

生物可降解塑料 PLA 的改性研究进展

路洋, 杨卓霖, 马秀清*

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 介绍了聚乳酸 (PLA) 材料的性能特点, 包括良好的降解性、相容性、易加工、机械强度高、无毒无刺激性; 综述了国内外对 PLA 改性的研究现状, 主要包括对 PLA 的物理改性 (共混改性、填充改性、增强改性) 和化学改性; 并对该材料的应用进行了讨论。

关键词: 聚乳酸; 机械性能; 耐热性; 发泡效果; 可降解性

中图分类号: TQ320.9

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)07-0010-07

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.07.003

0 前言

塑料因其成本低、可塑性能好等优点被广泛用在各个领域。但是, 塑料的大量使用也必然产生大量的废弃物, 这些废弃物如果得不到合理地处理将会对环境造成严重的污染。面对“白色污染”, 世界各国都在设法解决这一环境问题。与此同时, 大多数塑料高分子材料都是从石油中提炼的, 因此, 石油资源的短缺是面临的另一个严重问题。如果不加以控制, OECD 预测: 到 2025 年, 海洋中塑料的重量将达到鱼重量的三分之一; 到 2050 年, 塑料的重量将超过鱼的重量。而且现在已经在南极的降雪中发现了微塑料的存在。由此可见, 研制出既能满足性能需求又可以具有良好可降解性的新型高分子材料具有重要意义^[1-2]。

聚乳酸 (PLA), 又叫聚丙交酯, 是由乳酸单体, 经开环聚合制备而成, 是一种半结晶型热塑性材料, 相比于传统高分子材料它具有优越的可再生性和生物降解性, 是一种极具研究价值的新型高分子材料^[3]。近年来, 对于 PLA 的研究进入了快速发展阶段, 使其已经可以用于 3D 打印、包装、医学等诸多领域^[4-7]。但是, PLA 耐热性差、结晶速率慢、韧性差等性能上的缺点, 限制了它被更广泛地使用, 所以需要对其进行改性以提高其性能, 从而扩大应用范围。本文主要从聚乳酸的物理改性、化学改性、实际应用等方面对聚乳酸的发展状况进行了概述和总结。

1 PLA 的物理改性

物理改性是一种通过将聚合物与填料物质 (如有机材料、无机材料等) 进行物理混合, 来改善聚合物性能和聚合物组分间相容性的方法, 是高分子材料改性的主要方式之一, 具有方法简单、模式多样、应用广泛等优点, 是高分子材料改性的主要方法^[4]。

PLA 的物理改性通常从共混改性、填充改性和增强改性这三方面进行。

1.1 共混改性

共混改性即聚合物材料与不同类型的聚合物材料、具有不同相对分子量的同种类聚合物材料或者不同相对分子质量分布的聚合物材料, 通过调整各混合成分之间的配比, 选择不同的加工工艺过程进行混合来提高聚合物的性能。相比于其他类型的聚合物改性方法中, 共混改性在满足使用要求的前提下具有明显的价格优势^[5]。

已有的研究表明, 可以通过共混改性来改善聚乳酸的降解速率、耐热、熔融结晶以及阻燃等方面的性能。

朱志科等^[6]利用溶液共混法制备出聚乳酸/聚碳酸亚丙酯 (PLA/PPC) 共混膜材料并对其降解速率进行研究。结果表明在磷酸缓冲盐溶液 (PBS) 缓冲液中, PPC 能够提高 PLA 的降解速率, 促进其水解, 而

作者简介: 路洋 (2002-), 女, 本科在读, 主要从事机械设计制造及其自动化方面的学习研究。

收稿日期: 2024-06-03

且 PLA/PPC 共混体系的降解速率随着 PPC 含量的增多而变快。

WANG 等^[7]将 PLA 与 PC 进行共混,并把聚丁二酸丁二酯-co-乳酸无规共聚物(PBSL)作为增容剂,对 PLA/PC 复合材料的耐热性进行了研究测试。结果表明,PC 的加入可以显著提高 PLA 的耐热性。因为 PLA 和 PC 相容性较差,所以添加适量的 PBSL 可以提高 PC 在 PLA 基体中的分散性,从而进一步提高 PLA 的耐热性。

Li 等^[8]利用氧化石墨烯/乙酰化木质素(GO/ACL)复合材料协同共混改性聚乳酸,采用溶液共混法制备了聚乳酸/氧化石墨烯/乙酰化木质素(PLA/GO/ACL)复合膜,研究了 GO/ACL 对 PLA 韧性和阻隔性能的影响。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱表明,GO 上的羧基和 ACL 上的羟基之间形成氢键。粒径分析表明,ACL 的加入能够有效改善 GO 在有机溶剂中的分散性,GO 的平均粒径从 4 259 nm 减小到 1 734 nm。GO/ACL 使 PLA 的韧性和水蒸气阻隔性能有了较大的改善,断裂伸长率提高了 197%,水蒸气阻隔性能提高了 26%。因此,GO/ACL 赋予 PLA 优异的协同韧性和阻隔性能。

邵娜等^[9]利用多聚磷酸铵(APP)、马来酸酐接枝淀粉(MA-g-St)以及环氧大豆油基含磷增塑剂(DE-2/3)对聚乳酸/淀粉(PLA/淀粉)进行共混改性。结果表明,MA-g-St、APP 和 DE-2/3 的加入可以促进淀粉和 PLA 受热降解炭化,环氧大豆油基含磷增塑剂中磷含量的提高也能改善复合材料的阻燃性能。同时,复合材料中马来酸酐接枝淀粉和 PLA 在受热分解过程中产生的不可燃气体与环氧大豆油基含磷增塑剂在热降解过程中产生的含磷自由基协同起到气相阻燃的作用,显著提高聚乳酸/淀粉复合材料的阻燃性。当按照质量分数为 80%、10%、2.5% 和 7.5% 的比例加入 PLA、MA-g-St、APP 和 DE-2/3 的时,所得的聚乳酸/淀粉复合材料能够达到塑料材料的最高阻燃性能。

杨丹丹等^[10]利用一种不具有化学交联结构的聚己内酯-聚乳酸嵌段共聚物通过熔融共混法对 PLA 进行改性并制备了改性 PLA 薄膜。研究表明,在 PLA 薄膜的透明性得到了极大保留的情况下,共聚物的添加使 PLA 薄膜的横向和纵向断裂伸长率均大幅度提升,同时大大提高了 PLA 薄膜的韧性和熔体强度。

王永杰等^[11]将 PLA 与热塑性聚氨酯进行熔融共

混得到 PLA/TPU 复合材料并对其力学性能进行研究。结果表明,在添加一定比例的热塑性聚氨酯后,聚乳酸的断裂伸长率提高到 70% 以上,冲击强度也得到大大提高,形状固定率在 90% 以上,形状回复率在 80% 以上。极大地改善了 PLA 基体形状记忆聚合物的韧性以及形状记忆性。

王巧姣等^[12]首先利用熔融共混法制备了质量比为 80/20 的 PLA/EGMA 共混物,然后再以 PLA/EGMA 共混物的质量为基础,添加不同质量比的 PA11 制备成 PLA/EGMA/PA11 三元共混物,利用 PA11 对体系进行改性。测量结果表明,在只添加了少量的 PA11 后,体系的冲击强度值得到了显著的提升。当以质量比 5/100 添加 PA11 时,三元共混物的冲击强度是 PLA/EGMA 二元共混物的 6 倍,达到了纯 PLA 的 32 倍。显著提升了 PLA 的抗冲击性能,制备出的三元混合物也可以被认为是一种超韧 PLA 基材料。

1.2 填充改性

填充改性是指在塑料成型加工过程中加入无机填料或有机填料,从而可以使塑料制品的性能得到改善或使塑料制品的性能得到改善或使塑料制品的原料成本降低以达到增量的目的。

已有研究表明,可以通过填充改性来改善 PLA 的拉伸强度、耐热、弯曲强度、弹性、压电、降解率、紫外屏蔽等方面的性能。

程裕鑫等^[13]将用天然鳞片石墨制备出氧化石墨烯(GO)与 PLA 溶于氯仿之中进行共混,制备出 GO/PLA 复合材料。研究表明,GO 的加入大大提升了复合材料的储能模量和拉伸强度,还能使结晶速率明显增加。

表明伟等^[14]利用以 PLLA 表面修饰的氧化锌纳米材料对 PLA 进行填充改性并制备成复合膜。研究表明,ZnO-PLLA 纳米材料的填充使得 PLA 的热稳定性和界面结合强度有了大幅度的提升,而且结晶度和结晶速率也得到了一定的增加。同时,氧化锌的加入使复合材料薄膜具有很好的抑菌性,抑菌率可以达到 99%。

Shi 等^[15]先利用苄基二甲基十六烷基氯化铵(HDBAC)改性碳化钛(Ti_3C_2Tx)超薄纳米片,然后将其用于改善硅微胶囊化聚磷酸铵(SiAPP)填充改性 PLA 复合材料的阻燃性能。结果表明,当添加 2.0% (质量分数) HDBAC 改性 Ti_3C_2Tx (HDBAC- Ti_3C_2Tx) 和 13.0% (质量分数) SiAPP 时,LOI 值提

高到 33.3%，达到防火等级 UL-94d 的 V0 水平，除峰值放热率外，总放热率、峰值产烟率和总烟气释放率分别降低了 49.8%、31.9%、60.3% 和 52.7%。改性 Ti_3C_2Tx 纳米片的阻隔和催化作用以及随后形成的 TiO_2 和含磷物种形成完整的膨胀碳层并中断燃烧路径，是显著提高阻燃性和抑制 PLA 有毒气体的原因。

Bai 等^[16]用少量羧基官能化多壁碳纳米管 (CNTs) 和表面相容蒙脱土 (MMT) 通过冷冻干燥和母料熔融共混技术对聚乳酸进行填充改性。结果表明，填料与聚乳酸基体之间的界面相互作用增强，有利于形成具有一维碳纳米管 / 二维 MMT 微观结构的纳米填料网络。填料网络使 PLA 的弹性模量增加了 19%，韧性比纯 PLA 增加了 13.8 倍。

代香林等^[17]以 PLA 为原料，加入一定质量比例的压电陶瓷钛酸钡，选择二氯甲烷为溶剂，通过溶液浇铸法制备钛酸钡 / 聚乳酸复合薄膜材料。结果表明，钛酸钡 / 聚乳酸复合压电薄膜材料具有较好的压电性能和细胞相容性。这种材料能促进骨组织再生，可以应用于骨组织工程中。

杨雯迪等^[18]采用溶液浇铸法以聚多巴胺纳米粒子填充改性聚乳酸，制备聚乳酸 / 聚多巴胺复合材料。研究表明，聚多巴胺纳米粒子能明显提高复合材料的降解速率，是纯 PLA 的 2 倍。除此之外，聚乳酸 / 聚多巴胺复合材料还可以很好的屏蔽紫外线，复合材料对两种穿透力较强的紫外线波段的屏蔽率分别高达 65.98% 和 71.49%，比纯 PLA 的紫外屏蔽率增加了一倍。但是聚多巴胺纳米粒子的加入使材料的冷结晶温度降低，耐热性相对较差。

邹俊等^[19]先采用双螺杆挤出共混法，利用超细滑石粉对 PLA 进行填充改性，然后在共混物中加入环保增塑剂乙酰基柠檬酸三正丁酯 ATBC，通过吹塑成型的方法制备了超细滑石粉填充改性的 PLA 薄膜。研究表明，一定量超细滑石粉的加入，使 PLA 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均有增加，可以很好的改善 PLA 的机械性能。

杨海存等^[20]首先在凹凸棒土表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 制备出接枝凹凸棒土杂化粒子，然后使用凹凸棒土杂化粒子填充改性 PLA，制备出凹凸棒土杂化粒子 / 聚乳酸复合材料。实验结果表明凹凸棒土杂化粒子可以很好的改善聚乳酸的韧性和热稳定性。

Li 等^[21]通过熔融共混法，利用 $FeCl_3$ 对 PLA 进

行了填充改性并对其降解速率进行研究。结果表明，改性后的 PLA 的降解速率比纯 PLA 提高了 10 倍以上。原因是 $FeCl_3$ 与 C、O 形成稳定的化学键，削弱了酯键，导致 PLA 的快速降解。因为 Fe^{3+} 的存在方便了降解过程的第一步，所以改性后 PLA 的降解过程大大加快。改性使 PLA 由结晶度较高的聚合物转变为几乎不结晶性的聚合物，这使分子间作用力减小，降解速率加快。在降解性能方面，含 2.95 份 $FeCl_3$ 的改性材料综合性能最好。但是这也使得随着 $FeCl_3$ 含量的增加，改性材料的热稳定性大幅下降。

1.3 增强改性

增强改性是指在聚合物基体中添加增强材料以改进聚合物性能。

已有研究表明，可以通过增强改性来改善 PLA 的耐热、韧性、亲水、抗菌、阻燃等方面的性能。

WEI 等^[22]研究了棉秆韧皮纤维对 PLA 耐热性的影响。结果表明，当棉秆韧皮纤维的质量分数为 30% 左右时，复合材料可以获得相对较好的耐热性，其热变形温度接近 150 °C。由于棉秆韧皮纤维和 PLA 相容性较差，棉秆韧皮纤维的添加量不能太高，添加量过高会导致棉秆韧皮纤维无法在 PLA 中完全浸润；而棉秆韧皮纤维的添加量太低时，纤维对提高 PLA 的耐热性没有明显的作用。此外，研究还发现，随着棉秆韧皮纤维长度的增加，复合材料的 HDT 越来越高，但是在纤维的长度大于 10 mm 后 HDT 趋于稳定，其增幅放缓。棉秆韧皮纤维长度约为 12 mm 时，PLA 基复合材料可以获得最好的耐热性。

Nawadon 等^[23]先利用丙烯酸核壳橡胶 (CSR) 增韧 PLA，研究表明，当 CSR 的添加量仅为 5% (质量分数) 时，PLA 的冲击强度提高了 5 倍以上。改性 PLA 的刚性较小，弹性模量和弯曲模量及强度均有显著降低。然后在增韧后的复合材料中加入橡胶木锯末，对复合材料进行增强改性，制备木塑复合材料 (WPC)。经过改性后，PLA / CSR / 木屑复合材料的韧性得到了大大地增强。

颜小香等^[24]采用熔融共混法，以聚乙二醇 (PEG) 和马来酸酐改性的甘蔗纤维 (MSF) 增强改性聚乳酸，制备了 PLA/MSF/PEG 复合材料。结果表明，PEG 和 MSF 的协同作用可以显著增强 PLA 的结晶能力以及增加复合材料的拉伸强度和弹性模量。而且可以降低 PLA 的水接触角以提高复合材料的亲水性。

明胶是一种从猪皮中提炼而成的胶原蛋白，属于

皮胶原纤维,它本身为水溶性蛋白质的混合物。张群等^[25]将PLA与明胶分别溶解后,共混成膜,结果证实明胶不仅可以提高聚乳酸的亲水性,还在复合材料膜中充当缓冲剂,形成疏松多孔的结构,从而提高膜的机械性能。

姚进^[26]先利用酸酐改性油茶果壳纳米晶须米晶须(BCNC)对PLA进行增强改性,制备出BCNC/PLA复合薄膜,再利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在制备出的BCNC/PLA膜表面引发吡咯(Py)进行原位聚合,制备出BCNC/PLA-PPy多层复合膜。结果表明:覆有聚吡咯的BCN/PLA膜对大肠杆菌显示出明显的抑制效果,由于PPy主链包含了一种特殊的结构并带电,对大肠杆菌有更好的限制效果,所以抑制效果随着多层复合膜中PPy含量的增加而提高。

Siakeng等^[27]利用碱处理后的椰壳纤维(CF)和菠萝叶纤维(PALF)对聚乳酸进行协同增强改性,然后对复合材料的弯曲、形态和动态力学性能进行表征。弯曲性能表明,碱处理后的椰壳纤维和菠萝叶纤维可以显著提高PLA的弯曲强度和模量。扫描电镜观察表明,填料在聚乳酸中具有良好的分散性。动态力学分析表明,复合材料的玻璃化转变温度和储能模量都比纯PLA高出许多。总体研究结果表明,碱处理的共混生物复合材料(CF/PALF/PLA)具有很好的弯曲性能、动态性能和形态性能。

刘向东等^[28]采用层叠热压复合法以蚕丝织物对PLA进行填充改性,制备了蚕丝/PLA复合材料。研究表明,蚕丝织物的加入大大提升了复合材料的拉伸强度和冲击强度,同时又保持着较好的耐腐蚀性和柔韧性。但是复合材料的耐热性有所下降。所以对蚕丝织物进行脱胶预处理可以使复合材料的力学性能和热稳定性得到了较大的提升。

Jiratti Tengsuthiwat等^[29]先制备了PLA/ Cu_2O 复合材料,然后利用三聚氰胺甲醛树脂包覆剑麻纤维(MF-剑麻纤维)改性PLA/ Cu_2O 复合材料。研究表明,MF-剑麻纤维的加入提高了PLA/ Cu_2O 复合材料的强度和断裂伸长率以及热稳定性。在 Cu_2O 和MF-剑麻纤维的存在下,PLA基体的结晶度、热导率和电导率略有增加。PLA/ Cu_2O 复合材料的吸水率相比于纯PLA有所降低,但是由于MF-剑麻纤维中存在自由羟基,MF-剑麻纤维改性PLA/ Cu_2O 复合材料的吸水率增加。同时 Cu_2O 的存在阻碍了紫外线透射通过PLA复合材料,提高了PLA的抗紫外性。

2 PLA的化学改性

化学改性是指在聚合物分子链上通过化学方法进行共聚,嵌段,接枝,交联与降解等反应,或者引入新的官能团

已有的研究表明,可以通过化学改性来改善聚乳酸的亲疏水、耐冲击、耐热、熔体强度、力学等方面的性能。

何静等^[30]先用4-羟脯氨酸制备Boc-羟脯氨酸,然后利用溶液-熔融聚合法将制得的Boc-羟脯氨酸和丙交酯合成聚乳酸-羟脯氨酸[P(LA-co-HP)]共聚物。结果表明,聚合物的接触角大幅度降低,亲水性得到明显改善。同时,复合材料的降解速率也大于纯PLA。这两种性能的改善都是因为羟脯氨酸在聚乳酸中引入了亲水基团。

Chen等^[31]将PLA与少量的三甲基环己烷混合后进行反应。结果表明,制备的改性材料的断裂伸长率在保持较高拉伸应力的同时比纯PLA高20倍以上,冲击强度是纯PLA的1.6倍。因此,改性聚乳酸可降解聚合物由于其优越的力学性能,在作为生物医学材料方面具有更大的应用潜力。

Anuradha等^[32]采用微波辅助溶剂热法合成氧化锰纳米颗粒,并通过L-丙交酯的自催化开环聚合将其与聚乳酸接枝。采用红外光谱、透射电子显微镜、氢核磁共振、碳核磁共振、X射线衍射、x射线光电谱、热重分析仪和差示扫描量热仪等多种分析技术对 Mn_3O_4 /PLA纳米复合材料进行了表征。利用VSM和SQUID对纳米复合材料的磁性进行了研究,发现具有超顺磁性的 Mn_3O_4 纳米颗粒的PLA涂层的磁性行为发生了显著变化。

Su等^[33]通过氯化化和氨解等接枝改性方法合成了胶原改性聚乳酸(CPLA)。研究表明,测得胶原蛋白接枝率约为6.7%,证明胶原蛋白已接枝到PLA中。吸水性能测试表明,CPLA的亲水性远远高于纯PLA。此外,降解性测试发现PLA的降解行为发生了明显的改变,CPLA的降解过程中不存在明显的酸催化自加速降解行为。

李珊珊等^[34]采用扩链剂对聚乳酸进行扩链改性以改善其发泡性能,研究了扩链剂对聚乳酸黏度、熔体流动速率、熔体黏度的影响。研究表明,扩链剂的加入使PLA的黏度变大,熔体流动速率变小,熔体强度变大,减小材料表观密度、泡孔直径,增大其泡孔密度,显著的改善了PLA的发泡效果。

Liu 等^[35]以过氧化苯甲酰为引发剂,在分批混合器中将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到聚乳酸上对聚乳酸进行改性,得到 PLA-g-GMA 共聚物,再以 PLA-g-gMA 共聚物为增容剂制备了 PLA/淀粉共混物。研究表明,PLA 经过以上改性后在多种力学性能上都得到了极大的改善,拉伸强度由原来的(18.6±3.8)MPa 上升到(29.3±5.8)MPa;杨氏模量由原来的(510±62)MPa 提高到(901±62)MPa;断裂伸长率从原来的 1.8% 提升到 13.4%。

蔡焱等^[36]先采用熔融共混法用马来酸酐(MAH)对 PLA 进行共混改性,制备出了 MAH-g-PLA(MPLA)复合材料,再将环氧大豆油(ESO)与 MPLA 进行化学接枝反应,制备反应性增容剂 ESO-g-(MAH-co-PLA)(ECP),再分别利用 ESO 和 ECP 对 PLA 进行接枝改性。实验结果表明,ESO 和 ECP 都能显著提高 PLA 的力学性能,而且二者都使 PLA 基复合材料由疏水性变为亲水性。但 ECP 对于 PLA 力学性能和疏水性能的增强更好。

BHARDWA 等^[37]采用熔融处理工艺,使羟基功能超支化聚合物(HBP)与聚乳酸基质中的聚酸酐(PA)原位交联,在 PLA 基质中形成了新的基于超支化聚合物的交联粒子。研究表明,与纯 PLA 相比,PLA 基质中交联超支化聚合物的存在使 PLA 韧性和断裂伸长率分别提高约 570% 和约 847%。而且与 PLA/HBP 共混物相比,PLA 交联 HBP 共混物的相容性增强。

3 PLA 的应用

3.1 PLA 在 3D 打印领域的应用

PLA 因其良好的生物降解性、可成型性和可再生性是一种很好的 3D 打印耗材。张涛等^[38]以 PLA 为原料利用 3D 打印制造砂型模具制品。打印出的模具制品材质轻,精度高。陈卫等^[39]将扩链改性后的 PLA 通过熔融挤出法制得了用于 3D 打印的 PLA 丝材。相比于纯 PLA,其具有更好的力学性能、耐热性和打印性能。中国鑫达研制出一种新型 3D 打印聚乳酸/热塑性聚氨酯(PLA/TPU)共混线材,这种线材在韧性、强度、防水防油、抗老化等方面均有优秀的表现。通过 3D 打印可以实现对鞋体的自主设计,同时可以保证鞋子的舒适性和耐磨性^[40]。

PLA 与天然纤维素的结合将在不影响 PLA 材料生物降解性的基础之上大大增加材料的力学性能,以此获得更高性能的 3D 打印材料。Xu^[41]等用 3FDM 工

艺增强云杉木纤维与 PLA 的复合材料试样,在云杉木纤维占比达 25% 时,3D 打印支架的力学性能和机械性能最佳,且无毒无害,可用于高载荷高精度要求领域。杨兆哲^[42]利用木质纤维资源,将杨木粉改性后添加增韧剂与 PLA 复合,提高了 PLA 材料的力学性能。

3.2 PLA 在医学领域的应用

Flavio 等^[43]将石墨烯纳米片添加到 PLA 长丝(PLA-G)中,该方法制作出了可以通过 3 种方法杀死 PLA-G 表面上的 SARS-CoV-2 病毒颗粒的制品。该制品可以在类似于阳光的功率密度下通过近红外光照射进行消毒。PLA-G 具有高度的生物相容性,是生产可消毒个人防护设备和多用户日常生活用品的理想材料。Senatov 等^[44]通过 3D 打印 HA 增强 PLA 制成可作为小型骨缺损置换的自适性植入物的多孔支架。该支架形状恢复率达到 98%,具有很好的力学性能、结构特性和形状记忆效应。黄从云等^[45]以 PLA 为材料利用 3D 打印对患者的肝脏进行 3D 重建,利用经过后期处理的肝脏模型进行手术规划和手术模拟,选择最优的手术方式以减少在手术中不必要的出血和并发症的产生。

3.3 PLA 在包装领域的应用

食品保鲜保质一直是人们亟待解决的问题。研究人员发现 PLA 基于较好的力学强度和透明性,在食品包装产品方面有着很大的应用潜力。PLA 本身具有良好的生物降解性,但其质地较为脆硬,阻隔性能较差,且抗紫外线性能低下,因此作为产品包装具有一定的局限性。通过对 PLA 的复合改性,可大大提高 PLA 的抗菌性能、力学性能、阻隔性能,制备出具有优异的抗菌性、透气性、抗氧化性的绿色食品包装产品^[46-47]。

刘文龙等利用非溶剂致相分离法制备 PLA 薄膜,并在其中添加 N-甲基吡咯烷酮(NMP)增加其透气性。添加 NMP 的 PLA 薄膜相比于保鲜膜、保鲜袋可以更好的延长食品保质期^[48]。韦云涛等^[49]利用抗菌母料法制备出抗菌性、热稳定性和可降解性都有很大提升的聚乳酸/纳米的食品包装材料。; Kwiatkowski^[50]等将 10% 的醋酸纤维与精油涂敷于 PLA 薄膜表面得到最佳阻隔抗菌效果。MuroFraguas^[51]等将丙烯酸和正硅酸四乙酯涂敷于 PLA 抑制了大肠杆菌的生长繁殖。Zeng^[52]等将聚己内酯、百里香酚和 MIL-68(AL)与 PLA 共混,并通过静电纺丝制备薄膜,体外抑菌实验表明,百里香酚

和 MIL-68(AL) 的加入, 同样有效抑制了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长, 极大地提高了共混物的抗菌性能, 减少了大肠杆菌等有害菌在食品包装上的繁殖, 提高了食品包装的安全性。

4 结语

根据目前的研究可以看出, 如果想进一步利用 PLA 的众多优点, 补齐聚乳酸在力学性能、热稳定性和疏水性方面的短板一定是研究的难点, 也是重中之重。PLA 主要的改性方法有物理改性和化学改性, 他们各有各的优点以及应用侧重, 所以使用这两种方法可以得到不同的 PLA 复合材料。物理改性的原料众多, 研究范围广, 并且操作起来非常简单。随着研究的不断进行, 物理改性已经从原来的二元共混到三元共混再到现在的多元共混。化学改性能根据需求直接从 PLA 本身分子结构出发改善其性能。而且两种改性方法也都存在很多问题, 例如是否能找到经济性好且来源广泛的填料, 研究发现设计出更多的合成路径^[53]。此外, 在改善其力学性能、热稳定性和疏水性等缺点的同时一定要保证其在生物可降解方面的优势。

随着众多领域对聚乳酸基高分子材料需求的加大和研究人员对其研究的不断加深, 如果从使用目的和性能需求出发, 研究 PLA 的性能表征, 结合多学科交叉研究, 从根本上解决其性能上的缺陷并且扩大其本身的性能优势, 必然能不断地开发出满足不同领域需求的 PLA 基聚合物材料。

参考文献:

- [1] Purification and Properties of an Extracellular Polyhydroxybutyrate Depolymerase from *Pseudomonas mendocina*[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(03): 459-464.
- [2] 马喜峰. 聚乳酸的改性及应用研究进展 [J]. *化学与黏合*, 2021, 43(6): 473-484.
- [3] 张浩琴. 透明耐热聚乳酸材料改性研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(8): 164-170.
- [4] 高尧, 李玲梦, 孔祥威, 等. 3D 打印用聚乳酸复合材料进展 [J]. *塑料*, 2022, 51(03): 73-76+87.
- [5] 黄晓兰. 绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(7): 162-166.
- [6] 朱志科. PLA/PPC 共混材料力学性能及生物降解性能的研究 [D]. 郑州大学, 2012.
- [7] WANG Y, CHIAO S M, HUNG T F, et al. Improvement in toughness and heat resistance of poly(lactic acid)/polycarbonate blend through twin-screw blending: Influence of compatibilizer type[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(52): 402-412.
- [8] Li Xiaobao et al. Synergistically enhanced toughness and water vapour barrier performance of polylactic acid by graphene oxide/acetylated lignin composite[J]. *Materials Letters*, 2022, 313.
- [9] 邵娜. 膨胀阻燃聚乳酸/淀粉复合材料的制备及其阻燃性能研究 [J]. *塑料工业*, 2020, 48(11): 40-65.
- [10] 杨丹丹. 长链支化 PCL-b-PLLA 共聚物共混改性聚乳酸的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022.
- [11] 王永杰. 聚乳酸形状记忆共混改性研究及其有限元分析 [D]. 大连理工大学, 2020.
- [12] 王巧姣. 结晶性尼龙 11 粒子与弹性体协同增韧聚乳酸及其机理研究 [D]. 中国科学技术大学, 2020.
- [13] 程裕鑫. 基于石墨纳米片的聚乳酸复合材料的结构与性能研究 [D]. 扬州大学, 2014.
- [14] 袁明伟. 纳米 ZnO-PLLA_ 聚乳酸复合薄膜的性能研究 [J]. *塑料工业*, 2018, 46(3): 124-127.
- [15] Shi Yongqian et al. Engineering titanium carbide ultra-thin nanosheets for enhanced fire safety of intumescent flame retardant polylactic acid[J]. *Composites Part B*, 2022, 236.
- [16] Bai et al. Biodegradable poly(lactic acid) nanocomposites reinforced and toughened by carbon nanotubes/clay hybrids[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151: 628-634.
- [17] 代香林. 钛酸钡/聚乳酸复合压电薄膜材料对 MC3T3-E1 细胞黏附、增殖和成骨分化能力的影响 [J]. *中国组织工程研究*, 2022, 27: 1-7.
- [18] 杨雯迪. 聚乳酸/聚多巴胺复合材料的制备及性能研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48(12): 2 919-2 923.
- [19] 邹俊. 超细滑石粉填充聚乳酸共混薄膜的制备及性能研究 [J]. *塑料工业*, 2010, 38(11): 13-16.
- [20] 杨海存. 凹凸棒土杂化粒子填充聚乳酸的结构与性能 [J]. *现代塑料加工应用*, 2017, 29(3): 10-13.
- [21] Xiaolong Li, Le Yang. Study on the degradation behavior and mechanism of Poly(lactic acid) modification by ferric chloride[J]. *Polymer*, 2020, 188(C): 121 991-121 991.
- [22] Wei, wu, Xue, et al. Optimization on the preparation of heat-resistant cotton stalk bast fibers reinforced PLA composites by response surface analysis[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 341-342: 28-32.
- [23] Nawadon Petchwattana, Sirijutaratana Covavisaruch. Mechanical and Morphological Properties of Wood Plastic Biocomposites Prepared from Toughened Poly(lactic acid) and Rubber Wood Sawdust(Hevea brasiliensis)[J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2014, 11(4): 630-637.
- [24] 颜小香. 聚乳酸/改性甘蔗纤维复合材料的制备与性能分析 [J]. *塑料科技*, 2021, 49(9): 21-24.
- [25] 张群. 明胶/L-聚乳酸共混膜的制备与性能表征 [J]. *中国皮革*, 2021, 40(21): 21-24.
- [26] 姚进. 植物纤维及其衍生物增强聚乳酸全降解复合材料研究 [D]. 湖南工业大学, 2018.
- [27] Siakeng, Ramengmawii et al. Flexural and Dynamic Mechanical Properties of Alkali-Treated Coir/Pineapple Leaf Fibres Reinforced Polylactic Acid Hybrid

- Biocomposites[J].*Journal of Bionic Engineering*, 2021, 18(6):1-9.
- [28] 刘向东. 蚕丝织物增强聚乳酸复合材料的制备及其性能研究[J]. *丝绸*, 2019,56(4):1-7.
- [29] Jiratti Tengsuthiwat et al. Thermomechanical, water absorption, ultraviolet resistance and laser-assisted electroless plating behavior of Cu₂O and melamine-formaldehyde-coated sisal fiber-modified poly(lactic acid) composites[J].*Polymer Composites*, 2019, 40(8):3 264-3 274.
- [30] 何静. 羟脯氨酸共聚改性聚乳酸的研究及其性能测试[J]. *化工新型材料*, 2015,43(9): 216-218.
- [31] Chen B K, Shen C H, Chen A. Preparation of ductile PLA materials by modification with trimethyl hexmethylene diisocyanate[J]. *Polymer Bull*, 2012,69(3):313-322.
- [32] Anuradha Rathore and Harjinder Kaur and Rafael Luque. Self-catalyzed surface grafting of Mn₃O₄ nanoparticles with polylactide and its magnetic properties[J].*Journal of Polymer Research*, 2018,25(1):2.
- [33] Su et al. Study on synthesis and application of collagen-modified polylactic acid[J].*Polymer Composites*, 2014,36(1):88-93.
- [34] 李珊珊. 聚乳酸扩链改性及其挤出发泡的研究[J]. *中国塑料*, 2015,29(4):24-29.
- [35] Lu, Liu, Jiang M, et al. Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Poly(lactide) and Properties of PLA/Starch Blends Compatibilized by the Grafted Copolymer[J].*Polym Environ*, 2012(20):810-816.
- [36] 蔡焱. 环氧大豆油化学接枝聚乳酸的制备及其性能[J]. *材料研究学报*, 2022,36(1):73-80.
- [37] Bhardwa, Mohanty .Modification of Brittle Polylactide by Novel Hyperbranched Polymer-based Nanostructures[J]. *Biomacromolecules*, 2007,8(8):2 476-2 484.
- [38] 张涛. 3D 打印桌面机制作砂型模具制品分析[J]. *橡塑技术与装备(塑料)*, 2016,42(24):70-72.
- [39] 陈卫. 用于 3D 打印的改性聚乳酸丝材的制备与研究[J]. *工程塑料应用*, 2015,43(8):21-24.
- [40] 于剑昆. 中国鑫达成功研发 PLA/TPU 共混线材 3D 打印领域再进一步[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2018,16(2):8.
- [41] Xu W, Pranovich A, Uppst P, et al. Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing [J].*Carbohydrate Polymers*, 2018,187:51-58.
- [42] 杨兆哲. 杨木粉/PLA 复合材料的研究及其在 3D 打印中的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018.
- [43] Flavio De Maio et al. 3D-printed graphene polylactic acid devices resistant to SARS-CoV-2: Sunlight-mediated sterilization of additive manufactured objects.[J].*Carbon*, 2022,194:34-41.
- [44] Senatovfs, Niazakv, Zadorozhnyy M.Y, et al. Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds[J].*Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016,57:139-148.
- [45] 黄从云. 3D 打印技术在肝脏切除术中的应用[J]. *中国普外基础与临床杂志*, 2015,22(11):1351-1353.
- [46] 程赤云. 改性聚乳酸的性能特点及其在果蔬保鲜中的应用[J]. *包装工程*, 2021,42(19):136-145.
- [47] 徐杰林, 李振广, 陈仕艳, 等. PLA、PGA 及其共聚物在包装领域应用研究进展[J]. *包装工程*, 2023,44(05):8-17.
- [48] 刘文龙. 用于食品保鲜包装的聚乳酸透气膜研究[J]. *成都大学学报*, 2020,39(2):159-163.
- [49] 韦云涛. 聚乳酸包装材料的抗菌及降解性能研究[D]. 青岛科技大学, 2020.
- [50] Kwiatkowski P, Giedrys-kalemba S, Miziel' ska M, et al. Modification of PLA foil surface by ethylcellulose and essential oils[J]. *Journal of Microbiology Biotechnology & Food Sciences*, 2016, DOI: 10.15414/jmbfs.2016.5.5.440-444.
- [51] Muro-Fraguas I, Sainz-García A, Gómez P F, et al. Atmospheric pressure cold plasma anti-biofilm coatings for 3D printed food tools[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2020, DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102404.
- [52] Zeng J, Ji Q, Liu X, et al. Electrospun Polylactic Acid/Poly (E-Caprolactone) Fibrous Encapsulated Thy mol/MIL-68(A1) as a Food Packaging Material[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18:5 032-5 044.
- [53] 潘文静. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的改性研究进展[J]. *应用化工*, 2017,46(5):977-981.

Research progress on the modification of biodegradable plastic PLA

Lu Yang, Yang Zhuolin, Ma Xiuqing*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This article introduces the performance characteristics of polylactic acid (PLA) materials, including good degradation, compatibility, easy processing, high mechanical strength, non-toxic and non irritating properties. At the same time, the research status of PLA modification at home and abroad was introduced, mainly including physical modification (blending modification, filling modification, reinforcement modification) and chemical modification of PLA. Finally, the application of this material was discussed.

Key words: polylactic acid; mechanical performance; heat resistance; foaming effect; degradability

(R-03)