

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.029

# 柠檬酸酯类、环氧大豆油类增塑剂改性聚乳酸进展

蔡焱<sup>1</sup>, 吴红枚<sup>1</sup>, 刘武<sup>2</sup>

(1. 南华大学化学化工学院, 湖南衡阳 421000; 2. 东莞市汇林包装有限公司, 广东东莞 523000)

**摘要:** 综述了国内外近十年来生物可降解的柠檬酸酯类增塑剂和植物油基环氧大豆油 (ESO) 类增塑剂增韧聚乳酸 (PLA) 的研究进展情况, 重点阐述了乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC) 和 ESO 增塑剂增韧改性 PLA 的最新研究概况, 主要概述了两种增塑剂改性 PLA 在力学性能、耐热性能、结晶性能和加工性能等方面的研究内容, 最后对比了两种增塑剂增韧改性 PLA 的优缺点并对柠檬酸酯类和 ESO 类增塑剂增韧改性 PLA 的发展方向进行了展望。

**关键词:** 聚乳酸; 柠檬酸酯; 环氧大豆油; 增塑剂; 增韧

**中图分类号:** TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0160-06

## Progress in Modification of Poly(lactic acid) by Citrate Ester and Epoxy Soybean Oil Plasticizer

Cai Yao<sup>1</sup>, Wu Hongmei<sup>1</sup>, Liu Wu<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421000, China;

2. Dongguan Huilin Packaging Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

**Abstract:** Research progress on biodegradable citrate ester plasticizer and vegetable oil based epoxidized soybean oil (ESO) plasticizer toughened poly(lactic acid) (PLA) in nearly ten years at home and abroad were reviewed. The latest research developments of acetyl tributyl citrate (ATBC) and ESO toughened PLA were emphasized. The research contents of the two kinds of plasticizers modified PLA in mechanical properties, thermal resistance, crystalline behaviors, processing performance and so on were mainly summarized. At last, the merits and demerits of the two kinds of plasticizers toughened PLA were compared, furthermore, a development prospect for citrate ester and ESO plasticizers toughened PLA was drew.

**Keywords:** poly(lactic acid); citrate ester; epoxidized soybean oil; plasticizer; toughening

21 世纪以来随着禁塑令在全球范围日益严格并广泛实施的背景下, 发展绿色、无毒、可生物降解的塑料已经成为材料行业共同追求的目标<sup>[1]</sup>。由于聚乳酸 (PLA) 的单体乳酸可以通过化学合成或者通过可再生植物资源提取物 (如玉米、木薯提取的淀粉, 甘蔗和甜菜提取的糖以及秸秆等提取的纤维素) 经发酵、脱水等过程获得<sup>[2]</sup>, 因此 PLA 是一种来源于可再生资源的生物可降解、生物相容性高的理想材料<sup>[3]</sup>, 是最有可能取代石油基聚合物的替代材料之一<sup>[4]</sup>。PLA 具有非常低的毒性, 透明度高、气体阻隔性能良好<sup>[5]</sup>, 同时具有优良的力学性能, 可与其它商用聚合物, 如聚对苯二甲酸乙二酯和聚苯乙烯相媲美<sup>[6]</sup>。但是纯 PLA 最大的缺点是脆性大、结晶度低和价格昂贵<sup>[7]</sup>, 这大大限制了 PLA 的广泛使用<sup>[8]</sup>。因此对 PLA 的增韧改性成为突破口, 为了保持 PLA

可生物降解及生物无毒的特性<sup>[9]</sup>, 绿色增塑剂和植物油基增塑剂被广泛用来改善 PLA 的脆性<sup>[10]</sup>, 同时能够降低 PLA 的价格<sup>[11]</sup>。柠檬酸酯是一类“绿色”增塑剂<sup>[12]</sup>, 得益于其无毒无味对人体不产生毒害作用, 且耐热性、耐寒性、耐光性和耐水性性能优良等特点, 已被美国食品和药物管理局批准为食品添加剂<sup>[13]</sup>。其中, 乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC), 是柠檬酸酯类增塑剂中研究最为广泛与深入、工业化技术比较成熟的一类。环氧大豆油 (ESO) 是由大豆油经过氧化处理后制得的<sup>[14]</sup>, 其常温下为浅黄色粘稠油状液体, 具有优良的热稳定性、光稳定性、耐水性、耐油性<sup>[15]</sup>, 可赋予制品较高的强度及较好的耐候性和电性能, 且无毒性<sup>[16]</sup>, 是国际认可的用于食品包装材料的助剂<sup>[17]</sup>。ESO 含有多个环氧基团, 这些基团上的含氧三元环结构具有较大的张力, 可与含活泼氢原子的

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (21104031)

**通讯作者:** 吴红枚, 博士, 副教授, 主要研究方向为高分子材料 E-mail: wuhongmei2016@163.com

**收稿日期:** 2020-02-26

**引用格式:** 蔡焱, 吴红枚, 刘武. 柠檬酸酯类、环氧大豆油类增塑剂改性聚乳酸进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 160-165.

Cai Yao, Wu Hongmei, Liu Wu. Progress in modification of poly(lactic acid) by citrate ester and epoxy soybean oil plasticizer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 160-165.

胺基、羟基、酸酐以及含不饱和键的基团发生聚合反应,也可通过催化环氧键之间的开环制备具有特殊性质的聚合物<sup>[18]</sup>,是一种非常具有前途的聚合物用助剂<sup>[19]</sup>。柠檬酸酯类增塑剂已经被国内外许多科学家进行了深入透彻的研究,而 ESO 类增塑剂在国外正呈现蓬勃发展的态势,在国内目前对于 ESO 类增塑剂的研究处于萌芽的阶段。笔者介绍了柠檬酸酯、ESO 两大类生物基增塑剂增塑 PLA 的近十年国内外最新研究进展情况,主要概述了这两类增塑剂改性 PLA 材料在力学、热学、结晶和加工等性能方面的研究内容。

### 1 柠檬酸酯类增塑剂改性 PLA

龚新怀等<sup>[20]</sup>利用茶粉(TD)作为生物质填料,PLA 为基体,ATBC 为增塑剂,在转矩流变仪上混炼制备了可降解 PLA/TD/ATBC 增韧复合材料。增韧后的复合材料的断裂伸长率和冲击强度最佳值分别为 $(7.76 \pm 0.24)\%$ , $(15.82 \pm 0.69) \text{ J/m}$ ,弯曲强度为 $(49.48 \pm 1.30) \text{ MPa}$ ,拉伸强度为 $(29.79 \pm 0.44) \text{ MPa}$ 。差示扫描量热(DSC)分析测得 ATBC 增韧复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )、冷结晶温度( $T_c$ )和熔融温度( $T_m$ )分别为 $54.3, 84.21, 166.71^\circ\text{C}$ 。ATBC 增韧改性后的复合材料的维卡软化温度较原 PLA 的维卡软化温度( $70^\circ\text{C}$ )降低了 $10^\circ\text{C}$ ,拉伸强度则随 ATBC 含量增加而减小,这是因为小分子增塑剂的加入,增大了 PLA 高分子链间的距离,减弱了 PLA 高分子链间的作用力,从而导致体系拉伸强度下降。作者还比较了甘油(GL)、聚乙二醇 400(PEG400)、ESO 和 ATBC 四种增塑剂制得的 PLA/TD 复合材料的性能,结果表明,4 种增塑剂都可改善 PLA/TD 复合材料的加工流变性,其中 ESO 增韧效果最佳,GL 增韧效果最差,ATBC 增韧效果优于 PEG400,ATBC 增韧后复合材料强度和模量最高。

除了单独利用生物基增塑剂改性 PLA 的方式外,A. A. Singh 等<sup>[21]</sup>同时利用天然产物作为增塑剂改善 PLA 薄膜性能,他们将三乙基柠檬酸酯(TEC)和可以从大自然中获得的三乙酸甘油酯(GTA)分别作为生物基增塑剂和天然增塑剂,埃洛石纳米管(HNT)和壳聚糖作为填料,通过溶液浇铸的方式制备 PLA 薄膜。拉伸试验结果表明 TEC 改性后的 PLA 材料断裂伸长率最大可提高 80 倍,但是材料的拉伸弹性模量和拉伸强度也大幅下降,在 PLA/TEC 体系中加入 HNT 后材料的延展性略有改善,PLA/TEC/HNT 体系中加入壳聚糖后提高了材料的拉伸弹性模量,拉伸强度,气体阻隔性能和水蒸气透过率,然而降低了材料的断裂伸长率。

肖湘莲等<sup>[22]</sup>采用双螺杆熔融共混法,以 ATBC、己二酸二丁基二甘酯、异山梨醇硬脂酸酯、癸二酸二丁酯作为增塑剂,丙烯酸型抗冲改性剂为增韧剂,制备了复配增塑增韧 PLA,研究了复配改性 PLA 的熔体流动性和力学性能。其中,

ATBC 增塑体系的熔体流动速率(MFR)最高,且 MFR 随 ATBC 用量的增加而增加,当 ATBC 添加量为 15% 时,MFR 达到最高值,最高值在 $4 \text{ g}/10 \text{ min}$ 左右。四种增塑体系中,ATBC 增塑体系的断裂伸长率的提高效果最为明显,断裂伸长率在 ATBC 添加量为 15% 时达到最高,在 300% 左右,拉伸强度则随增塑剂含量增加而减小,ATBC 添加量为 15% 时材料的拉伸强度为 $27.5 \text{ MPa}$ 。随着增塑剂用量的增加,共混体系的缺口冲击强度先降后升,这可能是因为当增塑剂含量低于某一临界值时,增塑剂小分子和 PLA 之间存在很明显的相分离,破坏了两者的界面,削弱了增韧剂的效果,从而导致体系缺口冲击强度下降。随着增塑剂用量的增加,PLA 基体和增塑剂接触面积增大,相容性也随之增加,从而有利于增韧效果提升。在 ATBC 添加量为 15% 时,共混体系的缺口冲击强度达到相对较高值 $11.8 \text{ kJ/m}^2$ ,四种增塑剂中己二酸二丁基二甘酯增塑体系的缺口冲击强度最高,为 $18.8 \text{ kJ/m}^2$ 。

孙晋皓等<sup>[23]</sup>将自制的柠檬酸环氧作为增容剂,以提高淀粉和 PLA 的相容性,采用双螺杆熔融挤出法制备柠檬酸环氧反应性增容改性 PLA/淀粉复合材料。扫描电子显微镜测试结果表明柠檬酸环氧的加入能明显且有效改善 PLA/淀粉复合材料的相容性。接触角测试中淀粉接触角由未添加柠檬酸环氧时的亲水性转变成疏水性也证明了两者的发生反应,因为 PLA 本身是疏水性树脂,疏水性的淀粉能进一步改善淀粉与 PLA 基体的界面相容性。柠檬酸环氧的添加量为 3% 时 PLA/淀粉复合材料的力学性能达到最优,断裂伸长率为 4%,缺口冲击强度达到 $4 \text{ kJ/m}^2$ ,弯曲强度为 $90 \text{ MPa}$ ,拉伸强度为 $55 \text{ MPa}$ 。

为了获得强而韧的 PLA 复合材料同时扩大 PLA 的应用范围,L. Aliotta 等<sup>[24]</sup>将 ATBC 作为增塑剂,刚性无机粒子 $\text{CaCO}_3$ 作为填料,探索并提出了刚性粒子增韧 PLA 的机理。他们发现,鉴于 PLA 固有的脆性,使 PLA 基体发生塑性变形是改善产品脆性必不可少的方法,PLA 基体塑性变形能够促使内部粒子运动并发生拉伸从而减少应力集中现象,改善材料的脆性。仅仅只对刚性粒子进行表面处理不能显著提高 PLA 材料的韧性,实际上,对颗粒进行表面涂覆是为了提高颗粒分散度并降低粒子与 PLA 基体的粘附,有利于粒子脱粘,但是如果不添加增塑剂,PLA 基体在空隙周围的塑性变形会不明显。简言之,ATBC 的存在对于提高聚合物的流动性,使基体中的粒子发生拉伸变形至关重要,只有基体拉伸变形发生后再添加良好分散的 $\text{CaCO}_3$ 才可能通过刚性粒子脱粘和基体韧带屈服来耗散能量,从而实现 PLA 复合材料韧性的提高。性能测试结果表明,PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ 体积分数分别为 69%,21% 和 10% 时,材料在拉伸韧性和冲

击强度方面都表现出了最显著的改进,而不会损失基体的典型刚度。此时材料的  $T_g$  为 45.19℃,结晶度为 2.16%,拉伸屈服应力为 42.43 MPa,断裂伸长率为 236.82%,冲击强度为 4.25 kJ/m<sup>2</sup>。

M. Răpă 等<sup>[25]</sup> 采用无毒的生物基物质壳聚糖(CH)作为改性剂,ATBC作为增塑剂探索改性后PLA材料抗菌能力。结果表明ATBC能够降低PLA的脆性,从而使得壳聚糖改性的PLA材料具有良好的透明度、力学性能和热性能。当PLA/ATBC/CH的配比为79.2/19.8/1时,材料抗菌性能、热性能和力学性能最佳,此时材料  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$  和结晶度分别为39.9, 72.8, 149.8℃和38.8%,断裂伸长率为225.4%,拉伸强度为25.0 MPa。采用熔融共混方式制备的PLA/ATBC/CH生物基复合材料能显著降低金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生成,适用于应用在食品包装和环保相关领域。

PLA除了可以制成制件、薄膜产品外,还可以利用熔体静电纺丝技术制备PLA纤维。Qin Yongxin等<sup>[12]</sup>利用熔体微分静电纺丝技术制备了经ATBC改性的可生物降解的环境友好型PLA纳米纤维。ATBC的含量对PLA的纤维直径有很大的影响,ATBC添加量为PLA质量的6%时,纤维直径低至236 nm,比纯PLA纤维直径减少了60%,同时ATBC能够有效提高PLA纳米纤维的稳定性和功效。作者认为ATBC的加入能显著降低PLA纤维的直径是因为ATBC能够降低PLA熔体的结晶性能,同时ATBC加入能够显著降低熔体黏度,已有研究证明纤维直径随着熔体黏度的降低而降低。为了验证ATBC的加入确实能够降低PLA熔体的结晶性能和黏度,作者还利用分子模拟软件,分别模拟了纯PLA体系和添加6%ATBC的PLA体系中PLA链末端到末端距离分布情况。模拟结果表明,PLA/ATBC体系PLA链末端到末端距离分布更宽,ATBC的加入使PLA链从紧密堆叠状态转变为相对扩张的状态,提高了PLA链的流动能力。

在全球大力倡导生态环保,严格执行禁塑令的国际形势下,得益于PLA的可生物降解性,以PLA为主要成分生产的食品包装材料拥有无比广阔的市场。香精油种类丰富,是一类具有广谱抗菌的可降解物质,具有优良的抗菌性能。H. Celebi等<sup>[26]</sup>为了提高PLA的热性能、力学性能和抗菌性能,将香芹酚、百里香酚两种香精油物质和ATBC作为改性剂与PLA在双螺杆挤出机上熔融共混制备改性PLA,比较了三种物质对PLA性能的不同影响,探索三者改性PLA的最佳组合与含量。结果表明ATBC添加量为15%时,PLA/ATBC综合性能良好  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$  分别为37, 91, 137℃,结晶度略有增加为37%,断裂伸长率为213.1%,拉伸强度为16.2 MPa。在PLA/香芹酚、PLA/百里香酚两种二元混合

物中加入15%的ATBC能够使材料的断裂伸长率增加,但是会降低材料的拉伸强度和拉伸弹性模量,三者都使PLA的起始降解温度降低。通过观察生长抑制区域和测量生长抑制区域的直径来评估材料的抗菌性能,结果证明添加了香芹酚、百里香酚的PLA确实有抗菌能力,ATBC改性的PLA没有抗菌能力。

M. Maiza等<sup>[27]</sup>为了研究TEC和ATBC增塑改性PLA在热力学性能、塑化剂迁移情况和流变性能等方面的差异,将TEC和ATBC分别与PLA熔融共混,通过改变TEC和ATBC含量来研究两者对PLA性能的不同影响。结果表明,当TEC和ATBC添加量为30%时,PLA的  $T_g$  分别达到最低,为10.29℃和12.21℃,PLA/TEC的  $T_{cc}$ ,  $T_m$  和结晶度分别为71.12, 143.27℃和8.58%,PLA/ATBC的  $T_{cc}$ ,  $T_m$  和结晶度分别为69.26, 138.41℃和9.07%。热重分析结果表明TEC和ATBC都降低了PLA的热稳定性,ATBC改性的PLA的热稳定性优于TEC改性的PLA。MFR测试结果表明两者都能显著提高PLA的流动性能,降低熔体黏度,TEC改性的PLA流动性能略微优于ATBC改性的PLA。作者研究了在温度100℃和135℃下,TEC和ATBC改性PLA的质量损失随时间的变化情况,结果表明温度越高越能促进TEC和ATBC的迁移,ATBC比TEC更容易发生迁移,这可能是因为ATBC中不含羟基,不能与PLA基体生成氢键,导致高温下ATBC非常容易迁移。

## 2 ESO类增塑剂改性PLA

增塑剂改善PLA脆性的同时通常会降低复合材料的强度、刚性等力学性能,F. B. Ali等<sup>[28]</sup>将ESO作为增塑剂,蓝土矿(CN)作为有机粘土改性剂,采用熔融共混的方法制备PLA复合材料,探索提高PLA复合材料断裂伸长率且不过度损失材料热学性能和力学性能的方法。固定PLA和ESO的用量分别为100份和20份,改变CN的含量,实验结果表明复合材料中CN呈现分层现象促使复合材料呈现出“类固体”的结构,该结构的形成有效提高了材料的刚性、屈服应力和加工性能,同时这种“类固体”结构能够提高改性剂和PLA间的相互作用。当PLA/ESO/CN配比为100/20/5时,材料综合性能最优,此时材料的  $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$  分别为55.1, 106.4, 154.6℃。

赵永青等<sup>[29]</sup>将PLA与ESO经密炼机熔融共混制得具有高韧性的PLA/ESO共混物,实验结果表明,PLA/ESO共混物的断裂伸长率和冲击强度随ESO含量增加先增大后减小,断裂伸长率在ESO含量为20%时达到最大值,最大值为120%,约为PLA的17倍。冲击强度在ESO含量为15%时达到最大值,最大值为6.928 kJ/m<sup>2</sup>,约为PLA的2.9倍。拉伸强度则随ESO含量增加而减小。

龚新怀等<sup>[30]</sup>以茶渣(TW)为生物质填料、ESO为增塑剂,与PLA在转矩流变仪上熔融混炼,制备了PLA/TW/ESO增塑复合材料,当PLA/TW/ESO质量比=70/30/12时,PLA/TW/ESO增塑复合材料的韧性和塑性最佳,与增塑前相比,其缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了65.53%和154.23%,缺口冲击强度和断裂伸长率分别为25.16 J/m和17.44%,弯曲强度为32.89 MPa,拉伸强度为19.26 MPa,增塑复合材料断面呈现典型的韧性断裂特征。DSC分析表明PLA/TW/ESO增塑复合材料的 $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ 随着ESO含量的增加明显降低,在ESO添加量为15%时, $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ 达到最低,分别为61.61, 92.30, 169.31℃。

Zhao Tonghui等<sup>[19]</sup>利用经癸二酸固化的ESO在转矩流变仪上与PLA熔融共混,采用动态硫化技术制备了环保可生物降解的增韧PLA复合材料。癸二酸固化ESO的大致合成步骤为在180℃的硅油浴锅中放入单口圆底烧瓶,加入0.5%二甲氨基基吡啶作为催化剂,加入一定量的癸二酸与ESO,反应30 min,反应始终在氮气保护下进行。研究结果显示经癸二酸固化的ESO的化学结构在提高ESO和PLA的相容性、聚合物形态和韧性方面起着举足轻重的作用,根据癸二酸与ESO的不同含量比得到两者的化学结构有三种形式,分别是二聚体、支化聚合物和交联聚合物。通过调节癸二酸与ESO的配比可以得到超韧PLA,缺口冲击强度最高可达542.3 J/m,约为纯PLA的16倍。获得这种高缺口冲击强度是源于癸二酸固化ESO的化学结构能够在发生剪切屈服时内部产生空洞,通过能量耗散机制消除施加给PLA基体的破坏能。当羧基与环氧基团物质的量之比为0.3时,ESO改性PLA复合材料的断裂伸长率高达629%,是纯PLA的90多倍。这是目前ESO改性PLA复合材料体系所获得的最高断裂伸长率。

Yuan Wenqiang等<sup>[31]</sup>参照Zhao Tonghui等<sup>[19]</sup>所报道的方法,固定癸二酸与ESO的基团物质的量之比为0.4,通过改变改性ESO的添加量,制备得到了全生物基PLA复合材料。他们的研究表明,当PLA与质量分数10%的改性ESO在转矩流变仪上熔融共混后,利用动态硫化技术可以制备得到综合性能最佳的PLA复合材料。材料的最高断裂伸长率和缺口冲击强度分别可达(445±45)%, (542.3±8.6) J/m,断裂伸长率比纯PLA提高了大约4200%,缺口冲击强度比纯PLA提高了大约560%,同时拉伸强度和拉伸弹性模量较纯PLA仅下降了26.7%和22.2%。改性ESO的添加量为10%时,材料的 $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ 分别为59.7, 115.8, 169.8℃,结晶度为29.5%。

A. Przybytek<sup>[32]</sup>等将三种不同含量(0.5%, 1%, 2%)的ESO和经丙醇改性过的土豆淀粉(TPS)在双螺杆挤出机上

熔融挤出共混,制备ESO改性的热塑性淀粉(ESO/TPS),再分别将TPS, ESO/TPS与PLA在双螺杆挤出机上熔融挤出共混制备PLA/TPS, PLA/ESO/TPS复合材料,经注塑机注塑得到样条。MFR测试显示ESO/TPS比TPS能更好地改善PLA的流动性,当ESO添加量为1%, ESO/TPS添加量为10%时,复合材料的流动性最好, MFR为30.23 g/10 min。力学性能测试表明当ESO添加量为2%, ESO/TPS添加量为25%时复合材料的综合性能较为良好,此时材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别为(49.04±0.16) MPa, (8.80±1.04)%, (16.96±3.54) J/m。此配方下材料的 $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ 分别为57.7, 107.39, 165.50℃。作者参照ASTM D5338-9-2003标准进行了为期57 d的模拟堆肥生物降解实验,在57 d内所有的样品都降解成直径小于2 mm的颗粒,符合PN-EN 14806:2010规定的堆肥条件下完全降解标准。使用PLA/ESO/TPS可以降低PLA原料25%的使用量,减少生产成本,同时可以保证PLA/ESO/TPS的力学性能和生物降解性能与纯PLA一致。

利用生物基材料改性PLA不仅能降低成本,同时能在一定程度上代替石油基塑料,减少对石油的消耗和依赖,为环保和保护地球做出贡献。Liu Wendi等<sup>[33]</sup>采用动态硫化技术成功合成了单宁酸/ESO改性PLA复合材料,这表明通过动态硫化技术采用生物基材料改性PLA的技术路线是切实可行的。作者使用单宁酸作为环保型硫化剂,在双螺杆挤出机上熔融共混,采用动态硫化技术成功制备了全生物基高韧性的PLA/ESO共混材料,通过改变单宁酸和ESO的含量来探讨单宁酸/ESO相的性质及单宁酸/ESO相和PLA基体的相容性。实验结果表明,当单宁酸的羟基与ESO的环氧基物质的量之比为0.8,单宁酸改性ESO的添加量为PLA基体质量的10%时,改性得到的PLA力学性能最佳,此时材料的断裂伸长率为241.6%、拉伸强度为(41.3±0.8) MPa、拉伸弹性模量为(1.19±0.01) GPa。材料的 $T_g$ ,  $T_{cc}$ ,  $T_m$ 分别为59.1, 89.3, 168.0℃。

Xiong Zhu等<sup>[34]</sup>根据ESO的环氧基、马来酸酐接枝淀粉(MGST)的酸酐基团和PLA的末端羧基混合在一起可以形成具有相容性化合物的反应机理,将ESO作为反应性增容剂增韧改性PLA/淀粉复合材料,为了提高淀粉与ESO的反应效率,将淀粉颗粒与马来酸酐进行接枝制备MGST。当PLA/MGST/ESO的质量比为80/10/10时,复合材料的力学性能呈现最高值,断裂伸长率从5%上升至140%,缺口冲击强度高达42 kJ/m<sup>2</sup>,拉伸强度43 MPa,拉伸弹性模量2510 MPa。实验结果表明ESO可以作为生物基反应型塑化剂来增韧PLA/淀粉复合材料,淀粉上马来酸酐的接枝率主要决定了三元共混化合物的相容性和力学性能,同时三

元共混化合物的相容性和力学性能受 MGST 含量和 ESO 含量的影响。

基于 ESO 能够大大改善 PLA 基体的韧性,经 ESO 改性的 PLA 还能用来制备形状记忆材料。S. Raghunath 等<sup>[35]</sup>首先探索 ESO 改性 PLA 时 ESO 最佳添加量,然后在 PLA/ESO 最佳配方下加入第三组分纳米级多壁碳纳米管(MWCNTs),利用溶液浇铸的方法制备了具有形状记忆功能的薄膜。实验结果表明,当 ESO 添加量为 PLA 质量的 20% 时,PLA/ESO 体系的综合性能达到最佳,体系的断裂伸长率从 4% 上升至 112%,缺口冲击强度提高至 76.4 J/m,是纯 PLA 的 2.2 倍,拉伸强度为 32.4 MPa,拉伸弹性模量为 1465 MPa; $T_g$  由 59.45℃ 下降至 54.17℃,结晶温度( $T_c$ )下降了 11.4℃,结晶度从 6.95% 上升至 22.8%。SEM 测试结果表明 PLA 由脆性断裂转变为韧性断裂。在添加 20% ESO 的 PLA 基体中加入 PLA 质量 3% 的 MWCNTs 可以获得具有最佳形状记忆功能的薄膜纳米复合材料,材料的形变回复率为 88.88%。X 射线衍射测试结果表明 MWCNTs 能够很好地分散在经 ESO 增塑的 PLA 基体中,这也从侧面证明了 ESO 对 PLA 良好的增塑改性能力。

大豆油类增塑剂体系除了 ESO 外还有大豆油(SBO)、聚合大豆油(PSO)和共轭大豆油等,但是却很少有学者研究不同种类的大豆油增塑 PLA 性能的差别,大多数学者都偏向于选择 ESO 作为 PLA 的增塑剂。为此,R. S. T. Aydin 等<sup>[36]</sup>利用溶液浇铸的方法制备 PLA 基薄膜,探索了大豆油体系中 ESO, SBO 和 PSO 改性的 PLA 在力学性能,热性能以及体内和体外细胞毒性等方面的差异,丰富了研究人员对大豆油类增塑剂的了解,扩展了大豆油类增塑剂选择的多样性,同时为推进研究学者设计出新的植物油基生物材料提供了新的思路。结果表明,与另外两种大豆油改性的 PLA 薄膜相比,ESO 改性的 PLA 薄膜断裂伸长率提高最少,从 13% 提高到 20%,同时热降解温度的降低幅度最大,从 364℃ 降低到 327℃,体外定量和定性细胞毒性结果表明三者改性的 PLA 都对 L929 细胞没有反应活性。将薄膜移植进入三四个大的雌性斯普拉格兔子的背部皮下组织,进行宏观和微观观察,结果表明在兔子体内没有发现红疹、水肿、创伤性坏死和异物碎片等应激性反应。作者的研究表明大豆油改性的 PLA 具有非常优异的生物相容性,能够代替石油基产品广泛地应用在生物医疗领域。

### 3 总结与展望

(1) 已有研究成果表明柠檬酸酯类增塑剂与 PLA 共混能大幅提高 PLA 的断裂伸长率,单纯由该类增塑剂改性后的 PLA 断裂伸长率可高达 400% 左右,这是目前仅以共混的方式增韧 PLA 所能实现的最佳断裂伸长率,但该类增塑

剂会使 PLA 的强度大幅度下降,导致 PLA 制品变软,同时小分子增塑剂易迁移也使得 PLA 制品使用一段时间后发生性能下降甚至变得更脆的现象,影响柠檬酸酯类增塑剂的广泛应用。

(2) ESO 作为一类植物油基生物可降解增塑剂,含有长链脂肪酸碳链,碳链由 14~24 个不等的碳组成,碳链上含有大量活泼的环氧官能团,能够和含羧基、羟基等活泼官能团的化合物发生反应,不仅可以提高 PLA 的分子量,还可以改善 PLA 的柔韧性,且对 PLA 的强度损伤程度较低,因此也是一类具有发展潜能的 PLA 生物基增韧剂,但是 ESO 类增塑剂也面临着小分子增塑剂随着时间的延长和温度的升高发生明显的迁移现象。

(3) 柠檬酸酯类增塑剂、ESO 类增塑剂和其它 PLA 增塑剂未来较有意义的发展方向为:通过化学反应将它们与 PLA 基体牢固结合在一起,减少小分子增塑剂迁移;调控配方中的含量和成分实现增塑 PLA 的同时,不以过度降低 PLA 强度为代价。

### 参考文献

- [1] Wang Ming, et al. Polymer Reviews, 2017, 57(4):557-593.
- [2] Nampoothiri M K, et al. Bioresour Technol, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [3] Kakroodi A R, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 308:772-782.
- [4] Al-Mulla E A J, et al. Journal of Materials Science, 2010, 45(7): 1942-1946.
- [5] Elsayy M A, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79:1346-1352.
- [6] Long Yu, et al. Progress in Polymer Science, 2006, 31(6):576-602.
- [7] Liu Tong, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 171. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109044.
- [8] Kfoury G, et al. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(6): 1408-1419.
- [9] 胡建鹏,等. 化工新型材料, 2020, 48(1):31-34.  
Hu Jianpeng, et al. New Chemical Materials, 2020, 48(1):31-34.
- [10] Sangeetha V H, et al. Polymer Composites, 2018, 39(1):81-101.
- [11] Si Wanjie, et al. Applied Surface Science, 2019, 483:1090-1100.
- [12] Qin Yongxin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(31):46554-46563.
- [13] Hamad K, et al. Progress in Polymer Science, 2018, 85:83-127.
- [14] Gogoi P, et al. Industrial Crops and Products, 2015, 76:346-354.
- [15] Kumar S, et al. Thermochimica Acta, 2017, 654:112-120.
- [16] Almula E A J, et al. Industrial Crops and Products, 2011, 33(1):23-29.
- [17] Jian Xinyi, et al. Macromolecules, 2017, 50(15):5729-5738.
- [18] Wang Xiangzhao, et al. Polymer Testing, 2019, 79. doi:10.1016/j.polymertesting.2019.106057.

- [19] Zhao Tonghui, et al. *Macromolecules*, 2018, 51(5):2 027–2 037.
- [20] 龚新怀. 化工进展, 2016, 35(10):3 273–3 280.  
Gong Xinhui. *Chemical Industry and Engineering Process*, 2016, 35(10):3 273–3 280.
- [21] Singh A A, et al. *Int J Biol Macromol*, 2019, doi:10.1016/j.ijbiomac. 2019.10.246.
- [22] 肖湘莲, 等. 塑料科技, 2014, 42(11):87–90.  
Xiao Xianglian, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(11):87–90.
- [23] 孙晋皓, 等. 塑料工业, 2016, 44(4):26–30.  
Sun Jinhao, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4):26–30.
- [24] Aliotta L, et al. *European Polymer Journal*, 2019, 113:78–88.
- [25] Răpă M, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2016, 102:112–121.
- [26] Celebi H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(8). doi:10.1002/app.45895.
- [27] Maiza M, et al. *Polímeros*, 2015, 25(6):581–590.
- [28] Ali F B, et al. *Encyclopedia of renewable and sustainable materials*[M]. Amsterdam:Elsevier, 2018:569–575.
- [29] 赵永青, 等. 化工学报, 2014, 65(10):4 197–4 202.  
Zhao Yongqing, et al. *CIESC Jornal*, 2014, 65(10):4 197–4 202.
- [30] 龚新怀, 等. 塑料科技, 2019, 47(4):54–58.  
Gong Xinhui, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(4):54–58.
- [31] Yuan Wenqiang, et al. *Polymer Testing*, 2019, 78, doi:10.1016/j.polymertesting.2019.105981.
- [32] Przybytek A, et al. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122:375–383.
- [33] Liu Wendi, et al. *Polymer*, 2018, 148:109–118.
- [34] Xiong Zhu, et al. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(1):810–816.
- [35] Raghunath S, et al. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(5):126–138.
- [36] Aydın R S T, et al. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2017, 94(3):413–424.

## (上接第 159 页)

- [25] 金光辉, 等. 第二军医大学学报, 2015, 36(12):1 289–1 294.  
Jin Guanghui, et al. *Academic Journal of Second Military Medical University*, 2015, 36(12):1 289–1 294.
- [26] 陈延凯, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(10):47–52.  
Chen Yankai, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(10):47–52.
- [27] Weng Zixiang, et al. *Materials & Design*, 2016, 102:276–283.
- [28] Vishal F, et al. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2018, 40(7). doi:10.1007/s40430-018-1282-6.
- [29] Quill T J, et al. *Applied Composite Materials*, 2018, 25(5):1 205–1 217.
- [30] 黄敏强, 等. 中国修复重建外科杂志, 2016, 30(2):156–160.  
Huang Minqiang, et al. *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*, 2016, 30(2):156–160.
- [31] 杨振英, 等. 塑料工业, 2017, 45(5):11–15.  
Yang Zhenying, et al. *China Plastics Industry*, 2017, 45(5):11–15.
- [32] 陈俊宇, 等. 铸造技术, 2016, 37(7):1 418–1 420.  
Chen Junyu, et al. *Foundry Technology*, 2016, 37(7):1 418–1 420.
- [33] 金大元. 新技术新工艺, 2015(4):9–13.  
Jin Dayuan. *New Technology & New Process*, 2015(4):9–13.
- [34] 于翔, 等. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9):165–170, 175.  
Yu Xiang, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(9):165–170, 175.
- [35] Pirvu C, et al. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2017, 69(1): 42–51.
- [36] 张正义, 等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(3):1–6.  
Zhang Zhengyi, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(3):1–6.
- [37] Yan Chunjie, et al. *Rapid Prototyping J*, 2011, 17:28–36.
- [38] 方亮, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(2):20–24, 51.  
Fang Liang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(10):20–24, 51.
- [39] 房鑫卿. 化工设计通讯, 2019, 45(5):72–73.  
Fang Xinqing. *Chemical Engineering Design Communications*, 2019, 45(5):72–73.
- [40] 宁军. 塑料工业, 2018, 46(4):1–19, 50.  
Ning Jun. *China Plastic Industry*, 2018, 46(4):1–19, 50.
- [41] 陈鹏, 等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6):157–162.  
Chen Peng, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(6):157–162.
- [42] Kang Jianfeng, et al. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, 2018, 17(4):1 083–1 092.
- [43] Basgul C, et al. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(14): 2 040–2 051.
- [44] Deng Lijun, et al. *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 2017, 160:483–492.
- [45] Nakahara I, et al. *Journal of Artificial Organs*, 2014, 17(4):358–363.