

聚乳酸改性与应用研究综述

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.02.001

刘文涛 徐冠桦
段瑞侠 鹿孟张
袁梦杰 陈金周

郑州大学
材料科学与工程学院
河南 郑州 450001

摘要: 聚乳酸 (PLA) 是一种完全可降解的高分子材料, 且具有良好的力学性能, 应用前景广阔; 但传统聚乳酸的耐热性、韧性较差, 阻隔性也有一定局限。因此, 需要对其进行物理、化学改性才能满足应用环境的要求。对乳酸单体的制备以及聚乳酸的合成方法进行了介绍; 对聚乳酸的基本性质、阻隔性能、降解性能, 以及在包装行业、农业生产、医疗行业中的应用等进行了综述; 对聚乳酸的改性方法和改性效果进行了分析。最后对聚乳酸的研究方向和应用前景进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 阻隔性能; 降解性能; 韧性; 生物相容性; 改性

中图分类号: TQ323.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2021)02-0003-11

引文格式: 刘文涛, 徐冠桦, 段瑞侠, 等. 聚乳酸改性与应用研究综述 [J]. 包装学报, 2021, 13(2): 3-13.

1 研究背景

自 20 世纪 70 年代开始, 聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等石油基聚合物材料的研发得到快速发展, 并已广泛应用于包装等领域。这些材料具有质量轻、强度高、生产快、价格便宜、使用方便的特点。然而, 传统石油基材料废弃后, 通常是采用焚烧或者作为垃圾填埋的方式来处理。废弃物在焚烧时会产生大量的有害物质, 垃圾填埋后也极难降解, 严重破坏了生态环境。近年来, 以保护生态环境为核心的绿色声浪越来越高, 包装行业在环保意识上也达成了“3R1D 原则”共识, 即减少使用 (reduce)、循环利用 (reuse)、可回收 (recycle)、可降解 (degradable)^[1-2]。

此外, 石油、煤炭等化石能源不可再生且价格屡

创新高, 这迫使人们寻找可再生能源和材料作为化石能源的替代品。生物降解是指废弃材料能在天然环境下被分解为无毒无害的物质, 包括化学结构的变化, 机械和结构性能的丧失, 直至最后转变为其它化合物, 如水、二氧化碳以及生物质和腐殖质等中间产品。目前已经开发出或正在开发的生物降解的聚酯有: 聚羟基链烷酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHA)、聚羟基丁酸酯 (polyhydroxybutyrate, PHB)、聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 等。其中 PLA 是最具发展和应用前景的材料, 已被证明有望在未来取代传统石油基聚合物^[3]。

聚乳酸 (PLA) 具有许多优点:

1) 环境友好性。乳酸 (lactic acid, LA) 单体可以从玉米、土豆等农作物中提取。目前, 更青睐以非

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目 (2018YFD0400702)

作者简介: 刘文涛 (1978-), 男, 河南商丘人, 郑州大学副教授, 博士, 主要研究方向为智能包装,

E-mail: wliu@zzu.edu.cn

通信作者: 陈金周 (1959-), 男, 河南洛阳人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事绿色食品包装材料方面的教学与研究,

E-mail: cjz@zzu.edu.cn

粮食作物（如柳枝、草等）、农业废弃物、非食用纤维素等制得可发酵糖等作为生产乳酸的原料^[4]。PLA还具有通过降解、光合作用等过程再循环回乳酸的特性^[5]。

2) 机械性能良好。PLA具有良好的抗张强度、杨氏模量、抗弯强度，其拉伸强度和弹性模量与当今大量应用的石油基材料聚对苯二甲酸乙二酯（poly(ethylene terephthalate), PET）相当。

3) 生物相容性好。PLA应用于生物医学时，其降解产物对组织愈合没有影响，而且PLA在生物体中被水解成乳酸，然后通过循环系统排出，因此无需将植入物移除。与医疗卫生中使用的其它传统可降解聚合物相比，PLA不仅性能优异而且价格低廉^[6]。

4) 食品包装性能优异。有研究结果^[7]表明，PLA作为食品包装材料，从包装迁移到食品中乳酸的含量远低于食品自身乳酸的含量。PLA有一定的透气性，这对食物的保鲜大有裨益。

聚乳酸是第一种由可再生资源生产的聚合物^[8]，而且美国食品药品监督管理局将其归类为公认安全一类，即对所有食品包装应用都是安全的^[9]。随着对PLA合成和改性研究的深入，PLA的生产将会更容易，成本更低，性能更优异，因此PLA将会获得更广泛的应用。

PLA除了上述优点之外，其自身存在的不足也限制了它的实际应用。

1) 韧性较差。PLA的强度足够大，但是韧性较差，经测试，断裂伸长率不足10%^[10]。聚乳酸具有脆性较强、热变形温度低的特点，作为PET的替代品还有很多方面需要改进^[11-12]。PLA较差的韧性和抗冲击强度也限制了其在较高应力水平下的应用^[6]。

2) 亲水性较差。作为生物植入材料使用时，由于PLA较差的亲水性，直接使用容易引发炎症。

3) 改性困难。PLA缺乏反应性侧链基，化学反应活性差，致使其改性较困难。

4) 降解周期难以确定。PLA的降解受环境温度、湿度、酸度和细菌、酶等的影响很大，难以做到可控降解。

目前，生物降解材料研发的井喷式发展与众多因素有关，包括消费者对环保产品日益增长的需求，全球对高“碳足迹”石油基类聚合物的使用限制等。我国已作出了在2060年前实现“碳中和”的重大承诺，要按时达成碳中和的目标，应用可降解可再生的材料

和能源替代当前的石油基材料和能源，从根本上减少碳排放是一条必不可少的路径。本文将对聚乳酸的生产、应用、改性加工等进行综述和分析，以期为聚乳酸的改性研究方向，以及在食品包装方面的应用提供有益参考。

2 乳酸单体和聚乳酸的制备

2.1 乳酸单体的制备

乳酸(LA)是一种结构最简单的羧基酸，它具有不对称碳原子和两种不同旋光度的光学单体。LA分为左旋(L)和右旋(D)两类，如图1所示。大部分乳酸是在细菌的作用下，由碳水化合物发酵而得到^[9]。根据所用细菌种类不同，发酵过程可以分为异型发酵和同型发酵两类。在异型发酵中，每摩尔己糖产生的乳酸不到1.8 mol，同时产生大量的其它代谢物；而在同型发酵中，每摩尔己糖平均可以得到1.8 mol乳酸和少量其它产物。因此，同型发酵法更适合乳酸的工业化生产^[13]。



图1 乳酸的两种构型

Fig. 1 Two configurations of lactic acid

2.2 聚乳酸的制备

采用乳酸的L型和D型旋光异构体，可以生产出左旋聚乳酸(L-poly(lactic acid), PLLA)、右旋聚乳酸(D-poly(lactic acid), PDLA)和外消旋聚乳酸(D, L-poly(lactide acid), PDLLA)。其中PLLA和PDLA是可结晶的；无规立构和无光学活性的PDLLA是无定形的，强度差且易降解^[14-15]。在人类及其它哺乳动物体中仅产生L构型的聚乳酸^[12]，因此当今生产较多的是PLLA。

合成聚乳酸的方法通常有3种：直接缩合法，共沸脱水缩聚法和丙交酯间接合成法，如图2所示。

直接缩合法只能得到相对低分子量的聚乳酸，这种方法无法生产具有良好力学性能的高分子量聚酯。

共沸脱水缩聚法是一种制备高分子量聚乳酸的可行方法，该方法是在共沸溶液中直接缩聚制备，不需扩链剂即可得到高分子量聚乳酸^[16]。共沸溶液有助于降低蒸馏压力，促进聚乳酸与溶剂的分离。

丙交酯间接合成法是目前聚乳酸的主要合成方法。20世纪70年代,有研究者发现可以通过丙交酯间接合成高分子量的聚乳酸;1992年,Cargill公司申请了相关专利^[17-18]。丙交酯间接聚合可以生产分子量可控的聚乳酸^[19],而且可以通过控制催化剂的类型和浓度,控制聚合物中右旋乳酸和左旋乳酸单元的比例和顺序^[20]。其中开环聚合是合成符合要求聚

乳酸的关键一步,选择合适的引发剂则是这一部分中最重要的一环。根据所用引发剂的不同,可将开环聚合分为:阳离子型、阴离子型和配位-插入型^[21]。开环聚合最常用的引发剂是 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$,它在高温下可引起低水平的外消旋化。 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 毒性小,已经被美国食品和药物管理局认可^[22]。

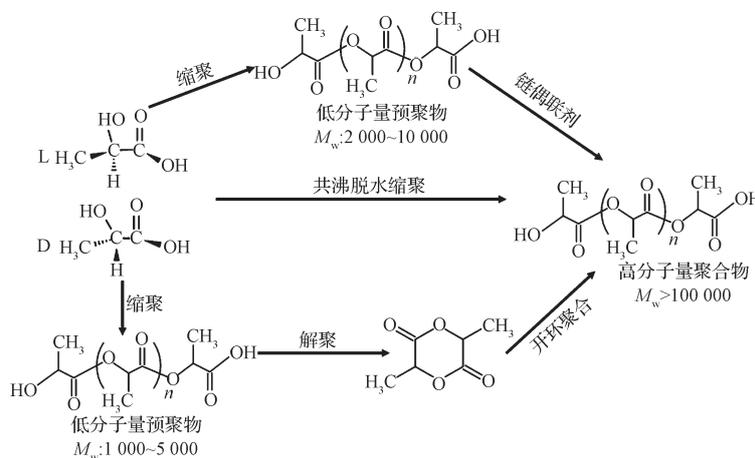


图2 聚乳酸合成途径示意图

Fig. 2 Diagram of synthesis pathway of polylactic acid

3 聚乳酸的性能

PLA的生物相容性和降解性能良好^[23],其物理和机械性能一直是学者们的研究主题^[16,24-25]。

3.1 PLA的基本性质

影响PLA性能的因素有很多,例如基本组成、分子量、结晶度、链取向度以及立构规整度等。PLLA的基本物理性质与PDLLA有较大不同,PLLA和PDLLA的玻璃化温度为55~60℃;PLLA的熔点可以达到170~175℃,而PDLLA打乱了规整的分子链排列,形成的非晶结构导致不存在固定的熔点。3种不同构型聚乳酸的基本性质对比如表1所示。

表1 3种不同构型聚乳酸的基本性质

Table 1 Basic properties of polylactic acid with three different configurations

聚乳酸 种类	性 质				
	熔点/℃	玻璃化 温度/℃	热分解 温度/℃	机械 性能	降解 时间/月
PDLA	180	55~60	310	硬而脆	12~30
PLLA	170~175	55~60	310	硬而脆	12~30
PDLLA	无定形非晶态, 无固定熔点	55~60	185~200	硬而脆	6~12

PLA的抗冲击能力很差,断裂伸长率也不足10%^[27-28],过强的脆性限制了其在较高应力水平下塑性变形的能力^[29]。

Zhou S. Y.等^[30-32]制备了PLLA/PDLA共混物,对PLLA与PDLA质量比为50%的共混物的机械性能进行了研究,并与纯PLLA的性能进行了比较。由于共混物中SC-晶体的存在,共混物的拉伸强度从纯PLLA的22 MPa提高到45 MPa,拉伸模量也从1.1 GPa增加到1.5 GPa,断裂伸长率从2.2%提高到4.0%。

3.2 PLA的阻隔性能

聚乳酸因其优异的阻隔性能,可以防止气体、水蒸气和芳香分子的转移,而广泛应用于食品包装中。聚乳酸的阻隔性能与结晶度、取向程度、温度、湿度和增塑剂有密切关系。

S. Fernandes Nassar等^[33]研究了聚乳酸的晶体结构和无定形相动力学对其阻氧性能的影响。通过热退火等方法改变PLA的结晶度和结晶形态,观察其对氧气透过性能的影响,可知刚性非晶相的数量是控制氧扩散的主要因素。PLA中非晶相和晶相之间的不充分解耦,在微晶附近产生了自由体积。这一自由体积可以加速气体分子的扩散运输,抵消微晶存在时

的曲折效应。因此，为了获得最佳的气体阻隔性能，PLA 应该在高温下进行短时间的预成核和结晶，以获得较高的结晶度，而不会形成刚性的无定形部分。

Wang Y. M. 等^[34-36]研究了长径比为 96:4 的 PLA 中 L、D 异构体比例对其透气性的影响。结果表明，聚合物链分支数目和位置以及 L、D 旋光异构体含量的微小变化，对阻隔性能的影响可以忽略；但膜的结晶能力以及结晶度对气体渗透性能的影响很大。例如，双轴取向聚乳酸薄膜结晶度较高，CH₄ 的渗透率比其它薄膜大幅降低。J. R. Sarasua 等^[37-38]研究了 D 型乳酸含量和结晶度对水蒸气透过率（water vapor transmission rate, WVTR）的影响。观察到 PLA 薄膜的 WVTR 随结晶度的增加单调降低，当结晶度超过 30% 时趋于平稳；这种变化是由于非晶区比晶区对水蒸气渗透有更高的阻力。

D. Maillard 等^[39-40]研究了 PET 和单轴取向聚苯乙烯（uniaxial orientted polystyrene, OPS）、单轴取向聚乳酸（uniaxial orientted polylactide acid, OPLA）的物理、机械和阻隔性能。在水蒸气阻隔性能方面，PET 表现最好，OPS 和 OPLA 次之；在隔氧性能方面，PET 的隔氧性能最好，OPLA 和 OPS 的隔氧性能非常差。与低密度聚乙烯（low density polyethylene, LDPE）、PET、聚苯乙烯（polystyrene, PS）几种常见聚合物相比较，在 30 °C 下 PLA 对 N₂、O₂、CO₂、CH₄ 的阻隔性能不如 LDPE 和 PET，但与 PS 的阻隔性能相近^[40-41]。

J. Ambrosio-Martín 等^[42]将经乙醚纯化的乳酸（LA）低聚物与高分子量 PLA 熔融共混制成薄膜，并表征了该共混物的热性能、机械性能和阻隔性能。在热性能方面，低聚物的存在略微降低了结晶能力，导致玻璃化温度（ T_g ）、熔融焓（ ΔH_m ）以及结晶度下降。在机械性能方面，共混物的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率都有不同程度下降，但与 PLA 薄膜的性能差异不大。在阻隔性能方面，随着 LA 低聚物的加入，PLA 的透氧性和透水性显著降低，这与前文提及的自由体积理论有关。在 0%RH 的环境下，共混物的氧气透过率较纯 PLA 薄膜下降了 47%，在 80%RH 的环境下，氧气透过率下降了 22%；水渗透率较纯 PLA 薄膜下降了 25%。

在改性过程中，加入的改性成分势必会对聚乳酸的生物相容性造成破坏，因此应在改善阻隔性的同时尽量保存聚乳酸已有的优点。

3.3 PLA 的降解性能

在自然界中，聚乳酸可以通过水解、微生物降解和酶解来实现降解，然而能降解聚乳酸的微生物和酶分布并不广泛，因此主要是在潮湿的环境中发生水解^[42]。聚乳酸的循环利用如图 3 所示。

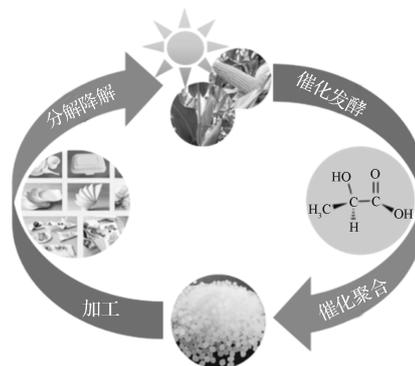


图 3 PLA 循环利用示意图

Fig. 3 PLA recycling diagram

H. Fukuzaki 等^[43]的研究表明，聚乳酸的水解降解可以分为两个阶段：第一阶段是水渗透进入非晶区，主链上的 C—O 键先发生水解，随后酯键发生断裂，这一步主要由酯键的水解和裂解所驱动。第二阶段是在非晶区降解完成后，降解开始由晶区边缘向晶区扩散，直到聚乳酸和低聚物被微生物自然降解为水和二氧化碳为止。因此晶区对降解的快慢影响很大，此外，分子量大小和分子量分布对降解速率也有显著影响。分子量越小，分子量分布越宽导致聚合物排列结构越松散，水更容易进入引起聚合物的水解，从而加快降解速率。

A. Richert 等^[44]研究了蛋白酶 K 对含聚六亚甲基胍（polyhexamethylene guanidine, PHMG）衍生物（磺胺酸盐 PHMG）形式的生物活性添加剂的 PLA 的质量、结晶度和表面结构的影响。结果表明，含有聚乳酸和 PHMG 衍生物的双组分混合物对蛋白酶 K 很敏感。在蛋白酶 K 作用下，经过两个月的降解实验发现，PLA 的质量损失和表面结构变化较大：质量损失超过 40%，材料表面出现许多孔洞。

A. A. Cuadri 等^[45]研究了在正常加工温度附近，热、热氧化和热机械降解条件对聚乳酸熔体流变、化学和热性能的影响。PLA 在加工过程中由于外部驱动力，如温度、氧气、机械应力等^[46]的作用而降解。因此，根据它们的组合，可以发生不同的聚合物降解：热降解（即聚合物降解仅由于温度的影响）、热氧化降解（即温度升高和氧气存在导致降解）和热机械降

解(即温度升高和机械应力下导致降解)^[47]。在配备了两个反向旋转滚筒的混合器上进行了热机械降解,在流变仪上分别使用氮气或空气作为气体进行了热降解和热氧化降解实验,结果表明:在每个温度下,随着降解时间的增加,链断裂程度也随之增加,热降解增强;在一个固定的降解时间内,随着降解温度的升高,链断裂程度也随之增加;机械应力对降解的贡献随着降解时间的延长而逐渐减小。因此,聚乳酸降解的机制是温度、机械应力和时间对聚乳酸链断裂的协同作用。M. Oliveira等^[48]研究了加工过程中温度、剪切和氧气对PLA的影响,得出了与文献[45]类似的结论。此外,他们还研究了B900型稳定剂对PLA降解的影响,结果表明与未加稳定剂的PLA相比,含有B900稳定剂的PLA平均分子量为不含稳定剂PLA的1.59倍。

J. R. Rocca-Smith等^[49]研究了水的状态和相对湿度对PLA薄膜老化的影响,PLA固有的水敏性是限制其在包装食品中应用的主要因素之一。即使PLA吸水量极少(质量分数小于1.5%)^[50],PLA也可以与包装食品中的水分子相互作用,并在储存期间被水解,从而影响食品的质量和安全性。

因此,聚乳酸薄膜是一种非常适合于半干或干制食品的包装材料,在此条件下,聚乳酸的化学稳定性好,不会发生水解,也不会发生变性。用聚乳酸包装高水分食品,不仅需要对其保质期进行测试,还需要对包装进行保质期测试,因为PLA可以与来自食品的水分子高度相互作用而改变性能。用聚乳酸包装高水分食品,还有必要对其进行迁移方面的研究,因为添加剂可能会被水分子直接(增溶)或间接(通过聚乳酸水解)转移到食品中。

4 PLA的应用

4.1 PLA在包装行业中的应用

聚乳酸是一种具有良好的拉伸强度和耐溶剂性的热塑性塑料,其加工性能良好,可以制作各种形式的产品,已经在食品包装、保鲜包装等领域得到了广泛应用。聚乳酸有较强的生物相容性,作为包装膜或盒使用时可直接与食物接触,不会产生或释放出对人体有害的物质。

水果和蔬菜保鲜要求其包装应具有良好的透气性,而且对外界空气要有一定的隔绝作用。聚乳酸有一定的阻隔性能,适用于包装保鲜瓜果蔬菜;其生

物相容性能保证食物中不会残留包装的有害物质。通过复合抗菌材料,还可以用聚乳酸来制作抗菌包装,使包装具有阻隔细菌和异味的特性。

阻隔性是衡量包装材料好坏的重要因素,例如透湿性和透氧性,然而聚乳酸对氧气和水蒸气仅有一定的阻隔作用但并不优异,还需要通过改性和复合来改进;此外,聚乳酸的机械性能也有不足之处,可以通过化学或者物理改性来改进,但是增韧后的聚乳酸材料可能不再具有安全接触的性质。将聚乳酸改性后用于食品包装领域,还需在催化剂、增塑剂、改性剂方面作进一步的研究。

4.2 PLA在农业生产中的应用

聚乳酸具有可降解的特点,使用后不会对环境造成损害,并且可作为农作物的肥料继续使用,因此未来在农业生产中必大有可为。

聚乳酸可加工生产成农用地膜、幼苗保护网、果实保护套、鱼网等^[51]。此外,用聚乳酸作为除草剂包埋基质,可减少对环境的影响,还可释放聚乳酸低聚物或单体乳酸来促进作物生长,提高农作物的产量^[52]。聚乳酸经改性后具有良好的韧性和渗透性,用于制成农用肥料的包装既环保又经济。

4.3 PLA在医疗行业中的应用

聚乳酸的性质适合开发为医用材料和器械,例如缝合线、骨固定材料、药物传递微球等^[53]。聚乳酸手术缝合线,在人体内可自然降解并排出体外,避免了病人二次开刀带来的痛苦。用聚乳酸替代金属器械植入体内,可以避免金属器械带来的应力遮挡效应。药物传递微球就是利用聚乳酸的共聚物聚乳酸-羟基乙酸(polyglycolic acid, PLGA),使活性药物成分(如蛋白质或多肽)均匀地分布在生物可降解聚合物微球基质中,在注射药物传递微球后,其中的药物会释放到生物体中。

5 PLA的改性

聚乳酸有望被用做现有热塑性塑料的替代品,聚乳酸的大范围应用对解决“白色污染”和“碳中和”问题能起到积极的作用。然而聚乳酸的性能仍有许多不足,因而需要改进,如聚乳酸在较高的加工温度下降解速率加快,大大降低了其力学性能。因此,一般采用共聚、共混、复合等对聚乳酸进行改性,以扩大其应用领域^[53-54]。其中共混改性是最便捷、最经济的改性方式。

5.1 PLA/淀粉共混

淀粉是一种可降解的绿色资源,未经改性的淀粉是非热塑性的,因加工性能弱限制了其作为基体或改性剂的潜力。热塑性淀粉(thermoplastic starch, TPS)可由淀粉经过分子变构无序化转变来实现。淀粉改性的方法有3种:增塑剂改性、交联剂或反应剂改性、嵌段或接枝共聚物改性。

Wang N. 等^[55]用甘油和甲酰胺增塑制备了PLA/TPS,发现热塑性淀粉含量与PLA的相容性呈正相关关系,这表明甲酰胺除了可使热塑性淀粉和PLA相容性更好,还能降低淀粉之间氢键的作用力。

Yu J. H. 等^[56]制得了聚己内酯(polycaprolactone, PCL)-g-淀粉纳米晶/PLA复合材料。添加PCL-g-淀粉纳米晶的最佳质量分数为5%,此时复合材料的拉伸强度和断裂伸长率提高最大,其中断裂伸长率可达纯PLA的10倍以上。

5.2 PLA/壳聚糖共混

壳聚糖(chitosan, CS)是一种天然阳离子多糖,具有生物相容性、生物活性、生物降解性、低免疫反应性、抗菌和创伤愈合等特性。

Y. G. Torres-Hernandez 等^[57]制备了壳聚糖质量分数分别为1%、3%、5%的聚乳酸壳聚糖复合材料。研究表明,制备的复合材料无毒,壳聚糖含量的增加有利于增强复合材料表面的细胞黏附、增殖和代谢活性,不会影响生物复合材料的生物相容性。

M. Kaliva 等^[58]通过接枝法将L-聚乳酸(PLLA)链接枝到壳聚糖(CS)上,制备了壳聚糖-接枝聚乳酸共聚物(CS-g-PLLA)。这种材料在机械应力下具有良好的机械完整性,而且成骨前细胞(MC3T3-E1)在两种材料上均有较强的黏附和生长,特别是PLLA含量较高的共聚物更能促进成骨前细胞的增殖。共聚物的热稳定性随着共聚物中CS含量的增加而降低,降解速率随着共聚物中CS含量的增加而增大。

E. V. Salomatina 等^[59]以壳聚糖、丙交酯和二氧化钛的共聚物为基质,研制了高透光、生物相容、低变应的可降解创面涂层组织基质材料。其中二氧化钛在紫外线照射下产生活性氧的能力可以抑制葡萄球菌的产生,并且纤维细胞可以黏附并且在这种材料的表面生长。这种基质材料拥有高达100 MPa的抗拉强度。

5.3 PLA/EVOH 共混

乙烯-乙醇共聚物(ethylene-vinyl alcohol,

EVOH)是一种可结晶的热塑性生物共聚物。在EVOH链中既有亲水性醇基,也有疏水性乙烯基。它具有良好的阻隔性和耐油性,从而被广泛用作包装材料^[60]。EVOH是常用聚合物^[54-56, 58]中氧渗透系数最低的一种。

Cha Y., Lee C. M. 等^[61-62]以钛酸四丁酯(tetrabutyl titanate, TNBT)为催化剂,通过共混法制备PLA/EVOH共混物和PLA-g-EVOH接枝共聚物。与PLA/EVOH共混物相比,共聚能更好地提高机械性能和抵抗微生物入侵的能力。Zhang W. Y. 等^[63]单独使用多官能团环氧化合物或ZnSt₂作为反应性增容剂来增强PLA/EVOH共混物的透明度。在Joncryl/ZnSt₂共混体系中,由于光散射的显著降低和水蒸汽阻隔性能的改善,EVOH液滴尺寸分布更加均匀,透明度提高。Gui Z. Y. 等^[64]也报道了在加入EVOH后,PLA的水蒸汽和氧阻隔性能得到增强。

5.4 PLA/PBF 共混

除了淀粉、EVOH等生物基脂肪族聚合物外,还有一类基于2,5-呋喃二甲酸(2,5-furandicarboxylic acid, FDCA)的可降解生物聚合物^[65-66]。FDCA通过5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)聚合而成,其原料可以来源于各种碳水化合物,如果糖、葡萄糖和C6多糖等^[67-70]。FDCA是一种发展前景广阔的基础物质,被美国能源部确定为12种重点化学品之一。

2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), PEF)是一种典型的FDCA基聚酯,由FDCA和乙二醇聚合而成^[10, 40]。相较于PET,PEF在气体阻隔性能方面提升很大,将其用作包装材料的研究正在进行中^[10, 71-72]。在看到PEF的应用潜力后,更多基于FDCA的聚酯被开发出来,如2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(poly(butylene 2,5-furandicarboxylate), PBF),由FDCA和丁二醇聚合而成^[73]。这些FDCA基聚酯不仅具有与其苯类物相当的机械性能,而且还有其它优良的性能,如气体阻隔性能。

Long Y. 等^[74]通过酯交换和缩聚合成了PBF。将PBF与聚乳酸共混制备出生物基共混物,并对共混物的基本性能进行了评价。共混物的断裂伸长率与PBF的含量成正比,而弹性模量和屈服时的拉伸强度只有略微下降。当添加PBF的质量分数为5%时,PLA共混物的断裂伸长率得到了较大提升,为纯PLA的1.8倍,而屈服时的弹性模量和拉伸强度仅下降不到2%。不同颈缩区域的SEM图显示了PBF相的变形

过程, 不混相 PLA/PBF 混合物中没有发生典型的脱黏和空化现象; 拉伸过程中, PLA 和 PBF 相之间的间隙逐渐消失。因此, 在生态包装方面, PLA/PBF 混合物作为基材, 具有较大的开发和商业应用潜力。

5.5 PLA/ 明胶共混

PLA 是一种重要的可生物降解、生物相容、可回收利用、环境友好的热塑性聚酯材料, 在生物医学方面应用广泛。由于 PLA 的疏水性, 细胞黏附不可能直接进行, 而提高细胞相容性最方便的方法是将 PLA 与壳聚糖、明胶、海藻酸钠、精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸、精氨酸、赖氨酸、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 等亲水性和生物相容性材料接枝。

S. Alippilakkotte 等^[75]通过 NaOH 碱性水解, 在聚乳酸表面引入羧基和羟基, 然后通过偶联反应将明胶接枝到聚乳酸表面。亲水性明胶与疏水性聚乳酸聚合物的结合可使拉伸强度、伸长率、柔顺性、生物相容性和黏弹性得到有效改善。接枝共聚物纤维的 SEM 图显示在与明胶交联的情况下, 纤维的表面变得更加光滑。与 PLA/明胶共混纤维相比, 明胶-g-PLA 具有更高的亲水性。通过生物纳米纤维的体外研究表明, 明胶-g-PLA 具有细胞活性。以上特性使其在生物医学领域, 特别是在伤口愈合方面具有潜在应用价值。除了伤口敷料应用外, 明胶-g-PLA 还可广泛应用于心脏、骨、皮肤组织中, 也可用于生物活性物质的控制释放。此外, 明胶-g-PLA 通过共价交联减少了渗透通道, 限制了水对基质的渗透, 从而降低了降解速率。

5.6 PLA/PEG 共混

PEG 是一种亲水性聚合物, 具有良好的生物相容性。H. Danafar 等^[76]合成了 PLA-PEG-PLA 两亲性质的胶束作为药物载体, PLA 核作为疏水药物的储存库, PEG 壳结构储存亲水性药物, 并且可以为胶束提供稳定的结构。胶束对阿托伐他汀和丽思诺普利表现出近 48% 和 84% 的高负荷效率, 亲水药物丽思诺普利的负载多于疏水药物阿托伐他汀, 阿托伐他汀和共聚物疏水区段相互之间的化学作用明显。

R. Kamalakannan 等^[77]采用油包水 (W/O) 型乳化和溶剂挥发技术将咖啡因-金纳米粒子 (gold nanoparticles, AuNPs) 附着在 PLA-PEG-PLA 基质上, 并研究了咖啡因-AuNPs-PLA-PEG-PLA 纳米复合物的体外细胞毒性、蛋白质变性抑制和膜稳定活性, 证明了咖啡因-AuNPs-PLA-PEG-PLA 纳米复合物有作

为消炎药物控制释放平台的潜力。

5.7 PLA/ 纳米颗粒共混

已有多种纳米材料用于 PLA 的改性。纳米黏土是最早用于 PLA 改性的纳米物质, 它可有效改进 PLA 的机械性能、阻隔性能和阻燃性能。有机层状硅酸盐 (organic layered silicate, OML) 是最广泛使用的黏土改性材料^[78], 此外, 埃洛石纳米管^[79]、海泡石 (一种纤维状硅酸盐, 具有沿纤维长度延伸的微孔通道)^[80]、镁铝皮石 (一种具有针状形态的纤维状硅酸盐)^[81] 等也已在相关文献中被提及。纳米纤维素具有可回收利用, 可表面化学改性, 生物相容性好, 热性能、力学性能、阻隔性能好的优点, 是聚乳酸基纳米复合材料的又一种填料^[82-83]。

除了上述纳米填料外, 还有用来增强 PLA 特殊功能的纳米填料。例如石墨烯纳米片^[84-85]和碳纳米管^[86-87], 它们具有电磁性能和导电性, 可用于制造导电聚合物复合材料。生物陶瓷具有良好的生物相容性, 如羟基磷灰石纳米陶瓷材料^[88]具有良好的细胞相容性, 可用于制造 PLA 纳米复合支架。具有抗菌效果的银纳米颗粒和氧化锌纳米颗粒^[89]也能增强 PLA 的抗菌性能。

6 展望

本文综述了聚乳酸的研究进展, 分析了聚乳酸的基本性质, 对其性能的优劣进行了归纳总结。

PLA 以其优良的特性正逐步取代现有的石油产品, 广泛应用于绿色包装、生物医学、农业生产等领域, 在其他方面的应用也在继续增加。高分子量聚乳酸不能通过直接缩聚合成, 而长时间的开环聚合过程和复杂的操作也限制了 PLA 大规模批量生产。直接法和间接法制备聚乳酸存在的问题和不足, 在当今研发的国际大趋势下必将得到解决。为了满足不同应用场景下的具体要求, 需要通过改性来进一步改进和提升其性能, 如力学性能、亲水性、生物相容性等都可以共混改性、共混改性和复合改性来实现。

参考文献:

- [1] 沈艳芳. 基于绿色包装材料应用和发展研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
SHEN Yanfang. Based on the Use of Green Packaging Materials and the Development Research [D]. Nanchang:

- Nanchang University, 2012.
- [2] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 109-116.
DUAN Ruixia, LIU Wentao, CHEN Jinzhou, et al. Research Progress of Polylactic Acid Modification for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(5): 109-116.
- [3] DÜRSELEN L, DAUNER M, HIERLEMANN H, et al. Resorbable Polymer Fibers for Ligament Augmentation[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 58(6): 666-672.
- [4] MURARIU M, DUBOIS P. PLA Composites: From Production to Properties[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 17-46.
- [5] CASTRO-AGUIRRE E, IÑIGUEZ-FRANCO F, SAMSUDIN H, et al. Poly(Lactic Acid)-Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 333-366.
- [6] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(Lactic Acid) Modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338-356.
- [7] CONN R E, KOLSTAD J J, BORZELLECA J F, et al. Safety Assessment of Polylactide (PLA) for Use as a Food-Contact Polymer[J]. Food and Chemical Toxicology, 1995, 33(4): 273-283.
- [8] TSUJI H. Poly(Lactic Acid) Stereocomplexes: A Decade of Progress[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 97-135.
- [9] FARAH S, ANDERSON D G, LANGER R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications: A Comprehensive Review[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 367-392.
- [10] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, IMRAN M, et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(5): 552-571.
- [11] RASAL R M, HIRT D E. Toughness Decrease of PLA-PHBHHx Blend Films Upon Surface-Confined Photopolymerization[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, 88(4): 1079-1086.
- [12] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835-864.
- [13] MOBLEY D P. Plastics from Microbes[M]. New York: Hanser Gardner Publications, 1994: 93-137.
- [14] DOPPALAPUDI S, JAIN A, KHAN W, et al. Biodegradable Polymers: An Overview[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(5): 427-435.
- [15] BOUAPAO L, TSUJI H, TASHIRO K, et al. Crystallization, Spherulite Growth, and Structure of Blends of Crystalline and Amorphous Poly(Lactide)s[J]. Polymer, 2009, 50(16): 4007-4017.
- [16] HARTMANN M H. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers[M]. Berlin: Springer, 1998: 367-411.
- [17] GRIFFITH L G. Polymeric Biomaterials[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 263-277.
- [18] GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 455-482.
- [19] ADSUL M G, VARMA A J, GOKHALE D V. Lactic Acid Production from Waste Sugarcane Bagasse Derived Cellulose[J]. Green Chemistry, 2007, 9(1), 58-62.
- [20] KRICHELDORF H R, KREISER-SAUNDERS I, JÜRGENS C, et al. Poly lactides-Synthesis, Characterization and Medical Application[J]. Macromolecular Symposia, 1996, 103(1): 85-102.
- [21] 苏瑞霞. 聚乳酸的改性及应用性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2014.
SU Ruixia. Study on Modification of Polylactic and Its Application Performance[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2014.
- [22] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [23] GRUBER P R, HALL E S, KOLSTAD J J, et al. Continuous Process for Manufacture of Lactide Polymers with Controlled Optical Purity: US5258488 A[P]. 1993-09-21.
- [24] JOHN R P, NAMPOOTHIRI K M, PANDEY A. Fermentative Production of Lactic Acid from Biomass: An Overview on Process Developments and Future Perspectives[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007, 74(3): 524-534.
- [25] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTON D E. Polylactic Acid Technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23): 1841-1846.
- [26] 廖伟平. 聚乳酸改性及性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
LIAO Weiping. Study on Toughening of Poly(Lactic Acid) and Properties[D]. Wuhan: Hubei University, 2012.

- [27] DE SANTIS P, KOVACS A J. Molecular Conformation of Poly(S-Lactic Acid)[J]. *Biopolymers*, 1968, 6(3): 299–306.
- [28] HOOGSTEEN W, POSTEMA A R, PENNING S A J, et al. Crystal Structure, Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(2): 634–642.
- [29] HOOGSTEEN W, POSTEMA A R, PENNING S A J, et al. Crystal Structure, Conformation and Morphology of Solution-Spun Poly(L-Lactide) Fibers[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(2): 634–642.
- [30] ZHOU S Y, HUANG H D, JI X, et al. Super-Robust Polylactide Barrier Films by Building Densely Oriented Lamellae Incorporated with Ductile in Situ Nanofibrils of Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(12): 8096–8109.
- [31] CARTIER L, OKIHARA T, IKADA Y, et al. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Polylactides[J]. *Polymer*, 2000, 41(25): 8909–8919.
- [32] TSUJI H, TASHIRO K, BOUAPAO L, et al. Synchronous and Separate Homo-Crystallization of Enantiomeric Poly(L-Lactic Acid)/Poly(D-Lactic Acid) Blends[J]. *Polymer*, 2012, 53(3): 747–754.
- [33] FERNANDES NASSAR S, GUINAULT A, DELPOUVE N, et al. Multi-Scale Analysis of the Impact of Polylactide Morphology on Gas Barrier Properties[J]. *Polymer*, 2017, 108: 163–172.
- [34] WANG Y M, MANO J F. Stereocomplexation and Morphology of Enantiomeric Poly(Lactic Acid)s with Moderate-Molecular-Weight[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(3): 1621–1627.
- [35] SCHMIDT S C, HILLMYER M A. Polylactide Stereocomplex Crystallites as Nucleating Agents for Isotactic Polylactide[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(3): 300–313.
- [36] LEHERMEIER H J, DORGAN J R, WAY J D. Gas Permeation Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(2): 243–251.
- [37] SARASUA J R, RODRÍGUEZ N L, ARRAIZA A L, et al. Stereoselective Crystallization and Specific Interactions in Polylactides[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8362–8371.
- [38] TSUJI H, OKINO R, DAIMON H, et al. Water Vapor Permeability of Poly(Lactide)s: Effects of Molecular Characteristics and Crystallinity[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 99(5): 2245–2252.
- [39] MAILLARD D, PRUD' HOMME R E. Differences Between Crystals Obtained in PLLA-Rich or PDLA-Rich Stereocomplex Mixtures[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4006–4010.
- [40] AURAS R A, SINGH S P, SINGH J J, et al. Evaluation of Oriented Poly(Lactide) Polymers vs. Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers[J]. *Packaging Technology Science*, 2010, 18(4): 207–216.
- [41] 邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
ZOU Pingping. Preparation and Foaming of PLA-Based Biodegradable Food Package Material Reinforced by NCC[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [42] AMBROSIO-MARTÍN J, FABRA M J, LOPEZ-RUBIO A, et al. An Effect of Lactic Acid Oligomers on the Barrier Properties of Polylactide[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(8): 2975–2986.
- [43] FUKUZAKI H, YOSHIDA M, ASANO M, et al. Synthesis of Copoly(D, L-Lactic Acid) with Relatively Low Molecular Weight and in Vitro Degradation[J]. *European Polymer Journal*, 1989, 25(10): 1019–1026.
- [44] RICHERT A, OLEWNIK-KRUSZKOWSKA E. Enzymatic Degradation of Biostatic Materials Based on Polylactide[J]. *Ecological Questions*, 2018, 29(2): 1.
- [45] CUADRI A A, MARTÍN-ALFONSO J E. Thermal, Thermo-Oxidative and Thermomechanical Degradation of PLA: A Comparative Study Based on Rheological, Chemical and Thermal Properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 150: 37–45.
- [46] SIGNORI F, COLTELLI M B, BRONCO S. Thermal Degradation of Poly(Lactic Acid) (PLA) and Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) and Their Blends Upon Melt Processing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(1): 74–82.
- [47] LA MANTIA F P, MORREALE M, BOTTA L, et al. Degradation of Polymer Blends: A Brief Review[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 145: 79–92.
- [48] OLIVEIRA M, SANTOS E, ARAÚJO A, et al. The Role of Shear and Stabilizer on PLA Degradation[J]. *Polymer Testing*, 2016, 51: 109–116.
- [49] ROCCA-SMITH J R, CHAU N, CHAMPION D, et al. Effect of the State of Water and Relative Humidity on Ageing of PLA Films[J]. *Food Chemistry*, 2017, 236: 109–119.
- [50] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835–864.

- [51] HILJANEN-VAINIO M, VARPOMAA P, SEPPÄLÄ J, et al. Modification of Poly(L-Lactides) by Blending: Mechanical and Hydrolytic Behavior[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, 197(4): 1503–1523.
- [52] NEPPALLI R, CAUSIN V, MARIGO A, et al. Effect of Electrospun Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Fibres on the Structure, Morphology, and Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA)[J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5909–5919.
- [53] HAMAD K, KASEEM M, YANG H W, et al. Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review [J]. *Express Polym Lett*, 2015, 9(5): 435–455.
- [54] GRIJPMAN D W, NIJENHUIS A J, WIJK P G T, et al. High Impact Strength As-Polymerized PLLA[J]. *Polymer Bulletin*, 1992, 29(5): 571–578.
- [55] WANG N, YU J G, MA X F. Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Dry Starch/Poly(Lactic Acid)[J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(5): 551–559.
- [56] YU J H, AI F J, DUFRESNE A, et al. Structure and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Filled with (Starch Nanocrystal)-Graft-Poly(Epsilon-Caprolactone) [J]. *Macromol Materials and Engineering*, 2008, 293(9): 763–770.
- [57] TORRES-HERNANDEZ Y G, ORTEGA-DIAZ G M, TELLEZ-JURADO L, et al. Biological Compatibility of a Polylactic Acid Composite Reinforced with Natural Chitosan Obtained from Shrimp Waste[J]. *Materials*, 2018, 11(8): 1465.
- [58] KALIVAM, GEORGOPOULOU A, DRAGATOGIANNIS D A, et al. Biodegradable Chitosan-Graft-Poly(L-Lactide) Copolymers for Bone Tissue Engineering[J]. *Polymers*, 2020, 12(2). DOI: 10.3390/polym12020316.
- [59] SALOMATINA E V, LEDNEV I R, SILINA N E, et al. Biocompatible Compositions Based on Chitosan and Copolymer (Lactide-Titanium Oxide) for Engineering of Tissue Substitutes for Wound Healing[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(10): 5083–5101.
- [60] OUCHI T, MIYAZAKI H, ARIMURA H, et al. Synthesis of Biodegradable Amphiphilic AB-Type Diblock Copolymers of Lactide and Dipeptide with Pendant Reactive Groups[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(9): 1218–1225.
- [61] CHA Y, PITT C G. The Biodegradability of Polyester Blends[J]. *Biomaterials*, 1990, 11(2): 108–112.
- [62] LEE C M, KIM E S, YOON J S. Reactive Blending of Poly(L-Lactic Acid) with Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 98(2): 886–890.
- [63] ZHANG W Y, GUI Z Y, LU C, et al. Improving Transparency of Incompatible Polymer Blends by Reactive Compatibilization[J]. 2013, 92: 68–70.
- [64] GUI Z Y, ZHANG W Y, LU C, et al. Improving the Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) by Blending with Poly(Ethylene-Co-Vinyl Alcohol)[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2013, 52(5): 685–700.
- [65] BAO L H, DORGAN J R, KNAUSS D, et al. Gas Permeation Properties of Poly(Lactic Acid) Revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1/2): 166–172.
- [66] JONG E D, DAM M A, SIPOS L, et al. Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters[EB/OL]. [2020-12-18]. https://www.researchgate.net/publication/234111253_Furandicarboxylic_Acid_FDCA_A_Versatile_Building_Block_for_a_Very_Interesting_Class_of_Polyesters.
- [67] HAMAD K, KASEEM M, YANG H W, et al. Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review[J]. *Express Polymer Letters*, 2015, 9(5): 435–455.
- [68] SHOGREN R. Water Vapor Permeability of Biodegradable Polymers[J]. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, 5(2): 91–95.
- [69] SHELDON, ROGER A J C. ChemInform Abstract: Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art[J]. *ChemInform*, 2014, 45(19): 950–963.
- [70] QIN Y Z, LI Y M, ZONG M H, et al. Enzyme-Catalyzed Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and Separation of HMF and 2,5-Diformylfuran Using Deep Eutectic Solvents[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(7): 3718–3722.
- [71] VAN DE VELDE K, KIEKENS P. Biopolymers: Overview of Several Properties and Consequences on Their Applications[J]. *Polymer Testing*, 2002, 21(4): 433–442.
- [72] 吴选军, 袁继祖, 余永富. 可生物降解聚乳酸纳米复合材料的进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(1): 127–131.
- WU Xuanjun, YUAN Jizu, YU Yongfu. Progress in Nanocomposites Based on Biodegradable Polylactide Matrix[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 28(1): 127–131.

- [73] 杨美娟, 薛平, 李建立. 生物降解材料制备及降解方法的研究进展[J]. 塑料科技, 2009, 37(6): 70–76.
YANG Meijuan, XUE Ping, LI Jianli. Research Progress on the Methods of Preparation and Degradation of the Biodegradable Materials[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(6): 70–76.
- [74] LONG Y, ZHANG R Y, HUANG J C, et al. Tensile Property Balanced and Gas Barrier Improved Poly(Lactic Acid) by Blending with Biobased Poly(Butylene 2,5-Furan Dicarboxylate)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(10): 9244–9253.
- [75] ALIPPILAKKOTTE S, SREEJITH L. Benign Route for the Modification and Characterization of Poly(Lactic Acid) (PLA) Scaffolds for Medicinal Application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(13): 46056.
- [76] DANAFAR H, ROSTAMIZADEH K, HAMIDI M. Poly(lactide)/Poly(Ethylene Glycol)/Poly(lactide) Triblock Copolymer Micelles as Carrier for Delivery of Hydrophilic and Hydrophobic Drugs: A Comparison Study[J]. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2018, 48(3): 381–391.
- [77] KAMALAKANNAN R, MANI G, MUTHUSAMY P, et al. Caffeine-Loaded Gold Nanoparticles Conjugated with PLA-PEG-PLA Copolymer for in Vitro Cytotoxicity and Anti-Inflammatory Activity[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 51: 113–121.
- [78] HUNG C Y, HUANG D K, WANG C C, et al. Preparation, Crystallization Behavior, and Morphology of Poly(Lactic Acid) Clay Hybrids via Wet Kneading Masterbatch Process[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2013, 23(6): 1389–1396.
- [79] NOTTA-CUVIER D, BOUZOUITA A, DELILLE R, et al. Design of Toughened PLA Based Material for Application in Structures Subjected to Severe Loading Conditions, Part 1: Quasi-Static and Dynamic Tensile Tests at Ambient Temperature[J]. *Polymer Testing*, 2016, 54: 233–243.
- [80] ABDOLRASOULI M H, SADEGHI G M M, NAZOCKDAST H, et al. Poly(lactide)/Poly(ethylene)/Organoclay Blend Nanocomposites: Structure, Mechanical and Thermal Properties[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 53(13): 1417–1424.
- [81] PILLAI S K, OJIJO V, RAY S S. Crystallization and Thermal Properties of Poly(lactide)/Poly(gorskite) Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(12): 40414.
- [82] SUN J Y, SHEN J J, CHEN S K, et al. Nanofiller Reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends[J]. *Polymers*, 2018, 10(5): 22.
- [83] LI C X, SUN C, WANG C Y, et al. Cellulose Nanocrystal Reinforced Poly(Lactic Acid) Nanocomposites Prepared by a Solution Precipitation Approach[J]. *Cellulose*, 2020, 27(13): 7489–7502.
- [84] KASHI S M, GUPTA R K, KAO N, et al. Influence of Graphene Nanoplatelet Incorporation and Dispersion State on Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Biodegradable Matrices[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(6): 1026–1034.
- [85] IBRAHIM LAKIN I, ABBAS Z, AZIS R S, et al. Complex Permittivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of OPEFB Fiber-Poly(lactic acid) Filled with Reduced Graphene Oxide[J]. *Materials*, 2020, 13(20): 4602.
- [86] REN F, SONG D P, LI Z, et al. Synergistic Effect of Graphene Nanosheets and Carbonyl Iron–Nickel Alloy Hybrid Filler on Electromagnetic Interference Shielding and Thermal Conductivity of Cyanate Ester Composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(6): 1476–1486.
- [87] WANG G L, WANG L, MARK L H, et al. Ultralow-Threshold and Lightweight Biodegradable Porous PLA/MWCNT with Segregated Conductive Networks for High-Performance Thermal Insulation and Electromagnetic Interference Shielding Applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 1195–1203.
- [88] KOTROTSOS A, YIALLOUROS P, KOSTOPOULOS V. Fabrication and Characterization of Poly(lactic acid) Electrospun Scaffolds Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Hydroxyapatite Nanoparticles[J]. *Biomimetics*, 2020, 5(2): 43–55.
- [89] MURARIU M, DECHIEF A L, RAMY-RATIARISON R, et al. Recent Advances in Production of Poly(Lactic Acid) (PLA) Nanocomposites: A Versatile Method to Tune Crystallization Properties of PLA[J]. *Nanocomposites*, 2015, 1(2): 71–82.

(责任编辑: 邓光辉)

(下转第19页)