

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.025

聚乳酸改性研究进展

葛正浩, 乔宇杰, 岳奇
(陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 对近年来国内外聚乳酸 (PLA) 改性的研究进展进行综述, 并对 PLA 的物理改性和化学改性进行总结。PLA 的主要改性方式分为物理改性和化学改性。物理改性的主要方法为熔融共混改性, 其改性方式包含: 粉体颗粒改性、弹性胶体改性、植物纤维改性和聚酯改性。化学改性的主要方法为聚合改性, 其改性方式包含: 共聚改性、扩链改性和接枝交联改性。对 PLA 未来的应用前景进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 物理改性; 化学改性

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0144-06

Research Progress on Modification of Polylactic Acid

Ge Zhenghao, Qiao Yujie, Yue Qi

(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The research progress of polylactic acid (PLA) modification at home and abroad in recent years was reviewed, and the physical and chemical modification of PLA were summarized. The main modification methods of PLA are physical modification and chemical modification. The main methods of physical modification are melt blending modification, which includes powder particle modification, elastic colloid modification, plant fiber modification and polyester modification. The main methods of chemical modification are polymerization modification, which includes copolymerization modification, chain extension modification and graft crosslinking modification. The future application of PLA in the future was prospected.

Keywords: polylactic acid; physical modification; chemical modification

聚乳酸 (PLA) 是一种以乳酸为主要原料通过聚合作用得到的高分子聚合物, 其物理性能和化学性能都与传统塑料相近并可在一定条件下完全降解, 因其独特的性能, 在近几年得到广泛的研究。PLA 良好的力学性能和可降解性, 使其在工业领域得到了应用。同时 PLA 相比于传统塑料, 解决了能源消耗和环境污染的难题, 有着明显的应用优势。

虽然 PLA 有着上述优点, 但由于其本身的特性, 在现实应用中存在许多缺陷。例如: PLA 的脆性较大、韧性较差、熔点和黏度较高、流动性较差、亲水性差和降解速度慢等, 这些缺陷的存在限制 PLA 在工业上的许多应用。因此为了使其能够更广泛地被应用, 需要进行适当改性, 使其满足不同使用要求。目前对 PLA 的改性工艺中以物理改性和化学改性为主, 笔者对近年来与 PLA 改性的相关研究和应用进行总结和概述。

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2019GY-096)

通讯作者: 葛正浩, 教授, 研究方向为生物质复合材料制备 E-mail: 285188506@qq.com

收稿日期: 2020-02-12

引用格式: 葛正浩, 乔宇杰, 岳奇. 聚乳酸改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 144-149.

Ge Zhenghao, Qiao Yujie, Yue Qi. Research progress on modification of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 144-149.

1 物理改性

PLA 物理改性的主要改性方法为共混改性, 共混改性是将一种或一种以上的高聚物通过机械共混的方法进行混合, 在保证不改变原有聚合物优良性能的前提下, 改善聚合物其它性能上的不足, 同时也降低了生产成本, 因此物理改性是改性聚合物方法中性价比较高的改性方法。PLA 物理改性可根据改性材料的类型不同分为粉体颗粒改性、弹性胶体材料改性、植物纤维改性以及聚酯材料改性等。

1.1 粉体颗粒改性

粉体颗粒对 PLA 填充改性的原理主要是利用颗粒比表面积大、混合物在受到应力时会产生吸收能量的小裂纹, 增加材料的韧性。另外在材料受力时, 颗粒可以减缓裂纹的生长, 降低裂纹产生的破坏性。

孙晨露等^[1]通过乳液聚合和溶液聚合方法合成了聚二

甲基硅氧烷-聚乙二醇核壳弹性粒子(PDMS-PEG),将其加入到PLA中进行共混增韧改性。研究表明,加入20%的PDMS-PEG粒子,可将共混物的断裂伸长率提高3倍,但共混物的拉伸弹性模量、拉伸强度、玻璃化转变温度与热稳定性降低。

李美等^[2]利用微米级CaCO₃改性增强PLA。研究表明,当微米CaCO₃用量低于20%时,随着微米CaCO₃用量的增加,PLA的玻璃化转变温度、冷结晶温度和熔融温度都会降低,而结晶度有所增加。在不断增加CaCO₃含量时发现,共混材料的冲击强度和断裂伸长率都呈现先升高后降低的变化趋势。当加入10%的POE-g-MAH增容剂和40%的CaCO₃时,PLA的结晶度可提高到45.8%。

张媛媛等^[3]选用滑石粉、改性滑石粉和柠檬酸三丁酯对PLA进行改性研究。研究发现,当加入改性滑石粉的含量为3%和柠檬酸三丁酯的含量为2%时,PLA的熔体流动速率达到19.17 g/(10 min),同时PLA的流动性最好。将1%的改性滑石粉和2%的柠檬酸三丁酯配合使用,共混材料的冲击强度达到最高,提高了38.7%。

陈灿等^[4]选用海藻酸(盐)和纳米CaCO₃对PLA进行改性。研究发现,通过熔融挤出制备的PLA/海藻酸(盐)/纳米碳酸钙复合材料与纯PLA的化学结构基本相同。加入5%海藻酸钙的复合材料拉伸强度可达到72.10 MPa,缺口冲击强度可达到5.62 kJ/m²,综合性能最优。但改性后的复合材料的复数黏度和热稳定性都较纯PLA有所下降。

Zhou Yinghui等^[5]选用丙烯酸乙烯丁酯缩水甘油基甲基丙烯酸酯(E-BA-GMA)作为增容剂、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)作为增韧剂和坡缕石纳米颗粒(AT)对PLA进行熔融共混改性。研究表明,共混后材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度和热稳定性都有所提升。AT作为非均相成核剂,能提高结晶温度。当AT的含量为2.5%时,复合材料的拉伸强度可达到44.9 MPa,断裂伸长率可达到24.2%,综合性能最优。

F. S. Senatov等^[6]利用纳米羟基磷灰石(HA)对PLA进行共混改性。研究发现,加入15%的HA纳米粒子可引起共混材料中分子链间摩擦的变化,并以其作为中心形成额外的刚性固定相,达到控制形状记忆特性的目的。并且在64℃下,当材料变形量增加到20%时,PLA的恢复应力为0.16 MPa,但PLA/HA共混材料支架的恢复应力可达到0.25 MPa。同时3D打印的共混材料多孔支架支持骨髓间充质干细胞(MSCs)的存活,并刺激细胞的活性增殖,有利于移植物的血管化。

1.2 弹性胶体改性

采用弹性胶体材料改性是利用其本身的弹性改善PLA

的脆性,与PLA共混后,对PLA韧性的提高非常有效。

姚蕾等^[7]研究了杜仲胶(EUG)含量对PLA力学性能、热性能和流变性能的影响。实验表明,增加EUG含量,可提高PLA的韧性,但同时也降低了冷结晶能力。当共混物中EUG的含量达到10%时,共混物的断裂伸长率提高了14倍,缺口冲击强度提高到21.1 kJ/m²。

黄爽等^[8]利用有机硅改性热塑性聚氨酯改性PLA的韧性。当有机硅改性热塑性聚氨酯含量为10%时,共混物的拉伸强度、拉伸弹性模量、冲击强度都达到最大值,且共混物的综合性能最好,耐热性与纯PLA相当。当有机硅改性热塑性聚氨酯的含量增加到20%时,共混物的断裂伸长率相比于纯PLA提高了8倍左右,达到19.2%,同时拉伸强度也提高到30.95 MPa。

张春梅等^[9]利用丙烯酸丁酯(BA)对天然橡胶(NR)进行接枝改性,制备出BA接枝NR(NR-g-PBA),将其与PLA进行熔融共混改性。研究发现,加入5%的NR-g-PBA可大幅提高共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度,其中断裂伸长率从7.7%提高到了78%,缺口冲击强度从2.5 kJ/m²提高到5.2 kJ/m²。同时共混物的初始分解温度和终止分解温度都较纯PLA有所提高,分别从330.9℃和354.4℃提高到338.7℃和377.7℃,提高了PLA的热稳定性。

N. Triampanichkul等^[10]对羟基化天然橡胶(HNR)与PLA进行了熔融共混改性研究。PLA与HNR的配比分别为70:30和60:40。结果表明,PLA与HNR以70:30混合后的结晶度最高,由7.54%提高到25.16%。另一方面,羟基官能团增强了PLA与HNR的相容性,使得70:30共混物的力学性能达到最高,拉伸强度为14.46 MPa,断裂伸长率为13.62%,拉伸弹性模量为4.10 MPa。

Wang Yan等^[11]选用EUG对PLA进行熔融共混改性。研究发现,加入40%的EUG可很好地改善PLA的力学性能,复合材料的断裂伸长率为281%,冲击强度为47.3 kJ/m²,冲击强度是纯PLA(2.4 kJ/m²)的20倍左右。同时网状交联的EUG有助于复合材料基体的形状回复,复合材料的形状固定比为99.28%,形状回复率为94.19%。

S. K. Dogan等^[12]将PLA和热塑性聚氨酯弹性体进行熔融共混,并研究其形状回复特性、生物降解性和生物相容性。研究发现,加入20%热塑性聚氨酯弹性体的共混物的回复率高于加入50%热塑性聚氨酯弹性体的共混物,并且无论是加入20%热塑性聚氨酯弹性体的共混物还是加入50%热塑性聚氨酯弹性体的共混物,60℃时的回复率均高于50℃。通过酶降解实验表明,纯PLA的酶降解速度快于纯热塑性聚氨酯弹性体,增加热塑性聚氨酯弹性体的含量可以延缓共混物的降解。同时体外细胞毒性和生物相容性实验

表明,共混物无细胞毒性,具有生物相容性。

1.3 植物纤维改性

将可降解的植物纤维与 PLA 材料进行共混改性,首先满足了共混物可生物降解的特性,也可增强 PLA 的力学性能,并改善了材料外观,有效降低了成本。

刘晓帅等^[13]利用竹粉颗粒作为填料、聚己内酯和乙烯马来酸酐共聚物为环氧改性剂、合成植物酯为增塑剂、PEG 为润滑剂,加入 PLA 中,做成丝料后通过 3D 打印机打印制件检测性能。研究发现,在选用 80 μm 竹粉颗粒、竹粉与 PLA 配比为 2:5 时,共混材料的断裂伸长率达到 10.22%。与国内现有的竹塑 3D 打印材料相比,拉伸性能和冲击强度分别提升了 40% 和 30% 左右,材料的延展性和韧性得到改善。

毕永豹等^[14]对麦秸粉和 PLA 进行熔融混合改性。研究表明,当加入 1% 且粒径在 120 μm 左右的麦秸粉时,复合材料的弯曲强度为 60.51 MPa,冲击强度为 12.84 kJ/m²,综合力学性能最优。当添加 8% 的硅烷偶联剂和 1% 的马来酸酐接枝聚丙烯时,复合材料的弯曲强度、冲击强度均达到最大值,分别为 62.68 MPa,11.91 kJ/m²。

张建等^[15]选用三种不同的植物纤维为增强填料,分别制备了 PLA/稻秸秆复合材料、PLA/麦秸秆复合材料、PLA/稻壳复合材料,并进行对比实验。研究发现,在植物纤维与 PLA 的配比为 1:1 和加入 2% 马来酸酐接枝 PLA 条件下,PLA/稻秸秆复合材料的力学性能与界面结合强度最好,弯曲强度达到 28 MPa,比麦秸秆增强高出 75%,比稻壳增强高出 47%;同时发现三种复合材料的热分析曲线相近,但 PLA/稻壳复合材料的热稳定性最好,起始分解温度可达 297℃。

Guo Rui 等^[16]将杨木粉、聚己内酯与 PLA 进行熔融共混,制备出性能优异的复合材料。研究表明,加入 10% 的聚己内酯和 10% 的杨木粉可使复合材料的拉伸强度提高到 25 MPa,冲击强度达到 6.1 kJ/m²,弯曲强度达到 40 MPa。

Tao Yubo 等^[17]将平均粒径为 0.09 mm、质量分数为 5% 的杨木粉加入到 PLA 中,混合后以挤出成型得到直径为 1.75 mm 的线材用于 3D 打印。研究发现,与纯 PLA 线材相比,添加杨木粉改变了材料断裂表面的微观结构,复合材料的初始变形阻力增加到了 2.5 MPa 左右,起始热分解温度略有下降,对熔融温度没有影响。

R. Scaffaro 等^[18]将研磨后的不同粒径的仙人掌粉末加入 PLA 中,进行熔融制备生物复合材料。研究表明,在 PLA 基体中加入 20% 粒径为 150~300 μm 的仙人掌粉末,可显著提高复合材料的拉伸弹性模量,使其达到 2450 MPa,相比于纯 PLA 增加了 135%,并且仙人掌粉末的尺寸越大,复

合材料的拉伸弹性模量增量越大。流变测量发现,在 0.1 Hz 时,随着 150~300 μm 的仙人掌粉末含量的增加,复合材料的复合黏度增大,当含量达到 20% 时,复合材料的复合黏度达到 2000 Pa·s 左右。

1.4 聚酯改性

聚酯改性机理主要是通过加入一定量的聚酯与 PLA 共混,改善 PLA 的加工性能和力学性能。

徐蒙蒙等^[19]采用两种相对分子质量不同的二乙酰环氧植物油酸甘油酯(HM-128, HM-529)增韧剂复配对 PLA 进行改性。实验结果表明,当 HM-128 与 HM-529 质量比为 1:1、总质量分数为 16% 时,使得共混物的断裂伸长率和拉伸强度大幅度提升,分别达到 209.2% 和 35.6 MPa,其综合性能最好。增加 HM-529 用量后,材料表面变得粗糙,呈现明显的韧性断裂特征,对共混物有较好的增韧效果。

刘斐等^[20]利用聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)与 PLA 熔融共混,以增强材料的韧性。研究发现,随着 PBAT 含量的增加,共混材料的冲击韧性不断增大。当加入 30% 的 PBAT 时,共混物急冷样品的无缺口冲击强度增大到 148.34 kJ/m²,相比于纯 PLA 提升了 7 倍多。同时在 90℃ 下等温冷结晶处理共混物 20 min,共混物的结晶度提高到 30% 左右且综合性能达到最好。

肖湘莲等^[21]以聚碳酸丁二醇酯(PBC)为主增韧剂,聚丁二酸-1,4-丁二醇酯(PBS)和乙酰基柠檬酸三正丁酯(ATBC)为复配增韧剂,共同与 PLA 熔融共混。研究发现,单一 PBC 增韧剂可有效提升 PLA 的韧性,加入 PBC 含量为 7% 时,共混物的断裂伸长率和冲击强度分别提高了 200.9% 和 28.41%。同时加入含量为 3% 的 ATBC 时,组成的 PLA/PBS/ATBC 复合材料的韧性比加入单一 PBC 复合材料的韧性更好,其冲击强度和断裂伸长率分别为 7.27 kJ/m²,45.2%,分别比单一 PBC 复合材料提高了 51.77%,127.59%。

Yang Yong 等^[22]使用异山梨醇酯(SDO)对 PLA 进行共混增韧改性,并与传统的增韧剂邻苯二甲酸酯(DOTP)进行对比,最终得出 SDO 的改性效果优于 DOTP。研究发现,SDO 在与 PLA 的相容性上优于 DOTP,同时 PLA/SDO 共混物的玻璃化转变温度低于纯 PLA,断裂伸长率高于纯 PLA,即使在高负荷下共混物也能保持高透明度,因此 SDO 可代替传统的 DOTP 增塑剂。

T. Serra 等^[23]为了提高 PLA 材料 3D 打印制件的性能,采用 PEG 对 PLA 进行共混增韧处理。将 PEG 按含量分为三组,分别为:5%,10% 和 20% 进行实验检测。实验表明,当共混体系中含 5% 的 PEG 时,熔融改性的效果最好。共混物的玻璃化转变温度降低,提高了结晶率、3D 打印效率和

打印制件的性能。

Wan Lu 等^[24]将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 与 PLA/木粉 (WF) 复合材料熔融共混,以改善复合材料的性能。结果表明,当 PLA/WF 复合材料与 PMMA 配比为 8:2 时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 4.60% 和 26.54%。PMMA 的加入改变了复合材料的降解机理,降解速率得到提高。

2 化学改性

将 PLA 与化合物或单体结合发生化学反应称为化学改性,通过化学改性可降低 PLA 大分子链的规整度和结晶度,提高反应物的柔性和弹性,相比于物理改性,化学改性的效果更佳。

2.1 共聚改性

PLA 的共聚改性是指在 PLA 主链上引入其它多种分子链,调节其比例,或利用共聚单体的特殊基团和性能来改性。共聚反应将柔性链段插入 PLA 分子链中,降低了整段分子链的规整度和结晶能力,减小了分子间的相互作用力。同时改善了 PLA 的玻璃化转变温度、熔点等,从而增强 PLA 的性能。

何静^[25]选用羟脯氨酸为改性剂,采用溶液-熔融聚合法改性 PLA。研究表明,在压强 70 Pa、催化剂辛酸亚锡占比 3% 和 PLA:羟脯氨酸的物质之比为 90:10 的反应条件下,进行聚合反应,可使改性后的 PLA 接触角从 90° 降低为 32°,提高了材料的亲水性。同时通过降解性能测试,测得引入的羟脯氨酸使得改性后的 PLA 在 8 周后的失重率达到 10%,提高了材料的降解性能。

丁正^[26]选用聚己内酰胺预聚物与 PLA 进行共聚反应,制备聚酯酰胺共聚物。研究发现,聚己内酰胺链段的引入对 PLA 链段的运动产生影响,使 PLA 的玻璃化转变温度和熔点都有所提高,当 PLA 与聚己内酰胺预聚物的质量比为 3:7 时,玻璃化转变温度和熔点分别达到 59.83℃ 和 181.97℃。聚酯酰胺链段的引入提升了共聚物的热稳定性,当 PLA 与聚己内酰胺预聚物的质量比为 3:7 时,其起始分解温度和终止分解温度分别为 335.02℃ 和 429.61℃,与纯 PLA 相比有所提高。

Gu Liangliang 等^[27]利用聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)三嵌段共聚物 PEO-PPO-PEO 改性 PLA。研究表明,当 PEO-PPO-PEO 含量为 5% 时,PPO 含量高、分子量大的共聚物在 PLA 中形成液滴,可显著提高 PLA 的延展性。由于 PLA 和 PEO-PPO-PEO 的折射率基本一致,因此共混物成透明状,但黏度低于纯 PLA。

J. Gug 等^[28]通过向 PLA 与尼龙 11 (PA11) 内加入催化剂引发酯-酰胺交换反应,原位反应生成共聚物。研究表明,

共聚两相的相容性在反应后得到了改善,也使 PLA 的力学性能得到提高。当共聚物中加入 0.5% 催化剂时,断裂伸长率提高到 116%。当催化剂含量不超过 2%、加工转速保持在 250 r/min 左右时,聚合物可以获得更好的延展性。

M. A. Ghalia 等^[29]选用 PEG 对 PLA 进行共聚改性,利用熔融缩聚法合成了聚乙二醇-聚乳酸共聚物 (PLA-co-PEG)。研究发现,当 PLA 与 PEG 的体积比为 80:20,并加入 1.25% 的扩链剂时,共聚物的拉伸强度和冲击强度都得到提高,分别达到 70 MPa 和 7.9 kJ/m²,同时断裂伸长率提高了 17%。

2.2 扩链改性

扩链改性是指在 PLA 分子链中引入其它分子链或活性官能团,以增加 PLA 分子链末端长度和改变微观结构,使分子链的规整度降低的改性方式,它可以有效地改善 PLA 材料的性能缺陷。

孙静等^[30]应用扩链剂 (ADR-4368) 改性 PLA。研究发现,在熔融状态下,扩链剂上的环氧基团与 PLA 上的羟基和羧基发生反应,得到了结晶性较低的交联网状结构。加入 0.6% 的 ADR-4368 后,共混体系的拉伸强度为 67.2 MPa,比纯 PLA 的拉伸强度提高 6.2 MPa,共混体系的弯曲强度为 106.2 MPa,缺口冲击强度为 4.3 kJ/m²,都比纯 PLA 有所提高。

张臣等^[31]采用熔融共混法将马来酸酐功能化的热塑性淀粉 (MTPS)、环氧扩链剂 (REC) 和 PLA 进行共混,制备了 PLA/MTPS/REC 共混材料。研究表明,MTPS 和 PLA 上的羧基和羟基与 REC 上的环氧基团发生反应,增强了 MTPS 与 PLA 的相容性。加入 2% 的 REC 可使共混物的断裂伸长率达到 280%,拉伸强度达到最大值,为 44.8 MPa。同时作为扩链剂和增容剂的 REC 增大了 PLA 的分子量,抑制了共混物中分子链段运动能力,使共混物的结晶度降低。

王艳宁等^[32]将扩链剂 TMP-6000 加入熔融共混制备的 PLA 和聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)中,使 TMP-6000 的环氧基团与 PLA 和 PHBV 上的端羟基氢发生开环反应实现反应性结合,复合材料形成三维网状结构。研究表明,当加入 0.7% 的 TMP-6000 时,PLA 与 PHBV 的相容性最好,复合材料的拉伸强度达到最大值,为 58.6 MPa。同时 PLA 的冷结晶温度从 108.5℃ 升高到 115.4℃,材料的结晶能力减弱。

袁冰玉^[33]将三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和 PLA 进行紫外光辐照,使其发生扩链反应,制备出高熔体强度的长链支化 PLA。研究发现,随着 TMPTA 和 GMA 含量的增加,改性 PLA 的黏弹性得到提高。单独增加 TMPTA 含量时,引发支化的 PLA 链增多,

更多的支化点提供成核点,使 PLA 的结晶能力增强,成核数目增多,晶粒细化。同时单独增加 GMA 含量,PLA 内的大球晶数量增加,PLA 的成核能力得到增强。

S S. Karkhanis 等^[34]利用两种不同环氧当量的环氧树脂扩链剂(CE)对 PLA 进行扩链改性。研究发现,CE 中的环氧基团与 PLA 的羟基和羧基发生开环反应进而对 PLA 进行了扩链。在 300℃下,加入 0.5% 的 CE 进行 PLA 扩链反应,不仅能有效延长 PLA 的链长,而且能显著提高混合扭矩、熔体黏度和分子量,同时还可使其结晶度降低。环氧当量较低的 CE4468 具有较高的反应活性,能更有效地提高 PLA 的扭矩。

2.3 接枝交联改性

在 PLA 主链上接枝其它聚合物的支链或各种类型的功能化侧基(如羧基、氨基、羟基等),改变 PLA 的主链结构,使两者性能互相取长补短,提高 PLA 的断裂形变和断裂能,从而实现改性效果的改性方式称为接枝共聚改性。

左迎峰等^[35]采用固相聚合法将竹纤维(BF)和 PLA 进行接枝,制备出了 PLA 接枝 BF (PLA-g-BF)。研究表明,在 80℃反应温度下,将含量比为 1:2 的 BF 与 PLA 反应 7 h,PLA-g-BF 的 PLA 取代基含量为 17.71%,取代度为 38.74%,都达到最大值。由于 BF 分子链上的亲水羟基(—OH)有较强的吸水性,因此 PLA-g-BF 的吸水性较纯 PLA 有所提高,在 77 s 内可将水滴完全吸收。

马金亮等^[36]选用莽草酸对 PLA 非织造布进行接枝固定改性。研究表明,由于莽草酸含有部分亲水基团,并且纤维间隙在接枝后发生改变,使改性后的 PLA 非织造布导湿性从原来的 12 mm 增长到 14 mm。同时接枝莽草酸的 PLA 非织造布表现出较好的抗菌效果,对大肠埃希菌的抗菌率达到 77.3%,对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 72.7%。

徐志娟等^[37]利用三官能团环氧树脂(TDE-85)对 PLA 进行交联改性,制备 PLA/TDE-85 化学发泡材料。研究发现,当加入 2% 的 TDE-85 时,材料的平均扭矩可达到 5.5 N·m,材料的熔体黏度得到提高。同时当加入 0.8% 的 TDE-85 时,发泡密度为 0.59 g/cm³,可改善擦亮的泡孔结构,合并泡孔、泡孔破裂减少,提升了 PLA 的发泡性能。

3 结语

PLA 具有可完全生物降解、无污染和优异的生物相容性等特点,并具有良好的力学性能,使其可取代大部分石油基塑料。但是,PLA 也有自身性能的缺陷,导致无法被广泛应用。对 PLA 进行改性是提高其性能的重要方法之一,改性的主要方法有物理改性和化学改性。物理改性方法相对简单、成本低、易操作,多用一种或多种物质同 PLA 进行共混以达到改性的目的。虽然物理改性方法简单、易操作,但

需要考虑材料相容性和分散性的问题,并且有时改性效果不够明显。所以选择用物理改性方法时,要考虑所选方法、材料相容性和分散性是否能满足等。化学改性方法是从 PLA 分子结构上进行改变,化学改性后的 PLA 材料更加稳定,但存在成本高、合成物不能完全分解污染环境和操作复杂等缺陷,因此在后续研究过程中需考虑如何降低成本且更加环保。随着科技的进步和人们环保意识的增强,PLA 复合改性材料一定会被广泛应用,克服其自身缺陷和开发更高性能的改性剂会成为以后研究的重点,将物理和化学结合起来的改性方法将成为未来改性的发展趋势。

参考文献

- [1] 孙晨露,等.化工新材料,2019,47(4):58-62,66.
Sun Chenlu, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(4):58-62, 66.
- [2] 李美,等.中山大学学报:自然科学版,2019,58(3):71-78.
Li Mei, et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2019, 58(3):71-78.
- [3] 张媛媛,等.中州大学学报,2018,35(4):117-120.
Zhang Yuanyuan, et al. Journal of Zhongzhou University, 2018, 35(4):117-120.
- [4] 陈灿,等.工程塑料应用,2019,47(9):127-131.
Chen Can, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9):127-131.
- [5] Zhou Yinghui, et al. Polymer Testing, 2017, 60:78-83.
- [6] Senatov F S, et al. European Polymer Journal, 2017, 93:222-231.
- [7] 姚蕾,等.高分子材料科学与工程,2017,33(10):39-44.
Yao Lei, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(10):39-44.
- [8] 黄爽,等.塑料科技,2019,47(8):49-54.
Huang Shuang, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8):49-54.
- [9] 张春梅,等.工程塑料应用,2017,45(10):19-23,39.
Zhang Chunmei, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):19-23, 39.
- [10] Triampanichkul N, et al. Key Engineering Materials, 2019, 798:310-315.
- [11] Wang Yan, et al. Polymer Testing, 2019, 80:doi:10.1016/j.polymer-testing.2019.106077.
- [12] Dogan S K, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 71:349-361.
- [13] 刘晓帅,等.竹子学报,2017,36(3):19-24.
Liu Xiaoshuai, et al. Journal of Bamboo Research, 2017, 36(3):19-24.
- [14] 毕永豹,等.工程塑料应用,2017,45(4):24-28.
Bi Yongbao, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(4):24-28.
- [15] 张建,等.工程塑料应用,2016,44(11):12-17.
Zhang Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2016,

- 44(11):12–17.
- [16] Guo Rui, et al. *European Polymer Journal*, 2018, doi:10.1016 / j.eurpolymj.2018.07.035.
- [17] Tao Yubo, et al. *Materials*, 2017, 10(4):doi:10.3390 / ma10040339.
- [18] Scaffaro R, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 167:199–206.
- [19] 徐蒙蒙,等. *工程塑料应用*, 2017, 45(8):106–111.
Xu Mengmeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(8):106–111.
- [20] 刘斐,等. *塑料科技*, 2019, 47(11):59–64.
Liu Fei, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(11):59–64.
- [21] 肖湘莲,等. *塑料助剂*, 2016(3):63–66.
Xiao Xianglian, et al. *Plastics Additives*, 2016(3):63–66.
- [22] Yang Yong, et al. *Materials & Design*, 2016, 91:262–268.
- [23] Serra T, et al. *Materials Science & Engineering C*, 2014, 38:55–62.
- [24] Lu Wan, et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 88:223–230.
- [25] 何静. *化工新型材料*, 2015, 43(9):216–218.
He Jing. *New Chemical Materials*, 2015, 43(9):216–218.
- [26] 丁正. 一种聚乳酸基的聚酯酰胺的制备及结晶性能研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2017.
Ding Zheng. Preparation and study on crystallization properties of a polyesteramide based on poly(L-lactic acid)[D]. Wuhan:Hubei University of Technology, 2017.
- [27] Gu Liangliang, et al. *Polymer*, 2018, 156, 261–269.
- [28] Gug J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(45): doi:10.1002/app.43350.
- [29] Ghalia M A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 95:494–504.
- [30] 孙静,等. *塑料*, 2015, 44(6):1–4.
Sun Jing, et al. *Plastics*, 2015, 44(6):1–4.
- [31] 张臣,等. *材料科学与工程学报*, 2017, 35(4):587–591, 569.
Zhang Chen, et al. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2017, 35(4):587–591, 569.
- [32] 王艳宁,等. *中国塑料*, 2019, 33(11):71–77.
Wang Yanning, et al. *China Plastics*, 2019, 33(11):71–77.
- [33] 袁冰玉. 紫外光辐照引发反应挤出改性聚乳酸及其性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
Yuan Bingyu. Studies on the properties of modified polylactide prepared by UV irradiation induced reactive extrusion[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.
- [34] Karkhanis S S, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(11):2211–2219.
- [35] 左迎峰,等. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8):142–148.
Zuo Yingfeng, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(8):142–148.
- [36] 马金亮,等. *合成纤维*, 2019, 48(8):39–42.
Ma Jinliang, et al. *Synthetic Fiber in China*, 2019, 48(8):39–42.
- [37] 徐志娟,等. *中国塑料*, 2018, 32(5):109–115.
Xu Zhijuan, et al. *China Plastics*, 2018, 32(5):109–115.
-
- (上接第 143 页)
- [35] Yang Xutong, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 164:59–64.
- [36] Takezawa Y, et al. High thermal conductive epoxy resins with controlled high order structure[C]//Proceedings of the 7th International conference on properties and applications of dielectric materials. New York:IEEE, 2003:1 146–1 149.
- [37] Fukushima K, et al. Thermal conductive epoxy resins with controlled high-order structure[C]//The 17th Annual meeting of the IEEE lasers and Electro-optics society, 2003 .LEOS 2004.New York:IEEE, 2004:340–343.
- [38] Thanhkieu G, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 30:77–84.
- [39] Kim K, et al. *Polymer*, 2016, 91:74–80.
- [40] Huang Xingyi, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116:13 629–13 639.
- [41] 张国栋,等. *热固性树脂*, 2018, 33(3):43–48.
Zhang Guodong, et al. *Thermosetting Resin*, 2018, 33(3):43–48.