

# LDPE/CA-MMT 纳米复合材料结晶动力学研究

宋文枫<sup>1</sup>, 魏小芳<sup>1</sup>, 许颖<sup>1</sup>, 王璐<sup>1</sup>, 范坤<sup>2</sup>, 白银<sup>2</sup>, 田茂章<sup>1</sup>, 张帆<sup>1</sup>,  
张敏<sup>2</sup>, 江航<sup>1</sup>, 邵光强<sup>2</sup>, 黄佳<sup>1</sup>, 杨济如<sup>1</sup>, 郑苗苗<sup>3</sup>, 赵越<sup>3</sup>, 章峻<sup>3</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院强化采油国家重点实验室, 北京 100083)

(2. 中国石油塔里木油田公司, 新疆 库尔勒 841000)

(3. 江苏省生物医学功能材料协同创新中心, 生物医学功能材料国家和地方联合工程研究中心,  
江苏省生物医学功能材料工程研究中心, 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

**[摘要]** 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是功能化无机/有机纳米复合材料的典型代表。层状硅酸盐填料的加入会导致聚合物结晶性能的明显变化, 进而对聚合物复合材料的使用性能产生显著影响。因此, 对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料结晶性能和结晶动力学的研究具有极大的实际应用价值。本文以哈克转矩流变仪制备了具有长效抗菌功能的低密聚乙烯/醋酸洗必泰-蒙脱土(LDPE/CA-MMT)纳米复合材料, 通过差示扫描量热计(DSC)研究其结晶性能和结晶动力学, 并与纯 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 样品进行比较。结果表明, MMT 的加入可诱导 LDPE 结晶的异相成核, CA 的增塑作用则会导致结晶速率常数  $K$  值的下降, 而 MMT 对 LDPE 分子链运动的阻隔作用则会导致 LDPE 结晶生长速率的降低。

**[关键词]** 低密聚乙烯, 醋酸洗必泰, 蒙脱土, 结晶动力学

**[中图分类号]** O631.1+3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)03-0031-07

## Crystallization Kinetics of LDPE/CA-MMT Nanocomposites

Song Wenfeng<sup>1</sup>, Wei Xiaofang<sup>1</sup>, Xu Ying<sup>1</sup>, Wang Lu<sup>1</sup>, Fan Kun<sup>2</sup>, Bai Yin<sup>2</sup>, Tian Maozhang<sup>1</sup>,  
Zhang Fan<sup>1</sup>, Zhang Min<sup>2</sup>, Jiang Hang<sup>1</sup>, Shao Guangqiang<sup>2</sup>, Huang Jia<sup>1</sup>,  
Yang Jiru<sup>1</sup>, Zheng Miaomiao<sup>3</sup>, Zhao Yue<sup>3</sup>, Zhang Jun<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC, Beijing 100083, China)

(2. Tarim Oilfield Company, PetroChina, Korla 841000, China)

(3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Biomedical Functional Materials, National and Local Joint Engineering Research Center of Biomedical Functional Materials, Jiangsu Engineering Research Center for Biomedical Function Materials,  
School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Polymer/layered silicate (PLS) nanocomposites are a class of typical functionalized inorganic/organic nanocomposites. The properties of PLS nanocomposites can be influenced by the intercalation of layered silicate fillers, since the intercalation can cause changes in the crystallization properties of the polymer. Therefore, it is important to investigate the crystallization properties and kinetics of PLS nanocomposites. In this work, a series of PLS nanocomposites were prepared by melt blending low density polyethylene (LDPE) with montmorillonite (MMT), chlorhexidine acetate (CA) and CA-MMT on a Hark torque rheometer. The crystallization properties of these PLS nanocomposites and kinetics were investigated with differential scanning calorimetry (DSC). The addition of MMT led to the heterogeneous nucleation of LDPE crystallization. In addition, the plasticization of CA reduced the crystallization rate constant  $K$ . The hindering effect of MMT on the movement of LDPE chains reduced the crystallization rate of LDPE.

**Key words:** low density polyethylene, montmorillonite, chlorhexidine acetate, crystallization kinetics

作为五大通用塑料之首的低密度聚乙烯(LDPE)因其价格低廉、安全无毒、耐化学及溶剂腐蚀性能好、低密轻质等突出优点被广泛应用于农用薄膜、食品包装、建材等领域<sup>[1-2]</sup>。作为通过美国 FDA 认证的聚合物产品,聚乙烯作为医用导管等医疗器械材料被广泛地用于临床治疗中<sup>[3-4]</sup>。但 LDPE 同时也具有抗

收稿日期:2020-02-21.

基金项目:江苏省重点研发项目(BE2019391)。

通讯作者:宋文枫,博士,高级工程师,研究方向:油田化学。E-mail:songwf@petrochina.com.cn

菌性能差,表面易于微生物粘附和增殖等缺陷,严重影响 LDPE 在食品包装及医用材料领域的实际应用.因此,如何有效提高 LDPE 的抗菌性能,特别是长效抗菌性能,已成为提高 LDPE 综合性能,拓展应用领域的重要手段.

蒙脱土(MMT)作为价廉物美的层状黏土填料被广泛应用于填充改性聚合物的多个领域.与其他填充材料相比,MMT 层间含有的大量可交换的水合离子,使其具备极强的层间功能化改性和原位剥离分散并最终形成具有特殊功能的层状纳米聚合物复合材料的能力<sup>[5-6]</sup>.

醋酸洗必泰(CA)是一种对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均具有良好抗、杀效果的广谱抗菌药物和性质优良的表面活性剂产品,常被用作抗菌类聚合物产品的功能化改性<sup>[7]</sup>.将 CA 插层进入 MMT 层间,获得 CA-MMT 功能化填料,进而将其填充改性聚合物复合材料,不仅可以有效提高聚合物短期和长效抗菌性能,还可以在在一定程度上提升聚合物的热稳定性和机械性能,因而得到人们越来越多的关注<sup>[8-9]</sup>.

对于 LDPE 等结晶型聚合物而言,其晶体结构,结晶度和结晶过程是决定最终产品机械性能和综合质量的关键因素<sup>[10]</sup>.研究表明,不同组成结构、形貌、尺寸和表面电性填料的加入,会明显改变结晶型聚合物的结晶性能和晶体结构<sup>[11]</sup>.填料可作为结晶成核剂及聚合物分子运动的阻隔剂改变聚合物的结晶成核能力、结晶形态和分子链排序能力,从而对聚合物的晶体尺寸,晶相结构和结晶过程产生显著影响<sup>[12-16]</sup>.不同尺寸和尺寸分布的填料可以导致成核剂的不同成核作用和对聚合物分子运移排序的不同影响效果<sup>[17-20]</sup>.

聚合物的结晶动力学研究是指在恒定或规律变化的温度条件下,探究聚合物的宏观结晶参数随时间或者温度变化规律的研究方法<sup>[21]</sup>.通过结晶动力学研究可以了解聚合物结晶过程和结晶形态随时间和温度而变化的基本规律,从而为聚合物加工条件和成型工艺的确定提供必要依据,以便获取性能更加优良的产品<sup>[22-23]</sup>.

在先前的研究中,我们选用 CA 作为抗菌剂和有机改性剂,将其插入 MMT 层间,获得具有良好长效抑、杀菌效果 CA-MMT 功能填料,用于改性聚合物,制得了具有良好抗菌性能和机械性能的聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料<sup>[24]</sup>.

本文通过 DSC 等手段,重点研究了 CA-MMT 填充对 LDPE 复合材料的结晶成核和晶体生长的影响,并采用 Avrami 方程<sup>[25-26]</sup>对其等温结晶动力学进行了合理分析.

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

LDPE(扬子石油化工有限公司,密度  $0.920\text{ g/cm}^3$ );CA(阿拉丁试剂有限公司,化学纯);MMT(丰虹粘土化工有限公司).

HAAKE 转矩流变仪(Thermo &R600,美国热电公司);差式扫描量热仪(Perkin-Elmer DSC-7,美国 Perkin-Elmer 公司).

### 1.2 样品制备

称取  $3.0\text{ g}$  MMT 与  $9.0\text{ g}$  CA,加入  $150\text{ mL}$  蒸馏水中制成悬液, $80\text{ }^\circ\text{C}$  回流  $3\text{ h}$ ,过滤、洗涤  $5$  次, $110\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥  $24\text{ h}$ ,研磨过筛,制得 CA-MMT 功能填料.

将  $97\%$  的 LDPE 与  $3\%$  (质量比)的 CA-MMT 功能填料在  $160\text{ }^\circ\text{C}$  和  $60\text{ r/min}$  条件下熔融共混  $5\text{ min}$ ,即可获得 LDPE/CA-MMT 复合材料.

以纯 LDPE 及分别以 CA 或 MMT 代替 CA-MMT 功能填料重复上述实验(填料加入量均为  $3\%$ ),制备 LDPE、LDPE/MMT、LDPE/CA 作为对比.

### 1.3 DSC 测量

首先以 Perkin-Elmer DSC-7 差式扫描量热仪测试各样品的熔融和结晶行为,具体实验如下:分别将 LDPE、LDPE/MMT、LDPE/CA、LDPE/CA-MMT 样品从室温升温至  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,并在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温  $10\text{ min}$  以消除残余的热历史,然后以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率降温至  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,获得各样品的结晶特性.最后,再将各样品以  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率加热至  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,获得其熔融特性.上述实验过程均为  $\text{N}_2$  气氛.

等温结晶动力学测试,将上述各样品以  $50\text{ }^\circ\text{C/min}$  的升温速率从室温升温至  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,并在  $140\text{ }^\circ\text{C}$  下恒温  $10\text{ min}$  以消除残余的热历史.然后,将样品以  $50\text{ }^\circ\text{C/min}$  的冷却速率迅速冷却至预先设定的各结晶温度

(分别为 100 °C, 101 °C, 102 °C, 103 °C 和 104 °C), 并在上述温度下保持温度至整个结晶过程结束. 上述实验过程均为  $N_2$  气氛.

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融和结晶行为

纯 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 样品熔融曲线如图 1(a) 所示. 由图 1(a) 可知, 相比于其他样品, LDPE/CA 具有最低的熔融温度. 这是由于作为有机小分子的 CA 在 LDPE 复合材料中可以起到了增塑剂的作用, 从而导致样品熔融温度的下降, 而 LDPE/CA-MMT 的熔融温度略低于 LDPE/MMT 也可以同样归因于复合材料体系中 CA 的增塑作用.

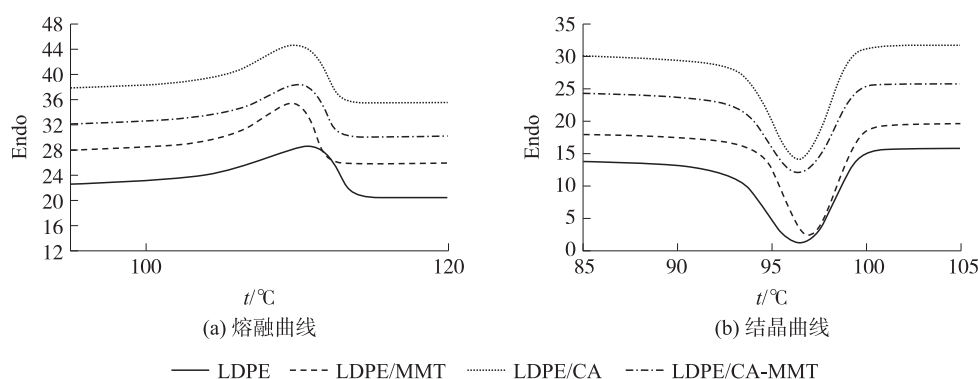


图 1 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的熔融、结晶曲线

Fig. 1 The melting and crystallization curves of LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA, LDPE/CA-MMT

纯 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的结晶曲线如图 1(b) 所示. 由图中可以看出, 相比于纯 LDPE, LDPE/MMT 的结晶峰更尖锐且结晶温度更高. 这表明 MMT 对 LDPE 具有明显的诱导成核作用, 从而更有利于高温条件下晶核的形成. 由图 1(b) 还可以看出, 对比纯 LDPE, LDPE/MMT 样品, LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的结晶峰的对称性较差, 且在低温部分有较大的延伸, 说明上述两个样品在低温时有明显的结晶重排现象发生, 表明 LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 样品中的 LDPE 分子链段在低温条件下依然具有一定的运移能力, 这与使用增塑剂时结晶聚合物的结晶情况完全一致, 因此, 可以证明 LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 样品中的 CA 在复合材料的结晶过程中均可以起类似于增塑剂作用.

表 1 为纯 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的熔融温度 ( $T_m$ )、结晶温度 ( $T_c$ )、过冷度 ( $D_T = T_m - T_c$ ) 和结晶度 ( $X_c$ ) 等结晶实验参数结果.

表 1 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 及 LDPE/CA-MMT 的结晶和熔融数据

Table 1 The crystallization and melting data of LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA and LDPE/CA-MMT

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$D_T/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(J/g)$	$X_c/\%$
LDPE	110.64	96.47	4.17	82.65	28.21
LDPE/MMT	110.12	96.88	3.24	81.28	28.60
LDPE/CA	109.78	96.37	3.41	82.74	29.10
LDPE/CA-MMT	109.69	96.52	3.17	84.47	29.72

由表 1 可以看出, LDPE/CA 及 LDPE/CA-MMT 的  $T_m$  均低于其他样品的  $T_m$ , 这可归因于 CA 的增塑作用. 同时由上表还可以看出, 相较于纯 LDPE 及 LDPE/MMT 样品, LDPE/CA 及 LDPE/CA-MMT 具有更高的结晶度, 这是由于 CA 的增塑作用, 提高了 LDPE 分子链的运动能力, 从而更有利于 LDPE 分子链的有序排列, 最终导致复合材料结晶度的上升. 由上表还可以看出, LDPE/MMT 的结晶温度  $T_c$  略高于纯 LDPE, 而 LDPE/CA-MMT 的结晶温度  $T_c$  也略高于 LDPE/CA, 这可归因于 MMT 具有明显的诱导成核作用. 而异相成核作用也同时造成了 LDPE/CA-MMT 的结晶度  $X_c$  高于 LDPE/CA 及 LDPE/MMT 的结晶度  $X_c$ . 高于纯 LDPE. 上述实验结果表明, LDPE/CA-MMT 中的 MMT 可以实现与 LDPE/MMT 样品类似的诱导成核作用, 而其中的 CA 也可以实现与 LDPE/CA 类似的增塑功能.

### 2.2 等温结晶动力学

等温结晶动力学研究是将 LDPE 快速加热至其熔融温度  $T_m$  以上, 然后冷却至各预设的恒定温度, 其预

设温度要求低于熔融温度  $T_m$  但高于玻璃化转变温度  $T_g$ , 本文的预设温度分别为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $103\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 各样品在上述温度下测得的等温结晶曲线如图 2 所示.

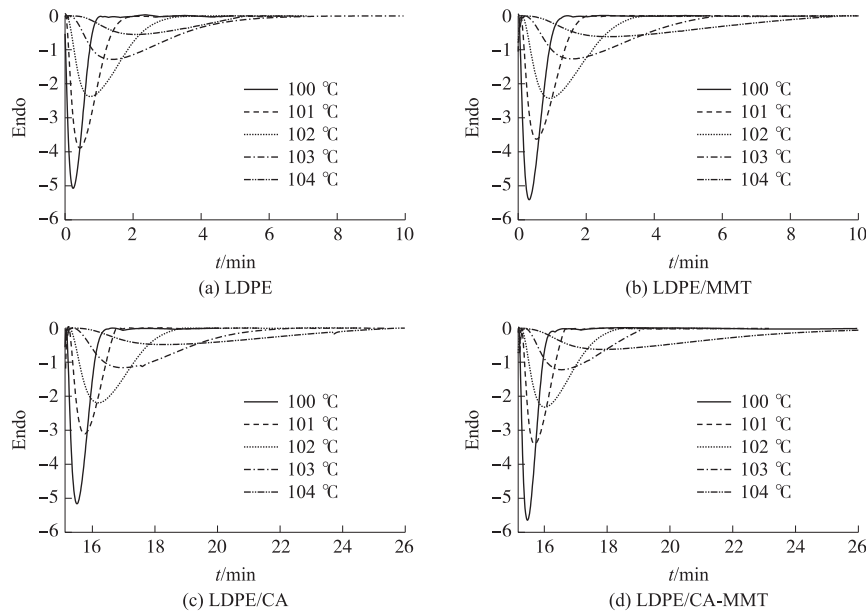


图 2 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 及 LDPE/CA-MMT 在不同结晶温度下的等温结晶曲线  
Fig. 2 The isothermal crystallization curves of LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA and LDPE/CA-MMT at different crystallization temperatures

Avrami 方程是处理聚合物等温结晶动力学最主要的研究方法. 其方程式如下:

$$1-X(t)=\text{Exp}(-Z_t t^n), \quad (1)$$

式中,  $Z_t$  为等温结晶动力学速率常数;  $n$  为 Avrami 指数,  $X(t)$  为在结晶时间  $t$  的相对结晶度, 可以用以下方程表示:

$$X(t)=X_c(t)/X_c(\infty). \quad (2)$$

通过方程式(2), 对图 2 进行时间-结晶度处理后可以得到以下曲线(如图 3 所示).

再将 Avrami 方程进行两次对数处理后可以得到以下方程:

$$\ln[-\ln(1-X(t))]=\ln Z_t+n \ln t \quad (3)$$

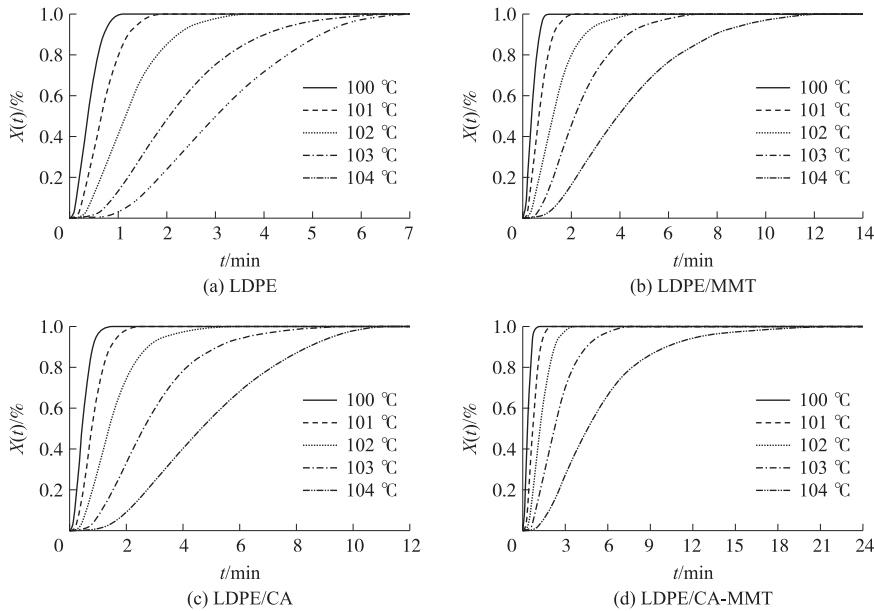


图 3 不同温度下 LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA 及 LDPE/CA-MMT 样品的  $X(t)-t$  关系曲线  
Fig. 3 The  $X(t)-t$  curves of LDPE, LDPE/MMT, LDPE/CA and LDPE/CA-MMT at different crystallization temperatures

由方程式(3)可知,将  $\ln[-\ln(1-X(t))]$  对  $\ln t$  作图,线性化处理后,其斜率即为 Avrami 指数  $n$ ,所得截距  $\ln Z_i$  即为等温结晶速率常数  $K$  (如图 4 所示).

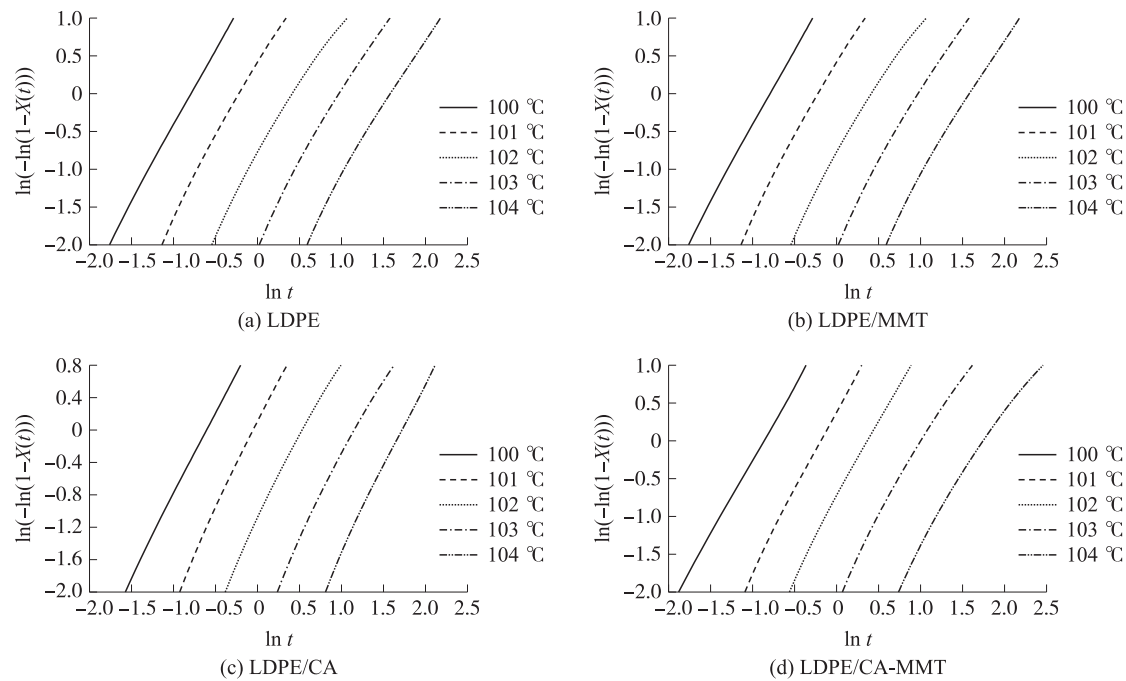


图 4 LDPE,LDPE/MMT,LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的  $\ln[-\ln(1-X(t))]-\ln t$  曲线

Fig. 4 The  $\ln[-\ln(1-X(t))]-\ln t$  curves of LDPE,LDPE/MMT,LDPE/CA and LDPE/CA-MMT at different crystallization temperatures

上图中各样品在结晶温度为 101 °C,102 °C 和 103 °C 时线性关系最好,因此取上述 3 个温度作为研究对象. 由图 4 所得的纯 LDPE,LDPE/MMT,LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的 Avrami 指数  $n$  和等温结晶速率常数  $K$  列于表 2 中.

表 2 LDPE,LDPE/MMT,LDPE/CA 和 LDPE/CA-MMT 的等温结晶动力学参数

Table 2 Isothermal crystallization kinetics parameters of LDPE,LDPE/MMT,LDPE/CA and LDPE/CA-MMT

温度	参数	LDPE	LDPE/MMT	LDPE/CA	LDPE/CA-MMT
101 °C	$n$	2.48	2.42	2.66	2.61
	$K(\text{min})^n$	1.540 2	1.309 5	0.841 1	1.440 1
	$t_{1/2}(\text{min})$	0.65	0.66	0.80	0.72
102 °C	$n$	2.45	2.23	2.49	2.43
	$K(\text{min})^n$	0.359 2	0.271 0	0.191 5	0.347 3
	$t_{1/2}(\text{min})$	1.14	1.24	1.37	1.18
103 °C	$n$	2.43	2.39	2.32	2.25
	$K(\text{min})^n$	0.079 3	0.069 9	0.046 9	0.077 0
	$t_{1/2}(\text{min})$	2.04	2.15	2.61	2.22

从表 2 中可以看出,在各温度条件下,LDPE 的 Avrami 指数  $n$  在 2~3 之间. 众所周知,纯 LDPE 不可能产生异相成核作用,因此表明,在 LDPE 的结晶过程中同时存在一维生长和二维生长过程. 对比各个温度下的  $n$  值可以看出,高温条件下的  $n$  值要小于低温条件下,因此可以认为,随着温度的上升,LDPE 一维生长部分增加而二维生长部分降低. 同时,对比 LDPE/MMT 与 LDPE 在各温度条件下的  $n$  值可以看出,在不同温度条件下 LDPE/MMT 的 Avrami 指数  $n$  均小于 LDPE,这可以归因于 LDPE/MMT 的异相成核部分. 而对比 LDPE/CA-MMT 与 LDPE/CA 样品可以看出,其  $n$  值也有类似的现象出现(即 LDPE/CA-MMT 各温度下的  $n$  值均小于 LDPE/CA 样品),因此可以认为,LDPE/CA-MMT 中的 MMT 同样具有异相成核作用. 同时,对比 LDPE/MMT 与 LDPE 在各温度条件下的  $K$  值可以看出,在不同温度条件下 LDPE/MMT 的  $K$  值均小于 LDPE,说明 LDPE/MMT 样品中 LDPE 分子链的结晶排序能力弱于 LDPE,因此可以认为 LDPE/MMT 样品中的 MMT 片层结构对 LDPE 的分子链运动具有一定的阻隔作用,从而降低了 LDPE 的结晶排序速

率,即 MMT 的存在对 LDPE 的结晶生长具有阻碍作用. 由表 2 中还可以看出,相比较于其他样品,LDPE/CA 的  $K$  值更低. 这是由于 CA 的增塑作用虽然可以促进 LDPE 结晶生长,但不利于其在高温下的成核作用,且 LDPE/CA 体系中又没有 MMT 实现诱导成核,而在实验设定的温度下,其结晶速率是由成核速率所控制,从而造成了 LDPE/CA 具有更低的  $K$  值和更大的  $t_{1/2}$  时间和更长的结晶过程.

### 3 结论

在 LDPE/CA-MMT 复合材料中,MMT 可以对 LDPE 的结晶起异相成核作用实现 LDPE 的异相成核,而 CA 则可以起增塑作用促进 LDPE 分子链段的有序排列,此外 MMT 的存在也会在一定程度上对 LDPE 分子链段的结晶排序起阻隔作用,从而阻碍 LDPE 分子链段的有序排列,降低 LDPE 的结晶生长速率. 上述作用的综合影响导致了 LDPE/CA-MMT 复合材料熔点的下降和结晶度的上升.

### [参考文献]

- [1] PANDIYARAJ K N, DESHMUKH R R, RUZYBAYEV I, et al. Influence of non-thermal plasma forming gases on improvement of surface properties of low density polyethylene(LDPE)[J]. *Applied surface science*, 2014, 307: 109–119.
- [2] 于先锋, 张红兵. 线性低密度聚乙烯的应用及其发展趋势[J]. *齐鲁石油化工*, 2004, 32(3): 203–207.
- [3] PRASAD N, AGARWAL V K, SINHA S. Physico-mechanical properties of coir fiber/LDPE composites: effect of chemical treatment and compatibilizer[J]. *Korean journal of chemical engineering*, 2015, 32(12): 2534–2541.
- [4] THOMÉ I P S, DAGOSTIN V S, PILETTI R, et al. Bactericidal low density polyethylene (LDPE) urinary catheters: microbiological characterization and effectiveness[J]. *Materials science & engineering: C (materials for biological applications)*, 2012, 32(2): 263–268.
- [5] AMIRI S. Preparation and characterization of nanoclay-based (Na-MMT and bentonite) polyacrylamide hydrogels as water shut-off agent for enhanced oil recovery[J]. *Silicon*, 2018, 22: 1–11.
- [6] 李世杰, 王文志, 刘跃军, 等. MMT/超支化 PA6 纳米复合材料的制备及性能[J]. *塑料工业*, 2019, 47(1): 84–88.
- [7] SUN B, MING Z, ZHOU N, et al. Study on montmorillonite-chlorhexidine acetate-terbinafine hydrochloride intercalation composites as drug release systems[J]. *RSC advances*, 2018, 8(38): 21369–21377.
- [8] LIU C, WEI Y F, QIU H T, et al. Study on the rheological behaviors of UHMWPE/CA-MMT nanocomposite[J]. *Polymer composites*, 2015, 36(1): 47–50.
- [9] LIU C, QIU H T, LIU C J, et al. Study on crystal process and isothermal crystallization kinetics of UHMWPE/CA-MMT composites[J]. *Polymer composites*, 2012, 33(11): 1987–1992.
- [10] ZHENG Y, SUN J, YE H, et al. Crystallization behaviors and mechanical properties of carbon nanotube encapsulated copper nanowires[J]. *Computational materials science*, 2018, 143: 350–359.
- [11] DUAN L, ZHOU Y, DENG H, et al. The influence of blend composition and filler on the microstructure, crystallization, and mechanical behavior of polymer blends with multilayered structures[J]. *Nanocomposites*, 2019, DOI: 10.1080/20550324.2018.1557432.
- [12] PENG C, YU K, WANG Y, et al. The effect of composite nucleating agent on the crystallization behavior of branched poly (Lactic Acid)[J]. *Journal of polymers & the environment*, 2018, 26(9): 1–13.
- [13] SHARMA R, MAITI S. N. Effects of SEBS-g-MA copolymer on non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene[J]. *Journal of materials science*, 2015, 50(1): 447–456.
- [14] WANG J, BAI J, ZHANG Y, et al. Shear-induced enhancements of crystallization kinetics and morphological transformation for long chain branched polylactides with different branching degrees[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 26560.
- [15] CHANG, MING K. Mechanical properties and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015, 27: 96–101.
- [16] LIU T X, CHEN D, PHANG I Y, et al. Studies on crystal transition of polyamide 11 nanocomposites by variable-temperature X-ray diffraction[J]. *Chinese journal of polymer science*, 2014, 32(1): 115–122.
- [17] PATWA R, SINGH M, KUMAR A, et al. Kinetic modelling of thermal degradation and non-isothermal crystallization of silk nano-discs reinforced poly(lactic acid) bionanocomposites[J]. *Polymer bulletin*, 2018, 76(3): 1349–1382.
- [18] SUN Q, WANG Y, LI L, et al. Mechanism for enhanced degradation of clofibric acid in aqueous by catalytic ozonation over

- MnOx/SBA-15[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 286: 276–284.
- [19] ZOU G, XIN Q, ZHAO C, et al. Self-nucleation efficiency of PDLA in PLAs; crystallization behavior and morphology [J]. Polymer science, 2018, 60(2): 206–214.
- [20] KANG X U, WEI D, JUN X, et al. Development and application of biological technologies in fish genetic breeding[J]. Science China life sciences, 2015, 58(2): 187–201.
- [21] XIE P, WANG J, LI J, et al. Miktoarm star-shaped poly(lactic acid) copolymer; synthesis and stereocomplex crystallization behavior[J]. Journal of polymer science part A: polymer chemistry, 2019, 57(7): 814–826.
- [22] 徐卫兵, 戈明亮, 何平笙. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 2011, 10(5): 584–587.
- [23] HWANG J, HUANG S M, LIU H J, et al. Crystallization kinetics of poly(L-lactic acid)/montmorillonite nanocomposites under isothermal crystallization condition[J]. Journal of applied polymer science, 2012, 12(3): 2216–2226.
- [24] Zhao Y, Mo H, Jiang X, et al. Thermal stability and thermal oxidation kinetics of PU/CA-MMT composites[J]. Journal of applied polymer science, 2018, DOI:10.1002/app.47002.
- [25] XIANG S, ZHOU D D, FENG L D, et al. Influence of chain architectures on crystallization behaviors of PLLA block in PEG/PLLA block copolymers[J]. Chinese journal of polymer science, 2019, 37(3): 258–267.
- [26] LIU B, HU G, ZHANG J, et al. Non-isothermal crystallization, yellowing resistance and mechanical properties of heat-resistant nylon 10T/66/titania dioxide/glass fibre composites[J]. RSC advances, 2019, 9(13): 7057–7064.

[责任编辑:顾晓天]