



植物酸改性增强竹塑复合材料界面性能

李晨曦 詹婷 任津源 彭尧 曹金珍

Plant-derived acid modification to enhance interfacial properties of bamboo-plastic composites

Li Chenxi, Zhan Ting, Ren Jinyuan, Peng Yao, Cao Jinzhen

引用本文:

李晨曦, 詹婷, 任津源, 彭尧, 曹金珍. 植物酸改性增强竹塑复合材料界面性能[J]. *北京林业大学学报*, 2025, 47(10):149–159.

doi: 10.12171/j.1000–1522.20250190

Li Chenxi, Zhan Ting, Ren Jinyuan, Peng Yao, Cao Jinzhen. Plant-derived acid modification to enhance interfacial properties of bamboo-plastic composites[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2025, 47(10):149–159. doi: 10.12171/j.1000–1522.20250190

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20250190>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响

Influence of bamboo fiber particle size and addition ratio on the properties of bamboo fiber/polypropylene/CaCO₃ composite

北京林业大学学报, 2024, 46(1): 131–140. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20230262>

木质素磺酸钠@单宁酸水凝胶的制备及其性能

Preparation and its properties of sodium lignosulfonate@tannic acid hydrogel

北京林业大学学报, 2022, 44(5): 142–149. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20210411>

异戊二烯共聚改性木质素补强橡胶复合材料

Isoprene copolymer-modified lignin to reinforce rubber composites

北京林业大学学报, 2025, 47(3): 162–170. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240401>

壳聚糖/明胶/植酸复合阻燃涂料的制备及性能

Preparation and properties of chitosan/gelatin/phytic acid composite flame retardant coatings

北京林业大学学报, 2024, 46(7): 112–122. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20240151>

桦木单板金属铜网复合材料声学振动性能研究

Acoustic vibration performance of birch veneer-metal copper mesh composites

北京林业大学学报, 2023, 45(1): 148–158. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20220378>

复合硅改性热处理杨木的制备及性能

Preparation and properties of heat-treated poplar wood modified with composite silicon modifier

北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136–143. <https://doi.org/10.12171/j.1000–1522.20200266>

DOI:10.12171/j.1000-1522.20250190

植物酸改性增强竹塑复合材料界面性能

李晨曦¹ 詹婷¹ 任津源^{2,3} 彭尧¹ 曹金珍¹

(1. 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 台州市黄岩津泓玩具有限公司, 浙江 台州 318024; 3. 台州市津泓新材料有限公司, 浙江 台州 318024)

摘要:【目的】竹塑复合材料已广泛应用于建筑及户外制品, 其性能优劣的核心在于纤维与基体间的界面结合状态。现有研究多采用传统化学偶联剂改善界面相容性, 但存在环境不友好、成本高、作用机制单一等问题, 尤其缺乏对“纤维-填料-聚合物”多相界面的分析。本研究旨在通过环境友好的两种植物酸对碳酸钙进行表面改性, 使其从“填料”转变为“偶联剂”, 进而阐明其在改善竹纤维/聚丙烯/碳酸钙(BFs/PP/CaCO₃)复合材料界面结合与综合力学性能中的作用机制, 为开发绿色环保、低成本的竹塑复合材料提供参考。【方法】采用柠檬酸钠和 DL-苹果酸分别对碳酸钙进行表面改性, 并与传统的硅烷偶联剂 KH570 对比, 研究在不同添加量条件下对碳酸钙表面性能的影响。以碳酸钙、竹纤维和聚丙烯为原料, 在控制碳酸钙添加量的条件下, 制备 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料, 考察其物理力学性能, 并对其微观结构、尺寸稳定性和加工性进行表征。最后, 阐明其界面性能增强机制, 并综合考虑成本与性能。【结果】通过吸油值与活化度分析, 确定柠檬酸钠、DL-苹果酸和 KH570 的优化添加量分别为碳酸钙质量的 15%、5% 和 10%, 且当改性碳酸钙添加量为 10% 时, 复合材料的各项性能达到最优。传统 KH570 改性组复合材料的拉伸强度达 41.30 MPa, 弯曲强度和弹性模量分别为 63.5 MPa 和 4.48 GPa; 柠檬酸钠与 DL-苹果酸改性组则表现出与传统 KH570 相当的界面结合能力, 拉伸强度分别达 40.31 和 39.62 MPa, 可媲美工程塑料 ABS(38~45 MPa); 弯曲强度和弹性模量分别为 63.1MPa、63.5 MPa 和 4.41 GPa、4.37 GPa, 均超过 LY/T 2565—2015《竹塑复合材料》中规定数值的 2 倍。柠檬酸钠改性组在满足力学性能要求的同时具备轻量化优势, 密度降至 1.08 g/cm³(降幅 4.42%), 而 DL-苹果酸改性组显示出较高的尺寸稳定性, 其吸水厚度膨胀率仅 0.211%, 比未改性组降低 46.31%。同时, 经 DL-苹果酸改性后, 复合材料的熔体流动指数达到 22.77 g/(10 min), 与纯 PP 的熔体流动指数 21.00 g/(10 min) 相当, 加工性能大幅提升。【结论】植物酸改性剂显著提高了碳酸钙表面活性, 并通过羧基键合 Ca²⁺ 及羟基与竹纤维形成氢键网络的协同作用下, 有效改善了碳酸钙与竹纤维及 PP 之间的界面相容性, 进而提高复合材料的物理力学性能。植物酸不仅部分力学性能与 KH570 相当, 而且 DL-苹果酸可赋予复合材料更好的加工性能, 柠檬酸钠则可降低约 7% 的原料成本。

关键词: 竹塑复合材料; 界面性能; 改性; 偶联剂; 碳酸钙; 植物酸; DL-苹果酸; 柠檬酸钠

中图分类号: [S785]; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2025)10-0149-11

引文格式: 李晨曦, 詹婷, 任津源, 等. 植物酸改性增强竹塑复合材料界面性能 [J]. 北京林业大学学报, 2025, 47(10): 149-159. Li Chenxi, Zhan Ting, Ren Jinyuan, et al. Plant-derived acid modification to enhance interfacial properties of bamboo-plastic composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(10): 149-159.

Plant-derived acid modification to enhance interfacial properties of bamboo-plastic composites

Li Chenxi¹ Zhan Ting¹ Ren Jinyuan^{2,3} Peng Yao¹ Cao Jinzhen¹

(1. School of Materials Science and Technology, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Taizhou Huangyan Jinhong Toys Co., Ltd., Taizhou 318024, Zhejiang, China;
3. Taizhou Jinhong New Materials Co., Ltd., Taizhou 318024, Zhejiang, China)

收稿日期: 2025-05-28 修回日期: 2025-08-26

基金项目: 北京林业大学大学生创新创业训练计划(X202410022199), 校企合作项目“针对儿童玩具及家具的木塑复合材料技术开发”(2020HXFWCLXY039)。

第一作者: 李晨曦, 主要研究方向: 木材科学与工程。Email: 1559341761@qq.com 地址: 100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者: 彭尧, 博士, 副教授。主要研究方向: 木材材保护与改性。Email: pengy@bjfu.edu.cn 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

Abstract: [Objective] Bamboo-plastic composites have been widely used in construction and outdoor products, and their performance largely depends on the interfacial bonding state between the fibers and the matrix. Current studies often rely on traditional chemical coupling agents to improve interfacial compatibility, which suffer from environmental unfriendliness, high cost, and limited mechanistic understanding. There remains a notable lack of analysis regarding the multi-phase interface involving “bamboo fiber-filler-polymer”. This study aims to use two environmentally friendly plant-derived acids for the surface modification of calcium carbonate, transforming it from a conventional filler into an active coupling agent. The research further seeks to elucidate its mechanism in enhancing the interfacial bonding and comprehensive mechanical properties of bamboo fiber/polypropylene/calcium carbonate (BFs/PP/CaCO₃) composites, thereby providing a reference for developing green, low-cost bamboo-plastic composites. [Method] Sodium citrate and DL-malic acid were used to modify the surface of calcium carbonate, respectively, and their effects on the surface properties of calcium carbonate were compared with those of the traditional silane coupling agent KH570 under varying additive amounts. Using calcium carbonate, bamboo fibers, and polypropylene as raw materials, BFs/PP/CaCO₃ composites were prepared under controlled calcium carbonate addition levels. Their physical-mechanical properties were investigated, and their microstructure, dimensional stability, and processability were characterized. Finally, the interfacial enhancement mechanism was clarified, and an optimized production formulation for the composites was proposed by balancing cost and performance. [Result] Through oil absorption value and activation degree analyses, the optimal additive amounts of sodium citrate, DL-malic acid, and KH570 were determined to be 15%, 5%, and 10% of the calcium carbonate mass, respectively. When the modified calcium carbonate addition was 10%, the composite exhibited optimal performance. The traditional KH570-modified group achieved a tensile strength of 41.30 MPa, with flexural strength and elastic modulus reaching 63.5 MPa and 4.48 GPa, respectively. The sodium citrate and DL-malic acid-modified groups demonstrated interfacial bonding capabilities comparable to KH570, with tensile strengths of 40.31 and 39.62 MPa, rivaling engineering plastics like ABS (38–45 MPa). Their flexural strengths and elastic moduli were 63.1 MPa, 63.5 MPa, and 4.41 GPa, 4.37 GPa, respectively, exceeding twice of the values specified in LY/T 2565-2015 *Bamboo-Plastic Composites*. The sodium citrate-modified group met mechanical performance requirements while offering lightweight advantages, with density reduced to 1.08 g/cm³ (a decrease of 4.42%). The DL-malic acid-modified group exhibited superior dimensional stability, with a water absorption thickness swelling rate of only 0.211%, a 46.31% reduction compared with the unmodified group. Additionally, after DL-malic acid modification, the composite’s melt flow index reached 22.77 g/(10 min), comparable with pure PP of 21.00 g/(10 min), indicating significantly improved processability. [Conclusion] Plant-derived acid modifiers significantly enhance the surface activity of calcium carbonate. Through carboxyl bonding with Ca²⁺ and hydrogen bonding with bamboo fibers, they improve the interfacial compatibility among CaCO₃, bamboo fibers, and polypropylene, thereby enhancing the physico-mechanical properties of composites. These plant-based modifiers achieve mechanical properties comparable with those of KH570 in certain aspects, while also offering additional advantages: DL-malic acid improves processability, and sodium citrate reduces material costs by approximately 7%.

Key words: bamboo-plastic composites; interfacial properties; modification; coupling agents; calcium carbonate; plant-derived acid; DL-malic acid; sodium citrate

竹塑复合材料凭借其良好的力学强度、尺寸稳定性、耐候性等优势,在家装建材、户外景观、建筑工程等领域应用广泛^[1]。然而,竹纤维与聚合物基体的极性差异较大,导致其界面相容性差,进而会对复

合材料的机械性能产生负面影响^[2]。为降低成本并减少石油基聚合物用量,碳酸钙(CaCO₃)常作为功能性填料用于生产制备竹塑复合材料^[3],但其表面富含极性羟基,易团聚与竹纤维、聚合物基体的相容性

差^[4],形成薄弱界面层,反而加剧复合材料脆性^[5]。为解决这一问题,通常采用改性剂对无机填料进行表面改性,改善其与竹纤维、聚合物基体间的界面结合,从而提升竹塑复合材料的综合性能。但工业生产中使用的传统硅烷偶联剂、表面活性剂等传统化学改性剂通常需要乙醇作为溶剂,存在成本高、环境不友好、对人体健康有危害等问题,难以在一些特殊场景应用,如室内地板、儿童玩具及家具等^[6]。此外,现有研究大多聚焦于改善填料与聚合物基体之间的相容性,而对于“竹纤维-填料-聚合物”多相界面的协同作用机制尚未阐明。因此,亟需寻求安全环保且能有效改善复合材料多相界面结合的改性剂。

近年来,一些天然有机植物酸改性剂逐渐受到关注,常见的有柠檬酸、酒石酸、丁二酸、苹果酸等,因其分子结构特性与水溶性好、安全无毒、成本低廉的优势,成为碳酸钙表面改性的理想选择^[7]。这类植物酸含有丰富的活性基团,其中柠檬酸钠分子中含有 3 个羧基和 1 个羟基,DL-苹果酸分子中含有 2 个羧基和 1 个羟基,这些活性基团不仅能够与碳酸钙中的 Ca^{2+} 发生化学键合,形成稳定的 $\text{Ca}(\text{COOR})_2$ 结构,显著提升填料表面活性从而实现有效的表面改性。此外,与传统硅烷偶联剂相比,植物酸分子中的游离羟基可以与竹纤维表面羟基等基团形成氢键网络,从而具有改善“竹纤维-填料”界面相容性的可能,进而实现“竹纤维-填料-聚合物”多相界面的增强。田竹^[8]等利用柠檬酸对桉木、松木及竹纤维进行改性处理,通过酯化交联反应生成了更加稳定的网状结构,从而有效改善了纤维的亲水性。对于聚合物中的填料而言,周国永^[9]等采用柠檬酸钠湿法改性重钙粉体,显著提高其表面活性,进而增强其与高聚物基体的界面结合。童佳佳^[10]则采用 DL-苹果酸对纳米碳酸钙进行表面处理,以改善其在塑料中的分散性。

基于此,本研究拟采用两种天然植物酸——柠檬酸钠和 DL-苹果酸对碳酸钙进行表面改性,用于制备竹纤维/聚丙烯/碳酸钙(BFs/PP/ CaCO_3)复合材料,并与传统的硅烷偶联剂 KH570 为对照,探究不同改性剂添加量对碳酸钙表面性能的影响。研究旨在通过表面改性,降低碳酸钙粉体的极性,同时改善其与聚丙烯、竹纤维之间的界面相容性,使其从“填料”转变为“偶联剂”。同时,通过力学性能、尺寸稳定性、加工性等测试考察其改善效果,并通过红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)表征改性后的碳酸钙粉末,从而阐明植物酸改性剂对复合材料多相界面结合的内在机理,以期为开发

高性能、环保安全的竹塑复合材料提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

毛竹(*Phyllostachys edulis*)纤维(bamboo fiber, BFs), 80 目,广东省江门市伟华香料厂;轻质碳酸钙粉末, 3 000 目,河南义翔新材料有限公司;聚丙烯(polypropylene, PP), 牌号 300s,镇海石化工业贸易有限公司;润滑剂,型号 L-M,昆山市迈吉森复合材料有限公司;柠檬酸钠(sodium citrate, SC), DL-苹果酸(DL-malic acid, DL), 邻苯二甲酸二辛酯(dioctyl phthalate, DOP), 无水乙醇,上海麦克林生化科技有限公司;硅烷偶联剂 KH570(KH), 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 碳酸钙的表面改性

为改变碳酸钙的表面化学基团,提高活性,采用湿法改性碳酸钙。考虑到不同改性剂的溶解性,柠檬酸钠和 DL-苹果酸以去离子水为溶剂, KH570(KH)则以无水乙醇为溶剂。称取碳酸钙粉末,配制成质量分数为 15% 的浆液,并倒入三口烧瓶中搅拌。当温度升高至 70 °C 时,分别加入不同质量分数(3%、6%、9%、12%、15%)的改性剂,在搅拌状态下反应 40 min。随后倒出浆液,过滤洗涤后真空干燥,研磨后便得到改性后的碳酸钙。经 KH570、柠檬酸钠和 DL-苹果酸改性后的碳酸钙分别标记为 KH- CaCO_3 、SC- CaCO_3 和 DL- CaCO_3 。

1.3 复合材料的制备

将竹纤维、聚丙烯与改性后的碳酸钙置于(103 ± 2) °C 的烘箱干燥,使其含水率降至 2 % 时取出。各组分按表 1 中的比例称量后投入高混机(日新 SHR-300, 中国)中,在转速 2 900 r/min 的条件下混合 10 min。取出后,采用双螺杆挤出机(科尔克 KTE-36/500-18.5-40, 中国)进行挤出造粒,9 个温区的温度分别设置为 80、100、175、180、180、175、170、170 和 170 °C,并控制 280 r/min 的螺杆转速和 10 r/min 的喂料转速。待冷却后,将熔融混合后的物料粉碎成颗粒,并放入注射成型机内进行成型处理(优尚 JSV170/350-A7S, 中国)。将注射筒从进料口到出料口的 4 个温区温度,依次设置为 175、180、180 和 170 °C。整个制备工艺过程如图 1 所示。

1.4 改性碳酸钙的表面性能评价

1.4.1 表面改性效果

为量化评价植物酸和 KH570 对碳酸钙表面改性效果的影响,对改性碳酸钙进行吸油值和活化度测定。其中,吸油值可以反映碳酸钙的疏水性,较小的疏水性有利于聚合物基体在加工过程中的流动性;

表1 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料的组分配比
(质量分数)

Tab. 1 Formulation of BFs/PP/CaCO₃ composites (mass fraction) %

样品名称	毛竹纤维 (BFs)	聚丙烯 (PP)	碳酸钙 (CaCO ₃)	润滑剂
C0F50	50	47	0	1
C10F40	40	47	10	1
C20F30	30	47	20	1
KH-C10F40	40	47	10	1
KH-C20F30	30	47	20	1
SC-C10F40	40	47	10	1
SC-C20F30	30	47	20	1
DL-C10F40	40	47	10	1
DL-C20F30	30	47	20	1

注: C10F40代表KH570改性剂改性的碳酸钙和竹纤维质量比为10:40, SC-C10F40代表柠檬酸钠改性剂改性的碳酸钙和竹纤维质量比为10:40, DL-C10F40代表DL-苹果酸改性剂改性的碳酸钙和竹纤维质量比为10:40, 其他同理。

活化度则可以反映碳酸钙的分散性, 便于进一步评估其与基体的界面结合情况。碳酸钙的吸油值测定参照 GB/T 19281—2014《碳酸钙分析方法》进行。称取 5 g 待测样品, 并将其置于玻璃板上。称量盛有 DOP 的滴瓶质量 m_1 。随后滴加 DOP, 滴加时用调刀不断进行翻动, 直至样品全部被 DOP 润湿并成团即为终点。再次称取滴瓶的质量 m_2 。根据式(1)计算出吸油值 ω (g, 以每 100 g 原料计)。

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为滴加 DOP 之前的滴瓶和 DOP 的质量之和, g; m_2 为滴加 DOP 之后的滴瓶和 DOP 的质量之

和, g; m 为试料的质量, g。

碳酸钙的活化度测定参照 GB/T 19281—2014《碳酸钙分析方法》进行。称取 5 g 待测样品, 置于分液漏斗中, 加 200 mL 水, 以 120 次/min 的速度往复振摇 1 min。轻放于漏斗架上静置 30 min。待明显分层后, 一次性将下沉碳酸钙倒出, 抽滤除去水后于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下, 干燥至质量恒定。根据式(2)计算活化度 H 。

$$H = \frac{m_0 - m_d}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为待测样品质量, g; m_d 为下沉碳酸钙的质量, g。

1.4.2 表面化学结构

为阐明吸油值和活化度的变化原因, 同时明确改性剂分子与碳酸钙的结合方式, 采用傅里叶变换红外光谱仪(尼高力 Nicolet 67, 美国)对经过表面改性的碳酸钙粉末进行化学基团测定。样品制备采用 KBr 晶体混合压片的方法, 测量波数范围为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

1.5 改性碳酸钙的热稳定性表征

为评估有机改性剂对碳酸钙改性后在复合材料加工过程中的热稳定性, 采用热重分析仪(耐驰 TG 209 F3 Tarsus, 德国)表征改性碳酸钙进行热稳定性表征。测试条件: 氮气流量 20 mL/min, 温度范围 $35 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.6 复合材料的性能测定

1.6.1 物理力学性能

复合材料的界面结合情况对其物理力学性能影响显著, 本研究通过拉伸强度、弯曲强度、冲击性能

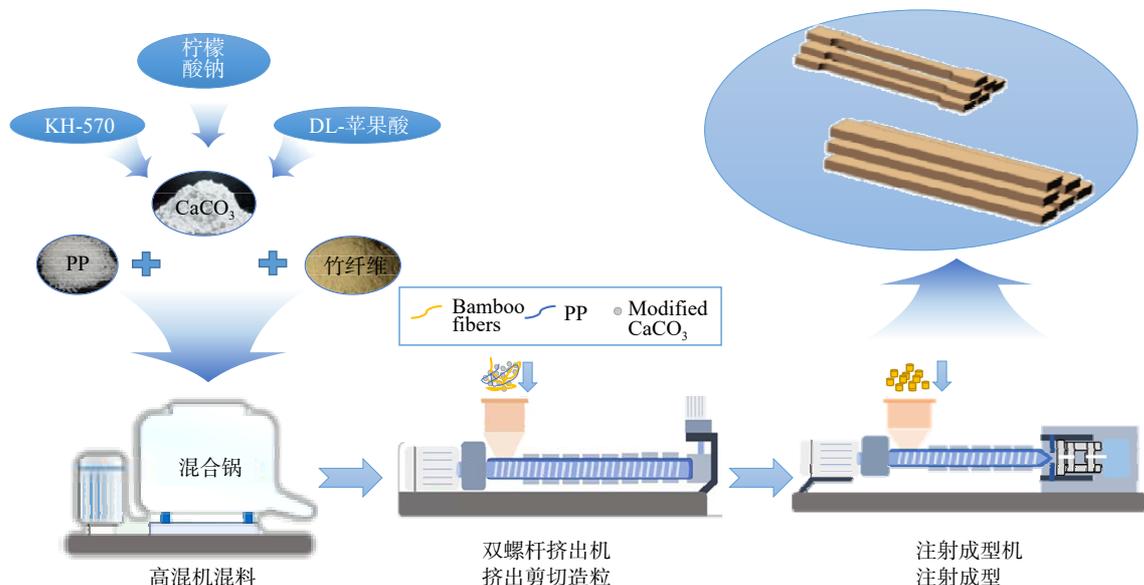


图1 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料的制备流程示意图

Fig. 1 Preparation process diagram of BFs/PP/CaCO₃ composites

及密度测试进行评估。参照 GB/T 1040.2—2022《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》标准, 使用万能力学试验机(耐而 MMW-50, 中国)测定复合材料的拉伸强度, 哑铃型试件的厚度为 4 mm, 标距为 75 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。参照 GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》标准, 采用三点弯曲试验测定复合材料的抗弯性能, 试件尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 加载速度为 20 mm/min。参照 GB/T 1043.2—2018《塑料 简支梁冲击性能的测定 第 2 部分: 仪器化冲击试验》标准, 采用冲击试验机(科承 XJJ-5, 中国)测定复合材料的抗冲击性能, 试件尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。此外, 参照 GB/T 1463—2005《纤维增强塑料密度和相对密度试验方法》标准, 对复合材料的密度进行测定, 试件尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm。上述测试每组重复 6 次, 结果取平均值并计算偏差。

1.6.2 尺寸稳定性

复合材料中含有大量亲水性的竹纤维和碳酸钙, 为评估其在潮湿环境下因吸水而产生的尺寸变化, 本研究依据 GB/T 1462—2005《纤维增强塑料吸水性试验方法》标准, 对复合材料的尺寸稳定性进行检测。试件尺寸为 100 mm × 10 mm × 4 mm。实验中, 将经过绝干处理的试件浸入蒸馏水中, 24 h 后测量其质量和厚度, 进而计算吸水率和吸水厚度膨胀率。

1.6.3 加工性能

改性后, 碳酸钙的吸油值变化会影响复合材料的流动性, 而流动性又与加工能耗密切相关。为评估复合材料的加工性能, 使用熔融指数仪(高特福 MI-2.2, 德国)测定其熔体质量流动速率, 测试条件为温度 230 °C、载荷 2.13 kg。

1.7 界面微观形貌

为直观评估改性碳酸钙、竹纤维与聚合物基体间的界面结合状况, 借助扫描电子显微镜(日立 S-3400N, 日本)对复合材料冲击断面的微观形貌予以表征。具体操作: 将干燥后的试样妥善固定于载物台, 利用离子溅射仪对样品表面施行喷金镀膜处理, 随后在 5 kV 加速电压条件下对其微观形貌展开观察。

1.8 原料配比

鉴于现有基础材料成本较高且性能提升空间有限, 而植物酸相较于传统改性材料, 具有来源广泛、成本更低的优势。为量化评估植物酸改性带来的综合效益, 实现复合材料性能的最大化提升与成本的最优化控制, 进而提升复合材料的应用价值, 本文基于各原料的市场售价, 对不同配方复合材料的单位成本进行核算。具体计算以生产 1 t 产品所需的原料成本为基准。

2 结果与讨论

2.1 改性碳酸钙各项性能

2.1.1 表面性能

改性后的碳酸钙表面性能显著影响复合材料的加工性能和成本效益。吸油值越低, 表明碳酸钙疏水性越好^[11], 这有助于减少复合材料加工过程中润滑剂的消耗, 从而降低生产成本并改善加工性能^[12]。活化度则直接反映改性颗粒在聚合物基体中的分散性, 活化度越高, 表明其在聚合物基体中分散性越好^[13]。

当柠檬酸钠和 DL-苹果酸的添加量分别为 15% 和 5% 时, 可实现单分子层饱和和吸附(图 2)。此时碳酸钙的吸油值降至最低, 活化度达到 100%。与传统的硅烷偶联剂不同, 柠檬酸钠和 DL-苹果酸在过量添加时不会引起碳酸钙颗粒的团聚。相比之下, KH570 主要通过其水解后生成的硅醇($-\text{Si}(\text{OH})_3$)与碳酸钙表面的羟基发生化学反应, 形成单分子层包覆结构, 使疏水基团朝向外侧, 从而降低表面能。当 KH570 的添加量为 10% 时, 可实现单层吸附(吸油值最低, 活化度 100%), 但存在一定局限: 过量添加会导致多层包覆和硅醇自缩聚, 表现为吸油值上升, 活化度下降^[14]。

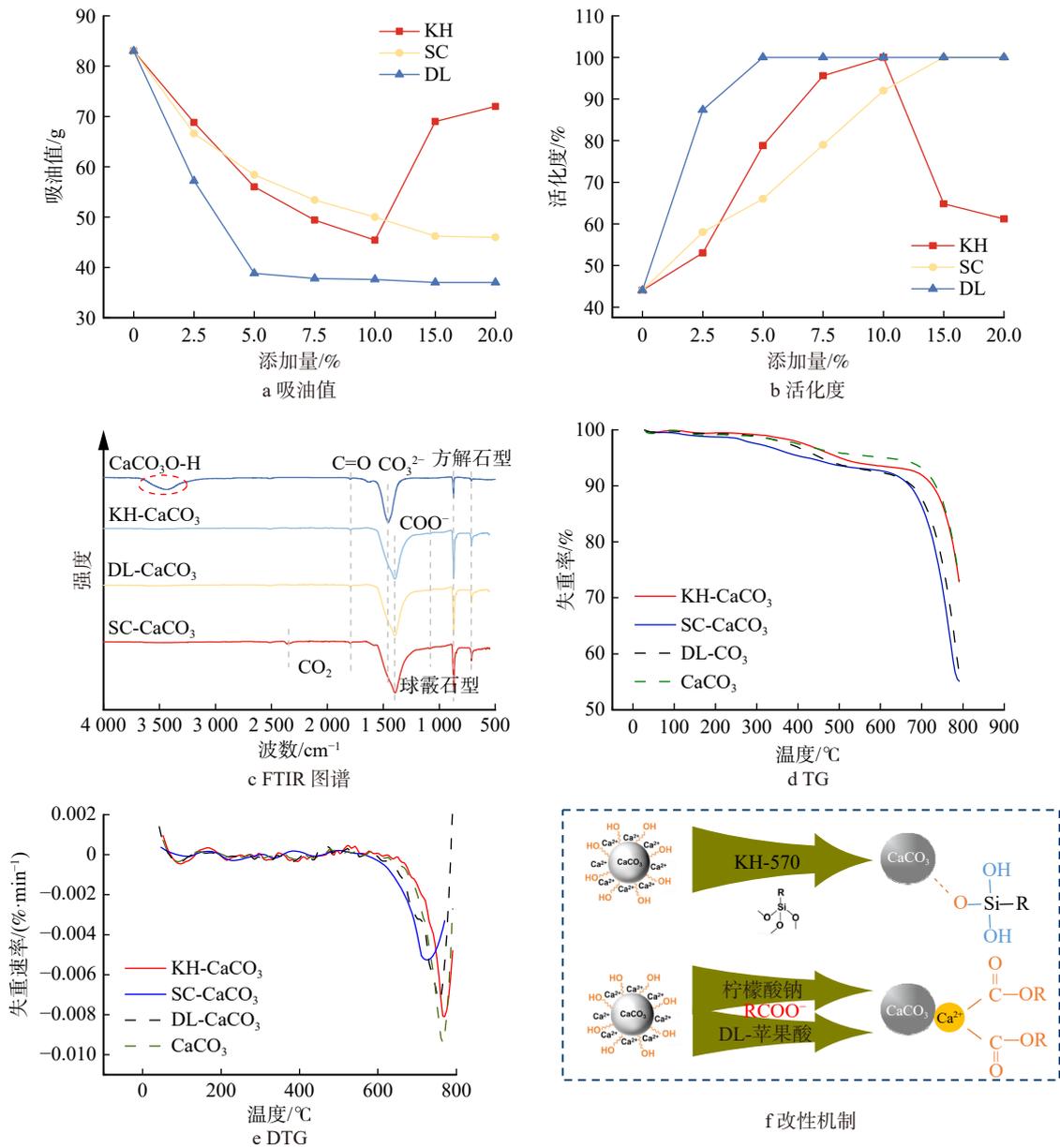
2.1.2 改性机制

未改性碳酸钙在 3 350 ~ 3 609 cm^{-1} 处的宽吸收峰归因于其表面大量羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动。相比之下, 改性后的碳酸钙在该区域的吸收峰显著变窄, 这表明表面羟基数量的减少, 进而证实了疏水性的增强。对于柠檬酸钠改性组 SC- CaCO_3 和 DL-苹果酸改性组 DL- CaCO_3 , 1 430 cm^{-1} 附近的峰宽明显增加^[15], 这一变化指示了羧酸根($-\text{COO}^-$)与 Ca^{2+} 之间发生了化学键合。这证实了柠檬酸根和苹果酸根通过吸附作用成功地改性了碳酸钙表面。此外, KH- CaCO_3 在 1 700 cm^{-1} 附近出现了 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 这源于 KH570 中的酯基; 同时, 在 1 250 cm^{-1} 处观察到的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰进一步证明了 KH570 通过化学键合作用吸附在碳酸钙表面(图 2c)。

植物酸与 KH570 的改性机制存在显著差异。柠檬酸钠和 DL-苹果酸通过羧酸根与碳酸钙表面的 Ca^{2+} 直接配位, 形成稳定的有机酸盐包覆层^[16]。这种包覆层不仅增强了碳酸钙的疏水性, 还提高了其在聚合物基体中的分散性。而 KH570 则通过水解生成的硅醇与碳酸钙表面羟基反应, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ 共价键(图 2f)。这两种机制都改善了碳酸钙的表面性能。

2.1.3 热稳定性

改性处理对碳酸钙热稳定性的影响较小(图 2d)。在室温至 650 °C 阶段, 由于表面改性剂的热分解改



吸油值代表每 100 g 碳酸钙所吸收的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的克数,即碳酸钙的吸油值。KH 为 KH570, SC 为柠檬酸钠, DL 为 DL-苹果酸, KH-CaCO₃ 为传统硅烷偶联剂组, SC-CaCO₃ 为柠檬酸钠改性组, DL-CaCO₃ 为 DL-苹果酸改性组。下同。

图 2 改性碳酸钙各项性能以及改性机制示意图

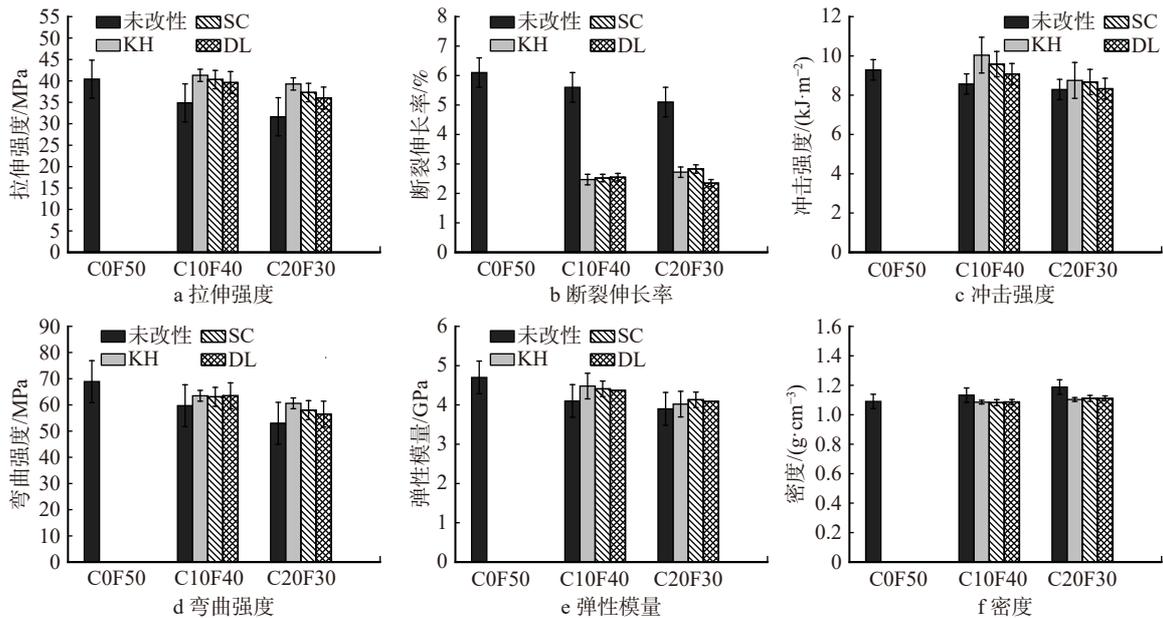
Fig. 2 Performance of modified calcium carbonate and schematic diagram of modification mechanism

性组质量损失率普遍高于未改性碳酸钙,而 KH570 因含硅氧键,其热稳定性优于其他改性组,质量损失率相对较低。当温度 > 650 °C 时,碳酸钙分解为氧化钙,各组均出现大幅度的质量损失,但未改性组碳酸钙的稳定性最佳,残炭率可达 94.56%,改性组虽略有降低,但仍稳定在 91.28%~93.09%。结合 DTG 曲线(图 2e)分析可知,与未改性的碳酸钙相比,改性碳酸钙的最大失重温度均发生提前,且 KH-CaCO₃ 的降低幅度较少,表明其可以较好地保留方解石型的结构特征。然而,SC-CaCO₃^[17]和 DL-CaCO₃^[18]由于改性过程中引入了少量热稳定性较差的球霏石型碳酸钙,致使其最大失重温度变低,但总

体影响不大。

2.2 复合材料的力学性能

当碳酸钙添加量为 10% 时,SC-C10F40 和 DL-C10F40 的拉伸强度分别达到 40.31 和 39.62 MPa,较未改性组 C10F40(34.88 MPa)分别提升了 15.56% 和 13.59%(图 3a),接近工程塑料 ABS(38~45 MPa)的应用水平。然而,材料强度的提升通常伴随着韧性的下降,界面刚性的增强限制了竹纤维与基体之间分子链的滑移^[19],DL-苹果酸因其较短的分子链结构,在增强界面结合的同时更好地保留了分子链的活动性,使得 DL-C10F40 组的断裂伸长率(2.55%)优于 SC-C10F40 组(2.52%),在保证强度的同时较

图 3 BF/PP/CaCO₃ 复合材料的力学性能Fig. 3 Mechanical properties of BF/PP/CaCO₃ composites

高程度地保留了韧性。相比之下, KH-C10F40 组拉伸强度虽达到 41.30 MPa(较未改性组提升 18.41%),但其断裂伸长率仅为 2.47%,较未改性组下降幅度达 55.89%,明显弱于植物酸改性组,表明硅烷偶联剂在提升强度的同时较大程度地削弱了材料的韧性。当改性碳酸钙添加量增加至 20% 时,各组强度虽有不同程度的下降,但仍较未改性组 C20F30(31.63 MPa)提升了 13.85%~24.22%。然而,断裂伸长率出现大幅下降,达到 44.51%~53.92%(图 3b)。这表明在高填充量下,尽管改性剂强化了局部界面结合,但过量填料形成应力集中,并阻碍了竹纤维与基体的接触,进而导致韧性显著下降。

复合材料的冲击性能测试进一步验证了植物酸改性的优越性。当碳酸钙添加量为 10% 时, SC-C10F40 和 DL-C10F40 植物酸改性组展现出优异的抗冲击性能,冲击强度分别达到 9.58 和 9.08 kJ/m²,较未改性组 C20F30(8.57 kJ/m²)分别提升了 11.79% 和 5.96%(图 3c),且均显著高于 LY/T 2565—2015《竹塑复合材料》规定的 8.0 kJ/m² 的标准要求。植物酸改性通过配位键及氢键的协同作用构建了高效的应力传递体系,使冲击能量得以更均匀地分散和耗散,从而有效提升了材料的抗冲击性能。然而,当碳酸钙添加量超过 10% 时,易引发应力集中,进而降低抗冲击性能^[20]。即便如此,植物酸改性组的冲击强度波动幅度仍明显小于 KH570 改性组,这得益于其稳定的化学键合作用能够有效抑制填料团聚,维持较好的界面结合状态。

当碳酸钙添加量为 10% 时,各改性组的弯曲强度表现相当,DL-C10F40、SC-C10F40 和 KH-C10F40

的弯曲强度分别为 63.50、63.10 和 63.50 MPa,较未改性组 C10F40(59.7 MPa)提升了 5.70%~6.37%(图 3d),且均远高于 LY/T 2565—2015《竹塑复合材料》中规定的 25 MPa。此外,改性剂在界面区形成的刚性过渡层有效传递应力^[21],提高了材料的刚性。在该添加量下,各改性组复合材料的弹性模量分别达到 4.37、4.41 和 4.48 GPa,较未改性组提高了 5.56%~8.21%(图 3e),约为 LY/T 2565—2015《竹塑复合材料》规定的 2.2 GPa 的两倍。然而,当碳酸钙添加量增加至 20% 时,改性组的弯曲性能均有所下降,进一步证实高填充量削弱了界面层的连续性。

在复合材料地密度轻量化方面,柠檬酸钠改性的优势更为明显。当碳酸钙添加量为 10% 时, SC-C10F40 的密度降至 1.08 g/cm³,降幅达 4.42%,优于 KH-C10F40 和 DL-C10F40(两者密度均为 1.09 g/cm³,降幅达 3.54%)(图 3f)。这一效果主要得益于表面改性有效减少了碳酸钙团聚孔隙,提升了堆积效率,进而实现了轻量化,对降低产品的运输成本具有实际意义。

综合力学性能测试结果表明,改性碳酸钙的最优添加量为 10%。在此添加量下,柠檬酸钠改性组与 DL-苹果酸改性组不仅达到了与 KH570 相当的力学性能水平,还兼具轻量化与环保优势。

2.3 复合材料的界面形貌

对于未改性组(C10F40),由于竹纤维与聚丙烯之间的极性差异较大,两者的界面结合处通常会呈现较多的孔隙,而粒径更小的碳酸钙则填充在孔隙中。因此,其断面凹凸不平、孔隙多、粗糙度大,且有明显的纤维拔出现象。同时,未改性的碳酸钙颗粒表面富含羟基,这些极性基团与非极性 PP 基体相容

性差,因此在基体中分散不均,存在明显的团聚现象。与未改性组相比,DL-C10F40、SC-C10F40和KH-C10F40复合材料的冲击断面呈现出相对平整的形貌,碳酸钙粒子较均匀地分布在PP基体中,有效减少了复合材料冲击断面的孔隙和缺陷(图4)。

在复合材料中,聚丙烯是连续相,碳酸钙是分散相。植物酸改性通过配位键实现界面强化,柠檬酸钠和DL-苹果酸中的羧基可以与 Ca^{2+} 形成配位键(图2f),增强了碳酸钙表面活性,使其与聚丙烯基体具有更好的相容性^[22]。当碳酸钙添加量为10%时,改性碳酸钙在基体中均匀分散,并形成应力分布网络,促进局部发生塑性形变,断面出现大量“空穴”^[23],受到外力冲击时,刚性粒子通过物理脱落形成微小的空穴来吸收外界能量,从而提升强度^[24]。此外,改性后的碳酸钙与聚丙烯和竹纤维的表面极性差距减小,从而可以在聚丙烯中均匀分布,不破坏其连续相。受外力作用时,改性碳酸钙通过活性表面与聚合物长链在配位键与氢键的作用下,其界面连接处可有效阻滞聚丙烯基体产生的剪切带进一步扩展。与植物酸改性不同的是,KH570通过水解生成 R-Si(OH)_3 ,与碳酸钙表面羟基形成共价键 Si-O-Ca 锚定在碳酸钙表面(图2f),降低了碳酸钙表面自由能,提高其在基体中的分散性,这种强键合使硅氧烷长链呈伸展构型,与PP分子物理缠绕,在SEM中表现为均匀的“海岛”结构。当碳酸钙添加量增加至20%时,各组复合材料冲击断面均出现孔隙增多和微裂纹现象。这主要是因为过量的碳酸钙引发了团聚,基体无法完全包裹碳酸钙颗粒,从而导致孔隙增加。此外,碳酸钙的团聚体可作为裂纹源,加速裂纹的扩展,进而导致局部结构破坏并形成界面缺陷。这些界面缺陷降低了复合材料的结构完整性^[13],最终在宏观层面上导致力学性能的下降。

2.4 复合材料的尺寸稳定性

当碳酸钙添加量为10%时,DL-C10F40和KH-

C10F40组的吸水增重率分别为0.183%和0.190%,较未改性组分别降低16.06%和12.84%。而SC-C10F40组的吸水增重率为0.240%,较未改性组C10F40的0.218%反而增加了10.09%。对比可知,DL-苹果酸改性组表现出和KH-570改性组相当的疏水性,能有效降低复合材料的吸水性。当碳酸钙添加量增至20%时,改性组DL-C20F30、SC-C20F30和KH-C20F30的吸水增重率分别为0.137%、0.147%和0.119%,均高于未改性组C20F30-80的0.090%,增幅达32.22%~63.33%(图5a)。这与碳酸钙的团聚现象有关,高填充比例导致填料与基体界面的孔隙增多,同时增加了竹纤维与水的接触面积,从而增强水分的吸附和渗透作用^[25]。该结果与2.3中的微观形貌观察一致,进一步证实填料分散性和界面结合状态对复合材料耐水性能的影响。

当碳酸钙添加量为10%时,改性组DL-C10F40、SC-C10F40和KH-C10F40的24h吸水厚度膨胀率分别为0.211%、0.240%和0.212%,较未改性组C10F40的0.393%显著降低了38.93%~46.31%。当碳酸钙添加量增至20%时,改性组的吸水厚度膨胀率仍显著低于未改性组C20F30的0.298%,降幅达29.87%~34.23%(图5b)。由此可见,改性后的碳酸钙显著提升了复合材料的尺寸稳定性。这主要归因于改性后碳酸钙与PP之间的结合更为紧密,减少了界面孔隙,且碳酸钙自身的吸水性降低。同时,改性后碳酸钙的填充束缚了PP分子链端的运动^[10]。因此,当复合材料中的竹纤维吸水膨胀时,碳酸钙和PP基体形成的稳定骨架结构限制了材料整体的尺寸膨胀,从而在宏观上表现为填充改性碳酸钙的BFs/PP/ CaCO_3 复合材料具有更好的尺寸稳定性^[26]。

2.5 复合材料的熔体流动性

DL-苹果酸改性组DL-C10F40的熔体流动指数达到22.77g/(10min),较未改性组提升约2倍,与纯PP的流动性能相当,表明其加工性能优异,体系

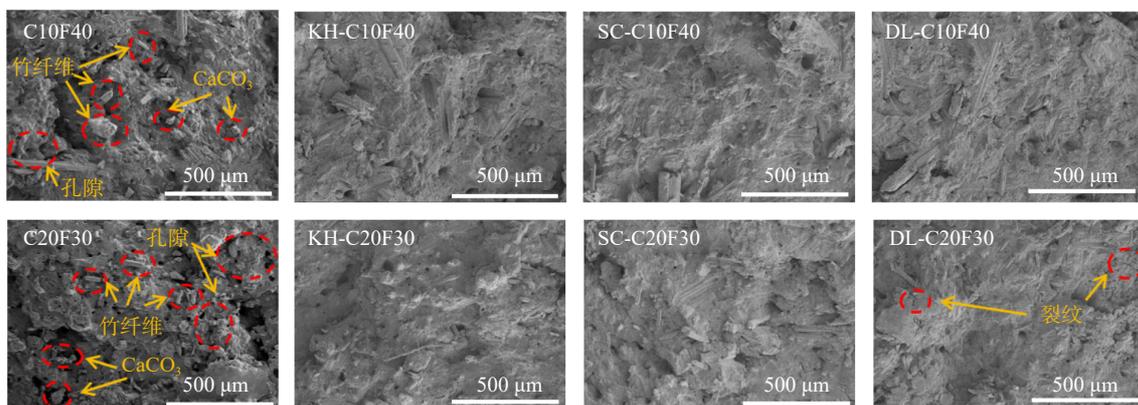
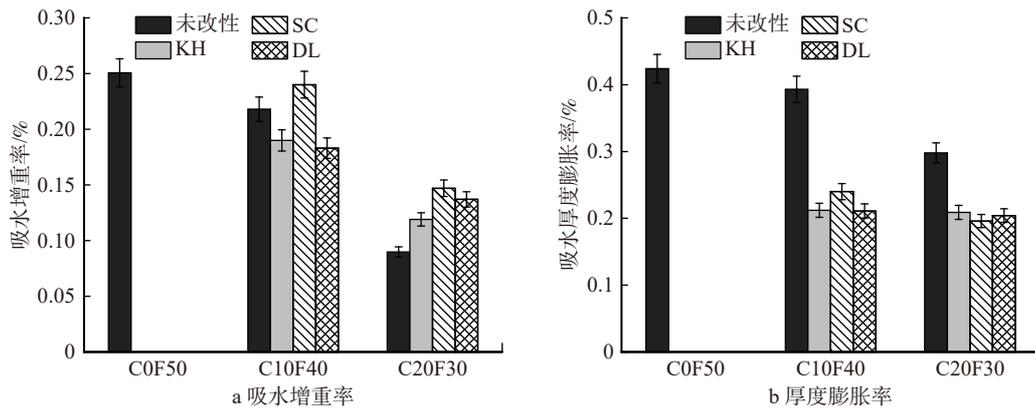


图4 BFs/PP/ CaCO_3 复合材料的冲击断面扫描电镜图(放大200倍)

Fig. 4 SEM images of impact fracture surfaces for BF/PP/ CaCO_3 composites (magnified 200 times)

图 5 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料的尺寸稳定性Fig. 5 Dimensional stability of BFs/PP/CaCO₃ composites

黏度显著降低。柠檬酸钠改性组 SC-C10F40 的熔体流动指数为 11.47 g/(10 min), 较未改性组略有提高, 增幅约 13.1%。然而, KH570 改性组 KH-C10F40 的熔体流动指数降至 9.75 g/(10 min), 较未改性组降低了 3.8%(表 2)。这可能是因为碳酸钙表面接枝的 KH570 分子链与聚丙烯长链相互缠结阻碍了塑料分子的流动^[27], 进而降低了复合材料的熔体流动速率, 不利于加工生产。

结合复合材料的力学强度分析可知, 各改性组的力学强度均有不同程度的提高。但同时也需考虑其加工性能, 保证生产效率并降低加工能耗, 从而充分发挥复合材料在工业化应用中的价值。

2.6 复合材料的界面增强机制

改性碳酸钙在 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料中通过多尺度作用实现了界面性能的增强。在分子结构及微观形貌层面, 植物酸改性表现出与传统硅烷偶联剂不同的界面增强机制, 且物酸改性组表现出较优的界面增强效果, 柠檬酸钠和 DL-苹果酸分子中的羧基与 Ca²⁺ 形成强配位键, 显著改善了碳酸钙填料与 PP 基体间的界面结合强度。此外, 改性剂分子末端的游离羟基还能与竹纤维表面形成氢键网络, 进一步增强基体与填料以及纤维之间的界面结合, 实现了“竹纤维-填料-聚合物”的多相界面偶联。在配位键与氢键的协同作用下, 不仅增强了界面之间的结合强度, 使碳酸钙粒子均匀地分布在 PP 基体中,

有效减少了复合材料冲击断面的孔隙和缺陷, 纤维拔出现象大幅减少, 同时植物酸的短链结构保留了分子链较好的活动性, 使得复合材料在冲击载荷下表现出更好的韧性, 改性碳酸钙粒子均匀分散并形成应力分布网络, 能促进局部塑性形变, 在冲击断面上表现为出现大量刚性粒子在外力作用下物理脱落形成的“空穴”, 能够有效吸收冲击能量。相较于柠檬酸钠, DL-苹果酸因其更短分子链结构, 在强度提升与韧性保留之间实现了最佳平衡。

在宏观性能层面, 植物酸改性处理通过降低碳酸钙的表面能, 提高了其疏水性, 有效抑制了团聚现象, 并通过分散性的改善提高了堆积密度。改性后的碳酸钙成功实现了从“惰性填料”到“活性偶联剂”的功能转变。这种转变使复合材料在保持良好力学性能的同时, 加工流动性也得到明显改善。KH570 则通过 Si—O—Ca 共价键与长链烷基的物理缠绕作用, 表现出填料与基体间较强的界面结合力, 但其较长的硅氧烷链结构在一定程度上限制了分子链的活动性, 表现为材料韧性大幅度下降。此外, 当添加量过高时, 所有改性体系均因填料团聚而导致应力集中和界面缺陷, 进而显著降低材料性能, KH570 因物理缠绕机械互锁作用受碳酸钙团聚影响显著, 而植物酸改性在配位键与氢键的双重作用下, 改性碳酸钙与聚合物长链的界面连接处可有效阻滞聚丙烯基体产生的剪切带进一步扩展, 界面结合更稳定, 因此表现出对高填充体系下更佳的适应性。

综上所述, 从分子结构、微观形貌及宏观性能等多角度分析可知, 植物酸改性(尤其是 DL-苹果酸)凭借配位键与氢键网络的协同增效, 在力学性能、加工性能和可持续性之间实现了优异平衡, 为高性能绿色复合材料的研发开辟了新路径。

2.7 原料配比优势

参考目前市场情况, 对 KH570、柠檬酸钠和 DL-苹果酸的原料成本进行对比(表 3)。当碳酸钙添

表 2 BFs/PP/CaCO₃ 复合材料的熔体流动速率Tab. 2 Melt flow rate of BFs/PP/CaCO₃ composites

样品	熔体流动速率/[g·(10 min) ⁻¹]
PP	21.00
C10F40	10.14
KH-C10F40	9.75
SC-C10F40	11.47
DL-C10F40	22.77

表3 每吨样品所需原料成本统计

Tab. 3 Statistics on raw material cost per ton of samples

元

样品	碳酸钙	竹纤维	聚丙烯	KH570	DL-苹果酸	柠檬酸钠	添加剂	原料总成本
C0F50	0	1 660	4 145.4				590	6 395.4
C10F40	123	1 328	4 145.4				590	6 186.4
C20F30	246	996	4 145.4				590	5 977.4
KH-C10F40	123	1 328	4 145.4	238.3			110	5 944.7
KH-C20F30	246	996	4 145.4	476.6			110	5 974.0
SC-C10F40	123	1 328	4 145.4			43.4	110	5 749.8
SC-C20F30	246	996	4 145.4			86.7	110	5 584.1
DL-C10F40	123	1 328	4 145.4		93.8		110	5 800.2
DL-C20F30	246	996	4 145.4		187.5		110	5 684.9

加量为 10% 时, 改性组 KH-C10F40、SC-C10F40 和 DL-C10F40 的原料成本均低于未改性组, 降低了 3.91% ~ 7.06%。其中, 植物酸的原料成本显著低于传统硅烷偶联剂成本, 而 SC-C10F40 的原料成本更低, 仅为 5 749.8 元/t。当碳酸钙添加量增加到 20% 时, 各改性组的原料成本虽进一步降低, 但复合材料的物理力学性能也会有所下降。因此, 在碳酸钙添加量为 10% 时, 使用柠檬酸钠与 DL-苹果酸改性可实现复合材料物理力学性能与原料成本的最佳平衡。

3 结 论

本研究采用两种植物酸对碳酸钙进行表面改性, 并与传统硅烷偶联剂 KH570 改性效果进行对比, 考察不同改性剂添加量对碳酸钙吸油值、活化度和热稳定性能的影响。在此基础上, 制备竹纤维/聚丙烯/碳酸钙复合材料, 考察不同碳酸钙添加量对复合材料物理力学性能、尺寸稳定性以及加工性能的影响, 并阐明其界面改善机理。最后, 从环保性与成本角度分析了不同原料配比的优劣, 得出以下主要结论。

(1) 柠檬酸钠和 DL-苹果酸通过羧基与碳酸钙发生配位作用, 而 KH570 则通过硅羟基与碳酸钙表面形成化学键合, 3 种改性剂均能有效降低碳酸钙表面极性, 其最佳添加量分别为 15%、5% 和 10%。

(2) 植物酸改性后的碳酸钙分散性提高, 表面极性降低, 通过配位键和氢键协同作用提高了其与 PP 以及竹纤维之间的结合, 显著提升了复合材料的物理力学性能, 实现了碳酸钙从“填料”到“偶联剂”的功能转变。

(3) 当碳酸钙添加量为 10% 时, 复合材料的力学性能达到最优。柠檬酸钠和 DL-苹果酸的改性效果在满足性能要求的基础上, 远超 LY/T 2565—2015《竹塑复合材料》中的相关要求, 部分力学性能可与 KH570 相当。而且, 使用 DL-苹果酸改性可显著改

善复合材料的尺寸稳定性, 其吸水厚度膨胀率降低约 46.31%。

(4) 经 DL-苹果酸表面改性碳酸钙后, 复合材料的熔体流动性更好, 最高可达 22.77 g/(10 min), 与纯 PP 的加工性能相当, 可降低复合材料的加工能耗。在经济性方面, 使用柠檬酸钠和 DL-苹果酸改性最多可分别降低 7.06% 和 6.24% 的原料成本。

综上所述, 本研究深入剖析了不同改性剂对碳酸钙表面的作用机制以及对复合材料界面性能的影响规律, 为开发高性能环保复合材料奠定了坚实的理论基础。特别是植物酸改性在提升尺寸稳定性、加工流动性、环保性以及降低成本方面的显著优势, 使其在室内地板、儿童用品等领域展现出广阔的应用前景。然而, 本研究主要集中在碳酸钙的表面改性和复合材料物理力学性能的提升上, 对于其在特殊应用环境下的耐久性, 如耐光老化性、耐湿热老化性、防腐性、防霉性等, 还需进一步深入研究, 以拓展其在更复杂环境下的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Yu H, Wu J, Gao Y, et al. Research progress on bamboo fiber reinforced polymeric composites: processes, properties, and future directions[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(11): 9629–9646.
- [2] Yang Y Q, Wan H, Wang B W, et al. Preparation and properties of bamboo fiber/poly(lactic acid) composite modified with polycarbodiimide[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 218: 118829.
- [3] Behera D, Pattnaik S S. A review on bamboo fiber reinforced composites and their potential applications[J]. *Emergent Materials*, 2025, 8(1): 157–172.
- [4] Nunes E D C D, de Souza A G, 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: 1373–1382.
- [5] Yang Y, Zhang C L, Weng Y X. Effects of CaCO₃ surface modification and water spraying on the weathering properties of PBAT/CaCO₃ films[J]. *Polymer Testing*, 2021, 102: 107334.

- [6] 邓传福, 颜干才, 杜年军. 硅烷偶联剂改性纳米碳酸钙在 PVC 复合材料的应用研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(11): 13–17.
Deng C F, Yan G C, Du N J. Application of silane coupling agent modified nano-calcium carbonate in PVC composites[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2023, 49(11): 13–17.
- [7] Hedayati S, Niakousari M. Microstructure, pasting and textural properties of wheat starch-corn starch citrate composites[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 1–5.
- [8] 田竹, 汪子璇, 钱嘉炜, 等. 柠檬酸改性植物纤维增强脲醛树脂薄膜的制备与性能研究 [J]. 林产工业, 2025, 62(6): 21–26.
Tian Z, Wang Z X, Qian J W, et al. Study on the preparation and properties of citric acid modified plant fiber reinforced ureaformaldehyde resin film[J]. China Forest Products Industry, 2025, 62(6): 21–26.
- [9] 周国永, 陈丽莎, 成琳. 柠檬酸钠表面改性重钙粉体的研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(9): 1540–1543.
Zhou G Y, Chen L S, Cheng L. Study on sodium citrate surface modification ground calcium carbonate powder[J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(9): 1540–1543.
- [10] 童佳佳. 纳米 CaCO₃ 改性及其在塑料中的应用 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
Tong J J. Modification of nano-CaCO₃ and its application in plastics [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2021.
- [11] Yang X, Shuai H, Du G, et al. Study on the mechanism of waterborne polyurethane modified ultrafine ground calcium carbonate and its properties in polypropylene plastics[J]. *Polymer Composites*, 2025, 46(5): 4768–4780.
- [12] 南晶敏, 画莉, 万沛涵, 等. 水性复合改性剂改性重质碳酸钙及其 PP 复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 135–140.
Nan J M, Hua L, Wan P H, et al. Waterborne composite surface modifier and its application in PP/ground calcium carbonate composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(7): 135–140.
- [13] Yao J, Hu H, Sun Z, et al. Synchronously strengthen and toughen polypropylene using tartaric acid-modified nano-CaCO₃[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2493.
- [14] Liao X, Zhang D, Li J, et al. Surface modification of ground calcium carbonate by emulsion polymerization method and its utilization in PVC composite[J]. *Materials Science and Technology*, 2025 [2025–08–19]. DOI [10.1177/02670836251337287](https://doi.org/10.1177/02670836251337287).
- [15] Prisciandaro M, Mazziotti D C G, Lancia A, et al. Citric acid as a green additive to retard calcium carbonate scales on process equipment[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2020, 98(9): 1973–1979.
- [16] 高艳芳, 王海水. 柠檬酸钠与碳酸钙晶型和形貌的控制 [J]. 应用化学, 2015, 32(7): 831–836.
Gao Y F, Wang H S. Control of crystal form and morphology of calcium carbonate by sodium citrate[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(7): 831–836.
- [17] Karar A, Naamoune F, Kahoul A. Chemical and electrochemical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(35): 16300–16309.
- [18] Saraya M E S I. Effect of L (+) ascorbic acid and monosodium glutamate concentration on the morphology of calcium carbonate[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 231: 114–122.
- [19] Zhang Y, Sun J, Bi Y, et al. Innovative bamboo-plastic composites interfacial compatibility design approach: Self-assembled crosslinked structure of polydopamine with acylated chitin fibers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279: 134803.
- [20] Feng J, Qian S. Accelerating autonomic healing of cementitious composites by using nano calcium carbonate coated polypropylene fibers[J]. *Materials & Design*, 2023, 225: 111549.
- [21] 詹婷, 任津源, 彭尧, 等. 竹纤维粒径与比例对石竹塑复合材料的性能影响 [J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(1): 131–140.
Zhan T, Ren J Y, Peng Y, et al. Study on the influence of bamboo fiber morphology on the properties of BFs/PP/CaCO₃ composite[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2024, 46(1): 131–140.
- [22] 画莉, 汪波, 陈威丞, 等. 复配改性黑滑石/聚丙烯复合材料的制备及性能研究 [J]. 塑料科技, 2025, 53(3): 31–35.
Hua L, Wang B, Chen W C, et al. Preparation and properties study of compound modified black talc/polypropylene composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2025, 53(3): 31–35.
- [23] He X, Shi J, Wu L, et al. Study on synergistic toughening of polypropylene with high-density polyethylene and elastomer-olefin block copolymers under ultrasonic application[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 161: 115–123.
- [24] Hernandez Y, Lozano T, Morales-Cepeda A B, et al. Stearic acid as interface modifier and lubricant agent of the system: polypropylene/calcium carbonate nanoparticles[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(s2): 279–285.
- [25] Sugiman S, Setyawan P D, Maryudi M, et al. Water absorption, tensile, flexural and impact properties of aged bamboo fibre/nano CaCO₃-modified unsaturated polyester composites[J]. *Journal of Applied Science and Engineering*, 2021, 24(2): 239–251.
- [26] Cheng L, Chen Y, Song Z, et al. High performance CaCO₃-based composites using sodium tripolyphosphate as phase controlling additive: Bamboo fiber driven high strength development[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 445: 137961.
- [27] Zárte-Pérez C, Ramírez-Aguilar R, Franco-Urquiza E A, et al. The role of coupling agents in the mechanical and thermal properties of polypropylene/wood flour composites[J]. *Macromol*, 2023, 3(1): 65–78.

(责任编辑 吴娟
责任编辑 于志明)