

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.022

淀粉基纳米胶囊增韧聚乳酸

王琴^{1,2}, 孟兵³, 何沛玉², 魏成^{1,2}, 刘丰瑞², 刘一丁¹, 康彪²

(1.西南石油大学化学化工学院,成都 610500; 2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳 621900;

3.成都航空职业技术学院,成都 610100)

摘要: 针对聚乳酸(PLA)材料本身存在的脆性和价格高等问题,以生物可降解的廉价淀粉为基础,构建纳米胶囊,然后将其作为纳米填料添加到 PLA 基体中,研究了 PLA 复合材料的力学性能。通过改变羟乙基淀粉(HES)/聚乙二醇(PEG-400)、2,4'-和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯混合物(MDI-50)的比例,制备了不同组成的纳米胶囊,并探讨了其对 PLA 的增韧机理。利用透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪和动态光散射详细表征了纳米胶囊的形貌、组成和尺寸;使用万能试验机对 PLA 复合薄膜进行拉伸性能测试;通过计算纳米胶囊间的平均粒径和差示扫描量热仪测试结果讨论纳米胶囊的增韧机理。结果表明,纳米胶囊的平均直径约为 120 nm,且制备的 PLA 复合材料具有出色的断裂韧性,与纯 PLA 膜相比,断裂韧性最高提升了 909%;在纳米胶囊间平均距离 239~162 nm 范围内存在一个临界粒间距离,使基体韧性出现一个突变增长,满足脆性向韧性转变的临界要求;纳米胶囊的增韧效果随黏弹性的增加而增加,与纳米胶囊的玻璃化转变温度呈负相关关系。

关键词: 聚乳酸;淀粉;纳米胶囊;增韧;细乳液聚合

中图分类号: TQ050.4+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0155-07

Toughening of polylactic acid by starch based nanocapsule

WANG Qin^{1,2}, MENG Bing³, HE Peiyu², WEI Cheng^{1,2}, LIU Fengrui², LIU Yiding¹, KANG Biao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 3. Chengdu Aeronautic Polytechnic, Chengdu 610100, China)

Abstract : To address the two problems of brittleness and high price of polylactic acid (PLA) material itself, the mechanical properties of PLA composites were investigated and analyzed by constructing nanocapsules based on biodegradable and cheap starch, which was then added as a nano-filler to the PLA matrix. By varying the ratio of hydroxyethyl starch (HES)/polyethylene glycol (PEG-400), 2, 4'-and 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate mixtures (MDI-50), nanocapsules with different compositions were prepared and the mechanism of the toughening effect of the nanocapsules for PLA was explored. The morphology, composition and size of the nanocapsules were characterized in detail using transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and dynamic light scattering; the mechanical properties of the PLA composite films were tested using a universal testing machine; and the toughening mechanism of the nanocapsules was discussed by the calculated average particle size between the nanocapsules and the results of the differential scanning calorimetry test. The results show that the average diameter of the nanocapsules is about 120 nm and the prepared PLA composites have excellent toughness, which is increased by up to 909% compared with the pure PLA film; there exists a critical intergranular distance between the average distance between the nanocapsules, 239 nm to 162 nm, which results in an abrupt increase in the toughness of the matrix and meets the critical requirements for the brittle-to-toughness transition; as the viscoelasticity increases, the toughening effect of nanocapsules also increases, which is negatively correlated with the glass transition temperature of nanocapsules.

Keywords : polylactic acid ; starch ; nanocapsule ; toughening effect ; miniemulsion polymerization

基金项目: 四川省科技创新人才计划项目(No.2023JDRC0006),国家自然科学基金项目(No.21902131)

通信作者: 刘一丁,博士,研究员,硕士生/博士生导师,研究方向为功能纳米材料的合成、自组装及其在催化方面的应用

收稿日期: 2024-04-07

引用格式: 王琴,孟兵,何沛玉,等.淀粉基纳米胶囊增韧聚乳酸[J].工程塑料应用,2024,52(7):155-161.

WANG Qin, MENG Bing, HE Peiyu, et al. Toughening of polylactic acid by starch based nanocapsule[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 155-161.

20世纪,石油化工产业和塑料生产蓬勃发展,起初极大地促进了经济和社会的发展,但随后大量塑料废弃物的产生却引发了严重的环境问题,尤其是微塑料的污染问题。因此,生物可降解和生物可再生塑料,如聚乳酸(PLA),在过去的几十年里受到了极大的关注^[1-3]。结合其高强度、高模量、良好的光学透明度等额外优势,PLA在包装、建筑行业、临床植入物、无纺布、药物输送等方面得到广泛应用^[4-6]。然而,PLA固有的脆性特征限制了其进一步的潜在应用,因此提高PLA材料韧性已成为研究热点^[7-12]。其中生物可降解添加剂的使用被广泛关注,因为由此获得的复合材料仍然可以恢复PLA所需的生物降解性^[13-15]。如Niu等^[16]使用脂肪链接枝的纤维素纳米晶体作为纳米填料,与纯PLA相比,纤维素纳米晶体改性PLA的断裂伸长率提高了6.4倍。Frone等^[17]将纤维素纤维作为PLA基体的添加剂,有效地提高了PLA基体的韧性。

另一方面,PLA的高价格是导致其无法大规模生产和应用的另一个重要因素^[18]。近年来,一种生物可降解和生物可再生的聚合物淀粉与PLA共混的方法结合了PLA优异的力学性能和淀粉的低成本优势,引起了广泛的研究兴趣^[19]。如Ávila-Orta等^[20]利用熔融挤出法制备PLA与变性淀粉共混物,并将得到的复合材料用熔喷法制备无纺布。Fonseca-García等^[21]在两亲性三嵌段共聚物作为表面活性剂的帮助下,研究了PLA和淀粉的混溶性,从而生产出用于包装、制药和生物医学应用的薄膜。然而这两种聚合物的原始混合物仍然很脆,需要进一步进行改性,如添加增塑剂、引入弹性体或界面相容^[22]。如Zhao等^[23]研究了硅烷偶联剂作为PLA与淀粉间增容剂的作用,发现硅烷偶联剂使淀粉颗粒与PLA基体之间的间隙数量和空间减少,同时改善了淀粉颗粒在PLA中的分散性,使改性PLA/淀粉复合材料的拉伸强度从19.6 MPa提高到53.4 MPa,超过了纯PLA的强度。到目前为止,如何将PLA和淀粉有效掺在一起,使所得到的复合材料在没有繁琐的后处理情况下获得高韧性仍然是一个挑战。

笔者将这两种研究趋势结合起来,开发了一种新的淀粉掺入PLA的方法。首先采用细乳液聚合法制备淀粉基纳米胶囊,然后将其作为纳米填料直接引入PLA中,在PLA中形成交联淀粉纳米结构

域。制备了不同组成的淀粉基纳米胶囊,对其增韧PLA的效果进行了表征,并研究了增韧效果与纳米胶囊黏弹性行为的关系,以揭示相关增韧机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环己烷:98%,上海麦克林生化科技有限公司;

聚甘油-6聚蓖麻油酸酯(PGPR):95%,上海麦克林生化科技有限公司;

NaCl:99%,上海麦克林生化科技有限公司;

羟乙基淀粉(HES):110150KDa,取代度0.37~0.4,98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

聚乙二醇:PEG-400,98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯混合物(MDI-50):98%,烟台万华化学集团有限公司;

无水二氯甲烷:99%,北京伊凯诺科技有限公司;

去离子水:自备。

1.2 主要仪器及设备

动态光散射(DLS)仪:NS-90Z Plus,珠海 OMEC 仪器有限公司;

透射电子显微镜(TEM):HT7820,日本日立公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Q2000,美国TA公司;

万能试验机:ETM-A,深圳万测试验设备有限公司。

1.3 淀粉基纳米胶囊的制备

在油包水细乳液体系中制备纳米胶囊。油相由PGPR和环己烷组成,水相由NaCl, PGE-400, HES和去离子水组成。将PGPR(300 mg)溶于环己烷(21.75 g)中制备油相1;将NaCl(30 mg)溶于水中(1 g),加入一定量的PEG-400和HES制备水相(组成配方见表1);在油相1(4 g)中加入一定量的MDI-50(用量见表1)和额外的PGPR(150 mg)制备油相2。

首先将油相1(14.15 g)与水相混合,然后用超声分析仪在振幅为49%的条件下超声20 min,脉冲开启9 s,关闭9 s(冰浴冷却混合物)获得细乳液体系。然后,将油相2滴加到细乳液体系中(2 min)。滴加完成后,体系在50℃下反应16 h。

表1 不同纳米胶囊的样品名称和组成用量

Tab. 1 Sample names and compositions contents of different nanocapsules

Sample	mg		
	PEG-400	HES	MDI-50
30HP	151	152	701
40HP	200	203	603
50HP	252	251	505
60HP	305	301	401
70HP	352	353	302

Note: Samples of different nanocapsules are named based on the percentage of aqueous partial polymer in the total polymer mass.

1.4 PLA复合薄膜的制备

取一定量的纳米胶囊细乳液以8 000 r/min离心3 min,去除上清液,在沉淀中加入2 mL无水二氯甲烷溶液,然后在超声浴中混匀得到分散体。通过将分散体(200 μ L)冷冻干燥,并在冷冻干燥前后称重分散体的质量来定量该分散体中的纳米胶囊数量。然后,将分散体与PLA的二氯甲烷溶液混合,混合均匀后在旋转蒸发器上去除多余的二氯甲烷,制备PLA复合分散体,其中复合分散体分别含有相对于PLA质量的1.25%,2.5%,3.75%,5%,6.25%,7.5%,8.75%和10%的纳米胶囊(相对于PLA的质量)。将得到的复合分散体用涂布试验机在聚四氟乙烯薄膜上涂膜,得到厚度约为0.07 mm的复合薄膜。

1.5 测试与表征

DLS测试:将分散体稀释到0.1%的固体含量后进行测试;

TEM测试:将分散体稀释到0.1%的固体含量,然后在80 kV加速电压下进行测试;

FTIR测试:波数范围为4 000~500 cm^{-1} ,扫描32次,分辨率4 cm^{-1} ;

DSC测试:玻璃化转变温度(T_g)测试条件为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 氮气流,从-70 $^{\circ}\text{C}$ 升温至150 $^{\circ}\text{C}$;结晶性能测试条件为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 氮气流,从室温升温至200 $^{\circ}\text{C}$,然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至40 $^{\circ}\text{C}$ 。

拉伸性能测试:按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率5 mm/min,标距10 mm。

2 结果与讨论

2.1 纳米胶囊的形貌结构表征

不同组成纳米胶囊的TEM图像如图1所示。TEM图像证实了不同组成的纳米胶囊的形貌,均为聚合物外壳和空心核的纳米胶囊结构。图2的DLS结果显示,所制备的纳米胶囊的尺寸和尺寸分布相似,平均粒径在120 nm。

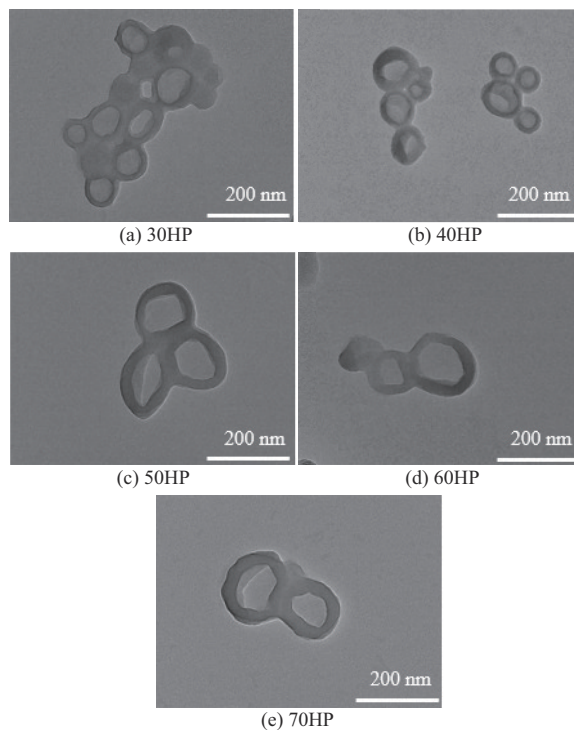


图1 不同组成纳米胶囊的TEM图像

Fig. 1 TEM images of nanocapsules with different compositions

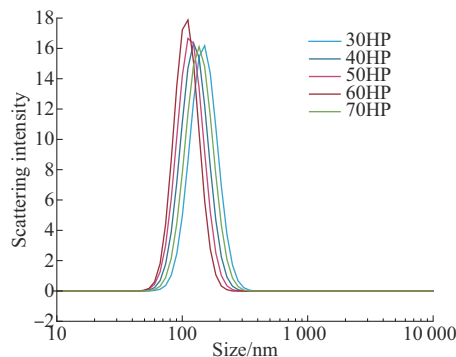


图2 不同纳米胶囊的DLS测试结果

Fig. 2 DLS measurement of nanocapsules with different compositions

通过FTIR进行结构表征,如图3所示,加入了加权量的叠氮化钠,并利用其2 126 cm^{-1} 处的特征

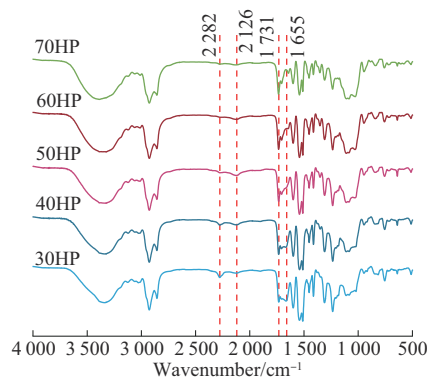


图3 不同组成纳米胶囊的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of nanocapsules with different compositions

峰对不同样品的 FTIR 谱图进行归一化。 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰分别对应聚氨酯和尿素基团的特征峰,这两个峰在所有制备的纳米胶囊中都存在,表明在微乳液体系的纳米界面上不仅发生了羟基和异氰酸酯的缩聚反应,而且在水-油界面上也发生了一些异氰酸酯的水解反应。随后生成的胺基也与剩余的异氰酸酯基反应形成聚脲。随着 MDI-50 含量的增加,尿素对应的峰也增加,因为这些样品中添加的过量 MDI-50 更容易水解和自缩聚生成聚脲。此外,除了样品 70HP 中 MDI-50 的含量最少外,其余 4 个样品在 $2\,282\text{ cm}^{-1}$ 附近也观察到异氰酸酯基团的特征带,并且随着 MDI-50 含量的增加,其强度也随之增加,这表明当 MDI-50 添加过量时,纳米胶囊与油相接触一侧的一些异氰酸酯基团将保持完整,这是由于在反应末期这些异氰酸基团无法与水或聚乙二醇的端羟基充分接触。综上所述,表明 HES/PG-400,MDI-50 与水在细乳液体系纳米界面上发生了反应,形成了不同 HES/PEG-400 含量的聚氨酯/尿素纳米胶囊。

2.2 纳米胶囊对 PLA 的增韧效果研究

使用 70HP 纳米胶囊研究了纳米胶囊添加量对 PLA 的增韧效果,因为其含有最多的柔性成分,有望具有最好的增韧效果。图 4 为不同添加量的 70HP 纳米胶囊对 PLA 薄膜断裂伸长率、断裂韧性、拉伸强度和拉伸弹性模量的影响,由图 4 可以看出,与纯 PLA 相比,含有 70HP 纳米胶囊的 PLA 膜均表现出增韧效果,拉伸弹性模量和拉伸强度均略有降低。此外,从图 4a 和图 4b 可以看出,随着纳米胶囊添加量的增加,增韧效果开始提升,5%~7.5% 时达到一个平稳期,当纳米胶囊添加量进一步增加到 8.75% 时,增韧效果开始下降。当 70HP 添加量为 5% 时,PLA 薄膜的增韧效果最好,其断裂韧性提高了 909%。纳米胶囊含量的进一步增加导致断裂韧性下降,这可能是由于在 PLA 薄膜形成过程中,二氯甲烷的蒸发导致纳米胶囊聚集。

研究表明^[24],纳米填料增韧脆性聚合物基体时,颗粒间的距离对增韧效果起着至关重要的作用。纳米填充剂只有在颗粒间距离小于某一临界值时才表现出增韧作用,使得置于纳米颗粒之间的聚合物基体才表现出延展性。为了确定 70HP 纳米胶囊 PLA 基体的脆延性行为,计算纳米胶囊间的平均距离见式(1)。

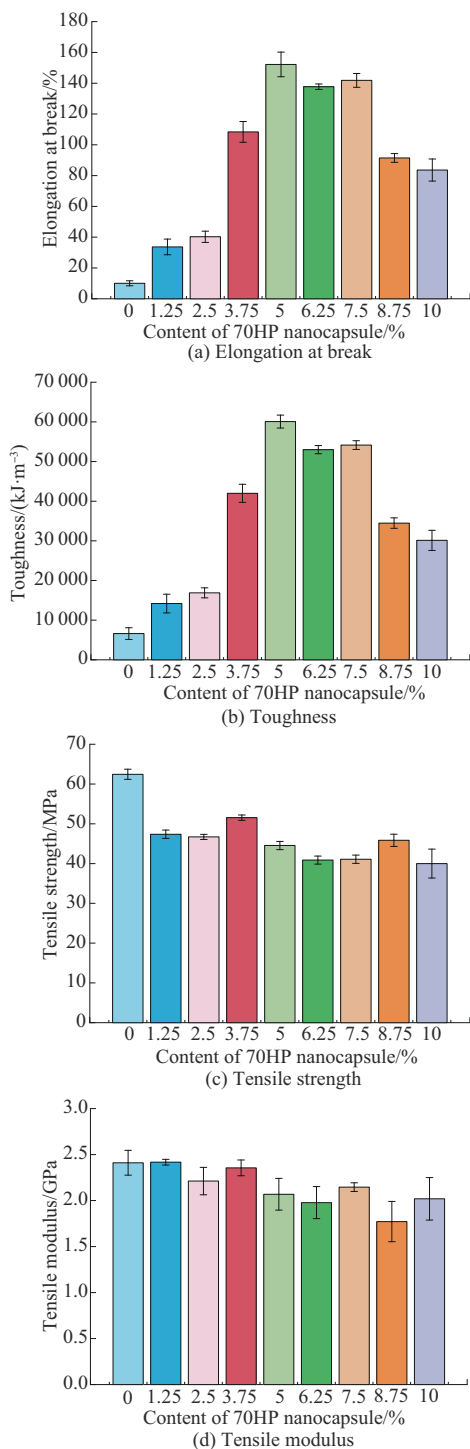


图4 不同添加量的70HP纳米胶囊对PLA薄膜断裂伸长率、断裂韧性、拉伸强度和拉伸弹性模量的影响

Fig. 4 Influences of different amount of 70HP nanocapsule on elongation at break, toughness, tensile strength and tensile modulus of PLA film

$$I = D_p \left[\left(\frac{\pi}{6V_f} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (1)$$

式中: I 为纳米胶囊的表面间距离; D_p 为纳米胶囊的平均直径; V_f 为纳米胶囊的体积分数,假设其与

所添加的质量分数相同。

图5为计算出的纳米胶囊间距离与增韧效果的关系,由图5可以看出,当计算的纳米胶囊间距离从337 nm减小到239 nm时,断裂韧性开始缓慢增加,但当距离小于239 nm时,断裂韧性突然增加,说明在239~162 nm范围内存在脆性向韧性转变的临界纳米胶囊间距离,当距离为140~124 nm时,断裂韧性达到平台期。

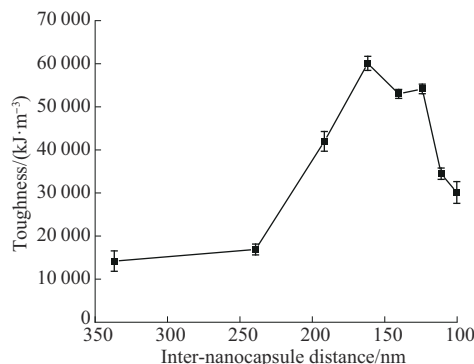


图5 计算出的纳米胶囊间距离与增韧效果的关系

Fig. 5 Relation between calculated inter-nanocapsule distance and toughening effect

2.3 不同纳米胶囊增韧机理的研究

为了更好地了解纳米胶囊对PLA薄膜的增韧机理,将不同组成的纳米胶囊掺入PLA薄膜中,揭示纳米胶囊的组成对增韧效果的影响机理。采用添加量为5%的纳米胶囊,以确保胶囊间距离满足脆性向韧性过渡的阈值要求。拉伸弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性与不同纳米胶囊组成的关系如图6所示。由图6可见,纳米胶囊的组成对PLA薄膜的力学性能有显著影响。虽然不同成分的纳米胶囊在拉伸弹性模量和拉伸强度上都有降低,但所有的纳米胶囊都同时表现出增韧效果。随着柔性HES/PEG-400添加量的增加,增韧效果增强。70HP纳米胶囊的增韧效果最好,其HES/PEG-400含量最高,MDI-50含量最低,如图6b所示。

以上结果表明,除了颗粒间距离外,纳米填料本身的组成和特性也对增韧效果起关键作用。一个合理的假设是,组成的改变会导致纳米胶囊具有不同的黏弹性。MDI-50含量多的纳米胶囊刚性更强,而HES/PEG-400多的具有更高的黏弹性。当这些具有更好柔韧性的纳米胶囊分散在PLA基体中时,通过诱导塑性变形和剪切屈服来耗散更多的断裂能,最终使PLA薄膜具有更好的力学性能。通过进一步的DSC分析不同纳米胶囊的玻璃化转变行

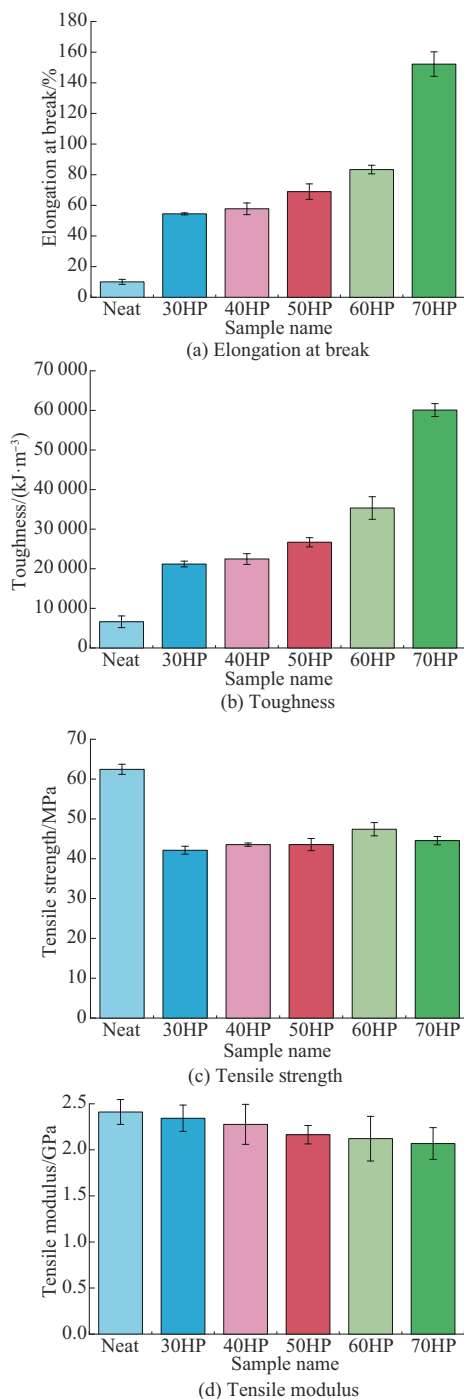


图6 纳米胶囊的组成对PLA薄膜断裂伸长率、断裂韧性、拉伸强度和拉伸弹性模量的影响

Fig. 6 Influences of compositions of nanocapsule on elongation at break, toughness, tensile strength and tensile modulus of PLA film

为(图7)以及每个纳米胶囊的增韧效果与玻璃化转变温度(T_g)之间的相关性(图8),证实了这一解释。随着HES/PEG-400比例的增加, T_g 也相应降低,玻璃态和黏性态之间的转变更加明显,这可以解释为随着刚性交联剂MDI-50含量的降低,链迁移率增加,胶囊壳内自由体积增加。从图8可以看出,纳米

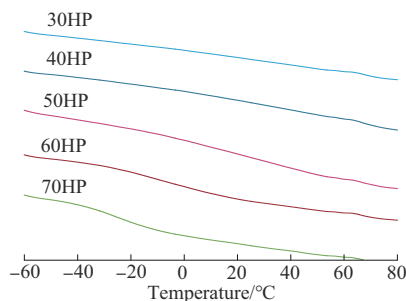
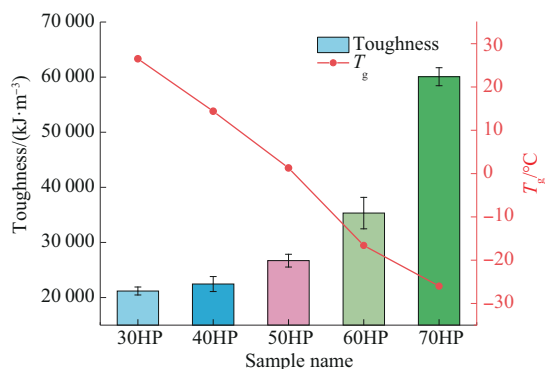


图7 不同组成纳米胶囊的DSC测试谱图

Fig. 7 DSC spectrum of nanocapsules with different compositions

图8 T_g 与不同组成纳米胶囊增韧效果的关系Fig. 8 Relation between T_g and toughening effect of nanocapsules with different compositions

胶囊的断裂韧性增强与 T_g 之间存在很强的负相关关系,这进一步验证了所提出的机理。

图9和表2分别为空白PLA薄膜和添加5% 70HP的PLA复合薄膜DSC曲线及结晶性能数据。从图9和表2可以看出,当加入5% 70HP纳米胶囊时,复合材料的结晶度与纯PLA的相差不大,这表明PLA基体的增韧效果并非源于其结晶度的变化,而是由于纳米粒子间的平均距离及组成的变化。

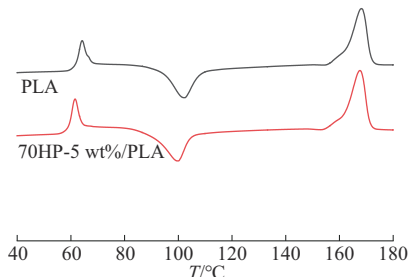


图9 空白PLA薄膜和添加5% 70HP的PLA复合薄膜DSC曲线

Fig. 9 DSC curves of blank PLA films and PLA composite films with 5% 70HP added

3 结论

(1)通过TEM,FTIR,DLS表征确定了纳米胶囊的成功合成,纳米胶囊的平均粒径约为120 nm。

(2)不同70HP纳米胶囊添加量对PLA基体的增

表2 空白PLA薄膜和添加5% 70HP的PLA复合薄膜的结晶性能数据

Tab. 2 Crystallization property data for blank PLA films and PLA composite films with 5% 70HP added

Performance	PLA	70HP-5%PLA
$\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	2.94	33.97
$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	7.39	39.63
$X_c/\%$	33.10	34.40

Notes: ΔH_c is crystallization enthalpy; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is crystallinity.

韧效果研究表明,含有不同70HP纳米胶囊添加量的PLA膜,与空白PLA膜相比,均表现出增韧效果,拉伸弹性模量和拉伸强度均略有降低,当纳米胶囊添加5%时,70HP纳米胶囊的增韧效果最好,断裂韧性提高了909%;计算的纳米胶囊平均间距结果表明,在239~162 nm范围内存在脆性向韧性转变的临界纳米胶囊间距离。

(3)不同组分的纳米胶囊对PLA基体增韧效果研究表明,这些淀粉基纳米胶囊显著提高了PLA基质的断裂韧性,其中70HP纳米胶囊增韧效果最好;DSC测试结果表明,纳米胶囊的 T_g 随着柔性组分HES/PEG-400比例的增加而降低,玻璃态和黏性态之间的转变更加明显。当这些具有更好柔韧性的纳米胶囊分散在PLA基体中时,通过诱导塑性变形和剪切屈服来耗散更多的断裂能,最终使PLA复合薄膜获得更好的韧性。

参考文献

- [1] HE Y, DONG K Y, GUO Y D, et al. Preparation and properties of the crosslinked poly(l-lactide) with high crystallinity and high gel content[J]. Polymer, 2023, 287. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126441.
- [2] LI T Y, GAO Y S, SUN X L, et al. Significantly enhanced crystallization of polylactide ingeo 4032D by polyethylene ionomer[J]. Polymer, 2024, 290. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126557.
- [3] LONGO A, DI MAIO E, DU F F, et al. CO₂-diffusion controlled mesophase formation in poly(l-lactic acid) and its effect on cold-crystallization[J]. Polymer, 2023, 285. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126380.
- [4] REZWAN K, CHEN Q Z, BLAKER J J, et al. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 27(18):3 413-3 431.
- [5] ZHU Z Q, TANG Y, XIA X H, et al. Terahertz spectroscopy of interchain hydrogen bond changes of poly (L-lactic acid)/poly (D-lactic acid) blends during solution crystallization[J]. Polymer, 2024, 290. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126503.
- [6] LI G, ZHAO M H, XU F, et al. Synthesis and biological applica-

- tion of polylactic acid[J]. *Molecules*, 2020, 25(21). DOI: 10.3390/molecules25215023.
- [7] 宋晓丽,陈莹,许玉芝,等.核壳型聚丙烯酸酯微球增韧聚乳酸研究[J].*工程塑料应用*,2013,41(10):4-7.
- SONG Xiaoli, CHEN Ying, XU Yuzhi, et al. Study on polylactic acid toughened by core-shell polyacrylate microsphere[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(10):4-7.
- [8] 方玲,李君,戚嵘嵘.POE增韧聚乳酸复合材料的研究[J].*工程塑料应用*,2009,37(6):5-8.
- FANG Ling, LI Jun, QI Rongrong. Toughening of polylactide by melt blending with polyethylene-octeneco polymer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(6):5-8.
- [9] 王碟,单玉华,蔡志祥,等.丙基噁唑啉改性微晶纤维素增强增韧聚乳酸的研究[J].*现代化工*,2024,44(3):188-193.
- WANG Die, SHAN Yuhua, CAI Zhixiang, et al. Reinforcing and toughening polylactic acid with propyloxazoline modified microcrystalline cellulose[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(3): 188-193.
- [10] 席立锋,周衡书,周忠成,等.丙烯酸弹性体增韧聚乳酸熔喷成型及性能[J].*工程塑料应用*,2022,50(3):32-37.
- XI Lifeng, ZHOU Hengshu, ZHOU Zhongcheng, et al. Preparation and properties of PBE/PLA melt-blown nonwovens[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):32-37.
- [11] 张春梅,翟天亮,罗勇悦.丙烯酸酯接枝改性天然橡胶增韧聚乳酸[J].*工程塑料应用*,2017,45(10):19-23,39.
- ZHANG Chunmei, ZHAI Tianliang, LUO Yongyue. Toughening of polylactide with acrylate grafting modified natural rubber[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(10):19-23, 39.
- [12] 许佳怡.羟丙甲纤维素增韧聚乳酸复合材料的制备及性能研究[J].*中国塑料*,2021,35(5):59-64.
- XU Jiayi. Preparation and properties of hypromellose-toughened poly(lactic acid)composites[J]. *China Plastics*, 2021, 35(5):59-64.
- [13] MUIRURI J K, LIU S, YEO J C C, et al. Synergistic toughening of poly(lactic acid)-cellulose nanocrystal composites through cooperative effect of cavitation and crazing deformation mechanisms[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(3):509-518.
- [14] KOH J J, ZHANG X, HE C. Fully biodegradable poly(lactic acid)/starch blends: A review of toughening strategies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109:99-113.
- [15] MARTURANO V, MAROTTA A, SALAZAR S A, et al. Recent advances in bio-based functional additives for polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 139. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101186.
- [16] NIU W D, GUO Y F, HUANG W, et al. Aliphatic chains grafted cellulose nanocrystals with core-corona structures for efficient toughening of pla composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119200.
- [17] FRONE A N, GHIUREA M, NICOLAE C A, et al. Poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate) biocomposites with differently treated cellulose fibers[J]. *Molecules*, 2022, 27(8). DOI: 10.3390/molecules27082390.
- [18] LU D R, XIAO C M, XU S J. Starch-based completely biodegradable polymer materials[J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(6): 366-375.
- [19] MULLER J, GONZÁLEZ-MARTÍNEZ C, CHIRALT A. Combination of poly(lactic acid) and starch for biodegradable food packaging[J]. *Materials*, 2017, 10(8). DOI:10.3390/ma10080952.
- [20] ÁVILA-ORTA C A, COVARRUBIAS-GORDILLO C A, FONSECA-FLORIDO H A, et al. PLA/modified-starch blends and their application for the fabrication of non-woven fabrics by melt-blowing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 316. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120975.
- [21] FONSECA-GARCÍA A, OSORIO B H, AGUIRRE-LOREDO R Y, et al. Miscibility study of thermoplastic starch/polylactic acid blends: Thermal and superficial properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 293. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119744.
- [22] RUDABADI M S, GHASEMI F A, FASIHI M, et al. An experimental study on the microstructural, tensile, and fracture properties of biodegradable polylactic acid blended with thermoplastic corn starch filled with halloysite nanotubes[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 201. DOI:10.1016/j.indcrop.2023.116922.
- [23] ZHAO X P, HUANG Z P, ZHANG D F, et al. High-performance poly(lactic acid)/starch materials prepared via starch surface modification and its in situ enhancement[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023. DOI:10.1002/app.55041.
- [24] KIM N H, KIM H S. Statistical properties of interparticle/void distance for amorphous plastics toughening[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6):4 256-4 262.