

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.001

甲壳素微纳米纤维/聚乳酸复合材料的制备与性能

孙胜杰, 马洁茹, 李航, 马明杰, 顾欣亮, 徐朝阳, 陈楚楚

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 以自制的甲壳素粉(PCH)与甲壳素微纳米纤维(MCH)为增强相,与聚乳酸(PLA)共混挤出,分别制备了 PCH/PLA 与 MCH/PLA 复合材料,研究了 PCH 与 MCH 对 PLA 复合材料微观形貌和各项性能的影响。结果表明,相较于 PCH, MCH 与 PLA 界面结合更紧密,当 MCH 质量分数为 10% 时,所得 MCH/PLA 复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大,分别为 29.25 MPa 和 1 657.3 MPa,较纯 PLA 分别提升了 68.5% 和 34.6%,其 -30 °C 储能模量达 4 406 MPa,较纯 PLA 提高 16.3%。PCH 质量分数为 5% 时, PCH/PLA 的拉伸强度最大,为 20.27 MPa,较 PLA 提升了 16.8%,而 -30 °C 储能模量低于纯 PLA。PCH 与 MCH 均能降低 PLA 的线膨胀系数和水接触角,提升吸水率。当 MCH 质量分数为 10% 时, MCH/PLA 复合材料的线膨胀系数较纯 PLA 降低了 35.8%,有效提高了复合材料的尺寸稳定性。上述结果表明, MCH 质量分数为 10% 的 MCH/PLA 复合材料有望替代石油基塑料应用于可降解包装等领域。

关键词: 甲壳素; 甲壳素微纳米纤维; 聚乳酸; 力学性能; 尺寸稳定性

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0001-07

Preparation and properties of chitin micro-nano fiber/polylactic acid composites

SUN Shengjie, MA Jieru, LI Hang, MA Mingjie, GU Xinliang, XU Zhaoyang, CHEN Chuchu

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract : Taking self-made chitin powder (PCH) and chitin micro-nano fiber (MCH) as reinforcing phases for blending and extruding with polylactic acid (PLA), PCH/PLA and MCH/PLA composites were prepared, respectively. The effects of PCH or MCH on the microstructure and various properties of the composites were studied. The results show that compared with PCH, the interface between MCH and PLA is more closely integrated. When the MCH content is 10 wt%, the MCH/PLA composite has a maximum tensile strength of 29.25 MPa and a maximum tensile modulus of 1 657.3 MPa, which are 68.5% and 34.6% higher than those of pure PLA, respectively. Its storage modulus at -30 °C is 4 406 MPa, which is 16.3% higher than that of pure PLA. When the PCH content is 5 wt%, the tensile strength of PCH/PLA composite has a maximum tensile strength of 20.27 MPa, which is 16.8% higher than that of pure PLA, while the storage modulus at -30 °C is lower than that of pure PLA. Both PCH and MCH can reduce the linear expansion coefficient and water contact angle of PLA, and improve PLA water absorption. When the MCH content is 10 wt%, the linear expansion coefficient of MCH/PLA composite is reduced by 35.8% compared to pure PLA, effectively improving the dimensional stability of the composite. The above results indicate that MCH/PLA composite with 10 wt% MCH has the potential to replace petroleum-based plastics in biodegradable packaging and other fields.

Keywords : chitin ; chitin micro-nano fiber ; polylactic acid ; mechanical property ; dimensional stability

近年来,石油基塑料生产成本高涨、废弃塑料回收率低及不可降解等问题引起了越来越多的关注^[1-4]。聚乳酸(PLA)由玉米、木薯等中提取的淀粉

所制成,被广泛地应用于日常生活中。作为一种新型材料,PLA 能够被微生物降解,具有良好的可降解性,不易对环境造成污染^[5-7]。除此之外,PLA 加

基金项目: 国家自然科学基金项目(32471792),江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(22)3170],2024 年江苏省研究生科研与实践创新计划(KYCX24_1316),江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(202410298009Z)

通信作者: 陈楚楚,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为生物质复合材料

收稿日期: 2024-10-21

引用格式: 孙胜杰,马洁茹,李航,等.甲壳素微纳米纤维/聚乳酸复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(12):1-7.

SUN Shengjie, MA Jieru, LI Hang, et al. Preparation and properties of chitin micro-nano fiber/polylactic acid composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 1-7.

工方便,适用于吹塑、挤出、注塑等成型方法,广泛应用于工业包装、生物医药等领域。然而,PLA自身力学性能较弱,且脆性高、耐热性较差、价格较贵,难以满足现代可降解材料的发展需求^[8]。

天然纤维具有环境友好性、生物相容性和可回收性等优点,已被用作增强材料来提高复合材料的性能^[9]。天然植物纤维具有绿色环保的优势,作为增强相,能够在保持PLA基复合材料优良的环境友好性基础上增强其他各项性能^[10-11]。Jiang等^[12]通过挤出法制备了改性剑麻纤维/PLA复合材料(采用的PLA牌号为3051D),其拉伸强度达到82.49 MPa,比纯PLA提高了63.7%。史军华等^[13]通过溶液共混浇铸法制备了纤维素纳米纤维(CNF)/PLA复合材料(采用的PLA牌号为4032D),当CNF质量分数为5%时,CNF/PLA的拉伸强度较PLA提高了7.5%。Yulianto等^[14]采用溶液浇铸法制备CNF/PLA复合材料(采用的PLA牌号为4060D),当添加质量分数2.5%的CNF时,材料的拉伸强度由17.72 MPa提高到22.24 MPa。

甲壳素无毒、来源广泛,具有良好的可降解性、生物相容性等优点^[15-17],由其形成的甲壳素微纳米纤维(MCH)具有良好的力学性能、高比表面积和形成网络结构的能力。基于以上优点,MCH作为复合材料的增强相,能够有效提高复合材料的热学、力学等性能^[18-19]。笔者以废弃蟹壳为原料,提取并制备甲壳素粉(PCH)与MCH,分别与PLA进行共混挤出,制备PCH/PLA与MCH/PLA复合材料,并分别探究PCH和MCH对PLA的增强作用,为拓展甲壳素增强PLA复合材料在可降解包装等领域的应用提供理论基础与技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:3052D,粉末状,挤出级,相对分子质量为 1×10^5 ,上海易生实业有限公司;

盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、冰醋酸和无水乙醇:分析纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

冷冻干燥器:XIANOU-10,南京先欧生物科技有限公司;

微量混合流变仪:HAAKE Minilab II,美国赛默飞世尔科技公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):HITACHI S-

4800,日本日立高新技术公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10,美国尼高力仪器公司;

万能力学试验机:CMT 4202,深圳新三思材料检测有限公司;

静态热机械分析(TMA)仪:TMA 402 F1,德国Netzsch公司;

动态力学分析(DMA)仪:DMA 242C,德国Netzsch公司;

接触角测量仪:OCA40 Micro,北京东方德菲仪器有限公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1400,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

1.3.1 甲壳素的纯化

将收集的废弃蟹壳进行脱基质处理,具体做法为:将蟹壳冲洗干净后置于质量分数7% HCl溶液中常温浸泡48 h,以去除蟹壳中的碳酸钙,48 h后用大量去离子水冲洗至中性。随后将其置于质量分数10% NaOH溶液中常温条件下浸泡2周,去除蟹壳中的蛋白质,用去离子水洗涤至中性。最后,使用95%无水乙醇常温浸泡蟹壳48 h以褪除色素,再用去离子水冲洗后得到纯化蟹壳^[20]。

1.3.2 PCH及MCH的制备

PCH的制备:将上述纯化蟹壳置于干燥箱充分干燥,随后通过磨粉机将蟹壳磨成PCH并筛至 $165 \mu\text{m}$ 。

MCH的制备:将上述纯化蟹壳剪碎后置于搅拌机内(功率250 W,转速18 000 r/min),加入去离子水至完全覆盖蟹壳,滴入冰醋酸使溶液pH值为3~4,随后将其破碎搅拌15 min,制备得到MCH悬浮液^[21]。真空抽滤脱水,得到MCH湿膜,再用搅拌机将其打碎并放入冷冻干燥器中2 d,最终制得MCH。

1.3.3 PCH/PLA和MCH/PLA复合材料的制备

PCH/PLA复合材料的制备流程:如图1所示,取上述PCH与PLA分别按照2/98,5/95,10/90和15/85的质量比混合,再置于微量混合流变仪内,挤出温度为 170°C ,转速为35 r/min,制备得到PCH/PLA复合材料。根据不同的质量比,制得的复合材料样品分别标记为PCH-2/PLA, PCH-5/PLA, PCH-10/PLA和PCH-15/PLA(其中数字代表PCH在复合材料中的质量分数)。

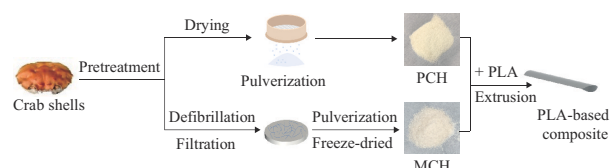


图1 PCH/PLA和MCH/PLA复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of PCH/PLA and MCH/PLA composites

MCH/PLA 复合材料的制备流程:取上述MCH与PLA分别按照2/98, 5/95, 10/90和15/85的质量比混合,采用相同挤出条件制备得到MCH/PLA复合材料。制得的复合材料样品分别标记为MCH-2/PLA, MCH-5/PLA, MCH-10/PLA和MCH-15/PLA(其中数字代表MCH在复合材料中的质量分数)。

1.4 测试与表征

1.4.1 TEM表征

将待测的MCH悬浮液用去离子水稀至0.05%,通过TEM对MCH进行表征,电压设定为100 kV。取少量稀释后的悬浮液滴在电镜铜网上,干燥后观察并分析制备的MCH的微观结构特征^[22]。使用Image J软件对TEM照片进行分析,计算悬浮液中纤维直径分布。

1.4.2 SEM表征

通过场发射SEM(2 kV)分别对MCH膜表面、PLA样条、PCH/PLA复合材料和MCH/PLA复合材料的拉伸断面微观形貌进行表征分析。观察前,对干燥后的样品断面进行30 s的喷金处理,再用SEM观察断面微观结构。

1.4.3 力学性能测试

根据ASTM D 638-08,使用万能力学试验机分别对PCH/PLA和MCH/PLA复合材料进行力学性能测试。将待测的复合材料样品裁切成50 mm×3.5 mm×1.2 mm的条状样品并进行拉伸测试,得到相对应的应力-应变曲线图。选用1 kN量程的传感器,在10 mm/min的拉伸速度下对样品进行测试,最终结果为至少5次数据的平均值。

1.4.4 FTIR测试

将待测的PCH/PLA与MCH/PLA样品置于烘箱中干燥后对样品进行测试表征,采用ATR模式(范围:650~4 000 cm⁻¹,分辨率:4 cm⁻¹,扫描次数:64次)。

1.4.5 动态力学性能测试

使用DMA仪分别对PCH/PLA和MCH/PLA复合材料进行测试。测试前将复合材料样品制成尺

寸为50 mm×3.5 mm×1.2 mm的样条,采用拉伸标准模式。参数设置如下:比例因子为1.5,最大振幅为60 N、最大动态力为5 N、静态力恒定为0.5 N(-30~80 °C,10 K/min)。

1.4.6 线膨胀系数测试

通过TMA仪分别对PCH/PLA和MCH/PLA复合材料进行测试。测试采用拉伸模式,将试样长度、宽度分别裁剪为20 mm和3.5 mm,夹具间的跨距为15 mm;在氮气环境中测试,气体压力为0.05 MPa,流速设置为20 mL/min;测试温度范围为-30~80 °C,升温速率为5 °C/min。

1.4.7 接触角测试

通过接触角测量仪分别测定PCH/PLA和MCH/PLA复合材料试样的表面接触角。测试前对样品进行烘干处理,滴加2 μL去离子水至样品的水平表面,观察水滴在表面上60 s内的变化。

1.4.8 吸水率测试

根据GB/T 1034-2008,将尺寸为50 mm×3.5 mm×1.2 mm试样烘干后自然冷却,称重精确至0.1 mg(记质量为 m_1)。随后将试样浸入去离子水,浸泡24 h后取出并用滤纸快速擦除试样表面水分,再次称重精确至0.1 mg(记质量为 m_2)。最后,用式(1)计算吸水率 C 。

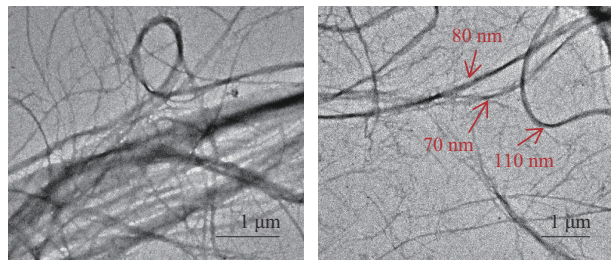
$$C = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

为了探究机械搅拌处理对甲壳素形貌与分布的影响,利用TEM对MCH悬浮液进行表征分析,如图2所示。在天然蟹壳中,甲壳素原纤维被蛋白质包裹形成约60 nm的纤维束,并进一步组装成更大尺寸的粗纤维束。如图2a所示,制得的甲壳素以微纤维束的形式存在,且表面包含大量纳米纤维分支(直径为20~130 nm),说明微纤化处理保留了甲壳素在蟹壳中的天然结构形态。经统计计算得到,纤维长度主要分布在10~20 μm,形成了以纳米级直径和微米级长度分布的甲壳素“微纳米”纤维结构(图2b),即形成了MCH。

图3分别为MCH膜表面、PLA与PCH-5/PLA以及MCH-10/PLA的拉伸断面微观形貌SEM照片。由图3a可以观察到,MCH薄膜表面呈现致密的微纳米纤维网络结构,且分布均匀。图3b为纯PLA的断面形貌,断面光滑且有一定的拉丝现象,说明其



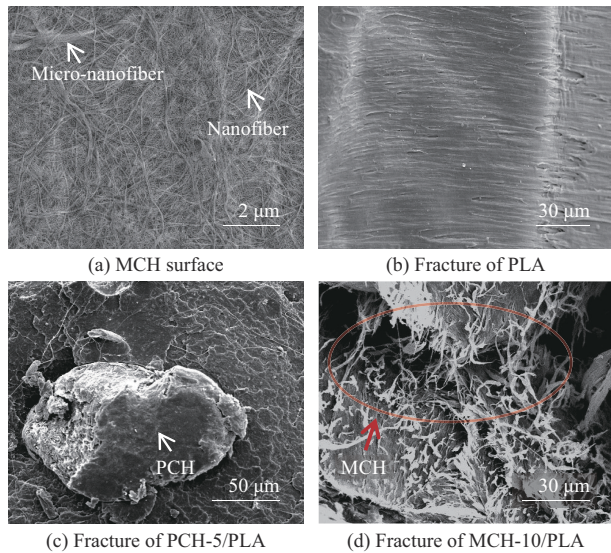
(a) MCH fiber bundle with a large number of nanofiber branches on its surface

(b) Diameter of MCH

图2 MCH的TEM照片

Fig. 2 TEM photos of MCH

脆性较大。当引入粒径较大的PCH(5%)后,PCH-5/PLA断面(图3c)包含大量甲壳素颗粒,呈现明显的拉伸断裂后相分离现象,说明复合组分间相容性较差。而当引入MCH后,如图3d所示,MCH-10/PLA复合材料断面中,甲壳素微纳米纤维穿插在PLA基体中,彼此之间互相缠结,并无脱落现象。这一现象说明,与PCH相比,MCH在基体中与PLA结合得更好,而PLA作为基体,在熔融后也可更好地包裹MCH,复合组分间界面相容性增强,有利于材料力学性能的提高。



(a) MCH surface

(b) Fracture of PLA

(c) Fracture of PCH-5/PLA

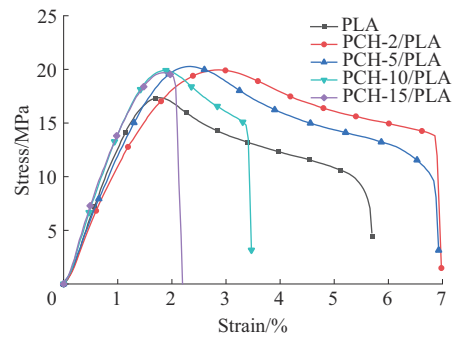
(d) Fracture of MCH-10/PLA

图3 几种材料的微观形貌SEM照片

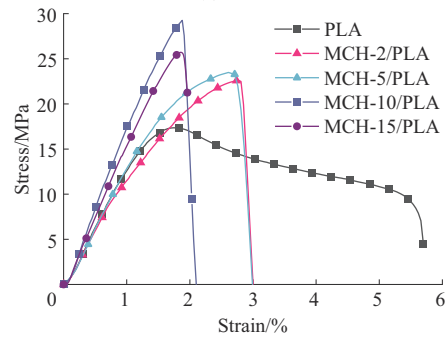
Fig. 3 SEM micrographs of several materials

2.2 力学性能分析

为了探究PCH与MCH对PLA力学性能的影响,对制备所得复合材料的拉伸性能进行表征与分析,结果如图4和表1所示。由表1可知,纯PLA的拉伸强度为17.36 MPa,拉伸弹性模量为1 230.9 MPa。随着PCH和MCH的引入,复合材料力学性能均有一定程度的提高。由图4a和表1可知,当PCH的质



(a) PCH/PLA



(b) MCH/PLA

图4 复合材料的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of composites

表1 PCH/PLA及MCH/PLA复合材料的拉伸性能

Tab. 1 Tensile properties of PCH/PLA and MCH/PLA composites

Samples	PCH or MCH mass fraction/%	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/MPa
PLA	0	17.36±1.32	1 230.9±40.4
PCH-2/PLA	2	19.95±1.51	940.5±20.1
PCH-5/PLA	5	20.27±0.95	1 104.0±32.1
PCH-10/PLA	10	19.90±1.12	1 308.6±19.1
PCH-15/PLA	15	19.69±1.27	1 319.8±33.7
MCH-2/PLA	2	22.59±1.09	1 081.5±17.1
MCH-5/PLA	5	23.56±0.89	1 245.9±25.8
MCH-10/PLA	10	29.25±1.02	1 657.3±46.4
MCH-15/PLA	15	25.71±1.13	1 420.7±31.9

量分数为5%时,PCH-5/PLA拉伸强度最大,为20.27 MPa,较PLA提升了16.8%。当PCH的质量分数进一步提高至10%与15%时,PCH/PLA拉伸强度略有降低,约为19 MPa,但断裂伸长率显著降低,这可能是因为PCH在PLA基体中发生团聚。图4b分析了不同含量MCH对PLA的增强效果。结果表明,随着MCH含量的增大,MCH/PLA复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量呈先上升后下降的趋势。当添加质量分数10%的MCH时,MCH-10/PLA拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大,分别为29.25 MPa和1 657.3 MPa,较纯PLA的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提升了68.5%和34.6%。当MCH质量分数超过10%时,MCH/PLA复合材料的拉伸强度和弹

性模量均开始下降,这可能是因为大量MCH无法在复合材料中良好地分散,从而影响材料的力学性能。后续选取拉伸强度最高的PCH-5/PLA与MCH-10/PLA进行研究。

2.3 FTIR分析

图5为PLA, PCH, MCH, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA的FTIR谱图。从图5可以观察到, 3 434 cm^{-1} 处是O—H键伸缩振动导致的吸收峰, 3 260 cm^{-1} 处是N—H键伸缩振动导致的吸收峰, 在1 655 cm^{-1} 与1 620 cm^{-1} 处出现甲壳素酰胺I带的特征吸收峰^[23-25]。通过对比发现, PCH和MCH的FTIR谱图曲线一致, 说明微纤化处理并未改变甲壳素结构。在纯PLA的FTIR谱图曲线中, 2 997 cm^{-1} 附近和1 753 cm^{-1} 处分别是C—H和C=O的不对称伸缩振动峰, 1 083 cm^{-1} 附近的吸收峰是C—O—C伸缩振动峰^[26-27]。当引入MCH后, MCH-10/PLA在1 620 cm^{-1} 处出现了甲壳素酰胺I带的吸收峰, 1 454 cm^{-1} 及1 384 cm^{-1} 处的吸收峰为PLA和MCH中多个C—H伸缩振动吸收峰重叠的结果, 说明MCH与PLA仅为物理结合, 复合后并未生成新的化学键。

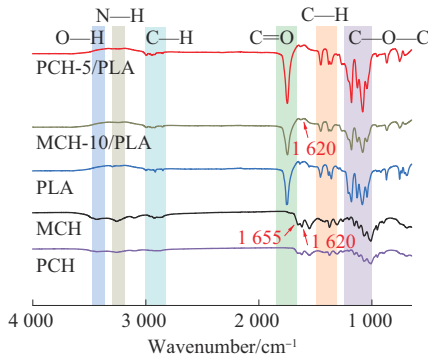


图5 PLA, PCH, MCH, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA复合材料的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PLA, PCH, MCH, PCH-5/PLA and MCH-10/PLA composites

2.4 动态力学性能分析

DMA可以表征材料力学性能与时间、温度或频率等的关系, 样品因受到周期性变化的机械应力作用和控制, 从而发生形变, 是分析材料黏弹性的有效手段之一^[28]。图6为PLA和MCH-10/PLA复合材料在-30~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内随温度变化的储能模量曲线。由图6看出, 随着温度的升高, 材料的储能模量逐渐下降, 这是因为高温下的分子热运动削弱了原子间的相互作用力, 导致材料的内部结构松散, 刚性下降。数据表明, 温度为-30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纯PLA的储

能模量为3 789 MPa, 当加入质量分数5% PCH后, PCH-5/PLA复合材料储能模量为3 661 MPa, 低于纯PLA, 当加入质量分数10% MCH后, MCH-10/PLA的储能模量达到了4 406 MPa, 比纯PLA提高了16.3%, 说明相比PCH, MCH的引入更能有效增强复合材料的力学性能。

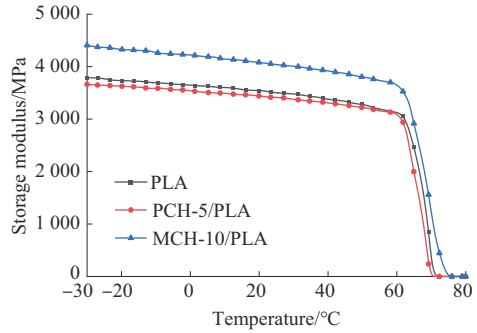


图6 PLA和MCH-10/PLA复合材料储能模量曲线

Fig. 6 Storage modulus curves of PLA and MCH-10/PLA composites

2.5 线膨胀系数分析

在材料的工程应用中, 线膨胀系数是影响材料尺寸稳定性的重要因素之一。表2为PLA, PCH-5/PLA, MCH-10/PLA复合材料在-30~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的线膨胀系数。纯PLA在-30~80 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间的线膨胀系数为 $322.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而添加甲壳素能有效提高PLA尺寸稳定性。当添加质量分数5% PCH时, PCH-5/PLA的线膨胀系数为 $304.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 比PLA降低了5.5%; 当添加质量分数10% MCH时, MCH-10/PLA的线膨胀系数为 $207.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 比PLA降低了35.8%。这表明, PCH和MCH的添加均能有效降低复合材料的线膨胀系数, 从而提高材料的尺寸稳定性。

表2 PLA, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA复合材料在-30~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的线膨胀系数

Tab. 2 Linear expansion coefficients of PLA, PCH-5/PLA and MCH-10/PLA composites in range of -30~80 $^{\circ}\text{C}$

Samples	Linear expansion coefficient/(10^{-6} K^{-1})
PLA	322.6
PCH-5/PLA	304.7
MCH-10/PLA	207.0

2.6 水接触角分析

图7分别为纯PLA、PCH-5/PLA以及MCH-10/PLA复合材料在60 s内的水接触角变化图。从图7可以看出, PLA, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA 3种样品在水滴刚接触材料表面的瞬间, 接触角分别为 66.519° , 63.066° 和 61.449° , 差异不明显。其中, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA的水接触角较纯PLA

材料分别降低了5.2%和7.6%,这是因为复合材料中PCH和MCH分子含有大量亲水基团。将PCH-5/PLA和MCH-10/PLA在60 s内的水接触角变化进行对比,发现PCH-5/PLA的水接触角变化较大,这可能是因为PCH粒径较大,在材料中未良好分散,使得复合材料中的PCH更易与水分子结合。

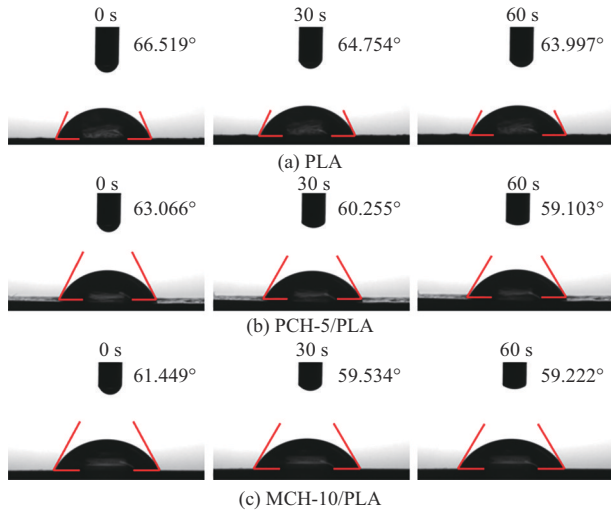


图7 PLA, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA复合材料的60 s内水接触角变化

Fig. 7 Water contact angle changes of PLA, PCH-5/PLA and MCH-10/PLA composites within 60 s

2.7 吸水率分析

图8为PLA, PCH-5/PLA-5, MCH-10/PLA复合材料分别在1, 3, 5, 7 d的吸水率变化。从图8可以看出,纯PLA材料具有一定的疏水性,吸水率较低,当加入PCH和MCH后,由于甲壳素具有强吸水性的一OH基团,从而使复合材料的吸水率上升。另外,材料的吸水率均随着时间的增加而变大,第一天时,PLA, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA的吸水率分别为3.2%, 4.9%和5.3%,这是因为水分子在初期

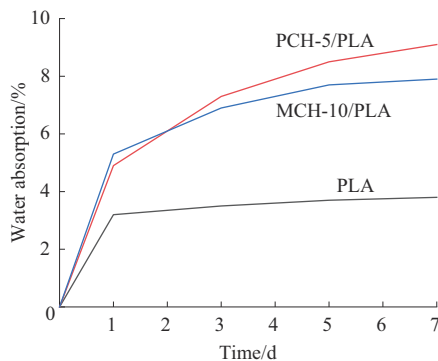


图8 PLA, PCH-5/PLA和MCH-10/PLA复合材料一周内吸水率变化
Fig. 8 Water absorption changes of PLA, PCH-5/PLA and MCH-10/PLA composites in one week

更容易渗透进入材料中,随着时间的增加,材料的吸水率逐渐饱和并缓慢上升。一周后,纯PLA的吸水率为3.8%,而PCH-5/PLA和MCH-10/PLA的吸水率分别为9.1%和7.9%。PCH/PLA吸水率变化明显大于MCH/PLA复合材料,这可能是因为PCH与PLA间相容性差,在复合材料中与PLA基体之间有缝隙,导致亲水基团持续与水分子结合。

3 结论

分别制备了PCH/PLA和MCH/PLA复合材料,并探究了PCH和MCH对PLA断面微观形貌及各项性能的影响。得到如下结论。

(1)相较于PCH, MCH与PLA结合更紧密,两者的界面相容性更好,有利于复合材料力学性能的提高。

(2)当引入质量分数5% PCH时, PCH-5/PLA的拉伸强度最大,为20.27 MPa,较PLA提升了16.8%。当引入质量分数10% MCH时, MCH-10/PLA的拉伸强度和拉伸弹性模量最大,分别为29.25 MPa和1 657.3 MPa,分别较PLA提升了68.5%和34.6%。

(3)当PCH质量分数为5%时, PCH-5/PLA复合材料-30 °C的储能模量为3 661 MPa, 低于PLA; 而当加入质量分数10% MCH后, MCH-10/PLA复合材料-30 °C的储能模量达到了4 406 MPa, 比纯PLA提高了16.3%, 说明MCH的引入能有效增强复合材料的力学性能。

(4) PCH和MCH的添加均能有效地降低复合材料的线膨胀系数, 提高复合材料的尺寸稳定性, 同时PCH和MCH降低了PLA的水接触角, 提高了PLA的吸水率。

参考文献

- [1] 李金汤, 夏发明, 王晓广, 等. 水溶性聚酯与甘油对淀粉/PBAT复合材料增容效果研究[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10):125-130.
LI Jintang, XIA Faming, WANG Xiaoguang, et al. Study of compatibilization effect of water-soluble polyester and glycerol on starch/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10):125-130.
- [2] 陈荣源, 赵凌锋, 潘其营, 等. 可降解PPC/PBS合金的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10):1-7.
CHEN Rongyuan, ZHAO Lingfeng, PAN Qiying, et al. Preparation and properties of degradable PPC/PBS polyester alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10):1-7.
- [3] JIANG D H, SATOH T, TUNG S H, et al. Sustainable alternatives to nondegradable medical plastics[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(15):4 792-4 806.
- [4] 田丰源, 关明杰, 杜珂珂, 等. 发酵预处理秸秆纤维性状的及可降解复合材料的性能[J]. 林业工程学报, 2022, 7(5):128-133.
TIAN Fengyuan, GUAN Mingjie, DU Keke, et al. Fiber properties

- of straw pretreated by fermentation and its degradable composites [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2022, 7(5):128–133.
- [5] ZHAO X P, LIU J C, LI J C, et al. Strategies and techniques for improving heat resistance and mechanical performances of poly (lactic acid)(PLA) biodegradable materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218:115–134.
- [6] 钱诚,肖堯,杨静,等. 烷基化竹纤维素纳米晶增强醋酸纤维素复合膜的制备及性能[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(1):104–111.
QIAN Cheng, XIAO Yao, YANG Jing, et al. Preparation and properties of cellulose acetate composite films reinforced with alkylated bamboo cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(1):104–111.
- [7] CHEN X S, LU Y D. A perspective review on degradable polylactic acid diverters for well stimulations[J]. *Fuel*, 2023, 348. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.128557.
- [8] 蒋春林,袁莽龙. 改性淀粉与聚乳酸共混物的结构与性能[J]. *塑料工业*, 2024, 52(7):54–59, 125.
JIANG Chunlin, YUAN Qiaolong. Structures and properties of the blends of modified starches and poly(lactic acid)[J]. *China Plastics Industry*, 2024, 52(7):54–59, 125.
- [9] 王盛,杨超,倪忠进,等. MCC接枝PVA/可溶性淀粉保鲜膜的制备[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(3):105–113.
WANG Sheng, YANG Chao, NI Zhongjin, et al. Preparation of MCC grafted PVA/soluble starch cling film[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(3):105–113.
- [10] FANG X Y, LI Y C, ZHAO J Q, et al. Improved interfacial performance of bamboo fibers/polylactic acid composites enabled by a self-supplied bio-coupling agent strategy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134719.
- [11] 杨皓奇,武发德,朱干宇,等. 纳米纤维素的改性与产业化及其在绿色建材中的应用[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(3):11–20.
YANG Haoqi, WU Fade, ZHU Ganyu, et al. Recent progress of modification and industrialization for nano-cellulose towards green building materials[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(3):11–20.
- [12] JIANG A J, XU X Q, WU H W. Preparation and properties of L-lactide-grafted sisal fiber-reinforced poly (lactic acid) composites [J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(3):802–809.
- [13] 史军华,姚进,李知函,等. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(1):45–50, 79.
SHI Junhua, YAO Jin, LI Zhihan, et al. Preparation and performance of modified cellulose nanocrystal/poly(lactic acid) composite materials[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(1):45–50, 79.
- [14] YULIANTO, PUTRI D N, PERDANI M S, et al. Effect of cellulose fiber from sorghum bagasse on the mechanical properties and biodegradability of polylactic acid[J]. *Energy Reports*, 2020, 6 (Supplement 1):221–226.
- [15] HUANG K X, ZHOU L Y, CHEN J Q, et al. Applications and perspectives of quaternized cellulose, chitin and chitosan: A review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124990.
- [16] CHEN D D, WANG Z B, WANG L X, et al. Structure, catalysis, chitin transport, and selective inhibition of chitin synthase[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1). DOI: 10.1038/s41467-023-40479-4.
- [17] 马洁茹,槽娅梅,刘硕,等. 甲壳素纳米纤维的制备及在生物质材料中的应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39 (12):147–156.
MA Jieru, ZAO Yamei, LIU Shuo, et al. Preparation of chitin nanofibers and its application in biomass materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(12):147–156.
- [18] ZHOU Q W, CHEN J C, WANG C, et al. Preparation and characterization of lignin nanoparticles and chitin nanofibers reinforced PVA films with UV shielding properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 188. DOI:10.1016/j.indcrop.2022.115669.
- [19] LV J R, ZHANG Y M, JIN Y G, et al. Chitin nanofibers prepared by enzymatic hydrolysis: Characterization and application for Pickering emulsions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127662.
- [20] MA J R, ZAO Y M, FENG Q, et al. Uniform micronano network affords all-chitin films with water resistance, biodegradability, and high strength[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(8):3 081–3 088.
- [21] CHEN C C, WU Q J, ZAO Y M, et al. Mechanically strong all-chitin filaments: Wet-spinning of β -chitin nanofibers in aqueous NaOH[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 222:3 243–3 249.
- [22] 吴启静,王怡仁,周彤,等. 高透明度 β -甲壳素纳米纤维薄膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2021, 42(9):79–85.
WU Qijing, WANG Yiren, ZHOU Tong, et al. Preparation and characterization of β -chitin nanofiber membrane with high transparency[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(9):79–85.
- [23] AIDA T M, OSHIMA K, ABE C, et al. Dissolution of mechanically milled chitin in high temperature water[J]. *Carbohydrate polymers*, 2014, 106:172–178.
- [24] JANG M K, KONG B G, JEONG Y I, et al. Physicochemical characterization of α -chitin, β -chitin, and γ -chitin separated from natural resources[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(14):3 423–3 432.
- [25] KLAPISZEWSKI L, WYSKOWSKI M, MAJCHRZAK L, et al. Preparation and characterization of multifunctional chitin/lignin materials[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013:1–13.
- [26] ZHAO X G, HWANG K J, LEE D, et al. Enhanced mechanical properties of self-polymerized polydopamine-coated recycled PLA filament used in 3D printing[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441:381–387.
- [27] 魏静,王玉芹,王鸿博. 甲壳素纳米晶须/聚乳酸复合纤维膜的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(11):68–70.
WEI Jing, WAN Yuqin, WANG Hongbo. Preparation and characterization of chitin nano-whisker/poly(lactic acid) composite fiber membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(11):68–70.
- [28] 彭辉,蒋佳荔,詹天翼,等. 基于动态热机械分析仪的木材干缩湿胀响应特征研究[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(2):52–58.
PENG Hui, JIANG Jiali, ZHAN Tianyi, et al. Investigation of wood swelling and shrinkage by means of dynamic mechanical analyzer[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(2):52–58.