

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.002

全生物基呋喃二甲酸酯增塑聚乳酸材料制备与性能

朱浩霖, 康菡子, 张浩宇, 杨柳, 周文欣, 任杰, 陈璿

(河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州 450002)

摘要: 为了改善PLA本身固有的脆性以扩大其应用范围,通过2,5-呋喃二甲酸和天然脂肪醇酯化反应,设计并合成了一种具有新颖结构的全生物基呋喃二甲酸酯(DAF)增塑剂,通过拉伸性能测试、熔融结晶行为分析、热失重行为分析、动态力学性能分析和微观形貌分析系统研究了DAF对PLA的增塑规律和作用机理。结果表明,DAF具有优异的增塑增韧效果,当DAF质量分数为10%时,与纯PLA相比,DAF增塑PLA材料的断裂伸长率由7%提高至211.68%,优于同等添加量的对苯二甲酸二辛酯(DOTP)增塑PLA材料,甚至可与DOTP质量分数为20%时的增塑效率相媲美;随着DAF添加量的增加,PLA/DAF的玻璃化转变温度和熔融温度逐渐降低,PLA加工性能得以改善,虽然热稳定性逐渐变差,但与PLA/DOTP差别不大,且DAF与PLA相容性良好。研究发现在增塑PLA中,DAF对DOTP表现出良好的替代作用。

关键词: 聚乳酸;生物基;呋喃二甲酸;天然脂肪醇;增韧;增塑剂

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0008-06

Preparation and properties of polylactic acid plasticized by fully bio-based furan dicarboxylate

ZHU Haolin, KANG Hanzhi, ZHANG Haoyu, YANG Liu, ZHOU Wenxin, REN Jie, CHEN Jin

(Institute of Chemistry Co., Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : In order to improve the inherent brittleness of polylactic acid (PLA) for extending its application range, through the esterification reaction of 2, 5-furan dicarboxylic acid and natural fatty alcohols, a bio-based furan dicarboxylate (DAF) plasticizer with a novel structure was designed and synthesized. The plasticizing law and mechanism of DAF on PLA were studied systematically through the tensile property test, melting and crystallization behavior analysis, thermogravimetric behavior analysis, dynamic mechanical properties analysis and micro morphology analysis. The results show that DAF has excellent plasticizing and toughening effects, the elongation at break of PLA plasticized by DAF is increased from 7% (PLA) to 211.68% when DAF is added at 10 wt%, which is better than that of PLA plasticized by dioctyl terephthalate (DOTP) with the same contents, and even comparable to the plasticizing efficiency when DOTP is added at 20 wt%. With the increase of DAF addition, the glass transition temperature and melting temperature of PLA/DAF gradually decreases, thereby enhancing the processability of PLA. Although the thermal stability gradually deteriorates, there is little difference with PLA/DOTP, and the compatibility of DAF and PLA is good. It is found that DAF shows a good substitution effect for DOTP in plasticized PLA.

Keywords : polylactic acid ; bio-base ; furan dicarboxylic acid ; natural fatty alcohol ; toughening effect ; plasticizer

近年来,为缓解塑料污染问题和石油危机,可降解的生物基高分子材料受到广泛关注。源自生物物质的聚乳酸(PLA)被认为是石油基高分子材料的潜在替代品之一,其可生物降解,性能优良,市场前

景可观^[1-4]。然而,PLA的结晶度较高,并且分子链中的酯基限制了其运动能力,导致PLA脆性过大、加工性能较差,为拓展其应用范围,需要对PLA进行增塑改性。目前市场份额最大的增塑剂主要是

基金项目: 河南省科学院基本科研费项目(230603072),河南省科学院科技开放合作项目(220903020),河南省科学院成果转化项目(231603001)

通信作者: 陈璿,博士,副研究员,主要研究方向为精细化学品和高分子材料的合成与研究

收稿日期: 2024-10-22

引用格式: 朱浩霖,康菡子,张浩宇,等.全生物基呋喃二甲酸酯增塑聚乳酸材料制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(12):8-13.

ZHU Haolin, KANG Hanzhi, ZHANG Haoyu, et al. Preparation and properties of polylactic acid plasticized by fully bio-based furan dicarboxylate[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 8-13.

苯二甲酸酯类增塑剂,虽然此类增塑剂综合性能优异,但来源于石油,不可生物降解,易造成资源浪费和环境污染^[5-6]。因此,来源于可再生资源的生物基增塑剂备受关注。比如,植物油类、柠檬酸类、糖类衍生物等生物基增塑剂常被用于提高PLA的柔韧性和延展性^[7-11]。牛明君等^[12]选用环氧大豆油等3种植物油基增塑剂增塑PLA,在质量分数0%~12.5%范围内,随着增塑剂含量的增加,PLA材料的断裂伸长率呈现出先增加后减少的趋势,而拉伸强度则持续下降。Hu等^[13]以PLA和淀粉为原料,植物油多元醇、聚乙二醇和柠檬酸为添加剂,采用反应熔融共混法制备了PLA/淀粉共混物,断裂伸长率和冲击强度较纯PLA均有提升。然而,这些化合物与PLA共混物的力学性能不理想,可持续性差^[14-15]。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)源自木质纤维素或果糖等生物质,被美国能源部评为用于建立未来“绿色”化学工业的12种优先化合物之一,呋喃二甲酸酯(DAF)类增塑剂易于降解且能通过代谢进入人体内的三羧酸循环^[16],具有替代苯二甲酸酯类等石油基增塑剂的潜力^[17]。Chen等^[18]采用FDCA合成了一种可降解和可回收环氧树脂,用于提高双酚A二缩水甘油酯的韧性、强度、模量和伸长率,其中FDCA的回收率为56.8%。He等^[19]将1,5-戊二醇、十二烷二酸、FDCA和衣康酸合成一种新型生物基不饱和共聚酯,用于增韧PLA,共混物的最大断裂伸长率和缺口冲击强度较纯PLA分别提高了35倍和17倍。dos Santos等^[20]以FDCA和不同的醇为原料,通过酸催化一锅反应合成了3种酯用来增塑PLA。

笔者以FDCA为基体与来源于生物质的C8-C10天然脂肪醇反应,制备出全生物基DAF增塑剂,考察新型增塑剂分子结构及添加量对PLA力学性能、热性能等的影响,旨在为新型生物基增塑剂的研发提供实验基础和理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:4032D,美国NatureWorks公司;

FDCA:≥99.9%,濮阳拜奥迈斯生物技术有限公司;

C8-C10天然脂肪醇、对甲苯磺酸、二氯甲烷:99%,上海麦克林生化科技有限公司;

对苯二甲酸二辛酯(DOTP):97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要设备与仪器

微型双螺杆挤出机: SJZS-10B, 武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

平板硫化机: HTYP-30, 广州市哈尔技术有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050, 巩义市予华仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 6700, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

万能试验机: 5567, 美国Instron公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC/25, 美国TA公司;

热重(TG)分析仪: PE STA8000, 美国珀金埃尔默股份有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800, 美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sigma, 德国蔡司公司。

1.3 试样制备

1.3.1 全生物基DAF增塑剂制备

取适量FDCA置于圆底烧瓶中,再加入C8-C10天然脂肪醇和对甲苯磺酸,三者物质的量比为1:15:0.15,300 r/min搅拌加热至210℃,直至分水器中不再有水产生,停止反应。反应结束后,减压蒸馏除去过量的C8-C10天然脂肪醇,而后用二氯甲烷溶解剩余物,依次用碳酸钠水溶液、去离子水洗涤,旋蒸有机相,除去二氯甲烷,得到淡黄色固体即为全生物基DAF增塑剂。反应式如图1所示。

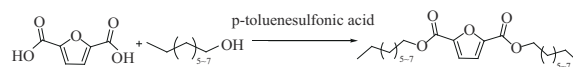


图1 FDCA与天然脂肪醇的反应式

Fig. 1 Reaction equation of FDCA and natural fatty alcohol

1.3.2 增塑PLA材料制备

将PLA放置于真空干燥箱中除去水分,60℃干燥24 h。将不同比例的PLA和加热后的液态DAF在室温下充分搅拌,混合均匀,接着将混合物加入到双螺杆挤出机中,螺杆转速35 r/min,挤出机各段温度分别为155,165,175℃,挤出造粒,制备PLA/DAF复合颗粒。将复合颗粒在平板硫化机中压制成型,185℃下预热,复合颗粒融化后,增压至10 MPa,压制5 min,冷却后脱模,制得质量分数分别为5%,10%,20%的DAF增塑PLA材料,依次编号为PLA/DAF5,PLA/DAF10,PLA/DAF20。

采用上述相同方法制备质量分数分别为5%,

10%, 20% 的 DOTP 增塑 PLA 材料, 依次编号为 PLA/DOTP5, PLA/DOTP10, PLA/DOTP20。

1.4 测试与表征

FTIR 测试: 采用液膜法, 将加热后的 DAF 均匀涂抹在溴化钾片上, 在波长范围 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 进行测试。

力学性能测试: 依照 GB/T 1040.2-2022 对 DAF 增塑 PLA 材料的拉伸性能进行测试, 样条拉伸测试的原始长度标距是 75 mm, 宽度是 4 mm, 用测厚仪测量样品厚度, 拉伸速率为 10 mm/min。

熔融结晶行为测试: 采用 DSC 在氮气保护下对样品进行测试分析, 样品用量约为 3 mg。将样品以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 快速升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温 5 min 以消除热历史, 再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 恒温保持 1 min, 最后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 再次升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

TG 分析: 在氮气保护下对样品进行测试分析, 样品用量约为 10 mg, 加热温度范围为 $30\sim600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

动态力学性能分析: 采用 DMA 仪进行分析, PLA 样品尺寸为 $10\text{ mm}\times5\text{ mm}\times0.1\text{ mm}$, 频率为 1 Hz, 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

SEM 形貌表征: 将所测样品裁剪至合适大小, 放置于液氮中脆断, 对断面进行喷金处理后, 观察断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 DAF 的结构表征

用 FTIR 对 DAF 进行化学结构表征, 结果如图 2 所示。由图 2 可以发现, $3\,150\sim3\,121\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于呋喃环的 C—H 基团, $2\,957, 2\,925, 2\,856\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应亚甲基的拉伸振动, $1\,469\text{ cm}^{-1}$ 处的峰来

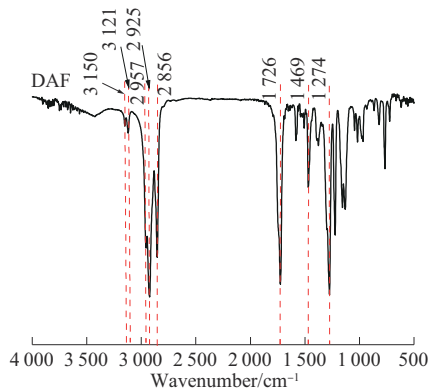


图2 DAF 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of DAF

自于亚甲基的剪切振动。在 $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了 C=O 基团的伸缩振动吸收峰, 并在 $1\,274\text{ cm}^{-1}$ 附近有 C—O—C 基团的伸缩振动吸收峰, 表明产物中有酯基基团的生成。综上结果表明, FDCA 和 C8-C10 天然脂肪一元醇反应成功制备了 DAF。

2.2 力学性能分析

不同增塑剂含量的 PLA/DAF 和 PLA/DOTP 材料的力学性能如图 3 和表 1 所示。纯 PLA 断裂过程中无屈服发生, 因此断裂伸长率较低。当加入 DAF 和 DOTP 后, PLA 的断裂伸长率均有增加。此外, 随着 DAF 添加量的增加, 增韧效果开始提升, 这是因为添加 DAF 后导致 PLA 链之间的缠结增加, 这些分子通过分离长 PLA 链来软化 PLA 的硬度, 且 DAF 的酯基与 PLA 有很好的相容性。但当 DAF 质量分数增至 20% 时, 增韧效果未有明显提升, 这可能是因为增塑 PLA 材料形成过程中, DAF 在 PLA 中聚集, 导致分散较差。当添加同含量(质量分数 10%) 的增塑剂时, PLA/DAF 的断裂伸长率优于 PLA/DOTP, 且与添加质量分数为 20% DOTP 时的屈服强度和断裂伸长率相近。DAF 与 PLA 基体间良好的界面相容性和黏附力的存在, 增加了 PLA 分子链的运动能力, 改善了材料的柔韧性。

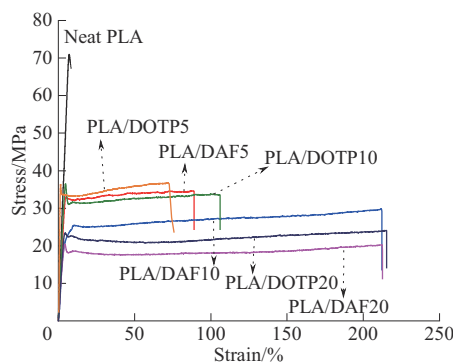


图3 纯 PLA 和增塑 PLA 材料的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of PLA and plasticized PLA materials

表1 纯 PLA 和增塑 PLA 材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of PLA and plasticized PLA materials

Samples	Yield strength/MPa	Elongation at break/%
PLA	71.00	7.00
PLA/DAF5	33.31	88.70
PLA/DAF10	21.60	211.68
PLA/DAF20	20.27	212.30
PLA/DOTP5	36.60	72.71
PLA/DOTP10	36.34	105.90
PLA/DOTP20	23.45	215.55

2.3 熔融结晶行为分析

通过 DSC 用来测定 DAF 增塑 PLA 材料的熔融

结晶行为,间接表征全生物基DAF增塑剂的塑化性能和增塑效率,结果如图4和表2所示。从图4可以看出,PLA/DAF在32℃左右出现了吸热峰,这可能是DAF的熔融峰。从表2可以看出,随着DAF含量的增加,PLA/DAF的玻璃化转变温度(T_g)逐渐降低,且均低于纯PLA,表明DAF对PLA有塑化作用,DAF促使PLA分子链间的距离和空间增加,运动能力增强。当DAF和DOTP添加量相同时,PLA/DAF的 T_g 更低,表明DAF有更高的增塑效率,这是因为DAF与DOTP相比,增加了无定型区域的自由体积。从图4可以看出PLA的冷结晶峰峰型较宽,但加入DAF后峰型变尖锐,且向低温区移动,这可能是因为DAF的加入降低了PLA分子链间的摩擦力,增强了分子链的运动能力,使得冷结晶速率升高,导致冷结晶峰向低温区偏移。随着DAF添加量的增加,PLA/DAF的熔融温度逐渐降低,材料的加工性能得以改善,可能是因为DAF和PLA的分子间混溶性导致PLA结晶相的化学潜热降低。同时随着DAF含量的增加,双熔融峰现象逐渐减弱,这可能是因为DAF加入后PLA的结晶更加完善,导致低温熔融肩峰逐渐变小。DSC结果分析表明DAF对PLA能够起到很好的增塑作用。

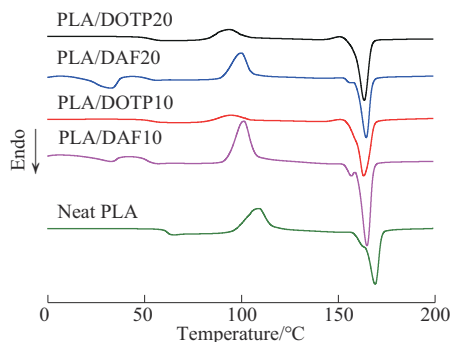


图4 纯PLA及增塑PLA材料的DSC(二次升温)曲线

Fig. 4 DSC curves (second heating) of PLA and plasticized PLA materials

表2 纯PLA及增塑PLA材料的DSC相关数据

Tab. 2 DSC related data of PLA and plasticized PLA materials

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$
PLA	61.3	108.9	161.8	168.9
PLA/DAF10	51.1	101.2	156.7	164.8
PLA/DAF20	50.9	99.9	155.4	164.3
PLA/DOTP10	53.2	94.7	—	163.2
PLA/DOTP20	52.9	93.8	—	163.3

Notes: T_g is glass transition temperature; T_{cc} is cold crystallization temperature; T_{m1} is low melting temperature; T_{m2} is high melting temperature.

2.4 热稳定性分析

为了研究DAF对PLA热稳定性的影响,采用TG分析仪对PLA/DAF的热稳定性进行分析,结果如图5和表3所示。结果表明,增塑PLA材料的起始分解温度均低于纯PLA,且随着增塑剂含量的增加,材料起始分解温度逐渐降低,表明增塑剂的加入降低了PLA的热稳定性。这可能是由于增塑剂的沸点较低,在PLA分解失重前,增塑剂就开始挥发失重。由于DAF起始分解温度较低,当DAF含量增加时,PLA/DAF的5%失重温度(T_5)和10%失重温度(T_{10})明显下降,但50%失重温度(T_{50})差别不大,在355℃左右时,DAF已经基本挥发完全。当DAF和DOTP的质量分数为10%和20%时,PLA/DAF的

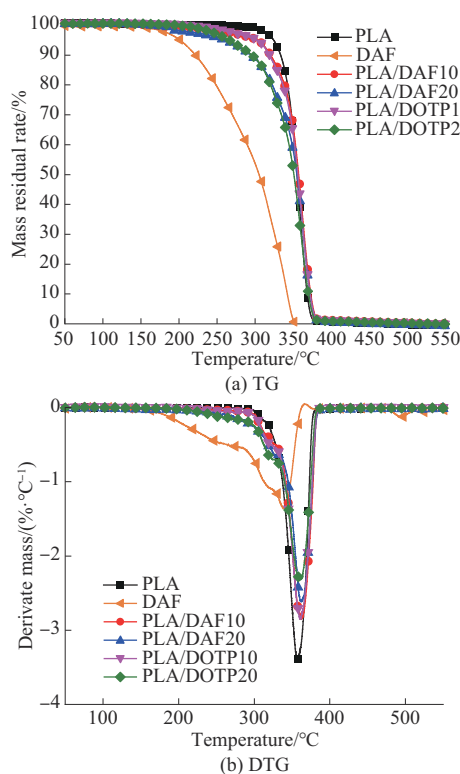


图5 纯PLA及增塑PLA材料的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of PLA and plasticized PLA materials

表3 纯PLA及增塑PLA材料热降解的相关数据

Tab. 3 Data related to thermal degradation of PLA and plasticized PLA materials

PLA materials			
Samples	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$
PLA	324.66	333.80	355.34
DAF	201.48	221.75	305.38
PLA/DAF10	303.83	320.46	357.46
PLA/DAF20	261.63	295.44	355.10
PLA/DOTP10	302.85	318.92	356.40
PLA/DOTP20	266.09	295.79	351.22

Notes: T_5 is 5% weight loss temperature; T_{10} is 10% weight loss temperature; T_{50} is 50% weight loss temperature.

T_5 , T_{10} 和 T_{50} 均与 PLA/DOTP 接近,表明 PLA/DAF 的热稳定性与 PLA/DOTP 相似。

2.5 动态力学性能分析

通过 DMA 测量纯 PLA 和增塑 PLA 材料的储能模量和损耗因子随温度的变化,结果如图 6 所示。从图 6a 可以看出,当温度低于 80 °C 时,材料的储能模量明显低于纯 PLA,且随着增塑剂含量的增加,材料的储能模量逐渐降低,说明增塑剂可以降低 PLA 的刚性,增加其柔性。当 DAF 和 DOTP 的添加量相同时,PLA/DAF 的储能模量低于 PLA/DOTP,表明 DAF 在增加 PLA 柔性时表现更为优异。所有样品的储能模量在 50~70 °C 区间内出现大幅下降,这是因为其对应的是样品的玻璃化转变区域。从图 6b 可以看出,所有样品都只有一个单峰,其中最大峰值处的温度对应样品的 T_g ,表明 DAF 与 PLA 相容性良好。PLA/DAF 的 T_g 随着 DAF 含量的增加逐渐降低,这与 DSC 测试的结果一致。

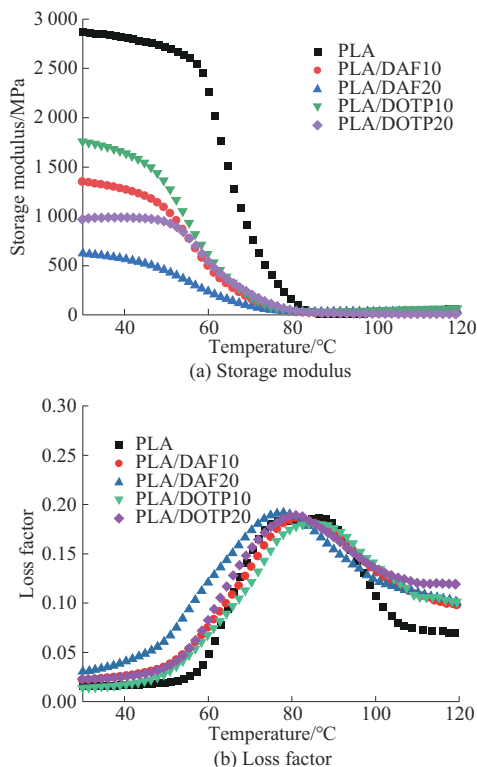


图6 PLA和增塑PLA材料的DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of PLA and plasticized PLA materials

2.6 微观形貌分析

采用 SEM 观察纯 PLA 及增塑 PLA 的断面形貌,照片如图 7 所示。纯 PLA 表现出一种非常典型的脆性断裂的层状形貌,当在 PLA 中添加不同含量的 DAF 时,PLA/DAF 呈现出均一的形貌,没有孔洞

的产生,表明 DAF 和 PLA 相容性良好。当 DOTP 质量分数为 10% 时,PLA/DOTP 与 PLA/DAF 的断面形貌类似,表现出均一的相形貌。但是,当 DOTP 质量分数为 20% 时,大量形态均一的孔洞结构出现在 PLA/DOTP 中,这表明 DOTP 与 PLA 的相容性较差。这是因为当 DOTP 的添加量超过一定的临界值时,过量的 DOTP 就会在 PLA 基体中发生相分离而最终聚集成小液滴。结果表明,DAF 与 PLA 的相容性要明显优于 DOTP 与 PLA 的相容性。

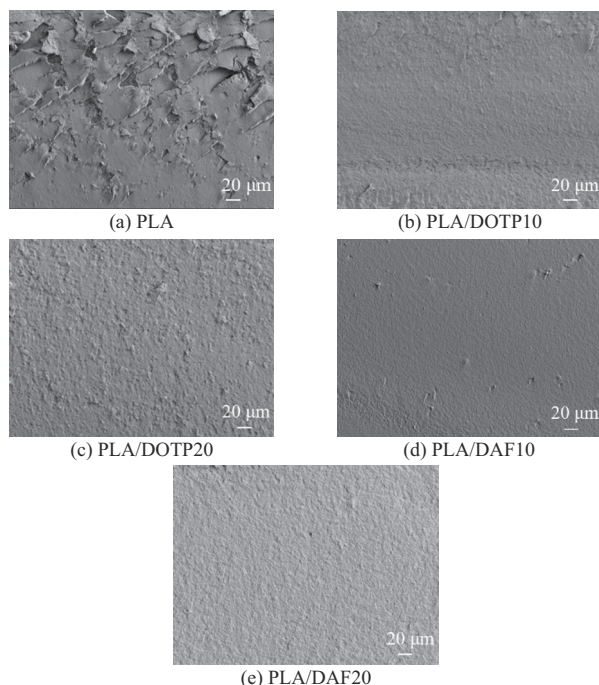


图7 纯PLA和增塑PLA材料的断面SEM照片

Fig. 7 SEM photos for cross section of PLA and plasticized PLA materials

3 结论

(1)通过 FTIR 表征确定了 DAF 的成功合成,并采用双螺杆挤出机制备了 DAF 增塑 PLA 材料。

(2)随着 DAF 含量的增加,PLA/DAF 的屈服强度逐渐降低,断裂伸长率逐渐增加, T_g 逐渐降低,表明 DAF 对 PLA 有良好的增塑效果。当添加相同含量的 DAF 和 DOTP 时,PLA/DAF 的 T_g 更低,且 DAF 质量分数为 10% 的 PLA/DAF 的断裂伸长率与 DOTP 质量分数为 20% 的 PLA/DOTP 相近,说明 DAF 对 PLA 的增塑效率更高。

(3)通过 DMA 及 SEM 分析发现,DAF 与 PLA 的相容性良好。综上所述,PLA/DAF 的增塑效率和相容性优于 PLA/DOTP,且热稳定性可以与 PLA/DOTP 相媲美。因此,全生物基 DAF 增塑剂具有替

代传统的苯二甲酸酯类增塑剂的潜力。

参考文献

- [1] 笪伟,李凤红,李鹏珍,等.聚乳酸复合材料增塑及增韧改性研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(2):155–159,163.
DA Wei, LI Fenghong, LI Pengzhen, et al. Research progress on plasticization and toughening of polylactic acid composite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):155–159, 163.
- [2] CHAOCHANCHAIKUL K, PONGMUKSUWAN P. Influence of ozonized soybean oil as a biobased plasticizer on the toughness of polylactic acid[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(3):1 095–1 105.
- [3] IGLESIAS MONTES M L, D' AMICO D A, MANFREDI L B, et al. Effect of natural glyceryl tributyrat as plasticizer and compatibilizer on the performance of bio-based polylactic acid/poly(3-hydroxybutyrate) blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(7):1 429–1 438.
- [4] 皮荷杰,周跃云,郭韵恬,等.埃洛石纳米管改性聚乳酸复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2022,50(7):9–14,27.
PI Hejie, ZHOU Yueyun, GUO Yuntian, et al. Preparation and properties of halloysite nanotubes-reinforced polylactic acid composites [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):9–14, 27.
- [5] HOU B Y, WANG Y N, LI B J, et al. Synthesis of novel L-lactic acid-based plasticizers and their effects on the flexibility, crystallinity, and optical transparency of poly (lactic acid)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 273. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.132826.
- [6] HAN Y, WENG Y X, ZHANG C L. Development of biobased plasticizers with synergistic effects of plasticization, thermal stabilization, and migration resistance: A review[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2024, 30(1):26–43.
- [7] CARPINTERO M, MARCET I, RENDUELES M, et al. Egg yolk oil as a plasticizer for polylactic acid films[J]. Membranes, 2022, 12 (1). DOI:10.3390/membranes12010046.
- [8] 高成涛.生物基增塑剂的分子设计、合成及其在聚乳酸中的应用研究[D].贵阳:贵州大学,2022.
GAO Chengtao. Design and synthesis of biobased plasticizers and application in polylactic acid[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [9] D' AMICO D A, HERNÁNDEZ E, IGLESIAS MONTES M L, et al. Repurpose of used frying sunflower oil as an ecofriendly plasticizer for polylactic acid[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 214. DOI:10.1016/j.indcrop.2024.118467.
- [10] 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.
- [11] HUANG N K, WANG F, ZHANG R H, et al. Biodegradable hydrogenated dimer acid-based plasticizers for PLA with excellent plasticization, thermal stability and gas resistance[J]. Molecules, 2024, 29(11). DOI:10.3390/molecules29112526.
- [12] 牛明军,鹿孟张,禹欣涛,等.植物油基增塑剂增韧聚L-乳酸及其 γ -辐照效应[J].工程塑料应用,2021,49(11):1–8.
NIU Mingjun, LU Mengzhang, YU Xintao, et al. Poly-L-lactic acid toughened by plant oil-based plasticizers and its γ - radiation [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):1–8.
- [13] HU H, XU A, ZHANG D F, et al. High-toughness poly (lactic acid)/starch blends prepared through Reactive Blending Plasticization and Compatibilization[J]. Molecules, 2020, 25(24). DOI: 10.3390/molecules25245951.
- [14] DE BRUYNE A, GÓMEZ K C, O'ROURKE G, et al. New tricarbonylate plasticizers for use in polylactic acid: Synthesis, thermal behavior, mechanical properties and durability[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(9):4 483–4 495.
- [15] SUN S Y, WENG Y X, HAN Y, et al. Plasticization mechanism of biobased plasticizers comprising polyethylene glycol diglycidyl ether-butyl citrate with both long and short chains on poly (lactic acid) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 276. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.133948.
- [16] HOWELL B A, LAZAR S T. Biobased plasticizers from carbohydrate-derived 2, 5-bis(hydroxymethyl)furan[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(3):1 222–1 228.
- [17] 朱浩霖,康菡子,周文欣,等.不同种类生物基增塑剂的制备及增韧聚乳酸研究进展[J].河南科学,2023,41(4):503–510.
ZHU Haolin, KANG Hanzhi, ZHOU Wenxin, et al. Research progress on preparation of different kinds of bio-based plasticizers and toughening of polylactic acid[J]. Henan Science, 2023, 41(4): 503–510.
- [18] CHEN X C, CHEN S F, XU Z J, et al. Degradable and recyclable bio-based thermoset epoxy resins[J]. Green Chemistry, 2020, 22 (13):4 187–4 198.
- [19] HE L, SONG F, QI L J, et al. Development of polylactic acid-based materials with highly and balanced mechanical performances via incorporating a furan ring-containing unsaturated copolyester[J]. Composites Communications, 2021, 23. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100543.
- [20] DOS SANTOS T P, DIAS K B, BISCHOFF E, et al. Synthesis of esters derived from 2, 5-furandicarboxylic acid and study of its plasticizing effects on poly (lactic acid) [J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(2). DOI:10.1007/s10965-022-02914-w.