

甲基丙烯酸缩水甘油酯表面改性聚乙烯醇纤维表征及其对热塑性淀粉力学性能的影响

秦文博 马宏鹏 郭斌 李盘欣

Characterization of glycidyl methacrylate modified polyvinyl alcohol fiber and its effect on mechanical properties of thermoplastic starch

QIN Wenbo, MA Hongpeng, GUO Bin, LI Panxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220704.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纤维掺量对聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料动态压缩性能的影响

Influence of fiber volume fraction on dynamic compressive properties of polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 3094–3108 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201204.001>

配筋聚乙烯醇纤维增强水泥复合材料梁的曲率延性

Flexural ductility of steel–polyvinyl alcohol fiber reinforced cement composite beam

复合材料学报. 2020, 37(2): 451–460 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190717.002>

聚乙烯醇交联改性对天然纤维增强聚丙烯复合材料性能的影响

PVA crosslinking modification effect on the properties of natural fiber reinforced polypropylene composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1902–1910 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161205.001>

功能化六方BN纳米片/聚乙烯醇复合材料的制备及力学性能

Preparation and mechanical properties of functionalized BN nanoflakes/polyvinyl alcohol composites

复合材料学报. 2018, 35(5): 1073–1079 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170713.004>

纳米改性连续纤维增强热塑性树脂复合材料及其力学性能研究进展

Development and mechanical properties of nano–modified continuous fiber reinforced thermoplastic composites

复合材料学报. 2019, 36(4): 771–783 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181018.002>

电纺十二酸十二酯@聚乙烯醇蓄热调温纤维的制备及性能

Preparation and properties of the electrospun dodecanol dodecanoate@polyvinyl alcohol thermo–regulated fibers

复合材料学报. 2021, 38(8): 2517–2526 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201022.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: [10.13801/j.cnki.fhclxb.20220704.002](https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220704.002)

甲基丙烯酸缩水甘油酯表面改性聚乙烯醇纤维表征及其对热塑性淀粉力学性能的影响



分享本文

秦文博¹, 马宏鹏¹, 郭斌^{*1,2}, 李盘欣²

(1. 南京林业大学 理学院, 南京 210037; 2. 河南省南街村集团博士后科研工作站, 漯河 462600)

摘 要:以天然淀粉为原料制备的热塑性淀粉(TPS)具有可完全生物降解及与传统塑料类似的热塑加工性能,但力学性能和耐水性能较差限制了其发展。本文首先用含有环氧和乙烯基团的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在可生物降解的聚乙烯醇纤维(PVAF)表面接枝改性,进一步经过双螺杆挤出加工过程,使淀粉大分子上的羟基和PVAF表面接枝GMA(GMA-PVAF)中的环氧基团发生化学反应,形成交联结构,从而提高热塑性淀粉塑料的力学性能。结果表明:GMA-PVAF出现了明显的包覆层,具有GMA中酯羰基和环氧基团的特征红外吸收峰,结晶度显著降低,玻璃化转变温度由95.8℃提高到100.7℃,热重分析计算表明包覆层质量分数约为8.77wt%;当GMA-PVAF的含量为1.5wt%时,复合材料GMA-PVAF/TPS的拉伸强度由纯TPS的3.00 MPa提高到4.99 MPa,断裂伸长率为146.84%,弯曲强度由1.82 MPa提高到11.62 MPa,力学性能显著提高。

关键词：热塑性淀粉；聚乙烯醇纤维；甲基丙烯酸缩水甘油酯；力学性能；可生物降解

中图分类号: TQ321.2; TQ342.41 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)05-2621-07

Characterization of glycidyl methacrylate modified polyvinyl alcohol fiber and its effect on mechanical properties of thermoplastic starch

QIN Wenbo¹, MA Hongpeng¹, GUO Bin^{*1,2}, LI Panxin²

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe 462600, China)

Abstract: Thermoplastic starch (TPS) prepared from natural starch has complete biodegradability and thermoplastic processability similar to traditional plastics, but its poor mechanical properties and water resistance limit its development. Biodegradable polyvinyl alcohol fiber (PVAf) was grafted onto its surface with glycidyl methacrylate (GMA) containing epoxy and vinyl groups. In the process of twin-screw extrusion, the hydroxyl group on starch macromolecule reacted with the epoxy group of PVAf surface grafted with GMA (GMA-PVAf) to form a crosslinked structure, thus improving the mechanical properties of thermoplastic starch plastics. The results show that GMA-PVAf shows obvious coating, which has the characteristic infrared absorption peaks of ester carbonyl group and epoxy group in GMA. The crystallinity decreases significantly, and the glass transition temperature (T_g) increases from 95.8°C to 100.7°C. Thermogravimetric analysis shows that the mass fraction of coating is about 8.77wt%. When the content of GMA-PVAf is 1.5wt%, the tensile strength of GMA-PVAf/TPS composite increases from 3.00 MPa to 4.99 MPa, the elongation at break is 146.84%, the bending strength increases from 1.82 MPa to

收稿日期: 2022-05-14; 修回日期: 2022-06-21; 录用日期: 2022-06-24; 网络首发时间: 2022-07-05 13:50:05

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220704.002>

基金项目: 江苏省政府留学基金; 南京林业大学“青年拔尖人才”; 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX22_0318)

Jiangsu Government Scholarship for Overseas Studies; Nanjing Forestry University Yong Top Talent Program; Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (SJCX22_0318)

通信作者: 郭斌, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为纤维增强复合材料 E-mail: gbm@ustc.edu.cn

引用格式: 秦文博, 马宏鹏, 郭斌, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯表面改性聚乙烯醇纤维表征及其对热塑性淀粉力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2621-2627.

QIN Wenbo, MA Hongpeng, GUO Bin, et al. Characterization of glycidyl methacrylate modified polyvinyl alcohol fiber and its effect on mechanical properties of thermoplastic starch[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2621-2627(in Chinese).

11.62 MPa, and the mechanical properties are significantly improved.

Keywords: thermoplastic starch; polyvinyl alcohol fiber; glycidyl methacrylate; mechanical properties; bio-degradable

面对 21 世纪全球温室气体排放和气候变化问题,我国在 2020 年提出了“双碳”目标,体现了我国经济发展向低碳转型的决心与必要性^[1-2]。以淀粉、纤维素等天然高分子可再生资源为原料得到的生物基塑料,可大量减少或不使用石油资源,实现二氧化碳的净减排,是实现低碳经济的有效路径,已成为降解塑料领域研究的热点之一^[3]。热塑性淀粉 (TPS) 塑料是典型的生物基塑料,通常在高温、剪切力及增塑剂的共同作用下,结晶和半结晶的天然淀粉转变为无定形态后得到^[4-5]。目前,其不足之处主要在于较弱的力学和耐水性能,加入增强纤维来制备复合材料是提高其性能的有效途径之一^[6-8]。

聚乙烯醇纤维 (PVA) 具有高强、高模、耐酸碱、耐磨、无毒、绿色环保和生物降解性能,可作为降解塑料的增强组分^[9-12]。近年来,本课题组主要从两方面开展了 PVA 在热塑性淀粉中的应用:其一,首次设计并制备出有序 PVA 长纤维增强的 TPS 薄膜,其拉伸强度(薄膜形态)能够达到聚丙烯 (19.29 MPa) 和聚乙烯 (11.88 MPa)^[13];其二,用六偏磷酸钠表面改性 PVA,通过挤出注塑的方法制备热塑性淀粉复合材料^[14],研究发现,六偏磷酸钠作为小分子的交联改性剂,能提高拉伸强度,但断裂伸长率随之降低。因此,既能提高拉伸强度,同时保持较高的断裂伸长率(韧性),是该领域研究的关键问题之一。

甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 又称为甲基丙烯酸-2,3-环氧丙基酯,其分子中含有乙烯基和环氧基两种官能团,广泛用于胶粘剂、橡胶及其他高分子材料的改性。Jiang 等^[15]指出 GMA 用于丙烯酸乳液胶粘剂时,可以有效改善其粘接性能和耐热性能;Dafader 等^[16]发现 GMA 接枝的聚丙烯无纺布经亚氨基二乙酸二钠功能化后,对水介质中的铬具有良好的吸附性。近年来,有研究者开始将 GMA 用于纤维材料的表面改性。Randall 等^[17]用 GMA 对碳纤维进行表面改性,发现可以有效地提高纤维的拉伸强度和弹性系数;柯勇等^[18-19]研究了用 GMA 改性 PVA 对纸张性能的影响,发现耐折度、干和湿拉力都明显提高。

本文则提出将 GMA-PVA 用于热塑性淀粉塑料。与小分子交联改性剂不同, PVA 表面接枝

GMA 后,得到的是接枝共聚物,其一端为环氧基团,另一端通过亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 等基团与 PVA 连接,可提供一种纤维与基体之间柔性的连接方式。本文主要研究接枝前后 PVA 各种性能的变化,进一步在复合材料的热塑加工过程中,利用 GMA-PVA 中的环氧基团与热塑性淀粉基体发生化学反应,形成交联结构,从而实现提高 GMA-PVA/TPS 复合材料力学性能的目的。

1 实验部分

1.1 原材料

玉米淀粉:山东恒仁;聚乙烯醇纤维:长度 6 mm,南京派尼尔;甘油:分析纯,国药集团;甲基丙烯酸缩水甘油酯、硝酸铈铵:分析纯,上海阿拉丁;低密度聚乙烯 (LDPE), 2426 H, 扬子巴斯夫。

1.2 样品的制备

1.2.1 GMA-PVA 的制备

用移液管取 2.50 mL 浓硝酸 (16 mol/L) 加入到装有 37.5 mL 蒸馏水的烧杯中,再加入 1.3 g 硝酸铈铵 (CAN), 搅拌后得酸性硝酸铈铵溶液,倒入滴液漏斗中待用。再将 360 mL 去离子水、10 g PVA 和 20.5 g GMA 分别加入另一烧杯中,经高速搅拌得到均匀分散的 PVA/GMA 悬浮液。进一步搅拌,同时用滴液漏斗向悬浮液中滴加 40 mL 酸性硝酸铈铵溶液,使溶液中 Ce^{3+} 浓度保持在 6×10^{-3} mol/L, H^+ 浓度为 0.1 mol/L, 在 40℃ 反应 5 h。产物经过滤、水洗和丙酮抽滤后,在室温环境下自然干燥至恒重,得到 GMA-PVA, 反应机制如图 1 所示。

1.2.2 GMA-PVA/TPS 复合材料的制备

将淀粉在 80℃ 下烘 1 h 进行干燥预处理,再将 GMA-PVA 按淀粉 (600 g) 和甘油 (150 g) 总质量的 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt% 加入到高速搅拌机中混合,经双螺杆挤出机 (SHJ-20, 南京杰恩特) 造粒,再将粒料在注塑机 (90 BV, 上海纪威) 中注塑成哑铃型样条。PVA 表面接枝 GMA 并增强 TPS 的反应机制如图 1 所示。挤出机中从加料口到出料口的各段温度分别为 105℃、110℃、115℃、110℃, 转速为 120 r/min; 注塑机中从加料口到喷嘴塑化阶段各区温度分别为

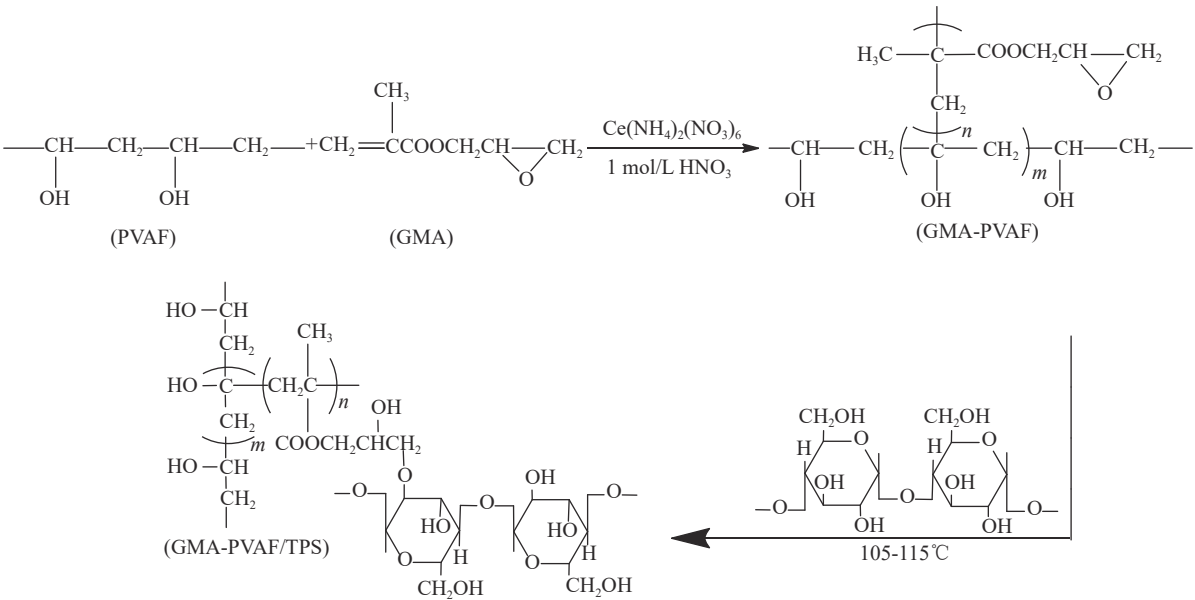


图 1 聚乙烯醇纤维 (PVAF) 表面接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 并增强热塑性淀粉 (TPS) 的反应机制

Fig. 1 Mechanism of grafting glycidyl methacrylate (GMA) onto polyvinyl alcohol fiber (PVAF) and reacted with thermoplastic starch (TPS)

130℃、135℃、138℃、135℃、130℃，注塑压力为 100 MPa。在性能测试前，样条在室温下的密闭容器中平衡 2 天。

1.3 性能测试

红外光谱 (VETERX-70, 德国 Bruker) 使用衰减全反射 (ATR) 附件在 4 000~400 cm^{-1} 扫描。多功能衍射仪 (DX-2700 BH, 丹东浩元) 中样品放在玻璃槽内，表面直接照射，靶极为 $\text{Cu K}\alpha$ ，扫描角度为 $5^\circ\sim 60^\circ$ ，步长为 0.02° ，电压、电流分别为 30 kV、20 mA。环境扫描电子显微镜 (Quanta200, 美国 FEI) 进行形貌观察前对样品进行喷金。差示扫描量热仪 (DSC214, 德国耐驰) 测定时样品从 30℃ 加热到 120℃ 并在 120℃ 下保持 5 min 以消除热应力历史；然后将样品冷却至 -30°C 并再次加热至 180℃，升降温速率均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热重分析仪 (TG209 F1, 德国耐驰) 的升温范围为 30~600℃，升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。根据 GB/T 1040.1—2018^[20] 标准，对样品进行拉伸测试，拉伸速率为 20 mm/min；根据 GB/T 9341—2008^[21] 标准进行弯曲强度的测定，探头下压速率为 15 mm/min。以上每种样品分别测量 5 个，取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PVAF 表面接枝前后的性能

2.1.1 PVAF 表面接枝前后的 FTIR 图谱

图 2 为 PVAF 表面接枝前后的 FTIR 图谱。可知，在 3 245 cm^{-1} 处有一个强且宽的吸收峰，是

PVAF 分子内或分子间以缔合的形式而存在的 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰，在 2 917 cm^{-1} 处出现了一个较强的吸收峰，可归属于分子主链上 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动吸收峰。经过 GMA 表面接枝后的 PVAF 在 1 716 cm^{-1} 处出现了一个明显的吸收峰，对应于 GMA 中酯羰基的特征吸收峰，此外，在 1 288 cm^{-1} 处还出现了环氧基团的特征吸收峰^[22]。因此，GMA 成功接枝于 PVAF 表面。

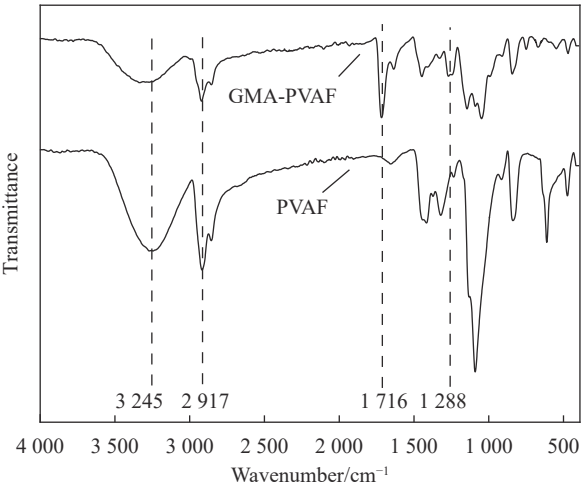


图 2 PVAF 和 GMA-PVAF 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of PVAF and GMA-PVAF

2.1.2 PVAF 表面接枝前后的 XRD 图谱

图 3 为 PVAF 表面接枝前后的 XRD 图谱。PVAF 在 2θ 为 11.6° 、 20.0° 、 22.7° 附近出现明显的

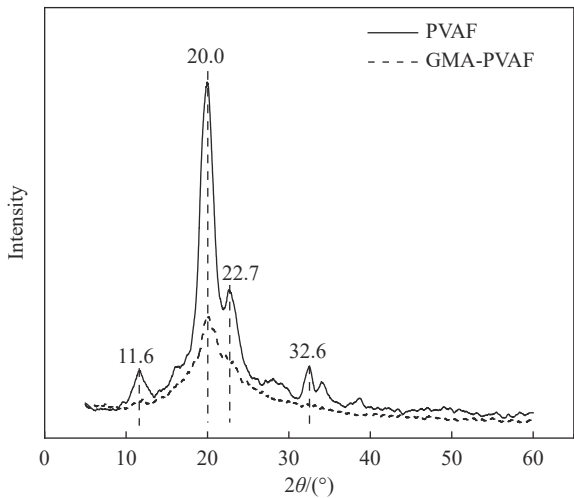


图3 PVAF 和 GMA-PVAF 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of PVAF and GMA-PVAF

衍射峰^[23]。其中，PVAF 在 2θ 为 20.0° 处的最尖锐的衍射峰来自聚乙烯醇 (PVA) 聚合物的正交晶格的特征衍射^[24]，表明它具有一定的结晶度，是典型的半结晶聚合物。当经过 GMA 表面接枝后，PVAF 在 2θ 为 11.6° 、 22.7° 、 32.6° 的结晶衍射峰消失，而在 2θ 为 20.0° 处的衍射峰变宽变弱，表明 PVAF 表面经 GMA 接枝后形成的包覆层主要以无定形态为主，并没有破坏 PVAF 的晶体结构，但是显著降低了结晶度，这可能与表面接枝后 PVAF 表面形成的包覆层对 X 射线衍射有一定的阻碍作用有关。

2.1.3 PVAF 表面接枝前后的的微观形貌

图 4 为 PVAF 表面接枝前后的 SEM 图像。如图 4(a) 所示，未表面接枝的 PVAF 表面光滑，仅有少量白色杂质颗粒附着在纤维表面。经过 GMA 表面接枝后，从图 4(b) 可以看出纤维表面凹

凸不平，有小丘状突起。进一步从图 4(c) 放大 4 000 倍的 SEM 图像中可以更明显地看出纤维表面被一层不平整的蜡状物质覆盖，这就是表面接枝后形成的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯。通过以上 FTIR 图谱、XRD 图谱和 SEM 相互印证，表明 PVAF 表面被 GMA 成功改性。

2.1.4 PVAF 表面接枝前后的热性能

图 5(a) 为 PVAF 表面接枝前后的 DSC 曲线。可以看出 PVAF 的玻璃化转变温度 T_g 为 95.8°C ，GMA-PVAF 的玻璃化转变温度为 100.7°C 。与 PVAF 相比，当 PVAF 表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯后，整体上链段需要吸收更多的热量才能开始运动，即 T_g 向高温移动，因此，玻璃化转变温度有所提高。图 5(b) 为 PVAF 表面接枝前后的 TG 和 DTG 曲线。可知，当温度在 $0\sim116.9^\circ\text{C}$ 时，TG 曲线均有一段约为 4wt% 的热失重，对应于 DTG 曲线的最大分解速率所对应的温度 (T_p) 为 76.35°C ，可能是纤维内脱除的水分子^[25]。随着温度的升高，在 $182.8\sim287.9^\circ\text{C}$ 之间，PVAF 变化不大，而 GMA-PVAF 出现了一个明显的下降，在 DTG 曲线出现一个完整的峰 (T_p 为 245.8°C)，这对应于无定形态的接枝部分的分解，经计算，接枝物的质量分数约为 8.77wt%。随着温度进一步升高至 500°C ，主要对应 PVAF 的质量损失，与 PVAF 主链的断裂有关，结合 DTG 曲线可知，该阶段均包括 2 个分解过程，PVAF 的 T_p 分别为 381.5°C 和 452.4°C ，而 GMA-PVAF 的 T_p 分别为 392.8°C 和 446.8°C ，这种差异可能与表面接枝反应对热分解过程产生了影响有关。总体来说，由于 GMA-PVAF 中无定形态的接枝部分已完全分解，故在 600°C 的残留质量为 7.9wt%，小于 PVAF 的残

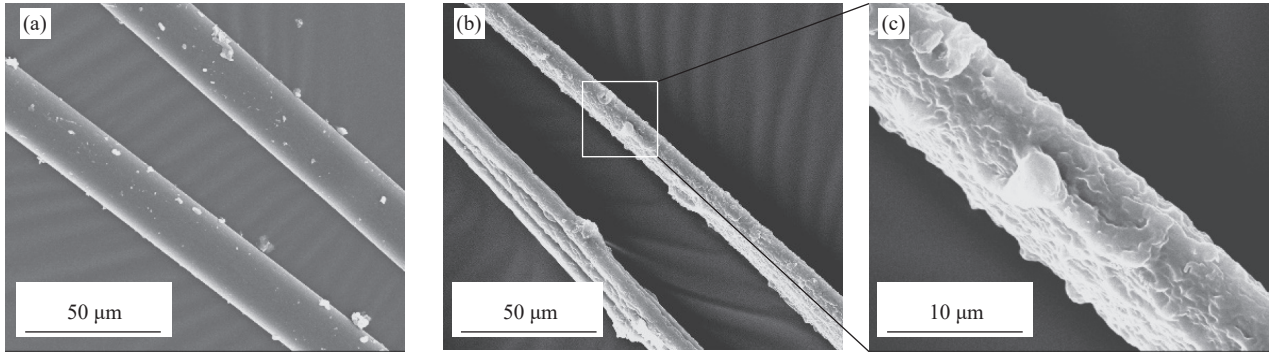


图4 PVAF 和 GMA-PVAF 的 SEM 图像: (a) 1 000 倍放大的 PVAF; (b) 1 000 倍放大的 GMA-PVAF; (c) 4 000 倍放大的 GMA-PVAF
Fig. 4 SEM images of PVAF and GMA-PVAF: (a) 1 000 times magnification of PVAF;
(b) 1 000 times magnification of GMA-PVAF; (c) 4 000 times magnification of GMA-PVAF

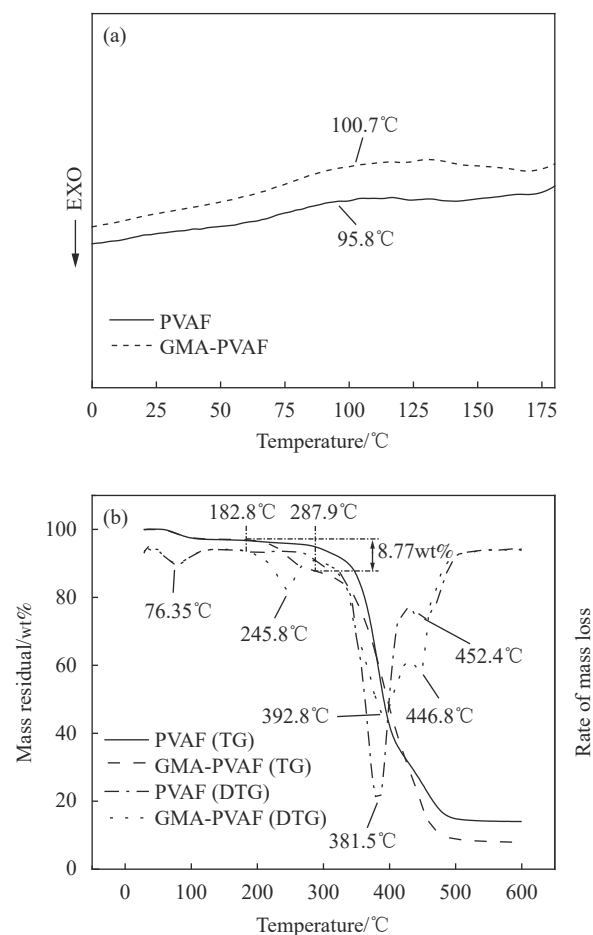


图5 PVAF 和 GMA-PVAF 的 DCS 曲线 (a)、TG 和 DTG 曲线 (b)
Fig. 5 DCS curves (a), TG and DTG curves (b) of PVAF and GMA-PVAF

留质量 14.1wt%，这表明 PVAF 表面接枝 GMA 后，纤维的热稳定性有所下降。

2.2 GMA-PVAF/TPS 复合材料的力学性能

图 6(a) 为不同含量 GMA-PVAF 增强 TPS 的拉伸性能对比。可知，热塑性淀粉基体中添加 GMA-PVAF 后，复合材料的拉伸性能有了明显的变化。随着 GMA-PVAF 的含量由 0wt% 增加到 1.5wt% 时，GMA-PVAF/TPS 的拉伸强度逐步增加，这是由于纤维表面接枝上环氧基团后，GMA-PVAF/TPS 混合体系内的淀粉、甘油、PVAF 及 GMA 的环氧基团相结合形成交联作用，增强了界面结合力，进而提高了力学材料的拉伸强度；而断裂伸长率则有所降低，则是由于随着 GMA-PVAF 与 TPS 基体之间结合强度的增加导致复合材料的脆性增加，韧性降低，断裂伸长率也随之降低。当 GMA-PVAF 的含量为 1.5wt% 时，拉伸强度最大为 4.99 MPa。当 GMA-PVAF 含量进一步增加到 2.5wt% 时，复合材料的拉伸强度稍有降低，但较 TPS 基体 (3.00 MPa)

仍有一定的提升。这是由于过多的 GMA-PVAF 会互相发生反应，在 TPS 基体中可能形成团聚，进而在进行拉伸受力过程中造成应力集中，使拉伸强度有所降低；对于断裂伸长率而言，变化不大，与过多的 GMA-PVAF 中环氧基团在复合材料中与基体形成的交联作用有关。总体来看，当 GMA-PVAF 含量为 1.5wt% 时，GMA-PVAF/TPS 的拉伸强度最高，为 4.99 MPa；断裂伸长率居中，为 146.84%，力学性能相对最佳。

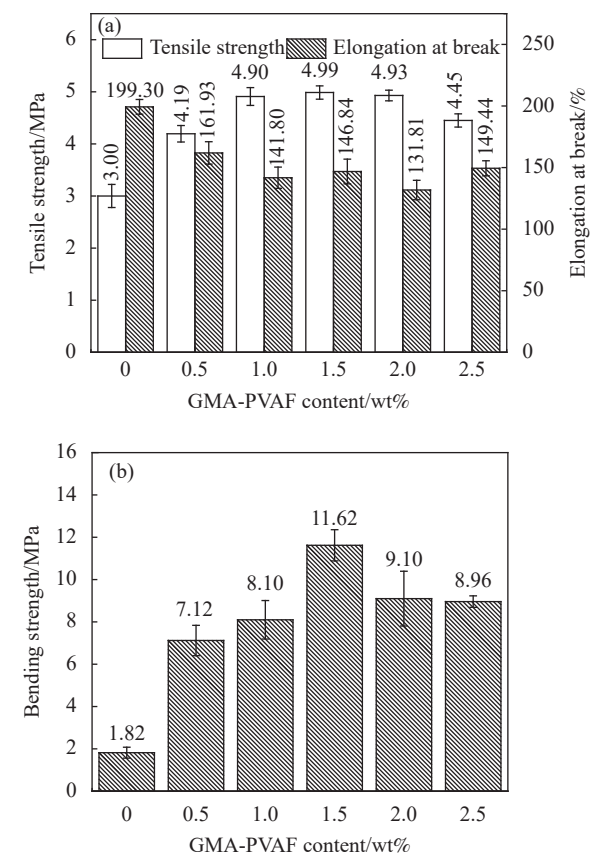


图6 不同含量 GMA-PVAF 增强 TPS 的拉伸性能 (a) 和弯曲性能 (b)
Fig. 6 Tensile properties (a) and bending properties (b) of TPS reinforced with different content of GMA-PVAF

图 6(b) 为不同含量的 GMA-PVAF 增强 TPS 的弯曲性能对比。可知，GMA-PVAF/TPS 的弯曲强度随着 GMA-PVAF 含量的增加呈先增大后减小的趋势，在 GMA-PVAF 含量为 1.5wt% 时，GMA-PVAF/TPS 的弯曲强度达到最大 (11.62 MPa)，较 TPS (1.82 MPa) 提高了 5.38 倍，增强效果十分显著。可能有两方面的因素：一方面是 PVAF 本身具有高强度、高模量的特性；另一方面则是在高温加工过程中，淀粉、甘油、PVAF 及 GMA 的环氧基团间产生交联效应使复合材料的界面结合力得到

增强,进而使弯曲强度得到提高。而纤维含量进一步增加时,在挤出和注塑加工过程中,纤维与纤维之间会发生团聚现象。因此,当 GMA-PVAF 的含量提高到 1.5wt% 后, GMA-PVAF/TPS 的弯曲强度有所下降。尽管如此,与低密度聚乙烯 (LDPE) 标准样条 (拉伸和弯曲强度分别为 13.41 MPa 和 16.70 MPa) 相比,仍有差距,还有进一步提高的空间。

3 结论

聚乙烯醇纤维 (PVAF) 表面接枝改性甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 后加入到热塑性淀粉 (TPS) 基体中可以有效提高复合材料的力学性能。

(1) PVAF 表面接枝 GMA 后出现了明显的包覆层,具有 GMA 中酯羰基和环氧基团的特征红外吸收峰;结晶度显著降低,表明覆盖层表现为无定形态;玻璃化转变温度由 95.8℃ 提高到 100.7℃;热重分析计算表明包覆层质量分数约为 8.77wt%。

(2) 当 GMA-PVAF 的含量为 1.5wt% 时, GMA-PVAF/TPS 的力学性能最佳:拉伸强度为 4.99 MPa;断裂伸长率为 146.84%;弯曲强度为 11.62 MPa,比纯 TPS 提高了 5.38 倍。

(3) 该方法可有效提升热塑性淀粉塑料的性能,扩大其应用领域,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 庄贵阳. 我国实现“双碳”目标面临的挑战及对策[J]. *人民论坛*, 2021(18): 50-53.
ZHUANG Guiyang. Challenges and counter measures for China to achieve the goal of "double carbon"[J]. *People's Tribune*, 2021(18): 50-53(in Chinese).
- [2] 潘科, 徐海涛, 冯祥奕. “双碳”目标下我国新材料重点方向发展研究[J]. *信息通信技术与政策*, 2022(3): 74-81.
PAN Ke, XU Haitao, FENG Xiangyi. Research on the development of key directions of new materials in China under the goal of "double carbon"[J]. *Information and Communications Technology and Policy*, 2022(3): 74-81(in Chinese).
- [3] 扈蓉, 陈丽琼, 黄开胜, 等. 低碳生物基塑料研究进展[J]. *塑料科技*, 2012, 40(2): 94-98.
HU Rong, CHEN Liqiong, HUANG Kaisheng, et al. Research progress of low carbon bio based plastics[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(2): 94-98(in Chinese).
- [4] 唐焱, 郭斌, 李本刚, 等. 热塑性淀粉的增强研究进展[J]. *塑料工业*, 2013, 41(1): 1-8, 28.
TANG Hao, GUO Bin, LI Ben'gang, et al. Research progress on reinforcement of thermoplastic starch[J]. *Plastic Industry*, 2013, 41(1): 1-8, 28(in Chinese).
- [5] 唐焱, 郭斌, 薛岚, 等. 增塑剂在热塑性淀粉中的应用研究进展[J]. *塑料工业*, 2012, 40(7): 1-4, 90.
TANG Hao, GUO Bin, XUE Lan, et al. Research progress on the application of plasticizers in thermoplastic starch[J]. *Plastic Industry*, 2012, 40(7): 1-4, 90(in Chinese).
- [6] 查东东, 郭斌, 李本刚, 等. 热塑性淀粉耐水性的化学与物理作用机制[J]. *化学进展*, 2019, 31(1): 156-166.
ZHA Dongdong, GUO Bin, LI Ben'gang, et al. Chemical and physical mechanism of water resistance of thermoplastic starch[J]. *Chemical Progress*, 2019, 31(1): 156-166(in Chinese).
- [7] 查东东, 周文, 银鹏, 等. 热塑性淀粉力学性能的提升途径及作用机理[J]. *化学进展*, 2019, 31(7): 1044-1055.
ZHA Dongdong, ZHOU Wen, YIN Peng, et al. Improving ways and mechanism of mechanical properties of thermoplastic starch[J]. *Chemical Progress*, 2019, 31(7): 1044-1055(in Chinese).
- [8] 周文, 张鑫, 马宏鹏, 等. 热塑性淀粉制备的化学与物理机制及方法[J]. *化学进展*, 2021, 33(11): 1972-1982.
ZHOU Wen, ZHANG Xin, MA Hongpeng, et al. Chemical and physical mechanism and method of thermoplastic starch preparation[J]. *Chemical Progress*, 2021, 33(11): 1972-1982(in Chinese).
- [9] PAKRAVAN H R, JAMSHIDI M, LATIFI M. The effect of hydrophilic (polyvinyl alcohol) fiber content on the flexural behavior of engineered cementitious composites (ECC)[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2018, 109(1): 79-84.
- [10] ZHAO Y, YANG X, ZHANG Q, et al. Crack resistance and mechanical properties of polyvinyl alcohol fiber-reinforced cement-stabilized macadam base[J]. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 8(88): 6564076.
- [11] ZHU Y, LI H M, WU C X, et al. Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/nano-SiO₂ composite fibre with high initial modulus[J]. *Material Research Innovations*, 2015, 18(S4): 825-828.
- [12] ALEXANDER R, DINKAR A, BISWAS S, et al. Comparative study of different carbon reinforcements at different length scales on the properties of polyvinyl alcohol composites[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(9): 4239-4252.
- [13] ZHOU W, ZHA D, ZHANG X, et al. Ordered long polyvinyl alcohol fiber-reinforced thermoplastic starch composite having comparable mechanical properties with polyethylene and polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250(3): 116913.
- [14] YIN P, DONG X, ZHOU W, et al. A novel method to pro-

- duce sustainable biocomposites based on thermoplastic corn-starch reinforced by polyvinyl alcohol fibers[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(40): 23632-23643.
- [15] JIANG L, LIU Z, HU K, et al. Preparation and properties of environment-friendly acrylic latex laminating adhesives applied in plastic/plastic composite films[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, 33(1): 2-17.
- [16] DAFADER N C, RAHMAN N, MAJUMDAR S K, et al. Preparation and characterization of iminodiacetate group containing nonwoven polyethylene fabrics and its application in chromium adsorption[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(2): 740-748.
- [17] RANDALL J D, EYCKENS D J, SARLIN E, et al. Mixed surface chemistry on carbon fibers to promote adhesion in epoxy and PMMA polymers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(4): 1615-1623.
- [18] 柯勇, 沈一丁, 费贵强, 等. GMA改性水溶性PVA纤维的制备及其对纸张增强作用[J]. *精细化工*, 2013, 30(11): 1247-1251.
- KE Yong, SHEN Yiding, FEI Guiqiang, et al. Preparation of GMA modified water-soluble PVA fiber and its strengthening effect on paper[J]. *Fine Chemicals*, 2013, 30(11): 1247-1251(in Chinese).
- [19] 柯勇, 沈一丁, 费贵强, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯对水溶性聚乙烯醇纤维的表面改性及增强机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(12): 103-106.
- KE Yong, SHEN Yiding, FEI Guiqiang, et al. Surface modification and reinforcing mechanism of water soluble polyvinyl alcohol fiber by glycidyl methacrylate[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2013, 29(12): 103-106(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第一部分: 总则: GB/T 1040.1—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of tensile properties—Part 1: General principles: GB/T 1040.1—2018*[S]. Beijing: China Standards Press, 2018(in Chinese).
- [21] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 弯曲性能的测定: GB/T 9341—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of flexural properties: GB/T 9341—2008*[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [22] 柯勇. 悬浮接枝共聚改性聚乙烯醇纤维的制备及应用[D]. 陕西: 陕西科技大学, 2014.
- KE Yong. *Preparation and application of polyvinyl alcohol fiber modified by suspension graft copolymerization*[D]. Shaanxi: Shaanxi University of Science & Technology, 2014(in Chinese).
- [23] QU L J, GUO X Q, TIAN M W, et al. Antimicrobial fibers based on chitosan and polyvinyl-alcohol[J]. *Fibers & Polymers*, 2014, 15(7): 1357-1363.
- [24] FAN L, DU Y, WANG X, et al. Preparation and characterization of alginate/poly(vinyl alcohol) blend fibers[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2007, 42(1): 41-50.
- [25] FADIL F, ADLI F A, AFFANDI N, et al. Dope-dyeing of polyvinyl alcohol (PVA) nanofibres with remazol yellow FG[J]. *Polymers*, 2020, 12(12): 3043.