

文章编号:2095—0411(2015)04-0013-07

## 聚乳酸/含镍层状双氢氧化物纳米 复合材料的热性能研究

单雪影<sup>1</sup>, 胡 源<sup>2</sup>, 陈海群<sup>1</sup>

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230027)

**摘要:**通过一步共沉淀法合成三种含镍层状双氢氧化物(NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs),研究这些 LDHs 化合物的结构、形貌和性能,并用于制备 PLA/LDHs 纳米复合材料及比较研究复合材料的热性能。TGA 结果表明 PLA/LDHs 复合材料具有较高的残留炭量,DSC 结果显示复合材料的玻璃化转变温度没有发生明显变化。SEM 显示 PLA/NiFe LDH 复合材料的炭层最致密,且 LRS 结果说明其有序化碳的含量最高。TEM 图像显示 LDHs 在 PLA 基体中均具有良好的分散并且呈现插层和剥离状态。由于三价金属离子的影响,NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs 能够不同程度地提高材料残留炭层的质量。

**关键词:**聚乳酸;双氢氧化物;纳米复合材料;热性能

**中图分类号:**O 631; O 632. 13

**文献标志码:**A

**doi:**10. 3969/j. issn. 2095—0411. 2015. 04. 003

## Study on Thermal Property of Poly(lactic acid)/ Nickel-Containing LDHs Nanocomposites

SHAN Xueying<sup>1</sup>, HU Yuan<sup>2</sup>, CHEN Haiqun<sup>1</sup>

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**Abstract:** Three different nickel-containing layered double hydroxides (NiFe, NiAl and NiCr LDHs) were synthesized by one-step co-precipitation method. The structure, morphology and property of these LDHs were investigated. They were used to prepare PLA/LDHs nanocomposites. The thermal property of PLA/LDHs composites was researched and compared. TGA results showed that PLA/LDHs composites had higher char residue. DSC suggested that the glass transition temperature of composites had no obvious change. SEM presented that the PLA/NiFe composite char residue was densest, and the largest ratio of the ordered carbon was presented in LRS. TEM images of PLA composites illustrated that all the LDHs had a good dispersion in PLA matrix, and exhibited intercalation or exfoliation. Owing to trivalent cations effect, NiFe, NiAl and NiCr LDHs played different roles in improving the char residue quality of PLA composites.

**Key words:** poly(lactic acid); layered double hydroxides; nanocomposites; thermal property

近年来,可生物降解聚合物因其对环境的影响 较小而得到广泛的应用。在这类聚合物中,PLA

收稿日期:2014-11-27。

基金项目:常州大学科技项目(ZMF14020079)。

作者简介:单雪影(1986—),女,安徽宿州人,博士,讲师,主要从事火灾安全研究。

的原材料乳酸能从可再生资源,如玉米或甜菜中发酵生产,因而得到越来越多的关注。若处理得当,它能分解为天然、完全无害的产物。此外,它具有优良的性能<sup>[1]</sup>。PLA 具有广泛的商业用途,如农业覆盖薄膜、医学领域、纺织产业和包装产品<sup>[2]</sup>。然而,由于其内在的化学组成和分子结构,PLA 的热稳定性较差,这限制了其在许多领域的应用和发展<sup>[3]</sup>。因此,PLA 热稳定性的提高是一个重要的研究课题。

水滑石类材料又称层状双氢氧化物(LDHs),是一类重要的层状材料。LDHs 的理想结构式为  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]_{\text{intra}}[A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]_{\text{inter}}$ ,  $M^{II}$  是二价阳离子,  $M^{III}$  是三价阳离子,  $A^{m-}$  是带负电荷  $m$  的有机或无机阴离子。LDHs 具有独特的层状结构,在聚合物中可以实现纳米级的均匀分散,其片层阻隔作用能够阻碍材料的传热传质过程;过渡金属化合物良好的催化成炭性能,能够促进聚合物的成炭,提高聚合物的热稳定性。在本工作中,通过一步共沉淀法合成了十二烷基苯磺酸钠(SDS)改性的 NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs,此方法制备简单且合成的 LDHs 产量高。作为过渡金属元素化合物,这些 LDHs 具有良好的催化成炭性能。所有的 LDHs 都含有二价镍离子,目的是比较 LDHs 中三价金属离子对其性能的影响。十二烷基苯磺酸离子的体积比较大,可以用于 LDHs 的层间改性,扩大其层间距。XRD、IR 和 SEM 用于表征 LDHs 的结构和性能。将制备的 3 种 LDHs 分别与 PLA 进行熔融插层复合,制备 PLA/LDHs 复合材料,研究复合材料的热性能、燃烧后的残留炭层及 LDHs 在 PLA 基体中的分散情况。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

实验原料:PLA(2002D,粘均分子量 40 万,玻璃化转变温度 63℃,熔点 180℃,特性粘数 5dL/g,由 UNIC 聚合物技术有限公司(苏州)提供。NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>、CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、SDS 和 NaOH 均购自上海国药集团化学试剂有限公司。实验设备:超声波清洗机(KH3200DE)购于中国昆山合创有限公司。双转子密炼机购于中国常州科学和技术有限公司。半自动成型机(YX-25D)购自上海西玛伟力橡塑机械公司。马弗炉(SX2-4-10)购于中国上海合德实验设备厂。

### 1.2 材料的结构表征和性能测试

等离子体耦合原子发射光谱(ICP, Atomscan Advantage, Thermo Jarrell Ash Corp., USA)和 X 射线光电能谱仪(XPS, Thermo-VG ScientificCo)用来测试 LDHs 的元素重量百分比。X 射线衍射仪(日本 Rigaku D/Max-Ra),配备石墨单色 Cu-Kα 衍射线( $\lambda = 0.154\ 18\text{nm}$ , 40kV/200mA),扫描速率 0.01°。傅里叶红外光谱(FTIR, Nicolet 6700 FT-IR),测试前样品粉末与 KBr 粉末混合,冷压成适合测试的样片。扫描电子显微镜(SEM, Czech 共和国)用来研究 LDHs 和残留炭渣的微观形貌。透射电子显微镜(TEM, 200KV, JEM-2010, Japan)用来研究 LDHs 在 PLA 基体中的分散情况。热重分析(TGA, 美国 TA 公司 Q5000IR 热重分析仪器);表征材料的热降解性能, N<sub>2</sub> 气氛, 线性升温速率 10℃/min。差示扫描量热(DSC, NETZSCH DSC 仪器, 204 F1phoenix); N<sub>2</sub> 气氛, 加热速率 10℃/min, 二次扫描。两次扫描的温度范围均为 20~190℃。第一次扫描结束后先将温度降低到 20℃, 此次扫描是为了清除样品的热历史。玻璃化转变温度( $t_g$ ), 冷结晶温度( $t_c$ )和熔融温度( $t_m$ )的数值由第二次扫描所得。激光拉曼光谱(LRS, SPEX-1403, 美国); 室温, 采用 514nm 的氩离子激光线, 扫描范围 900~2 000cm<sup>-1</sup>。

### 1.3 合成含镍 LDHs

采用一步共沉淀法合成 SDS 插层改性的 LDHs, 步骤参照 Manzi-Nshuti 等的报道<sup>[4]</sup>。合成反应在 N<sub>2</sub> 气氛中进行, 以排除二氧化碳的干扰。把 M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> 金属离子的盐溶液(M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> 的物质的量之比为 2, M<sup>II</sup>=Ni<sup>2+</sup>, M<sup>III</sup>=Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) 加入到基液中。典型实验步骤如下: 通氮气的条件下, 将三口烧瓶中的蒸馏水煮沸 30min, 然后冷却至室温。在水中加入 SDS, 搅拌直到完全溶解。金属的混合盐溶液和 1mol/L 的 NaOH 溶液同时缓慢加入到正在搅拌的 SDS 溶液中, 控制 LDHs 制备所需要的 pH。对于 NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs, 相应的 pH 分别为 10、9、8。产生的悬浊液在 70℃ 老化 24h。过滤、水洗产品并于 65℃ 真空烘箱中干燥。这些 LDHs 化合物具有类似的组成和结构, 以 NiAl LDH 为例, 元素分析结果为: 29.2% Ni, 7.4% Al, 2.8% S, 19.0% C, 5.0% H, 由此计算出分子组成为: Ni<sub>1.81</sub> Al(OH)<sub>5.62</sub> (C<sub>18</sub> H<sub>29</sub> SO<sub>3</sub>)<sub>0.32</sub> · 1.73H<sub>2</sub>O<sup>[5]</sup>。除了未使用 SDS 外, 未改性 LDHs 的

制备方法与改性 LDHs 类似。

1.4 制备 PLA/LDHs 复合材料

样品编号及配比见表 1。所需的原料在使用前于 60℃ 的鼓风干燥箱中干燥 12h 除去水分,以免影响材料性能。称取一定质量配比的 PLA 和 LDHs,用双转子密炼机在 175℃、40r/min 转速的条件下密炼 10min,使原料混合均匀。

表 1 PLA/LDHs 复合材料的配比

Table 1 Formations of PLA/LDHs composites %

Samples	PLA	NiFe	NiAl	NiCr
PLA1	100	0	—	—
PLA2	97	3	—	—
PLA3	95	5	—	—
PLA4	90	10	—	—
PLA5	90	—	10	—
PLA6	90	—	—	10

2 结果与讨论

2.1 LDHs 的表征

未经改性的 LDH 材料具有较高的结晶度,

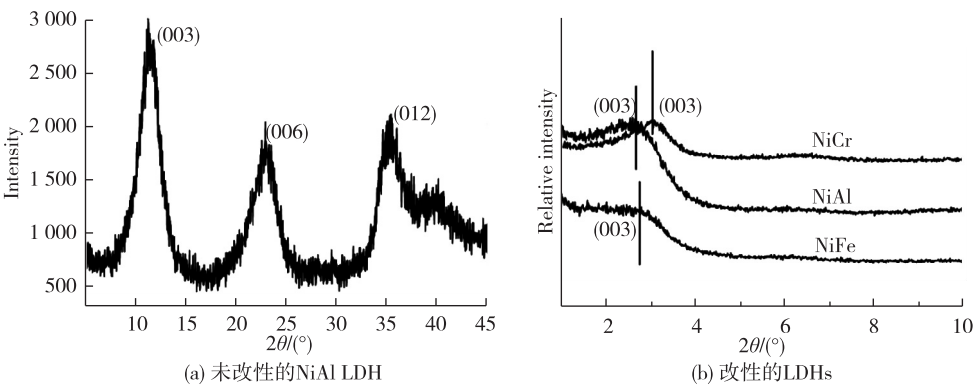


图 1 XRD 图像  
Fig.1 XRD pattern

未改性的 NiAl LDH 的 IR 图谱如图 2 (a) 所示,1 367cm<sup>-1</sup>对应于 LDH 层间的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子。改性后的 NiAl LDH 的 IR 图谱能够证明十二烷基苯磺酸根离子的存在,如图 2(b)所示。特征峰的归属如下:中心位置在 3 512cm<sup>-1</sup>的强吸收峰为层面氢氧化物和层间水分子的一OH 峰,此吸收峰的宽化是由于氢键的存在<sup>[7]</sup>。位于 2 962 cm<sup>-1</sup>和 2 926 cm<sup>-1</sup>的吸收峰分别归属为—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—伸缩振动峰,1 640 cm<sup>-1</sup>的吸收峰为 C=C 的伸缩振动

(003 晶面)对应的基峰在 XRD 图像中位于一个较大的 2θ 值<sup>[6]</sup>。未改性的 NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs 具有相似的结构,以未改性的 NiAl LDH 为例,除了未使用 SDS 外,其制备方法与改性的 LDHs 类似,XRD 图谱如图 1 (a) 所示。(003) 晶面对应的 2θ 值大约在 11°,相应的层间距为 0.8nm,此层间距较小,聚合物难以插层;衍射峰较为尖锐,说明未改性的 NiAl LDH 的结晶度较高。然而,改性后的 LDHs 结晶度较低,如图 1 (b) 所示。(003 晶面)对应的衍射峰在一个较低的 2θ 值,根据布拉格方程 2d sinθ = nλ,说明 SDS 加入后形成插层结构,使 LDHs 的层间距扩大。改性后的 NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs 的结构类似,XRD 结果表明,NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs 材料的晶面间距分别为 3.25nm、3.45nm 和 2.91nm,改性后的 LDHs 层间距扩大,允许聚合物分子链对其插层。XRD 图谱上没有发现其他的结晶相,说明共沉淀法制备的 LDHs 的纯度较高。

峰,位于1 178cm<sup>-1</sup>的吸收峰归属为 S=O,IR 图谱同样也显示出苯基的特征吸收峰<sup>[8]</sup>。以上分析可以说明成功制备了 SDS 改性的 NiAl LDH,其它 LDHs 与 NiAl LDH 类似。

未经改性的 LDH 材料形貌规整,呈现出类似六边形的纳米片<sup>[9]</sup>。图 3 为 SDS 插层改性后 LDHs 的 SEM 图像,可以看出 LDHs 仍为层状结构,然而,由于改性后 LDHs 的结晶度较低,其形貌的规整性下降。

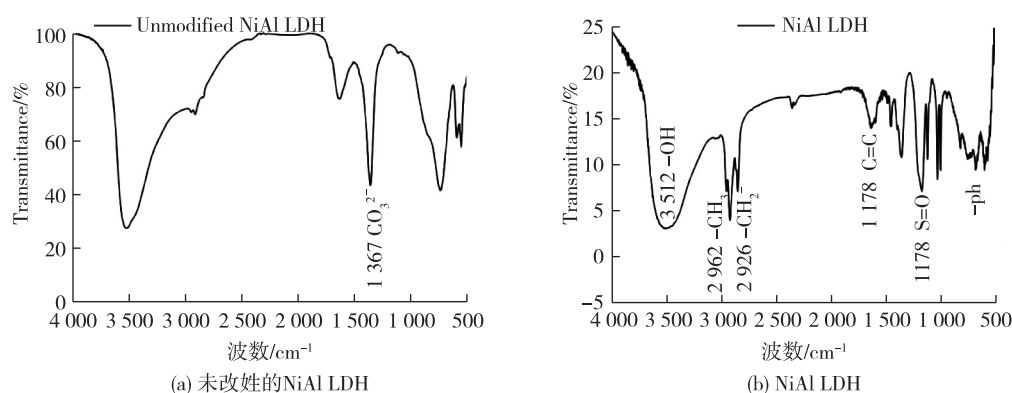


图 2 IR 图谱

Fig.2 IR spectrum

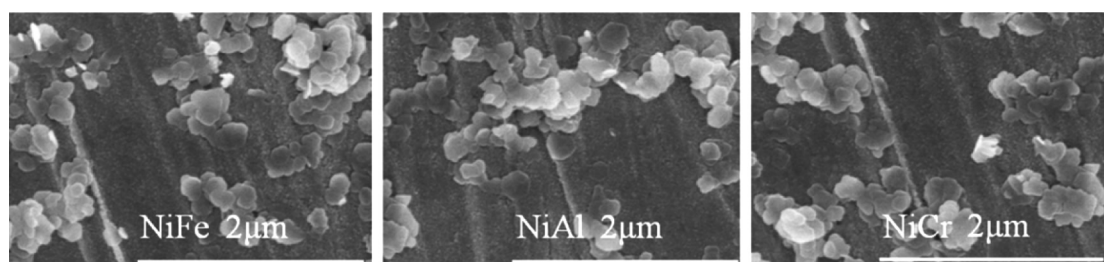


图 3 SDS 改性后 LDHs 的 SEM 图谱

Fig.3 SEM images of SDS modified LDHs

## 2.2 PLA/LDHs 复合材料的热性能分析

PLA 的降解主要归因于微量水的失去、链段的解聚、热氧化反应、在加工过程中的主链断裂、形成分子内转酯单体和低聚物。纯 PLA 的降解始于  $348^{\circ}\text{C}$ , 降解曲线在  $300\sim 400^{\circ}\text{C}$  区域只呈现一个阶梯, DTG 曲线在  $388^{\circ}\text{C}$  最强峰位置对应于最大降解速率, 纯的 PLA 在  $700^{\circ}\text{C}$  几乎没有残留量。PLA 复合材料的 TGA 曲线如图 4 所示,  $t_{-2\%}$ 、 $t_{\max}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  的残炭量见表 2。当 PLA 复合材料在  $175^{\circ}\text{C}$  密炼 10min, 没有明显的成分降解。PLA/LDHs 体系的降解温度始于  $300^{\circ}\text{C}$ , 低于纯 PLA 的降解温度, 这

是由于 LDHs 的降解发生在低温区域, 能够加快 PLA 复合材料的降解。复合材料的主要质量损失出现在  $280\sim 370^{\circ}\text{C}$  区域,  $370^{\circ}\text{C}$  以上质量损失几乎没变。加入 LDHs 后, PLA 复合材料的残留炭量与纯 PLA 相比有所提高, 并且随着 NiFe LDH 添加量的增加而提高, 如 PLA1、PLA2、PLA3 和 PLA4 的 TGA 结果所示。与 PLA4 相比, PLA5 的  $t_{-2\%}$  和  $t_{\max}$  的  $\Delta t$  比较小, 样品 PLA6 的  $t_{-2\%}$  和  $t_{\max}$  的  $\Delta t$  最小; PLA4 和 PLA6 炭渣残留量类似, PLA5 是最小的。  $300\sim 700^{\circ}\text{C}$  区域放大的 TGA 曲线也显示在图 4 中。

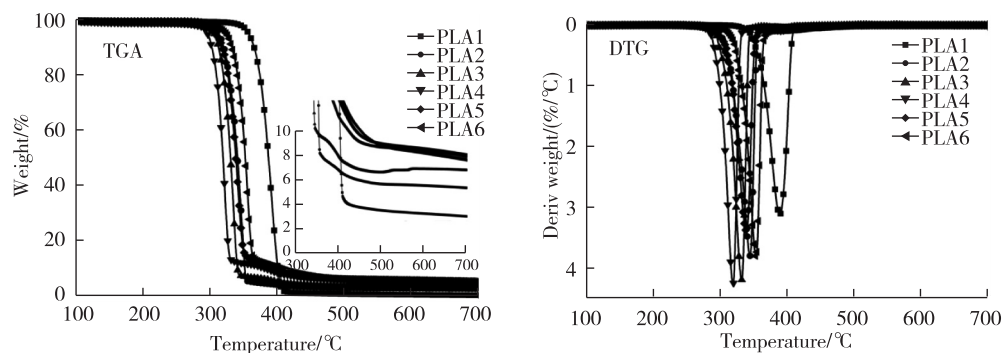


图 4 PLA 复合材料的 TGA 曲线

Fig.4 TGA curves of PLA composites



表 2 PLA 复合材料的 TGA 结果  
Table 2 TGA summary results for PLA composites

Samples	$t_{-2\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 700 $^{\circ}\text{C}/\%$
	( $\Delta t$ ) <sup>a</sup>	( $\Delta t$ )	
PLA1	348	388	0
PLA2	306(-42)	345(-43)	2.8
PLA3	299(-49)	333(-55)	4.2
PLA4	286(-62)	319(-69)	5.4
PLA5	293(-55)	338(-50)	5.1
PLA6	309(-39)	353(-35)	5.5

说明:<sup>a</sup>  $\Delta t$  为 PLA 复合材料和纯样之间  $t_{-2\%}$  和  $t_{\text{max}}$  的温度差。

图 5 显示 PLA/LDHs 复合材料二次加热循环的 DSC 曲线。玻璃化转变温度 ( $t_g$ )、结晶温度 ( $t_c$ ) 和熔融温度 ( $t_m$ ) 列于表 3 中。纯 PLA 的  $t_g$  值为 63  $^{\circ}\text{C}$ , 当 NiFe LDH 在 PLA 中的添加量增加时,  $t_c$ 、 $t_{m1}$  和  $t_{m2}$  降低, 然而,  $t_g$  数值没有明显改变, 说明 PLA 基体和添加剂之间是不能相容, 它们之间具有分界面<sup>[10]</sup>。纯 PLA 没有出现明显的  $t_c$ ,  $t_c$  值随着 NiFe LDH 添加量的增加而变小。相较于 NiFe LDH, NiCr 和 NiAl LDHs 对  $t_c$  值的影响有所不同。材料  $t_c$  值的改变可以反映出此材料结晶的难易。  $t_c$  值增大对应于难以结晶。因此, LDHs 添加剂改变了 PLA 基体结晶或者重结晶的能力。 PLA5 和 PLA6 的  $t_g$ 、 $t_c$  和  $t_{m1}$  数值大于 PLA4,  $t_{m2}$  保持。 LDHs 的加入不能克服 PLA 的缓慢结晶, 这是由于 PLA 有较高含量的 D-异构体<sup>[11]</sup>。 2 个不同的晶体结构导致双熔融峰的出现, 低温度下的熔融峰是由原始结晶体的恒温熔融形成的, 高温度的熔融峰归因于重结晶晶体的恒温熔融<sup>[12]</sup>。

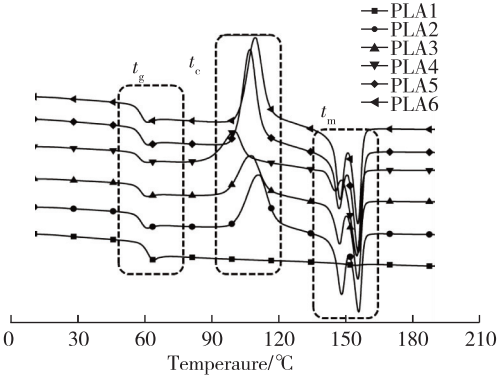


图 5 PLA 复合材料的 DSC 曲线

Fig.5 DSC thermograms of PLA composites

表 3 PLA 复合材料的 DSC 结果  
Table 3 DSC summary results for PLA composites  $^{\circ}\text{C}$

Samples	$t_g$	$t_c$	$t_{m1}$	$t_{m2}$
PLA1	63	—	—	—
PLA2	60	110	148	156
PLA3	60	107	147	155
PLA4	60	99	145	155
PLA5	61	107	147	155
PLA6	61	109	147	155

2.3 LDHs 在 PLA 基体中的分散及作用机理讨论

TEM 图像可以直观的表征 LDHs 在 PLA 基体中的分散情况。图 6 显示 PLA4、PLA5 和 PLA6 的 TEM 图片。 PLA 基体中的 LDHs 添加量为 10% 时, 所有的图像均显示 LDHs 的分散良好, 且大多数片层处于无序状态, 只有少量的片层发生团聚, 说明 LDHs 被 PLA 成功插层或呈现剥离态, PLA/LDHs 体系为纳米复合材料。

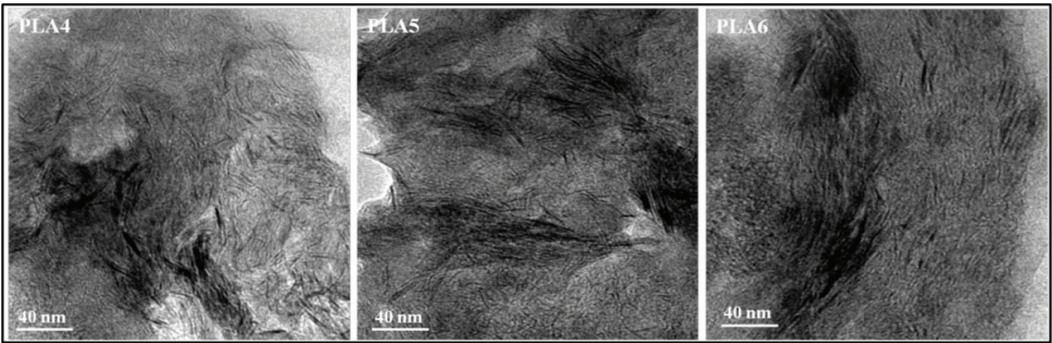


图 6 PLA 复合材料的 TEM 图像

Fig.6 TEM images of PLA composites

当 PLA/LDHs 复合材料熔融混合时, LDHs 呈现被插层或者剥离状态, 在 PLA 基体中具有良好的

分散, 因此 PLA 分子链的运动受到阻碍。 LDHs 的作用机理是基于被插层或者剥离的片层作为一种物

理性屏障,能够减慢气体和凝聚相之间的传热和传质过程,进而保护下层的基体,减缓热分解过程。另外,作为过渡金属化合物,LDHs 可以捕获自由基,切断链分解反应<sup>[13]</sup>。PLA 降解生成小分子化合物,在金属氧化物的催化作用下,降解产物间能够发生酯化反应,促进炭层的形成。

## 2.4 PLA/LDHs 复合材料的炭渣分析

图 7 显示 PLA/LDHs 复合材料的残留炭渣形貌,样品通过在 650℃ 马弗炉中处理得到。纯的 PLA 没有炭渣残留。可以观察到 PLA/NiFe LDH

复合材料的炭层与 PLA5、PLA6 相比更为致密,如 PLA2、PLA3 和 PLA4 的 SEM 图像所示。这种致密的炭层结构可以作为一个更好的物理屏障,阻碍易燃气体的蔓延和传热过程,进而保护下层的基体<sup>[14]</sup>。PLA 中的 NiFe LDH 含量越高,炭层的致密性越好。PLA5 和 PLA6 的炭层有许多小孔,这种结构有利于气体的扩散和传热,使得样品容易燃烧。除含碳材料外,炭层中还包含许多颗粒状物质,这是由于当样品在 650℃ 马弗炉中处理时,LDHs 变为金属氧化物,此炭层结构的强度较高,能够有效地保护下层基体。

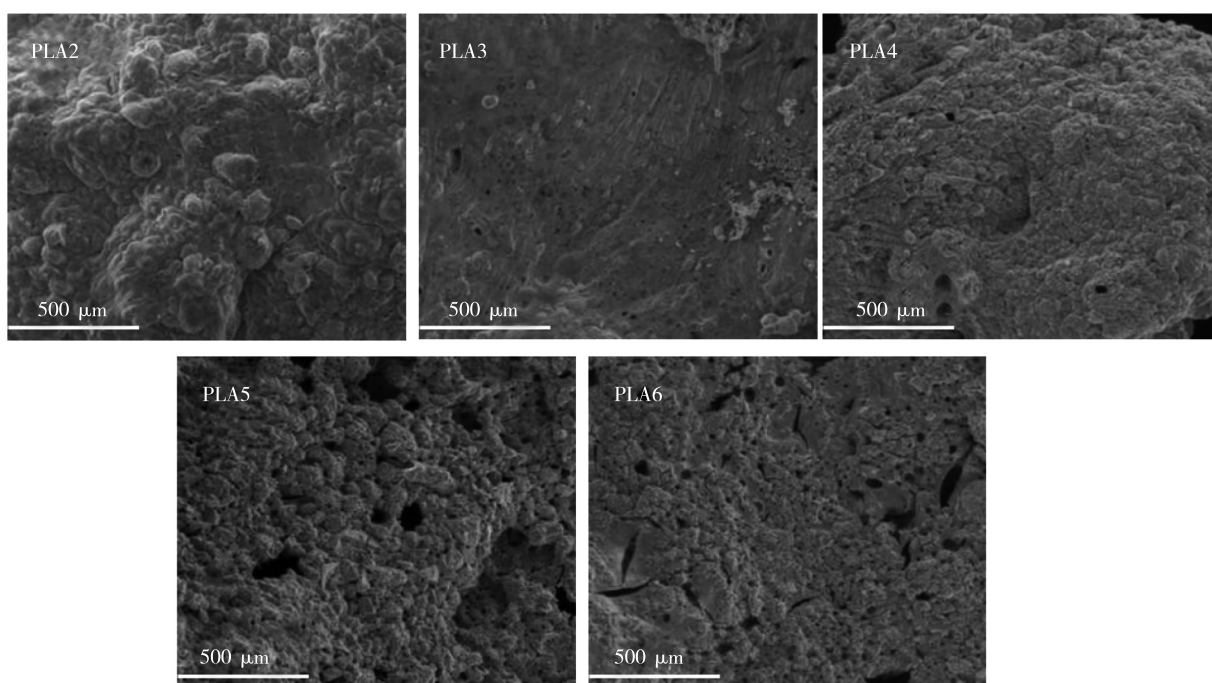


图 7 炭渣的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of char residue

拉曼光谱用来分析含碳材料,图 8 显示代表性 PLA 复合材料的拉曼图谱,所有图谱均由 2 个宽而高度重叠的峰组成,通过高斯方法获得峰面积,此方

法适用于求多峰的峰面积,通过分峰处理所获得的单峰也显示在图 8 中。在约 1 600 $\text{cm}^{-1}$ 处 (Peak1) 的峰为有序碳中 C=C 伸缩振动峰,在约 1 381 $\text{cm}^{-1}$

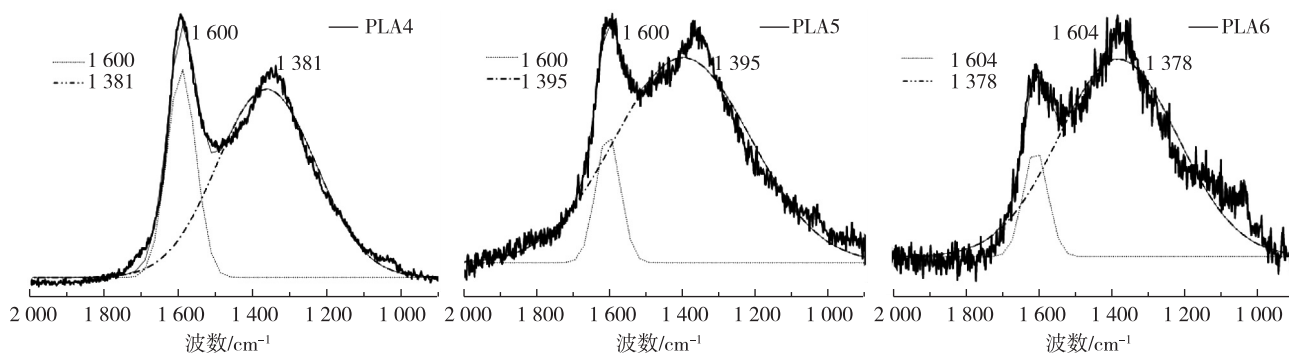


图 8 炭渣的 LRS 图谱

Fig.8 LRS images of char residue

(Peak2) 处的峰归属于无定形碳<sup>[15]</sup>。PLA4、PLA5 和 PLA6 的 Peak2 和 Peak1 面积比分别为 4.52、15.79 和 8.92。有序碳可以提高残留炭渣的热稳定性,因此 PLA4 (PLA/NiFe LDH 复合材料) 在增加有序化碳方面有最好的效果。

### 3 结 论

通过一步共沉淀法合成 SDS 改性的 3 种含镍 LDHs,并用于制备 PLA/LDHs 纳米复合材料及比较研究复合材料的热性能。TGA 结果表明 PLA/LDHs 复合材料具有较高的残留炭量,DSC 结果显示复合材料的玻璃化转变温度没有发生明显变化。SEM 显示 PLA/NiFe LDH 复合材料的炭层最致密,且 LRS 结果说明其有序化碳的含量最高。TEM 图像显示 LDHs 在 PLA 基体中均具有良好的分散并且呈现插层和剥离状态。由于三价金属离子的影响,NiFe、NiAl 和 NiCr LDHs 能够不同程度地提高材料残留炭层的质量。

#### 参考文献:

- [1] RETI C, CASETTA M, DUQUESNE S, et al. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19:628-635.
- [2] MOHAPATRA A K, MOHANTY S, NAYAK S K. Poly(lactic acid) and layered silicate nanocomposites prepared by melt mixing: Thermomechanical and morphological properties [J]. *Polymer Composites*, 2012, 33:2095-2104.
- [3] WEI L L, WANG D Y, CHEN H B, et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease of ignition of poly(lactic acid) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96:1557-1561.
- [4] MANZI-NSHUTI C, WANG D Y, HOSSENLOPP J M. Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 3091-3102.
- [5] DUSSAULT L, DUPIN J C, DUMITRIU E, et al. Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of Ni-

CuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 434:93-99.

- [6] ZHAO X F, XU S L, WANG L Y et al. Exchange-biased NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NiO nanocomposites derived from NiFe-layered double hydroxides as a single precursor [J]. *Nano Research*, 2010, 3: 200-210.
- [7] WU G Q, WANG L Y, YANG L, et al. Factors affecting the interlayer arrangement of transition metal-ethylenediaminetetraacetate complexes intercalated in Mg/Al layered double hydroxides [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 1(6): 799-808.
- [8] REY S, MERIDA-ROBLES J, HAN K S, et al. Acrylate intercalation and in situ polymerization in iron substituted nickel hydroxides [J]. *Polymer International*, 1999, 48: 277-282.
- [9] YANG J F, ZHOU Z T. Preparation and electrochemical performance of Ni-Al LDH doped with Co and La [J]. *Chemistry Letters*, 2009, 38:138-139.
- [10] AFRIFAH K A, MATUANA L M. Impact modification of polylactide with a biodegradable ethylene/acrylate copolymer [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295: 802-811.
- [11] SOBKOWICZ M J, FEAVER J L, DORGAN J R. Clean and green bioplastic composites: Comparison of calcium sulfate and carbon nanospheres in polylactide composites [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2008, 36:706-713.
- [12] REN Z J, DONG L S, YANG Y M. Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101:1583-1590.
- [13] NIE S B, HU Y, SONG L, et al. Study on a novel and efficient flame retardant synergist-nanoporous nickel phosphates VSB-1 with intumescent flame retardants in polypropylene [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19:489-495.
- [14] RIVA A, CAMINO G, FOMPERIE L, et al. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 82:341-346.
- [15] LEBRAS M, BOURBIGOT S, LETALLEC Y, et al. Synergy in intumescence - Application to beta-cyclodextrin carbonisation agent intumescent additives for fire retardant polyethylene formulations [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56: 11-21.

(责任编辑:李艳)