

# 功能化纳米纤维素复合 PLA/PBAT 薄膜的制备及性能

黄睿<sup>1,5</sup>, 李小全<sup>1,5</sup>, 卞福萍<sup>1,5</sup>, 张恒通<sup>1,4</sup>, 林树东<sup>1,2,3,4,5\*</sup>

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650; 2. 广东省电子有机聚合物材料重点实验室, 广东 广州 510650; 3. 中国科学院新型特种精细化学品工程实验室, 广东 广州 510650; 4. 国科广化韶关新材料研究院, 广东 韶关 512400; 5. 中国科学院大学, 北京 101408)

**摘要:** 以  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 为改性剂对纤维素纳米纤维 (CNF) 进行功能化改性, 并用聚丙二醇 (PPG) 对改性后的 CNF 进行包覆, 制备了 CNF-PPG 纳米粒子。将其作为填料加到聚乳酸 (PLA)/聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 聚合物基体中, 用溶液浇铸法制备了 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜。通过 FTIR、XPS、SEM、DSC、TG 对薄膜进行了表征, 探讨了 PLA 与 PBAT 的质量比及 CNF-PPG 纳米粒子的添加量对复合薄膜机械强度、热稳定性、阻隔性能的影响。结果表明, PLA/PBAT 薄膜比纯 PLA 薄膜具有更高的韧性和热稳定性; 当  $m(\text{PLA}) : m(\text{PBAT}) = 90 : 10$ 、CNF-PPG 纳米粒子用量 (以 PLA 和 PBAT 的质量为基准, 下同) 为 10% 时, PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10) 复合薄膜的拉伸强度达到  $(33.38 \pm 0.64)$  MPa, 断裂伸长率为  $39.97\% \pm 0.67\%$ ; 复合薄膜最终降解温度从纯 PLA 膜的  $394^\circ\text{C}$  提高到  $435^\circ\text{C}$ ; 复合薄膜的水蒸气和氧气透过系数分别为  $4.98 \times 10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  和  $8.86 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , 与纯 PLA 膜相比, 分别降低了 33.6% 和 23.5%。

**关键词:** 聚乳酸; 聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯; 纤维素纳米纤维; 聚丙二醇; 复合薄膜; 功能材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214(2023)06-1253-11 开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



## Preparation and properties of functionalized nanocellulose PLA/PBAT composite films

HUANG Rui<sup>1,5</sup>, LI Xiaoquan<sup>1,5</sup>, BIAN Fuping<sup>1,5</sup>, ZHANG Hengtong<sup>1,4</sup>, LIN Shudong<sup>1,2,3,4,5\*</sup>

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Organic Polymer Materials for Electronics, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 3. CAS Engineering Laboratory for Special Fine Chemicals, Guangzhou 510650, Guangdong, China; 4. CASH GCC Shaoguan Research Institute of Advanced Materials, Shaoguan 512400, Guangdong, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

**Abstract:** Cellulose nanofibers (CNF)-polypropylene glycol (PPG) nanoparticles were prepared via PPG coat coating CNF functionalized with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (KH550), and used as fillers to polylactic acid (PLA)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) polymer matrix for synthesis of PLA/PBAT/CNF-PPG composite films via solution casting method. The composite films obtained were then characterized by FTIR, XPS, SEM, DSC and TG, followed by investigation on the effects of mass ratio of PLA to PBAT and content of CNF-PPG nanoparticles on the mechanical strength, thermal stability and barrier properties of the films. The results showed that the PLA/PBAT film displayed enhanced toughness and thermal stability in comparison to the pure PLA film. Under the conditions of  $m(\text{PLA}) : m(\text{PBAT}) = 90 : 10$ , addition amount (based on the mass of PLA and PBAT, the same below) of CNF-PPG nanoparticles of 10%, the tensile strength and elongation at break of the prepared composite film PLA/PBAT/CNF-

收稿日期: 2022-08-24; 定用日期: 2022-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220786

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目 (2021A1515012334)

作者简介: 黄睿 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 林树东 (1980—), 男, 研究员, 博士生导师, E-mail: linsd@gic.ac.cn。

PPG(90/10/10) reached (33.38±0.64) MPa and 39.97%±0.67%, respectively. Moreover, compared with those of pure PLA, the final degradation temperature of the composite film was increased from 394 °C to 435 °C, the water vapor and oxygen permeability coefficients were  $4.98 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  and  $8.86 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , which were reduced by 33.6% and 23.5%, respectively.

**Key words:** polylactic acid; poly(butylene adipate-co-terephthalate); cellulose nanofibers; polypropylene glycol; composite films; functional materials

自中国在 2007 年颁布“限塑令”开始,塑料包装行业的研究人员逐渐将发展的目光从传统石化基原材料聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等<sup>[1]</sup>,转移到对环境没有危害的可生物降解材料中,如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚己内酯(PCL)等<sup>[2-6]</sup>。其中,PLA 具有玻璃化转变温度低、易于成型加工、力学性能优异等优点,同时对比其他降解材料,聚乳酸成本更低。因此,PLA 成为目前市场上应用最广泛的生物降解材料。

PLA 结晶度高、断裂伸长率低、韧性和热稳定性差等不足限制了其应用。为了克服这些缺点,通常需要对其进行改性处理,常用的改性方法包含物理改性和化学改性两种<sup>[7]</sup>。其中,物理改性法包括加入增塑剂<sup>[8]</sup>、成核剂<sup>[9]</sup>、无机填料<sup>[10]</sup>、天然纤维<sup>[11]</sup>等材料和 PLA 进行物理共混;而化学改性法则是通过设计合成的方法将 PLA 与其他聚合物进行共聚<sup>[12]</sup>、扩链<sup>[13]</sup>、接枝<sup>[14]</sup>、交联<sup>[15]</sup>等化学反应。从目前市场应用角度看,物理共混法运用最为广泛,主要因其工艺简便、成本低、产品研发灵活多样,能广泛满足应用领域对聚合物材料性能多种多样的要求。在所有与 PLA 共混的聚合物中,PBAT 是一种由脂肪族聚合物己二酸丁二醇酯(PBA)和芳香族聚合物对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)共聚而成的可生物降解材料。它综合了脂肪族聚酯优异的降解性能和芳香族聚酯良好的力学性能,具备较高的延展性、断裂伸长率、耐热性和抗冲击性。因此,作为 PLA 的共混材料得到广泛研究<sup>[16-18]</sup>。

纤维素主要来源于植物,是大自然中一种可再生的材料。近年来,随着国家、社会不断倡导发展可循环经济,研究人员将纤维素这种成本低、易制取、可降解的绿色资源作为研究开发的重点。纤维素纳米纤维(CNF)<sup>[19]</sup>可通过物理、化学、生物或者它们相结合的方法制备得到,具有高透明、高结晶、低密度以及良好的生物降解和相容性等特点,因此,作为纳米填料在共混体系中得到广泛使用<sup>[20]</sup>。它不但能够降低材料的成本,还能赋予材料某些特殊性能,如机械性能、流变性能、高反应活性等。

由于 CNF 表面含有丰富的羟基,并且极性高、比表面积大,因此属于亲水性填料,粒子间常因氢键相互作用发生团聚,无法在水和极性溶剂中均匀分散。使用时常需要对其进行改性处理<sup>[21]</sup>。

当前,对 CNF 的改性主要有接枝<sup>[22]</sup>和吸附<sup>[23]</sup>两种方式,希望通过降低 CNF 亲水性的同时赋予其新的性能,拓展其应用领域。但是,很少有研究将接枝与吸附相结合共同对 CNF 进行改性。 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)是一种带活性基团—NH<sub>2</sub>的硅烷偶联剂,它可以通过水解接枝在 CNF 表面,能有效调控 CNF 表面极性,提高其在聚合物中的疏水性<sup>[24]</sup>。聚丙二醇(PPG)作为一种增塑、增容剂,具有无毒、环保、生物相容的特点,不但能使纳米填料在基体中均匀分散,还可以改善聚合物两相间的相容性<sup>[25]</sup>。

本文采用 KH550 对 CNF 进行接枝改性,然后使用 PPG 对接枝后的 CNF 进行包覆处理,得到高分散性以及能改善聚合物体系相容性的 CNF-PPG 纳米粒子。随后,选用 PLA、PBAT 为聚合物基体,制备了 PLA 与 PBAT 不同质量比的 PLA/PBAT 薄膜以及 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550 和 PLA 与 PBAT 不同质量比的 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜。通过对薄膜机械性能、热稳定性和阻隔性能的研究,为共混体系中两相不相容问题及填料分散性问题提供了一种解决思路,也为 PLA 未来在薄膜领域的应用提供了科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PLA (4032D)、PBAT (C1200),广东省东莞海瑟塑胶原料有限公司;CNF,桂林奇宏科技有限公司;PPG ( $M_n=400$ )、KH550,AR,阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇(EtOH)、二氯甲烷,AR,广州化学试剂厂;去离子水,自制。

Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Scientific 公司;Sigma 300 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司;DSC25 差示扫描量热仪(DSC)、Discovery TGA 5500 型热重分析仪

(TGA), 美国 TA 公司; UV-1800 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 中国岛津企业管理有限公司; SHT500 万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; JC200D2 光学接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; C360H 水蒸气透过率测试系统、VAC-V2 压差法气体渗透仪, 济南兰光测试仪器有限公司。

1.2 CNF-KH550 的合成

将 1 g KH550 溶解到 50 mL  $V(\text{EtOH}) : V(\text{H}_2\text{O})=9 : 1$  溶液中, 升温至 70 °C, 磁力搅拌下水解反应

5 h。另外, 室温下将 2 g CNF 溶于 20 mL  $V(\text{EtOH}) : V(\text{H}_2\text{O})=9 : 1$  溶液中, 超声分散 30 min 后得到 CNF 悬浮液。随后, 将 CNF 悬浮液倒入上述 KH550 水解液中, 将混合溶液升温至 70 °C 搅拌下反应 24 h 后, 冷却到室温, 得到纳米纤维素溶液。将纳米纤维素溶液倒入离心机中, 在 8000 r/min 下离心 20 min 后, 倒掉上层液体, 取出固体, 用无水乙醇多次洗涤除去表面未反应的 KH550, 最后放在真空烘箱中, 于 70 °C 干燥 48 h, 得到 CNF-KH550 纳米粒子。其合成路线如图 1 所示。

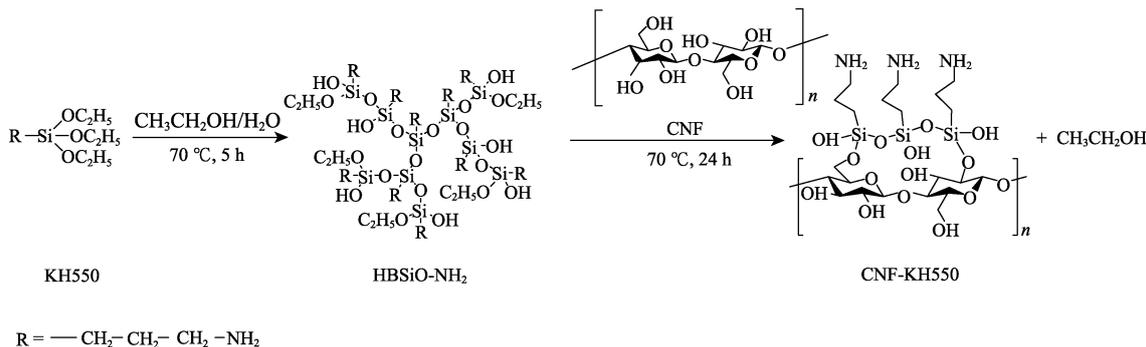


图 1 CNF-KH550 的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic route of CNF-KH550

1.3 CNF-PPG 的制备

取 1 g CNF-KH550 溶于 20 mL 去离子水中, 室温下超声 (240 W) 分散 30 min 得到 CNF-KH550 水悬浮液。将 3 g PPG 加到 100 mL 去离子水中完全溶解后得到 PPG 水溶液。将 PPG 水溶液加到

CNF-KH550 水悬浮液中磁力搅拌 4 h 至均匀分散后, 在水浴下升温至 90 °C, 蒸发溶剂 1 h, 待大部分溶剂蒸干后将其放入 70 °C 真空干燥箱内干燥 12 h, 最终得到 1.2 g 粉末状 CNF-PPG 复合填料。其制备流程示意图如图 2 所示。

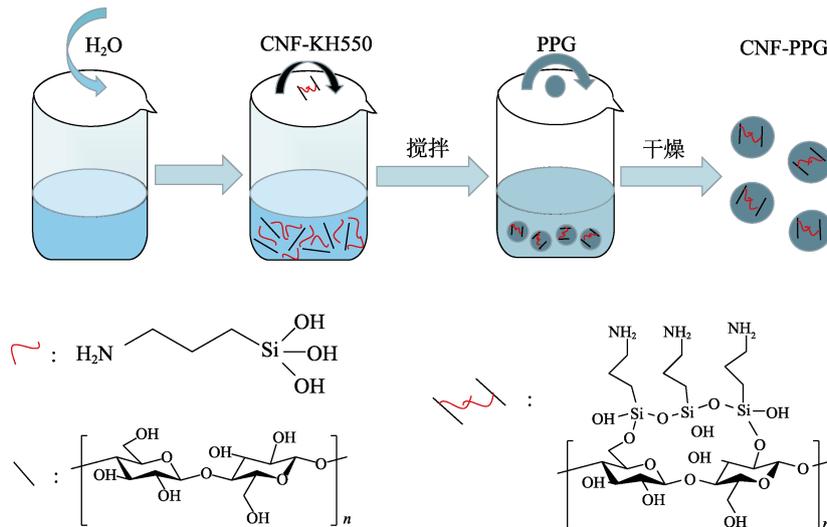


图 2 CNF-PPG 的制备流程示意图

Fig. 2 Preparation flow chart of CNF-PPG

1.4 复合薄膜的制备

以 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的制备为例。将 2.7 g PLA (占 PLA 和 PBAT 质量之和的 90%) 和 0.3 g PBAT (占 PLA 和 PBAT 质量之和的 10%)

加到 30 mL 二氯甲烷中, 室温下连续搅拌使其溶解, 随后加入 0.3 g CNF-PPG 纳米填料 (占 PLA 和 PBAT 质量之和的 10%) 到混合液中, 连续搅拌 12 h。最后, 将制备好的溶液倒在直径 10 cm 的玻璃培养皿

中,放入 25 °C、相对湿度 50%的恒温恒湿干燥箱中干燥 48 h,得到 PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/10)复合薄膜。依此类推,制备 PLA、PLA/PBAT(95/5)、PLA/PBAT(90/10)、PLA/PBAT(85/15)、PLA/PBAT/CNF(90/10/10,固定比值,后续可省略)、PLA/PBAT/CNF-KH550 (90/10/10,固定比值,后续可省略)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5)薄膜。其制备流程示意图如图 3 所示。

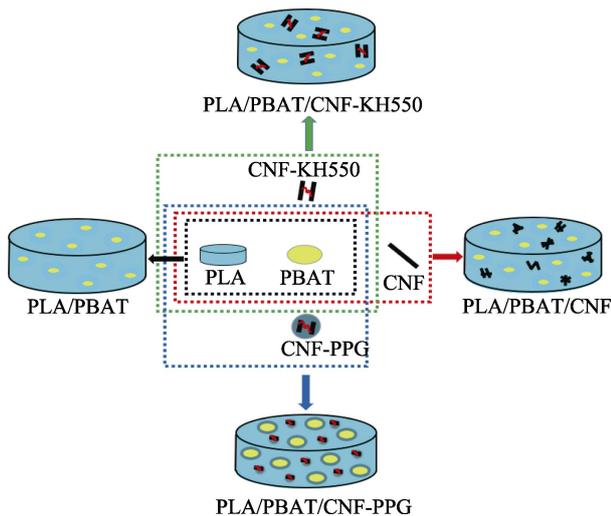


图 3 PLA/PBAT/CNF-PPG 的制备流程示意图

Fig. 3 Preparation flow chart of PLA/PBAT/CNF-PPG

1.5 测试与表征

1.5.1 FTIR 分析

通过傅里叶变换红外光谱仪用 KBr 压片法对 CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 进行测定,研究分子结构及其化学键,波数扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

1.5.2 XPS 分析

在透射能为 150 eV,单色 Al 的 K<sub>α</sub> 辐射条件下,用 XPS 测定样品表面的化学元素组成,由各组分的积分峰面积确定化学成分(以原子个数百分比表示)。

1.5.3 SEM 测试

将样品用液氮进行脆断,抽真空后进行喷金处理,用扫描电子显微镜对薄膜断裂横截面形貌进行观察。

1.5.4 UV-Vis 测试

用紫外-可见分光光度计测定薄膜的光学性质。将薄膜裁切成 1 cm×3 cm 的长方形放在凹槽中,以空气为背景,测定样品在 200~800 nm 波长范围内的紫外-可见光的透过率。

1.5.5 机械性能测试

薄膜的机械性能通过万能试验机来进行测试;薄膜厚度参考国标 GB/T 6672—2001《塑料薄膜与薄片厚度的测定机械测量法》进行测定;薄膜的机

械性能参考国标 GB/T 13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验方法》进行测定。

1.5.6 DSC 分析

用差示扫描量热仪对薄膜的热稳定性进行测试,在氮气氛围中,温度范围 30~200 °C,升降温速率为 10 °C/min。测试前对样品进行一次升降温循环以消除热历史对材料测试结果的影响。

1.5.7 TGA 分析

采用热重分析仪对薄膜热失重过程进行分析。在氮气氛围下,温度范围 30~800 °C,升温速率为 10 °C/min。

1.5.8 接触角测试

薄膜的水接触角参考 GB/T 30693—2014《塑料薄膜与水接触角的测量》通过光学接触角测量仪进行测试,每组样品取 5 个不同位置进行测试并取平均值。

1.5.9 水蒸气和氧气透过率测试

参考 GB/T 1037—2021《塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定——杯式增重与减重法》和 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法——压差法》,用水蒸气透过率测试系统和压差法气体渗透仪对薄膜的水蒸气、氧气透过率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 的 FTIR 分析

CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 的 FTIR 见图 4。可以看出,CNF 在 3420、2901 和 1060 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的特征峰,分别对应 O—H 键的伸缩振动吸收峰、C—H 键的反对称伸缩振动吸收峰,以及 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰<sup>[26]</sup>。

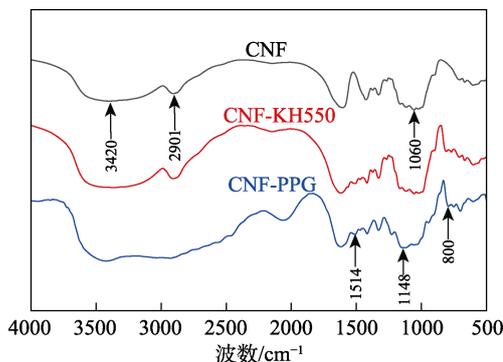


图 4 CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of CNF, CNF-KH550 and CNF-PPG

CNF-KH550 和 CNF-PPG 均在 1514、1148 和 800 cm<sup>-1</sup> 处出现 3 个新峰,分别对应 KH550 中氨基的 N—H 键、硅烷偶联剂在水解时自聚产生的 Si—O—C 键以及在加热过程中 CNF 表面的羟基和硅醇

中的羟基脱水所得到的 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰<sup>[27]</sup>。以上新增特征峰的出现说明反应顺利进行, KH550 成功接枝到 CNF 表面上。

### 2.2 CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 的 XPS 分析

为了进一步证明 PPG 成功包覆在 CNF 表面, 对 CNF、CNF-KH550 和 CNF-PPG 进行了 XPS 测试, 结果见图 5。由图 5a 可以看出, 在结合能 401.70 和 101.68 eV 处分别出现 N 和 Si 的特征信号峰, 这是硅烷偶联剂中所特有的元素。从图 5b~d 中可以看出, CNF-KH550 和 CNF-PPG 中的 C—O 和 C—O—C

键含量与 CNF 相比有所降低, 这主要是因为 CNF 上的羟基和硅烷偶联剂水解形成的硅醇基团发生反应, 偶联剂水解后形成的大分子结构接枝在 CNF 表面<sup>[28]</sup>。图 5e、f 是 Si 的 2p 轨道能谱。可以看到, 结合能位于 101.48 和 102.08 eV 处出现两个峰, 分别代表 Si—O—Si 和—SiO<sub>3</sub> 键。另外, 从表 1 中可以看出, C—C 键相对含量从 CNF-KH550 中的 73.99% 增加到 CNF-PPG 中的 80.98%, 这说明 CNF 被 PPG 成功包覆。这是因为, PPG 的主链为—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>—, 所以 CNF 表面包覆上 PPG 后, C—C 键相对含量增加。

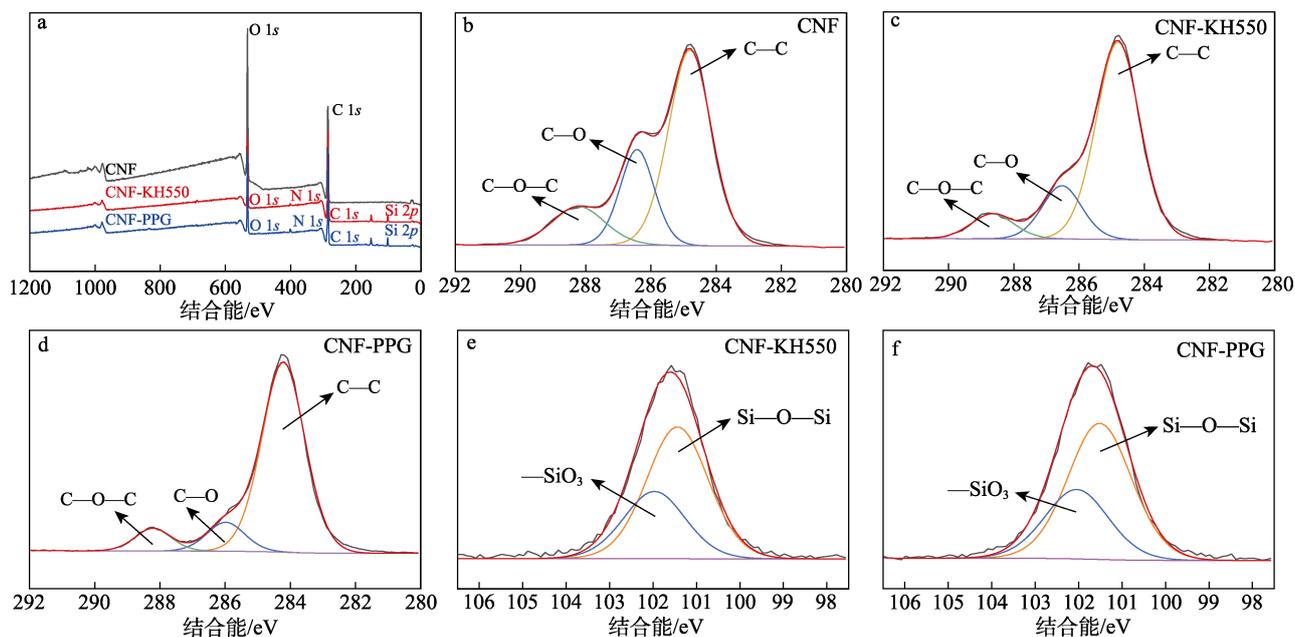


图 5 CNF、CNF-KH550、CNF-PPG 的 XPS 全谱图 (a)、C 1s 轨道能谱 (b~d) 和 Si 2p 轨道能谱 (e、f)

Fig. 5 XPS full spectra of element distribution of CNF, CNF-KH550 and CNF-PPG (a), XPS C 1s spectrum (b~d) and XPS Si 2p spectrum (e, f)

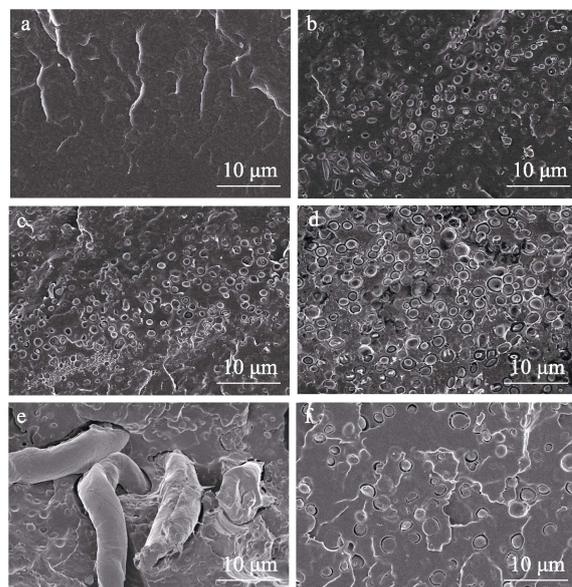
表 1 CNF、CNF-KH550、CNF-PPG 中含碳基团相对含量  
Table 1 Relative content of carbon-containing groups of CNF, CNF-KH550, CNF-PPG

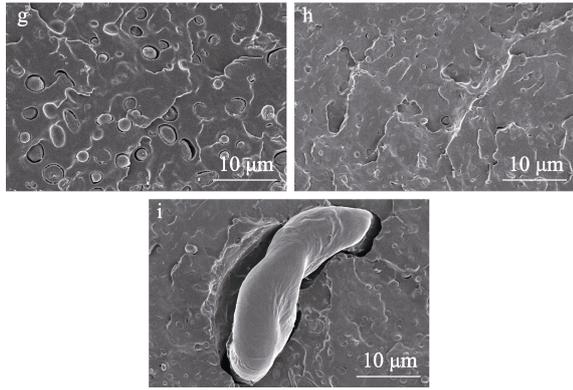
样品	相对含量/%		
	C—C	C—O	C—O—C
CNF	62.28	22.70	15.02
CNF-KH550	73.99	17.00	9.01
CNF-PPG	80.98	10.88	8.14

### 2.3 复合薄膜的微观形貌分析

图 6 是不同质量比 PLA/PBAT 薄膜和 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的微观形貌图。从图 6a~d 中可以看到, PLA 薄膜的断裂横截面是光滑的, 随着 PBAT 含量的增加, PLA 和 PBAT 两者间相容性下降, 在相界面处存在孔隙, 出现相分离现象。从图 6e、f 中可以看到, 未经任何处理的 CNF 在 PLA/PBAT 基体中发生明显聚集; 经 KH550 改性后,

CNF-KH550 在 PLA/PBAT 基体中的聚集程度有所改善。





$m(\text{PLA}) : m(\text{PBAT})$ 分别为: 100 : 0 (a)、95 : 5 (b)、90 : 10 (c)、85 : 15 (d)

图 6 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜 (a~d)、PLA/PBAT/CNF (e)、PLA/PBAT/CNF-KH550 (f)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2) (g)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5) (h)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10) (i) 复合薄膜的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of PLA/PBAT films with different mass ratios (a~d), PLA/PBAT/CNF (e), PLA/PBAT/CNF-KH550(f), PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2)(g), PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5)(h) and PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10)(i)

从图 6g~i 中可以看出, 随着基体中 CNF-PPG 添加量的增加, 聚合物两相间的相分离程度大幅降低, PLA 和 PBAT 的相容性进一步提升, 基体呈现均相结构, 并且 CNF 的聚集情况得到明显改善。

### 2.4 复合薄膜的光学性能分析

图 7a 为不同质量比的 PLA/PBAT 薄膜及 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550 和 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的外观。

从图 7a 中可以看出, 随着 PLA/PBAT 薄膜中 PBAT 用量的增加, 薄膜清晰度逐渐降低, 但整体依旧透明。加入 CNF 后, 因为 PLA/PBAT 为疏水性基体, CNF 是亲水性填料, 所以无法在基体中分散均匀, 导致 PLA/PBAT/CNF 复合薄膜透明度明显下降, 整体呈现灰白色。CNF 经 KH550 改性后, PLA/PBAT/CNF-KH550 复合薄膜的清晰度较 PLA/PBAT/CNF 有所改善。而经过 PPG 包覆后的 CNF-KH550 加入到基体后, 由于填料外层和基体均为疏水性聚合物, 填料展现出良好的分散性, 使 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的透明度大幅提升。并且随着填料添加量的增加, 所有 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的清晰度没有发生明显的改变。

此外, 利用紫外-可见分光光度计测量了薄膜的紫外光和可见光阻隔性能, 结果如图 7b、c 所示。可以看出, PLA 薄膜在紫外和可见光波段均有较高的透过率, 在波长 800 nm 时, 透光率为 91%。随着 PBAT 用量的增加, PLA/PBAT 薄膜的透光率逐渐降

低, 在波长 380 nm 时, PLA/PBAT(85/15)的透光率仅为 7%。加入 CNF 后, PLA/PBAT/CNF(90/10/10)薄膜在波长 800 nm 时, 透光率较 PLA/PBAT(90/10)明显降低, 这主要是因为可见光在填料和基体界面上发生折射, 导致透明度降低。

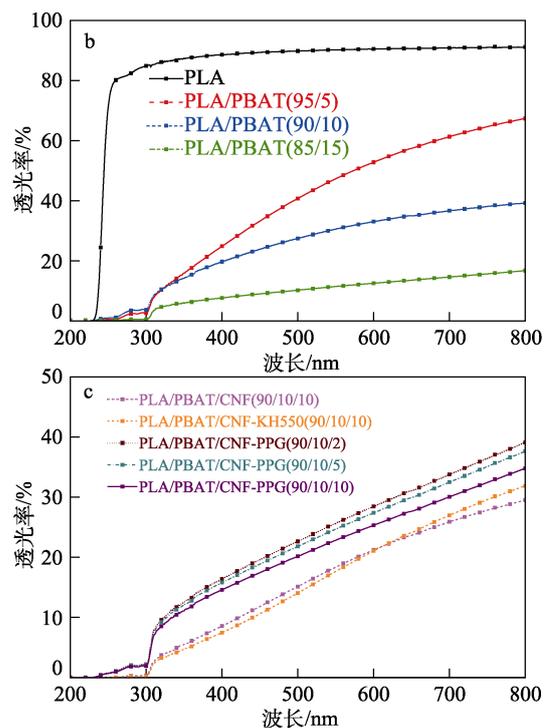
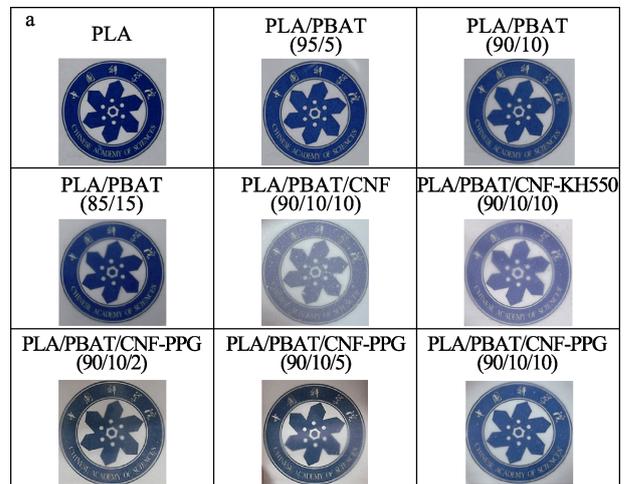


图 7 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的照片 (a); 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜 (b) 及 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜 (c) 的透光率曲线

Fig. 7 Photographs of PLA/PBAT films with different mass ratios and PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films (a); Transmittance curves of PLA/PBAT films with different mass ratios (b) as well as PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films (c)

不同 CNF-PPG 添加量的 PLA/PBAT/CNF-PPG

薄膜在 800 nm 时, 透光率均高于 35%, 这与 CNF 在基体中的均匀分散有关。此外, 所有 PLA/PBAT 薄膜紫外光透过率在波长 400 nm 范围内均低于 25%, 这源于 PBAT 中的苯、苯甲酸、苯甲酸甲酯等结构含有  $\pi$  电子, 并且 PBAT 中的羰基对紫外吸收也产生一定影响, 酯键中的羰基通过电子离域耗散实现对紫外光的吸收<sup>[29]</sup>。

## 2.5 复合薄膜的机械性能分析

图 8 为不同质量比的 PLA/PBAT、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550 和 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的机械性能。

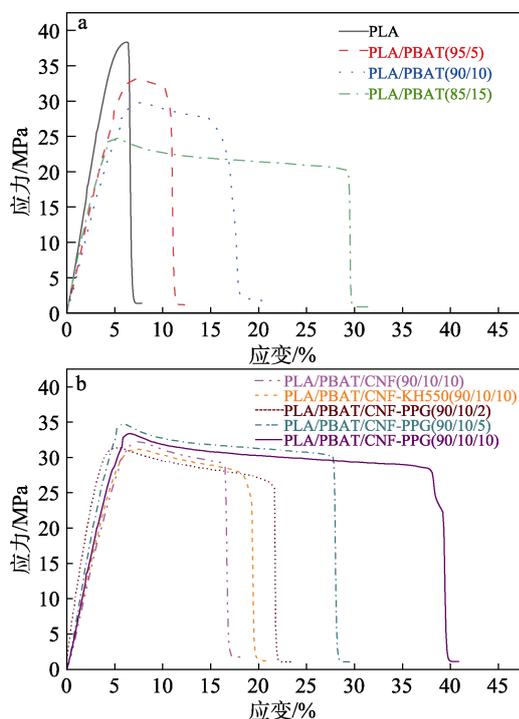


图 8 不同质量比 PLA/PBAT (a) 和 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜 (b) 的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of PLA/PBAT films with different mass ratios (a) and PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550, PLA/PBAT/CNF-PPG composite films (b)

不同质量比的 PLA/PBAT、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550 和 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量测定结果如表 2 所示。可以看出, 随着 PBAT 含量的增加, 复合薄膜的拉伸强度呈下降趋势; 从 PLA 的(38.34±1.83) MPa 降到 PLA/PBAT(85/15)的(24.81±0.49) MPa, 断裂伸长率从 7.19%±0.25% 增加到 29.91%±0.38%。这是因为, PBAT 具有较好的延展性, 能够增强薄膜的韧性。但 PBAT 和 PLA 基体相容性较差, 在应力作用下 PBAT 起到应力集中的作用, 因此, 薄膜拉伸强度下降。PLA/PBAT/CNF 复合薄膜较未添加 CNF 的

PLA/PBAT(90/10)薄膜拉伸强度提高 8.26%, 但由于 CNF 自身氢键作用, 在 PLA/PBAT 基体中容易发生聚集, 无法均匀分散, 因此, 与 PLA/PBAT 薄膜的断裂伸长率相比有所降低。CNF 经 KH550 改性后, 其疏水性得到提升, 能够在基体中均匀分散, 促使 PLA/PBAT/CNF-KH550 复合薄膜断裂伸长率较 PLA/PBAT/CNF 复合薄膜提高 19.91%。此外, 随着薄膜中 CNF-PPG 添加量的增加, PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜断裂伸长率增大, 当 CNF-PPG 添加量为 10% 时, 复合薄膜的拉伸强度达到(33.38±0.64) MPa, 断裂伸长率为 39.97%±0.67%, 相较于 PLA/PBAT(90/10)薄膜, 分别提高了 12.13% 和 119.49%。这主要得益于 CNF-PPG 作为填料, 在薄膜中发挥“增容增强”的作用, PPG 作为增容剂有效地改善了 PLA 和 PBAT 间的界面相容性, 使两相界面间黏附得更紧密, 因此, 薄膜的断裂伸长率得到极大改善, 而 CNF 作为增强材料, 在 PPG 的包覆下均匀地分散在 PLA/PBAT 基体中, 有效地提升了薄膜的拉伸强度。这种增强增韧机理和其他体系的研究结果一致<sup>[30-31]</sup>。

表 2 不同质量比 PLA/PBAT、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的机械性能

Table 2 Mechanical properties of PLA/PBAT films with different mass ratios and PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films

薄膜样品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弹性模量/ GPa
PLA	38.34±1.83	7.19±0.25	5.97±0.28
PLA/PBAT(95/5)	33.14±1.61	12.28±0.37	4.57±0.49
PLA/PBAT(90/10)	29.77±1.24	18.21±0.54	3.89±0.11
PLA/PBAT(85/15)	24.81±0.49	29.91±0.38	4.23±0.56
PLA/PBAT/CNF (90/10/10)	32.23±0.88	17.28±0.21	4.36±0.42
PLA/PBAT/CNF-KH550 (90/10/10)	31.16±1.54	20.72±0.77	4.45±0.83
PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/2)	31.36±0.92	22.27±0.45	5.88±1.36
PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/5)	34.71±1.38	28.31±0.34	5.78±1.13
PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/10)	33.38±0.64	39.97±0.67	5.11±0.39

## 2.6 复合薄膜的热稳定性分析

通过差示扫描量热法对 PLA/PBAT 复合薄膜的热稳定性进行分析, 结果如图 9 所示, 表 3 总结了薄膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )、冷结晶温度 ( $T_{cc}$ )、熔融温度 ( $T_m$ )、冷结晶焓 ( $\Delta H_{cc}$ )、熔融焓 ( $\Delta H_m$ ) 和结晶度 ( $X_c$ )。

从图 9 中可以看出, 纯 PLA 薄膜的玻璃化转变

温度为 61.82 °C；随着 PLA/PBAT 薄膜中 PBAT 含量的增加，薄膜的  $T_g$  变化不大，而 PBAT 的  $T_g$  约为 -34 °C<sup>[17]</sup>，说明两者相容性较差，因为相容性较好时，两者的  $T_g$  会向中间移动<sup>[32]</sup>。

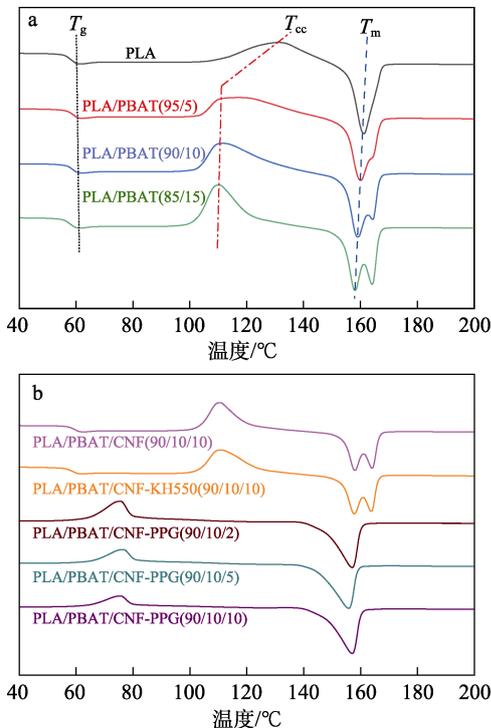


图 9 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜的 DSC 曲线 (a) 和 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的 DSC 曲线 (b)

Fig. 9 DSC curves of PLA/PBAT films with different mass ratios (a) as well as PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films (b)

此外，PLA 的  $T_{cc}$  为 131.23 °C；在 PLA/PBAT 膜中随着 PBAT 的加入，结晶温度下降了约 20 °C，并且薄膜的  $X_c$  随着 PBAT 含量的增加而增大，这是因为 PBAT 可作为 PLA 基体中的成核位点，诱导材料在加热过程中发生结晶<sup>[16]</sup>。此外，随着 CNF-PPG 在聚合物基体中用量的增加，PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的结晶度不断提高，并且结晶温度逐渐降低，最低为 75.65 °C，这主要是因为纳米填料的成核效应，加速了 PLA/PBAT 复合薄膜的结晶过程，PLA 晶体从稳定有序的  $\alpha$  晶体转变成亚稳态且无序的  $\alpha'$  晶体<sup>[33]</sup>。

图 10 为 PLA/PBAT 复合薄膜的 TG 和 DTG 曲线。表 4 汇总了薄膜的起始分解温度 ( $T_{onset}$ )、最大分解温度 ( $T_{max}$ )、最终分解温度 ( $T_{end}$ )。

从图 10 可以看出，不同质量比 PLA/PBAT 薄膜的  $T_{onset}$  没有明显变化，但是  $T_{end}$  随着 PBAT 在 PLA/PBAT 基体中用量的不断提高，从 394 °C 增加到 459 °C。这主要是因为 PBAT 链段更长，并含有芳香苯环结构<sup>[34]</sup>，因此，其热分解温度比 PLA 高，将它加入 PLA 基体中，能增强薄膜的热稳定性。此外，随着 CNF 的引入，PLA/PBAT/CNF 复合薄膜的  $T_{onset}$  从 330 °C 下降到 223 °C，因为未改性的 CNF 热稳定性差，在高于 200 °C 后，导致薄膜发生热分解<sup>[26]</sup>。在基体中加入 CNF-PPG 后，PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/10) 复合薄膜的  $T_{onset}$  为 254 °C，相较于 PLA/PBAT/CNF 提高了 31 °C。此外，所有薄膜的  $T_{end}$  均高于 400 °C，与纯 PLA 相比，PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜  $T_{end}$  从 394 °C 提高到 435 °C，这可能是因为 PPG 对 CNF 的包覆起到保护层的作用，使 CNF 热稳定得到提升，从而降低了温度对其热分解的影响。

表 3 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550 和 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜 DSC 曲线对应的参数

Table 3 Values corresponding to the DSC curves of PLA/PBAT films with different mass ratios, PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films

薄膜样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J/g})$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$X_c/\%$
PLA	61.82	131.23	161.21	27.15	28.11	1.03
PLA/PBAT(95/5)	61.87	117.18	160.09	28.78	30.90	2.40
PLA/PBAT(90/10)	62.33	111.80	159.08	32.37	35.63	3.89
PLA/PBAT(85/15)	62.34	110.23	158.06	36.30	40.57	5.40
PLA/PBAT/CNF(90/10/10)	62.68	110.58	158.01	36.52	41.16	6.10
PLA/PBAT/CNF-KH550(90/10/10)	62.49	111.12	157.80	37.44	41.85	5.79
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2)	—	75.67	158.32	21.03	31.37	12.60
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5)	—	75.71	156.93	16.49	30.28	17.30
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10)	—	75.65	157.12	14.73	33.40	24.54

注：“—”代表在测试温度范围内未观察到玻璃化转变温度。

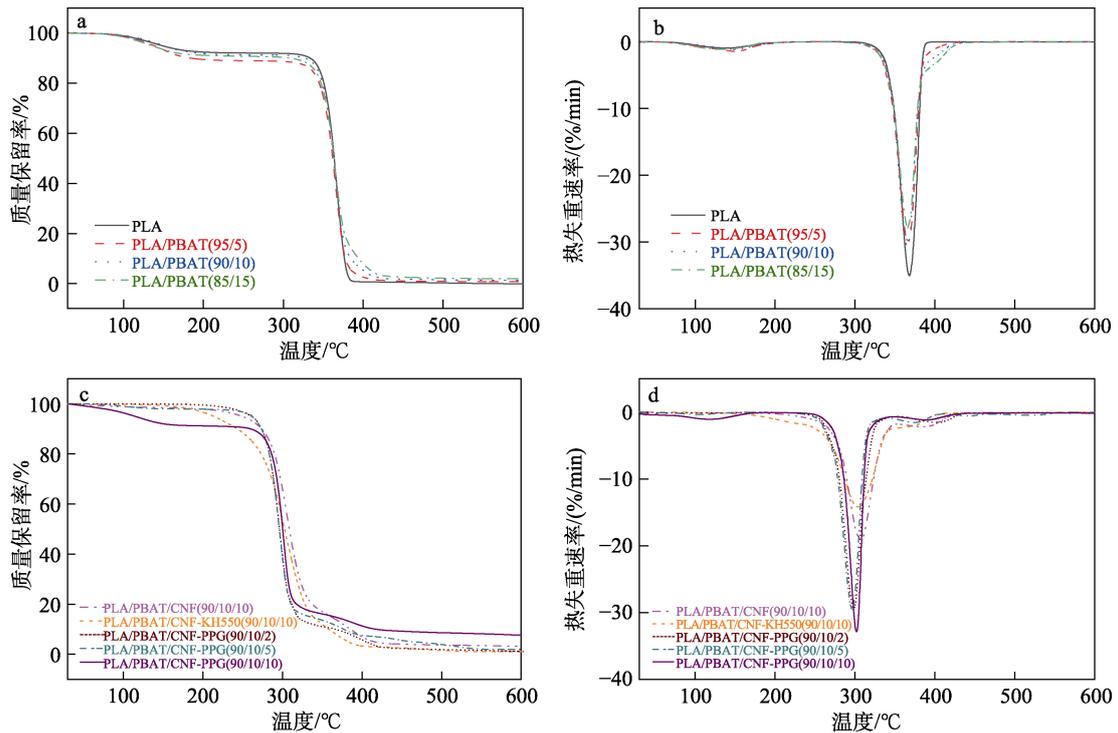


图 10 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜的 TG 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b); PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的 TG 曲线 (c) 和 DTG 曲线 (d)  
 Fig. 10 TG curves (a) and DTG curves (b) of PLA/PBAT films with different mass ratios; TG curves (c) and DTG curves (d) of PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550 and PLA/PBAT/CNF-PPG composite films

表 4 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜、PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜 TG 和 DTG 曲线所对应的参数

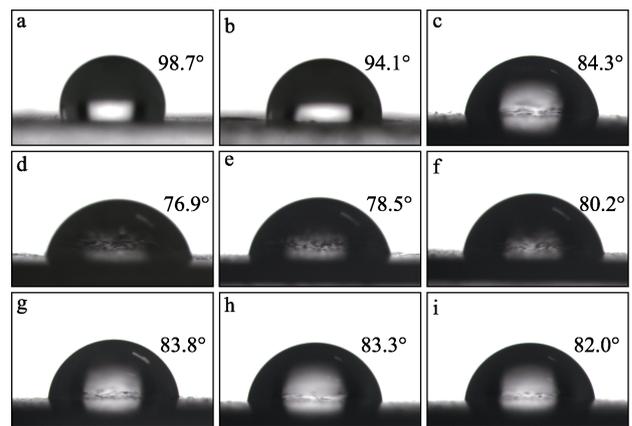
Table 4 Values corresponding to the TG and DTG curves of PLA/PBAT films with different mass ratios, PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550, PLA/PBAT/CNF-PPG composite films

薄膜样品	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$
PLA	331	368	394
PLA/PBAT(95/5)	330	367	432
PLA/PBAT(90/10)	330	365	440
PLA/PBAT(85/15)	330	366	459
PLA/PBAT/CNF(90/10/10)	223	307	438
PLA/PBAT/CNF-KH550(90/10/10)	176	304	436
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2)	246	298	436
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5)	245	296	435
PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10)	254	302	435

### 2.7 复合薄膜的接触角分析

图 11 为不同薄膜的水接触角。可以看出, 随着 PLA/PBAT 薄膜中 PBAT 的用量不断增加, 水接触角从 PLA 的  $98.7^{\circ}$  下降到 PLA/PBAT(85/15) 的  $76.9^{\circ}$ , 但依旧具有疏水表面。添加 CNF 后, PLA/PBAT(90/10) 薄膜水接触角从  $84.3^{\circ}$  降低到 PLA/PBAT/CNF 的  $78.5^{\circ}$ , 这是因为 CNF 具有亲水性, 它在基体中的不均匀分散使薄膜的疏水性降低。经 KH550 改性后的 CNF, 因其疏水性得到提升, 所以 PLA/PBAT/CNF-KH550 复合薄膜的水接触角有所增加。此外, 由

于 PPG 自身为疏水性聚合物, 在包覆 CNF 后, 将添加量为 2% 的 CNF-PPG 加入到 PLA/PBAT(90/10) 薄膜中, 水接触角达到  $83.8^{\circ}$ , 与未加入 CNF 的 PLA/PBAT 薄膜疏水性无明显差异。



$m(\text{PLA}) : m(\text{PBAT})$  分别: 100 : 0 (a)、95 : 5 (b)、90 : 10 (c)、85 : 15 (d)  
 图 11 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜 (a~d)、PLA/PBAT/CNF (e)、PLA/PBAT/CNF-KH550 (f)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2) (g)、PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5) (h) 和 PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10) (i) 复合薄膜的水接触角

Fig. 11 Water contact angles of PLA/PBAT films with different mass ratios (a~d), PLA/PBAT/CNF (e), PLA/PBAT/CNF-KH550 (f), PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/2) (g), PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/5) (h) and PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10) (i)

## 2.8 复合薄膜的阻隔性分析

图 12 为不同质量比 PLA/PBAT 薄膜和 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的水蒸气和氧气透过系数。

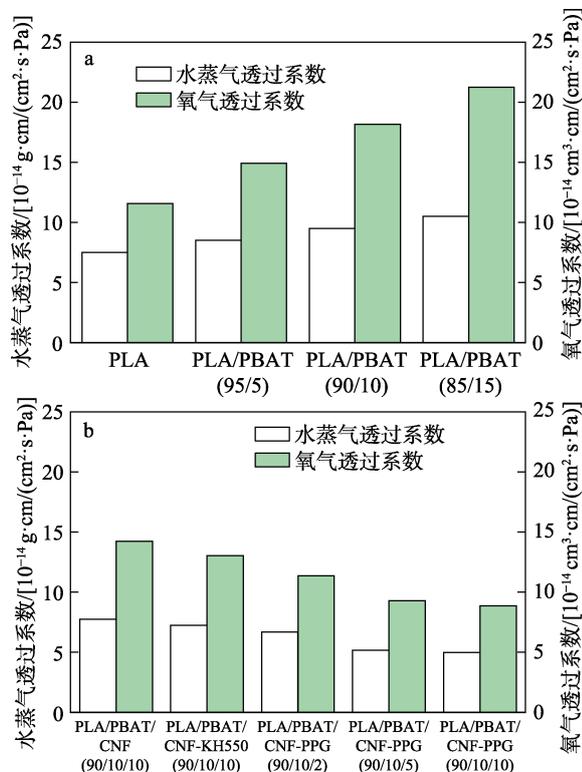


图 12 不同质量比 PLA/PBAT 薄膜的水蒸气和氧气透过系数 (a); PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-KH550、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜的水蒸气和氧气的透过系数 (b)

Fig. 12 Water vapor and oxygen permeability coefficients of PLA/PBAT films with different mass ratios (a) and PLA/PBAT/CNF, PLA/PBAT/CNF-KH550, PLA/PBAT/CNF-PPG composite films (b)

从图 12a、b 中可以看出, PLA 薄膜的水蒸气透过系数为  $7.50 \times 10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , 氧气透过系数为  $1.158 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ; 随着 PBAT 在基体中用量的提高, PLA/PBAT(85/15)的水蒸气透过系数增加到  $1.051 \times 10^{-13} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , 氧气透过系数增加到  $2.126 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , 这主要因为 PLA 和 PBAT 两者相容性随着 PBAT 用量增加而变差, 薄膜内部可能存在孔隙, 因此, 水蒸气和氧气透过量增加<sup>[35]</sup>。随着 CNF 引入 PLA/PBAT 薄膜, 水蒸气和氧气透过系数有所下降, 这是因为 CNF 具有良好的阻隔性能, 能够减少氧气和水蒸气的渗透<sup>[36]</sup>。经 KH550 改性后的 CNF 由于其在基体中的分散性得到提升, 因此, 水蒸气和氧气透过系数进一步降低。而 CNF-PPG 作为填料加入到 PLA/PBAT 基体后, 随着 CNF-PPG 用量的增加, PLA 和 PBAT 两相间相分离程度明显降低, 聚合物基体中

存在的孔隙减少。其中, PLA/PBAT/CNF-PPG (90/10/10)复合薄膜的水蒸气和氧气透过系数分别为  $4.98 \times 10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 和  $8.86 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ , 与纯 PLA 相比, 分别降低了 33.6%和 23.5%。

## 3 结论

(1) 采用溶液浇铸法制备了不同质量比的 PLA/PBAT 薄膜以及 PLA/PBAT/CNF、PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜。PLA 与 PBAT 共混后, 脆性降低, 韧性得到了极大提升。并且所有薄膜的  $T_{\text{end}}$  均高于  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 紫外光透过率在波长  $400 \text{ nm}$  范围内均低于 25%。因此, 具备较高的热稳定性和紫外光屏蔽性能。

(2) 通过接枝与吸附相结合的方式, 采用硅烷偶联剂 KH550 对 CNF 进行接枝, 再用 PPG 包覆, 制备了一种纳米填料 CNF-PPG。这种改性方法有效改善了 CNF 表面的极性, 使 CNF 的疏水性和分散性得到提升。并且作为增容剂的 PPG, 使 PLA、PBAT 基体间的相容性显著增强, 相分离程度大幅降低。

(3) 当  $m(\text{PLA}) : m(\text{PBAT}) = 90 : 10$  时, 将添加量为 10% 的 CNF-PPG 纳米填料添加到 PLA/PBAT 薄膜中, 得到的 PLA/PBAT/CNF-PPG(90/10/10)复合薄膜在机械、热稳定、阻隔方面均表现出优异的性能。其中, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到  $(33.38 \pm 0.64) \text{ MPa}$  和  $39.97\% \pm 0.67\%$ ;  $T_{\text{end}}$  为  $435 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 水蒸气和氧气透过系数分别达到  $4.98 \times 10^{-14} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$  和  $8.86 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 。

因此, 本研究制备的 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜是一种机械性能优异、具有良好热稳定性和阻隔性能的薄膜, 在未来包装领域具有广阔的应用前景。

## 参考文献:

- [1] MANGARAI S, GOSWAMI T K, MAHAJAN P V. Applications of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables: A review[J]. Food Engineering Reviews, 2009, 1(2): 133-158.
- [2] SCAFFARO R, MAIO A, SUTERA F, *et al.* Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review[J]. Polymers, 2019, 11(4): 651.
- [3] WANG X, PENG S X, CHEN H, *et al.* Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by *in-situ* reactive compatibilization[J]. Composites, Part B: Engineering, 2019, 173: 107028.
- [4] SHANKAR S, RHIM J W, WON K. Preparation of poly(lactide)/lignin/silver nanoparticles composite films with UV light barrier and antibacterial properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1724-1731.
- [5] ELSAWY M A, KIM K H, PARK J W, *et al.* Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 79: 1346-1352.
- [6] MEERBOER K W, MISRA M, MOHANTY A K. Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate

- (PHA) bioplastics and their composites[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(17): 5519-5558.
- [7] WANG G Q (王国全). Principle and application of polymer blending[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2007.
- [8] NAGARAJAN V, MOHANTY A K, MISRATT M. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 2899-2916.
- [9] KUANG T R, JU J J, LIU T, *et al.* A facile structural manipulation strategy to prepare ultra-strong, super-tough, and thermally stable polylactide/nucleating agent composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(2): 948-959.
- [10] PIEKARSKA K, SOWINSKI P, PIORKOWSKA E, *et al.* Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers[J]. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 82: 34-41.
- [11] REN Q, WU M H, WANG L, *et al.* Cellulose nanofiber reinforced poly(lactic acid) with enhanced rheology, crystallization and foaming ability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 286: 119320.
- [12] SUN Y, YANG L P, LU X H, *et al.* Biodegradable and renewable poly(lactide)-lignin composites: Synthesis, interface and toughening mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3699-3709.
- [13] ANDRZEJEWSKI J, CHENG J, ANSTEY A, *et al.* Development of toughened blends of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D printing applications: Compatibilization methods and material performance evaluation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(17): 6576-6589.
- [14] YANG W J, WENG Y X, PUGLIA D, *et al.* Poly (lactic acid)/lignin films with enhanced toughness and anti-oxidation performance for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 102-110.
- [15] SETHI J, ILLIKAINEN M, SAIN M, *et al.* Polylactic acid/polyurethane blend reinforced with cellulose nanocrystals with semi-interpenetrating polymer network (S-IPN) structure[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 86: 188-199.
- [16] LI W L, SUN C, LI C X, *et al.* Preparation of effective ultraviolet shielding poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) degradable composite film using co-precipitation and hot-pressing method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 540-547.
- [17] WANG L F, RHIM J W, HONG S I, *et al.* Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application[J]. *LWT Food Science & Technology*, 2016, 68: 454-461.
- [18] QIU S, ZHOU Y K, GONG R Z, *et al.* Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127487.
- [19] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances[J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 93: 2-25.
- [20] VATANSEVER E, ARSLAN D, NOFAR M. Polylactide cellulose-based nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 912-938.
- [21] ROL F, BELGACEM M N, GANDINI A, *et al.* Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 88: 241-264.
- [22] NIE S X, FU Q, LIN X J, *et al.* Enhanced performance of a cellulose nano fibrils-based triboelectric nanogenerator by tuning the surface polarizability and hydrophobicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126512.
- [23] HATTON F L, MALMSTROM E, CARLMARK A. Tailor-made copolymers for the adsorption to cellulosic surfaces[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 65: 325-339.
- [24] ZHU Y (朱艳), ZHANG Q F (张奇峰), JIA S K (贾仕奎), *et al.* Effects of surface-modified nanocellulose on hygrothermal aging behavior of PLA/PBS blends[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2019, 33(12): 16-22.
- [25] KORIGODSKII A A, ZHIRNOV A E, KECHEKYAN A S, *et al.* Transparent polymer blends of poly(methyl methacrylate) and poly(propylene glycol)[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 2171.
- [26] YIN Y Y, MA J J, TIAN X Z, *et al.* Cellulose nanocrystals functionalized with amino-silane and epoxy-poly(ethylene glycol) for reinforcement and flexibilization of poly(lactic acid): Material preparation and compatibility mechanism[J]. *Cellulose*, 2018, 25(11): 6447-6463.
- [27] LU T J, JIANG M, JIANG Z G, *et al.* Effect of surface modification of bamboo cellulose fibers on mechanical properties of cellulose/epoxy composites[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2013, 51: 28-34.
- [28] TAN Y, LIU Y Z, CHEN W S, *et al.* Homogeneous dispersion of cellulose nanofibers in waterborne acrylic coatings with improved properties and unreduced transparency[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(7): 3766-3772.
- [29] KIJCHAVENGKUL T, AURAS R, RUBINO M, *et al.* Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(10): 1919-1926.
- [30] LIU X D (刘旭东), WEN Y (温勇), ZHANG W Y (张文艺), *et al.* Study on the polypropylene glycol toughening epoxy resin and its properties[J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2019, 34(1): 16-18.
- [31] WANG H R (王海睿), CHEN C (陈冲), GUI Z Y (桂宗彦), *et al.* Thermal and rheological properties of poly(lactic acid) and poly(propylene glycol) blends[J]. *Plastics (塑料)*, 2010, 39(4): 78-80.
- [32] ZHAO P, LIU W Q, WU Q S, *et al.* Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(lactic acid) blends[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010: 287082.
- [33] WU D F, WU L, WU L F, *et al.* Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2007, 45(9): 1100-1113.
- [34] CARBONELL V A, FERRI J M, DOMINICI F, *et al.* Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives[J]. *Express Polymer Letters*, 2018, 12(9): 808-823.
- [35] YAO Q, SONG Z, LI J, *et al.* Micromorphology, mechanical, crystallization and permeability properties analysis of HA/PBAT/PLA [HA, hydroxyapatite; PBAT, poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate); PLA, polylactide] degradability packaging films[J]. *Polymer International*, 2020, 69(3): 301-307.
- [36] LUO J Q (罗嘉倩), SU Y Q (苏艳群), LIU J G (刘金刚), *et al.* Current research on oxygen and water vapor barrier properties of nanocellulose materials[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2019, 34(3): 61-70.