

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.023

环氧大豆油对聚乳酸/酸化木质素性能的影响

林明华¹, 王华¹, 郭建兵^{1,2}, 郑斌¹, 王瑶¹

[1.康命源(贵州)科技发展有限公司,贵州安顺 561100; 2.贵州省材料产业技术研究院,贵阳 550014]

摘要: 为了探索环氧大豆油(ESO)对聚乳酸(PLA)/酸化木质素(AL)复合材料增容效果的影响,采用共混改性方法制备了 PLA/AL/ESO 三元复合材料,通过扫描电子显微镜对复合材料微观形貌进行了表征,研究了 ESO 含量对复合材料力学性能、结晶行为、流变特性及热稳定性的影响。研究发现,ESO 的引入显著改善了 PLA/AL 复合材料的冲击断面形貌,使其从光滑平整转变为模糊粗糙,从而显著提升了材料的韧性。此外,ESO 的加入降低了复合材料的初始热降解温度和最大热降解温度。同时,ESO 降低了复合材料的熔融温度,而结晶度随 ESO 含量的增加呈现出先降低后升高的趋势。流变学分析结果显示,适量 ESO 的加入增强了聚合物分子链的运动能力,从而降低了复合材料的黏度。然而,过量 ESO 会导致分子链过度缠结,限制了 PLA 分子链的运动。研究表明,ESO 作为一种有效的增塑剂和相容剂,能够显著优化 PLA/AL 复合材料的微观界面,提升断裂伸长率和冲击强度。但 ESO 的加入在一定程度上降低了材料的热稳定性、拉伸强度和弯曲强度。

关键词: 聚乳酸;环氧大豆油;酸化木质素;热稳定性;力学性能

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0159-06

Effect of epoxy soybean oil on properties of poly(lactic acid)/acidified lignin

LIN Minghua¹, WANG Hua¹, GUO Jianbing^{1,2}, ZHENG Bin¹, WANG Yao¹

[1. Kangmingyuan (Guizhou) Technology Development Co., Ltd., Anshun 561100, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China]

Abstract : In order to explore the effect of epoxidized soybean oil (ESO) on the compatibilization effect of polylactic acid (PLA)/acidified lignin (AL) composites, PLA/AL/ESO ternary composites were prepared by blending modification method. The microstructure of the composites was characterized by scanning electron microscopy. The effects of ESO content on the mechanical properties, crystallization behavior, rheological properties and thermal stability of the composites were studied. It is found that the introduction of ESO significantly improves the impact fracture morphology of PLA/AL composites, which changes from smooth and flat to fuzzy rough, thus significantly improving the toughness of the material. In addition, the addition of ESO reduces the initial thermal degradation temperature and the maximum thermal degradation temperature of the composites. At the same time, ESO reduces the melting temperature of the composites, and the crystallinity decreases first and then increases with the increase of ESO content. Rheological analysis show that the addition of an appropriate amount of ESO enhances the mobility of the polymer molecular chain, thereby reducing the viscosity of the composite. However, excessive ESO can lead to excessive entanglement of molecular chains, which limits the movement of PLA molecular chains. Studies have shown that ESO, as an effective plasticizer and compatibilizer, can significantly optimize the micro-interface of PLA/AL composites and improve the elongation at break and impact strength. However, the addition of ESO reduces the thermal stability, tensile strength and flexural strength of the material.

Keywords : poly(lactic acid) ; epoxy soybean oil ; acidified lignin ; thermal stability ; mechanical property

聚乳酸(PLA)是以乳酸为主要原料通过聚合得到的聚酯类聚合物,是一种新型的生物可降解材料,具有环境友好性^[1]。然而,PLA 的固有脆性限制了其应用范围。为了使 PLA 更好地服务于社会生

基金项目: 国家自然科学基金项目(52263007),贵州省科技计划项目(黔科合平台人才-ZZSG[2024]015,黔科合中引地项目[2024]020)

通信作者: 王华,高级工程师,产业导师,研究方向为聚合物共混改性

收稿日期: 2024-08-15

引用格式: 林明华,王华,郭建兵,等. 环氧大豆油对聚乳酸/酸化木质素性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 159-164.

LIN Minghua, WANG Hua, GUO Jianbing, et al. Effect of epoxy soybean oil on properties of poly(lactic acid)/acidified lignin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 159-164.

活,研究人员开展了大量的PLA增韧研究。首先通过引入石油基聚合物或弹性体来增韧PLA,但这种做法往往以牺牲其生物降解性为代价^[2]。目前,为了保持PLA的环境友好性,源自生物物质的高分子材料引起了研究者的关注,如生物基聚酯^[3]、微生物聚酯^[4]、天然橡胶^[5]及生物基聚酰胺^[6]等。

木质素作为一种完全可降解的高分子改性剂^[7],具有原料来源广、环境友好等优点。然而,由于其复杂的结构和表面的强极性,与聚合物之间的黏合力较弱,限制了木质素在PLA共混改性中的应用^[8]。为改善这一点,研究者们采用了化学或物理方法对木质素表面进行改性,以增强木质素与PLA的界面相容性。鞠泽辉等^[9]通过聚乙二醇(PEG)修饰木质素,提升了PLA复合材料的耐热性。张楠等^[10]则通过叔丁基二甲基氯硅烷改性碱性木质素,提高了木质素与PLA/聚碳酸亚丙酯复合材料的相容性。乙酰乙酸改性木质素也能增强木质素与PLA基体的界面黏附,同时保持PLA的拉伸强度^[11]。

另外,植物油作为一种经济、绿色且可持续的增塑剂,在改善PLA脆性方面显示出巨大潜力^[12-15]。研究表明,引入反应性植物油可以降低两相间的界面能,提高黏合力,从而显著提升PLA的韧性^[16]。环氧大豆油(ESO)作为一种反应性增塑剂,与复合材料中的—COOH和—OH基团发生开环反应,改善各组分间的界面相容性,以提高PLA与其他增韧聚合物的结合强度^[17-18]。例如,江德志等^[19]利用ESO作为相容剂,制备了超韧阻燃PLA复合材料,冲击强度达到18.13 kJ/m²。此外,ESO也应用在PLA/热塑性聚氨酯(TPU)复合材料中,通过形成PLA-g-TPU共聚物,促进了材料的相容性并提升了韧性^[20]。龚新怀等^[21]制备了PLA/茶渣生物基/ESO复合材料,发现三种组分质量比为70:30:12时,材料的缺口冲击强度和断裂伸长率分别提高了65.53%和154.23%。尽管已有较多研究探讨了木质素增强PLA,但关于ESO对酸化木质素(AL)和PLA复合材料性能影响的研究仍相对缺乏。

笔者通过硫酸处理碱性木质素,获得了纯化的AL,并采用ESO来提升PLA/AL复合材料的相容性。通过调节ESO的添加量,与AL和PLA进行熔融共混挤出,制备了PLA/AL/ESO复合材料。探讨了不同ESO含量对PLA/AL/ESO复合材料力学、热

稳定性及动态力学特性等性能的影响,并通过扫描电子显微镜(SEM)观察了样品的冲击断裂表面形貌,从而分析ESO增韧PLA/AL/ESO材料的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:牌号4032D,美国Nature Works公司;

ESO:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

碱性木质素:工业级,粉体粒径80 μm,山东泉林纸业有限公司。

1.2 主要仪器与设备

台式高速离心机: TG16-WS,长沙湘仪离心机仪器有限公司;

微型双螺杆挤出机: SJZA-10A,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

微型注塑机: SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

数字鼓风干燥箱: DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;

旋转流变仪: Mars60,德国哈克公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪: DSC25,美国Waters公司;

SEM: KYKY-EM6000,北京中科科仪技术发展有限责任公司。

1.3 试样制备

1.3.1 碱性木质素的预处理

称取33.0 g木质素,溶于67.0 g水中,室温搅拌均匀0.5 h;将充分溶解好的木质素溶液离心(10 000 r/min, 10 min,下同),取上层的清液;用浓度10%的H₂SO₄溶液调pH至3左右,再次离心取沉淀部分;将沉淀部分用去离子水洗涤,搅拌均匀后离心取沉淀部分,去离子水洗涤三次,随后冷冻干燥48 h,即得到纯化的AL。

1.3.2 PLA/AL/ESO复合材料的制备

将化学改性后的AL, PLA原料分别在40℃和80℃下干燥8 h。然后按表1的组分配比在高速混料机中均匀混合,在微型双螺杆挤出机下进行共混(挤出三段温度为180, 190℃和200℃,主机频率为50 Hz,喂料频率为38 Hz),风冷切粒,最后通过微型注塑机成型制备力学性能测试样条(加热温度为200℃,注塑模具温度50℃)。

表1 PLA复合材料配方(质量分数)
Tab. 1 Ingredients of PLA composites(mass fraction)

Sample	PLA	AL	ESO
Pure PLA	100.0	0	0
PLA/5AL/2.5ESO	92.5	5	2.5
PLA/5AL/5ESO	90.0	5	5.0
PLA/5AL/7.5ESO	87.5	5	7.5
PLA/5AL/10ESO	85.0	5	10.0

1.4 性能测试与表征

DSC测试:取大约5 mg的样品置于铝制坩埚中,采用DSC仪在氮气氛围中进行测试。首先,以快速升温方式加热至200℃,恒温5 min以消除热历史。随后,以10℃/min的速度降温至30℃,并在该温度下保持5 min。最后,再次以10℃/min的速率升温至200℃,记录样品热流变化与温度的关系。

TG测试:从样条表面取5~10 mg样品放入陶瓷坩埚,以10℃/min的升温速率,在氮气环境中从室温加热至700℃,记录样品质量随温度变化的曲线。

SEM测试:对木质素及复合材料冲击断面喷金处理,通过SEM观察样品表面及断面微观形态。

力学性能测试:进行以下三项测试,所有结果均为五组试样平均值。(1)拉伸性能参照GB/T 1040.1-2018测试,拉伸速率为50 mm/min;(2)弯曲性能依据GB/T 9341-2008测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,跨距为51.2 mm,弯曲速率为2 mm/min;(3)缺口冲击性能按照GB/T 1843-2008测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,采用2.75 J摆锤,开设A型缺口,缺口深度为(2.0±0.2)mm。测试环境温度为(23±2)℃,湿度为50%±5%。

2 结果与讨论

2.1 PLA/AL/ESO复合材料微观形貌分析

图1展示了纯PLA及ESO增韧的PLA/AL/ESO复合材料冲击断面的SEM照片。图1a中纯PLA的断裂表面光滑,反映了其较高的脆性。引入ESO后(图1b~图1e),观察到AL与PLA的相容性提升,断裂表面由光滑变为粗糙,复合材料的韧性随之增强。特别是在图1e中,可以明显看到AL在PLA基体中的保留。ESO的柔顺性促进了AL和PLA链的运动,使AL分布更均匀,进而提高了相容性。在熔融共混过程中,AL末端丰富的羟基反应易使得ESO发生开环反应^[16],形成的ESO层降低了AL的极性,也导致PLA基体内形成稳定的AL交联ESO相,增强了与PLA的相容性。

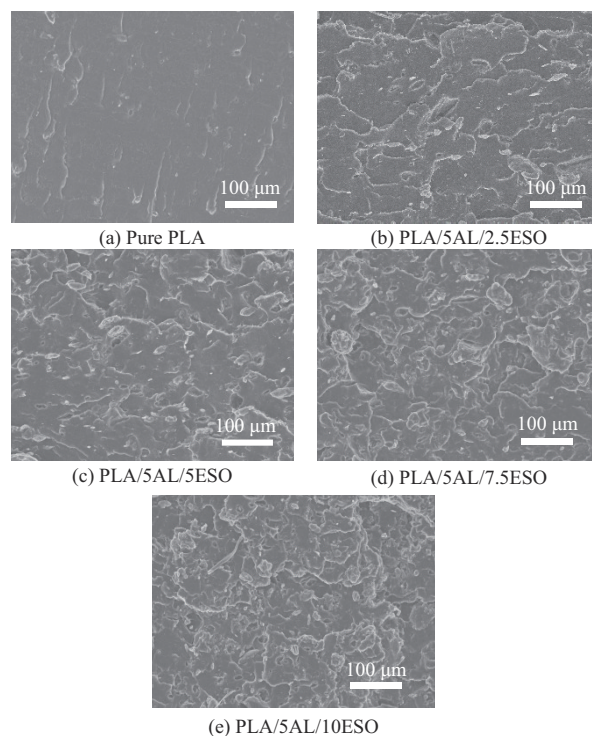


图1 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料冲击断面SEM照片

Fig. 1 SEM photos of impact section pure PLA and PLA/AL/ESO composites

2.2 PLA/AL/ESO复合材料热稳定性分析

图2和表2分别为PLA及PLA/AL复合材料的TG和DTG曲线及数据。结果显示,纯PLA的起始分解温度($T_{5\%}$)为332.7℃。加入2.5%,5%,7.5%和10%ESO后, $T_{5\%}$ 分别降至307.1,308.1,304.5℃和

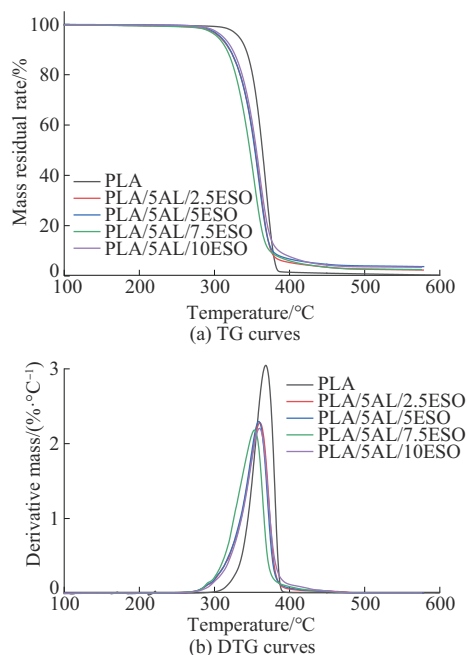


图2 纯PLA与PLA/AL/ESO复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of pure PLA and PLA/AL/ESO composites

表2 纯PLA与PLA/AL/ESO复合材料的TG数据

Tab. 2 TG data of pure PLA and PLA/AL/ESO composites

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residue/%
Pure PLA	332.7	368.5	0.55
PLA/5AL/2.5ESO	307.1	360.5	2.45
PLA/5AL/5ESO	308.1	359.5	3.78
PLA/5AL/7.5ESO	304.5	353.3	2.62
PLA/5AL/10ESO	311.6	360.0	3.50

Notes: $T_{5\%}$ is the temperature at 5% mass loss; T_{max} is the temperature at maximum mass loss.

311.6 °C。结果表明 ESO 的加入降低了 PLA/AL/ESO 的热稳定性,这是由于 ESO 本身分子量较小,热稳定性较差。然而,当 ESO 质量分数为 10% 时, $T_{5\%}$ 相对提高,可归因于过量的 ESO 与木质素及 PLA 链间的物理或化学交联的形成,增加了材料的黏度^[16]。加入 ESO 后,最大质量损失时的温度(T_{max})均明显下降。TG 测试后的残炭率表明,纯 PLA 几乎完全降解,而 ESO 增韧的 PLA/AL 复合材料剩余的木质素炭化残炭率在 2%~4% 范围内。

2.3 PLA/AL/ESO 复合材料结晶分析

在聚合物结晶过程中,晶核的形成可分为均质成核与异质成核两种机制。均质成核是由熔体状态下高分子链通过热运动自发形成有序结构的链束,进而发展成为晶核。异质成核则是通过成核剂或容器壁等外来物质诱导晶核形成,随后高分子链围绕晶核有序排列并逐渐生长成晶体。图 3 和表 3 分别为 DSC 测试得到的曲线和结晶参数。结果显

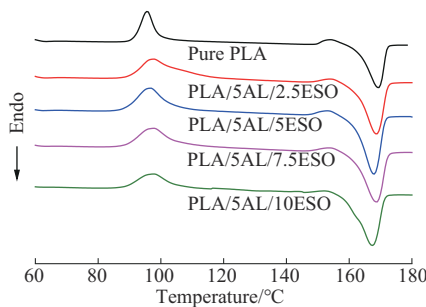


图3 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of pure PLA and PLA/AL/ESO composites

表3 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料的DSC数据

Tab. 3 DSC datas of pure PLA and PLA/AL/ESO composites

Sample	$T_{\text{cc}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{\text{c}}/\%$
Pure PLA	95.2	169.4	27.9	40.6	13.5
PLA/5AL/2.5ESO	97.8	168.7	27.1	36.4	9.2
PLA/5AL/5ESO	96.8	167.8	26.6	40.8	15.6
PLA/5AL/7.5ESO	97.8	168.6	23.6	39.1	18.8
PLA/5AL/10ESO	97.8	167.3	24.0	40.8	21.0

Notes: T_{cc} is cold crystallization temperature; T_{m} is melting temperature; ΔH_{c} is crystallization enthalpy; ΔH_{m} is melting enthalpy; X_{c} is degree of crystallinity.

示,纯PLA的结晶度约为13.5%。当添加质量分数5%的木质素和质量分数2.5%的ESO后,复合材料的冷结晶温度有所上升,结晶度有所下降,这表明木质素的加入对PLA的异质成核过程产生了阻碍作用^[22]。随着ESO质量分数增加到5%,复合材料的冷结晶温度降低,结晶度提高,说明ESO的柔顺性有助于PLA链段的运动和结晶。但是,当ESO含量进一步增加时,冷结晶温度出现上升的趋势,这可能是因为ESO分子链的增加导致体系黏度增加,从而限制了PLA链段的运动。此外,表3的数据还表明,ESO的引入使得复合材料的熔点有所下降。

2.4 PLA/AL/ESO复合材料的流变性能分析

图4描述了ESO增韧PLA/AL/ESO复合材料的流变行为。由图4可见,随着剪切频率 ω 的增加,储能模量和损耗模量均平稳上升。在低频区($\omega < 1$ rad/s),体系表现出牛顿流体特性;而在高频区($\omega > 1$ rad/s),黏性行为占优。ESO的加入增强了分子链的运动能力,尤其是在加入质量分数2.5%的ESO时,黏度降低最为显著。然而,随着ESO含量的进一步增加,黏度开始上升,表明过量的ESO可能导致分子链缠结,限制了PLA链的运动^[23]。

2.5 PLA/AL/ESO复合材料的力学性能分析

图5和表4展示了PLA/AL/ESO复合材料的拉伸应力-应变曲线和力学性能数据。由表4可知,纯PLA的拉伸强度为83.2 MPa,断裂伸长率约为

表4 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料的力学性能数据

Tab. 4 Mechanical performance data of PLA and PLA/AL/ESO composites

Sample	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/ MPa	Bending strength/ MPa	Bending modulus/ MPa	Impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
PLA	83.2±1.4	3.6	2 311±38	102.3±1.3	3 123±80	2.7±0.2
PLA/5AL/2.5ESO	67.5±0.4	8.4	804±5	80.1±1.0	3 145±45	2.9±0.3
PLA/5AL/5ESO	61.3±0.6	11.8	519±5	74.5±1.2	3 092±47	3.2±0.2
PLA/5AL/7.5ESO	53.0±0.4	15.8	335±3	66.4±1.4	2 719±43	3.5±0.2
PLA/5AL/10ESO	50.8±0.5	26.9	189±2	52.3±1.3	2 654±59	3.8±0.2

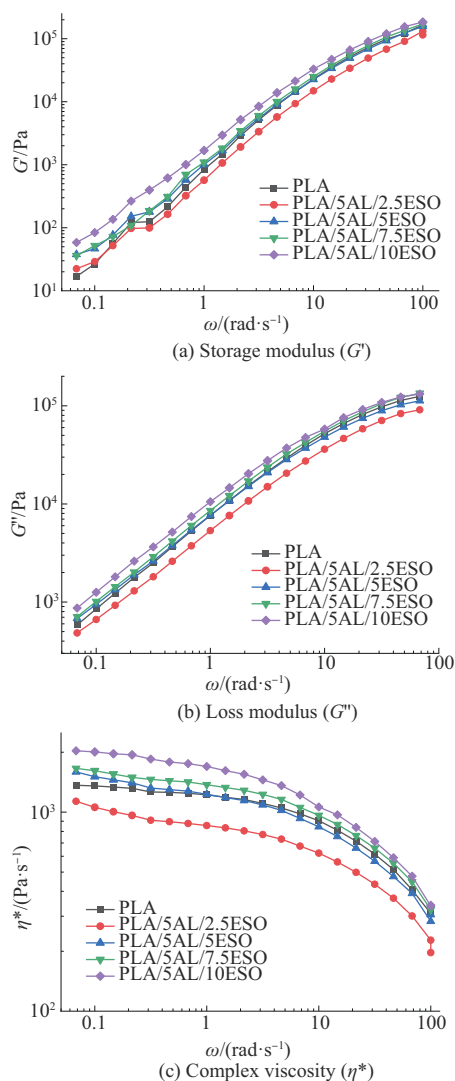


图4 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料的流变曲线

Fig. 4 Frequency ramp sweep curves for pure PLA and PLA/AL/ESO composites

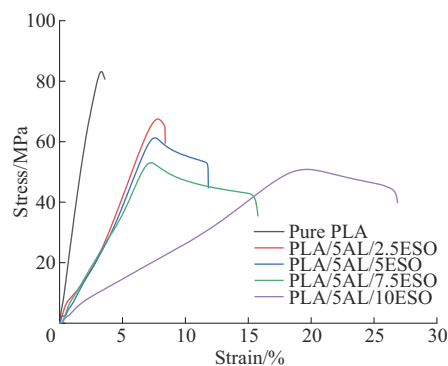


图5 纯PLA和PLA/AL/ESO复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 5 Tensile stress-strain curves of pure PLA and PLA/AL/ESO composite

3.6%。加入ESO后,PLA/AL/ESO复合体系的断裂伸长率明显提高,最高达到26.9%,表明韧性得到显

著改善,但同时PLA/AL/ESO复合材料的拉伸弹性模量也出现大幅下降,这是由于ESO促进了晶粒间的滑动,使得材料在较小拉力下就发生滑移。表4中的冲击强度数据显示,ESO的加入提高了PLA/AL/ESO复合材料的冲击强度,最高达到3.8 kJ/m²,与纯PLA相比提高40.7%,这主要是由于ESO的增塑作用改善了复合材料的冲击强度。

3 结论

利用ESO增容PLA和AL,制备了PLA/AL/ESO复合材料,并通过调整ESO含量,研究其对结构与性能影响,主要研究结论如下。

(1)在一定范围内提高ESO含量,有助于提升PLA与AL之间的相容性。

(2)ESO的加入导致PLA/AL/ESO复合材料的热稳定性有所下降,同时结晶度提高,黏度随ESO含量的增加呈现先降低后上升的趋势。

(3)随着ESO含量的增加,PLA/AL/ESO复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈现逐步下降的趋势,而冲击强度和断裂伸长率则表现出逐渐上升的趋势。其中,冲击强度最高可达3.8 kJ/m²,相较于纯PLA提高了40.7%。

参考文献

- [1] LIU H, CHEN F, LIN B, et al. Super toughened poly(lactic acid) ternary Blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(14): 6 058 – 6 066.
- [2] OYAMA H. Super-tough poly(lactic acid) materials:Reactive blending with ethylene copolymer[J]. *Polymer*, 2009, 50(3):747–751.
- [3] 王淑芳,陶剑,郭天瑛,等. 脂肪族聚碳酸酯(PPC)与聚乳酸(PLA)共混型生物降解材料的热学性能、力学性能和生物降解性研究[J]. *离子交换与吸附*, 2007, 23(1):19–24.
WANG Shufang, TAO Jian, GUO Tianying, et al. Thermal characteristics, mechanical properties and biodegradability of polycarbonates/poly (lactic acid) (PPC/PLA) blends[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2007, 23(1):19–24.
- [4] ZHANG X, LIU W, YANG D, et al. Biomimetic supertough and strong biodegradable polymeric materials with improved thermal properties and excellent UV-blocking performance[J]. *Advanced Functional Materials*. 2019, 29(4). DOI:10.1002/adfm.201806912.
- [5] CHEN Y, YUAN D, XU C. Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6): 3 811–3 816.
- [6] 陈佳伟. 蓖麻油基聚酰胺弹性体在复合材料中增韧性能研究[D]. 合肥:安徽农业大学, 2021.
CHEN Jiawei. Study on the toughening performance of castor oil-

- based polyamide elastomer in composites[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2021.
- [7] GORDOBIL O, DELUCIS R, EGUES I, et al. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties[J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 72:46–53.
- [8] HASAN G, MUSAJAN D, HOU G, et al. Role of different lignin systems in polymers: mechanical properties and thermal stability[J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2020, 22(4):10–16.
- [9] 鞠泽辉, 王志强, 张海洋, 等. 3D打印聚乙二醇修饰木质素/聚乳酸生物复合材料的热性能与力学性能[J]. *复合材料学报*, 2024. DOI:10.13801/j.cnki.fhclxb.20240311.001.
- JU Zehui, WANG Zhiqiang, ZHANG Haiyang, et al. Thermal and mechanical properties of polyethylene glycol modified lignin/poly-lactic acid biocomposites for 3D printing[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024. DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240311.001.
- [10] 张楠, 赵曼, 张正健, 等. 改性木质素对PLA/PPC复合包装膜性能的影响[J]. *塑料工业*, 2022, 50(4):154–161.
- ZHANG Nan, ZHAO Man, ZHANG Zhengjian, et al. Effect of modified lignin on properties of PLA/PPC composite packaging film[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(4):154–161.
- [11] GUO J, CHEN X, WANG J, et al. The influence of compatibility on the structure and properties of PLA/lignin biocomposites by chemical modification[J]. *Polymers*, 2020, 12(1):56–76.
- [12] WU H, XU D, HE Y, et al. Tung oil anhydride modified hemp fiber/polypropylene composites: the improved toughness, thermal stability and rheological property[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(9):2 084–2 091.
- [13] HE Y, ZHOU Y, WU H, et al. Effect of a novel treatment fiber on mechanical properties, thermal stability and crystallization behaviors of epoxy soybean oil toughened jute fiber/polypropylene composites[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(8):3 227–3 236.
- [14] HE Y, ZHOU Y, WU H, et al. Functionalized soybean/tung oils for combined plasticization of jute fiber-reinforced polypropylene [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 252. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123247.
- [15] SCARICA C, SURIANO R, LEVI M, et al. Lignin functionalized with succinic anhydride as building block for biobased thermosetting polyester coatings[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3):3 392–3 401.
- [16] REN Z, DING K, ZHOU X, et al. Multiscale interface design for toughened polylactic acid green composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2024, 12:12 763–12 774.
- [17] 梁孝林, 刘文毅, 章丰凯, 等. 马来酸酐改性木质素对聚乳酸/环氧大豆油性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(10): 61–67.
- LIANG Xiaolin, LIU Wenyi, ZHANG Fengkai, et al. Effects of maleic anhydride modified lignin on fully biobased poly(lactic acid)/epoxidized soybean oil composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(10):61–67.
- [18] 蔡垚, 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.
- [19] 江德志, 范家鑫, 闫成宇, 等. 以环氧大豆油为反应型相容剂制备超韧阻燃聚乳酸复合材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(9):71–80.
- JIANG Dezhi, FAN Jiaxin, YAN Chengyu, et al. Effect of epoxidized soybean oil used as reactive compatibilizer on properties of PLA/PBS/DOPO composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2023, 39(9):71–80.
- [20] 江德志, 范家鑫, 闫成宇, 等. 环氧大豆油反应增容对PLA/TPU混合物性能的影响[J]. *塑料*, 2024, 51(1):7–12.
- JIANG Dezhi, FAN Jiaxin, YAN Chengyu, et al. Effect of using epoxidized soybean oil as a reactive compatibilizer on the properties of PLA/TPU/DOPO composite[J]. *Plastics*, 2024, 53(1):7–12.
- [21] 龚新怀, 辛梅华, 李明春, 等. 环氧大豆油增塑聚乳酸/茶渣生物质复合材料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2019, 47(4):54–58.
- GONG Xinhuai, XIN Meihua, LI Mingchun, et al. Study on preparation and properties of PLA/TW biocomposites plasticized with ESO[J]. *Plastics science and technology*, 2019, 47(4):54–58.
- [22] 刘志华, 聂率, 龚明山, 等. 木质素/木粉/聚乳酸复合材料的制备及其性能[J]. *塑料*, 2019, 48(2):8–13.
- LIU Zhihua, NIE Shuai, GONG Mingshan, et al. Preparation and properties of lignin/wood flour/PLA composite[J]. *Plastics*, 2019, 48(2):8–13.
- [23] ROBERTSON M, PAXTON J, HILLMYER M. Tough blends of polylactide and castor oil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9):3 402–3 410.