filler morphology on the crystallization behavior and thermal conductivity of PET resin: A comparative study of three different shapes of BN as heterogeneous nucleating agents[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222: 109346.
- [31] 丁正. 一种聚乳酸基的聚酯酰胺的制备及结晶性能研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2017.
DING Zheng. Preparation and study on crystallization properties of a polyesteramide based on poly (L-lactic acid) [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2017(in Chinese).
- [32] 张予东, 崔新盼, 邹易谕, 等. 聚乳酸/可分散性纳米二氧化硅复合材料等温结晶行为研究 [J]. *化学研究*, 2018, 29(6): 614-620.
- ZHANG Yudong, CUI Xinpan, ZOU Yian, et al. Isothermal crystallization behavior of PLA/dispersible nano-SiO₂ composites[J]. *Chemical Research*, 2018, 29(6): 614-620(in Chinese).
- [33] PHETWAROTAI W, AHT-ONG D. Nucleated polylactide blend films with nanoprecipitated calcium carbonate and talc[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127(3): 2367-2381.
- [34] NASCIMENTO H M, GRANZOTTO D C T, RADOVANOVIC E, et al. Obtention and characterization of polypropylene composites reinforced with new natural fibers from *Yucca aloifolia* L[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 227: 109414.