

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.015

改性纤维素纳米晶/PBAT 复合材料的制备与性能

苗庆^{1,2}, 王祖芳², 黄东², 王自庆^{1,2}, 魏忠², 宋晓玲^{1,2}

[1. 石河子大学化学化工学院/化工绿色过程兵团重点实验室, 新疆石河子 832000; 2. 新疆天业(集团)有限公司, 新疆石河子 832000]

摘要: 针对聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)力学性能和阻隔性能不佳的问题,采用醇-水溶液法制备了硅烷偶联剂改性的纤维素纳米晶(MCNC),将其作为填料与 PBAT 熔融共混获得 MCNC/PBAT 复合材料,考察了 MCNC 含量对复合材料微观结构和性能的影响。结果表明,MCNC 抑制了 PBAT 分子链运动,降低了 PBAT 的结晶度,MCNC 的质量分数为 1% 时,PBAT 的结晶度降低至 5.8%,另一方面,MCNC 又可以通过异相成核促进 PBAT 结晶,显著提升了 PBAT 的结晶温度。少量 MCNC 可以在 PBAT 基体中均匀分散,增加复合材料的热稳定性,当 MCNC 的含量较高时,MCNC 发生团聚,复合材料的热稳定性下降。当 MCNC 的质量分数为 0.5% 和 1% 时,复合材料的断裂伸长率由未加 MCNC 的 446% 升高至 502% 和 478%;继续提高 MCNC 的添加量,MCNC/PBAT 复合材料的断裂伸长率低于纯 PBAT,这主要是因为高浓度的 MCNC 与 PBAT 间形成的刚性渗透网络结构增强了材料模量,降低了材料韧性。与纯 PBAT 相比,当 MCNC 的质量分数为 1% 时,复合膜的 O₂ 透过量和水蒸气透过量分别下降了 31.1% 和 37.6%。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯;纤维素纳米晶;改性;复合材料;性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0103-07

Preparation and properties of modified cellulose nanocrystal/PBAT composites

MIAO Qing¹, WANG Zufang², HUANG Dong², WANG Ziqing^{1,2}, WEI Zhong², SONG Xiaoling^{1,2}

[1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University/Key Laboratory of Green Chemical Processes, Shihezi 832000, China;
2. Xinjiang Tianye(Group) Co., Ltd., Shihezi 832000, China]

Abstract : To improve the mechanical and barrier properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), silane coupling agent modified cellulose nanocrystals (MCNC) were prepared by the alcohol-water solution method, which was used as a filler for melt blending with PBAT to obtain MCNC/PBAT composites, and the effects of MCNC content on the microstructure and properties of the composites were investigated. It is found that the addition of MCNC can inhibit the molecular chain movement of PBAT and decrease the crystallinity of PBAT, and the crystallinity of PBAT is reduced to 5.8% with the addition of 1 wt% MCNC. On the other hand, MCNC can promote the crystallization of PBAT through heterogeneous nucleation, significantly increasing the crystallization temperature of PBAT. A small amount of MCNC can be uniformly dispersed in the PBAT matrix to increase the thermal stability of the composites, agglomeration of MCNC occurs and the thermal stability of the composites decreases with high content of MCNC. The elongation at break of the composites increases from 446% to 502% and 478% with the addition of 0.5 wt% MCNC and 1 wt% MCNC respectively, but the elongation at break of the MCNC/PBAT composite is lower than that of pure PBAT with further addition of MCNC, this is mainly attributed to the fact that the rigid percolated network structure formed between MCNC with high concentration and PBAT enhances the modulus and reduces the toughness of the composite. Compared with pure PBAT, the O₂ transmission and water vapor transmission of the composite film decrease by 31.1% and 37.6% respectively, when the mass fraction of MCNC is 1%.

Keywords : poly(butylene adipate-co-terephthalate) ; cellulose nanocrystals ; modification ; composite ; property

塑料及塑料制品废弃后堆积在自然环境中,难降解,形成的塑料污染已经成为人类社会面临的一种环境难题^[1]。开发综合性能优异的全生物降解聚合物替代石油基聚合物成为新材料应用研究的

基金项目: 新疆生产建设兵团“揭榜挂帅”重大科技计划项目(2022AA002),石河子大学青年拔尖人才计划项目(CXBJ202102)

通信作者: 宋晓玲,正高级工程师,工学博士,博士生导师,主要研究方向为化工新材料技术开发与产业化应用

收稿日期: 2024-04-01

引用格式: 苗庆,王祖芳,黄东,等.改性纤维素纳米晶/PBAT 复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(6):103-109.

MIAO Qing, WANG Zufang, HUANG Dong, et al. Preparation and properties of modified cellulose nanocrystal/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 103-109.

热点之一^[2]。聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)是一种由己二酸、对苯二甲酸和1,4-丁二醇通过共聚合成的脂肪族和芳香族聚酯共聚物,具有类似低密度聚乙烯的延展性和柔韧性,在全生物降解塑料领域已经得到广泛应用^[3-4]。为拓展PBAT的应用领域,研究者常采用纳米增强和共混的方法来改善PBAT的应用性能^[5-6]。其中,以PLA共混,CaCO₃或淀粉增强获得的PBAT基复合材料在全生物降解农膜和食品包装薄膜领域已经实现产业化^[7-9]。

纤维素纳米晶(CNC)是一种以纤维素为原料制备的环境友好型天然纳米材料,具有高强度高模量的特点,加入到聚合物体系中可以显著改善聚合物的力学性能和阻隔性能^[10-11]。CNC表面含有丰富的亲水性羟基,使其在疏水性基质中的分散性较差,在聚合物基体中极易团聚,影响聚合物综合性能提升,因此常对CNC表面进行有机化改性用于聚合物增强改性^[12]。Zhang等^[13]使用乙酸酐对CNC进行乙酰化改性,显著提升了CNC的疏水性,改性后的CNC与PBAT表现出良好的相容性,获得复合材料的拉伸弹性模量较PBAT提升了208%。Morelli等^[14]以4-苯基丁基异氰酸酯对CNC进行改性,通过熔融挤出获得PBAT基复合材料,获得复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别增加120%和40%。张静等^[15]以十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)改性CNC,而后通过溶液混合与PLA共混得到PLA/CNC复合材料,当CNC的质量分数为2%时,复合材料的拉伸强度较PLA提高了70%。

硅烷偶联剂作为一种常规增容剂,可以与CNC表面的羟基通过硅烷化反应实现CNC表面的有机化改性,从而改善CNC与聚合物基体的相容性,获得综合性能优异的复合材料。笔者采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)作为偶联剂,通过硅烷化反应对CNC进行有机化改性,得到改性CNC(MCNC),然后将其作为填料与PBAT进行熔融共混,系统考察了MCNC含量对复合材料微观结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBAT: TH801T, 新疆蓝山屯河聚酯有限公司;

CNC: 长度200 nm、直径20 nm, 上海麦克林生化科技有限公司;

KH550: 纯度98%, 上海麦克林生化科技有限

公司;

冰醋酸: 分析纯, 天津永晟精细化工有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

HAAKE流变仪: Rheomix 600 QC, 德国哈克公司;

注塑机: Minijet, 美国赛默飞世尔科技公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS20, 美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 梅特勒DSC3, 瑞士梅特勒-托利多国际公司;

热重(TG)分析仪: Netzsch STA 449F3, 德国耐驰仪器制造公司;

万能材料试验机: INSTRON 3366, 美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6490LV, 日本电子公司;

气体透过量测试仪: Labthink Basic 201, 济南兰光机电技术有限公司;

水蒸气透过量测试仪: Labthink W3-031, 济南兰光机电技术有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 CNC的改性

将1 mL KH550和30 mL 95%乙醇加入到烧瓶中混合均匀,在50 °C下搅拌加热反应4 h。同时,将0.3 g CNC分散在30 mL 95%乙醇溶液中获得均匀的悬浮液,用冰醋酸将pH值调至4.0。而后将酸化CNC悬浮液加入到KH550乙醇溶液中,继续搅拌反应4 h。反应结束后,离心分离获得固体组分,经乙醇洗涤3次后,在50 °C下真空干燥3 h即可得到KH550有机化改性CNC,记为MCNC。

1.3.2 MCNC/PBAT复合材料的制备

将总质量为65 g的PBAT和MCNC混合物按照设定的质量比加入到HAAKE流变仪中,在145 °C的条件下以60 r/min的转速熔融共混6 min,即可得到MCNC/PBAT-*x*复合材料,*x*为复合材料中MCNC占复合材料总质量的质量分数,分别为0.5%,1%,1.5%和2%。

测试试样制备:在注塑机中,将MCNC/PBAT-*x*复合材料根据GB/T 1040.2-2022在175 °C,10 MPa下注射成哑铃状样条。

薄膜试样制备:将1.3 g复合材料溶解于25 mL二氯甲烷中,磁力搅拌至完全溶解,倒入直径10 cm的超平培养皿中,使其流平,置于通风橱中蒸发24 h,得到薄膜。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 FTIR 测试

采用KBr压片,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} 。

1.4.2 DSC 测试

样品量取3~8 mg,在氮气氛围下,从室温快速升温至170 $^{\circ}\text{C}$ 并保持3 min以消除热历史和残余应力,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至-70 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至170 $^{\circ}\text{C}$,记录DSC曲线。

结晶度按式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——PBAT的结晶度,%;

ΔH_m ——PBAT的熔融焓,J/g;

ΔH_m^0 ——PBAT 100%熔融时的标准熔融焓(114 J/g)^[16]。

1.4.3 TG 测试

在氮气氛围下,从50 $^{\circ}\text{C}$ 开始升温至800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率设为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4.4 SEM 表征

样品液氮脆断,断面喷金,加速电压为15 kV。

1.4.5 拉伸性能测试

按GB/T 1040.2-2006设置参数进行测试,夹具的横梁移动速度为10 mm/min。所测得的数据为5次测量所得的平均值。

1.4.6 阻隔性能测试

按照GB/T 1037-2021测试复合薄膜对水蒸气透过量(WVT),按照GB/T 1038-2000采用差压法测试复合薄膜对 O_2 透过量(OT)。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

MCNC, CNC 和 KH550 的 FTIR 谱图如图 1 所示。从 CNC 的 FTIR 谱图可以观察到,3 400 cm^{-1} 处对应 CNC 表面的一OH 伸缩振动吸收峰,2 903 cm^{-1} 处对应 C—H 的伸缩振动吸收峰,1 630 cm^{-1} 处则是 CNC 表面吸附水的一OH 的弯曲振动吸收峰。从 KH550 有机化改性后获得 MCNC 的 FTIR 谱图可以发现除了 CNC 的特征峰外,在 1 510 cm^{-1} 和 3 280 cm^{-1} 处还分别出现了 KH550 结构中氨丙基的伸缩振动吸收峰和—NH₂ 的特征吸收峰。另外,791 cm^{-1}

处的峰归属为 KH550 结构中 Si—O 或 Si—C 的伸缩振动。与 CNC 相比,MCNC 在 3 200~3 500 cm^{-1} 处的一OH 振动峰发生了明显的红移,主要是由于 CNC 表面羟基和 KH550 发生硅烷化反应所致。以上特征峰的变化说明 KH550 已经成功接枝到 CNC 表面,实现了 KH550 对 CNC 的有机化改性^[17-18]。

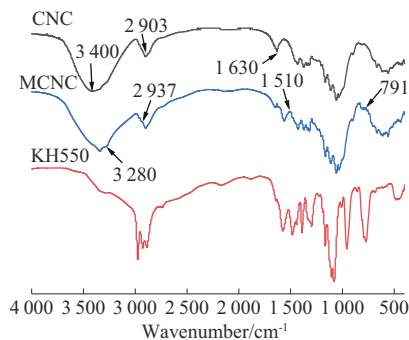


图1 CNC,MCNC和KH550的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CNC, MCNC and KH550

2.2 热性能分析

MCNC/PBAT 复合材料的 DSC 曲线如图 2 所示,基于图 2 获得的基本热性能参数列于表 1。图 2a 显示,MCNC/PBAT 复合材料的结晶峰温度(T_c)远高于 PBAT。MCNC/PBAT-1% 的 T_c 达到了 79.2 $^{\circ}\text{C}$,比 PBAT 高 33.6 $^{\circ}\text{C}$ 。从图 2b 可见,MCNC/PBAT-0.5% 的熔融峰温度(T_m)为 123.7 $^{\circ}\text{C}$,高于 PBAT 的 T_m 值

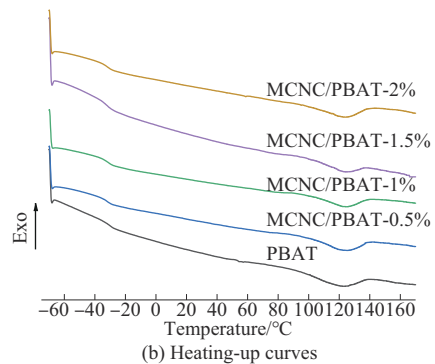
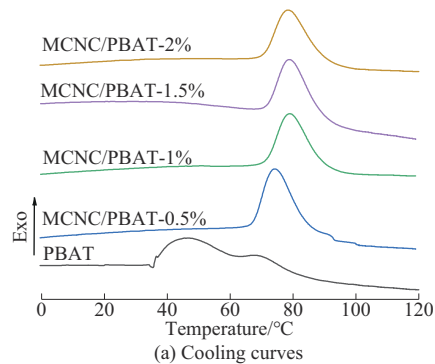


图2 MCNC/PBAT复合材料的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of MCNC/PBAT composites

(121.3 °C),说明MCNC/PBAT复合材料中形成了更为厚实的结晶片层^[19];随着MCNC添加量的增加,MCNC/PBAT复合材料的 T_m 没有出现明显变化。

分析表1的数据发现,样品的结晶度(X_c)先降低后升高,先从PBAT的10.9%降低到MCNC/PBAT-1%的5.8%,后升高到MCNC/PBAT-2%的8.6%。这是因为MCNC/PBAT复合材料的结晶能力受到分子链运动抑制和异相结晶两种效应的影响^[20-21]。一方

面,MCNC会抑制PBAT分子链运动,在结晶过程中抑制晶体生长,降低复合材料的结晶度。另一方面,MCNC促进了PBAT的异相结晶,这可以抵消部分晶体生长抑制效应的影响,当MCNC添加量增加时(即质量分数 $\geq 1.5\%$ 时),异相结晶作用变得明显,样品的结晶度增加。然而,结晶度的增加是相对MCNC/PBAT-1%而言的,由于MCNC对PBAT分子链的限制,复合材料整体的结晶度仍低于PBAT。

表1 MCNC/PBAT复合材料的热性能

Tab. 1 Thermal properties of MCNC/PBAT composites

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
PBAT	-29.4	121.3	12.4	45.6	12.7	10.9	377.9	410.6
MCNC/PBAT-0.5%	-30.8	123.7	9.7	74.6	17.0	8.5	381.7	411.8
MCNC/PBAT-1%	-30.5	123.6	6.5	79.2	13.5	5.8	383.3	413.0
MCNC/PBAT-1.5%	-31.5	123.0	7.0	79.1	12.1	6.2	383.3	412.7
MCNC/PBAT-2%	-31.4	123.3	9.6	78.6	13.1	8.6	378.3	411.0

Notes: T_g is glass transition temperature; T_m is melting peak temperature; ΔH_m is melting enthalpy; T_c is crystallization peak temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; X_c is crystallinity; $T_{5\%}$ is temperature at which 5% decomposition occurs, and T_{\max} is the fastest rate of thermal decomposition.

2.3 TG分析

MCNC/PBAT复合材料的TG-DTG曲线见图3,对应特征温度结果列于表1。由图3可以发现,PBAT及其复合材料在350~450 °C温度范围内只有一个热降解峰,归结为PBAT分子链的主链断裂^[22]。由表1可以发现当MCNC的质量分数增加到1.5%时,对应热降解5%时的温度($T_{5\%}$)由377.9 °C升高至

383.3 °C;继续增加MCNC用量,复合材料的 $T_{5\%}$ 略有降低, T_{\max} 的变化规律与 $T_{5\%}$ 基本一致。热分解温度先升高后下降的规律归因于聚合物基体中交联链段的形成与团聚的发生。当MCNC含量较低时PBAT与MCNC的表面羟基发生界面反应,形成了交联链段,将PBAT分子链结合在一起,从而增强了复合材料的热稳定性^[20]。但是高浓度的MCNC间形成的强氢键会引发团聚,使两相相容性变差,致使材料性能的不均一性,促进材料的热分解,因此复合材料的热分解温度开始降低^[23-24]。

2.4 力学性能分析

图4为MCNC/PBAT复合材料拉伸应力-应变曲线,对应结果列于表2。由图4和表2可以发现,当MCNC质量分数增加到0.5%时,复合材料的断裂伸长率由446%增加到502%;MCNC质量分数增加到2%时,MCNC/PBAT复合材料的断裂伸长率却降低到354%。高含量的MCNC和PBAT在界面处通过交联形成一种刚性渗透网络结构,这种结构限制了PBAT的链滑移和拉伸行为,从而降低了断裂伸长率^[20]。刚性渗透网络结构是该系统增强的基础,但是模量的增加往往是以牺牲材料的延展性为代价的^[14,25-26]。可是,随着MCNC含量的增加,材料的强度并未增加,反而略微降低,这是因为高含量的MCNC在PBAT中分布不均匀,出现团聚现象,导致MCNC/PBAT复合材料的拉伸强度下降^[27]。

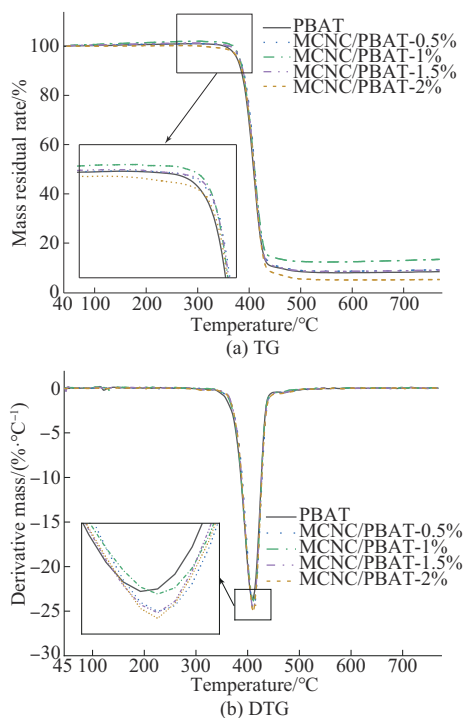


图3 MCNC/PBAT复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of MCNC/PBAT composites

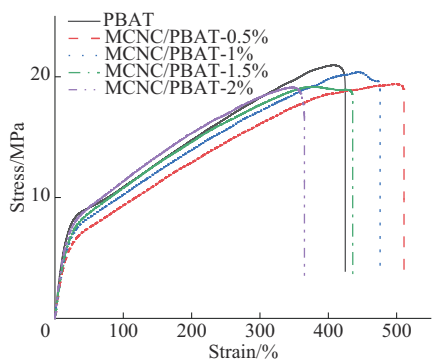


图4 MCNC/PBAT复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 4 Tensile stress-strain curves of MCNC/PBAT composites

表2 MCNC/PBAT复合材料的拉伸性能

Tab. 2 Tensile properties of MCNC/PBAT composites

Samples	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa
PBAT	446	21.3	52.6
MCNC/PBAT-0.5%	502	20.1	39.9
MCNC/PBAT-1%	478	18.7	42.1
MCNC/PBAT-1.5%	406	18.4	42.1
MCNC/PBAT-2%	354	17.9	46.9

2.5 形貌分析

MCNC/PBAT复合材料的断面SEM照片如图5所示。由图5可以发现,PBAT的断面较为光滑,随着MCNC的加入,复合材料的断面形貌开始变得粗糙。MCNC/PBAT-0.5%中MCNC未发生团聚,MCNC纳米粒子分散性和相容性良好,能够有效地传递应力。同时,复合材料脆断时界面起伏的增

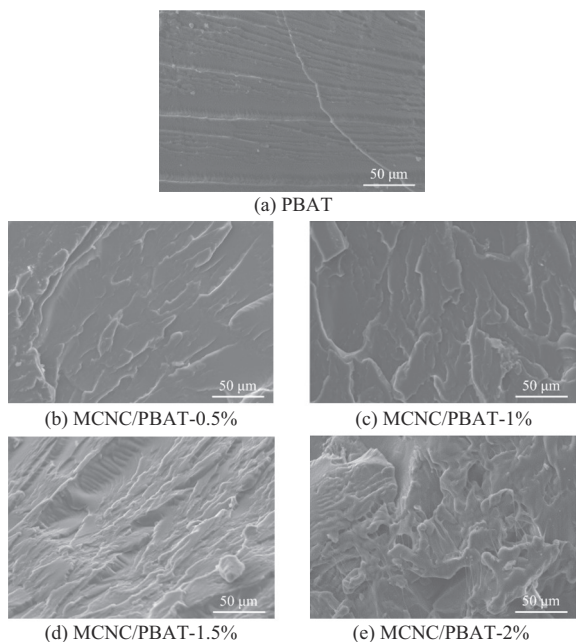


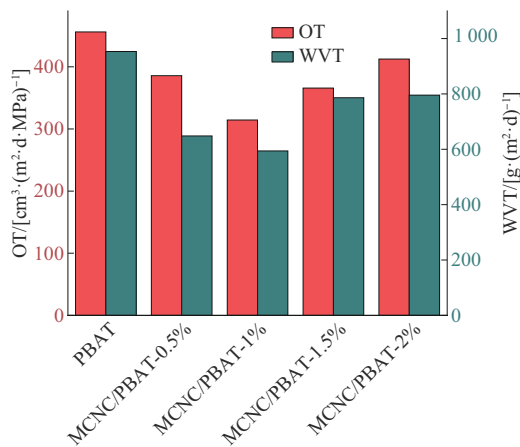
图5 MCNC/PBAT复合材料的SEM图

Fig. 5 SEM images of MCNC/PBAT composites

加,证明了MCNC与PBAT之间界面黏附力的增强^[15]。MCNC的增加使复合材料的断面形貌更加粗糙,断面起伏更加明显,表明复合材料韧性逐渐增强^[27-28]。MCNC含量较高时,由MCNC颗粒聚集引发的团聚现象更加明显,这是导致材料性能下降的原因。

2.6 阻隔性能分析

图6为不同MCNC含量MCNC/PBAT复合材料的对O₂和水蒸气的阻隔性能。由图6可以发现,纯PBAT膜的OT和WVT分别为456.2 cm³/(m²·d·MPa)和953.6 g/(m²·d)。当MCNC的质量分数增加到1%时,MCNC/PBAT-1%膜的OT和WVT分别下降至314.2 cm³/(m²·d·MPa)和594.6 g/(m²·d),较纯PBAT分别下降31.1%和37.6%,继续增加MCNC的用量,MCNC/PBAT的阻隔性能开始下降。这是因为低含量的MCNC在PBAT基体中均匀分散可以形成致密的网络结构,延长了O₂和水蒸气在复合材料中的渗透路径;当MCNC含量过高时开始产生团聚现象,MCNC的界面处可以形成气体分子的渗透路径,导致阻隔性能下降^[29-30]。

图6 MCNC/PBAT复合材料的O₂和水蒸气阻隔性能比较Fig. 6 Comparison of O₂ and water vapor barrier properties of MCNC/PBAT composites

3 结论

(1) FTIR谱图中1520 cm⁻¹处的氨基伸缩振动吸收峰,证明了KH550成功接枝到CNC上。MCNC/PBAT-0.5%断裂伸长率为502%,随着MCNC含量的增加,复合材料的断裂伸长率下降,刚性渗透网络结构的形成是产生该现象的原因。同时,渗透网络结构延长了材料中气体分子的渗透路径,提高了阻隔性能,但MCNC含量较高时引起的团聚,会增强气体分子的渗透,对阻隔性能产生

负面影响。

(2) MCNC/PBAT 复合材料的热性能受到链抑制和异相结晶的双重作用。MCNC 可以显著提高 PBAT 的结晶温度,但对热稳定性影响较小。MCNC/PBAT 复合材料的结晶度受到两种作用的影响。MCNC 可以在 PBAT 基体中充当成核剂,通过异相成核促进结晶。同时 MCNC 的存在会抑制 PBAT 分子链运动,降低结晶度。

(3) 随着 MCNC/PBAT 复合材料中 MCNC 添加量的增加微观断面变得越来越粗糙。在 MCNC 质量分数为 0.5% 时,MCNC 在 PBAT 基体中分散性良好,界面相容性增强。在 MCNC 质量分数为 2% 时,发现材料内部发生了明显的团聚,破坏了材料受力的连续性和均匀性。

参考文献

- [1] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7). DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
- [2] 刘春. 生物可降解塑料的开发进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2020, 32(3):60-63.
LIU Chun. Development progress of biodegradable plastics[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2020, 32(3):60-63.
- [3] 邓海英, 林杰生, 潘正彬. 生物降解材料 PBAT 的发展现状[J]. *化纤与纺织技术*, 2022, 51(11):22-24.
DENG Haiying, LIN Jiesheng, PAN Zhengbin. The development status of biodegradable material PBAT[J]. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2022, 51(11):22-24.
- [4] 丁泽强, 袁博, 李飞, 等. PBAT 应用及研究进展[J]. *山西化工*, 2022, 42(5):39-40, 59.
DING Zeqiang, YUAN Bo, LI Fei, et al. Application and research progress of PBAT[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2022, 42(5):39-40, 59.
- [5] 晏永祥, 贺哲, 张跃飞, 等. 可生物降解塑料 PBAT 共混改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(5):158-161.
YAN Yongxiang, HE Zhe, ZHANG Yuefei, et al. Progress of blending modification of biodegradable plastic PBAT[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(5):158-161.
- [6] 刘兆涛. 生物降解塑料 PBAT 产业化现状探析[J]. *石化技术*, 2023, 30(5):211-213.
LIU Zhaotao. Analysis on the industrialization status of biodegradable plastic PBAT[J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2023, 30(5):211-213.
- [7] NUNES E D C, SOUZA A G D, ROSA D D S. Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO₃ into PBAT matrix[J]. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54(10):1 373-1 382.
- [8] 李红娟, 段瑞海, 温光和, 等. PLA/PBAT/PBS 共混改性制备[J]. *塑料*, 2022, 51(2):29-33.
LI Hongjuan, DUAN Ruihai, WEN Guanghe, et al. Modified preparation of PLA/PBAT/PBS blends[J]. *Plastics*, 2022, 51(2):29-33.
- [9] 刁晓倩, 翁云宣. 淀粉基塑料研究进展及产业现状[J]. *中国塑料*, 2017, 31(9):22-29.
DIAO Xiaoqian, WENG Yunxuan. Research progress and industrial present status of starch based plastics[J]. *China Plastics*, 2017, 31(9):22-29.
- [10] LI J N, JIANG Z G, QIU Z B. Isothermal melt crystallization kinetics study of cellulose nanocrystals nucleated biodegradable Poly(ethylene succinate)[J]. *Polymer*, 2021, 227. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123869.
- [11] LI J N, JIANG Z G, QIU Z B. Thermal and rheological properties of fully biodegradable poly(ethylene succinate)/cellulose nanocrystals composites[J]. *Composites Communications*, 2021, 23. DOI:10.1016/j.coco.2020.100571.
- [12] VATANSEVER E, ARSLAN D, SARUL D S, et al. Development of CNC-reinforced PBAT nanocomposites with reduced percolation threshold: a comparative study on the preparation method[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(32):15 523-15 537.
- [13] ZHANG X Z, MA P M, ZHANG Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(7):2 073-2 085.
- [14] MORELLI C L, BELGACEM M N, BRANCIFORTI M C, et al. Supramolecular aromatic interactions to enhance biodegradable film properties through incorporation of functionalized cellulose nanocrystals[J]. *Composites Part A*, 2016, 83:80-88.
- [15] 张静, 丁长坤, 段镜月, 等. 聚乳酸/纤维素纳米晶复合材料的制备与性能研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(3):22-26.
ZHANG Jing, DING Changkun, DUAN Jingyue, et al. Preparation and properties of polylactic acid/cellulose nanocrystal composites[J]. *China Plastics*, 2018, 32(3):22-26.
- [16] 宋敬思, 王贤增, 周洪福, 等. PBAT 的扩链反应及其微孔发泡行为研究[J]. *中国塑料*, 2018, 32(11):42-48.
SONG Jingsi, WANG Xianzeng, ZHOU Hongfu, et al. Study on chain extension and microcellular foaming behaviors of poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. *China Plastics*, 2018, 32(11):42-48.
- [17] ZHANG P B, LU Y D, FAN M M, et al. Modified cellulose nanocrystals enhancement to mechanical properties and water resistance of vegetable oil-based waterborne polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(47). DOI: 10.1002/app.48228.
- [18] 张兴华, 梁小红, 张衡, 等. 改性纤维素纳米晶/水性聚氨酯防腐涂料的制备[J]. *精细化工*, 2023, 40(8):1 833-1 840.
ZHANG Xinghua, LIANG Xiaohong, ZHANG Heng, et al. Preparation of modified cellulose nanocrystalline/waterborne polyurethane anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(8):1 833-1 840.

- [19] GRAY D. Nanocellulose: From nature to high performance tailored material[J]. *Holzforschung*, 2013, 67(3). DOI:10.1515/hf-2013-0027.
- [20] RAHIMI S K, SHAHAB, AEINEHVAND R, KIM K, et al. Structure and biocompatibility of bioabsorbable nanocomposites of aliphatic-aromatic copolyester and cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(7):2 179–2 194.
- [21] TEN E, JIANG L, WOLCOTT M P. Crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhiskers composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 541–550.
- [22] MORELLI C L, BELGACEM M N, BRANCIFORTI M C, et al. Nanocomposites of PBAT and cellulose nanocrystals modified by in situ polymerization and melt extrusion[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2016, 56(12):1 339–1 348.
- [23] 颜倩. 重质碳酸钙的表面改性及其共混改性 PBAT 的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2022.
- YAN Qian. Study on surface modification of ground calcium carbonate and its blending with PBAT copolymer[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2022.
- [24] 王宝川, 陈士军, 张萍波, 等. 不同粒径氧化锌以及改性纳米氧化锌对多功能 PBAT 复合膜的影响[J]. *中国塑料*, 2023, 37(4): 11–16.
- WANG Baochuan, CHEN Shijun, ZHANG Pingbo, et al. Effects of particle size and surface modification of nano-ZnO on multifunctional PBAT composite films[J]. *China Plastics*, 2023, 37(4): 11–16.
- [25] HABIBI Y, DUFRESNE A. Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7):1 974–1 980.
- [26] ZHAO J, MORGAN A B, HARRIS J D. Rheological characterization of polystyrene – clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion[J]. *Polymer*, 2005, 46(20): 8 541 – 8 660.
- [27] 王应明, 李乾波, 陈怡, 等. PEO/硫酸钙晶须复合薄膜的制备及性能[J]. *塑料科技*, 2022, 50(5):58–61.
- WANG Yingming, LI Qianbo, CHEN Yi, et al. Preparation and properties of PEO/calcium sulfate whisker composite films[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(5):58–61.
- [28] 杨秀琴, 宋子豪, 陈兰芳, 等. 聚丙烯/滑石粉复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2019, 47(5):6–9.
- YANG Xiuqin, SONG Zihao, CHEN Lanfang, et al. Study on preparation and properties of PP/talc powder composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(5):6–9.
- [29] CHUN K S, HUSSEINSYAH S, OSMAN H. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: Effects of the filler content and silane coupling agent[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(5). DOI:10.1007/s10965-012-9859-8.
- [30] 黄睿, 李小全, 卞福萍, 等. 功能化纳米纤维素复合 PLA/PBAT 薄膜的制备及性能[J]. *精细化工*, 2023, 40(6):1 253–1 263.
- HUANG Rui, LI Xiaoquan, BIAN Fuping. Preparation and properties of functionalized nanocellulose PLA/PBAT composite films [J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(6):1 253–1 263.

(上接第 102 页)

- [16] SURESHA B, CHANDRAMOHAN G, SIDDARAMAIAH P, et al. Three-body abrasive wear behaviour of carbon and glass fiber reinforced epoxy composites[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2007, 443(1):285–291.
- [17] ZHANG G, SCHLARB A K. Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of poly-ether-etherketones (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites[J]. *Wear*, 2009, 266(1):337–344.
- [18] PARSAEIAN P, GHANBARZADEH A, WILSON M, et al. An experimental and analytical study of the effect of water and its tribochemistry on the tribocorrosive wear of boundary lubricated systems with ZDDP-containing oil[J]. *Wear*, 2016, 358-359: 23–31.
- [19] 田颖, 车清论, 贺仁, 等. 水润滑轴承用聚合物复合材料的摩擦学研究进展[J]. *材料保护*, 2024, 57(1):111–122, 162.
- TIAN Ying, CHE Qinglun, HE Ren, et al. Tribological research progress of polymer composites for water-lubricated bearings[J]. *Materials Protection*, 2024, 57(1):111–122, 162.