

聚乳酸共混改性研究新进展

季 昕¹ 封飞宇¹ 阎俊华² 江玉波^{1*}

(昆明理工大学¹ 理学院;²信息与自动化学院 昆明 650500)

摘 要 聚乳酸(PLA)基塑料相比于聚羟基脂肪酸酯、聚氨基酸等生物基塑料具有更佳的抗拉强度、延展性、光泽度和透明度^[1],而相比于传统石油基塑料又具有可完全降解且无毒无害的优点。作为传统石油基塑料的首选替代品,纯 PLA 塑料也面临着玻璃化转变温度较低、断裂伸长率较差等缺陷,难以完全替代传统石油基材料。因此,自诞生以来,PLA 基塑料的改性工作一直是国内外学者的研究热点,其方法主要包括共聚、共混和添加改性剂等。本文主要阐述近些年来 PLA 共混改性方法的进展,着重分析其方法、特点及应用。最后,对 PLA 基塑料的发展前景进行了展望。

关键词 聚乳酸 改性 物理性能 绿色塑料

New Progress in Blending Modifications of Polylactic Acid

Ji Xin¹, Feng Feiyu¹, Yan Junhua², Jiang Yubo^{1*}

(¹ Faculty of Science, ² Faculty of Information Engineering and Automation, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500)

Abstract Compared with other bio-based plastics such as polyhydroxyalkanoates and polyamino acid, polylactic acid (PLA)-based plastics have the advantages of good tensile strength, ductility, glossiness, and transparency^[1]. In contrast to traditional petroleum-based plastics, they are completely degradable, non-toxic and harmless materials. However, as the most preferred substitute for traditional petroleum-based plastics, pure PLA plastic has its own defects such as low glass transition temperature and poor elongation at break, making it difficult to replace traditional petroleum-based materials completely. Therefore, the modification of pure PLA has attracted much attentions through the world since the birth of polylactic acid. The traditional modification methods mainly include copolymerization, blending and addition of modifiers. This paper mainly discusses the new progress in blending modifications of PLA in recent years, focusing on the methods, characteristics and applications. Finally, the development trends of PLA-based plastics are also proposed.

Keywords Polylactic acid, Modifications, Physical properties, Eco-friendly plastic

聚乳酸(Polylactic acid, PLA)作为新型绿色材料,具有原料来源广泛、无毒无害、可降解等优点,成为了石油基塑料的良好替代品,但也存在一定的局限性,如疏水性差、脆性大^[1]、玻璃化转变温度低(约 60℃)^[2],且降解周期较长,从而阻碍了其应用。因此,PLA 的改性工作逐渐成为国内外该领域研究的重点及热点。

随着互联网时代的到来、外卖行业的蓬勃发展,一次性餐具的使用量大幅上升。传统一次性

餐具主要分为塑料型与纸板型两类,二者分别依赖于石油及木材产业,既造成大量的资源浪费又带来环境污染。由于 PLA 原料来源广泛,一年左右即可完全降解,且降解后的产物为水和二氧化碳,基本不会影响环境^[3,4],因此 PLA 相较于其他传统石油基塑料具有更广泛的应用前景。

本文着眼于 PLA 的创新改性方法与综合应用,重点从其机械性能、热力学性能等方面的近期改性研究进行阐述。

* 联系人,江玉波 男,博士,教授,主要从事物质转化研究。E-mail: ybjiang@kust.edu.cn

国家自然科学基金项目(21662020)资助

2022-04-10 收稿,2022-06-30 接受

1 PLA 的结构

PLA 存在两种旋光异构体,分别是左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA),相对应的单体为 L-乳酸与 D-乳酸。两种单体有着十分近似的物理及化学性质,其聚合物的理化性能也相似,但在生物亲和性方面明显不同,大部分生物不具有代谢 D-乳酸的酶系^[5],因此 PLLA 生物亲和性更为优良。

PLA 有 3 种晶格结构,即 α 晶系、 β 晶系、 γ 晶系,它们分别具有不同的螺旋构象和单元对称性^[6]。PLA 的 α 晶系最稳定、最常见,在熔融、冷结晶以及低温溶液纺丝等过程中均能形成^[7],分子链构象为左旋 10_3 螺旋,拥有两条 10_3 螺旋,为假斜方晶体^[6]。 β 晶系分子链构象为左旋的 3_1 螺旋,每个晶格包含 6 个螺旋^[6],为三角晶体^[8],主要在高温溶液纺丝过程中形成。 β 晶系也是一种稳定的晶型,但只有在高温、高拉伸率的情况下 α 晶系才能够转变成 β 晶系^[6]。 γ 晶系的分子链构象为 3_1 螺旋,每个晶格中含有 2 条螺旋,为斜方晶体^[7]。

2 PLA 的物理性能

影响 PLA 物理性能的因素主要是相对分子质量和结晶度,表 1 为 PLLA^[6]、PDLA^[10]、PDLLA(外消旋聚乳酸)^[10,11]以及传统塑料(以聚丙烯 PP 为例)的物理性能。其中,拉伸强度、断裂伸长率代表聚合物的抗拉强度,这些物理性能的优良决定了其在塑料薄膜等领域的应用;洛氏硬度决定了其在塑料外壳等领域内的应用;而热变形温度(HDT)、玻璃化转变温度(T_g)代表其耐热性,反映在餐具等领域的应用前景。

表 1 PLLA^[6]、PDLA^[10]、PDLLA^[11,12] 和 PC 的物理性能
Tab. 1 Physical properties of PLLA^[6], PDLA^[10], PDLLA^[11,12], PC

参数	PLLA	PDLA	PDLLA	PP
拉伸强度/MPa	59	40~50	44	32
断裂伸长率/%	7.0	5.0~6.0	5.4	1~2.5
洛氏硬度	88	80	76	100~110
热变形温度/℃	55	-	50	102
玻璃化转变温度/℃	59	-	52	155

3 PLA 的制备

纯 PLA 的制备包括生物合成以及生物-化学合成两种途径。生物合成主要是利用粮食作物、

农业与食品加工副产物以及厨余垃圾中提取的淀粉及纤维素等多糖,经过糖化等操作后得到的葡萄糖,之后进行一系列生物发酵^[13]得到纯 D-乳酸和 L-乳酸,后者再进一步通过生物发酵即可得到 PLA。而生物-化学合成则是先采用生物发酵得到乳酸,再通过化学聚合方法进一步合成得到 PLA,现阶段普遍流行的工艺为美国杜邦公司发明的开环聚合工艺。

4 PLA 的改性方法

PLA 的改性方法主要分为物理改性与化学改性两种。物理改性主要利用添加剂进行共混,包括成核剂、无机填料、增塑剂以及其他生物材料;而化学改性主要有共聚、接枝、扩链与交联等方式。早期改性主要倾向于单一的物理或化学方法,如 Torres-Hernandez 等^[14]曾采用壳聚糖(CS)与 PLA 共混进行改性。共混虽然能改变 PLA 性能,但各共混组分之间存在相容性差、界面结合弱等固有问题^[15],因此简单的物理共混对 PLA 物理性能的提升比较困难。

大量研究工作表明,在保持 PLA 原有优良性能的前提下进行共混,可以有针对性地对某些物理机械性能进行改善,同时还能降低生产成本,因此共混改性方法依然是目前的主流改性方法^[25]。广义的共混还应包括以聚合物为基体的填充共混物^[26]。共混改性包括物理共混和化学共混两种方式。物理共混即采取物理方式,如熔融共混;化学共混即采用化学手段,如共聚共混。

共混物的界面相容性和相形态对共混物的性能有决定性的影响^[15],因此改变其力学性能只靠单独的物理共混或化学共聚十分困难,早期大多数研究倾向于单一的共聚^[15~17]、增塑^[18~20]和共混^[22~24]。近年来,学者们不再局限于单一的方法进行 PLA 的改性,而是采用先进行化学改性后进行物理改性的方法。例如,Nguyen 等^[27]将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)枝接到 PLA 上后又与纤维素纳米纤维(CNF)进行共混改性。先聚合后共混、先枝接后共混或交联后共混等方法已经成为近年来的主流改性手段。

4.1 化学改性后与纯 PLA 共混(多相共混)

曹宏伟等^[15]通过反应共混使 PLA 与增韧剂——聚(癸二酸/苹果酸-co-丁二醇/丙二醇)酯(PBSePM)结合,导致黏度上升。在反应中,

PBSePM 的侧羟基在高温下会引发 PLA 的酯交换反应,生成少量接枝共聚物,作为增韧相。PBSePM 对 PLA 具有较好的增塑作用,可以提高 PLA 的拉伸韧性。在加入少量六亚甲基二异氰酸酯(HDI)时,HDI 将完全与 PLA 和 PBSePM 反应,生成支化或者交联结构,使得共混物的抗冲击韧性大幅提高。但是在加入过量的 HDI 后,过量的 HDI 会起到增塑作用,使得体系的黏度降低。以此为基础,他们继续研究了 PBSePM 在 HDI 的扩链作用下与 PLA 反应性共混,制备了 PLA/PBSePM 共混物,并分别测定了其力学性能和热性能,结果如表 2 所示。从表中可知,PLA/

PBSePM 共混物的 T_g 、冷结晶峰温度(T_{cc})以及熔融温度(T_m)相较于纯 PLA 材料有所改善,其 T_g 和 T_{cc} 随着 PBSePM 质量分数的增加而增加,但是 T_m 却表现出先增加后减小的趋势。同时,随着 HDI 用量的增加,反应程度不断加剧,共混物的凝胶分数和复数黏度逐渐增加,共混物的相界面变模糊,相容性明显变好。而 HDI 在低含量时,基质中存在空穴,可以耗散大量的能量,使得 PLA/PBSePM 共混物韧性显著增强^[15]。随着 HDI 的含量增高,共混物的相界面变模糊,相容性变好, T_g 和 T_{cc} 升高,但同时韧性也在逐渐降低^[15]。

表 2 PLA/PBSePM 共混物的热学、力学性能^[15]
Tab. 2 Thermal and mechanical properties of PLA/PBSePM blend^[15]

热学、力学性能参数	PBSePM 占共混物的质量分数					
	0%	1%	2%	3%	4%	5%
屈服强度/MPa	31.8±1.3	35.9±2.3	16.4±0.9	35.7±1.1	34.9±1.2	34.7±1.1
抗拉强度/MPa	31.8±1.3	35.9±2.3	36.4±1.3	40.8±1.2	42.9±1.5	39.6±1.1
断裂伸长率/%	304±47	302±20	310±35	372±58	363±21	332±13
拉伸韧性/(MJ/m ³)	61.4	84.9	110.9	117.6	116.2	108.1
冲击强度/(kJ/m ²)	14.2±2.5	61.8±2.0	81.5±0.8	80.7±0.2	77.8±3.5	74.4±3.8
玻璃化转变温度(T_g)/℃	57.8	59.2	59.7	60.4	60.3	60.2
冷结晶峰温度(T_{cc})/℃	104.7	110.4	107.7	113.2	112.8	119.1
熔融温度(T_m)/℃	167.4	169.1	167.9	168.3	166.6	163.7

Li 等^[28]通过超声共沉淀方法合成了 PLA-β-环糊精(β-CD)包合物(PLA-ICs),接着又通过偶联的方法,与蛭石(VMT)合成了蛭石-PLA-β-环糊精包涵体复合物(VMT-PLA-ICs),最后通过熔融共混制备了 PLA/VMT-PLA-ICs 纳米复合材料。实验分析表明,所制备的 PLA/VMT-PLA-ICs(0.3(wt)%)纳米复合材料与纯 PLA 相比,拉伸强度、抗冲击能力、断裂伸长率均有所改进。VMT-PLA-ICs 的添加增加了 PLA 的结晶度,其抗蠕变性和尺寸同时也有提高,进而使得 PLA/VMT-PLA-ICs 纳米复合材料的稳定性提高。

Li 等^[29]通过接枝,将环状有机过氧化物(COP)引入到线性 PLA(L-PLA)分子中,制备了

带长支链的线型聚乳酸(LCB-PLA),长支链的接入使 PLA 的熔体强度和结晶性能得以提高,且明显提高了发泡性和耐热性能。在添加了 0.5(wt)%COP 后,应变硬化系数(XE)迅速上升至约 4.8,成核效率到 74.5%,结晶度提高 15 倍。相应地,LCB-PLA 的泡沫膨胀率达到 50 倍,经过简单的退火处理后,玻璃化转变温度从 60℃提升到 150℃以上。为进一步探索不同 COP 浓度下 PLA 的热性能,他们还在两种不同的冷却速率(3℃/min 与 30℃/min)下进行了二次加热测试,得到了表 3、表 4 所示的不同浓度 COP 的 PLA 的结晶和融化参数。该研究显著提高了 PLA 的各项热力学性能,使其可应用于发泡塑料等领域,为 PLA 塑料的应用提供了新的思路。

表 3 冷却速率为 3℃/min 且二次加热速率为 10℃/min 时各物质的结晶和熔化参数^[29]

Tab. 3 Crystallization and melting parameters of each substance when the cooling rate is 3 °C/min and the secondary heating rate is 10 °C/min^[29]

	L-PLA	M-PLA-0.1(wt)%COP	M-PLA-0.3(wt)%COP	M-PLA-0.5(wt)%COP	M-PLA-0.7(wt)%COP
结晶温度(T_c)/℃	100.0	116.3	130.2	134.4	132.6
玻璃化转变温度(T_g)/℃	61.3	60.4	60.8	60.5	60.7
熔化温度(T_m)/℃	169.1	167.8	166.5	165.6	165.1
熔化焓(ΔH_m)/(J/g)	29.9	37.1	37.9	40.0	39.8
结晶度(X_c)/%	31.9	39.6	40.4	42.7	42.5

表 4 冷却速率为 30℃/min 且二次加热速率为 10℃/min 时各物质的结晶和熔化参数^[29]

Tab. 4 Crystallization and melting parameters of each substance when the cooling rate is 30 ℃/min and the secondary heating rate is 10 ℃/min ^[29]					
	L-PLA	M-PLA-0. 1(wt) %COP	M-PLA-0. 3(wt) %COP	M-PLA-0. 5(wt) %COP	M-PLA-0. 7(wt) %COP
结晶温度(T_c)/℃	—	—	96. 3	103. 9	102. 4
玻璃化转变温度(T_g)/℃	60. 5	60. 2	61. 0	60. 0	60. 4
熔化温度(T_m)/℃	163. 5/169. 2	160. 8/167. 7	165. 8	160. 8/165. 5	160. 6/165. 3
熔化焓(ΔH_m)/(J/g)	36. 1	35. 7	35. 9	34. 8	33. 9
结晶度(X_c)/%	2. 2	4. 6	17. 8	34. 0	31. 6

4.2 纤维共混

向 PLA 中加入植物纤维,相当于往 PLA 添加了纤维素,可以在保持 PLA 的生物相容性、降解性能的同时,提高 PLA 的机械性能、玻璃化转变温度等性质,且植物纤维来源广泛、成本较低,使其成为 PLA 共混优良改性剂之一。

夏艺玮等^[30]采用少量多酰胺类化合物(MA)作为成核剂,使得木粉(WF)与 PLA 熔融共混,制备了高耐热性 PLA/木粉复合材料。研究结果表

明,木粉和多酰胺类化合物对 PLA 具有协同成核作用,使 PLA 的结晶速率大幅上升,复合材料的玻璃化转变温度从纯 PLA 的 61.6℃ 提高到 146.5℃。表 5 所示为不同配比 PLA 复合材料的结晶热力学参数。其中当 PLA (70%)/WF (30%)时,熔融温度达到最高,为 165.2℃。该研究有效地提高了 PLA 的耐热性能,同时也使 PLA 复合材料的拉伸强度有所提高。

Jamaluddin 等^[31]研究了添加 CNF 填料对

表 5 不同 PLA 复合材料的结晶热力学参数^[30]

Tab. 5 Crystallization thermodynamic parameters of different PLA composites ^[30]				
	PLA(100%)	PLA(99. 7%)/MA(0. 3%)	PLA(70%)/WF(30%)	PLA(69. 7%)/WF(30%)/MA(0. 3%)
熔融温度(T_m)/℃	163. 0	163. 5	165. 2	164. 0
结晶熔融焓(ΔH_m)/(J·g ⁻¹)	8. 4	41. 3	42. 1	44. 5
冷结晶焓(ΔH_{cc})/(J·g ⁻¹)	0	6. 3	12. 0	0
结晶度(X_c)/%	9. 0	37. 6	32. 4	47. 8

PLA 性能的影响。用酸酐将纤维素的羟基修饰为酰基,改变了 CNF 与 PLA 的相容性,分别通过乙酸酐、丙酸酐和丁酸酐修饰纤维素纳米纤维,相应形成了表面修饰的乙酰化纤维素纳米纤维(CNFa)、丙酰化纤维素纳米纤维(CNFp)和丁酰化纤维素纳米纤维(CNFb),以提高与 PLA 基质的相容性。与 PLA 薄膜相比,含改性 CNF 填充物的 PLA 形成了更光滑的表面,具有更好的透明度、机械性能和润湿性,但 T_g 、热稳定性等性能却没得到很好的改善。

近年来许多学者均以纤维素或其他纤维填料为原料进行 PLA 的复合改性,使用天然材料可以极大地保持其降解性能与生物相容性。而夏艺玮等^[30]通过添加 0.3(wt)%的多酰胺类化合物和 30.0(wt)%的木粉进行改性,所得 PLA 的 T_g 较高,达到了 146.5℃,能够承受一般热食的温度,同时因为纤维素的存在也改进了拉伸强度。但木粉的加入使 PLA 的透明度下降,也未能改善其疏水性能。

4.3 合成树脂材料共混

杨威等^[33]选取合成树脂丙烯酸-丁二烯-苯乙

烯共聚物(ABS)为研究对象,熔融共混制得了复合材料 PLA/ABS。测试分析结果表明,该混合物的断裂伸长率和冲击强度均出现增大趋势,拉伸流场作用对两相的分散比较均匀,其冷结晶温度、冷结晶焓均有下降,ABS 的加入同时也增大了 PLA 的结晶度。表 6 所示的热稳定性分析结果表明,ABS 增加了混合物的耐热性,其中 PLA/ABS 配比为 30/70 和 10/90 的材料所对应的降解温度较纯 PLA 分别提高了 37℃ 和 54℃。而其他配比的共混物相比较于纯 PLA 材料,在热失重率为 5% 和 50% 时温度相差不大,但是在热失重率为 90% 时,实验得到的温度数据与纯 PLA 实验测得的数据有着较大的差距,尤其是 PLA/ABS 配比为 30/70 和 10/90 时,温度提高了近 100℃,这表明了 PLA/ABS 共混有效地提升了材料的耐热性。

Lin 等^[34]将聚碳酸酯(PC)掺入 PLA 中,通过共聚制备了高 PLA 含量、高力学性能的混合物,他们还通过在制得的 PLA/PC 共聚物中添加增容剂来改善其 HDT。其中,在退火后 PLA70/PC30 共混物的 HDT 从 60℃ 增加到 75℃。在界

表 6 PLA/ABS 复合材料不同配比的不同热失重率温度^[33]

Tab. 6 The temperature of different thermal weight loss rates with different ratios of PLA/ABS composites^[33]

	PLA	PLA/ABS(90/10)	PLA/ABS(70/30)	PLA/ABS(50/50)	PLA/ABS(30/70)	PLA/ABS(10/90)
热失重率为 5% 的温度 ($T_{5\%}$)/℃	322	318	319	319	317	318
热失重率为 50% 的温度 ($T_{50\%}$)/℃	359	354	352	354	396	413
热失重率为 90% 的温度 ($T_{90\%}$)/℃	372	403	448	463	469	469

面结合、退火以及抗冲改性剂的协同作用下增强 PLA 相的结晶,最终达到了改善 PLA 的力学与热力学性能的目的。

上述研究采用的方法虽然可以使得 PLA 的变形温度及力学性能均得到提高,具备了现有石油基塑料的大部分性能,但也会引入 PC(ABS)的一些弊端,如 PC 中的双酚 A 对人体有害,且 PC 与 PLA 共混后对其降解性能的影响也未知。

4.4 橡胶共混

蒋妮等^[35]通过溶液共混的方法制备了 PLLA/环氧化天然橡胶 (ENR-50) 共混物。研究结果表明,ENR-50 因环氧基团的存在可以显著提高 PLLA 的热稳定性和晶体生长速率。ENR-50 作为应力集中物呈椭球状均匀分散于 PLLA 中,经退火处理一定时间后可以显著提高 PLLA 的韧性^[36-38]。此外,他们还发现 10(wt)% 以内 ENR-50 的引入并不影响 PLLA 的酶降解速率。由于环氧化天然橡胶作为含有环氧基团的极性材料,与硅酸盐等无机填料的相互作用很强^[39],因此也可尝试与无机填料继续共混来进一步改善其性能。

4.5 无机填料共混

余江泳等^[32]在温和反应条件下以 KH-550 (氨基官能团硅烷)为硅烷偶联剂、正硅酸乙酯为纳米氧化硅前驱体,通过溶胶-凝胶法制备得到纳米氧化硅改性 PLA。研究表明,合成过程中通过水解成功产生纳米 SiO₂ 粒子,均匀分散且成功与 PLA 进行了化学接枝。产品的熔化与分解

温度、溶胀率、吸湿率、透气性、疏水性等均比纯 PLA 有一定提升,其中分解温度提升显著^[40]。其热解温度和熔化温度测试结果如表 7 所示。

表 7 不同配比的 PLA/SiO₂ 复合材料的热解温度和熔化温度^[32]

Tab. 7 Pyrolysis temperature and melting temperature of PLA/SiO₂ composites with different ratios^[32]

	纯 PLA 膜	PLA/SiO ₂ (0.14%)	PLA/SiO ₂ (0.56%)
热解温度/℃	243.4	220.8	277.2
熔化温度/℃	141.3	136.0	145.3

该项研究在一定范围内提高了 PLA 的综合性能,使得 PLA 的 6 项性能均得以改善,但其若作为一次性塑料用具使用还具有较大不足,其耐热性及机械性能均较低。若作为塑料薄膜使用,其机械性能也依然不足以支撑高韧性的使用场景,而 PLA 基纳米复合材料适用场景大部分为塑料薄膜^[41,42]。

4.6 电子诱导反应加工 (EIReP)

Huang 等^[43]通过电子诱导反应 (EIReP) 成功制备 PLA/改性聚己内酯 (PLA/mPCL) 的共混物,而且不引入任何化学增容剂。动态流变测试表明,EIReP 改性使得 PLA/mPCL 共混物的粘度和储能模量显著增加,即熔体强度和弹性得到改善。EIReP 处理有效地改善了 PLA 结晶性能 (表 8),产品耐热性得到有效提高,具有更高的模量特性,且共混物的冲击韧性亦有改善^[43]。

表 8 不同配比的 PLA/mPCL 复合材料的热性能^[43]

Tab. 8 Thermal properties of PLA/mPCL composites with different proportions^[43]

	PLA	PLA/mPCL(2.5%)	PLA/mPCL(5%)	PLA/mPCL(10%)
冷结晶峰温度 (T_{cc})/℃	111.05	102.42	97.22	94.79
一次加热熔化温度 (T_{m1})/℃	161.90	163.42	163.61	—
二次加热熔化温度 (T_{m2})/℃	167.49	167.67	167.57	166.70
结晶温度 (T_c)/℃	120.71	111.83	111.05	105.46

该研究在一定程度上改善了 PLA 材料高脆性的特点,也提高了 PLA 的耐热性,为其承受高温提供了可能性,且未引入任何化学增容剂,对 PLA 的化学性质影响较少,为今后的研究提供了

新思路。

5 结语

发展生物可降解塑料是目前解决资源和环境

问题的重要研究方向之一。PLA 作为一种成本低廉、制备简单、降解性能强的聚合物,从诞生的那一刻起便被人们寄予厚望,被称为“石油塑料的良好替代品”,应用前景十分广泛。医药业、纺织业及制造业等各领域学者均对其进行了大量研究,以改善其高脆性、低玻璃化转变温度和低韧性等缺点^[44]。众多改性方法都存在成本高、效果差等不足,使得其应用进展较慢。现阶段采用天然材料进行改性的方法层出不穷,改性后的性能也相较纯 PLA 显著提升,且其改性所需成本也相对较低,但是其最终性能和所需的成本与石油基塑料相比依然相差甚远。

总之,目前对 PLA 的一次改性只能针对某一点或几点缺陷进行改进,并不能综合改性,未来可以在特定的使用场景下有针对性地进行改性,建立改性 PLA 材料分类系统,使得 PLA 改性材料可以满足特定场景使用;另外,仍需努力降低改性 PLA 的成本以使其有望与石油基塑料相竞争。

参 考 文 献

[1] 马骁飞,于九皋. 化学学报, 2004, 62(12): 1180~1184.
[2] 汪秀丽,张玉荣,王玉忠. 高分子学报, 2011(1): 24~32.
[3] 陈韶辉,李涛. 现代塑料加工应用, 2020, 32(2): 50~54.
[4] 苑静. 塑料科技, 2009, 37(2): 77~81.
[5] 冯静茹,于立雪,田康明,等. 食品与发酵工业, 2021, 47(17): 22~26.
[6] 田怡,钱欣. 石化技术与应用, 2006(03): 233~237.
[7] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, et al. Polymer, 2000, 41(25): 8909~8919.
[8] Hoogsteen W, Postema A R, Pennings A J, et al. Macromolecules 1990, 23: 634~642.
[9] Puiggali J, Ikada Y, Tsuji H, et al. Polymer, 2000, 41(25): 8921~8930.
[10] 宋杰. 生物可降解聚乳酸(PDLLA)的合成及性能表征. 武汉理工大学硕士学位论文, 2004.
[11] Perego G, Cella D G, Bastioli C. J. Appl. Polym. Sci., 1996(59): 37~43.
[12] Hartmann M H. High molecular weight polylactic acid polymers//Biopolymers from renewable resources. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998: 367~411.
[13] 辛颖,王天成,金书含,等. 现代化工, 2020, 40(S1): 71~74.
[14] Torres-Hernandez Y G, Ortega-Diaz G M, Tellez-Jurado L, et al. Materials, 2018, 11(8): 1465.
[15] 曹宏伟,顾国章,王卓,等. 高分子学报, 2022, 53(01): 79~89.
[16] Zhang J Y, Li T Q, Frank S, et al. ACS Macro Lett., 2016, 5: 407~412.
[17] Maglio G, Miglizzo A, Palumbo R. Polymer, 2003, 44(2):

369~375.

[18] Choochottiros C. Macromol. Res., 2016, 24(9): 838~846.
[19] Turco R, Tesser R, Cucciolo M E, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(4): 4069~4077.
[20] Yang X, Clénet J, Xu H, et al. Macromolecules, 2015, 48(8): 2509~2518.
[21] Tan J H, Lu T T, Li R, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(19): 15957~15965.
[22] Long Y, Zhang R Y, Huang J C. ACS Sustain. Chem. Eng., 2017, 5(10): 9244~9253.
[23] Yang R, Cao H, Zhang P, et al. ACS Appl. Polym. Mater., 2021, 3(1): 299~309.
[24] Coativy G, Misra M, Mohanty A K. ACS Sustain. Chem. Eng., 2016, 4(4): 2142~2149.
[25] 张越. 共混改性聚乳酸复合材料的制备与结构性能研究. 江南大学博士学位论文, 2014.
[26] 王国全,王秀芬. 聚合物改性. 北京: 中国轻工业出版社, 2008. 1~5.
[27] Nguyen T C, Ruksakulpiwat C, Ruksakulpiwat Y. J. Thermoplast. Compos. Mater., 2020, 33(8): 1094~1108.
[28] Li H, Li K, Zhao L, et al. Polym. Adv. Technol., 2021; 32: 2218~2228.
[29] Li P, Zhang W, Li G X, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 59: 2934~2945.
[30] 夏艺玮,李诗意,赵艳贵,等. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(2): 27~31.
[31] Jamaluddin N, Hsu Y I, Asoh T A, et al. Nanomaterials, 2021, 11(3): 753.
[32] 余江泳,厉亚纳. 山西化工, 2021, 41(4): 5~9.
[33] 杨威,侯奥林,吕少茵,等. 塑料工业, 2017, 45(10): 96~101.
[34] Lin L, Deng C, Wang Y Z, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54, 5643~5655.
[35] 蒋妮,宁振勃,甘志华. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(6): 55~61.
[36] 张权,施用晞,李洋,等. 分析测试学报, 1995, 14(5): 86~89.
[37] 王炼石. 塑料助剂, 2005, 6: 46~54.
[38] Abadyan M, Bagheri R, Kouchksxsh M A. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 125(3): 2467~2475.
[39] 王敏莲. 环氧化天然橡胶对黑托石/SBR 和白炭黑/SSBR 两类复合材料结构与性能的影响研究. 北京化工大学硕士学位论文, 2012.
[40] 姚顺. 玄武岩纤维增强聚乳酸绿色复合材料的制备及性能调控. 西安理工大学硕士学位论文, 2020.
[41] 姜玉骏. 高韧高耐热聚乳酸复合材料的制备与性能研究. 长春工业大学硕士学位论文, 2021.
[42] 秦莹莹. 聚乳酸基纳米复合材料的制备及在食品包装的应用研究. 齐鲁工业大学硕士学位论文, 2020.
[43] Huang Y, Muller M T, Boldt R, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2021, 9: 3478~3489.
[44] 张宗胤,吕明福,张师军,等. 石油化工, 2021, 50(7): 732~737.