

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.001

高分子增容剂改性茶渣/PCL 复合材料的制备与性能

龚新怀^{1,2}, 翁文艳¹, 赵升云¹, 付兴平¹, 赵晓杰¹, 王珍珍¹, 陈嘉仪¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建武夷山 354300;

2. 华侨大学材料科学与工程学院, 环境友好功能材料教育部工程研究中心, 福建厦门 361021)

摘要: 为高值化利用茶渣(TW)资源和解决 TW/聚己内酯(PCL)复合材料中界面相容性差的关键技术问题, 以过氧化二异丙苯为引发剂, 采用熔融接枝反应技术制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚己内酯(GPCL)高分子增容剂, 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对 GPCL 的化学结构进行了表征, 然后通过混炼及注塑工艺制备了 GPCL 增容 TW/PCL 可降解复合材料, 并研究了 GPCL 添加量对 TW/PCL 复合材料结构与性能的影响。结果表明, GMA 成功接枝到 PCL 上, GPCL 的添加明显改善 TW/PCL 复合材料的界面相容性、力学性能、耐水性、耐热性和热稳定性, 当 GPCL 质量分数为 15% 时, 复合材料的综合力学性能最优, 拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 18.6, 1 053.8 MPa 和 16%, 比增容前的复合材料分别提高了 77.1%, 20.5% 和 50.9%, 吸水率减小了 23.3%, 维卡软化温度提高了 24.3%, 热失重 90% 的温度提高了 85.9 °C, 600 °C 质量残留率提高了 51.2%。研究结果表明自制高分子增容剂 GPCL 对 TW/PCL 复合材料具有显著的界面增容和性能改善作用。

关键词: 茶塑复合材料; 聚己内酯; 茶渣; 高分子增容剂; 界面增容

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0001-07

Preparation and properties of tea waste/PCL composites modified by polymer compatibilizer

GONG Xinhui^{1,2}, WENG Wenyan¹, ZHAO Shengyun¹, FU Xingping¹, ZHAO Xiaojie¹, WANG Zhenzhen¹, CHEN Jiayi¹

(1. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Ecology and Resources Engineering College, Wuyi University, Wuyishan 354300, China; 2. Engineering Research Center of Environment Friendly Functional Materials, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract : To address the key technical issues of high-value utilization of tea waste (TW) resources and their poor interfacial compatibility with polycaprolactone (PCL), the polymer compatibilizer of glycidyl methacrylate grafted polycaprolactone (GPCL) was synthesized by melt grafting reaction with dicumyl peroxide as initiator, the chemical structures of the GPCL were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (¹H-NMR), then the TW/PCL biodegradable composites compatibilized by GPCL were manufactured by using mixing and injection molding processes, and the effects of GPCL content on the structures and properties of the TW/PCL composites were studied. The results show that the GMA is grafted to PCL chains successfully. The interfacial compatibility, mechanical properties, water resistance, heat resistance and thermal stabilities of the composites are greatly improved by GPCL. The TW/PCL composites show best comprehensive mechanical properties when 15 wt% GPCL is added, the tensile strength, tensile modulus and elongation at break are 18.6, 1 053.8 MPa and 16%, respectively, which are higher by 77.1%, 20.5% and 50.9% than the composites without GPCL, meanwhile, the vicat softening temperature is increased by 24.3%, the water absorption is decreased by 23.3%, and the temperature of 90% weight loss and mass residual rate at 600 °C are improved by 85.9 °C and 51.2%, respectively. The research indicates the self-made GPCL compatibilizer significantly improves the interfacial compatibilization and properties of the TW/PCL composites.

Keywords : tea-plastics composite ; polycaprolactone ; tea waste ; polymer compatibilizer ; interfacial compatibilization

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2021J011140-2), 南平市资源化学产业科技创新联合资助项目(N2024Z005), 武夷学院科研项目(YJ201810, 2020-SSTD-009), 大学生创新创业训练计划项目(S202210397039)

通信作者: 龚新怀, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为生物资源利用与生物基复合材料

收稿日期: 2025-07-14

引用格式: 龚新怀, 翁文艳, 赵升云, 等. 高分子增容剂改性茶渣/PCL 复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 1-7.

GONG Xinhui, WENG Wenyan, ZHAO Shengyun, et al. Preparation and properties of tea waste/PCL composites modified by polymer compatibilizer[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 1-7.

茶塑复合材料是以茶叶、茶梗、茶末等各种类型的茶渣(TW)为填料,以高分子树脂为基体,经混炼及模塑工艺制得的生物质复合材料^[1],兼具植物材质和塑料双重优势特性,且TW中富含的茶多酚、茶皂素等活性组分,可赋予复合材料茶香和抗菌抗老化功能^[2-3],可广泛应用于建筑管板、汽车内饰、环保餐具、日用托盘及文创饰品等^[1]。目前研究者陆续开展了以脲醛树脂^[4]、聚烯烃树脂^[5-6]及聚氨酯^[7]等为基体的茶塑复合材料制备及改性研究,但这些树脂为不可降解树脂,制备的茶塑复合材料为部分可降解材料,因而以可降解树脂如聚羟基脂肪酸酯(PHA)^[8-9]、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)^[10]、聚乳酸(PLA)^[11-13]等为基体制备全降解茶塑复合材料逐渐受到研究重视。

聚己内酯(PCL)兼具良好的生物降解性和韧性,受到广泛研究关注^[14]。但PCL成本高,强度小,熔点和耐热性偏低,限制了其进一步广泛应用^[15-16],为此研究者多采用低成本的增强填料与PCL共混制备性能更加优异的复合材料^[17]。纪雨辛等^[14]以竹纤维为增强填料,采用模压法制备了竹纤维增强PCL复合材料。邹姝燕等^[18]采用热压法制备了竹粉/PCL复合材料,添加质量分数5%的竹粉后,复合材料拉伸和冲击强度可提高15%以上,且竹粉促进了PCL的结晶,使其结晶度提高1.3倍。侯景坤^[19]则采用竹材经化学拆解得到竹纤维束为增强材料,模压制备了竹纤维束增强PCL复合材料。此外,蟹壳粉^[20]、木质素颗粒^[21]等也被用于增强PCL,以制备低成本高强度复合材料。

TW作为一种与竹、木相似的木质纤维材料,具有廉价易得、刚性大及可完全降解等特性^[1],与PCL复合成型制备TW/PCL茶塑复合材料,可有效降低PCL的成本,提高其强度、模量及耐热性等,提升PCL综合性能和应用价值。此外,增强PCL复合材料中极性增强材料与非极性基体PCL间相容性差,因此提高二者的界面相容性是研究关键^[18,20]。目前研究者一般采用添加小分子界面改性剂如硅烷偶联剂KH560^[14]、油酸(OA)^[18]、氯化锌^[19]、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)^[22]、苯乙烯^[23]等对增强填料进行表面改性,用以改善填料与基体树脂之间相容性差的缺陷,但小分子界面改性剂的增容效果有限,其对复合材料力学性能的提升效果一般不超过30%。高分子型增容剂因具有长链而能在复杂的界面区

域起到更加高效的偶联作用,往往具有更好的界面增容效应^[24-26]。单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)分子一端含有易聚合的双键,可经自由基聚合接枝到基体树脂上,另一端为高活性环氧基,可与TW纤维上的羟基发生开环键合反应,通过化学反应将TW与PCL偶联起来,有望起到高效的界面增容作用。

因此笔者通过熔融接枝自由基共聚反应制备GMA接枝PCL(GMA-g-PCL,简称GPCL)高分子型增容剂,并考察不同含量的GPCL添加对TW/PCL复合材料的界面增容效应及性能影响,以期茶塑复合材料的研究提供一定的参考和数据支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TW:取自武夷山市一家茶厂,经自来水冲洗表面尘土等杂质后,于室温下通风处晾置48 h,再经80℃鼓风干燥12 h后,用微型植物粉碎机粉碎,收集80~200目(粒径75~200 μm)颗粒备用;

PCL:分子量8万,注塑级,东莞市博昇塑胶原料有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP)、GMA:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

塑料注射成型系统:SA600/150,宁波海天塑料机械集团有限公司;

万能试验机:AGS-X,日本岛津公司;

热变形维卡软化温度测试仪:XRW-300HA,承德市大加仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):Vega 3 sbh,捷克泰思肯有限公司;

核磁共振波谱仪:Avance II,德国Bruker公司;

同步热重(TG)分析仪:STA449F5,德国耐驰仪器公司。

1.3 试样制备

1.3.1 增容剂GPCL制备

参考文献[24]方法,以PCL为基体,GMA为接枝共聚单体,DCP为引发剂,采用熔融接枝反应技术制备高分子增容剂GPCL,其中PCL,GMA和

DCP的质量比为100/20/1.6,在130℃下以80 r/min的转速于转矩流变仪中熔融混炼反应5 min。GMA熔融接枝PCL的化学反应原理如图1所示。

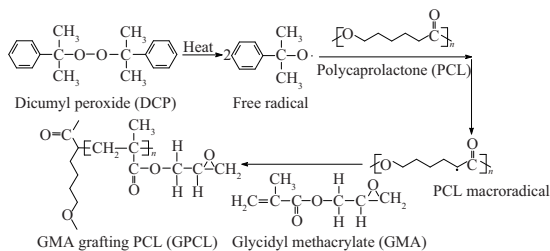


图1 GPCL制备反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism for GPCL

1.3.2 TW/PCL复合材料制备

为考察不同增容剂GPCL含量对TW/PCL复合材料性能的影响,按表1将TW,PCL及不同含量的GPCL准确称料后,混匀,加入转矩流变仪中熔融混炼,出料并用塑料粉碎机粉碎造粒,最后经注射成型得到TW/PCL复合材料样条,如图2所示。其中混炼工艺为温度140℃、转速80 r/min、时间7 min,注塑工艺为温度155~165℃、注射压力65 MPa、保压压力45 MPa、冷却时间25 s。TW/PCL复合材料的外观形貌如图2所示,复合材料外观略带褐色,闻之具有茶香气味。

表1 TW/PCL复合材料配方设计

Tab. 1 Formular design of TW/PCL composites

Sample number	Formulation composition	TW mass/g	PCL mass/g	GPCL mass/g
1 [#]	$m(\text{TW})/m(\text{PCL})=30/70$	54	126	
2 [#]	$m(\text{TW})/m(\text{PCL})/m(\text{GPCL})=30/65/5$	54	117	9
3 [#]	$m(\text{TW})/m(\text{PCL})/m(\text{GPCL})=30/60/10$	54	108	18
4 [#]	$m(\text{TW})/m(\text{PCL})/m(\text{GPCL})=30/55/15$	54	99	27
5 [#]	$m(\text{TW})/m(\text{PCL})/m(\text{GPCL})=30/50/20$	54	90	36

Notes: $m(\text{TW})$, $m(\text{PCL})$ and $m(\text{GPCL})$ are mass of TW, PCL and GPCL respectively.



图2 TW/PCL复合材料外观

Fig. 2 Appearance of TW/PCL composites

1.4 测试与表征

1.4.1 GPCL的化学结构表征

使用FTIR仪测试GPCL的化学结构,使用核磁共振波谱仪测试GPCL的核磁共振氢谱(¹H-NMR),以四甲基硅烷为参照对比的内标,测试扫描128次。

1.4.2 力学性能测试

使用万能试验机按GB/T 1040.2-2006测试TW/PCL复合材料拉伸性能,速度为5 mm/min,试样尺寸为(150.0±2) mm×(10.0±0.2) mm×(4.0±0.2) mm。

1.4.3 吸水性能测试

将复合材料样条称重并记录,然后浸渍于去离子水中,一定时间后取出,去除表面水珠并再次称重,由两次的质量变化可求得TW/PCL复合材料的吸水率。

1.4.4 维卡软化温度测试

通过测试维卡软化温度来表征复合材料的耐热性能,样条尺寸为30.0 mm×10.0 mm×4.0 mm,测试负荷为10 N,升温速率为120℃/h。平行测试3次,取平均值。

1.4.5 热稳定性测试

在复合材料样条上切取细小颗粒20 mg左右,加入仪器的样品坩埚中进行热解试验,初始温度为室温,终止温度为600℃,按10℃/min速率进行加热升温,氮气氛围,气体流速为100 mL/min。

1.4.6 拉伸断面形态分析

将复合材料拉伸断面真空干燥和喷金,使用SEM表征其微观形态,电压10 kV。

2 结果与讨论

2.1 增容剂GPCL的化学结构分析

PCL,GMA及GPCL的FTIR谱图如图3所示。图中1637 cm⁻¹处为单体GMA中C=C的伸缩振动吸收峰,907 cm⁻¹处为单体GMA中环氧基的吸收峰^[24]。从谱图对比分析可知,GPCL没有出现C=C的吸收峰,表明GPCL中没有未反应的单体GMA剩余。GPCL在908 cm⁻¹处出现环氧基吸收峰,说明GMA接枝反应到PCL上。

图4为GPCL的¹H-NMR谱图。图中a,b,c,d,e为聚合物主链上各种H峰^[24],而微弱的1~7峰则为单体GMA中的各类H峰,由此进一步证明成功反应制备了GPCL。

按照文献[27]的方法测试了GPCL分子链上的GMA含量,经测定,PCL分子链上接枝GMA的质

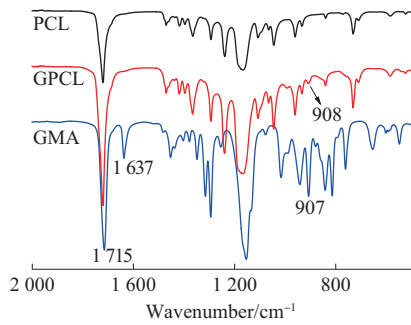
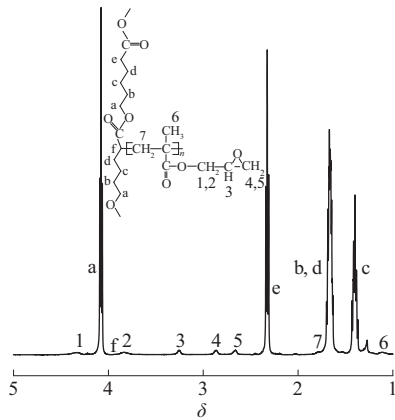


图3 PCL, GMA 和 GPCL 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PCL, GMA and GPCL

图4 GPCL 的 ^1H -NMR 谱图Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of GPCL

量分数为 6.51%。

2.2 复合材料的力学性能分析

测试了 TW/PCL 复合材料的拉伸性能, 拉伸应力-应变-曲线如图 5 所示, 拉伸性能数据见表 2。从图 5 和表 2 可知, 在 TW/PCL 复合材料中添加增容剂 GPCL 后, TW/PCL 复合材料的拉伸性能得到全面改善, 具体表现为拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率都得到不同程度的增加, 且随着增容剂 GPCL 添加量的增加, TW/PCL 复合材料的拉伸性能逐渐提高并趋于平衡, 在 GPCL 质量分数为 15%

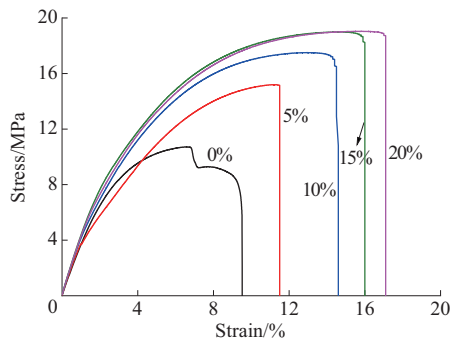


图5 不同 GPCL 质量分数的 TW/PCL 复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of TW/PCL composites with different GPCL mass fractions

表2 不同 GPCL 质量分数的 TW/PCL 复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of TW/PCL composites with different GPCL mass fractions

GPCL mass fraction/%	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%
0	10.5±0.3	874.8±15.8	10.6±1.1
5	14.9±0.5	976.5±4.7	12.3±0.4
10	17.2±0.8	1 013.0±12.8	14.5±0.9
15	18.6±0.7	1 053.8±15.1	16.0±1.3
20	18.5±0.1	1 053.2±7.4	16.9±0.6

时, TW/PCL 复合材料的综合力学性能最优, 其拉伸强度为 18.6 MPa, 拉伸弹性模量为 1 053.8 MPa, 断裂伸长率为 16%, 与增容前相比分别增大了 77.1%, 20.5% 和 50.9%。这主要是由于 GPCL 增容剂的添加, 在 TW 与 PCL 基体之间形成桥联作用, 发挥了 TW 的增强作用, 同时还减少了界面的应力薄弱点, 使复合材料的力学性能明显提升^[11,24]。

2.3 复合材料的微观形貌和界面增容机制分析

TW 实物外观及微观形态如图 6 所示, 从图 6 可知, TW 外观为土黄色, 略带褐色(图 6a、图 6b), 粉碎后 TW 微观形貌主要为片状、颗粒状及纤维状(图 6c), TW 的表面大多为粗糙多沟壑形貌, 而 TW 的横截面则为中空多孔隙形貌。

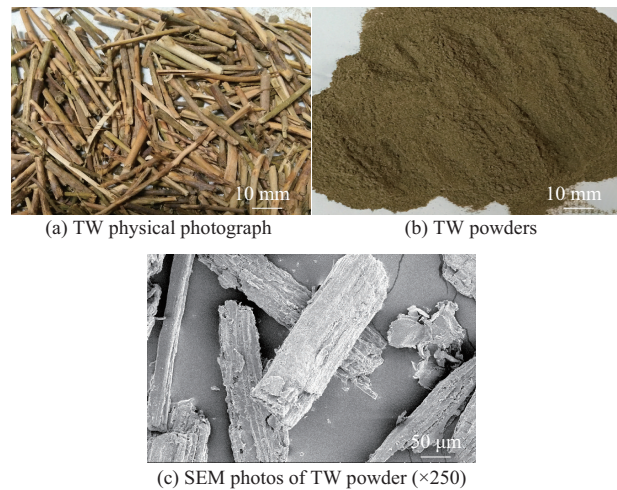
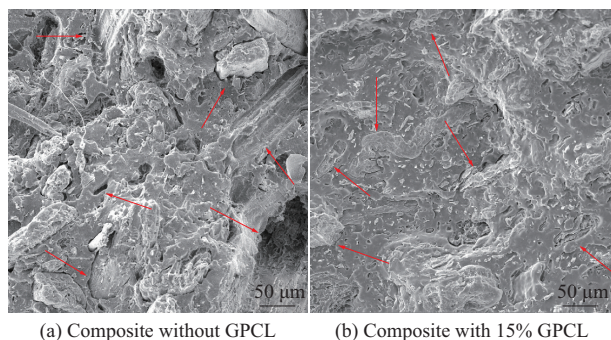


图6 TW 形貌图

Fig. 6 Morphology images of TW

TW/PCL 复合材料经 GPCL 增容前后的拉伸断面微观形态如图 7 所示。从图 7a 可知, 增容前复合材料拉伸断面处明显可见有 TW 被拔出滑移的痕迹和残留的孔洞, TW 与基体界面处有明显的空隙, 表明二者相容性差, 界面结合力小。从图 7b 可知, 增容后复合材料断面处未见 TW 被拉伸拔出后的滑移痕迹或残留孔洞, TW 被 PCL 紧密包裹, 界面处未看到空隙, 表明添加增容剂 GPCL 明显提高了 TW 与



(a) Composite without GPCL (b) Composite with 15% GPCL

图7 GPCL增容前后TW/PCL复合材料的拉伸断面形貌($\times 500$)

Fig. 7 Fracture surface morphology of TW/PCL composites with or without GPCL ($\times 500$)

PCL的界面结合作用,显著改善了二者的界面相容性,保证了TW的增强作用,进而显著提高了复合材料的力学性能。

这主要是由于未增容时,极性TW与非极性PCL之间存在热力学不相容而出现相分离,因此可见,TW与PCL基体之间明显的空隙存在会使复合材料受外力时难以将应力传递到刚性TW上,无法发挥TW的增强作用;此外,空隙结构还易形成应力集中点,导致力学性能劣化^[1]。高分子增容剂GPCL的分子主链为PCL,与PCL基体相容性好,可发生长链分子之间的深度缠绕,甚至可形成强于化学键力的分子链结合力;此外,在热熔融条件下,TW表面粗糙多沟壑形貌有助于增容剂GPCL的渗透,有利于GPCL侧链上高活性的环氧端基与TW上的羟基发生开环化学键合反应,从而使原本相容性差的TW与PCL之间形成牢固的交联键合作用,既有效发挥了TW的增强作用,又大量减少甚至杜绝了界面应力薄弱点的存在,共同导致了GPCL增容TW/PCL复合材料力学性能的大幅改善。GPCL对TW/PCL复合材料的界面增容反应机理如图8所示。

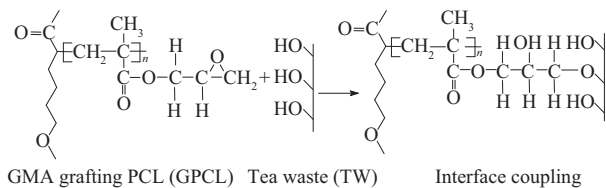


图8 GPCL对TW/PCL复合材料的界面增容机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of interfacial compatibilization mechanism of GPCL on TW/PCL composites

2.4 复合材料的吸水性能分析

增容剂GPCL含量对TW/PCL复合材料吸水性能的影响结果如图9所示。从图9可知,增容剂

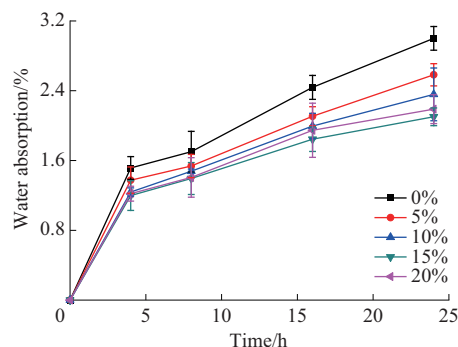


图9 不同GPCL质量分数的TW/PCL复合材料的吸水率

Fig. 9 Water absorption of TW/PCL composites with different GPCL mass fractions

GPCL的添加使TW/PLA复合材料的吸水率有所下降,耐水性提高,且其变化趋势与GPCL对复合材料的界面增容和力学性能的影响趋势是一致的,在增容剂GPCL质量分数为15%时,TW/PCL复合材料的吸水率最低,耐水性最好,其在水中沉浸24 h后的吸水率为2.1%,比未增容时下降了23.3%。这是因为TW/PCL复合材料的吸水性主要是由其内部极性TW的裸露程度所决定,TW与PCL相容性和界面结合越弱,TW裸露越多,在浸渍水中时就会吸附更多的水分子^[24,28],因此GPCL对TW/PCL复合材料的界面增容效果越好,复合材料的吸水率越低。

2.5 复合材料的耐热性分析

图10为高分子增容剂GPCL添加量对TW/PCL复合材料维卡软化温度的影响。从图10可知,添加增容剂GPCL后,TW/PCL复合材料的维卡软化温度有所提高,且随GPCL质量分数的增加而缓慢增加,并最终趋于平衡,在GPCL质量分数为15%时,TW/PCL复合材料的维卡软化温度由60.5℃增加到75.2℃,提高了24.3%。这可能是由于GPCL在TW与PCL之间形成了一定程度的化学交联,抑制了

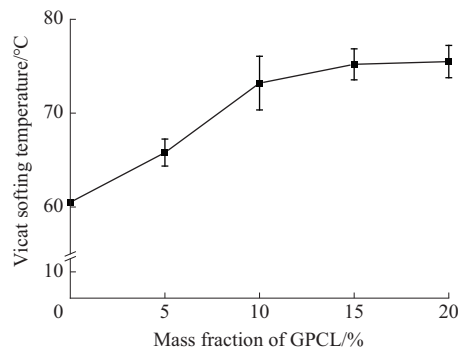


图10 GPCL增容TW/PCL复合材料的维卡软化温度

Fig. 10 Vicat softening temperature of TW/PCL composites compatibilized with GPCL

PCL分子链在受热时的熔融变化,提高了复合材料的耐热性。

2.6 复合材料的热稳定性分析

TW/PCL复合材料增容前后的TG曲线及对应数据见图11及表3。从表3可知,增容剂GPCL添加后,TW/PCL复合材料的初始分解温度(T_{onset})、热失重50%的温度($T_{50\%}$)变化较小,但热失重90%的温度($T_{90\%}$)及600℃质量残留率呈增加趋势,在GPCL质量分数为15%时,复合材料的 T_{onset} 、 $T_{50\%}$ 及 $T_{90\%}$ 分别为375.16,397.49,593.64℃,比增容前分别提高了1.7,1.3,85.9℃,600℃质量残留率为11.05%,比增容前提高了51.2%,表明增容剂GPCL的添加一定程度上改善了TW/PCL复合材料的热稳定性。这可能是由于GPCL通过界面增容作用在TW与PCL之间形成了价键交联结构,可抑制复合材料的热降解失重过程,提高复合材料的热稳定性^[11,24]。

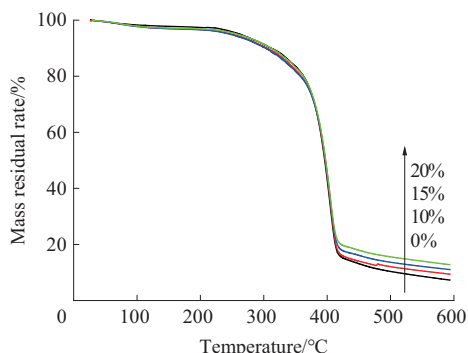


图11 不同GPCL质量分数的TW/PCL复合材料的TG曲线

Fig. 11 TG curves of TW/PCL composites with different GPCL mass fractions

表3 GPCL增容TW/PCL复合材料的TG数据

Tab. 3 TG data of TW/PCL composites compatibilized with GPCL

GPCL mass fraction/%	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{90\%}/^{\circ}\text{C}$	Mass residual rate at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
0	373.46	396.19	507.77	7.31
5	373.41	396.82	550.00	8.70
10	374.93	396.94	572.89	9.43
15	375.16	397.49	593.64	11.05
20	374.87	397.72	>600	12.79

Notes: T_{onset} , $T_{50\%}$ and $T_{90\%}$ are the temperature with initial decomposition, 50% weight loss and 90% weight loss, respectively.

3 结论

(1)FTIR和¹H-NMR分析结果显示,增容剂GPCL得以成功制备,接枝GMA的质量分数为6.51%。

(2)SEM观察结果显示,添加增容剂GPCL后,TW被基体PCL紧密包裹,未出现TW被拉伸拔出

后残留的孔洞或滑移痕迹。

(3)随增容剂GPCL质量分数由0%增加到15%,TW/PCL复合材料的力学性能提高,吸水率下降,耐热性和热稳定性上升。当GPCL的质量分数为15%时,其增容TW/PCL复合材料的综合性能最佳,拉伸强度为18.6 MPa,拉伸弹性模量为1 053.8 MPa,断裂伸长率为16%,与增容前相比分别提高了77.1%,20.5%和50.9%,同时吸水率下降了23.3%,维卡软化温度提高了24.3%,复合材料的 T_{onset} 、 $T_{50\%}$ 及 $T_{90\%}$ 分别提高了1.7,1.3,85.9℃,600℃质量残留率提高了51.2%。

参考文献

- [1] 龚新怀,李明春,辛梅华,等.茶生物质填充高分子复合材料的研究进展[J].农业工程学报,2020,36(18):283–291.
GONG Xinhui, LI Mingchun, XIN Meihua, et al. Research progress of polymer composites filled with tea biomass[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(18): 283–291.
- [2] TAKAHASHI T, ASO Y, KASAI W, et al. Effect of light irradiation on the antibacterial activity of compounded papers containing wasted tea leaves[J]. Journal of Wood Science, 2010, 56(4): 299–306.
- [3] 龚新怀,汪敬瑛,谭书润,等.室外自然老化对聚乳酸/茶渣材料结构与性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(9):28–34,44.
GONG Xinhui, WANG Jingying, TAN Shurun, et al. Effects of outdoor natural weathering on the construction and properties of poly(lactic acid)/tea waste composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):28–34,44.
- [4] YALINKILIC M K, IMAMURAA Y, TAKAHASHI M, et al. Biological, physical and mechanical properties of particleboard manufactured from waste tea leaves[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1998, 41(1):75–84.
- [5] ZHAO F, GUO W, LIU X R, et al. Injection molded lightweight composites from tea-stem fiber and polypropylene: Effect of fiber loading on forming properties and cell structure[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 221. DOI:10.1016/j.indcrop.2024.119372.
- [6] BAGHERI S, JAFARI NODOUSHAN R, AZIMZADEH M. Sound absorption performance of tea waste reinforced polypropylene and nanoclay biocomposites[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(5): 5 203–5 218.
- [7] EKICI B, KENTLI A, KÜÇÜK H. Improving sound absorption property of polyurethane foams by adding tea-leaf fibers[J]. Archives of Acoustics, 2012, 37(4):515–520.
- [8] WU C S. Preparation, characterization and biodegradability of crosslinked tea plant-fibre-reinforced polyhydroxyalkanoate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(8): 1 473–1 480.
- [9] 李家伟,张克宏,李文慧,等.聚羟基脂肪酸酯/茶粉复合材料的制

- 备与性能研究[J].中国塑料,2023,37(6):10-15.
- LI Jiawei, ZHANG Kehong, LI Wenhui, et al. Preparation and properties of polyhydroxyalkanoate/tea plant fiber composites[J]. China Plastics, 2023, 37(6):10-15.
- [10] 潘浩津,何素萍,洪国隆,等.茶梗纤维-聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯复合材料的制备及其性能[J].生物质化学工程,2024,58(3):17-24.
- PAN Haojin, HE Suping, HONG Guolong, et al. Preparation and properties of polyterephthalate-butanediol adipate composites containing tea stalk fiber[J]. Biomass Chemical Engineering, 2024, 58(3):17-24.
- [11] 龚新怀,肖峰,赵升云,等. PLA/茶渣复合材料的制备与性能改善[J].工程塑料应用,2022,50(12):8-13,37.
- GONG Xinhui, XIAO Feng, ZHAO Shengyun, et al. Preparation and performances improvement of the PLA/Tea waste composites [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12):8-13, 37.
- [12] 潘浩津.茶梗纤维/聚乳酸复合材料的制备及其性能研究[D].福州:福建农林大学,2024.
- PAN Haojin. Preparation and properties of tea stalk fiber/polylactic acid composite[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2024.
- [13] KHODADAD HATKEPOSHTI J, KORDANI N, AKBARZADEH PASHA M, et al. Brewing sustainability and strength: Biocomposite development through tea waste incorporation in polylactic acid[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2024, 238(7):1 289-1 299.
- [14] 纪雨辛,李新功,唐钱,等.竹纤维增强聚己内酯复合材料制备工艺[J].林产工业,2016,43(5):25-29.
- JI Yuxin, LI Xingong, TANG Qian, et al. Preparation technology of bamboo fiber reinforced polycaprolactone composite[J]. China Forest Products Industry, 2016, 43(5):25-29.
- [15] DE MONTE C, ARRIGHETTI L, RICCI L, et al. Agro-waste bean fibers as reinforce materials for polycaprolactone composites [J]. Compounds, 2023, 3(3):504-520.
- [16] AUGUSTO T A, CROVACE M C, COSTA L C. Continuous glass fiber - reinforced polycaprolactone composite produced in a conventional fused filament fabrication equipment: Process modeling and parameters adjustment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(42). DOI:10.1002/APP.56090.
- [17] SOUSA J C, COSTA A R M, LIMA J C, et al. Polycaprolactone (PCL)/alumina and PCL/niobium pentoxide composites: Rheology, crystallization, and mechanical properties[J]. Polymer Composite, 2020, 41(4):1 265-1 276.
- [18] 邹姝燕,贺莎莎,郝晓唱,等. 油酸表面修饰对竹粉/聚己内酯复合材料力学性能的影响[J].塑料工业,2022,50(8):158-163.
- ZOU Shuyan, HE Shasha, HAO Xiaochang, et al. Effect of oleic acid surface modification on the mechanical properties of OA-BF/PCL composites[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(8):158-163.
- [19] 侯景坤.竹纤维束增强聚己内酯复合材料制备与性能研究[D].长沙:中南林业科技大学,2024.
- HOU Jingkun. Preparation and properties of bamboo fiber bundle reinforced polycaprolactone composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2024.
- [20] 翁方青,王庆龙,黄洁祥,等.相容性蟹壳粉-PCL复合材料的制备及其力学性能[J].华中师范大学学报(自然科学版),2025,59(1):26-32.
- WENG Fangqing, WANG QINGlong, HUANG Jiexiang, et al. Preparation and tensile properties of compatible crab shell powder-PCL composites[J]. Journal of Central China Normal University (Natural Sciences), 2025, 59(1):26-32.
- [21] 王飞.木质素/聚己内酯降解塑料的制备及性能研究[D].绵阳:西南科技大学,2015.
- WANG Fei. Preparation and characterization of the degradable composites of lignin and PCL[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2015.
- [22] 龚新怀,辛梅华,李明春,等. MDI增容茶粉/聚乳酸生物质复合材料的制备与性能[J].塑料工业,2016,44(11):127-131,151.
- GONG Xinhui, XIN Meihua, LI Mingchun, et al. Preparation and properties of tea waste/polylactic acid biomass composites compatibilized with MDI[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(11):127-131, 151.
- [23] RATHOD Y, BARI P, HANSORA D P, et al. Elaboration of performance of tea dust-polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17):44 750-44 758.
- [24] 龚新怀,赵升云,王兆礼,等.增容剂对竹纤维/聚己内酯复合材料的界面增容及性能改善[J].化工进展,2017,36(11):4 189-4 193.
- GONG Xinhui, ZHAO Shengyun, WANG Zhaoli, et al. Compatibilizer improving the interfacial compatibility and properties of bamboo fiber/polycaprolactone composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(11):4 189-4 193.
- [25] 胡福,曹岩,徐海龙,等.利用废旧塑料制备木塑复合材料研究进展[J].林产工业,2022,59(5):64-68.
- HU Fu, CAO Yan, XU Hailong, et al. Research progress of wood plastic composite made from post-used plastics[J]. China Forest Products Industry, 2022, 59(5):64-68.
- [26] KIM S Y, CHOI E J, LEE S J, et al. Roles of modified polyethylene addition and electron beam treatment on the interfacial, thermal, mechanical, and electrical properties of polyethylene/short carbon fiber composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 165. DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2022.107350.
- [27] ZHENG T, ZHANG Z, SHUKLA S, et al. PHBV-graft-GMA via reactive extrusion and its use in PHBV/nanocellulose crystal composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 205:27-34.
- [28] DHAKAL H N, ZHANG Z Y, RICHARDSON M O W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7/8):1 674-1 683.