doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.028

绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展

黄晓兰,李彩玲,刘幸琪,廖铭能,李泳,景占鑫
(广东海洋大学化学与环境学院,广东湛江 524088)

摘要: 主要介绍了近年来聚乳酸(PLA)改性的最新研究进展,从共混改性、共聚改性、支化和交联改性、纳米复合改性和立构复合改性等五个方面对PLA的改性方法进行了综述,同时综述了PLA在包装材料、组织工程支架材料和药物载体材料等领域的应用,并对其可能的发展方向进行了总结和展望。

关键词: 聚乳酸;改性;应用

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0162-05

Research Progress on Modification and Application of Green Degradable Biopolymer PLA

Huang Xiaolan, Li Cailing, Liu Xingqi, Liao Mingneng, Li Yong, Jing Zhanxin
(College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The latest research progress of poly(lactic acid) (PLA) modification in recent years was mainly introduced. The modification methods of PLA were described from the following aspects: blending modification, copolymerization modification, branching and crosslinking modification, nanocomposite modification and stereocomposite modification. The applications of PLA in the fields of packaging materials, tissue engineering scaffold materials and drug carrier materials were also reviewed. Eventually, the possible development directions of modification and application of PLA were summarized and prospected.

Keywords: poly(lactic acid); modification; application

21世纪,建设可持续发展的资源循环型社会已成为我国的基本国策,大力发展可再生、环境友好型生物降解高分子材料是发展的必然趋势。特别是基于淀粉、秸秆、甘蔗渣等可再生生物质资源的生物质基高分子材料,由于具有良好的生物降解性,并且原料丰富易得,得到了快速的发展[1-2]。与传统高分子材料相比,生物质基高分子材料不仅减少了对石化资源的消耗,而且在生产过程中经历的光合作用消耗了二氧化碳和水,减少了二氧化碳的释放;同时生物质基高分子材料由于其优异的生物降解性使其具有环境友好的可堆肥性[3]。因此,"源于自然,归于自然"的生物质基高分子材料满足可持续发展的需要,具有巨大的发展潜力,未来将有广阔的应用市场。在众多的生物质基高分子材料中,聚乳酸(PLA)因其植物来源性和良好的生物降解性、生物相容性以及高的强度等性能优势,未来在取代传统石化基高分子材料方面具有巨大的潜力[4]。PLA是由淀粉或马铃薯、蔗糖、玉米等含有的糖类发酵得到的乳酸缩聚而成的。由于乳酸分子结构中含有手性碳原子,所以制备的PLA可分为聚(*L*-乳酸)(PLLA)、聚(*D*-乳酸)(PDLA)、聚(*D*,*L*-乳酸)(PDLLA),其中PLLA和PDLA是半结晶性聚合物,而PDLLA是无定形聚合物。市场上出售的商用PLA主要是PLLA。近年来,PLA得到了快速的发展,已经用于包装、生物医药、组织工程、纤维等诸多领域[5-6]。但是,PLA性能上的不足,如缓慢的结晶速率,低的结晶度、脆性和耐热性差等[6-7],使其使用程度远落后于传统高分子材料。笔者主要从PLA的改性方法、应用等方面对其目前的研究状况进行了较为全面的综述和总结。

1 PLA的改性

为了克服PLA性能上的不足,研究者已经将许多方法用于改善其脆性、结晶性、热稳定性和耐热性等性能。在PLA众多的改性方法中,共混、共聚、支化和交联、纳米复合、

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52003060),广东省自然科学基金项目(2018A030307020),广东省普通高校特色创新项目(2020KTSCX052),湛江市科技计划项目(2020A01027),广东海洋大学南海学者人才资助计划项目(QNXZ201912)

通信作者: 景占鑫,博士,副教授,研究方向为生物高分子材料

收稿日期: 2021-04-12

引用格式: 黄晓兰,李彩玲,刘幸琪,等. 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.
Huang Xiaolan, Li Cailing, Liu Xingqi, et al. Research progress on modification and application of green degradable biopolymer PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 162-166.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

立构复合等已经被广泛使用。

1.1 共混改性

共混改性是通过选择合适的共混组分,调节组分之间的比例,采用不同的加工工艺以改善共混物的性能,制备出性能满足使用要求的材料。在众多聚合物的改性方法中,共混改性具有明显的成本优势。例如 PLA 与柔性聚合物,如聚 (ε – 己内酯)(PCL),弹性体等共混很容易改善其脆性实现增韧 [8]。I. Zembouai 等 [9] 通过熔融共混制备了 PLLA/聚 (3– 羟基丁酸酯 – 共聚 –3– 羟基戊酸酯)(PHBV) 共混物,研究发现,由于 PHBV 晶体很好地分散在 PLLA 基体中,作为 PLLA 的填料和成核剂,提高了 PLLA 的结晶度。同时,PLLA/PHBV 共混物对氧和水的阻隔性能随着 PHBV 含量的增加明显提高。Bai Hongwei 等 [10] 通过熔融注射成型制备了一种含有高效成核剂的 PLLA/PCL 共混物,通过调控 PLLA 基体的结晶度,实现了对 PLLA/PCL 共混物冲击韧性的有效控制。但是,共混改性 PLA 也面临着巨大的挑战,尤其是相分离问题。为了能够解决相分离问题,一些具有增容作用的共聚物已经被大量使用 [11–13]。具有增容作用的共聚物分子链段倾向于与 PLA 或其共混物相互作用,其会在两相间形成界面层,从而增强两相间的粘合力,实现不同相的相容。Li Ruoyun 等 [11] 合成了聚乙二醇和聚 (己二酸丁二酯 – 共聚 – 对苯二甲酸丁二酯) 的多嵌段共聚物 (PEG-mb-PBAT),通过熔融共混制备了 PLLA/PEG-mb-PBAT 共混物。研究发现,PEG-mb-PBAT 中的 PEG 链段不仅对 PLLA 表现出优异的增塑效果,而且使 PBAT 相与 PLLA 基体相容,赋予了共混物高的韧性 (冲击强度为 44 kJ/m^2) 和优异的延展性 (断裂伸长率为 160%),同时还保持了足够的刚度。Yang Xin 等 [12] 合成了含有环氧基和马来酸酐基团的聚 (苯乙烯 – 共聚 – 甲基丙烯酸缩水甘油酯 – 共聚 – 马来酸酐) 三元共聚物 (SGM),将其加入到不相容的 PLLA/聚 (酰胺 11)(PA11) 共混物中,SGM 的马来酸酐基团易于与 PA11 的氨基反应,并且 SGM 的环氧基团也可以与 PLLA 的羧基反应,以致于同时形成了具有 PA11 和 PLLA 链的双接枝共聚物,其可以在 PLLA 和 PA11 相界面定位,使 PLLA 和 PA11 的相容性得到明显改善。对 PLLA 与接枝 PLLA 的聚 (蓖麻油) 共聚物 (PCO-g-PLLA) 的共混物进行了研究,发现相比于纯 PLLA,共混物的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 10 倍和 30 倍,这主要归于 PLLA 与 PCO 相间强的界面相互作用。

1.2 共聚改性

PLA 经共聚改性后,分子链的规整度下降,使结晶度降低,有利于实现材料力学、降解等性能的可控。PLA 的共聚改性主要是与柔性聚合物共聚或与侧链含有活性基团的聚合物发生直接共聚等反应合成 PLA 基共聚物。相比于共混改性,共聚改性中由于化学键合作用增强了界面相互作用。因此,共聚改性相对于共混改性具有一定的优势。Zhou Cheng 等 [14] 合成了以聚 (β – 月桂烯) 为主链,PLLA 为支链的星型梳状接枝共聚物。发现 PLLA 的结晶能力主要取决于聚 (β – 月桂烯) 主链含量和接枝共聚物的接枝密度,而且接枝密度和支链长度影响最终材料的韧性。具有相同聚 (β – 月桂烯) 含量时,星型梳状接枝共聚物的断裂伸长率大于相应的线型梳状共聚物。Zhang Bufeng 等 [15] 用 1,6– 己二酸、1,6– 己二醇和 1,10– 癸二醇熔融缩聚合成了双羟基封端的脂肪族共聚酯 (PHDA),然后用其对 *L*– 丙交酯进行开环聚合,合成了具有不同 PLLA 嵌段的 PLLA-b-PHDA-b-PLLA 三嵌段共聚物。与 PLLA 相比,合成的三嵌段共聚物的韧性大约提高了 9 ~ 12 倍。冲击断面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示,PLLA-b-PHDA-b-PLLA 三嵌段共聚物经历了从纯 PLLA 的脆性断裂向韧性断裂的转变。这主要是因为合成的脂肪族聚酯被用作了三嵌段共聚物的中间软结构单元。M. T. Martello 等 [16] 通过合成的双羟基封端的无定形聚 (*D*, *L*– 乳酸)– 聚 (ε – 癸内酯)– 聚 (*D*, *L*– 乳酸) (PDLLA-PDL-PDLLA) 三嵌段共聚物与 4,4'– 亚甲基双 (异氰酸苯酯) 的耦合反应,制备了 PDLLA 与 PDL 交替的多嵌段共聚物。相比于三嵌段共聚物,多嵌段共聚物力学强度和断裂伸长率显著增加,且熔融加工温度较低,是一种性能优良的可再生热塑性弹性体。Zeng Xiaoqing 等 [17] 研究了 PLLA 与聚 (丁二酸丁二酯 – 共聚 – 己二酸丁二酯)(PBSA) 多嵌段共聚物,其中 PLLA 链段作为可结晶的硬段,PBSA 链段作为无定形的软段。制备的多嵌段共聚物的力学性能可以通过改变 PBSA 软段,使其从具有优异拉伸弹性模量、拉伸强度和冲击强度的增韧热塑性塑料转变为具有高断裂伸长率的热塑性弹性体。

1.3 支化和交联改性

通过调控聚合物的分子结构,可以改善聚合物的性能,如降低脆性和黏度,并且合成的高分子聚合物可能在其它一些领域得到应用。在 PLA 分子结构中引入支化或交联结构对其流变、热和力学性能具有明显的影响。主要有以下几种制备方法:一种是丙交酯或乳酸与多官能度的起始剂开环聚合或缩聚成低分子量的支化 PLA 后,通过与多官能度的异氰酸酯反应合成具有支化或交联结构的 PLA ;第二种方法是反应挤出过程中利用官能团 (如:环氧基团,酸酐和苯基亚磷酸酯等) 或自由基反应制备支化或交联 PLA。Yang Dandan 等 [18] 通过在 PLA 基体中利用离子相互作用构建了物理交联网络,制备了具有高强度和高韧性的 PLA 基材料,其冲击韧性和拉伸强度分别可以达到 46.5 kJ/m^2 和

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

72 MPa。Wang Liangyan 等[19]利用开环聚合合成了低分子量的两臂和三臂的星型 PLA,通过其末端羟基与六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸酯基 (—NCO) 的耦合反应合成了长链支化的 PLA。研究发现,支化结构不仅明显影响 PLA 的流变行为和结晶性,而且也增强了拉伸流动下的零剪切黏度、复数黏度、储能模量和熔体强度。进一步研究发现,支化结构导致成核诱导期变短,这是促进 PLA 快速结晶的主要原因。Chang Yue 等[20]用 3– 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷 (IPTS) 作为偶联剂合成了 PLLA/PCL 支化多嵌段共聚物,合成的支化多嵌段共聚物表现出良好的热塑性和显著的韧性。A. M. Mannion 等[21]利用连续开环聚合合成了 PDLLA-PCL-PDLLA 三嵌段共聚物和四臂星型的 PCL-b-PDLLA 两嵌段共聚物,然后分别与癸二酰氯反应合成线型和支化的 PCL/PDLLA 多嵌段共聚物。与线型的嵌段共聚物相比,具有支化结构的嵌段共聚物在无序状态出现了明显的拉伸硬化现象,表明聚合物的加工性能得到改善。并且支化的多嵌段共聚物具有明显的拉伸韧性。Liu Yalong 等[22]通过酸酐和环氧的两步反应合成了长链支化的 PLA– 聚 (丙交酯 – 共聚 – 己内酯)(PLA-PLC) 嵌段共聚物,研究发现,长链支化结构的引入使共聚物具有更高的黏弹性、强烈的分子缠绕和显著的应力硬化行为,导致样品在拉伸过程中具有较高的拉伸比。同时,材料还具有三重形状记忆性能。

1.4 纳米复合改性

纳米材料的出现为高分子材料的功能化和高性能化提供了新的途径,扩展了高分子材料的应用领域。以 PLA 为基体,加入纳米粒子,可以得到结晶速率、耐热性、力学性能等均有所提高的复合材料。同时由于纳米材料的特殊性能,与 PLA 复合,也使 PLA 具有某些特殊的性能。Zhang Kai 等[23]制备了 PLLA 与多壁碳纳米管 (MWNTs) 的纳米复合材料, MWNTs 在聚合物基体中形成了导电网络,使纳米复合材料具有良好的电磁屏蔽性能。而且纳米复合材料具有较高的拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率。但是,大多数纳米粒子被引入至聚合物基体时,由于纳米粒子间强的相互作用,其很容易发生团聚,这不仅不利于提高聚合物基体的性能,可能还会降低聚合物基体的性能。因此,解决纳米粒子在聚合物中的分散问题,是研究聚合物/纳米粒子复合材料面临的关键问题。为了促进纳米粒子在聚合物基体中的分散,通常需要对纳米粒子表面进行修饰,增强纳米粒子与聚合物基体之间的相互作用。Wu Feng 等[24]研究发现,接枝 PLLA 的 SiO_2 纳米粒子在 PLLA 基体中分散均匀,其显著增强了 PLLA 基体的熔体强度,并且利用挤出吹膜法成功制备了 PLLA 纳米复合物薄膜。E. Manfredi 等[25]合成了带有咪唑基团的 PLLA (ImPLLA),然后制备了 PLLA/碳纳米管 (CNTs)/ImPLLA 共混物,发现 ImPLLA 和 CNTs 之间形成了超分子阳离子 –π 相互作用力,使 CNTs 很好地分散在 PLLA 基体中,明显改善了 PLLA 基体的性能。E. L. de Paula 等[26]通过无溶剂工艺对纤维素纳米晶体 (CNCs) 进行修饰,在其表面接枝 PLLA 合成了 PLLA-g-CNCs,进一步制备了 PLLA/PLLA-g-CNCs 纳米复合材料。研究表明,PLLA-g-CNCs 明显改善了 PLLA/PLLA-g-CNCs 纳米复合材料的结晶性和力学性能,这主要归于 CNCs 表面接枝的 PLLA 与 PLLA 基体之间的相互作用。J. M. Campos 等[27]制备了 PLLA/氧化石墨烯 (GO) 纳米复合物薄膜。将末端带有三键的不同 PLLA 分子通过点击化学的方法偶联至叠氮官化的 GO 上,进一步采用流延成膜制备了 PLLA/GO 薄膜。研究发现,通过控制 GO 表面接枝的 PLLA 链段长度可以调节 PLLA 基体与 GO 间的相互作用,它们之间强的相互作用不仅有利于形成强的基体 – 填料相界面和改善两相之间的应力传递,而且也增加了界面对纳米复合材料硬度的贡献。所以,纳米粒子官能化不仅促进了纳米粒子在 PLA 基体中的分散,而且也增强了 PLA 基体与纳米粒子之间的相互作用,是改善 PLA 结晶性能和力学性能的有效方法。

1.5 立构复合改性

立构复合是一种提高 PLA 性能的有效手段[28]。当组成相同,立体化学结构不同的 PLLA 与 PDLA 共混时,将形成不同于 PLLA 或 PDLA 且具有独特性能的立构复合物。尤其是 PLA 立构复合物的熔融温度可以达到 220 ~ 230 ℃,比 PLLA 或 PDLA 大约高出 50 ℃,并且其具有快速的结晶速率和热稳定性。相比 PLLA 或 PDLA,立构复合 PLA 的性能显著增强,如具有较好的耐热性、耐水解性和热稳定性。但是,工业上选用的高分子量 PLLA 和 PDLA 通过熔融加工技术制备立构复合化 PLA 仍然存在问题,主要是因为同质结晶和立构复合结晶同时发生,不可避免地影响了立构复合 PLA 的性能优势[29]。M. Jikei 等[30]制备了 PLLA-PCL 多嵌段共聚物与 PDLA 的共混物,发现其很容易实现立构复合化,而且其热变形稳定性和力学性能得到显著改善。Li Xiangli 等[31]通过固态酯交换法,采用市售的线型高分子量 PLLA 和 PDLA 制备了一种具有优异熔体稳定性和强结晶性的多立构嵌段 PLA,为开发可用于工程领域的可熔融加工立构复合化 PLA 提供了思路。Liu Huili 等[32]设计合成了一种新型的芳基酰肼型成核剂 *N*,*N*,*N*,*N*' – 水杨酸四 (1,2,4,5– 苯四甲酸) 酰肼,将其引入至高分子量 PLLA/PDLA 体系中。由于成核剂具有丰富的酰肼和羟基基团,其可以与 PLA 分子链形成大量氢键,增强了分子链间的相互作用,从而促进了 PLLA/PDLA 的结晶速率和结晶能力。Li Yi 等[33]制备了 PLA 立构复合物和聚碳酸亚丁酯的共混物。发现,

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

PLA 立构复合物作为球形颗粒均匀分布在聚碳酸亚丁酯基体中，并且球形颗粒的大小不随 PLLA 和 PDLA 含量的变化而明显改变。PLA 立构复合物类似固体填料一样掺入至聚碳酸亚丁酯基体中形成网络结构，显著改善了聚碳酸亚丁酯的流变行为和力学性能。

2 PLA 的应用

PLA 由于其良好的生物降解性、生物相容性以及无毒等优点，已经被用在许多领域。笔者从包装材料、组织工程支架材料、药物载体材料等领域对 PLA 的应用进行了总结。

2.1 包装材料

与聚（对苯二甲酸乙二酯）(PET) 和聚酰胺 (PA) 相比，PLA 具有较低的氧气阻隔性能，而且其自身耐热性也较差，这些性能上的不足可能会导致 PLA 用作包装材料时，在运输过程中发生变质或者存储容器发生变形等问题 [34]。为了克服 PLA 在包装领域应用中的缺点，许多研究者采用化学改性、纳米复合等方法对 PLA 的阻隔、抑菌、耐热性和力学性能进行了调控。W. Chinsirikul 等 [35] 将一定量的聚已二酸／对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 与环氧官能化的苯乙烯丙烯酸共聚物 (ESA) 混合后，将其与 PLA 在双螺杆挤出机中混合，发现由于有效的原位相容性和 PLA 与 PBAT 之间良好的界面粘合性，使 PLA 薄膜的延展性得到显著提高。与市场上现有的包装材料相比，PLA／PBAT／ESA 薄膜在力学性能和光学性能上具有明显的优势，其具有作为包装材料的潜力。L. Genovese 等 [34] 合成了具有 ABA 型结构的 PLA (A) 与聚（丙烯／新戊二醇琥珀酸酯）(B) 共聚物，通过调控 A／B 的比例设计出一类专用于食品包装的特性材料。与 PLLA 相比，该共聚物的热稳定性、韧性和对氧气、二氧化碳的阻隔性能得到了显著的提高，同时也促进了其降解。与传统的聚丙烯 (PP)、线型低密度聚乙烯 (PE-LD)、线型高密度聚乙烯 (PE-HD) 和 PCL 等包装材料相比，合成的 ABA 型共聚物表现出更好的渗透性能。E. Lizundia 等 [36] 在 PLA 基体中引入了 TiO_2，SiO_2，Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等球形的金属氧化物纳米粒子，发现纳米粒子的引入显著改善了 PLA 对水蒸气和氧气的阻隔性能，并且制备的纳米复合物薄膜具有良好的紫外屏蔽性能。Lu Wangwei 等 [37] 将丁香精油固定在介孔 SiO_2 纳米粒子中，通过流延成膜法将其引入到 PLA 基体中，发现制备的薄膜不仅力学性能得到改善，而且对丁香精油具有持续的释放特征和显著的抗菌活性，该材料有望用于活性食品包装。

2.2 组织工程支架材料

PLA 直接用于组织工程仍然存在一些不足。因为作为组织工程材料，除了具有生物降解性和生物相容性外，还对亲水性、孔结构、力学性能等也有一定的要求 [38]。Ju Jiajun 等 [39] 采用超临界二氧化碳发泡技术制备了具有三维网络结构的多孔 PLLA／PEG 支架。该支架不仅具有高的孔隙率、压缩强度和亲水性，而且适合细胞的生长、迁移和增殖。体内实验进一步表明，制备的多孔 PLLA／PEG 支架可用于骨组织工程。Liu Kun 等 [40] 将表面修饰的 MgO 晶须和埃洛石纳米管引入到 PLLA 基体中，利用 3D 打印技术制备了具有大小孔和蜂窝状结构的多孔复合支架。该支架展现出明显增强的力学性能、亲水性以及细胞亲和力和成骨活性。Lou Tao 等 [41] 通过热诱导相分离和盐浸技术制备了一种具有分级孔结构的 PLLA／β－磷酸三钙（β-TCP）纳米复合支架，该支架促进了 MG–63 成骨细胞的增殖、渗透和天然细胞外基质 (ECM) 的沉积，在骨组织工程应用中具有潜在的价值。Luo Weihua 等 [42] 通过乳酸和 CNCs 悬浮液的原位聚合及热诱导相分离，制备 PLA／CNCs 原位纳米复合支架。相比 PLA 支架，制备的 PLA／CNCs 原位纳米复合支架不仅具有高的压缩弹性模量，而且也改善了与血液的相容性和蛋白质的吸附能力。同时，CNCs 的加入促进了原位纳米复合多孔支架的体外降解，也有利于 Ca^{2+}，CO_3^{2-}，PO_4^{3-} 离子在模拟体液中的沉积。这种具有优异力学性能，生物相容性、生物矿化能力和生物活性的支架在骨组织工程中具有巨大的潜力。

2.3 药物载体材料

PLA 具有良好的生物相容性和生物降解性，基于 PLA 的药物载体，如纳米粒子、微泡、水凝胶、纤维等，均已经被报道。同时，基于 PLA 的药物载体已经被美国食品药品管理局 (FDA) 批准。所以，基于 PLA 的药物载体具有广阔的应用前景。D. D. Nguyen 等 [43] 制备了负载毛果芸香碱的中空 PLA 纳米粒子，其壁厚可以调控毛果芸香碱的释放，研究发现，该中空粒子作为药物载体可以用于治疗眼部慢性病症的长效药物的递送。CZ48 是喜树碱的前药，由于水溶性较差，限制了其在癌症治疗中的应用。Li Siyang 等 [44] 通过双乳化技术制备了负载 CZ48 的 PLA 微泡，其包封效率和载药量分别可以达到 85.73% 和 26.07%。药代动力学实验发现，负载 CZ48 的 PLA 微泡中的 CZ48 的半衰期明显长于游离的 CZ48。表明，该 PLA 微泡可以实现对水溶性差药物的持续可控释放。Sun Qiangyu 等 [45] 合成了具有不同 PDLLA 长度的壳聚糖接枝 PDLLA 共聚物，该共聚物通过调控 PDLLA 的长度可以实现其生物降解性的可控，而且还可以实现对姜黄素的突然释放或持续释放。这为药物载体生物降解的可控性和释放形式的选择性提供了可能。Li Fengqin 等 [46] 利用超声喷涂技术制备了 PDLLA 和聚（L–丙交酯－共聚－ε－己内酯）(PLCL) 共混膜，研究了其对西罗莫司的体外释放动力学行为。结果发现，释放过程为双相释放模式：最初的快速释放（I 期）和稳定释放（II 期），而且可以通过改变 PDLLA 与 PLCL 的比例调控药物的释放速率。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3 结语

随着石化基高分子材料产生的环境问题日益严重,其替代产品 PLA 必将得到快速的发展。因此,PLA 基材料的改性研究一定是高分子材料领域的研究热点。随着对 PLA 的深入研究,结合化学、高分子和材料学的相关知识,从分子结构设计出发,研究 PLA 的结构——成型工艺——性能之间的关系,从根本上改善 PLA 基材料性能上的不足,必将开发出价格低廉、性能优异的 PLA 基材料,以满足其在不同领域的应用。

参考文献

[1] Raza S, et al. Journal of the Taiwan Institue of Chemical Engineers, 2020, 115:293–303.

[2] Wang Zhongkai, et al. Progress in Polymers Science, 2020, 101.doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.101197.

[3] Wu Feng, et al. Progress in Polymer Science, 2021, 117.doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101395.

[4] Zhang Xin, et al. ACS Macro Letters, 2021, 10:154–160.

[5] Liu Shan, et al. Composites Part B:Engineering, 2020, 199.doi:10.1016/j.compositesb.2020.108238.

[6] Benvenuta-Tapia J J, et al. Reactive and Functional Polymers, 2020, 153.doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104628.

[7] Varsavas S D, et al. Composites Communications, 2018, 8:24–30.

[8] Liu Huili, et al. Polymer, 2017, 108:38–49.

[9] Zembouai I, et al. Polymer Testing, 2013, 32:842–851.

[10] Bai Hongwei, et al. ACS Applied Materials Interfaces, 2012, 4:897–905.

[11] Li Ruoyun, et al. European polymer Journal, 2018, 100:178–186.

[12] Yang Xin, et al. Polymer, 2019, 177:139–148.

[13] Huang Shaoyong, et al. Materials Letters, 2014, 133:87–90.

[14] Zhou Cheng, et al. European Polymer Journal, 2018, 99:477–484.

[15] Zhang Bufeng, et al. European Polymer Journal, 2019, 111:28–37.

[16] Martello M T, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2:2 519–2 526.

[17] Zeng Xiaoqing, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53:3 550–3 558.

[18] Yang Dandan, et al. Macromolecules, 2021, 54:291–301.

[19] Wang Liangyan, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51:10 731–10 741.

[20] Chang Yue, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57:242–249.

[21] Mannion A M, et al. Macromolecules, 2016, 49:4 587–4 598.

[22] Liu Yalong, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59:4 524–4 532.

[23] Zhang Kai, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5:9 359–9 369.

[24] Wu Feng, et al. Polymer, 2014, 55:5 760–5 772.

[25] Manfredi E, et al. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:16 190–16 196.

[26] de Paula E L, et al. European Polymer Journal, 2016, 84:173–178.

[27] Campos J M, et al. Composites Science and Technology, 2020, 199.doi:10.1016/j.compscitech.2020.108350.

[28] Tan Benghong, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4:5 370–5 391.

[29] Pan Pengju, et al. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119:6 462–6 470.

[30] Jikei M, et al. Polymer, 2017, 123:73–80.

[31] Li Xiangli, et al. Polymer, 2020, 205.doi:10.1016/j.polymer.2020.122850.

[32] Liu Huili, et al. Polymer, 2020, 210.doi:10.1016/j.polymer.2020.122873.

[33] Li Yi, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137:1 169–1 178.

[34] Genovese L, et al. European Polymer Journal, 2017, 95:289–303.

[35] Chinsirikul W, et al. Packaging Technology and Science, 2015, 28(8):741–759.

[36] Lizundia E, et al. European Polymer Journal, 2017, 91:10–20.

[37] Lu Wangwei, et al. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11:1 152–1 161.

[38] Abdal-hay A, et al. Materials Science and Engineering:C, 2016, 60:143–150.

[39] Ju Jiajun, et al. Polymer, 2019, 180.doi:10.1016/j.polymer.2019.121707.

[40] Liu Kun, et al. Composites Part B:Engineering, 2020, 192.doi:10.1016/j.compositesb.2020.108001.

[41] Lou Tao, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 69:464–470.

[42] Luo Weihua, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134:469–479.

[43] Nguyen D D, et al. Acta Biomaterialia, 2020, 111:302–315.

[44] Li Siyang, et al. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2019, 178:269–275.

[45] Sun Qiangyu, et al. Polymer Degradation and Stability, 2021, 186.doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109458.

[46] Li Fengqin, et al. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Eengineering Aspects, 2020, 590.doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124518.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net