

聚乳酸木塑复合材料增韧研究进展

李荣哲 刘昆林 徐 敏 李学锋 彭少贤 赵西坡*

(湖北工业大学材料与化学工程学院,绿色轻工材料湖北省重点实验室,
湖北工业大学绿色轻质材料与加工协同创新中心,武汉 430068)

摘 要 聚乳酸(PLA)和木粉复合而成的 PLA 木塑复合材料,能有效解决 PLA 性脆、韧性差的问题,得到韧性较好的可降解复合材料。通过添加相容剂或偶联剂提高复合材料界面相容性,同时研究木粉组分、含量、粒径,得到 PLA 木塑复合材料增韧改性的成果,并分析研究了改性后复合材料的结晶性能,最后展望了 PLA 木塑复合材料的发展前景。

关键词 PLA,木粉,相容性,增韧改性,结晶

Research progress of toughening modification of polylactic acid/wood composite

Li Rongzhe Liu Kunlin Xu Min Li Xuefeng Peng Shaoxian Zhao Xipo

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology,
Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Collaborative
Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, Wuhan 430068)

Abstract The composite of polylactic acid (PLA) and wood flour can effectively solve the problem of poor brittleness and toughness of PLA, and obtain better biodegradable composites with good toughness. The compatibilizer or coupling agent was added to improve the interfacial compatibility of composites. At the same time, the wood powder composition, content and particle size were studied. And the crystalline properties of modified composites were analyzed. Finally, the forefront of the research on toughening modification of PLA/wood composites was also prospected.

Key words polylactic acid, wood, compatibility, toughening modification, crystallization

当今,可持续发展的能源与环保可降解材料的开发与研究已成为各国的科研项目重点^[1-2]。聚乳酸(PLA)是一种有着生物降解功能的脂肪族聚酯类化合物。从土豆、玉米等植物中提取淀粉,转化为葡萄糖后进行发酵,分解后的乳酸形成 PLA 的基本材料^[3-4],最终 PLA 可以完全分解为 CO₂ 和水,因此,PLA 是一种绿色环保、无毒害作用,与生物体有着较好的相容性的优质生物可降解材料。

PLA 有着良好的加工性能,但其玻璃化转变温度(55~65℃)不高、性脆、韧性差、且耐冲击强度低,使其运用范围受到了很大限制。为克服这些缺点,一般将 PLA 与其他韧性物质共混,包括韧性较好的高分子,如弹性体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)或

者淀粉等,在提高其力学性能的同时,保持其可生物降解性^[5]。

将 PLA 与木粉进行共混,制备的复合材料兼备木材和 PLA 的优点,既克服了木材强度低、变异性大等问题,又克服 PLA 性脆等基本缺陷,且可以有效降低 PLA 产品的成本^[6]。但木粉在体系内分散不均,界面相互作用力低,致使木粉与 PLA 相容性差,难以得到韧性良好、结晶性能优良的复合材料。

笔者综述了在木粉与 PLA 复合过程中,添加界面改性剂改善木粉与 PLA 的界面相容性以提高韧性,木粉性状对 PLA/木粉复合材料的增韧影响,以及 PLA 木塑复合材料的结晶性能等方面的研究进展,并对其进行了评述。

1 PLA/木粉共混物的界面相容性

将 PLA 与木粉共混,熔融状态下 PLA 大分子能包覆住木粉,但木粉中纤维分子内的氢键使易其在和 PLA 基体共混时聚集成团,造成分散性不佳^[7],界面间的相互作用力下降,导致应力不能有效在界面中传递,致使复合材料的性能下降^[8]。界面相容性能直接影响不同材料间界面的形态、结构及分散的均匀性,体现复合材料的性能优劣。

改善界面相容性的方法中,物理方法如丝光加工、高能辐射法和等离子体加工法^[9-10]已被证明十分有效,但操作工艺复杂。化学方法中通过添加界面改性剂改善界面相容性而提高复合材料的机械性能,适用于大多数高分子材料^[11]。有机界面改性剂的类型主要有界面增容剂和化学偶联剂等^[12]。

1.1 界面增容剂

作为引入的第三类物质,增容剂作用于共混物两相界面处,使分散相颗粒微小均匀分布,阻止了分散相的团聚;同时加强共混物两相间的粘合力,使应力在不同相间能更好地传递,增大了复合材料内的相容性。

其中非反应型增容剂多指共聚物,如嵌段共聚物、接枝共聚物或无规共聚物。在早期研究中,曾以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物作为增容剂,作用于木粉和基体树脂之间,起到界面粘合的作用。王艳玲等^[13]选取乙烯/丙烯酸酯/缩水甘油基异丁酸酯三元无规共聚物(NAX)作为增容剂,SEM 测试发现,PLA 木塑复合材料中木粉颗粒分散均匀,断面的空隙少,其断裂伸长率、拉伸强度以及冲击强度均有明显提高。

反应性增容剂多指热塑性弹性体上接枝极性单体,这种增容剂表面一般含有羧基或酸酐基,可与纤维中的醇羟基发生酯化反应或在纤维中形成氢键,以此降低木粉纤维的极性,提高界面粘合力。Aron 等^[14]通过将马来酸酐接枝到 PLA 上,制备 MAPLA 来增容 PLA 木塑复合材料,其韧性良好。

张桂新等^[15]选取弹性体甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝乙烯辛烯共聚物(POE-GMA)作为增容剂,POE-GMA 的加入,引发了酯化反应,木粉纤维分散性能提高,同时增强了冲击强度和韧性,在 POE-GMA 的含量为 20%(wt,质量分数,下同)时,PLA 与木粉的相容性最佳。Csizmadia 等^[16]向体系中加入酚醛树脂,使木粉侵入其中,大大提高界面粘附作

用,且用 1% 的酚醛树脂进行处理,就可以得到机械性能优良的 PLA/木粉复合材料。

杨龙等^[17]比较了乙二醇、甘油和聚乙二醇-400 三组增容剂的增容效果,流变测试结果表明,使用甘油为增容剂时,储能模量的斜率最小,PLA 与木粉相互作用力最强,增容效果最佳。而 MReza Foruzanmehr 等^[18]将 TiO_2 引入 PLA/木粉复合材料中, TiO_2 接枝到亚麻纤维上,通过 TiO_2 薄层的氧化作用,提高了界面粘性,该复合材料的机械性能较纯 PLA 提高了 3 倍。

1.2 化学偶联剂

偶联剂是一类多官能团的有机化合物,一端可与木粉纤维相连,另一端可溶解扩散于界面区的树脂中^[19]。运用最广泛的是硅烷偶联剂,硅烷偶联剂中的有机非极性基团可以和 PLA 结合反应生成化学键;同时极性的无机基团可以水解生成硅醇,硅醇与木粉表面的羟基反应,产生烷氧基团的同时脱去水形成牢固的化学键,加强了木粉和 PLA 之间粘合作用,提高了 PLA 与木粉的相容性。

杨琳强等^[20]制备了 PLA 接枝 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅的复合物 PLA-g-MPS,并将其纯化,作为硅烷偶联剂与木粉链接。在 PLA-g-MPS 用量为 3% 时,其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度相比于未添加的复合材料分别提高了 17.5%、12.4% 和 88.4%。通过碱化能提高木粉的活化作用,使偶联剂对其反应能力提高。宋丽贤等^[21]选取 γ -丙基三乙氧基硅烷(KH-570)作为偶联剂对木粉进行改性,PLA 木塑复合材料随改性木粉含量的增加,机械性能也随之提高,拉伸强度最大达 29.9MPa,弯曲强度最大达 43.2MPa。

Brown 等^[22]先对玻璃纤维(GF)用盐酸进行处理,通过 GF 表面的碱金属氧化物与酸的反应来增加 GF 表面的硅羟基含量,再用硅烷偶联剂和聚醚型聚氨酯(PUR)预聚体处理 GF,与 PLA 共混制备出木塑复合材料。当 GF 的用量为 20% 时,复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度分别比纯 PLA 提高了 51.9% 和 111.9%。

Wang 等^[23]向乙醇溶液中加入硅烷偶联剂,并对木粉进行表面接枝处理,将得到的木粉与 PLA 共混,复合材料性能得到极大的改善。Duan 等^[24]将乙烯基三甲氧基硅烷接枝到 PLA 上,将该 PLA 与废皮纤维通过溶液共混法复合,结果表明 PLA 与废皮纤维的界面结合力得到显著提高。

除去硅烷偶联剂, Faludi 等^[25]以 *N,N*-(1,3-亚苯基双马来酰亚胺)(BMI)为偶联剂, 其与 PLA 或木粉纤维发生加成反应, 使基团相连, 所得复合材料两相间的界面相互作用力得到大大提高。

相容剂与偶联剂的添加, 都伴随着物理或化学反应的进行。相容剂使界面张力降低, 组分分散更均匀, 改善了界面粘合力, 且往往直接引入进体系, 操作工艺较为简单; 偶联剂则更多发生化学反应, 基团间发生接枝; 此外, 偶联剂还能用于改善有机材料和无机材料间的界面作用力, 会加大一些实验操作, 工艺也相对复杂一些。

2 木粉性状的影响因素

2.1 木粉组分

木粉主要是由纤维素、半纤维素、木质素和一些提取物等组成。木粉增韧 PLA 的机理是木粉表面的基团与 PLA 发生酯交换反应^[26]。由于木粉内各组分的结构不同, 致使在增韧过程中的效果也不同。

2.1.1 纤维素

纤维素是构成植物细胞壁的主要物质, 增强了细胞壁的强度, 同时维持了稳定性。因此, 木粉中纤维素含量越高, 越能提高复合材料的强度和稳定性, 尤其对其拉伸和弯曲性能影响显著。但由于纤维素自身容易团聚, 以及含大量的羟基, 易形成氢键, 亲水性强, 造成复合材料界面能有所下降^[27-28], 所以纤维素对复合材料的冲击韧性存在一定的负面影响。

木粉中纤维素的含量约为 50%, 但天然纤维则高达 90%。Zhang 等^[29]研究发现, 竹纤维和椰子纤维等都能提高复合材料机械性能, 其中椰子纤维改性后的复合材料拉伸强度最大。Adrien 等^[30]制备了 PLA/亚麻纤维复合材料, 其拉伸强度的提高最为明显, 约为 340MPa, 证明纤维素能提高复合材料的拉伸性能。

近年来, 纳米纤维素(NCC)由于能更好地分散在基体树脂中, 被大量研究。Jonoobi 等^[31]在 PLA 中添加 5% 的 NCC 之后, 复合材料的拉伸模量由 2.9GPa 增加到 3.6GPa, 而拉伸强度提高了约 22.41%; 俞秋燕等^[32]使用乙酸、高氯酸、乙酸酐等对 NCC 进行改性, 得到乙酰化纳米纤维素(mNCC), 并用其制备了 PLA/mNCC 复合材料。研究发现, 当 mNCC 用量小于 4% 时, 它能够均匀地分散在 PLA 基体中, 具有良好的力学性能。

2.1.2 半纤维素

半纤维素是木材细胞壁主成分中稳定性最差的成分, 吸湿吸水性能最强, 对界面相容性影响极大, 会造成复合材料的韧性、抗冲击性能等机械性能明显下降。故应尽量减少木粉中半纤维素的含量。

2.1.3 木质素

木质素是由苯丙烷结构单元通过 C—C 键、酯键和醚键连接而成的复杂网络无定形高聚物, 主要作用是将相邻细胞粘结在一起, 增加纤维的强度, 还能给予一定的疏水性。木质素可以提高与高分子树脂的相容性, 因此也可以作为偶联剂。

穆春玉等^[33]选用 KH550 作为偶联剂, 当偶联剂处理的木质素含量达 5% 时, 复合材料的拉伸性能明显优于纯 PLA, 提高了 3.2%, 而断裂伸长率提高了 4.0%。Graupner^[34]向 PLA/棉花纤维复合材料中加入 4% 的木质素, 复合材料拉伸模量得到提高, 由 4242.3MPa 增加到 5234.27MPa, 但是木质素是一种刚性粒子, 作为填充物会使木塑复合材料的冲击强度降低。

木粉三种主要成分中, 纤维素能明显提高材料的力学性能, 但由于其具有吸水性, 会造成结构不稳定; 而木质素虽然会略微降低力学性能, 但能降低复合材料的吸水性, 提高复合材料的热稳定性和生物耐久性; 而木粉中的半纤维素, 自身稳定性较差且活性较强, 对复合材料存在负面影响, 应尽量降解排除。

2.2 木粉含量

木粉作为填充材料, 其含量将显著影响与 PLA 复合后材料的综合性能。Yu 等^[35]将椰壳纤维嵌入 PLA 中合成共混物, 发现椰壳纤维在含量为 20% 时, 效果最佳; 在 5%~10% 时, 易剥离出来, 性能降低; 而 20% 以上时, 则易聚集在一起。

应宗荣等^[36]研究发现, 随着木粉含量的增加, PLA 木塑复合材料的力学性能逐渐增强, 当木粉含量为 20% 时, 弯曲强度达最大值, 比纯 PLA 高出 41.8%, 而弹性模量则是在木粉含量为 40% 时达到最大值, 高出纯 PLA 38.6%。陈良壁等^[37]研究发现, 当木粉含量由 20% 增加到 60% 时, PLA 木塑复合材料的大部分力学性能均有所降低, 其中断裂伸长率由 7.04% 下降为 1.73%, 弹性模量从 1035.96MPa 下降为 283.43MPa。

木粉含量过高, 会出现团聚现象和应力集中, 将会极大降低材料的力学性能, 使其变脆易断裂; 而木

粉含量过低,虽然能被木粉的基体包覆,较为均匀分散在体系内,但复合材料的力学性能改善较小,故需要根据材料要求选取合适的木粉含量。

2.3 木粉粒径

木粉的粒径同时决定了木粉的长径比以及表面粗糙度,且这两者都随木粉粒径减少而减少。Bourmaud 等^[38]通过调节芦苇纤维的粒径来增强 PLA/木粉复合材料的力学性能。研究发现,适当提高粒径,可以增强复合物的弯曲强度和冲击强度。而粒径的减小,可使长径比减小,会增大基体与木粉的接触面积,断裂时消耗更大的能量,提高复合材料的韧性。

3 PLA 木塑复合材料结晶性能

PLA 虽然有着良好的加工性能,在结晶温度下,纯 PLA 可得直径约为 $300\mu\text{m}$ 的球晶,但是其结晶缓慢,加入木粉后,会降低其结晶度与玻璃化转变温度,影响复合材料的力学性能。目前大多通过改善木粉含量或粒径大小或添加增韧助剂的方式来提高其结晶性能。

潘峇等^[39]将精细处理的麦秆纤维含量控制在 15%,复合材料的晶度与玻璃化转变温度比纯 PLA 分别提高了 29.4% 和 6%,达到 43.44% 和 63.53℃。当麦秆纤维的粒径越小,在基体的分散程度越高,极大提高了材料的结晶度和玻璃化转变温度。

POE-GMA 不仅可以提高相容性,还能提高复合材料的结晶度,李冰等^[40]发现 POE-GMA 含量低时对木粉起到了包覆作用,减弱了木粉对 PLA 分子链运动的阻碍作用,加强了 PLA 分子链的迁移,导致 PLA 木塑复合材料的结晶温度降低,进而结晶度增加。但当 POE-GMA 含量超过 25% 时,反而抑制了 PLA 分子链的运动,不利于分子链的迁移,复合材料结晶度下降。余凤涓等^[41]研究发现,向 PLA 中添加纳米蒙脱土,伴随纳米蒙脱土含量的增加,PLA 的晶核数目提高,导致球晶数量提高,增大了复合材料的结晶度。

通过添加助剂、控制木粉粒径等方式可加强分子链的迁移,促进分子链有序排列,从而使 PLA 木塑复合材料玻璃化转变温度提高,增大结晶度,显著提高其加工性能,最终改善其增韧效果。

4 展望

随着国家大力发展可持续再生产业,并加大对

环境保护的力度,PLA 的应用范围将会越来越广,而经过增韧改性后的 PLA 木塑复合材料,在降低了 PLA 成本的同时,还能较好解决 PLA 韧性差的问题,应用前景将会是一片光明。但是由于木粉材料的引入,如何制备出保留纯 PLA 所拥有透明性的复合材料需要进行深入探讨,或许适当的控制木粉的组分与含量,能可控的制备出透明性良好的木塑复合材料;此外,木塑复合材料结晶性能决定的耐环境因素性也应该引起关注。当复合材料应用到实际生活中,抗老化、耐高温、耐腐蚀等特性将显著体现且影响材料的应用前景。随着科学技术的不断发展和研究工作的深入,在未来,PLA 木塑复合材料一定能发展出更有效、更低廉的增韧改性方法,以改善自身缺陷,同时扩大应用范围,带来一定的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] Fortunati E, Artnctano I, Kenny J M. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites[J]. *Polymer Degrad Stabil*, 2010, 95(11): 2200-2206.
- [2] Vieira A C, Marques A T, Guedes R M. Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation[J]. *J Mech Behav Biomed*, 2011, 4(3): 451.
- [3] 赵梓年, 刘平桂. 增塑聚乳酸性能的研究[J]. *塑料*, 2009, 38(2): 88-91.
- [4] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 13-14.
- [5] Markarian J. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging[J]. *Plast Addit Compd*, 2008, 10(3): 22-25.
- [6] Sawyer D J. Bioprocessing-no longer a field of dreams[J]. *Macromol Symp*, 2010, 201(1): 271-282.
- [7] Canché-Escamilla G, Rodríguez-Laviada J, Cauich-Cupul J I, et al. Flexural, impact and compressive properties of a rigid-thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites[J]. *Composites Part A*, 2002, 33(4): 539-549.
- [8] Cai X L, Riedl B, Ait Kadi A. Cellulose fiber/poly(ethylene-co-methacrylic acid) composites with ionic interphase[J]. *Composites Part A*, 2003, 34(11): 1075-1084.
- [9] Beg M D H, Pickering K L. Fiber pretreatment and its effects on wood fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Mater Manuf Process*, 2006, 21(3): 303-307.
- [10] Gouanve F, Marais S, Bessadok A, et al. Study of water sorption in modified flax fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(6): 4281-4289.
- [11] Keledi G, Sudár A, Burgstaller C, et al. Tensile and impact

- properties of three-component PP/wood/elastomer composites[J].Express Polym Lett,2012,6(3):224-236.
- [12] 刘景望,杨斌,马东海,等.聚乳酸木塑复合材料增韧改性研究进展[J].塑料科技,2013,42(3):66-69
- [13] 王艳玲,戚嵘嵘,刘林波,等.聚乳酸基木塑复合材料的相容性研究[J].工程塑料应用,2008,36(1):20-13.
- [14] Áron Csikós,Gábor Faludi,Attila Domján,et al.Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites[J].European Polymer Journal,2015,68:592-600.
- [15] 张桂新,李冰,钱建华,等.聚乳酸-木粉-甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝乙烯辛烯共聚物复合材料的制备及性能[J].功能高分子学报,2013,26(1):50-54.
- [16] Csizmadia R,Faludi G,Renner K,et al.PLA/wood biocomposites:Improving composite strength by chemical treatment of the fibers[J].Composites:Part A,2013,53(19):46-53.
- [17] 杨龙,左迎峰,顾继友,等.不同增容剂对木粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2014,30(8):91-95.
- [18] M Reza Foruzanmehr,Pascal Y Vuillaume,Saïd Elkoun.Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers[J].Materials and Design,2016,106:295-304.
- [19] 吴培熙,沈健.特种性能树脂基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2003,52-58.
- [20] 杨琳强,金立维.聚乳酸接枝硅烷偶联剂的制备及对聚乳酸/木粉复合材料的影响[J].高分子材料科学与工程,2016,32(7):125-130.
- [21] 宋丽贤,姚妮娜,宋英泽,等.木粉/聚乳酸可降解复合材料性能研究[J].功能材料,2014,45(5):37-40.
- [22] Brown E N,Davis A K,Jonnalagadda K D,etal.Effect of surface treatment on the hydrolytic stability of E-glass fiber bundle tensile strength[J].Composites Science and Technology,2005,65(1):129-136.
- [23] Wang Y L,Q R R,Xiong C,et al.Effects of coupling agent and interfacial modifiers on mechanical properties of poly(lactic acid) and wood flour biocomposites[J].Iranian Polym J,2011,20(20):281-294.
- [24] Duan J K,Fan C X,Li Y,et al.Preparation and characterization of the covalent-integrated poly(lactic acid) and scrap leather fiber composites[J].Journal of Shanghai Jiaotong University (Science),2012,17(5):586-592.
- [25] Faludi G,Dora G,Renner K,et al.Improving interfacial adhesion in pla/wood biocomposites[J].Composites Science and Technology,2013,89(89):77-82.
- [26] 刘如,曹金珍,彭尧.木粉组分对木塑复合材料性能的影响研究进展[J].化工进展,2014,33(8):2072-2081.
- [27] Sabo R,Jin L,Stark N,et al.Effect of environmental conditions on the mechanical properties and fungal degradation of polycaprolactone/microcrystalline cellulose/wood flour composite[J].Bioresources,2013,8(3):3322-3335.
- [28] John M J,Anandjiwala R D.Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites[J].Polymer Composites,2008,29(2):187-207.
- [29] Zhang Qi,Shi Longmin,Nie Jun,et al.Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites[J].Journal of Applied Polymer Science,2012,125(S2):526-533.
- [30] Adrien Couture,Gilbert Lebrun,Luc Laperrière.Mechanical properties of polylactic acid (PLA) composites reinforced with unidirectional flax and flax-paper layers[J].Composite Structures,2016,154:286-295.
- [31] Jonoobi M,Mathew A P,Abdi M M,et al.A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion[J].Journal of Polymers and the Environment,2012,20(4):991-997.
- [32] 俞秋燕,严灵芝,刘翔,等.聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料制备及性能[J].包装工程,2016,37(7):28-32.
- [33] 穆春玉.木质素/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D].成都:西南交通大学,2014.
- [34] Graupner N.Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid)(PLA) composites[J].Journal of Materials Science,2008,43(15):5222-5229.
- [35] Yu Dong,Arvinder Ghatauraa,Hitoshi Takagi,et al.Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibers:Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties[J].Composites:Part A,2014,63(18):76-84.
- [36] 应宗荣,戚裕,王志高,等.聚乳酸/木粉复合材料的结构与性能研究[J].塑料工业,2008,36(1):21-24.
- [37] 陈良壁,温荣伟,林权,等.聚乳酸/木粉复合材料的制备与力学性能研究[J].塑料科技,2012,40(11):66-69.
- [38] Bourmaud A,Pimbert S.Investigations on mechanical properties of poly(propylene) and poly(lactic acid) reinforced by miscanthus fibers[J].Applied Science and Manufacturing,2008,39(19):1444-1454.
- [39] 潘岿,姚正军,周金堂,等.麦秸纤维含量和粒径大小对聚乳酸力学性能和结晶度的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(8):101-104.
- [40] 李冰,董蓉,高磊,等.聚乳酸木塑复合材料的增韧及结晶性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(2):33-36.
- [41] 余凤涓,赵秀丽,王建华,等.熔融共混制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料及其性能研究[J].塑料科技,2010,38(9):32-36.

收稿日期:2016-11-06

修稿日期:2016-12-22