

改性埃洛石 / 聚乳酸纳米复合材料的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.002

经春华

江苏瑞祥化工有限公司

江苏 仪征 211400

摘要: 聚乳酸 (PLA) 是一种应用前景良好的生物可降解材料。为进一步改善聚乳酸材料的综合性能, 采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 偶联剂改性埃洛石 (HNTs), 将其作为填充材料与聚乳酸进行熔融共混, 制备了聚乳酸 / 改性埃洛石 (mHNTs) 纳米复合材料, 探究了该复合材料的力学性能, 热稳定性及结晶性能。研究表明: mHNTs 在 PLA 基体内分散性良好, 且与纯 PLA 相比, 制备的纳米复合材料拉伸强度提高了 33%, 且聚乳酸的结晶度提高了约 10.5%。

关键词: 聚乳酸; 改性埃洛石; 纳米复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0010-07

引文格式: 经春华. 改性埃洛石 / 聚乳酸纳米复合材料的制备及性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(6): 10-16.

1 研究背景

近年来, 环保型聚合物聚乳酸 (poly (lactic acid), PLA) 受到了广泛关注^[1]。聚乳酸是一种线性脂肪族热塑性聚酯^[2], 是一种由可再生资源合成的完全可生物降解的生物相容性材料, 是替代石油资源的理想材料^[3-4]。由于 PLA 无毒性、可生物降解性、可加工性和优良的力学性能, 其在生物医用^[5]、包装^[6]、户外家具、农业和食品工业等方面应用广泛^[7]。但 PLA 制造成本高、脆性大的缺点, 使其应用受到了一定的限制^[8-10]。

在 PLA 基体中引入纳米填料如蒙脱土^[11-13]、滑石粉、纤维素^[14-15]、碳酸钙^[16-17] 等来制备复合材料是改善 PLA 性能常用的方法^[18]。例如, K. Piekarska 等^[19] 分别将不同等级的碳酸钙 (40 nm 和 90 nm 的纳米颗粒以及亚微米颗粒)、未改性和改性后的硬

脂酸钙与 PLA 进行熔融共混, 探究了填充材料对制备的复合材料综合性能的影响。结果表明: 复合材料中 PLA 的玻璃化转变温度 (T_g) 受影响不大, 但填料的引入降低了 PLA 的热稳定性。改性后的非晶态纳米复合材料的拉伸性和韧性得到了改善; 但填料表面改性不足、纳米填料尺寸较大以及基体结晶度过高都会对复合材料的拉伸性能产生不利影响。Zhu L. X. 等^[20] 采用双螺杆挤出共混法将硅镁土溶液改性的稻秆与 PLA 进行复合, 制备了 PLA/ 稻秆复合材料。研究发现, 该复合材料的热稳定性得到了极大提升。J. O. Akindoyo 等^[21] 通过挤压和注射成型制备了聚乳酸 / 羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 复合材料。为了促进 PLA 和 HA 之间的相互作用, 使用磷酸基改性剂对 HA 进行了表面改性。研究发现: 改性后的 HA 在聚乳酸基体中呈现出了良好的分散性, 并对复合材料性能产生了显著影响, 使复合材料的热性

收稿日期: 2024-06-24

作者简介: 经春华 (1980-), 男, 河南商丘人, 江苏瑞祥化工有限公司工程师, 主要研究方向为化工企业节能和低碳技术、新型材料技术的开发与应用, E-mail: jingchunhua01@sinochem.com

能, 拉伸性能和冲击性能分别提高了约 25%, 20% 和 42%。此外, PLA 复合材料的动态性能也得到了显著改善, 其阻尼系数明显降低。

埃洛石 (halloysite nanotubes, HNTs) 具有良好的生物相容性, 其几何形状与碳纳米管相似, 是一种典型的多壁空心纳米管结构的天然纳米材料^[22], 其化学组成为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。该材料外表面主要由硅氧烷 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 基团组成, 内表面主要由铝醇 ($\text{Al}-\text{OH}$) 基团组成。晶体结构的边缘或管截面存在 Si/Al 基团, 晶体结构内部也存在被包裹的羟基。由于其特殊的结构, HNTs 在控释或缓释、纳米反应器或纳米模板、污染物的吸附剂等诸多应用中受到越来越多的关注^[23-25]。

与其他硅酸盐相比, HNTs 是一种高长径比的纳米管, 具有非常高的机械强度和弹性模量^[26]。近年来, 国内外研究人员将 HNTs 作为纳米填料来改性聚丙烯、聚酰胺、环氧树脂、橡胶等多种聚合物^[27]。例如, Deng S. Q. 等^[28]采用 HNTs 作为增强剂, 利用物理共混将 HNTs 与环氧树脂进行复合, 制备出了环氧树脂/HNTs 纳米复合材料。研究结果表明, 该复合材料的冲击韧性提升了 50%。然而, 由于 HNTs 表面亲水性较强, 在聚合物基体中分散受限, 因此, 需要对其进行改性以提高在聚合物基体中的分散性^[29-30]。

本研究以 HNTs 为填料, 采用熔融共混法制备 PLA/HNTs 纳米复合材料; 为进一步提高二者之间的界面相容性, 采用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) 对 HNTs 表面进行改性, 并将改性后的 HNTs (modified halloysite nanotubes, mHNTs) 与 PLA 进行熔融共混制备 PLA/mHNTs 纳米复合材料; 然后探究改性前后的 HNTs 含量对纳米复合材料的力学性能、热性能的影响, 以期获得综合性能优异的聚乳酸材料。

2 实验部分

2.1 主要原材料与仪器设备

1) 原材料

聚乳酸, 2002D, D 含量为 4.25%, 密度为 1.24 g/cm^3 , 美国 Natureworks LLC 公司。埃洛石, 广州润沃材料科技有限公司, 采用 150 目筛对其进行进一步细化。3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 上海麦克林试剂有限公司。

2) 仪器与设备

扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Hitachi S-3700N 型, 日本 Hitachi 公司; 傅里叶红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Bruker Tensor II 型, 德国布鲁克公司; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC), Q20 型, 美国 TA 公司; 毛细管流变仪, Rheologic 5000 型, 意大利 CEAST 公司; 万能力学拉伸试验机, 5566 型, 美国英斯特朗公司; 双螺杆挤出机, TDS-35C 型, 南京科瑞仪器有限公司。

2.2 样品制备

首先, 在氮气保护下, 将 0.3 g APTES 偶联剂加入到 100 mL 乙醇中, 80°C 下搅拌 2 h; 然后将 10 g HNTs 加入到上述溶液中, 80°C 下搅拌 12 h 后将产物进行真空抽滤。随后, 采用无水乙醇润洗, 以除去多余的 APTES, 并将产物放置在真空烘箱中, 50°C 下真空干燥 24 h 后研磨, 过 150 目筛得到 mHNTs。在进行熔融共混前, 将 PLA 粒料在 60°C 烘箱中真空干燥 8 h。然后, 采用双螺杆挤出机将一定量的 mHNTs 和 HNTs 分别与 PLA 进行熔融共混, 各加工温度段分别设置为 165, 175, 175, 175, 175, 165 $^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 60 r/min, 制得 mHNTs 质量分数分别为 1%, 3%, 5%, 以及未改性 HNTs 质量分数为 3% 的复合材料, 分别命名为 PLA/mHNTs-1、PLA/mHNTs-3、PLA/mHNTs-5、PLA/HNTs-3。将挤出得到的粒料分别采用真空平板硫化机进行压片, 得到待测样品。

2.3 测试与表征

1) 形貌表征。将制备的复合材料在液氮中进行脆断, 采用 SEM 对断面形貌进行观测, 测试电压为 15 kV。在观测前, 样品表面喷金 120 s 以增强导电性。

2) 傅里叶红外光谱分析。对样品的化学结构进行测试分析, 测试范围为 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描分辨率为 4 cm^{-1} , 测试模式为衰减全反射模式 (attenuated total reflectance, ATR)。

3) DSC 分析。采用 DSC 对复合材料的结晶行为进行表征分析。测试步骤如下: 先以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品从 30°C 迅速升温至 200°C 并保温 5 min, 以消除样品制备过程的热历史; 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将样品降温至 30°C ; 最后将样品以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率再次升温至 200°C 。PLA 的结晶度用式 (1) 计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_i}{w_i \cdot \Delta H_i^0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中： ΔH_i 为二次升温段中样品的熔融焓； w_i 为复合材料中 PLA 的质量分数； ΔH_i^0 为 PLA 百分百结晶时的熔融焓，取值为 93.0 J/g。

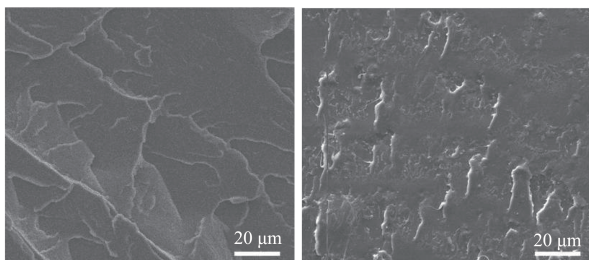
4) 毛细管流变行为测试。对制备的纳米复合材料的流变行为进行测试，毛细管圆膜直径为 1 mm，长径比为 30:1，进膜角为 90°，测试温度为 170 ℃。测试前，将加载的粒料在料筒中压实 3 min 后再进行测试。

5) 力学性能测试。采用万能力学拉伸试验机对制备的复合材料样品进行拉伸性能测试，拉伸速率为 1 mm/min。在测试前，采用 ISO 527 标准将热压成型的片材裁成哑铃型样品。每组样品测试 5 个，取平均值。

3 结果与分析

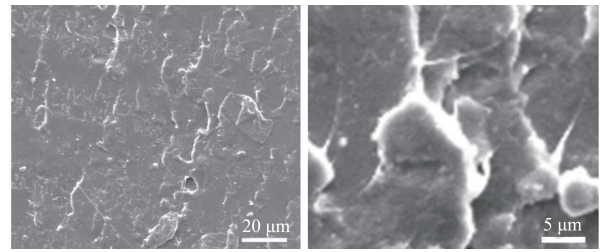
3.1 复合材料的微观形貌

采用扫描电子显微镜对 PLA 以及制备的纳米复合材料的微观形貌进行表征，结果如图 1 所示。由图 1 可知，与 PLA (图 1a) 相比，随着 mHNTs 添加量的上升，复合材料中出现了白色的颗粒状物质，且在 PLA/mHNTs 中，出现了细丝状结构 (图 1b~d)，并且白色颗粒状物质与 PLA 基体材料之间的界面模糊，颗粒状物质很好地嵌入在 PLA 基体材料中。这可能是由于 mHNTs 与 PLA 之间具有良好的界面相容性，该细丝状结构的出现可能有助于提升复合材料的韧性^[31]。相比之下，在 PLA/HNTs-3 (图 1e) 中，PLA 与未改性的 HNTs 之间界面更为清晰，且该复合材料断面并未出现拉丝状态。这证明采用 APTES 对 HNTs 进行改性，可进一步提升 HNTs 与 PLA 基体之间的界面相容性，进而改善复合材料的力学性能。

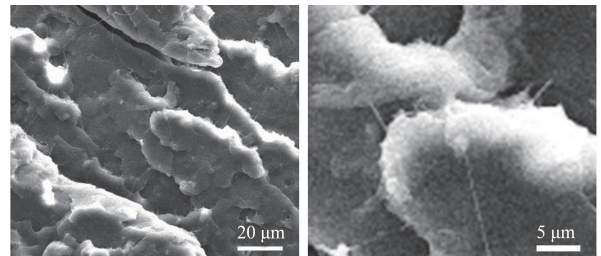


a) PLA

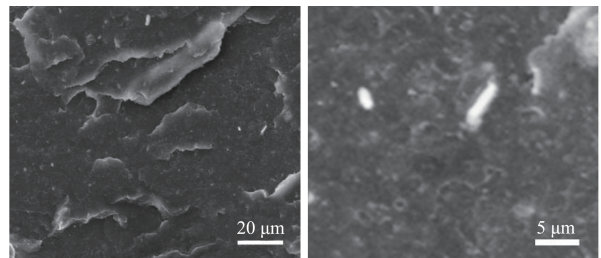
b) PLA/mHNTs-1



c) PLA/mHNTs-3



d) PLA/mHNTs-5



e) PLA/HNTs-3

图 1 PLA 及其复合材料的微观形貌

Fig. 1 Morphological structure of PLA and its nanocomposites

3.2 复合材料的红外表征

HNTs 的改性过程及其改性后的 mHNTs 与 PLA 相互作用原理如图 2 所示。作用过程如下：首先，APTES 在 HNTs 表面发生水合缩聚反应，使氨基等基团接枝在 HNTs 表面得到 mHNTs；其次，改性的 mHNTs 与 PLA 分子链中的羧基基团发生强烈的氢键相互作用^[32]，这将有助于改善 mHNTs 在 PLA 基体中的分散，进而提升复合材料的力学性能。

采用 FTIR 对改性前后的 HNTs 及制备的复合材料进行了测试表征，结果如图 3 所示。由图 3a 可知，相比于 HNTs，经过 APTES 改性后的 mHNTs 在 3454 cm^{-1} 附近出现了小的尖锐峰，这归因于 APTES 中氨基的伸缩振动^[33]，表明 APTES 成功负载到了 HNTs 表面。此外，在 mHNTs 的红外谱图上，2930 cm^{-1} 、1564 cm^{-1} 、1485 cm^{-1} 峰位处出现了新的吸收峰，这分别归因于硅烷偶联剂的 C—H 的伸缩振动，氨基及亚甲基的变形振动，该三者的出现进一步验证了 APTES 被成功地接枝到了 HNTs 表面。由图 3b 可知，

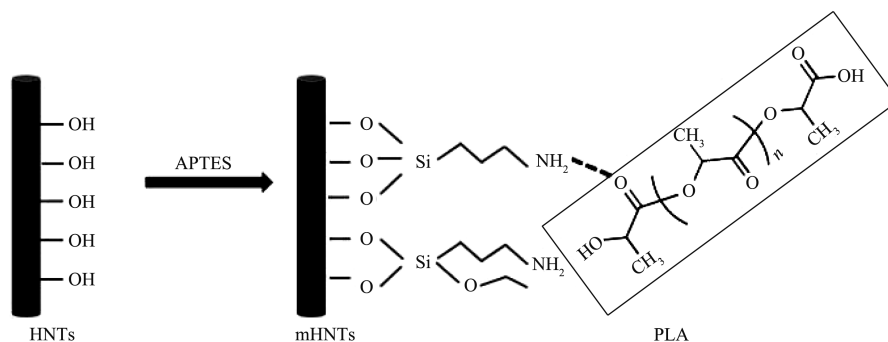
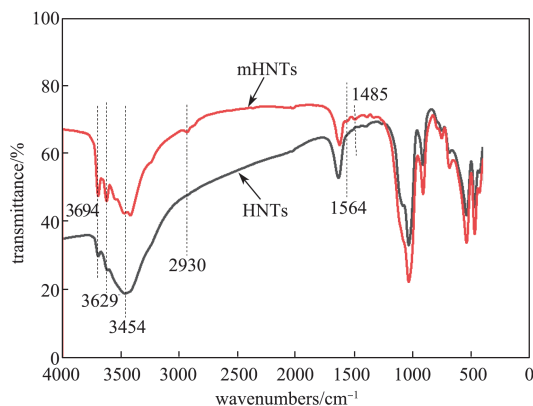


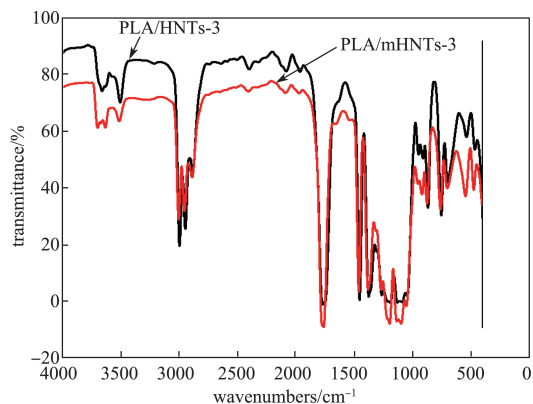
图2 HNTs的改性及mHNTs与PLA相互作用原理图

Fig. 2 Modification of HNTs and the interaction between the mHNTs and PLA

与 PLA/HNTs-3 相比, PLA/mHNTs-3 中羟基的伸缩振动及羰基的伸缩振动位置均发生了一定的偏移, 这进一步验证了 APTES 的引入增强了 PLA 与 mHNTs 之间的相互作用^[34]。



a) HNTs 改性前后



b) 复合材料

图3 HNTs及纳米复合材料的红外光谱图

Fig. 3 FTIR results of HNTs and the nanocomposites

3.3 复合材料的流变行为

黏度是表征复合材料在加工过程中流动能力的重要指标。纳米复合材料的表观黏度分布如图4所示。由图4可知, 与 PLA 相比, 复合材料的黏度均

有所增加, 且 PLA/mHNTs-3 比 PLA/HNTs-3 的黏度更高。这说明经过 APTES 的表面处理后, mHNTs 与 PLA 基体之间的界面附着力更强。随着剪切速率的增大, 复合材料的表观黏度出现了明显的下降, 这可能是在剪切的强烈作用下, PLA 的分子链结构发生了一定的破坏^[35]。该结果与 SEM 观测的形貌结果相吻合, 进一步证实了 APTES 可改善 HNTs 与 PLA 之间界面的相容性。

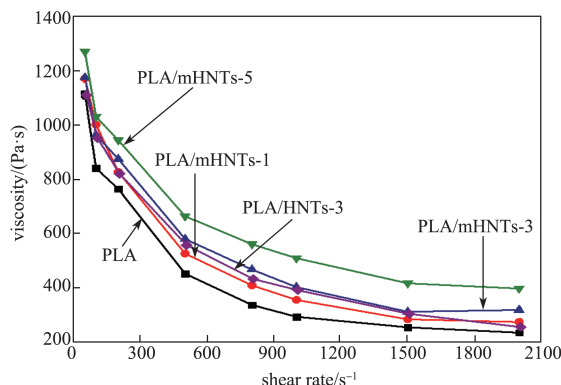


图4 PLA/mHNTs 纳米复合材料的表观黏度

Fig. 4 The apparent viscosity of PLA/mHNTs nanocomposites

3.4 复合材料的结晶行为

采用 DSC 对制备的 PLA 纳米复合材料进行了结晶行为分析, 结果如图5和表1所示。由图5和表1可知, 改性的 mHNTs 对 PLA 的结晶温度 (T_c) 起到了明显的调控作用, 使其结晶温度从 96.2 °C 提高到了 110.4 °C。这表明 mHNTs 的加入起到了异相成核位点的作用, 提高了 PLA 分子链的结晶能力; 且随着 mHNTs 含量的上升, 复合材料的结晶温度出现了明显的上升趋势; 但当其质量分数为 5% 时, 结晶温度出现了一定的下降。这可能是由于高含量的纳米粒子在复合材料内部出现了一定的团聚。此外, 复合

材料的玻璃化转变温度 (T_g) 也出现了明显的上升, 这可能是纳米粒子的引入影响了聚合物分子链段的运动, 从而导致其 T_g 升高。随着 mHNTs 的加入, PLA 纳米复合材料中出现了两个不同的熔点 (T_{m1} 、 T_{m2}), 且结晶度 (X_c) 得到了提高, 这可能是由于 mHNTs 作为异相成核位点, 改善了 PLA 的结晶能力。相比于 PLA, 在复合材料体系中, PLA 的冷结晶峰消失, 这进一步验证了 mHNTs 的引入改善了 PLA 的结晶能力。

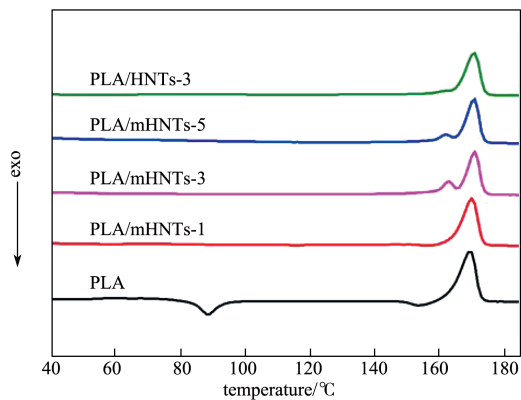
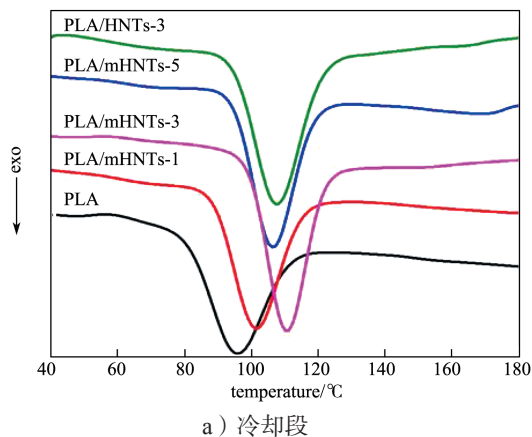


图 5 材料的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of the materials

表 1 材料的 DSC 测试结果

Table 1 DSC results of the materials

材料试样	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PLA	58.7	96.2	34.60	N/A	169.4	39.2
PLA/mHNTs-1	65.5	101.6	35.42	N/A	170.1	40.5
PLA/mHNTs-3	67.7	110.4	35.51	162.9	170.9	43.3
PLA/mHNTs-5	67.4	107.2	35.70	162.4	170.9	42.6
PLA/HNTs-3	66.0	106.4	36.31	161.5	170.9	41.8

注: ΔH 为熔融焓; N/A 表示未探测出。

3.5 复合材料的力学性能

复合材料的拉伸性能测试结果如图 6 所示。由图 6 可知, 随着 mHNTs 添加量的增加, 复合材料的断裂伸长率及拉伸强度均有所提升。这是由于添加的无机填料 mHNTs 具有较高的弹性模量, 且 mHNTs 与 PLA 之间具有较好的界面结合作用, 有助于应力传递, 从而提高了材料的韧性。然而, 当 mHNTs 进一步提高时, 其断裂伸长率及拉伸强度出现了一定程度的下降, 这可能是由于高含量的 mHNTs 在 PLA 基体内发生了一定程度的团聚, 导致了应力集中现象, 从而影响了其力学性能。此外, 与 HNTs 相比, mHNTs 对 PLA 材料性能改善作用更为明显, 这主要是归因于 APTES 的引入可进一步改善 mHNTs 与 PLA 的相容性。

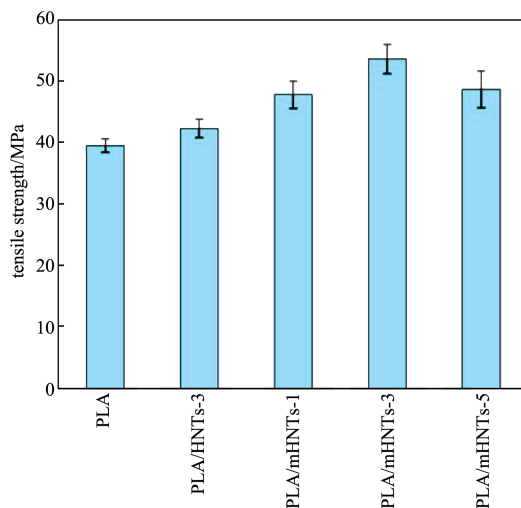
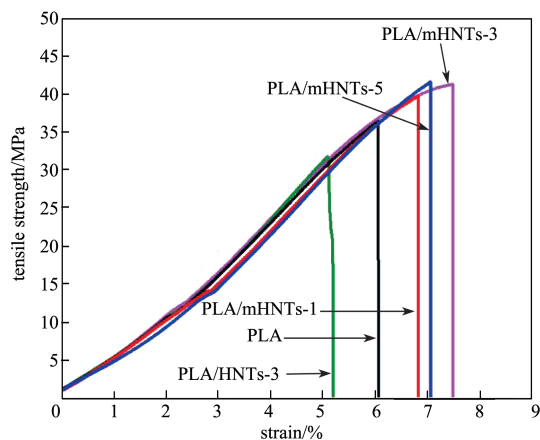


图 6 材料的拉伸性能测试结果

Fig. 6 Test results of tensile properties of the materials

4 结论

聚乳酸是一种应用广泛的生物可降解材料。为进一步改善其力学及结晶性能,本研究采用硅烷偶联剂改性的埃洛石作为添加剂,采用熔融共混方式制备了 PLA/mHNTs 纳米复合材料。探究了改性前后埃洛石含量对聚乳酸材料力学性能及结晶性能的影响,可得如下结论:

1) 在 HNTs 表面接枝 APTES 可以改善 mHNTs 与 PLA 之间的相互作用,有助实现 mHNTs 在 PLA 基体中的均匀分散。

2) 复合材料中 mHNTs 的引入可以起到异相成核位点的作用,进一步提高基体材料的玻璃化转变温度和结晶度,使得 PLA 基体材料的玻璃化转变温度从 58.7 °C 提高至 67.7 °C,结晶度提高了约 10.5%。

3) 与 PLA 相比,所制备的纳米复合材料的断裂伸长率及拉伸强度也得到了改善。

参考文献:

- [1] 江天宇, 王晓娟. 可生物降解纳米材料在食品包装中的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(增刊 1), 137-142.
JIANG Tianyu, WANG Xiaojuan. Research Progress of Biodegradable Nanomaterials in Food Packaging[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(S1), 137-142.
- [2] TAIB N A A B, RAHMAN M R, HUDA D, et al. A Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(2): 1179-1213.
- [3] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable Polymers from Renewable Resources[J]. Nature, 2016, 540(7633): 354-362.
- [4] 李羽佳, 王喜明, 姚利宏, 等. 功能型植物纤维增强聚乳酸复合材料研究进展 [J]. 塑料, 2024, 53(3): 104-108.
LI Yujia, WANG Ximing, YAO Lihong, et al. Research Progress of Functional Plant Fiber Reinforced Polylactic Acid Composite[J]. Plastics, 2024, 53(3): 104-108.
- [5] LEE B K, YUN Y, PARK K. PLA Micro- and Nano-Particles[J]. Adv Drug Deliver Rev, 2016, 107: 176-191.
- [6] 郑燕, 胡健, 云雪艳, 等. 高柔性聚乳酸薄膜的制备及对口蘑的保鲜效果 [J]. 包装工程, 2024, 45(11): 80-87.
ZHENG Yan, HU Jian, YUN Xueyan, et al. Preparation of Highly Flexible Poly (Lactic Acid) Films on the Storage Quality of Portobello Tricholoma Mongolicum Imai[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(11): 80-87.
- [7] TRIVEDI A K, GUPTA M K, SINGH H. PLA Based Biocomposites for Sustainable Products: A Review[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, 6(4): 382-395.
- [8] WU F, MISRA M, MOHANTY A K. Challenges and New Opportunities on Barrier Performance of Biodegradable Polymers for Sustainable Packaging[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 117: 101395.
- [9] CHEN X N, ZENG Z, JU Y L, et al. Design of Biodegradable PLA/PBAT Blends with Balanced Toughness and Strength via Interfacial Compatibilization and Dynamic Vulcanization[J]. Polymer, 2023, 266: 125620.
- [10] CAI K, LIU X, MA X S, et al. Preparation of Biodegradable PLA/PBAT Blends with Balanced Toughness and Strength by Dynamic Vulcanization Process[J]. Polymer, 2024, 291: 126587.
- [11] RAMESH P, PRASAD B D, NARAYANA K L. Effect of MMT Clay on Mechanical, Thermal and Barrier Properties of Treated Aloe vera Fiber/PLA-Hybrid Biocomposites[J]. Silicon, 2020, 12(7): 1751-1760.
- [12] YOHANNAN A, VINCENT S, DIVAKARAN N, et al. Experimental and Simulation Studies of Hybrid MWCNT/Montmorillonite Reinforced FDM Based PLA Filaments with Multifunctional Properties Enhancement[J]. Polymer Composites, 2024, 45(1): 507-522.
- [13] ZHAO Y P, CHEN K, ZHOU C, et al. Tunable Release of Poly(Butylenes Adipate-co-Terephthalate)/Poly(Lactic Acid) Blend-Based Antibacterial Bionanocomposites: Comparative Study of Modified Montmorillonite and Graphene Nanoplatelets[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(2): 1875-1890.
- [14] ZHOU L, KE K, YANG M B, et al. Recent Progress on Chemical Modification of Cellulose for High Mechanical-Performance Poly(Lactic Acid)/Cellulose Composite: A Review[J]. Composites Communications, 2021, 23: 100548.
- [15] HEGYESI N, ZHANG Y C, KOHÁRI A, et al. Enzymatic Degradation of PLA/Cellulose Nanocrystal

- Composites[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 141: 111799.
- [16] KUMAR V, DEVA, GUPTA A P. Studies of Poly(Lactic Acid) Based Calcium Carbonate Nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56: 184–188.
- [17] LEE J M, HONG J S, AHN K H. Particle Percolation in a Poly(Lactic Acid)/Calcium Carbonate Nanocomposite with a Small Amount of a Secondary Phase and Its Influence on the Mechanical Properties[J]. Polymer Composites, 2019, 40(10): 4023–4032.
- [18] RAQUEZ J M, HABIBI Y, MURARIU M, et al. Polylactide (PLA)-Based Nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10/11): 1504–1542.
- [19] PIEKARSKA K, PIORKOWSKA E, BOJDA J. The Influence of Matrix Crystallinity, Filler Grain Size and Modification on Properties of PLA/Calcium Carbonate Composites[J]. Polymer Testing, 2017, 62: 203–209.
- [20] ZHU L X, QIU J H, LIU W D, et al. Mechanical and Thermal Properties of Rice Straw/PLA Modified by Nano Attapulgite/PLA Interfacial Layer[J]. Composites Communications, 2019, 13: 18–21.
- [21] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, et al. Effects of Surface Modification on Dispersion, Mechanical, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Injection Molded PLA-Hydroxyapatite Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 103: 96–105.
- [22] DU M L, GUO B C, JIA D M. Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes: A Review[J]. Polymer International, 2010, 59(5): 574–582.
- [23] YUAN P, TAN D Y, ANNABI-BERGAYA F. Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects[J]. Applied Clay Science, 2015, 112: 75–93.
- [24] ZAHIDAH K A, KAKOOEI S, ISMAIL M C, et al. Halloysite Nanotubes as Nanocontainer for Smart Coating Application: A Review[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 175–185.
- [25] LVOV Y M, SHCHUKIN D G, MÖHWALD H, et al. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents[J]. ACS Nano, 2008, 2(5): 814–820.
- [26] LECOUVET B, HORION J, D' HAESE C, et al. Elastic Modulus of Halloysite Nanotubes[J]. Nanotechnology, 2013, 24(10): 105704.
- [27] LIU M X, JIA Z X, JIA D M, et al. Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(8): 1498–1525.
- [28] DENG S Q, ZHANG J N, YE L, et al. Toughening Epoxies with Halloysite Nanotubes[J]. Polymer, 2008, 49(23): 5119–5127.
- [29] MI X Q, ZHONG L Y, WEI F, et al. Fabrication of Halloysite Nanotubes/Reduced Graphene Oxide Hybrids for Epoxy Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties[J]. Polymer Testing, 2019, 76: 473–480.
- [30] ZHANG X, ZHANG Z P, ZENG Z X, et al. Superoleophobic Graphene Oxide/Halloysite Nanotube Composite Membranes for Oil-Water Separation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 263: 124347.
- [31] HE Y, FANG C, XU W H, et al. Fabrication of Outstanding Mechanical Performance Engineered Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Poly(Ester)Urethane in-Situ Nanofiber Composites with a Large-Scale Industrial Innovation Methodology[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141371.
- [32] MENG X T, NGUYEN N A, TEKINALP H, et al. Supertough PLA-Silane Nanohybrids by in Situ Condensation and Grafting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1): 1289–1298.
- [33] KANANI-JAZI M H, AKBARI S, Stawski D. Surface Engineering of Halloysite with PAMAM Dendrimer via Divergent and Convergent Synthetic Routes: Quantitative and Qualitative Analysis[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 400: 124456.
- [34] GHOSH S K, DAS T K, GANGULY S, et al. Silane Functionalization of Sodium Montmorillonite and Halloysite (HNT) Nanoclays by ‘Grafting to’ Method to Improve Physico-Mechanical and Barrier Properties of LLDPE/Clay Nanocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(4): 4307–4335.
- [35] ZHAO X Y, PELFREY A, PELLICCIOTTI A, et al. Synergistic Effects of Chain Extenders and Natural Rubber on PLA Thermal, Rheological, Mechanical and Barrier Properties[J]. Polymer, 2023, 269: 125712.

(责任编辑: 邓光辉)

(下转第 51 页)