

丙基噁唑啉改性微晶纤维素 增强增韧聚乳酸的研究

王 碟, 单玉华*, 蔡志祥, 刘 玮, 胡林玲, 刘 平

(江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:利用丙基噁唑啉(POZ)对微晶纤维素(MCC)进行化学改性得到酰胺化微晶纤维素(AD-MCC), AD-MCC与聚乳酸(PLA)通过熔融共混法制备 AD-MCC/PLA 复合材料。利用 FT-IR、SEM、XRD、TG、万能试验机等研究了 AD-MCC 的制备条件,并考察了 AD-MCC 添加质量分数对 AD-MCC/PLA 的性能影响。结果表明,在甲醇钠催化下 120°C 反应 8 h,可得到 POZ 接枝率为 31.47% 的 AD-MCC;AD-MCC 提高了 MCC 与 PLA 的相容性,使 PLA 力学性能显著提高;添加 2.5% AD-MCC 可使 PLA 复合材料的拉伸强度提高 26%,断裂伸长率提高 61%,冲击强度提高 57%。

关键词:聚乳酸(PLA);丙基噁唑啉(POZ);酰胺化微晶纤维素(AD-MCC);增强;增韧

中图分类号:TQ325

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0188-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.033

Reinforcing and toughening polylactic acid with propyloxazoline modified microcrystalline cellulose

WANG Die, SHAN Yu-hua*, CAI Zhi-xiang, LIU Wei, HU Lin-ling, LIU Ping

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Microcrystalline cellulose (MCC) is chemically modified with propyloxazoline (POZ) to obtain an amidated microcrystalline cellulose (AD-MCC). AD-MCC/PLA composites are prepared through melt blending of AD-MCC and polylactic acid (PLA). The preparation conditions for AD-MCC are explored by means of Fourier transform infrared spectrometer, scanning electron microscope, X-ray powder diffraction, thermogravimetric analyzer, and universal testing machine. The effect of AD-MCC addition amount on the properties of AD-MCC/PLA is studied. It is shown by the results that AD-MCC with a POZ grafting ratio of 31.47% is obtained after the reaction has performed for 8 h at 120°C under the catalysis of NaOCH₃. AD-MCC improves the compatibility between MCC and PLA, and significantly enhances the mechanical properties of PLA. Compared with pure PLA, the tensile strength, elongation at break and impact strength of AD-MCC/PLA with 2.5% (wt.) of AD-MCC are increased by 26%, 61% and 57%, respectively.

Key words: polylactic acid; propyloxazoline; amidated microcrystalline cellulose; reinforcing; toughening

聚乳酸(PLA)是一种兼具生物基来源和生物降解两大特征的高分子材料,具有优异的机械强度、易加工性、高熔点和生物相容性等优点^[1-2],广泛应用于包装、纺织、医疗、一次性塑料制品等领域^[3-5],是石油基材料最理想的替代品之一^[6-7]。然而,PLA材料抗冲击强度低,在很大程度上限制了其实际应用。新冠疫情对一次性、易降解材料的需求急增。为促进 PLA 的推广应用,增韧改性成为 PLA 材料研究的重点^[6,8-9]。PLA 的增韧方法主要有化学改性法(共聚、交联、接枝)、物理改性法(共混、增塑、填充)^[4,8]。这些增韧 PLA 的方法往往造成材料强

度下降,但改性纤维作增韧剂可在增韧的同时使材料增强^[10]。

目前的研究基本上是围绕纳米纤维素的化学改性,改性的方法有表面乙酰化法^[11]、表面聚酯接枝法^[12]、表面丙交酯 ROP 接枝改性法^[13]等。这些方法都是使用纳米纤维素,这是因为纳米纤维素易于在 PLA 中均匀分散,从而易制得高性能复合材料。但纳米纤维素制备成本较高,且往往产生大量的废水排放^[14],故难以大规模工业应用。

纤维素是地球上最丰富的生物质资源之一,微晶纤维素(MCC)较为易得,因此,具有大规模工业

收稿日期:2023-05-16;修回日期:2024-01-03

作者简介:王碟(1997-),男,硕士生,研究方向为绿色化学与催化,2843769154@qq.com;单玉华(1965-),男,博士,教授,研究方向为新型催化材料研制,通讯联系人,yhshan@cczu.edu.cn。

应用的可行性,然而 MCC 难以在 PLA 中均匀分散,容易导致 MCC/PLA 复合材料性能变化不大或略有下降,因此须对 MCC 改性。江元平等^[15]用柠檬酸三丁酯表面改性微晶纤维素,可显著提高 PLA 的结晶度。唐峰等^[16]将噁唑啉类化合物用于聚合物增黏改性研究,从而提高了二者相容性。

笔者以丙基噁唑啉(POZ)为改性剂,在催化剂的作用下与 MCC 表面羟基反应形成酰胺化微晶纤维素(AD-MCC)。通过 MCC 表面接枝上酰胺链段,提高 AD-MCC 与 PLA 的亲合力,使得 AD-MCC 在 PLA 中均匀分散,用 MCC 制备高性能的 PLA 复合材料。通过熔融共混、注塑制得 AD-MCC/PLA 复合材料样条,并对复合材料的性能进行表征。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

聚乳酸,注塑级,4032D 型,美国 Nature Works 公司生产;乳白色球状颗粒,密度为 1.26 g/cm^3 ,熔点为 176°C ,结晶峰温度为 160°C 左右, $M_w \geq 16$ 万; N,N -二甲基乙酰胺(DMAC),AR,国药集团化学试剂有限公司生产;丙基噁唑啉(POZ,98%)、甲醇钠(NaOCH_3 ,97%)、微晶纤维素(MCC),阿拉丁试剂有限公司生产。

1.1.2 实验仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),Nicole380 型,美国 Nicolet 公司生产;扫描电子显微镜(SEM),SUPRA55 型,德国蔡司公司生产;X 射线粉末衍射仪(XRD),SMARTLAB9 型,日本理学公司生产;热重分析仪(TG),209F1 型,德国耐驰公司生产;万能试验机,WDT Series 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 AD-MCC 的制备

通过 POZ 与 MCC 表面羟基反应制得 AD-MCC。典型操作如下:取 7.50 g MCC 粉末、 100 mL DMAC 置于 N_2 气氛的反应瓶中, 120°C 预处理 2 h ;加入 0.70 g 甲醇钠、 6.50 g POZ 继续于 120°C 反应 8 h ;抽滤,用去离子水 50 mL 水洗涤滤饼 3 次, 80°C 真空干燥 24 h ,即得 AD-MCC。反应过程如图 1 所示。MCC 的接枝率(X)计算式为:

$$X = \Delta W \div W \quad (1)$$

其中: ΔW 、 W 分别为 MCC 的增加的质量和投料

MCC 的质量。

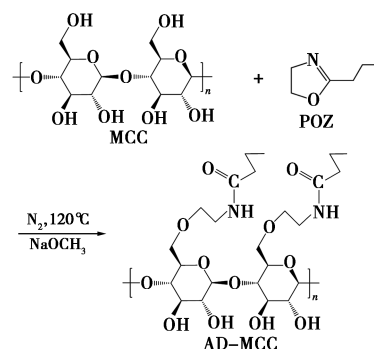


图 1 POZ 与 MCC 反应制备 AD-MCC 过程

1.2.2 MCC/PLA 和 AD-MCC/PLA 复合材料制备

首先将 MCC、AD-MCC 和 PLA 置于 80°C 真空干燥箱中干燥 4 h ,PLA 材料配方表如表 1 所示,然后将 MCC 与 PLA 按照表 1 所示的质量分数混合,再用密炼机进行熔融共混。利用 Haake 注塑机将所得共混物注塑成标准测试样条,最终得到 MCC/PLA 复合材料。同理可得 AD-MCC/PLA 复合材料。

表 1 PLA 材料配方表

样品编号	$w(\text{PLA})/\%$	$w(\text{MCC})/\%$	$w(\text{AD-MCC})/\%$
PLA	100	—	—
MCC/PLA-1	97.5	2.5	—
MCC/PLA-2	95.0	5.0	—
MCC/PLA-3	92.5	7.5	—
AD-MCC/PLA-1	97.5	—	2.5
AD-MCC/PLA-2	95.0	—	5.0
AD-MCC/PLA-3	92.5	—	7.5
AD-MCC/PLA-4	90.0	—	10.0

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR 表征

分别取微量真空干燥的 MCC 和 AD-MCC 粉体样品,与 KBr 混合后在油压机内压片,利用扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的傅里叶变换红外光谱仪进行分析。

1.3.2 XRD 分析

利用 X 光衍射仪对 MCC 和 AD-MCC 粉末样品进行晶体结构分析。同时对纯 PLA 以及 PLA 复合材料分别进行 XRD 表征。实验条件:扫描衍射角(2θ)为 $5 \sim 50^\circ$, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) 为靶材,电压为 40 kV ,电流为 40 mA ,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.3 SEM 表征

将液氮中的 PLA 及其共混复合材料淬断,取截面喷金处理进行截面形貌表征,加速电压为 15 kV。

1.3.4 TG 分析

利用 209F1 热重分析仪(TG)对纯 PLA 和 AD-MCC/PLA-1 复合材料进行热稳定性研究, N₂ 气氛下以 10℃/min 的加热速率从室温到 500℃。

1.3.5 力学性能测试

按照试验标准 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能试验方法》对样条的力学性能进行测试。先用密炼机 190℃ 下对聚乳酸和增韧剂进行熔融共混,然后用注塑机在压力为 6.5 MPa、注塑温度为 190℃ 下制备哑铃状的拉伸标准样条。

按照试验标准 GB/T 1843—2008 进行冲击性能测试,使用摆锤冲击试验机对 MCC/PLA 和 AD-MCC/PLA 复合材料进行冲击性能测试。

拉伸和冲击标准样条每个样本做 5 组平行样本,取其算数平均数作为最终实验结果。

2 结果与讨论

2.1 AD-MCC 制备条件考察

2.1.1 催化剂的筛选

MCC 表面接枝 POZ 生成 AD-MCC 的反应受不同催化剂影响。选用一系列的催化剂,考察其对接枝率的影响,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂对 MCC 表面接枝率的影响

催化剂	AD-MCC 质量/g	MCC 接枝率/%
甲醇钠	9.86	31.47
叔丁醇钠	8.56	14.13
二氮杂二环	8.01	6.80
4-二甲氨基吡啶	7.82	4.27

注:反应条件:MCC 质量为 7.50 g,DMAC 用量为 100 mL,POZ 质量为 6.50 g,催化剂质量为 0.70 g,反应温度为 120℃,反应时间为 8 h。

从表 2 中可以看出,以甲醇钠为催化剂时,MCC 的增重效果最明显,MCC 的接枝率可以达到 31.47%,因此,选用甲醇钠为催化剂。

2.1.2 溶剂的筛选

溶剂对 MCC 表面酰胺化接枝效果的影响如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,以 DMAC 为反应溶剂时,MCC 的增重效果最好,MCC 的接枝率可以达到 31.47%,因此,选用 DMAC 作为合成 AD-MCC 的溶剂。

表 3 溶剂对 MCC 表面接枝率的影响

溶剂	AD-MCC 质量/g	MCC 接枝率/%
N,N-二甲基甲酰胺	8.42	12.27
DMAC	9.86	31.47
二乙二醇二甲醚	7.94	5.87
甲基吡咯烷酮	7.63	1.73

注:反应条件:MCC 质量为 7.50 g,POZ 质量为 6.50 g,甲醇钠质量为 0.70 g,反应温度为 120℃,反应时间为 8 h。

2.1.3 反应条件的筛选

考察了反应温度、反应时间、催化剂质量、POZ 质量等条件对 MCC 表面接枝率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 不同反应条件对 MCC 表面接枝率的影响

试验号	反应温度/℃	反应时间/h	催化质量/g	POZ 质量/g	AD-MCC 质量/g	MCC 接枝率/%
1	100	8	1.00	5.00	8.64	15.20
2	110	8	1.00	5.00	9.03	20.40
3	120	8	1.00	5.00	9.25	23.33
4	130	8	1.00	5.00	9.22	22.93
5	120	4	1.00	5.00	8.37	11.60
6	120	6	1.00	5.00	8.75	16.67
7	120	10	1.00	5.00	9.22	22.93
8	120	8	0.40	5.00	8.73	16.40
9	120	8	0.70	5.00	9.38	25.07
10	120	8	1.30	5.00	9.28	23.73
11	120	8	0.70	3.50	8.95	19.33
12	120	8	0.70	6.50	9.86	31.47
13	120	8	0.70	8.00	9.88	31.73

注:MCC 质量为 7.50 g,DMAC 用量为 100 mL。

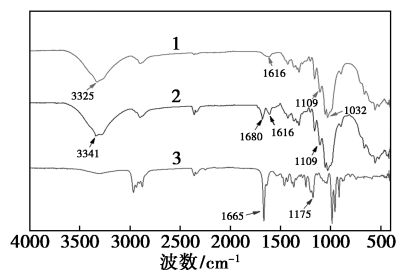
从表 4 中可以看出,12 号试验得到 MCC 的接枝率为 31.47%,继续增加 POZ 用量 MCC 表面接枝率变化不大。表明生成 AD-MCC 的较适宜反应条件为:POZ 质量为 6.50 g、甲醇钠质量为 0.70 g、反应温度为 120℃、反应时间为 8 h。

因此,随后的研究中将 12 号试验条件下得到的 31.47% MCC 接枝率的 AD-MCC 添加到 PLA 中,考察 AD-MCC/PLA 的性能。

2.2 改性微晶纤维素的 FT-IR 分析

MCC、AD-MCC 和 POZ 的红外光谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,MCC 在 1 032 cm⁻¹附近出现 C—O 弯曲振动峰,在 1 109 cm⁻¹附近出现六元环 C—O—C 的伸缩振动峰,在 3 325 cm⁻¹附近出现羟

基伸缩振动峰。POZ 在 1665 cm^{-1} 附近出现 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰,在 1175 cm^{-1} 附近出现 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。AD-MCC 在 1680 cm^{-1} 附近出现酰胺羰基的特征伸缩振动峰,同时在 3341 cm^{-1} 处附近出现了 $-\text{NH}$ 的伸缩振动峰,在 1616 cm^{-1} 附近出现了细尖的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动特征峰。通过三者谱图的比较可以看出,酰胺基链段在微晶纤维素表面成功接枝。

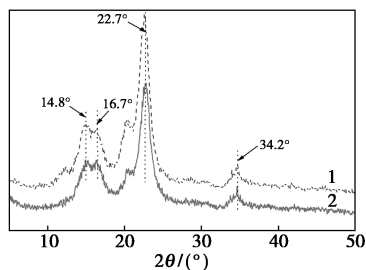


1—MCC;2—AD-MCC;3—POZ

图2 MCC、AD-MCC和POZ的FT-IR谱图

2.3 XRD分析

MCC与AD-MCC的XRD谱图如图3所示。从图3中可以看出,MCC在 2θ 为 14.8° 、 16.7° 、 22.7° 、 34.2° 出现4个衍射峰,分别对应了纤维素的4个晶面^[17]。AD-MCC的XRD衍射峰位置与MCC基本一致,显示微晶纤维素经改性后晶型并无明显改变。但从衍射峰的强度变化来看,AD-MCC与MCC相比结晶度有所下降,原因是由于引入的酰胺分子链在接枝反应后比原有的羟基占有更大的空间,从而破坏了纤维素大分子链本身的规整性,造成部分纤维素分子链脱离了原有的晶体结构^[18],使得微晶纤维素在接枝后结晶度下降。

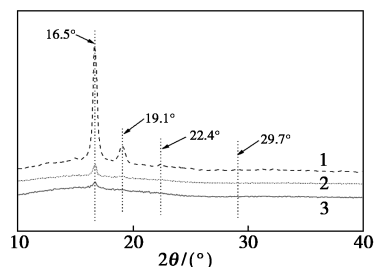


1—MCC;2—AD-MCC

图3 MCC和AD-MCC的XRD图

PLA、MCC/PLA-1和AD-MCC/PLA-1复合材料的XRD图如图4所示。根据文献[13,19]中报道,PLA分别在 2θ 为 16.5° 和 19.1° 处出现2个主要特征峰, α' 相在 $2\theta=22.4^\circ$ 处出现1个小的衍射峰,而 β 相的特征峰出现在 $2\theta=29.7^\circ$ 处。从图4中

可以看出,加入质量分数为2.5%的MCC或AD-MCC后,PLA材料的XRD峰强度明显降低,结晶度降低。



1—PLA;2—MCC/PLA-1;3—AD-MCC/PLA-1

图4 PLA和MCC/PLA-1、AD-MCC/PLA-1复合材料的XRD图

2.4 SEM分析

液氮淬断后纯PLA、MCC/PLA-1和AD-MCC/PLA-1的断面SEM图如图5所示。从图5中可以看出,因PLA的脆性,其断面非常光滑,呈脆性断裂的典型特征。MCC/PLA-1复合材料的破裂面有少量裂纹,表示材料受到破坏时,应力受到MCC的阻碍,但裂纹较为光滑,表示对应力的阻滞作用较小。但在AD-MCC/PLA-1截面上有明显的撕裂状痕迹,表明AD-MCC在增强PLA基质方面起到了很好的作用,并且能在PLA基体中均匀地分散,二者混合相对均匀,没有出现明显相分离现象,说明PLA与AD-MCC之间具有良好的相容性。

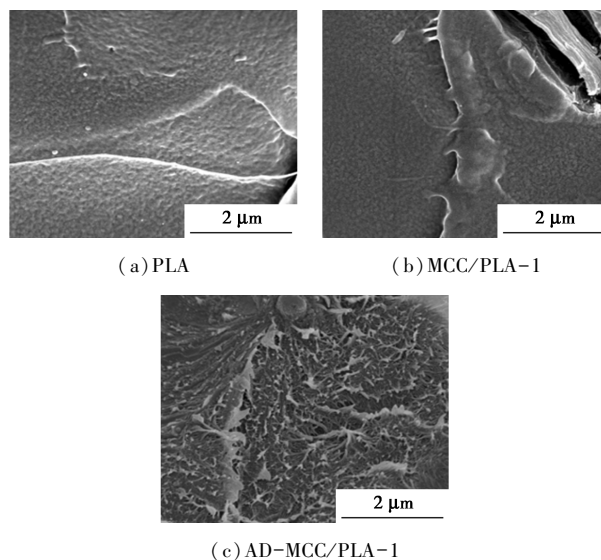


图5 PLA、MCC/PLA-1和AD-MCC/PLA-1的断面扫描电镜图

2.5 纯PLA和AD-MCC/PLA复合材料的耐热稳定性分析

对纯PLA和AD-MCC/PLA-1复合材料分别

进行热重分析,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,纯 PLA 显示出单步降解,其在 300.6℃ 开始降解,325.5℃ 达到第 1 个 5% 的质量损失并在 370.8℃ 达到最大质量损失。与纯 PLA 相比,AD-MCC/PLA 复合材料的热降解温度为 255.6℃,热稳定性略有降低,这是由于 AD-MCC 中接枝链的分子量低,其具有更高的动态迁移率可加速链断裂。

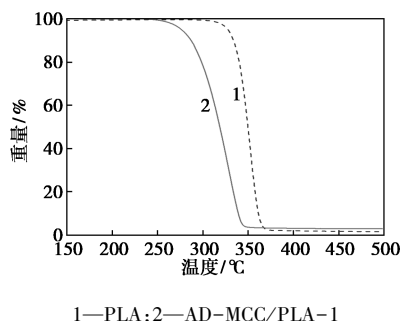
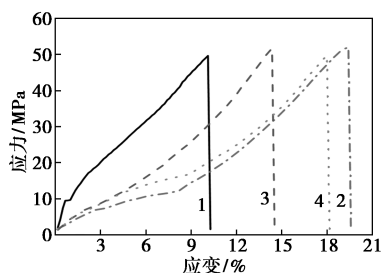


图 6 纯 PLA 和 AD-MCC/PLA-1 复合材料的热重曲线

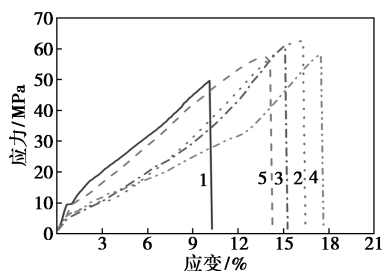
2.6 PLA 复合材料的力学性能

MCC 和 AD-MCC 添加量对复合材料拉伸强度、断裂伸长率的影响分别如图 7 和图 8 所示。MCC 和 AD-MCC 添加量分别对复合材料弹性模量的影响如表 5 所示。MCC/PLA 和 AD-MCC/PLA 复合材料的冲击强度的变化趋势如表 6 所示。



1—PLA; 2—MCC/PLA-1; 3—MCC/PLA-2; 4—MCC/PLA-3

图 7 MCC/PLA 复合材料应力-应变曲线



1—PLA; 2—AD-MCC/PLA-1; 3—AD-MCC/PLA-2; 4—AD-MCC/PLA-3; 5—AD-MCC/PLA-4

图 8 AD-MCC/PLA 复合材料应力-应变曲线

表 5 不同复合材料的弹性模量

样品编号	弹性模量/MPa	样品编号	弹性模量/MPa
PLA	620.75	AD-MCC/PLA-1	782.25
MCC/PLA-1	650.00	AD-MCC/PLA-2	763.25
MCC/PLA-2	646.50	AD-MCC/PLA-3	727.75
MCC/PLA-3	632.25	AD-MCC/PLA-4	709.25

表 6 不同复合材料的冲击强度

样品编号	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	样品编号	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
PLA	4.6	AD-MCC/PLA-1	7.2
MCC/PLA-1	5.2	AD-MCC/PLA-2	6.5
MCC/PLA-2	4.9	AD-MCC/PLA-3	5.9
MCC/PLA-3	4.7	AD-MCC/PLA-4	5.5

聚乳酸中添加纳米纤维素增塑剂使共混后的复合材料的力学性能增加^[20-22]。由图 7、图 8 和表 5 可知,MCC 和 AD-MCC 的加入均对共混材料力学性能的提高产生积极作用,这是由于微晶纤维素本身具有较高的拉伸强度和杨氏模量,以及 MCC 与 PLA 之间的氢键产生的强界面相互作用使拉伸作用产生的应力从 PLA 基体经界面有效地转移到 MCC 上,从而提高了复合材料的力学性能。然而与 MCC 相比,AD-MCC 的加入对 PLA 在拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量的提升更显著,表明 AD-MCC 与 PLA 的界面相容性得到提高。

当添加 2.5% AD-MCC 时,AD-MCC/PLA 复合材料表现出最佳的力学性能,其断裂伸长率为 16.29%,拉伸强度为 62.58 MPa,分别比纯 PLA 增加了 61% 和 26%,此时的弹性模量表现出最大值,为 782.25 MPa。然而,当 AD-MCC 添加量继续增加,复合材料性能有下降趋势,这是因为 AD-MCC 质量分数较低时,熔融的 PLA 能完全将 AD-MCC 渗透,两者界面发生有效融合;但随着 AD-MCC 质量分数的继续增加,会在 PLA 基体中发生分散不均现象,从而对复合材料的力学性能产生不利的影响。

从表 6 中可以看出,添加 MCC 和 AD-MCC 后,MCC/PLA 和 AD-MCC/PLA 复合材料的冲击强度均有所增加。添加 2.5% MCC,冲击强度提高 13%;添加 2.5% AD-MCC,冲击强度提高 57%。表明 MCC 经 POZ 接枝改性能极大地提高 PLA 抗冲击强度。

3 结论

甲醇钠能有效催化 POZ 与 MCC 表面羟基进行接枝反应,使 MCC 表面酰胺化得到 AD-MCC。在 DMAC 介质中 120℃ 反应 8 h, POZ 在 MCC 表面接枝率可达 31.47%。相对于 MCC,所得 AD-MCC 晶型无明显变化,但结晶度略有下降。

经 POZ 改性后的 MCC 与 PLA 基体的界面相容性好,易形成分散均匀的复合材料,使得 PLA 的强度和韧性均有较大提高。相对于纯 PLA,添加 2.5% 的 AD-MCC 时,PLA 复合材料的拉伸强度从 49.66 MPa 增加到 62.58 MPa,提高了 26%;断裂伸长率从 10.12% 增加到 16.29%,提高了 61%。冲击强度也从 4.6 kJ/m² 增加到 7.2 kJ/m²,提高了 57%。但随添加质量分数的进一步增加,分散均匀性下降,AD-MCC/PLA 复合材料性能又逐渐下降。

参考文献

- [1] Sodergard A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition [J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(6): 1123-1163.
- [2] 肖铭. 聚乳酸增韧改性研究进展 [J]. *精细与专用化学品*, 2022, 30(4): 41-43.
- [3] 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.
- [4] 杜璐璐, 孟维晓, 谢延林, 等. 聚乳酸增韧研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(2): 48-51.
- [5] Carlotta D. A literature review of poly(lactic acid) [J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2001, 9(2): 63-84.
- [6] 吴保钧, 马丕明, 徐鹏武, 等. 聚乳酸增韧及结晶改性研究进展 [J]. *中国塑料*, 2020, 34(8): 113-120.
- [7] Ma P, Shen T, Xu P. Superior performance of fully biobased poly(lactide) via stereocomplexation-induced phase separation: Structure versus property [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1470-1478.
- [8] 单梦瑶, 杨操, 张世科, 等. 聚乳酸增强增韧的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(3): 183-190.
- [9] Tripathi N, Misra M, Mohanty A K. Durable polylactic acid (PLA)-based sustainable engineered blends and biocomposites: Recent developments, challenges, and opportunities [J]. *ACS Engineering Au*, 2021, 1(1): 7-38.
- [10] He L, Song F, Li D F, *et al.* Strong and tough polylactic acid-based composites enabled by simultaneous reinforcement and interfacial compatibilization of microfibrillated cellulose [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(3): 1573-1582.
- [11] 俞秋燕, 严灵芝, 刘翔, 等. 聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料制备及性能 [J]. *包装工程*, 2016, 37(7): 28-32.
- [12] Hyerikim, Hyeonyeoljeon, Giyoungshin, *et al.* Biodegradable nanocomposite of poly(ester-co-carbonate) and cellulose nanocrystals for tough tear-resistant disposable bags [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(6): 2293-2299.
- [13] Seraji A A, Goharpey F, Yeganeh J K. Highly crystallized and tough polylactic acid through addition of surface modified cellulose nanocrystals [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(37): e52871.
- [14] Chen L, Zhu J, Baez C, *et al.* Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 3835-3843.
- [15] 江元平, 张云秀, 李嘉莉, 等. 聚乳酸/柠檬酸三丁酯改性微晶纤维素的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9): 133-140.
- [16] 唐峰, 蔡长庚, 贾德民. 噁唑啉类化合物在聚合物改性中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2004, 32(7): 43-45.
- [17] Tan X Y, Hamid S B A, Lai C W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2015, 81: 584-591.
- [18] Boujemaoui A, Mongkhontreerat S, *et al.* Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 457-464.
- [19] 杨康杰, 周文娟, 方华高. 增韧改性聚乳酸的结晶形态与动力学 [J]. *塑料*, 2022, 51(3): 7-12.
- [20] Geng S Y, Wei J Y, *et al.* Well-dispersed cellulose nanocrystals in hydrophobic polymers by in situ polymerization for synthesizing highly reinforced bio-nanocomposites [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(25): 11797-11807.
- [21] Wei Liqing, Laurent Matuana, *et al.* Performance of high lignin content cellulose nanocrystals in poly(lactic acid) [J]. *Polymer*, 2018, 135: 305-313.
- [22] Herrera N, Mathew A P, Oksman K. Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 106: 149-155. ■