

POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混材料界面状态及机械性能的影响

陈鑫亮¹, 高尚¹, 樊炳宇¹, 刘瑾^{1, 2}, 王平^{1, 2}

(1. 安徽建筑大学 材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601;

2. 安徽省先进建筑材料国际联合研究中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 聚乳酸(PLA)与聚丙烯(PP)的相容性较差, 界面相互作用较弱, 导致 PLA/PP 共混材料的力学性能较差。本文通过引入界面增容剂马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)以改善 PLA/PP 共混材料的相容性。并使用转矩流变仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、旋转流变仪及电子万能试验机等研究了 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混材料界面状态及力学性能的影响。研究表明 POE-*g*-MAH 改善了 PLA 与 PP 的相容性, 在 PLA 和 PP 相界面处形成了微交联结构, 增强了 PLA 与 PP 的界面相互作用, 提高了材料力学性能。特别是在 POE-*g*-MAH 添加量为 4 wt% 时, PLA/POE-*g*-MAH/PP 共混物的断裂伸长率达到 39.3%, 相较于 PLA/PP 共混物提高了 10 倍。

关键词: 聚乳酸; 聚丙烯; 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物; 熔融共混

中图分类号: X0631.1+1

文献标识码: A

文章编号: 2095-8382(2022)04-072-07

Effect of POE-*g*-MAH on the Interfacial State and Mechanical Properties of PLA/PP Blends

CHEN Xinliang¹, GAO Shang¹, FAN Bingyu¹, LIU Jin^{1, 2}, WANG Ping^{1, 2}

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Province International Research Center on Advanced Building Materials, Hefei 230601, China)

Abstract: The compatibility and interfacial interaction of polylactic acid (PLA) and polypropylene (PP) is poor, resulting in poor mechanical properties of PLA/PP blends. In this paper, the interfacial compatibilizer maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (POE-*g*-MAH) was introduced to improve the compatibility of PLA/PP blends. The effects of POE-*g*-MAH on the interfacial state and mechanical properties of PLA/PP blends were investigated using a torque rheometer, differential scanning calorimeter, scanning electron microscope, rotational rheometer and electronic universal testing machine. It was shown that POE-*g*-MAH improved the compatibility of PLA with PP, formed a micro-crosslinked structure at the interface of PLA and PP, enhanced the interfacial interaction between PLA and PP and improved the mechanical properties of the material. In particular, the elongation at break of the PLA/POE-*g*-MAH/PP blend reached 39.3% at the POE-*g*-MAH addition of 4 wt%, which had increased 10 times compared to the PLA/PP blend.

Keywords: polylactic acid; polypropylene; maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer; melt blending

收稿日期: 2021-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51903002); 安徽省科技重大专项项目(202103a05020031); 安徽建筑大学博士启动基金项目(2019QDZ22); 安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-017); 安徽省博士后研究人员科研活动经费资助项目(2020B413)

作者简介: 陈鑫亮(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 高分子材料共混与复合及其高性能化研究。

通讯作者: 王平(1986-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 高分子材料的结构控制与高性能化、功能与精细高分子的合成与应用研究。

聚乳酸(PLA)是一种环境友好型生物可降解材料,广泛应用于塑料包装、农业、医药等领域^[1-4]。但 PLA 的脆性和低结晶度限制了其应用。为了改善 PLA 的力学性能,采用具有较好韧性的聚丙烯(PP)与其熔融共混。PP 是一种性能良好的热塑性树脂,具有耐腐蚀性、耐热性以及良好的机械性能,广泛应用于建筑、纺织、农林业和一次性建筑户外拦网等领域^[5-6]。然而 PLA 与 PP 为热力学不相容体系,如果只将两者进行简单的物理共混,极易导致 PLA 与 PP 的相分离,致使材料性能变差。为了增强两相界面间的作用力,通常会在不相容的两相共混体系中引入增容剂,如马来酸酐接枝聚丙烯共聚物(PP-*g*-MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚丙烯共聚物(PP-*g*-GMA)、热塑性聚氨酯(TPU)等^[7-9]常被用于改善 PLA/PP 共混体系的韧性。Bai 等^[10]通过将马来酸酐接枝的 PP(MAPP)引入 PLA/PP 共混体系,研究发现 MAPP 改善了 PLA 与 PP 的相容性,提高了材料的韧性和热稳定性。Chaudry 等^[11]在 PLA/PP 二元共混体系中添加 ABS 以改善 PLA 与 PP 的相容性,发现随着 ABS 含量的增加,三元共混物的拉伸强度和断裂伸长率得到提升。基于以上的研究结果,本实验将具有反应性基团的马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体(POE-*g*-MAH)引入 PLA/PP 共混体系,研究了 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 二元共混体系的界面状态及其对材料宏观性能的影响,并探讨了机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸(PLA,4032D,Mw=1.95×10⁵ g/mol,PDI=1.9,美国 Nature Works 公司);聚丙烯(PP,JH-380,韩国 Lotte Chemical);马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH,CMG5805,接枝率为

0.5~1 wt%,佳易容相容剂江苏有限公司)。

RM-200C 型转矩流变仪(哈尔滨哈普电气技术有限责任公司);TLE204E 型分析天平(梅特勒托利多);DSC-30 型差示扫描量热仪(上海精科天美贸易有限公司);JSM-6490LV 型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM,日本电子制造株式会社);XH-406C 型真空平板硫化机(东莞市锡华检测仪器有限公司);WZY-4030 型智能数控万能制样机(承德金和仪器制造有限公司);DHR 2 型转矩流变仪(美国 TA 公司)。

1.2 实验过程

首先将 PLA、PP、POE-*g*-MAH 在真空干燥箱中 60℃干燥 24 h,然后按照表 1 的配比在温度 180℃、转速 50 rpm 下熔融共混 6 min。共混结束后采用平板硫化机将样品热压成型,热压条件为:温度 180℃、压力 10 MPa、热压时间 5 min。最后根据 ISO 527 标准用万能制样机将样板裁制成哑铃型样条。

1.3 测试表征

1.3.1 PLA/PP/POE-*g*-MAH 共混材料流变行为的表征

采用万能制样机从样板中裁出直径为 25 mm、厚度为 0.8 mm 的圆形样片,将样片置于流变仪的平行板夹具上,在氮气流速为 5 L/min 的条件下升温至 180℃将样片熔融,恒温 5 min 消除样片的热历史;然后再固定应变为 1%,扫描角频率范围为 0.04~400 rad/s 的条件下进行动态频率扫描;最后再进行小振幅振荡剪切(SAOS)以研究动态储能模量(G')、动态损耗模量(G'')和复数黏度(η^*)随角频率(ω)的变化关系。

1.3.2 PLA/PP/POE-*g*-MAH 共混材料非等温结晶过程的研究

采用差示扫描量热仪研究 POE-*g*-MAH 对

表 1 PLA/PP/POE-*g*-MAH 共混物的组成与配比

Sample	PLA (w/w%)	PP (w/w%)	POE- <i>g</i> -MAH (w/w%)
PLA/PP	80	20	0
PLA/PP/2%POE- <i>g</i> -MAH	78.4	19.6	2
PLA/PP/4% POE- <i>g</i> -MAH	76.8	19.2	4
PLA/PP/6% POE- <i>g</i> -MAH	75.2	18.8	6
PLA/PP/8% POE- <i>g</i> -MAH	74.6	18.4	8
PLA/PP/10% POE- <i>g</i> -MAH	72	18	10

PLA/PP 共混体系的非等温结晶过程的影响。实验条件:取 9~11 mg 试样在氮气氛围下,以 10 °C/min 升温至 200 °C,在 200 °C 时恒温 5 min 以消除材料的热历史,然后以 10 °C/min 降温至 -30 °C,最后再以 10 °C/min 升温至 200 °C。

1.3.3 PLA/PP/POE-*g*-MAH 共混物力学性能的测试

采用万能拉力试验机研究 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混体系的力学性能影响,拉伸速率为 5 mm/min。

1.3.4 PLA/PP/POE-*g*-MAH 共混物界面形态的表征

采用扫描电子显微镜观察 PLA/PP 共混样品的拉伸断面,加速电压为 5 kV。

2 分析讨论

2.1 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混体系加工性能的影响

图 1 为 PLA/PP 共混体系熔融共混过程扭矩-时间关系图,表 2 为添加不同含量的 POE-*g*-MAH 的 PLA/PP 共混体系的最终平衡扭矩。由表 2 可知,PLA 的最终平衡扭矩为 9.8 N·m,当添加了 20wt% 的 PP 后,PLA/PP 共混体系的最终平衡扭矩降低至 4.3 N·m,表明了 PP 的引入具有一定的增塑作用,使得 PLA/PP 共混材料的分子链在熔融状态下运动能力加强。当引入 POE-*g*-MAH 后,随着 POE-*g*-MAH 含量的增加,PLA/POE-*g*-MAH/PP 共混材料的最终平衡扭矩也逐渐增大,表明了 POE-*g*-MAH 的加入会增强 PLA 与 PP 分子链之间的相互作用,使得共混体系熔体黏度增大。

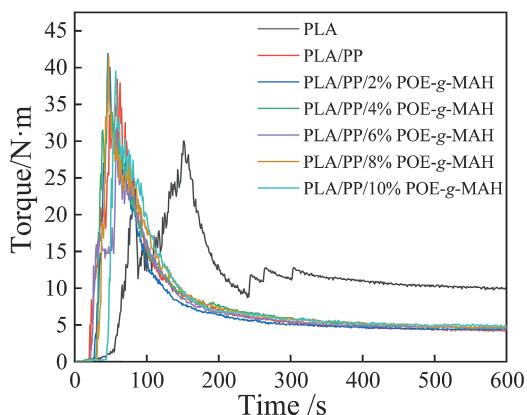


图 1 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混体系熔融共混过程中的扭矩-时间关系图

表 2 添加不同 POE-*g*-MAH 含量的 PLA/PP 共混体系的最终平衡扭矩

Sample	Final balanced torque (N·m)
Neat PLA	9.8
PLA/PP (8:2)	4.3
PLA/PP/2%POE- <i>g</i> -MAH	4.4
PLA/PP/4%POE- <i>g</i> -MAH	4.7
PLA/PP/6%POE- <i>g</i> -MAH	4.7
PLA/PP/8%POE- <i>g</i> -MAH	4.8
PLA/PP/10%POE- <i>g</i> -MAH	4.9

2.2 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混体系的流变行为的影响

图 2(a)、(b) 为 POE-*g*-MAH 对 PLA/PP 共混体系的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与角频率 (ω) 的关系图。由图可知,随着 ω 和 POE-*g*-MAH 含量的增加, G' 和 G'' 都随之增加。在高频区 G' 和 G'' 趋于平缓。在低频区 PLA/POE-*g*-MAH/PP 共混材料的 G' 高于 PLA/PP 共混材料,表明 POE-*g*-MAH 的加入促使 PLA 与 PP 之间产生分子链的缠结,使得 PLA/POE-*g*-MAH/PP 共混材料的松弛过程受到限制,延长了松弛时间。图 2(c) 为复数黏度 (η^*) 与 ω 的关系图,由图可知,随着 ω 的增大,共混体系的 η^* 逐渐减小,但随着 POE-*g*-MAH 含量的增加,共混体系的 η^* 逐渐增大,表明 POE-*g*-MAH 增强了 PLA 与 PP 分子链间的作用力,提高了熔体黏度。图 2(d) 为损耗因子 ($\tan\delta$) 与 ω 的关系曲线。随着增容剂 POE-*g*-MAH 含量的增加,PLA/PP 共混体系的 $\tan\delta$ 逐渐减小,表明 POE-*g*-MAH 的加入促使共混体系界面相互作用增强,材料的弹性增加。

图 3 为 PLA/PP 共混体系的 Cole-Cole 曲线图。Cole-Cole 曲线通常用于说明具有松弛时间分配以及两相在一定程度上的弛豫状态的材料的粘弹性共混特性^[12-13]。单相的 PLA 聚合物通常呈现出类似半圆形状的曲线图机制;对于不相容的共混物,Cole-Cole 曲线通常会产生两个半圆弧,根据不同相结构存在的两种不同弛豫进行分布。曲线左侧的弧线显示了聚合物链的松弛,而右侧的弧线则归因于液滴的松弛现象。由图可知,PLA/PP 两元共混体系的 Cole-Cole 曲线出现了两个半圆弧,表明两相不相容;但当添加了 POE-*g*-MAH 后,共混

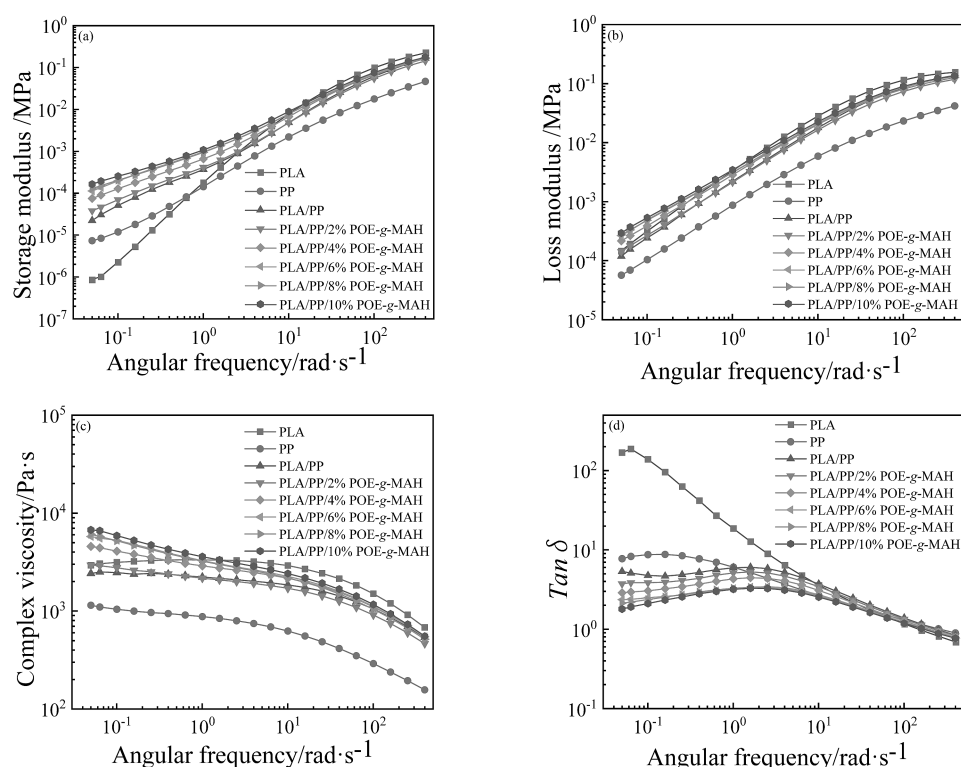


图2 PLA和PLA/PP/POE-g-MAH共混体系的(a)储能模量、(b)损耗模量、(c)复数粘度、(d)损耗因子和角频率函数体系的 Cole-Cole 曲线变为一个半圆弧。且随着 POE-g-MAH 含量的增加,共混体系的 Cole-Cole 曲线逐渐偏离 PLA/PP 的曲线,表明 POE-g-MAH 含量的增加会改善 PLA 与 PP 的相容性。

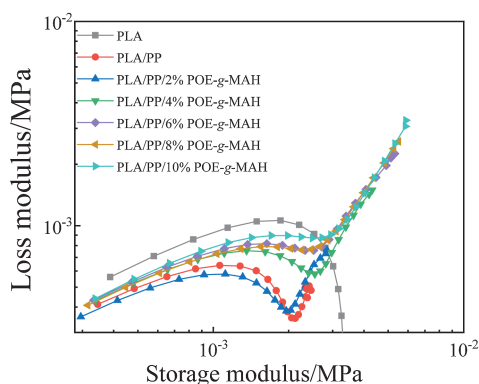


图3 PLA及PLA/PP/POE-g-MAH的Cole-Cole曲线

2.3 POE-g-MAH对PLA/PP共混体系结晶性能的影响

图4为PLA/PP共混材料的二次升温曲线图,表3为材料的热力学参数。由图表可知,PLA的玻璃化转变温度为60.6℃,PP的加入对PLA的玻璃化转变温度影响较小,但是将PLA/PP共混材料的结晶度由4%提升至24.4%。当加入POE-g-MAH

后,随着POE-g-MAH含量的增加,PLA/PP共混材料的结晶度先增大后减小且PLA/PP共混材料的结晶温度和熔融温度都逐渐增加。其原因是,当POE-g-MAH含量低于4 wt%时,POE-g-MAH中的MAH促进了PLA和PP分子链的相互作用,并在两相界面处形成微交联结构,从而限制了分子链的运动,降低了PLA的结晶度。但当POE-g-MAH含量高于4 wt%时,过量的POE-g-MAH起到了增塑的作用,促进分子链的运动重排,使得共混体系的结晶度增加了5.7%,熔融温度提高了0.5℃。

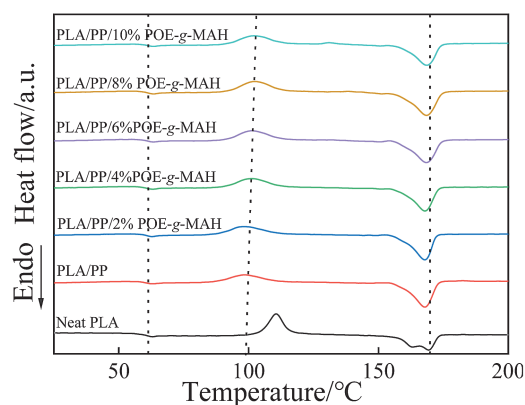


图4 PLA及PLA/PP/POE-g-MAH共混材料二次升温的DSC曲线

表 3 PLA 及 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的热力学参数

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J·g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	χ_c (%)
Neat PLA	60.6	110.6	31.8	163.3/169.4	35.5	4
PLA/PP	60.4	98.3	18.3	167.9	36.5	24.4
PLA/PP/2% POE-g-MAH	60.9	98.4	18.8	167.9	32.9	19.4
PLA/PP/4% POE-g-MAH	61.1	101.1	22.2	168.0	35.4	18.5
PLA/PP/6% POE-g-MAH	61.0	101.2	19.5	168.5	34.4	20.4
PLA/PP/8% POE-g-MAH	60.7	102.1	22.1	168.5	38.6	24.2
PLA/PP/10% POE-g-MAH	61.4	101.9	20.1	168.7	33.2	18.7

注: T_g —玻璃化转变温度, T_{cc} —冷结晶温度, ΔH_{cc} —冷结晶焓, T_m —熔融温度, ΔH_m —熔融焓, χ_c —结晶度

2.4 POE-g-MAH 对 PLA/PP 共混体系力学性能的影响

图 5 为 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的拉伸强度和断裂伸长率图, 表 4 为 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的机械性能参数。由图表可知, PLA 的拉伸强度为 59.9 MPa, 断裂伸长率仅为 3.4%, 表明了 PLA 的强度较高但韧性较差。PP 的拉伸强度为 17.4 MPa, 但断裂伸长率为 44.3%。将 PP 加入 PLA 后, PLA/PP 共混材料的断裂伸长率只增至 3.6%, 其原因为 PP 与 PLA 为热力学不相容体系, 若将 PP 与 PLA 简单物理共混无法改善 PLA 的韧性。但引入 POE-g-MAH 后, PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的断裂伸长率明显提升, 且随着 POE-g-MAH 含量的增加, PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势。特别是在添加的 POE-g-MAH 为 4 wt% 时, PLA/POE-g-MAH/PP 共混体系的断裂伸长率达到 39.3%, 相较于 PLA/PP 共混材料的断裂伸长率提高了 10 倍, 这表明 POE-g-MAH 明显改善了 PLA 与 PP 的相容性, 增强了界面间的相互作用。其原因为 POE-g-MAH 中的活性基团与 PLA 的端羟基或者端羧

基反应, 促使 PLA/PP 共混体系在界面处形成微交联结构, 增强了 PLA 与 PP 两相界面间的相互作用, 从而提高了 PLA/PP 共混材料的韧性。

表 4 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的机械性能参数

Sample	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
PLA	59.9	3.4
PP	17.4	44.3
PLA/PP	31.3	3.6
PLA/PP/2%POE-g-MAH	30.4	15.3
PLA/PP/4%POE-g-MAH	29.7	39.3
PLA/PP/6%POE-g-MAH	28.9	21.6
PLA/PP/8%POE-g-MAH	26.7	21.3
PLA/PP/10%POE-g-MAH	26.2	13.5

2.5 POE-g-MAH 对 PLA/PP 共混体系界面演化的影响

图 6 为 PLA 以及 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料拉伸断面的 SEM 图。图 6(a) 为 PLA 的拉伸断面, 断面平整光滑表明 PLA 的断裂是脆性断裂。图 6(b) 为 PLA/PP 共混物的拉伸断面, 可以从图中观察到 PLA 与 PP 以 8:2 的比例共混会形成明显的“海-岛”结构; 且在拉伸断面处存在界面剥离的现象, 表明 PLA 与 PP 在相界面处的作用力较差。图 6(c)~(g) 为添加了 POE-g-MAH 共混材料的拉伸断面, 从 (c) 和 (g) 可以观察出, 添加了 POE-g-MAH 后会减小 PP 在 PLA 中的分散粒径并提高 PP 在 PLA 中的分散程度。图 6(d) 为添加了 4 wt% POE-g-MAH 共混物的拉伸断面, 呈现纤维状表现为韧性断裂, 说明 POE-g-MAH 的加入会改善 PLA 与 PP 的相容性。但是当 POE-g-MAH 加入过量后, 又会出现明显的相分离, 从图 6(g) 中可以看出, 这表明过量的 POE-g-MAH 会发生聚集并降低 PLA 与 PP 相容性。增韧机理如图 7 所示。

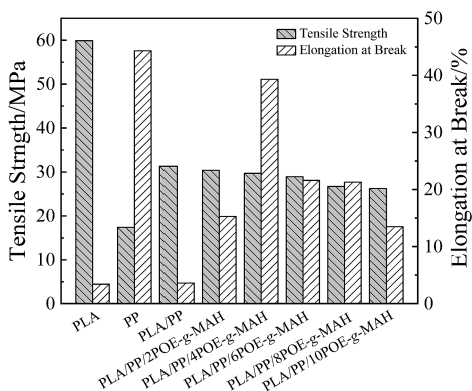


图 5 PLA/POE-g-MAH/PP 共混体系的拉伸强度和断裂伸长率图

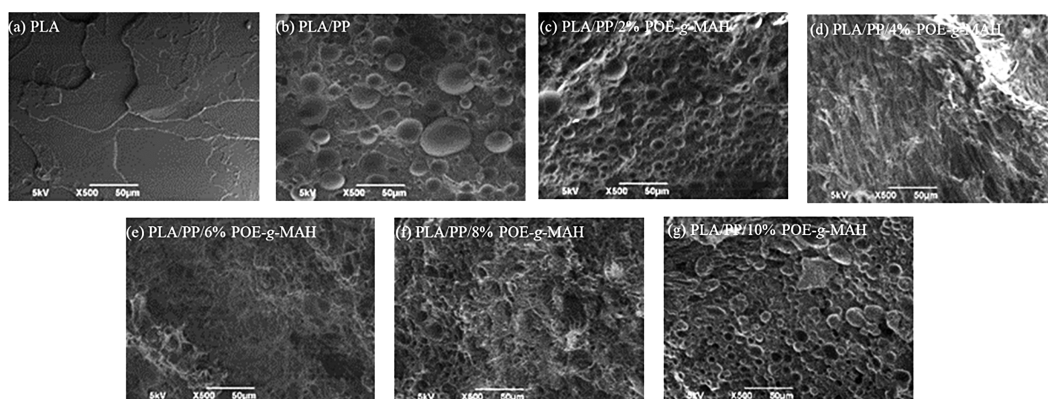


图 6 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料拉伸断裂面的 SEM 图

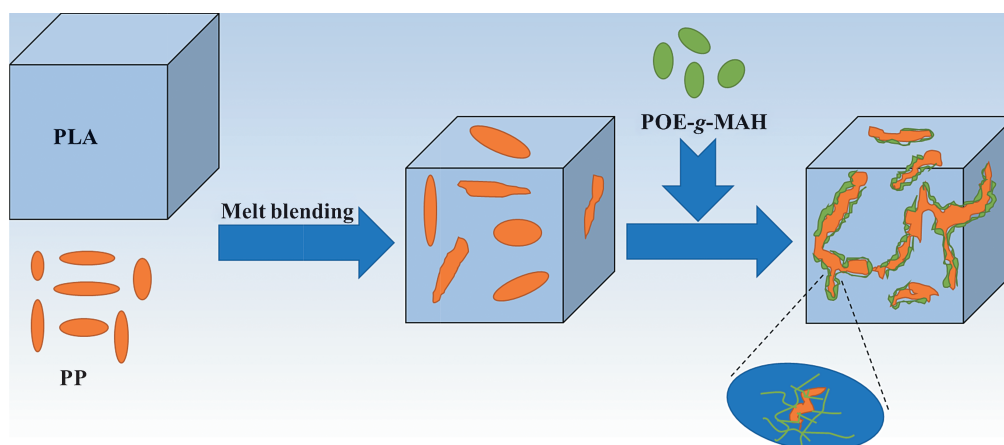


图 7 POE-g-MAH 对 PLA/PP 共混材料增韧机理图

3 结论

通过熔融共混制备了 PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料。研究了具有活性基团的弹性体增容剂 POE-g-MAH 对 PLA/PP 共混材料界面状态及机械性能的影响,得到以下结论:

(1) POE-g-MAH 的加入会增加 PLA/PP 共混材料的界面相容性,这是由于 POE-g-MAH 中的马来酸酐可以与 PLA 的端羟基或端羧基发生化学反应,在共混材料中形成微交联结构,但是过量的增容剂会降低共混材料的相容性。

(2) 随着 POE-g-MAH 含量的增加,PLA 的结晶度会先减小后增大,提高了共混材料的结晶温度和熔融温度。这是由于 POE-g-MAH 在添加量低于 4 wt% 时,促进 PLA 与 PP 形成微交联结构,但当 POE-g-MAH 添加量大于 4 wt% 时,未参与反应的 POE-g-MAH 起到了增塑的作用,增加了 PLA 与 PP 链段的运动能力,提高了共混材料的结晶度。

(3) 当 POE-g-MAH 的添加量为 4 wt% 时, PLA/POE-g-MAH/PP 共混材料的拉伸强度为 29.7 MPa、断裂伸长率为 39.3%,具有较好的力学性能。相较于 PLA/PP 共混物的断裂伸长率提高了 10 倍。

参考文献:

- [1] Gigante V, Coltelli M B, Vannozzi A, et al. Flat Die extruded biocompatible poly (lactic acid) (PLA)/poly (butylene succinate) (PBS) based films[J]. Polymers, 2019, 11 (11): 1857.
- [2] Zhang T, Han W Y, Zhang C L, et al. Effect of chain extender and light stabilizer on the weathering resistance of PBAT/PLA blend films prepared by extrusion blowing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109455.
- [3] Hayoune F, Chelouche S, Trache D, et al. Thermal decomposition kinetics and lifetime prediction of a PP/PLA blend supplemented with iron stearate during artificial aging[J]. Thermochimica Acta, 2020, 690: 178700.
- [4] Monika, Pal A K, Bhasney S M, et al. Effect of dicumyl peroxide on a poly (lactic acid) (PLA)/poly (butylene

- succinate) (PBS)/functionalized chitosan-based nanobiocomposite for packaging: a reactive extrusion study[J]. ACS Omega, 2018, 3 (10): 13298–13312.
- [5] Iuliano A, Nowacka M, Rybak K, et al. The effects of electron beam radiation on material properties and degradation of commercial PBAT/PLA blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137 (11): 48462.
- [6] Vamegh M, Ameri M, Chavoshian Naeni S F. Performance evaluation of fatigue resistance of asphalt mixtures modified by SBR/PP polymer blends and SBS[J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 202–214.
- [7] Xu W B, Liang G D, Zhai H B, et al. Preparation and crystallization behaviour of PP/PP-g-MAH/org-MMT nanocomposite[J]. European Polymer Journal, 2003, 39 (7): 1467–1474.
- [8] Yin Z H, Zhang Y J, Zhang X M, et al. Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends[J]. Polymer, 1998, 39 (3): 547–551.
- [9] Quan H, Zhang B Q, Zhao Q, et al. Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40 (9): 1506–1513.
- [10] Bai Z F, Dou Q. Rheology, morphology, crystallization behaviors, mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/polypropylene/maleic anhydride-grafted polypropylene blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26 (3): 959–969.
- [11] Chaudry U M, Hamad K. Fabrication and characterization of PLA/PP/ABS ternary blend[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59 (11): 2273–2278.
- [12] Chopra D, Kontopoulou M, Vlassopoulos D, et al. Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly (styrene-co-maleic anhydride)/poly (methyl methacrylate) blends[J]. Rheologica Acta, 2002, 41 (1/2): 10–24.
- [13] Dil E J, Carreau P, Favis B D. Morphology, miscibility and continuity development in poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Polymer, 2015, 68: 202–212.

(上接第 65 页)

- [9] Morchio S, Fossa M. Thermal modeling of deep borehole heat exchangers for geothermal applications in densely populated urban areas[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2019, 13: 100363.
- [10] Huchtemann K, Müller D. Combined simulation of a deep ground source heat exchanger and an office building[J]. Building and Environment, 2014, 73: 97–105.
- [11] Morita K, Bollmeier W S, Mizogami H. An experiment to prove the concept of the downhole coaxial heat exchanger (DCHE) in Hawaii[J]. Geothermal resources council trans, 1992, 16: 9–16.
- [12] Kohl T, Brenni R, Eugster W. System performance of a deep borehole heat exchanger[J]. Geothermics, 2002, 31 (6): 687–708.
- [13] 鲍玲玲, 徐豹, 王子勇, 等. 中深层同轴套管式地理管换热器传热性能分析[J]. 地球物理学进展, 2020, 35 (4): 1217–1222.
- [14] Holmberg H, Acuña J, Næss E, et al. Thermal evaluation of coaxial deep borehole heat exchangers[J]. Renewable Energy, 2016, 97: 65–76.
- [15] 王硕, 黄可钦, 王胜蓝, 等. 同轴套管式深埋管换热器换热性能研究[J]. 制冷与空调, 2019, 19 (4): 23–28, 34.
- [16] 肖衡林, 吴雪洁, 周锦华. 岩土材料导热系数计算研究[J]. 路基工程, 2007 (3): 54–56.
- [17] 李宜程, 刁乃仁. 深层地热能梯级利用供暖方法[J]. 节能, 2015, 34 (7): 62–64.