

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.023

铝酸酯改性蛋壳粉填充 PBAT 复合材料制备与性能

杨佳宇¹,熊舟翼²,夏长兴³,熊汉国¹

(1. 华中农业大学食品科技学院,武汉 430070; 2. 武汉市农业科学院,武汉 430200; 3. 湖北金碾王食品科技有限公司,武汉 430100)

摘要:通过铝酸酯偶联剂(ACA)干法改性蛋壳粉(ESP),并与聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)复合制备 PBAT/ESP 复合薄膜。为了确定 ACA 的最佳改性质量分数,通过测定改性前后 ESP 的接触角、沉降体积及吸油值对改性效果进行评价,并结合红外光谱分析表明 ACA 在 ESP 表面发生了反应。测定 ESP/PBAT 复合薄膜的吸水率、拉伸强度及断裂伸长率,并通过扫描电子显微镜观察对复合材料的性能与微观结构进行表征。结果表明:ACA 能够将 ESP 表面由亲水性变为疏水性,改性后的 ESP 具有高的接触角、低沉降体积与吸油值;红外光谱分析表明了 ACA 在 ESP 表面发生了反应;当 ACA 改性的质量分数为 2% 时,ESP 改性效果最好,复合材料体系相容性最好,分散均匀,薄膜材料的防水性能与力学性能最佳。

关键词:蛋壳粉;聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯;铝酸酯偶联剂;改性效果

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0132-06

Preparation and Properties of PBAT Composites Filled with Aluminate Modified Eggshell Powder

Yang Jiayu¹, Xiong Zhouyi², Xia Changxing³, Xiong Hanguo¹

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Fisheries research institute, Wuhan academy of agricultural sciences, Wuhan 430200, China; 3. Hubei Jinnianwang Food Technology Co., Ltd., Wuhan 430100, China)

Abstract: Eggshell powder (ESP) was modified by aluminate coupling agent (ACA) and compounded with polyadipic acid / butylene terephthalate (PBAT). In order to determine the best modified mass fraction of ACA, the modification effect was evaluated by measuring the contact angle, sedimentation volume and oil absorption value of ESP before and after modification. Combined with infrared spectrum analysis, ACA reacted on the surface of ESP. The water absorption, tensile strength and elongation at break of ESP /PBAT composite films were measured, and the properties and microstructure of the composites were characterized by scanning electron microscope. The results show that ACA can change the surface of ESP from hydrophilic to hydrophobic. The modified ESP has high contact angle, low sedimentation volume and oil absorption value. Infrared spectrum analysis show that ACA react on the surface of ESP. When the mass fraction of ACA modification is 2%, the effect of ESP modification is the best, the compatibility of composite system is the best, the dispersion is uniform, and the waterproof and mechanical properties of membrane materials are the best.

Keywords: eggshell powder; polyadipic acid /butylene terephthalate; aluminate coupling agent; modification effect

近年来,由食品包装材料引发的食品安全事件屡见报道。这是由于它们的原料来源于非再生资源石油,不仅会带来有害的异味,而且会有大量难降解的废弃物产生,造成白色污染^[1-2]。因此,可生物降解材料成为国内外研究的热点,且它所产生的废料因其有助于堆肥生化处理得到了重视^[3-4]。我国

是禽类消费与生产大国^[5],鸡蛋的消耗也带来了大量的蛋壳废料,不仅造成环境的污染,也对资源是一种浪费,因为 CaCO_3 为鸡蛋壳的主要成分,占到蛋壳质量分数的 93%~95%^[6],其中有机物中含有蛋白质、原卟啉色素及多糖类等功能性物质,也具有深加工的价值^[7]。因此,关于蛋壳的综合利用也是研究

基金项目:国家重点研发项目(2018YFD0400702)

通信作者:熊汉国,教授,博士,主要从事生物基可降解材料研究

收稿日期:2022-12-06

引用格式:杨佳宇,熊舟翼,夏长兴,等. 铝酸酯改性蛋壳粉填充 PBAT 复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用,2022,50(2):132-137.

Yang Jiayu, Xiong Zhouyi, Xia Changxing, et al. Preparation and properties of PBAT composites filled with aluminate modified eggshell Powder[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):132-137.

的热点,鸡蛋壳被精磨成蛋壳粉(ESP)作为天然填料是其深加工的一种方式,将其填充到天然橡胶和聚丙烯、环氧树脂等高分子塑料中可改善产品的性能,降低成本^[8-10]。

聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)是己二酸丁二酯和对苯二甲酸丁二酯共聚而成的一类可降解聚酯^[11-12],在自然条件下有良好的降解性能,备受人们的关注。它既有良好的力学性能和耐热性能,在韧性方面也表现优秀。但由于它的价格过高,在市场上应用会有一些的限制^[13]。因此,塑料生产中通常将 CaCO_3 作为填料加入PBAT体系,既能降低产品的成本,又能在一定程度上改善产品的性能。笔者利用鸡蛋壳中大量的 CaCO_3 ,将鸡蛋壳精磨成ESP,被铝酸酯偶联剂(ACA)改性后再与PBAT在高温下熔融共混制得复合材料,采用接触角、沉降体积等手段评价ACA改性ESP的改性效果,并确定最佳用量,同时对不同ACA添加量下的ESP/PBAT复合材料的防水性能与力学性能进行探究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBAT: TH801T, 珠海万通化工有限公司;

蛋壳粉: 800目(15 μm), 湖北神地农业科贸有限公司;

ACA: UP-801, 南京经天纬化工有限公司;

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、溴化钾、液体石蜡: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

热力压片机: R-3202型, 武汉启恩科技发展有限公司;

小型捏合机: NH(Z)-5型, 南通福斯特机械制造有限公司;

接触角测量仪: DSA100型, 天津云帆仪器有限公司;

超声波清洗机: JP-031S型, 深圳市洁盟清洗设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus-470型, 美国Nicolet公司;

万能电子拉力试验机: NTY8000型, 江苏天源试验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800型, 日本日立公司。

1.3 样品制备

(1) 改性ESP的制备。

先将ESP放在电热鼓风干燥箱里在80℃下烘干5 h, 除去样品的水分^[14]。将块状的ACA捣碎至粉末状, 用天平称取ESP与一定质量分数的ACA放在捏合机里, 在机器的高速剪切与挤压下共混, 设定温度为90℃, 搅拌30 min, 让ESP与ACA充分混合即可得到改性的ESP。

(2) PBAT/ESP复合材料的制备。

先将PBAT放在电热鼓风干燥箱里在80℃下烘干5 h, 除去水分。设定捏合机的温度为175℃, 称取改性后的ESP与一定比例的PBAT加入到捏合机里面, 再加入一定量的加工助剂, 让其在高温下共混融合。每隔一定时间要调节捏合机的正反转旋钮, 使其混合的更加均匀, 当搅拌至熔融状态时出料, 然后在热力压片机的作用下, 将样品压制成薄膜即得到PBAT/ESP复合材料。配方见表1。

表1 ESP/PBAT复合薄膜配方 份

试样编号	ESP	PBAT	ACA
1 [#]	100	200	0
2 [#]	100	200	1
3 [#]	100	200	2
4 [#]	100	200	3
5 [#]	100	200	4

1.4 性能测试

接触角测定: ESP在捏合机里与ACA进行混炼改性后, 用压片机将改性后的ESP保压1 min, 制成光滑的片状, 用接触角测量仪测量改性ESP的接触角, 去离子水液滴大小为1 μL 。

沉降体积测定: 往50 mL具塞量筒里加入20 mL液体石蜡, 称取5.00 g改性的ESP加入量筒内, 待其大部分被浸润后, 继续加入液体石蜡至50 mL刻度处, 超声震荡, 粉体均匀分散后静置读数, 记录不同时间ESP沉降的体积。

吸油值测定: 在研钵里加入5.00 g改性的ESP, 用胶头滴管逐滴加入DBP, 同时不断地用研杵搅拌, 粉体会随着DBP的加入逐渐形成表面润湿的球团, 此时为滴定终点, 记录消耗的DBP的量。吸油值旨在证明改性ESP的分散性, 吸油值越小, 证明其分散性越好。吸油值 X 是每100 g改性蛋壳粉吸收的DBP的质量, 计算公式如下:

$$X = \frac{m_1}{m} \times 100 \text{ g} \quad (1)$$

其中: m_1 为消耗DBP的质量; m 为研钵里ESP的质量。

FTIR分析: 采用溴化钾压片法测定改性ESP

的红外光特征吸收谱带。将粉体置于一定温度下烘去残留的水分,与溴化钾按照 1 : 50 的质量比混合研磨,用压片机将混合粉体压成薄片待测。红外光谱仪的扫描波数为 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

防水性能测试: 将 ESP/PBAT 复合材料裁剪成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的小方块,将其置于称量瓶内,在 60°C 条件下放置 24 h,精确称量复合材料的干重为 M_0 ;然后将复合材料浸入蒸馏水中,在室温下浸泡 24 h,称量复合材料薄膜吸水饱和的质量为 M_1 ;每个样品三组平行实验。吸水率 (W_a) 的公式如下:

$$W_a = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, M_0 为薄膜样品烘干后的干重质量; M_1 为薄膜样品经过浸泡水饱和后的湿重质量。

力学性能测试: 拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T 1040.2-2006 进行测试,拉伸速率为 200 mm/min ,每组样品做五组平行试验。

SEM 分析: 用离子溅射仪对复合材料薄膜进行喷金处理,用 SEM 观察样品表面的形貌结构,加速电压设为 20 kV 。

2 结果与讨论

2.1 ACA 改性 ESP 的接触角

接触角的度数能够较直观反映材料的亲水性或疏水性,水与改性 ESP 接触角度数越大,表示样品表面疏水性能越好。用质量分数为 0%, 1%, 2%, 3%, 4% 的 ACA 去改性 ESP,测量接触角,见表 2。

表 2 改性 ESP 的接触角

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
接触角度数 / ($^\circ$)	44.6	122.1	126.9	125.8	125.8

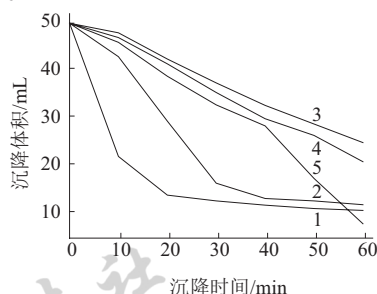
未改性的 ESP 与水接触角仅为 44.6° ,液滴平铺在材料表面,表示 ESP 本身为亲水性;改性后的 ESP 的接触角有明显的变大,说明偶联剂 ACA 的亲水性官能团能连接着 ESP,并使其表面包覆着一层亲油性官能团,表现为较好的疏水性,与未改性 ESP 有显著变化。

随着 ACA 改性浓度的不断变高,ESP 与水的接触角度数先增大后减小,ACA 用量较少时,粉体没有足够的偶联剂来包覆,接触角会相对较小。随着 ACA 质量分数增大到 2% 时,ACA 的疏水基团刚好能够将所有的粉体包覆,接触角达到最大,疏水性最高,继续增加的偶联剂会对粉体产生反作用,使得疏水性又有较小的减弱。可以看出,ACA 用量为

2% 时,改性效果最好。

2.2 ACA 改性 ESP 的沉降体积

若粉体在液体石蜡中分散性差,相互容易粘连聚集,沉降速度则表现很快^[15];反之,若粉体在介质中分散性好,能被液体石蜡均匀润湿,不易粘结,沉降速度缓慢。改性前后的粉体在介质中有不同的分散性,这也是表征 ESP 改性效果的重要手段。在相同条件下,用不同改性浓度改性 ESP,测量沉降速度,见图 1。



样品编号: 1—1[#]; 2—2[#]; 3—3[#]; 4—4[#]; 5—5[#]

图 1 改性 ESP 的沉降体积

由图 1 可知,ACA 改性后的 ESP 沉降速度比未改性的粉体缓慢很多,这是因为改性后的粉体呈现较好的亲油性,液体对 ESP 润湿性较好,能够与石蜡较好相容,沉降速度缓慢;随着 ACA 质量分数的增加,ESP 沉降速度先增加后减少,这是由于 ESP 有一定的比表面积,改性浓度会达到饱和,ACA 的质量分数越大,改性效果越好,在液体中的相容性也就越好,当达到一个定值,ACA 能够刚好包覆 ESP,即 ACA 质量分数为 2% 时,沉降速度最缓慢,再继续增加 ACA 的量会相互影响,致使其包覆率下降,沉降速度又变快。从而看出,ACA 质量分数为 2% 时,改性效果最好。

2.3 ACA 改性 ESP 的吸油值

ACA 的质量分数对 ESP 吸油值的影响见图 2。由图 2 可知,随着 ACA 质量分数变大,粉体的吸油值先减少后基本保持不变,这是由于偶联剂的添加,

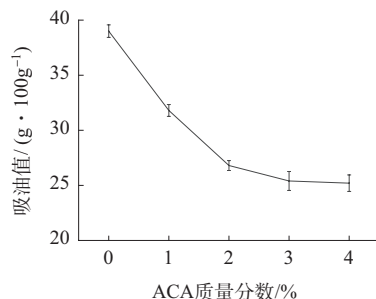


图 2 改性 ESP 的吸油值

有机物覆盖在 ESP 表面,分散度提高,粉体中间空隙减少,对于 DBP 的无效吸收量明显下降,同时,ACA 覆盖在 ESP 表面改变了其性能,不会因为粉体间的分散度高,比表面积大而增加吸油值。由图 2 可知,ACA 质量分数大于 2% 时,粉体的吸油值基本保持不变,改性的 ESP 有较低吸油值,改性效果较好。在塑料加工中,当粉体的吸油值较低时,它会降低对增塑剂的吸附和固定,降低生产成本。

2.4 ACA 改性 ESP 的 FTIR 分析

FTIR 分析主要是为了证明偶联剂已经覆盖在 ESP 的表面。图 3 为 ESP 改性前后的 FTIR 谱图。由图 3 可知,改性 ESP 的 FTIR 谱图在 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处出现了特征峰,且当偶联剂质量分数大于 2% 时,特征峰表现的异常明显。 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处吸收峰是偶联剂 ACA 的亚甲基($-\text{CH}_2-$)对称拉伸振动和非对称拉伸振动所导致的^[14],因此可以确定偶联剂 ACA 与 ESP 之间有反应发生,改性后的 ESP 中存在有机物^[16]。即偶联剂分子与蛋壳粉表面的化学键结合牢固,覆盖在其表面,表现为良好的疏水性,这与前面的接触角分析表现一致。

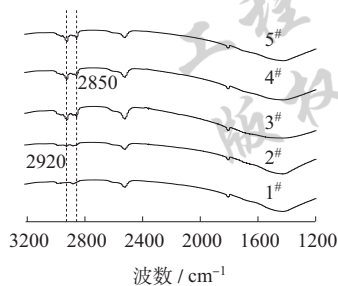


图 3 改性 ESP 的 FTIR 谱图

2.5 ACA 质量分数对防水性能的影响

对制备的复合材料薄膜进行防水性能测试,结果见图 4。由图 4 可知,未改性的复合材料其吸水率明显比经过改性的复合材料要高,这是由于偶联剂 ACA 覆盖在 ESP 表面,使其表面变为疏水性,其

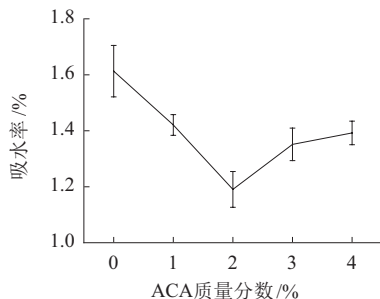


图 4 不同 ACA 添加量下 PBAT/ESP 复合材料吸水率

吸水率低于未改性的 ESP 制备的复合材料;随着 ACA 质量分数的变高,复合材料的整体吸水率逐渐得到降低,当达到 2% 时,吸水率最低,而加入的过多的偶联剂会对粉体的性能产生反作用,致使 ESP 在与 PBAT 塑料熔融共混时相容性会有所下降,复合材料表面的空隙会增大,吸水率反而有所上升^[17],复合材料薄膜的防水性能会有一定的减弱。

2.6 ACA 质量分数对力学性能的影响

不同 ACA 添加量下的 PBAT/ESP 复合材料的力学性能见图 5。由图 5 可知,随着 ACA 质量分数的增加,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都有明显的提高。这是由于添加的 ACA 中有 Si—OH 键,能够与 ESP 中大量的 CaCO_3 表面的—OH 发生反应,覆盖在 ESP 表面,而 ACA 的末端存在的环氧基团能够接着与 PBAT 分子末端的基团相结合,提高了分子间的结合力,作为 ESP 与 PBAT 高分子的桥梁,明显改善了 PBAT/ESP 体系的相容性^[18]。当 ACA 质量分数达到 2% 时,复合材料的力学性能最好,拉伸强度达到 12.28 MPa,断裂伸长率达到 378.51%。当进一步提高偶联剂用量时,多余的 ACA 粒子夹杂在体系之中,分子间的空隙变大,使得体系变得松散,这也是力学性能大幅度降低的主要原因。

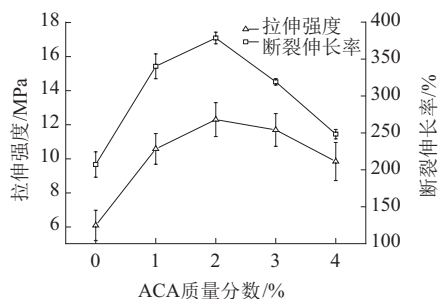


图 5 不同 ACA 添加量下 PBAT/ESP 复合材料的力学性能

2.7 SEM 分析

图 6 为不同的 ACA 添加量制成的 PBAT/ESP 复合薄膜表面的 SEM 照片。改性前后的形貌结构有着明显的区别,从图 6a 可以看出,未改性的 ESP 加入到 PBAT 中是粗糙无序的,松散堆积在 PBAT 基体中,表面呈现凹凸状分布,两相间的结合力较低;反观改性后的 ESP 与 PBAT 共混得到的复合材料表面变得更加光滑,蛋壳粉均匀地分散在塑料基体中,是有规律的片层结构,在一定程度上表明,ACA 能够改变蛋壳粉粒子在 PBAT 中的存在状态,提高两相间的相容性;如图 6c 所示,添加 2% 的

ACA时,ESP分散得最为均匀,并且完全被PBAT树脂基体浸润,与基体之间几乎没有界面分界,相容性最好;从图6d和图6e可知,添加过多的ACA会影响到两相的相容,慢慢有一些团聚现象发生,表面结构出现了缺陷^[19],这也是导致力学性能和防水性能下滑的主要因素之一,添加2%的ACA有最优的结果,这与前面的检测结果相一致。

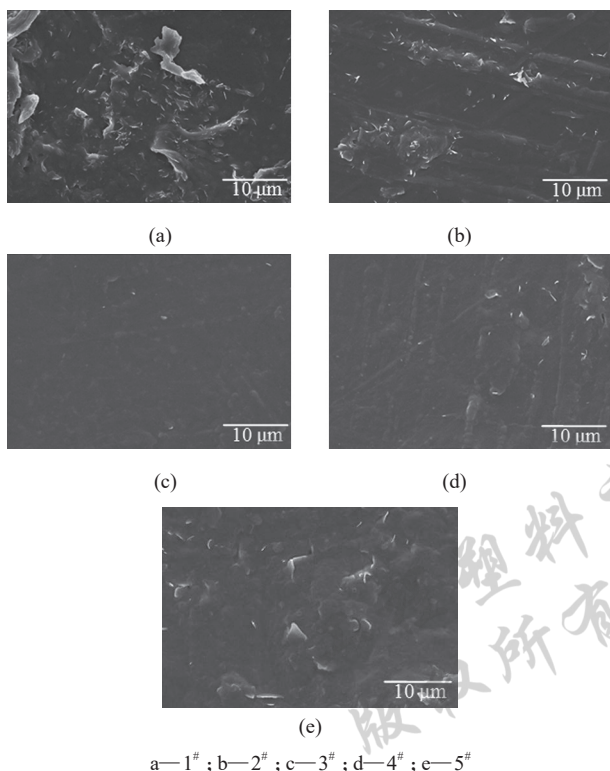


图6 不同ACA添加量下PBAT/ESP复合材料SEM图($\times 2000$)

3 结论

通过ACA干法改性ESP,并与PBAT复合制备薄膜材料,测定改性前后ESP的各种指标和ESP/PBAT复合材料的性能,结合FTIR谱图和SEM分析来评价ACA对ESP的改性效果。

(1) ESP能够被ACA改性,改性后ESP表面由亲水性变为疏水性,制备出的改性ESP接触角高,吸油值和沉降体积小,偶联剂添加量过多或过少,都会影响ESP的改性效果,从测定的指标得出,当ACA质量分数为2%时,接触角最高,沉降体积和吸油值最低,ESP改性效果最好。

(2) FTIR谱图分析证明,改性后的ESP的红外光谱图上出现了偶联剂的特征峰,其表面存在有机物,确定ESP与ACA在表面发生了反应。

(3) 由SEM照片可以看出,当ACA添加质量分数为2%时,复合材料表面光滑,ESP粒子基本浸

润在PBAT树脂里,PBAT/ESP复合材料体系相容性最好,分散均匀,其防水性能与力学性能也是最佳的,此时,薄膜材料的拉伸强度达到12.28 MPa,断裂伸长率达到378.51%。

参考文献

- [1] 王燕萍,邓义祥,张承龙,等.我国一次性塑料污染管理对策研究[J].环境科学研究,2020,33(4):1062-1068.
Wang Yanping, Deng Yixiang, Zhang Chenglong, et al. Study on the Management policies of single-use plastics pollution in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(4):1062-1068.
- [2] 孙飞.生物降解高分子材料的研究和发展[J].中国石油和化工标准与质量,2021,41(2):124-126.
Sun Fei. Research and development of biodegradable polymer materials[J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2021, 41(2):124-126.
- [3] Ciriminna R, Pagliaro M. Biodegradable and compostable plastics: A critical perspective on the dawn of their global adoption[J]. Chemistry Open, 2020, 9(1):8-13.
- [4] 涂鸿轶,张云飞,黄安平,等.硅灰石填充PLA/PBAT复合材料制备及性能[J].工程塑料应用,2020,48(9):24-31.
Tu Hongyi, Zhang Yunfei, Huang Anping, et al. Preparation and properties of wollastonite filled PLA/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9):24-31.
- [5] 杨理,闫清华,马孝琴,等.鸡蛋壳再资源化的开发及应用前景[J].农产品加工(学刊),2009(10):136-138.
Yang Li, Yan Qinghua, Ma Xiaolin, et al. Foreground on development and applying of eggshell renewable resources[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2009(10):136-138.
- [6] 司伟达,王旭清,韩兆鹏,等.鸡蛋壳资源的再开发及研究进展[J].农产品加工,2014(1):36-37.
Si Weida, Wang Xuqing, Han Zhaopeng, et al. Redevelopment and research progress of eggshell resources[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2014(1):36-37.
- [7] 刘元,姚骏,王玥玮,等.蛋壳深加工产业现状[J].食品研究与开发,2020,41(23):220-224.
Liu Yuan, Yao Jun, Wang Yuewei, et al. Present situation of eggshell deep processing industry[J]. Food Research and Development, 2020, 41(23):220-224.
- [8] 聂恒凯,柳峰,徐冬梅,等.蛋壳粉填充改性聚丙烯基木塑复合材料性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(6):21-23.
Nie Hengkai, Liu Feng, Xu Dongmei, et al. Properties of WPC based on PP filled and modified by eggshell powder[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(6):21-23.
- [9] Shuhadah S, Supri A. LDPE-isophthalic acid-modified eggshell powder composites (LDPE/ESPI)[J]. Journal of Physical Science, 2009, 20(1):87-98.

- [10] Lih Y, Ye T Q, Zhang L, et al. Bio-filler from waste shellfish shell: Preparation, characterization and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 217/218:256–262.
- [11] Pan Hongwei, Li Zonglin, Yang Jia, et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends[J]. *RSC Advances*, 2018(8):4 610–4 623.
- [12] 刘振涛, 严伟, 王奎, 等. PBAT/磷石膏复合薄膜的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(1):25–29.
- Liu Zhentao, Yan Wei, Wang Kui, et al. Preparation and properties of PBAT/phosphogypsum composite films [J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(1):25–29.
- [13] 颜齐达, 赵珊, 阳范文, 等. PLA/PBAT 共混体系的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(11):36–41.
- Yan Qida, Zhao Shan, Yang Fanwen, et al. Preparation and properties of PLA /PBAT blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47 (11):36–41.
- [14] 刘逸涵, 边俊甲, 潘宏伟, 等. 铝酸酯改性碳酸钙提高聚乳酸的韧性和生物降解性 [J]. *塑料科技*, 2020, 48(5):60–65.
- Liu Yihan, Bian Junjia, Pan Hongwei, et al. Aluminate modified calcium carbonate to improve toughness and biodegradability of polylactic acid[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48 (5):60–65.
- [15] 肖仙英, 郑焱嵩, 胡健, 等. 纳米碳酸钙在造纸涂料应用中的探索 [J]. *黑龙江造纸*, 2001(4):18–21.
- Xiao Xianying, Zheng Chisong, Hu Jian, et al. Exploration on the application of nano calcium carbonate in papermaking coatings[J]. *Heilongjiang Pulp & Paper*, 2001(4):18–21.
- [16] 郝冬冬, 丁永红, 闫秋羽. 偶联剂处理滑石粉填充聚乙烯薄膜的研究 [J]. *包装工程*, 2020, 41(3):145–149.
- Hao Dongdong, Ding Yonghong, Yan Qiuyu. Polyethylene film filled with talc modified by coupling agent[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(3):145–149.
- [17] 龚丽. 回收聚酯在木塑复合材料中的应用 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2011.
- Gong Li. Application of recycled polyester in wood plastic composites [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2011.
- [18] 钟生缘, 杨序平. 改性木质素 /PBAT 复合材料的制备及其性能 [J]. *西南科技大学学报*, 2019, 34(2):8–13.
- Zhong Shengyuan, Yang Xuping. Preparation and properties of modified lignin /PBAT composites[J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2019, 34(2):8–13.
- [19] 李发勇, 陈骏东, 谢东. 聚乙烯醇 / 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯复合材料的制备与性能 [J]. *塑料科技*, 2021, 49(2):5–8.
- Li Fayong, Chen Jundong, Xie Dong. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(2):5–8.
-
- (上接第 127 页)
- properties of $\text{CaCO}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ phosphors with core-shell structure[J]. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2018. DOI:10.1007/s00339-018-1668-4.
- [9] Yu X, Xu X, Jiang T, et al. Tunable color emitting of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Tb}$ phosphors for light emitting diodes based on energy transfer[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2013, 139(1):314–318.
- [10] Naresh V, Buddhu S. Energy transfer based enhanced red emission intensity from $(\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}):\text{LFBCd}$ optical glasses[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 137:15–21.
- [11] 张巧凤, 李果, 江金强, 等. 线形多羟基聚酯的制备及其簇聚诱导发光性能 [J]. *应用化学*. 2021, 38(8):938–945.
- Zhang Qiaofeng, Li Guo, Jiang Jinqiang, et al. Preparation and luminescent properties of linear multi-hydroxy polyester[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(8):938–945.
- [12] 孙欣欣. 掺杂稀土的负载型固体碱制备及其催化聚酯材料的醇解反应研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- Sun Xinxin. Preparation of supported solid base with rare-earth metal introduced and its catalytic performance in polyester alcoholysis[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [13] 袁小红, 魏取福, 陈东生, 等. 涤纶机织物基纳米金属薄膜的 AFM 分析和紫外线防护性能 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(5):140–143.
- Yuan Xiaohong, Wei Qufu, Chen Dongsheng, et al. AFM analysis and anti-ultraviolet property of nano-structured metal thin film deposited on the surface of polyester weave fabric[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(5):140–143.
- [14] 李圣军, 张守运, 孙燕琳, 等. 光谱发热阻燃抗菌复合功能 PET 纤维的生产工艺研究 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(2):23–27.
- Li Shengjun, Zhang Shouyun, Sun Yanlin, et al. Study on production technology of light warming flame retardant antibacterial composite functional PET fiber[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2021, 44(2):23–27.
- [15] 宋明根, 刘岩, 姬洪, 等. 高强抗紫外 PET 工业丝的生产试验与表征 [J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(2):6–11.
- Song Minggen, Liu Yan, Ji Hong, et al. Production test and characterization of high-strength ultraviolet-resistant PET industrial yarn[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2021, 44(2):6–11.
- [16] Cui, Ling S. Comparison of dyeing properties between PPT and PET fiber[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1089:3–6.
- [17] 富慧中, 西鹏, 杨龙, 等. 具有高效防雾与光能转换功能的聚对苯二甲酸乙二醇酯复合膜的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*. 2020, 36(11):145–151.
- Fu Huizhong, Xi Peng, Yang Long, et al. Preparation and properties of polyethylene terephthalate composite film with efficient anti-fog and light energy conversion functions[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(11):145–151.