

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.025

壳聚糖/聚乳酸复合材料的构建及其应用研究进展

郭世锐, 徐馨怡, 景占鑫, 曲炳良

(广东海洋大学化学与环境学院, 广东湛江 524088)

摘要: 结合壳聚糖(CS)和聚乳酸(PLA)性能优势构筑可完全生物降解的CS/PLA复合材料,是未来的生物质基高分子材料发展的方向。系统阐述了CS/PLA复合材料在相容性优化、成型工艺及应用领域的最新研究进展,首先从物理共混、化学改性及纳米复合三个方面介绍了提升CS与PLA相容性的策略;接着详述了静电纺丝、3D打印及层层自组装等先进成型技术在CS/PLA复合材料中的应用;最后回顾了CS/PLA复合材料在生物医学、环保、农业与食品包装中的应用成果。分析表明,界面相容性提升与功能化改性是CS/PLA复合材料发展的关键方向,同时应加强多功能复合体系与先进制造工艺的结合,以拓展其应用前景。

关键词: 生物降解;壳聚糖;聚乳酸;复合材料;应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0174-07

Research Progress on the Construction and Application of Chitosan/Poly(lactic acid) Composites

Guo Shirui, Xu Xinyi, Jing Zhanxin, Qu Bingliang

(College of Chemistry & Environment, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract : The construction of fully biodegradable chitosan (CS)/polylactic acid (PLA) composites by combining the performance advantages of CS and PLA represented a promising direction for biomass-based polymer materials. This review systematically summarized recent research progress in CS/PLA composites, focusing on compatibility enhancement, processing techniques, and application fields. First, strategies for improving CS/PLA compatibility were discussed from three perspectives as follows: physical blending, chemical modification, and nanocomposite approaches. Subsequently, advanced processing technologies such as electrospinning, 3D printing, and layer-by-layer self-assembly were elaborated in the context of CS/PLA composite fabrication. Finally, the applications of CS/PLA composites in biomedical engineering, environmental protection, agriculture, and food packaging were comprehensively reviewed. Analysis indicates that optimizing interfacial compatibility and functional modification remain critical trend for advancing CS/PLA composites, while integrating multifunctional composite systems with cutting-edge manufacturing processes will further expand their application potential.

Keywords : biodegradation ; chitosan ; poly(lactic acid) ; composite ; application

21世纪以来,石化基高分子材料凭借其优异的力学性能、耐腐蚀性和易加工成型等优势,在包装、纺织、建材等领域得到了广泛应用^[1-2]。然而,石化基高分子材料中稳定的碳-碳键导致其自然降解周期长达数百年^[3-4],且在使用过程中可能形成微塑料并释放塑化剂等生态毒性物质^[5],这些物质通过生物富集作用沿食物链传递,危害生态环境与人类健康^[6]。为解决和应对这一环境问题,开发可替代石化基高分子材料的新材料已成为推动社会可持续发展的有效手

段^[7-9]。近年来,生物基高分子材料由于可再生性和环境友好性得到了快速发展。根据原料来源和制备方法的不同,生物基高分子材料分为天然高分子材料和合成生物高分子材料^[10]。天然高分子材料是存在于动植物体内,通过分离提纯工艺得到的一类生物高分子材料。壳聚糖(Chitosan, CS)是一种典型的天然高分子材料,其可以通过虾蟹壳中分离的甲壳素脱乙酰化制备^[11-13]。CS不仅具有优异的生物相容性和可降解性,而且其降解产物为可参与生态循环的CO₂和H₂O

基金项目: 广东省自然科学基金面上项目(2023A1515011631),广东海洋大学学生创新团队项目(CXTD2023018),湛江市科技计划项目(2021A05049)

通信作者: 曲炳良,副教授,主要从事环境友好型生物质材料的开发与应用

收稿日期: 2025-04-21

引用格式: 郭世锐,徐馨怡,景占鑫,等.壳聚糖/聚乳酸复合材料的构建及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(7):174-180.

Guo Shirui, Xu Xinyi, Jing Zhanxin, et al. Research Progress on the Construction and Application of Chitosan/Poly(lactic acid) Composites [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 174-180.

及含氮有机物,避免了环境问题的产生。然而,CS较差的力学性能和溶解性限制了其广泛应用。聚乳酸[poly (lactic acid), PLA]是以玉米、甘蔗等可再生生物质为原料,通过发酵-聚合工艺制备的一类合成生物高分子材料,其具有高的力学强度和生物降解特性。PLA因其光学活性的不同可以分为左旋 PLA[poly (L-lactic acid), PLLA]、右旋 PLA[poly (D-lactic acid), PDLA]和内消旋 PLA[poly (D, L-lactic acid), PDLLA],但是 PLA 材料显著的脆性、缓慢的降解速率和无抗菌性能限制了其在食品包装、医用材料等领域的应用^[14]。目前,一些研究者尝试制备 CS/PLA 复合材料,提升其整体性能^[15-16]。然而,CS 和 PLA 显著的物理化学性质差异导致 CS/PLA 复合材料的制备面临诸多问题:(1)亲水性的 CS 与疏水性的 PLA 相容性差,易产生相分离^[17];(2)加工过程中 CS 的溶解性差导致在 PLA 中分散不均,显著降低复合材料的力学强度^[18];(3)熔融加工过程中 CS 热稳定性不足易导致复合材料性能弱化^[19]。基于 CS/PLA 复合材料制备面临的这些问题,笔者从提升 CS 与 PLA 的相容性、CS/PLA 复合材料加工成型新技术、CS/PLA 复合材料的应用三个方面综述了近年来国内外 CS/PLA 复合材料的研究现状。

1 提升 CS 与 PLA 的相容性

CS 和 PLA 之间的相容性是影响 CS/PLA 复合材料加工成型工艺和复合材料最终性能的关键问题,主要是由 CS 自身的溶解性差和热稳定性不足等性质造成。笔者从物理法、化学法和纳米复合技术三个方面总结了增强 CS 与 PLA 相容性的方法。

1.1 物理法

物理法是实现不同高分子材料相容常用的一种方法。物理法中实现不同高分子材料的相容,通常通过熔融或溶剂介导的物态转变,将功能或性能互补的高分子组分进行融合,从而实现其性能的提升^[20]。溶液共混法是物理法中最普遍和便捷的一种方法,可有效避免熔融共混过程中因高温引发的降解与链间的副反应。PLA 在常见的有机溶剂如氯仿、二氯甲烷、二甲基亚砷等溶剂中均具有很好的溶解性^[21],但是 CS 在有机溶剂中的溶解性较差。因此,通过溶剂共混法制备 CS/PLA 复合材料时,首先要对 CS 进行修饰,改善其在有机溶剂中的溶解性^[22]。李明春等^[23]通过 CS 降解产物的酰基化反应合成了 O-酰基壳寡糖(OCS)[包括 O-辛酰基壳寡糖(O-OCS)、O-月桂酰基壳寡糖(L-OCS)和 O-棕榈酰基壳寡糖(P-OCS)],其与 PLLA 溶解在氯仿中通过流延法制备了 OCS/PLLA 共混膜。O-酰化反应增强了壳寡糖的脂溶性,而且壳寡糖的氨基与 PLA 的羰基在氯仿中容易形成较强氢键,促进了其与 PLLA 的相容性。Wan 等^[24]先将 CS 和 PDLLA 的溶液均匀混合后浇筑成凝胶膜,然后将所得膜浸泡在乙酸/丙酮混合溶液中进行萃取,随后干燥制得 PLA/CS 共混膜。发现通过调控 PDLLA 溶液量可使膜呈现互锁结构,促进 CS 和 PDLLA 之间的相容性。钟翠红等^[25]对 CS 进行羟乙基化改性后,将其引入 CS 和 PDLLA 的 DMSO 混合溶液中,制备了

羟乙基 CS/PDLLA (HECS/PDLLA) 复合膜。相对 CS/PDLLA 复合膜,HECS/PDLLA 复合膜的相容性得到改善。Peesan 等^[26]分别用氯仿、二氯甲烷或四氢呋喃为溶剂制备了己酰基 CS/PDLLA 共混膜。发现己酰基 CS 和 PDLLA 在氯仿和二氯甲烷的混合溶液中可以浇铸成膜。通过观察共混膜微观形态发现,己酰基 CS 在 PDLLA 基体中分散均匀,表明合适的溶剂体系有助于提高己酰基 CS 与 PDLLA 间的相容性。

相对于溶剂共混法,熔融共混法具有无溶剂残留、工艺简洁和经济高效等优势,而且可以通过调控共混比例实现最终材料性能的有效调控^[27-28]。所以,熔融共混法在复合材料的制备中占据了重要位置。Kamaludin 等^[29]将单宁酸处理的 CS (CS-TA) 与 PLA 熔融共混制备了 CS-TA/PLA,发现 TA 处理的 CS 与 PLA 间的相互作用显著增强。Darie-Niță 等^[30]首先将玫瑰果油和维生素 E 封装到 CS 中制备了改性的 CS (CS-M),然后将其引入到 PLA 中,并以聚乙二醇(PEG)作为增塑剂通过熔融共混法制备了 PLA/CS-M 复合材料。发现,相对 CS/PLA,CS-M 与 PLA 的相互作用力增强且引入的 PEG 促进了 CS-M 与 PLA 的相容性。Grande 等^[31]采用熔融共混法制备了 PLA/聚乙烯醇(PVA)/CS 三元复合材料,通过引入甘油促进了各组分之间的相容性,而且 PVA 也促进了 CS 的分散,使其与 PLA 具有很好的相容性。Cui 等^[32]首先通过 CS 与 4-甲酰基苯基硼酸反应合成了功能化 CS,然后通过熔融共混制备了 PLA/B-CS 复合材料。发现 B-CS 与 PLA 具有良好的相容性,使 B-CS 在 PLA 基体中分散均匀。Chen 等^[33]通过熔融共混制备了 CS/聚磷酸铵(APP)/PLA 复合材料,发现 APP 的引入改善了 CS 与 PLA 的相容性。

1.2 化学法

化学法是通过特定的化学反应使不同高分子材料两相间发生化学反应生成共价键,从而提高两相间的黏合力,促进高分子材料间的相容^[34]。Liu 等^[35]通过 CS 与邻苯二甲酸酐的反应合成了邻苯二甲酸酐酰化 CS (PHCS),进一步引发丙交酯开环聚合合成了 CS/PLA 接枝物。发现反应后的 CS 破坏了其固有的晶体结构,提升了接枝共聚物中 CS 和 PLA 亲和力,促进了 CS 与 PLA 的相容性。Osman 等^[36]通过 1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(EDC)/N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)介导的酰胺化接枝共聚反应将 PDLA 成功接枝到 CS 上,合成了 CS-g-PDLA,进一步制备了 PLA/CS-g-PDLA 复合支架。发现相对 CS/PDLA 复合支架,PLA/CS-g-PDLA 复合支架因改善了 PLA 基质与 CS-g-PDLA 共聚物之间的界面黏附,展现出更高的细胞黏附和增殖能力。Debnath 等^[37]通过表面水解诱导法将 CS 接枝到 PLA 膜上,并通过熔融热压法将 CS-g-PLA 与 PLA 基体共混制成了 CS-g-PLA/PLA 复合材料。发现 CS-g-PLA 的引入增强了 CS 与 PLA 的界面作用力,促进了两相的相容性。刘胜利^[38]等通过 CS 的羟乙基化反应制备了水溶性的 O-羟乙基 CS,然后用其对 D,L-丙交酯进行开环聚合反应合成了水溶性的 O-羟乙基 CS 接枝 PLA

共聚物。研究发现,改性后的O-羟乙基CS降低了CS原本的结晶性能和氢键间的相互作用,使两相界面处更易发生链段渗透与缠绕,与PDLA的相容性得到了改善。

1.3 纳米复合技术

CS具有微球、晶须、纳米粒等多种形式,将CS以微粒形式分散在PLA基体中不仅有助于增强CS相与PLA相间的相互作用,也是一种制备CS/PLA复合材料的有效方法^[39-41]。李颖等^[42]首先通过共沉淀法制备了CS-羟基磷灰石(CS-HA)复合微球,然后进一步通过熔融共混法将其与PLA复合制得PLA/CS-HA复合材料。发现当CS-HA复合微球添加质量分数为5%时,CS-HA复合微球均匀地分散在PLA基体中且CS-HA微球与PLA间具有良好的相容性,没有发生相分离。Patel等^[43]以柠檬酸三乙酯(TEC)为分散剂,通过液体辅助挤出工艺制备了PLA和甲壳素纳米晶体(ChNC)纳米复合材料,发现TEC促进了ChNC在PLA基体中的分散,且ChNC的引入提高了PLA熔体的黏度和强度。Wu等^[44]在PLA与聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)共混过程中添加了4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和CS纳米颗粒(ChNPs)作为相容剂制备了复合材料,发现相容剂的引入减小了分散相的尺寸,促进了界面相容性。Daramola等^[45]对蟹壳进行脱蛋白、脱矿质、脱乙酰化处理后制备了ChNPs,进一步将其与PLA混合通过压缩成型技术制备了CS/PLA复合材料。发现ChNPs在PLA基体中呈现均匀的微观结构且两相之间具有良好的界面黏附力,没有发生相分离。

2 CS/PLA复合材料的成型新技术

随着CS/PLA复合材料应用领域的不断扩展,传统的加工成型技术已经不能满足其某些特殊领域的应用需求,如组织工程支架。近些年一些新型的高分子材料加工成型技术也被用于CS/PLA复合材料的加工成型。本部分从静电纺丝、3D打印、层层自组装(LBL)三个方面对CS/PLA复合材料最新的加工成型技术进行了综述。

2.1 静电纺丝技术

静电纺丝是一种低成本、高适用性、可制备亚微米级纤维的技术^[46],已经被广泛应用于组织工程^[39]、传感器^[47]及食品包装^[48]等领域。该技术的优势在于制备的纤维不仅尺寸可控、工艺温和,而且制备过程中便于实现活性物质的负载,从而赋予最终材料特殊的生物性能^[49]。Butsyk等^[50]通过静电纺丝技术制备了一种负载纳米铜(CuNPs)的PLA/CS复合纳米纤维,CuNPs赋予了复合纳米纤维良好的抗菌性。Yin等^[51]通过调控混合溶剂和溶质的重量比,采用静电纺丝技术制备了多孔PLA/CS/芦荟素纳米纤维膜。该复合纤维膜不仅具有良好的拉伸性能和疏水性,而且具有高孔隙率、高溶胀率以及良好的阻隔性能。Liu等^[52]通过静电纺丝技术制备了PLA/碳纳米管(CNT)/CS复合纤维,发现复合纤维的力学性能、溶解度和溶胀率随CS含量增加先增大后减小,而且对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、灰芽孢杆菌和根霉菌都表现出较强的抗菌活性。Zhu等^[53]采用静电纺丝技术制备了胶原

蛋白/CS/PLA复合支架。与单独的PLA相比,该复合支架的生物相容性显著提升。Syed等^[54]以二氯甲烷和三氟乙酸作为溶剂,通过静电纺丝技术制备了CS/PLA/纳米纤维素晶体(NCC)纳米纤维。通过控制溶剂比例,可以调控混合溶液的沉降速率和黏度,以及最终纳米纤维的粒径。

2.2 3D打印技术

3D打印技术具有结构可定制且精度高等优势,在航空航天、生物支架、食品、玩具领域展现出独特的优势^[55]。3D打印技术的应用为CS/PLA复合材料特殊结构件的成型提供了一种有效方法,尤其扩展了其作为组织工程支架材料的应用。Blanzeanu等^[56]首先通过挤出成型工艺制备了CS与PLA的复合细丝,进一步在其熔融状态下利用3D打印技术构建了具有高比表面积的复杂三维结构,该结构具有优异的生物相容性。Guo等^[57]结合3D打印技术和冷冻干燥法制备了一种双尺度多孔的PLA-珍珠/CS(PLA-P/CS)支架。发现,3D打印的支架微孔结构内通过冷冻干燥形成了孔径为680~800 μm规则且均匀分布的大孔,并且双尺度多孔支架的压缩强度和杨氏模量分别可以达到18 MPa和280 MPa。制备的多孔支架中形成的CS微孔泡沫具有高比表面积和丰富的官能团,提高了支架内的生物矿化程度,为离子交换和矿物成核生长提供了更多场所。Mansingh等^[58]通过3D打印技术制备了CS/PLA复合材料和甲壳素/PLA复合材料。与纯PLA材料相比,CS和甲壳素的引入增韧了PLA,尽管制备的复合材料力学强度降低,但延展性增强。

2.3 LBL技术

LBL技术是一种构建多层涂层的方法,每层涂层的厚度均为纳米级,其通过连续吸附带相反电荷的材料溶液制备^[59]。多层结构中通过带相反电荷的聚合物分子间形成的聚电解质络合物实现层与层之间的可逆静电连接^[60]。Valle等^[61]首先基于PLA与星形PCL-COOH共混体系构建了功能性复合膜,进一步利用水基组装技术在功能性复合膜上逐层沉积了CS与DNA生物基聚电解质。与原始功能性复合膜相比,该涂层的形成降低了复合膜的透氧性,并且复合膜具备良好的生物相容性和可生物降解性。Carrillo-Lomeli等^[62]通过LBL技术在PLA膜表面形成了CS/仙人掌多糖/藻酸盐/小叶镰刀菌提取物复合涂层,其在抑制真菌活性方面表现出良好的抑菌效果并且改善了涂层的亲水性。Yovcheva等^[63]采用浸渍逐层自组装技术,在带电晕的PLA基材上沉积CS和酪蛋白制备了多层复合膜。发现带负电荷的基材更利于形成高粗糙度、黏合性能优良的多层结构。Li等^[64]通过逐层组装技术将氧化石墨(GO)与CS或支链聚乙烯亚胺组合而成的多层涂层对PLA薄膜的表面进行了改性,发现复合膜具有良好的氧阻隔性、透明度和抗静电性能。宁华宇等^[65]采用静电自组装技术制备了PLA/海藻酸钠/CS多层复合材料,发现基体材料致密,而组装层具有多孔疏松结构,且复合材料的亲水性明显提升。

3 CS/PLA 复合材料的应用

CS和PLA具有良好的生物降解性和生物相容性,因此基于CS和PLA的复合材料也展示出优良生物降解性和生物相容性。而且CS/PLA复合材料制备过程中易于负载活性物质,从而赋予了CS/PLA复合材料一定的功能化特性,如抗菌性。近年来CS/PLA复合材料在众多领域已经得到了应用,笔者从生物医学、环境保护、农业和食品活性包装四个方面进行综述和总结。

3.1 生物医学领域

CS/PLA复合材料在生物医学领域已经被广泛应用^[66-67],尤其是良好的生物相容性和可降解性使CS/PLA复合材料作为医用敷料能促进伤口愈合、减少感染^[67];其用作药物载体能够实现药物控制释放,提高药物的利用率和疗效^[68]。CS/PLA复合材料作为组织支架也能为细胞提供良好的生长环境,促进组织再生^[69]。Liu等^[70]制备了具有高孔隙率的CS/PLA/黄芪甲苷IV(AS)纳米纤维敷料,不仅可以有效促进伤口物质交换及维持湿润平衡,而且可以阻隔病原体侵入、避免环境残留及二次损伤风险。Boonkong等^[71]制备了含有多西环素与谷氨酸钠的CS/PLLA/聚己内酯(PCL)共混膜,该共混膜具有优异的拉伸和黏合强度、良好的溶胀性和水蒸气透过率以及抑制溶血和细菌感染的性能。Di等^[72]制备了包埋有替莫唑胺(TMZ)的CS/富含羧基的PLA两亲性纳米颗粒,该纳米颗粒作为制剂在生理条件及培养基中具有显著的载药稳定性,并且颗粒中TMZ释放过程对pH具有依赖性。所以,CS/富含羧基的PLA两亲性纳米颗粒是一种具有潜在应用价值的药物载体,能有效提升药物包封效率并实现控释输送。同时,Di等^[73]也以甲烷磺酸为催化剂,通过缩聚反应合成了羧基改性PLA(SPLA),进一步通过EDC的偶联反应将其与CS主链连接制备了CS接枝羧基改性PLA纳米复合物(CS-SPLA)。该纳米复合物中由于SPLA侧链的引入显著提高了药物的包封效率,对阿霉素和5-氟尿嘧啶的包封效率可以提高10%。进一步,体外实验也发现,该纳米复合物在模拟胃液和磷酸盐缓冲液中呈持续、受控释放且pH依赖性明显,表明药物的稳定性得到了显著的提高。Sampath等^[74]制备了具有多孔结构的羟基磷灰石-氧化石墨烯-CS-CNT-PLA(HA-GO-CS-CNT-PLA)复合材料。该复合材料具有较高的硬度(90.5±1.33 MPa)和拉伸强度(25.62 MPa),并且具有良好的细胞生长活力。所以,制备的HA-GO-CS-CNT-PLA复合材料有望用于骨组织工程生物材料。

3.2 环境保护领域

随着工业化进程的不断推进,工业扩展产生的环境问题引起关注。联合国环境规划署统计,全球每年有大量的工业废水未经充分处理直接排入自然水体,其中约30%的污染物通过渗透作用进入地下水系统,形成了持久性污染源^[75]。CS/PLA复合材料因具有良好的生物降解性、无毒等特点,在废水处理领域也具有一定的应用。Najafi等^[76]制备了磁性的CS/PLA复合材料,对废水中的亚甲基橙离子具有良好的吸

附能力,最大吸附量可以达到769.23 mg/g。而且该材料还兼具可回收循环使用、环境友好性等优势。Lin等^[77]将CS和PLA沉积到二氧化硅表面制备了一种具有高度耐受性的生物微胶囊。该微胶囊对水体中C₆H₅CH₃吸附率可达83%,表明其可应用于地下水中C₆H₅CH₃的去除。Zhou等^[78]构筑了一种PLA@GO/CS海绵过滤器,其不仅具有良好的力学强度,而且能有效去除有色水中的结晶紫(CV)。Thomas等^[79]通过静电纺丝法制备了PLA/纳米CS复合纤维(PLA/NCS)。发现NCS提升了PLA纤维膜的吸附能力,减小了纤维直径及次级多孔结构的孔径,同时也提高了纤维膜的拉伸强度。进一步证实,该复合纤维膜可用于去除水中的重金属,其对Cd²⁺的去除率约为70%。李杨松等^[80]首先通过静电纺丝技术制备了多孔的PLA纤维膜,然后使用刮涂法在其表面形成了致密的CS阻隔层,从而构筑了CS/PLA复合膜。该复合膜的结构有利于水分子快速流通,从而提高了膜的渗透通量,对酸性染料、牛血清蛋白和卵清蛋白的吸附率分别达到96%,86%和84%。此外,CS/PLA复合膜对Cu²⁺、Pb²⁺和Cd²⁺三种金属离子也有强吸附能力,50 min内吸附量接近平衡且分别可以达到165.00,248.54和307.83 mg/g。

3.3 农业领域

传统的石化基高分子材料由于较差的生物降解性,作为一次性材料使用后产生大量的废弃物,形成的微塑料产生了土壤环境问题^[81-82]。CS/PLA复合膜材料良好的生物降解性使其成为石化基高分子材料农用膜的良好替代产品。Sanchez等^[83]制备了负载马黛茶残留物的疏水/亲水复合结构的CS/PLA双层覆盖膜,发现其渗透率为6.9×10⁻⁶ g·m/(m²·d·Pa),在紫外至可见光短波段(波长小于400 nm)内透光率低于75%,有望作为覆盖材料应用于农业领域。Yuan等^[84]通过化学交联法制备了明胶-PLA-CS复合水凝胶,进一步采用溶液浸泡法将尿素作为氮源负载到复合水凝胶上。实验表明,水凝胶的尿素负载量可通过调节尿素水溶液的浓度进行精准调控且该水凝胶对尿素具有良好的缓释特性。相对纯尿素,负载尿素的明胶-PLA-CS复合水凝胶的扩散时间延长了1350倍。这些结果表明,该水凝胶材料有望用于农业领域。

3.4 食品活性包装领域

3.4.1 肉类包装

肉类食品因其口感、营养和安全性优势,成为主要的动物蛋白来源^[85]。然而,富营养基质特性使其易腐败变质,储运过程中需要通过活性包装膜实现品质调控和腐败抑制^[86-87]。Zhang等^[88]首先合成PLA与衣康酸丁酯(PBI)的不饱和共聚物(PLBI),然后以其为基板通过逐层交替沉积GO与CS制备了PLBI/CS/(GO-CS)_x复合膜。该复合膜展现出极低的氧气阻隔性能和优异的抗菌性能,在4℃条件下储存20天内依然能够有效维持猪肉的色泽和肉质的完整,性能明显优于市场上销售的聚酰胺、聚乙烯膜。Tagrida等^[89]通过静电纺丝技术在PLA膜上附着了含有槟榔叶乙醇提取物的明胶/

CS纳米纤维复合膜,从而制备了PLA/明胶/CS复合膜。发现此复合膜不仅具有良好的力学性能和水蒸气阻隔性能,而且具有较高的抗氧化和抗菌性,用作罗非鱼切片的保鲜,在12天贮藏期间能有效防止被氧化与微生物滋生所导致的肉类腐败,展现出良好的保鲜效果。Fathima等^[90]通过聚乙二醇的交联作用和聚乙烯醇的增塑作用制备了PLA/NCS复合膜。发现该复合膜迁移率符合食品接触应用限值,且复合膜对单核细胞增生李斯特氏菌和大肠杆菌均具有抗菌性。PLA/NCS复合膜用作虾的保鲜能够改善总挥发性碱氮含量、虾游离脂肪酸值及需氧菌数等品质指标,延长虾的保质期。Sobhan等^[91]开发了一种负载纳米纤维素的CS/PLA复合膜,可实时监测肉类腐败情况。该复合膜在pH 2-10范围内随pH变化呈现不同颜色,反映肉类新鲜度。所以该复合膜可作为高蛋白食品腐败的实时监测指标,为消费者提供食品质量和安全信息。Fiore等^[92]制备了添加迷迭香提取物(REO)的CS/PLA复合膜。发现REO质量占比为2%时CS/PLA复合膜自由基清除活性最大,并且该复合膜显著降低了保质期内从生鸡胸肉中提取的挥发性有机化合物中丙二醛、庚醛、丁酸和乙醇的浓度,证实具有良好抗氧化能力的CS/PLA复合膜在食品包装中具有潜在的应用价值。

3.4.2 果蔬包装

果蔬采后品质下降主要原因是细胞膜破损。果蔬成熟衰老时,细胞膜的通透性和状态受脂质成分动态变化影响^[93]。外部环境因素会导致呼吸代谢异常,使活性氧累积和自由水流失。同时,pH值失衡会激活相关酶,导致膜脂发生降解,最终使膜结构遭到破坏。表现为渗透失调、褐变加剧和组织软化等现象^[94]。Zhou等^[95]制备了一种咖啡酸接枝改性CS/PLA(CA-g-CS/PLA)活性膜,发现其可以用于双孢蘑菇的包装保鲜。CA-g-CS/PLA活性膜由于其较低的渗透性、较高的流动性和较强的维持游离水的能力,在15天的贮藏期内使双孢蘑菇细胞结构更加完整,展现出良好的保鲜效果。Xu等^[96]通过静电纺丝技术制备了一种具有控制质量和颜色监测双重功能的新型花青素/PLA/羟丙基三甲基氯化铵CS多功能纳米纤维膜,其不仅具有光滑多孔的纤维微观结构,而且具有耐久、抗氧化、抗菌及pH响应等特性。该纳米纤维膜用作蓝莓的保鲜中,发现在8天贮藏期间能够有效抑制微生物增殖与品质劣变,维持蓝莓外观完整性与硬度,显著延长了蓝莓采后的新鲜度。Gunny等^[97]以可降解的CS和PLA为基底,通过添加天然的互生叶白千层精油制备了一种环保的保鲜膜材料。该膜材料不仅具有良好的力学性能和优异的阻隔性,而且展现出优异的抗氧化能力和抗菌活性。该膜材料用作芒果保鲜能够有效抑制芒果常见的炭疽菌等病原菌的繁殖,保持芒果的新鲜度。Yang等^[98]以尿素和柠檬酸钠为前驱体,经高温处理将量子点原位沉积于g-C₃N₄纳米片制得非金属的0D/2D同质结g-C₃N₄(HCN)光催化剂,并将其掺入普鲁兰多糖(Pul)/CS溶液中,以PLA膜为基体通过静电纺丝技术制备了PLA@Pul/CS/HCN复合膜。该膜的双

层设计不仅保留了PLA膜的物理特性,而且HCN的物理化学稳定性也提升了复合膜的力学强度、疏水性和热稳定性。复合膜在可见光下对大肠杆菌和抗药性金黄色葡萄球菌具有显著的抗菌效果,其用作草莓新的保鲜膜能够有效改善草莓的颜色、重量、可溶性固形物含量、pH值、硬度和外观等关键指标。Fu等^[99]通过直接煅烧制备了新型抗菌剂CuO@ZIF-8纳米粒子,并将其掺入到PLA/PVA-羟丙基三甲基氯化铵CS双层薄膜中。该复合膜因负载了分布均匀的CuO@ZIF-8纳米粒子,展现出优异的杀菌效率和力学性能,而且该复合膜的水蒸气渗透性降低,其阻隔性能得到提升。在樱桃番茄的保鲜中,该复合膜能显著抑制微生物生长,延长保质期。

4 结语

基于生物可降解和可再生的壳聚糖(CS)和聚乳酸(PLA)构筑CS/PLA复合材料,不仅能缓解对石化资源的依赖,还可以从根本上解决传统石化基高分子材料所产生的“白色污染”问题,具有广阔的应用前景、极大的社会价值与经济价值。采用先进的高分子材料改性技术和加工成型技术,从CS/PLA复合材料的结构设计、加工成型工艺出发,探寻高性能CS/PLA复合材料构筑和加工成型新方法,扩展其应用领域,是未来CS/PLA复合材料发展的方向。例如,可进一步开发具备抗菌、控释或智能响应特性的功能化复合体系,用于组织工程、医疗器械或智能包装领域。与此同时,基于静电纺丝或3D打印的高精度制造工艺也有望实现复合材料的结构与功能优化。随着天然高分子材料与合成生物高分子材料的不断发展,开发新型的天然高分子/合成生物高分子的复合材料,研究其构筑机制和加工成型工艺,探寻其可能的应用领域,不仅是未来高分子材料领域发展的热点,也是寻找石化基高分子材料替代的有效途径。

参考文献

- [1] ABBAS-ABADI M S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 143(4):2 867-2 882.
- [2] DAI L L, et al. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 93. DOI:10.1016/j.peccs.2022.101021.
- [3] JI H B, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 254. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.127866.
- [4] JHA S, et al. *Polymers*, 2024, 16. DOI:10.3390/polym16162262.
- [5] ALI S S, et al. *Science of the Total Environment*, 2021, 771. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144719.
- [6] CIVANCIK-USLU D, et al. *Science of the Total Environment*, 2019, 685:621-630.
- [7] SPIERLING S, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 476-491.
- [8] BARBHUIYA S, et al. *Structures*, 2025, 75. DOI: 10.1016/j.istruc.2025.108726.
- [9] CYWAR R M, et al. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7(2):83-103.
- [10] ABELTI A L, et al. *International Journal of Food Properties*, 2022, 25(1):857-871.

- [11] SUN X Y, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 255. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.127698.
- [12] 张东京,等. *工程塑料应用*, 2023, 51 (1):34-39.
Zhang Dongjing, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51 (1):34-39.
- [13] DE A E S, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80(4):1 155-1 160.
- [14] ALIAS N F, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58(13):1 399-1 422.
- [15] BERA T, et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2024:1-15.
- [16] WANG T X, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 178. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107469.
- [17] ZHOU X M, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.05.042.
- [18] SINGH A A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153:1 165-1 175.
- [19] LI Z C, et al. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 46. DOI: 10.1016/j.fpsl.2024.101362.
- [20] JAVADI E, et al. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2017, 56(3):194-201.
- [21] FERREIRA P S, et al. *Environmental Chemistry Letters*, 2024, 22 (4):1 831-1 859.
- [22] WANG W Q, et al. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21. DOI:10.3390/ijms21020487.
- [23] 李明春,等. *材料研究学报*, 2011, 25(4):337-341.
Li Mingchun, et al. *Chinese Journal of Materials Research*, 2011, 25(4):337-341.
- [24] WAN Y, et al. *Biomacromolecules*, 2006, 7(4):1 362-1 372.
- [25] 钟翠红,等. *化学研究与应用*, 2010, 22(9):1 102-1 107.
Zhong Cuihong, et al. *Chemical Research and Application*, 2010, 22(9):1 102-1 107.
- [26] PEESAN M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105 (4):1 844-1 852.
- [27] PAN M E, et al. *Materials & Design*, 2021, 210. DOI:10.1016/j.matdes.2021.110088.
- [28] XIAO Y C, et al. *Rsc Advances*, 2022, 12(34):22 236-22 243.
- [29] KAMALUDIN N H I, et al. *Polymer Composites*, 2022, 43(1): 21-35.
- [30] DARIE-NIȚĂ R N, et al. *Polymers*, 2021, 13. DOI: 10.3390/polym13101610.
- [31] GRANDE R, et al. *Industrial Crops and Products*, 2015, 72: 159-165.
- [32] CUI X Y, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 202. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110037.
- [33] CHENC, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157:1 586-1 593.
- [34] PUROHIT P, et al. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 10. DOI:10.3389/fbioe.2022.1044927.
- [35] LIU L, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, 70(5): 301-305.
- [36] OSMAN M A, et al. *Polymers*, 2022, 14. DOI: 10.3390/polym14235079.
- [37] DEBNATH T, et al. *Journal of Polymer Engineering*, 2020, 40(4): 333-341.
- [38] 刘胜理,等. *生物骨科材料与临床研究*, 2013, 10(2):5-8.
LIU Shengli, et al. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*, 2013, 10(2):5-8.
- [39] Najafi P, et al. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235. DOI: 10.1007/s11270-024-07165-7.
- [40] YANAT M, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120789.
- [41] MA G. *Journal of Controlled Release*, 2014, 193:324-340.
- [42] 李颖,等. *塑料科技*, 2019, 47(7):63-69.
LI Ying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(7): 63-69.
- [43] PATEL M, et al. *Molecules*, 2021, 26. DOI: 10.3390/molecules26154557.
- [44] WU J Q, et al. *Membranes*, 2023, 13. DOI: 10.3390/membranes13070637.
- [45] DARAMOLA O O, et al. *Materials Today:Proceedings*, 2021, 38: 999-1 005.
- [46] BAYAT F, et al. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2024, 54 (6):699-750.
- [47] ZHAO Y S, et al. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2025, 13. DOI:10.3389/fbioe.2025.1533367.
- [48] WANG T, et al. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 41. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101234.
- [49] ZHAO H Q, et al. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10. DOI:10.3389/fbioe.2022.943695.
- [50] BUTSYK A, et al. *Polymers*, 2024, 16. DOI: 10.3390/polym16192733.
- [51] YIN J, et al. *Advanced Fiber Materials*, 2022, 4(4):832-844.
- [52] LIU Y W, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121:1 329-1 336.
- [53] ZHU C H, et al. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 2014, 24 (6):1 999-2 005.
- [54] SYED M H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141. DOI:10.1002/app.56291.
- [55] ROJAS-MARTÍNEZ L E, et al. *European Polymer Journal*, 2020, 141. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.110088.
- [56] BLANZEANU E, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8. DOI:10.1007/s42114-024-01131-x.
- [57] GUO W, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 303. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.140508.
- [58] MANSINGH B B, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(6):2 306-2 320.
- [59] GUO D X, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560:273-283.
- [60] MARUDOVA M, et al. *International Journal of Polymeric Materi-*

- als and Polymeric Biomaterials, 2019, 68(1/2/3):90–98.
- [61] VALLE L, et al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2024, 236. DOI:10.1016/j.colsurfb.2024.113806.
- [62] CARRILLO-LOMELÍ D A, et al. *Scientia Horticulturae*, 2024, 332. DOI:10.1016/j.scienta.2024.113224.
- [63] YOVCHEVA T, et al. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(3):766–771.
- [64] LI K, et al. *Applied Surface Science*, 2020, 522. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146471.
- [65] 宁华宇,等. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(10):14–16.
NING Huayu, et al. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 31(10):14–16.
- [66] BHARATHI R, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.127492.
- [67] CHEN S J, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226:410–422.
- [68] DI M A, et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 474 (1-2):134–145.
- [69] AIT SAID H, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 243. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.125150.
- [70] LIU Z M, et al. *AAPS PharmSciTech*, 2023, 24. DOI: 10.1208/s12249-023-02650-4.
- [71] BOONKONG W, et al. *Journal of Materials Science:Materials in Medicine*, 2013, 24(6):1 581–1 593.
- [72] DI MARTINO A, et al. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19:1–16.
- [73] DI MARTINO A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 102:613–624.
- [74] SAMPATH V, et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2024, 151. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2024.106383.
- [75] LI L L, et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19. DOI:10.3390/ijerph19159316.
- [76] NAJAFI P, et al. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 235. DOI: 10.1007/s11270-024-07165-7.
- [77] LIN H Y, et al. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 14. DOI:10.3389/fmicb.2023.1122966.
- [78] ZHOU G, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113:792–803.
- [79] THOMAS M S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137. DOI:10.1002/app.48993.
- [80] 李杨松,等. *精细化工*, 2023, 40(8):1 826–1 832.
LI Yangsong, et al. *Fine Chemicals*, 2023, 40(8):1 826–1 832.
- [81] KHAN A, et al. *Science of the Total Environment*, 2023, 899. DOI:10.1016/j.scitotenv.2023.165688.
- [82] WANG K, et al. *Environment International*, 2025, 198. DOI: 10.1016/j.envint.2025.109416.
- [83] SANCHEZ L M, et al. *Polymers*, 2024, 16. DOI: 10.3390/polym16060815.
- [84] YUAN W J, et al. *Polymers*, 2023, 15. DOI: 10.3390/polym15040997.
- [85] GUO Z L, et al. *Food Chemistry*, 2023, 417. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.135838.
- [86] LAI W F. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 23. DOI:10.3390/ijms23010012.
- [87] WANG C Z, et al. *Food Biophysics*, 2022, 17(3):437–447.
- [88] ZHANG J T, et al. *Food Bioscience*, 2024, 60. DOI: 10.1016/j.fbio.2024.104304.
- [89] TAGRIDA M, et al. *Molecules*, 2022, 27. DOI: 10.3390/molecules27185877.
- [90] FATHIMA P E, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117:1 002–1 010.
- [91] SOBHAN A, et al. *Analytical Methods*, 2021, 13(23):2 612–2 623.
- [92] FIORE A, et al. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 29. DOI: 10.1016/j.fpsl.2021.100708.
- [93] PAN J K, et al. *Foods*, 2024, 13. DOI:10.3390/foods13233896.
- [94] ZUO X X, et al. *Postharvest Biology and Technology*, 2021, 171. DOI:10.1016/j.postharvbio.2020.111344.
- [95] ZHOU Z C, et al. *Food Research International*, 2022, 158. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.111557.
- [96] XU M Y, et al. *Food Hydrocolloids*, 2025, 158. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.110586.
- [97] GUNNY A A N, et al. *Polymers*, 2023, 15. DOI: 10.3390/polym15122722.
- [98] YANG X X, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 272. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.132834.
- [99] FU D S, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 195:538–546.