

聚乳酸的阻隔性能改性研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.05.011

徐冠桦 刘浩 王英建
李尚 金闫平 刘文涛
陈金周

郑州大学
材料科学与工程学院
河南 郑州 450001

摘要: 包装材料呈现出多元化发展的同时,产生了大量不可回收、不可降解的塑料垃圾,对生态环境造成了严重危害。聚乳酸(PLA)是一种完全可生物降解的新型高分子材料,其力学性能、生物相容性、可降解性能良好,已成为包装材料研究和应用的热点。但传统PLA的阻隔性能无法满足应用要求,限制了其使用范围。通过提高结晶度与改善晶体形态、聚合物共混、纳米颗粒共混对PLA的阻隔性能进行改性,推动其在各行各业的转化应用。随着改性加工技术的发展,PLA将会在医学材料、包装材料、建筑材料、生活用品等领域得到广泛应用。

关键词: 聚乳酸;阻隔性能;绿色包装;改性

中图分类号: TQ323.4 **文献标志码:** A

文章编号: 1674-7100(2022)05-0075-07

引文格式: 徐冠桦,刘浩,王英建,等.聚乳酸的阻隔性能改性研究进展[J].包装学报,2022,14(5):75-81.

传统石油基塑料给人们带来便利的同时也带来了持续的环境污染和较高的碳排放,同时原材料石油和煤炭等化石资源也面临着日益枯竭的窘境,迫使人们积极探索绿色可持续发展的替代材料,如聚氨基酸、聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)、淀粉等。生物基塑料来源于可再生的天然生物质资源,是可降解的生物基高分子材料,已成为石油基塑料的有力竞争者^[1-2]。

目前,PLA是最具发展前景和应用前景的材料,其无毒、无刺激性,具有良好的生物相容性,且强度高、不污染环境^[3]。在生物医学领域,美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)已经批准PLA可用作医用手术缝合线、注射用胶囊、微球及埋植剂等^[4]。在农业种植养殖领域,PLA可用

作农用地膜、渔网等。在包装领域,PLA可制成薄膜、发泡材料和容器等。PLA用作包装材料时,需要具有良好的阻隔性、足够的机械强度、良好的化学稳定性^[5],如包装膜、包装盒与食品直接接触时,不能释放或产生对人体有害的物质^[6]。但是PLA的柔韧性、阻隔性能较差,因而需要进行改性。为改善PLA的阻隔性能,国内外学者进行了大量的研究。本文先阐述PLA的合成方法、性能,再从3个方面梳理阻隔改性的研究成果,最后探讨PLA在未来研究中可能面临的挑战。

1 聚乳酸的合成方法和性能

1.1 聚乳酸的合成方法

乳酸(LA)是合成PLA的基本单位,以淀粉、

收稿日期:2022-06-22

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2018YFD0400702)

作者简介:徐冠桦(1998-),男,山东淄博人,郑州大学硕士生,主要研究方向为智能包装,E-mail:xuxiakezb@163.com

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研究,

E-mail:cjz@zzu.edu.cn

纤维素、多糖等碳水化合物为原料，经乳酸菌发酵而制得。LA 有两种不同的旋光异构体（见图 1），因此 PLA 对应 PLLA、PDLA、PDLLA。具有等规立构和光学活性的 PLLA 和 PDLA 是半结晶聚合物，其力学性能好。无规立构和无光学活性的 PDLLA 是无定形聚合物，降解速度较快，力学性能较差^[7-8]。

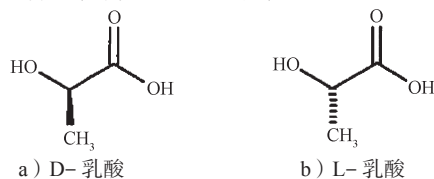


图 1 乳酸的两种构型

Fig. 1 Two configurations of lactic acid

最初合成 PLA 的方法是直接缩聚（反应式见图 2），这是一种平衡反应，要求反应温度高、反应时间长以及反应容器中需要不断除水。由此方法得到的 PLA 通常相对分子质量较低，耐热性和力学性能较差。随后，研究者通过催化剂使丙交酯开环聚合，间接合成高分子质量的 PLA^[9-11]（反应式见图 3）。通过控制催化剂类型和浓度还可以控制聚合物中 D-乳酸和 L-乳酸的比例和顺序制备不同性能的 PLA^[12]。

开环聚合最常用的引发剂是 SnOct₂。它在高温下能引起低水平的外消旋化，且毒性小，已获美国食品药品监督管理局认可^[13]。

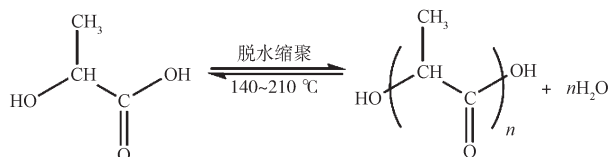


图 2 聚乳酸缩聚法

Fig. 2 PLA polycondensation

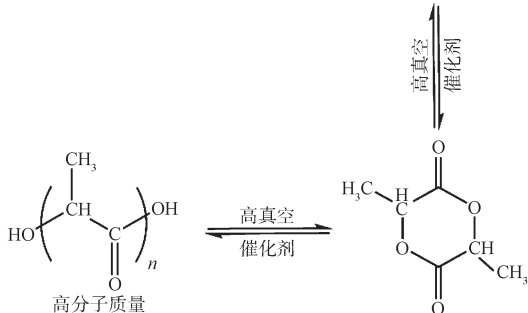
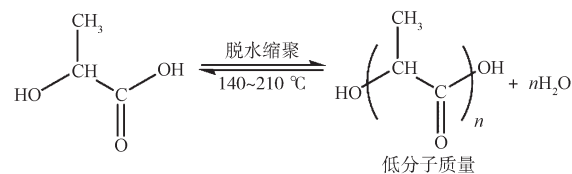


图 3 开环聚合

Fig. 3 Ring-opening polymerization

1.2 聚乳酸的性能

PLA 是一种透明、无色的热塑性塑料，具有良好的力学性能和降解性，因而在绿色包装中的应用潜能巨大。PLA 的抗拉强度和弹性模量可与聚对苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate, PET）相媲美^[14]，并且加工性能好，可以像大多数热塑性塑料一样加工成纤维和薄膜。PLA 被废弃在土壤或水中，在微生物、水、酸和碱的作用下，被分解成二氧化碳和水，在太阳照射下，经光合作用再次合成淀粉等碳水化合物原料。因此，PLA 不会对环境造成污染，是一种可完全自然循环和可生物降解的材料^[15-17]。PLA 生命循环示意图如图 4 所示。

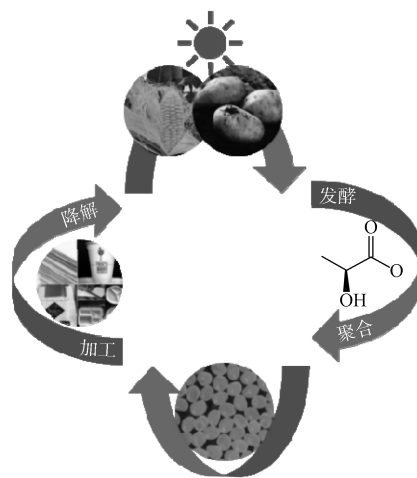


图 4 PLA 生命循环示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the life cycle of PLA

包装材料的阻隔性能对保证产品安全具有重要意义。氧气透过率（oxygen transmission rate, OTR）、水蒸气透过率（water vapor transmission rate, WVTR）是评价包装材料阻隔性能的重要指标。PLA 的氧气透过率低于大多数聚合物^[18-19]，但高于聚羟基丁酸-戊酸共聚物（poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV）、聚偏二氯乙烯（polyvinylidene chloride, PVDC）、乙烯-乙醇共聚物（ethylene vinyl alcohol copolymer, EVOH）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚乙烯醇（poly(vinyl alcohol), PVOH）。PLA 的水蒸气透过率较高，仅低于 PVOH 和 EVOH，这限制了 PLA 的应用领域。

2 PLA 的阻隔性能改性研究进展

PLA 作为一种完全可生物降解的材料，目前正处于发展阶段，是研究和开发的热点。加大 PLA 的

开发和应用,将对解决“白色污染”问题起到积极的作用。然而,PLA的性能仍存在许多不足,需要进行改性,特别是其阻隔性能的缺陷使其无法完全替代现有热塑性塑料。为了解决PLA阻隔性能差的问题,研究者提出通过化学和物理方法对PLA进行改性^[20-21]。

2.1 提高结晶度与改善晶体形态

PLA的结晶度对阻隔性能的影响较大。早期研究表明,PLA的乳酸异构体比例和支链的微小变化不会影响阻隔性能,而结晶度决定了双轴取向PLA薄膜的阻隔性能,低结晶度会导致气体阻隔性能较差^[22-25]。A. S. Michaels等^[26]构建的两相模型也证明了晶体会阻碍气体扩散,阻隔的程度与结晶度成正比。Duan Z.等^[27]研究了PLA样品的结晶度与水蒸气透过率之间的关系。结果表明,在温度为38℃、相对湿度为90%下,随着PLA的结晶度从0%增加到50%,水蒸气透过率呈线性下降趋势。此外,根据结晶度对溶解度的影响,他们还证明了PLA的阻隔性能与其晶体形态和结晶度密切相关,它们的关系符合“曲折路径模型”。Tsuji H.等^[28]证实了非晶PLA的水蒸气透过率不受相对分子质量($9 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$)、D-乳酸单元含量(0~50%)的影响,高结晶度有望改善聚合物的阻隔性能。在温度为37.8℃、相对湿度为40%~90%的条件下,NatureWorks公司生产的4030D PLA在退火处理的作用下,结晶度可以达到40%,氧气透过率仅为PS的5%,4030D PLA在性能上已经与通用塑料相媲美^[29]。而这无疑增加了PLA的加工难度和成本。此外,因缺乏高效成核剂,其他型号PLA在熔体加工过程中也难以达到40%的结晶度^[30]。

晶体形态也影响气体在PLA中的扩散和溶解。M. Cocca等^[31]的研究表明,与无序的 α' 晶型相比,有序的 α 晶型会增强PLA的阻隔性能。M. Driessens等^[32]也得到了类似结论,在不同温度退火下,具有相同结晶度但不同晶体形态(多态性)的PLA表现出明显不同的阻隔性能。除球晶,其他晶体形态对提高PLA的阻隔性能具有很大的潜力。Bai H. W.等^[33]用成核剂TMC-328将PLA的大球晶转化为独特的串状晶体,并在基体中相互锁相。结晶后PLA氧气透过率仅为原来的0.2%,为 $0.715 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 。此外,PLA的络合晶形态也因其独特的晶体结构和高熔点而引起广泛的研究兴趣^[34]。

2.2 聚合物共混与相形态调节

聚合物共混因其工艺简单和经济,而成为改性聚酯的主要方法。阻隔性能优异的材料与PLA共混制备复合材料,可以有效地提高阻隔性能。常用聚合物的氧气透过率^[35-36]如表1所示。

表1 常用聚合物的氧气透过率

Table 1 Oxygen permeability of commonly used polymers

聚合物	OTR/($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$)
PVOH	1.5 ^a
EVOH32	6 ^b
EVOH44	38 ^b
PVDC	10~300 ^c
polyamide 6 (PA 6)	400~2000 ^a
PET	1000~5000 ^c
polypropylene (PP)	50 000~100 000 ^c
polystyrene (PS)	10 000~150 000 ^c
low density polyethylene (LDPE)	100 000~200 000 ^c
high density polyethylene (HDPE)	40 000~100 000 ^c

注: a表示温度为23℃、相对湿度为0%; b表示温度为20℃、相对湿度为65%; c表示温度为23℃、相对湿度为50%。

EVOH是一种半结晶型的热塑性树脂。其既有亲水性醇基,也有疏水性乙烯基,具有良好的气体阻隔性能、生物相容性、耐油性,广泛用于包装材料^[37]。Lee C. M.等^[38]以钛酸四丁酯(tetrabutoxy 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。结果表明,与PLA/EVOH共混物相比,PLA-g-EVOH接枝共聚物的机械性能和抵抗微生物入侵的能力更高。Zhang W. Y.等^[39]使用环氧基扩链剂Joncryl(ADR-4368)或 ZnSt_2 作为反应性增容剂来增强PLA/EVOH共混物的透明度。结果表明,在Joncryl或 ZnSt_2 共混体系中,由于光散射水平的显著降低和EVOH液滴尺寸分布更加均匀,材料的水蒸汽阻隔性能得到改善且透明度提高。然而,具有高阻隔性的EVOH、PP等材料为不可降解生物基材料,这些材料不符合推进可持续性发展的要求。因此,学者们提出将具有优异阻隔性能的生物基聚合物,如聚2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(poly(butylene 2,5-furandicarboxylate), PBF)、聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), PEF)、聚羟基丁酸酯(poly(β -hydroxybutyrate, PHB)、PHBV、聚丁二酸丁二醇酯(polybutylene succinate, PBS)等,作为PLA共混组分。PBF、PEF是基于2,5-呋喃二甲酸(2,5-furandicarboxylic acid, FDCA)的可降解生物基

聚合物^[40]，具有优异的机械性能和阻隔性能^[41-42]。Long Y.等^[43]通过酯交换和缩聚合成了PBF，并将其与PLA共混制备出生物基PLA/PBF共混物。实验结果表明，当PBF的添加质量分数为5%时，生物基PLA/PBF共混物的韧性大幅提高；当PBF的添加质量分数为30%时，二氧化碳透过率(carbon dioxide transmission rate, CDTR)、氧气透过率和水蒸气透过率分别是纯PLA的13.5%、15.8%、50%。PBF作为增韧和增强阻隔组分，不仅改善了PLA的脆性，同时提高了PLA的阻隔性能。类似的，PHB和PHBV的加入会显著改善PLA的阻隔性能。添加质量分数为30%的PHBV时，共混物表现出的阻隔性能与PHBV相近，但是共混物为脆性断裂，断裂伸长率仅有9%~11%^[44-45]。

此外，材料的气体阻隔性能和其相形态密切相关。因此，控制共混物的微观形貌对改善阻隔性能起到至关重要的作用。通过熔融纺丝和冷拔处理使共混物的其中一相形成微丝纤维结构，从而增加气体渗透路径，以改善材料的阻隔性能。研究者已成功制备了具有微丝纤维结构的PLA/PBS^[46]和PLA/PBAT (poly(butylene adipate-co-terephthalate))共混物^[47-48]。通过在PLA基质中原位构建PBS纳米纤维丝，PLA的氧气透过率可降低至 $1.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 。PLA/PBAT的微丝纤维结构也有类似的效果，经处理的复合材料($w(\text{PLA}):w(\text{PBAT})=1:3, 1:1$)的氧气透过率分别是未经处理共混物的50%和20%左右。综上所述，通过聚合物共混可以在保持降解性能的前提下有效提升阻隔性能。此类共混物在生态包装等方面具有商业应用潜力。

2.3 纳米颗粒共混

纳米颗粒对改善材料的阻隔性能也有良好的效果。其改善机理是通过纳米颗粒的加入延长气体在聚合物中的渗透路径。制备PLA纳米复合材料时，具有高表面积和高长径比的纳米材料使用最广泛，如纳米云母片、纳米纤维素、碳纳米管和石墨烯等材料。此外，纳米颗粒在纳米尺度上的均匀分散对提高材料的阻隔性能和力学性能非常重要，因而常采用化学改性或辅助加工技术促进纳米颗粒的分散，如助剂挤出法、超声分散法等。

T. Maharana等^[49]用溶液插层法制备了PLA/黏土纳米复合材料，研究表明该纳米复合材料的力学性能和阻隔性能得到改善。但是这种方法被认为

对环境不友好，因为使用了有机溶剂溶解聚合物^[50]。熔融共混法成为制备PLA纳米复合材料广泛应用的方法。该方法的优点是体系中不存在可引起黏土与溶剂或聚合物与溶剂相互作用的溶剂。J. Ambrosio-Martín等^[51]通过熔融共混法获得了PLA和功能化石墨烯片(functionalized graphene sheets, FGS)的纳米复合材料。为了改善FGS在聚合物基质中的分散和分布，通过原位熔融缩聚将FGS填料预掺入乳酸低聚物中。研究表明，与FGS直接加入PLA熔体相比，加入乳酸低聚物和FGS可提高阻隔性能。氧气透过率和水蒸气透过率分别降低了45%和41%。此外，采用静电纺丝法制备PLA纳米复合材料也逐渐得到重视，Dong Y.等^[52]研究了在静电纺丝过程中，外加电压、溶液进料速度、电极距离和埃洛石纳米管(halloysite nanotube, HNT)浓度因素对纤维直径和成核效应的影响。

添加纳米颗粒来实现PLA的高阻隔性也是一种有效的策略。但是，制备高阻隔性能PLA纳米复合材料的困难主要体现在如何实现纳米颗粒的纳米级均匀分散。

3 总结与展望

与传统石油基塑料等高分子材料相比，生物基可降解材料具有绿色、环境友好、原料可再生以及可生物降解的特性。大规模应用可降解塑料是实现绿色低碳发展的途径之一。近年来，生物基材料PLA在包装、一次性餐具、农地膜等领域获得较好地应用。为满足不同应用场景的要求，PLA的阻隔性能需要通过化学或物理方法进行改性。改进阻隔性能的思路可分为两种，即延长或改变气体的扩散途径和引入高阻隔性能材料。相应的改性方法主要有3种：提高结晶度与改善晶体形态、聚合物共混与相形态调节、纳米颗粒共混。这3种方法对PLA的阻隔性能都有明显改善，特别是聚合物共混与相形态调节方法容易操作，因此具备较大的应用潜力。

除阻隔性能外，材料的力学性能、光学性能、稳定性和抗菌性能的好坏也决定着其是否能作为包装材料。PLA韧性较差，但强度高，并且具备一定的透光性和抗菌性。因此，在不远的未来，生物基材料PLA有望在各行各业替代传统石油基材料，成为引领科技创新和经济发展的又一个新主导产业，成为绿色低碳发展的主要途径及低碳经济增长的亮点。

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] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(Lactic Acid) Modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338–356.
- [5] AZZI A, BATTINI D, PERSONA A, et al. Packaging Design: General Framework and Research Agenda[J]. Packaging Technology and Science, 2012, 25(8): 435–456.
- [6] LOGANATHAN S, JACOB J, VALAPA R B, et al. Influence of Linear and Branched Amine Functionalization in Mesoporous Silica on the Thermal, Mechanical and Barrier Properties of Sustainable Poly(Lactic Acid) Biocomposite Films[J]. Polymer, 2018, 148: 149–157.
- [7] DOPPALAPUDI S, JAIN A, KHAN W, et al. Biodegradable Polymers: An Overview[J]. Polymers Advanced Technologies, 2014, 25(5): 427–435.
- [8] BOUAPAO L, TSUJII 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.
- [9] GRIFFITH L G. Polymeric Biomaterials[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 263–277.
- [10] GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 455–482.
- [11] 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.
- [12] PRETULAJ, SLOMKOWSKI S, PENCZEK S. Polylactides: Methods of Synthesis and characterization[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 3–16.
- [13] MADHAVAN NAMPOOTHIRI K, NAIR N R, JOHN R P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493–8501.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] DRUMRIGHT R, GRUBER P, HENTON D. Polylactic Acid Technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12: 1841–1846.
- [17] GRUBER P R, HALL E S, KOLSTAD J J, et al. Continuous Process for Manufacture of Lactide Polymers with Purification by Distillation: US, 19930122145[P]. 1994–10–18.
- [18] BANERJEE R, SINHA RAY S. An Overview of the Recent Advances in Polylactide-Based Sustainable Nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61(3): 617–649.
- [19] MARANO S, LAUDADIO E, MINNELLI C, et al. Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications[J]. Polymers, 2022, 14(8): 1626.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] ABELTI A L, TEKA T A, FORSIDO S F, et al. Bio-Based Smart Materials for Fish Product Packaging: A Review[J]. International Journal of Food Properties, 2022, 25(1): 857–871.
- [23] DZIADEK M, DZIADEK K, SALAGIERSKI S, et al. Newly Crosslinked Chitosan- and Chitosan-Pectin-Based Hydrogels with High Antioxidant and Potential Anticancer Activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 290: 119486.
- [24] SONCHAENG U, IÑIGUEZ-FRANCO F, AURAS R, et al. Poly(Lactic Acid) Mass Transfer Properties[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 86: 85–121.
- [25] LEHERMEIER H J, DORGAN J R, WAY J D. Gas Permeation Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of

- Membrane Science, 2006, 285(1/2): 243–251.
- [26] MICHAELS A S, Bixler H J. Solubility of Gases in Polyethylene[J]. Journal of Polymer Science, 1961, 50(154): 393–412.
- [27] DUAN Z, THOMAS N L. Water Vapour Permeability of Poly(Lactic Acid): Crystallinity and the Tortuous Path Model[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(6): 064903.
- [28] 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, 2006, 99(5): 2245–2252.
- [29] AURAS R A, HARTE B, SELKE S, et al. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2003, 19(2): 123–135.
- [30] NAGARAJAN V, MOHANTY A, MISRA M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) Based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4: 2899–2916.
- [31] COCCA M, LORENZO M L D, MALINCONICO M, et al. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly(L-Lactic Acid)[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 1073–1080.
- [32] DRIESKENS M, PEETERS R, MULLENS J, et al. Structure Versus Properties Relationship of Poly(Lactic Acid). I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2009, 47(22): 2247–2258.
- [33] BAI H W, HUANG C M, XIU H, et al. Significantly Improving Oxygen Barrier Properties of Polylactide via Constructing Parallel-Aligned Shish-Kebab-Like Crystals with Well-Interlocked Boundaries[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(4): 1507–1514.
- [34] TSUJI H. Poly(Lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications[J]. Macromol Biosci, 2005, 5(7): 569–597.
- [35] SONCHAENG U, IÑIGUEZ-FRANCO F, AURAS R, et al. Poly(Lactic Acid) Mass Transfer Properties[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 86: 85–121.
- [36] DOMENEK S, SAMIRA N F, VIOLETTE D. Rheology, Mechanical Properties, and Barrier Properties of Poly(Lactic Acid)[M]//DI LORENZO M, ANDROSCH R. Advances in Polymer Science, Cham: Springer, 2017, 279: 303–341.
- [37] OUCHI T, MIYAZAKI H, ARIMURA H, et al. Synthesis of Biodegradable Amphiphilic AB-Type Diblock Copolymers of Lactide and Depsipeptide with Pendant Reactive Groups[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2002, 40(9): 1218–1225.
- [38] 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, 2005, 98(2): 886–890.
- [39] ZHANG W Y, GUI Z Y, LU C, et al. Improving Transparency of Incompatible Polymer Blends by Reactive Compatibilization[J]. Materials Letters, 2013, 92: 68–70.
- [40] MA J P, YU X F, XU J, et al. Synthesis and Crystallinity of Poly(Butylene 2, 5-Furandicarboxylate) [J]. Polymer, 2012, 53(19): 4145–4151.
- [41] ZHU J H, CAI J L, XIE W C, et al. Poly(Butylene 2, 5-Furan Dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure[J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 796–804.
- [42] SHEN A, WANG G H, WANG J G, et al. Poly(1, 4-Butylene-co-1, 4-Cyclohexanedimethylene 2, 5-Furandicarboxylate) Copolyester: Potential Bio-Based Engineering Plastic[J]. European Polymer Journal, 2021, 147: 110317.
- [43] 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.
- [44] ZEMBOUAI I, KACI M, BRUZAUD S, et al. A Study of Morphological, Thermal, Rheological and Barrier Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends Prepared by Melt Mixing[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 842–851.
- [45] BOUFARGUINE M, GUINAULT A, MIQUELARD G, et al. PLA/PHBV Films with Improved Mechanical and Gas Barrier Properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 298(10): 1065–1073.
- [46] XIE L, XU H, CHEN J B, et al. From Nanofibrillar to Nanolaminar Poly(Butylene Succinate): Paving the Way to Robust Barrier and Mechanical Properties for Full-Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(15): 8023–8032.
- [47] ZHOU S Y, HUANG D H, XU L, et al. In Situ Nanofibrillar Networks Composed of Densely Oriented Polylactide Crystals as Efficient Reinforcement and Promising Barrier Wall for Fully Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Composite Films[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5):

- 2887–2897.
- [48] EVSTATIEV M, SIMEONOVA S, FRIEDRICH K, et al. MFC-Structured Biodegradable Poly(L-Lactide)/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends with Improved Mechanical and Barrier Properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(18): 6312–6330.
- [49] MAHARANA T, MOHANTY B, NEGI Y S. Melt-Solid Polycondensation of Lactic Acid and Its Biodegradability[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(1): 99–124.
- [50] CUI Y B, KUMAR S, KONA B R, et al. Gas Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2015, 78: 1–52.
- [51] AMBROSIO-MARTÍN J, LÓPEZ-RUBIO A, FABRA M J, et al. Synergistic Effect of Lactic Acid Oligomers and Laminar Graphene Sheets on the Barrier Properties of Polylactide Nanocomposites Obtained by the in Situ Polymerization Pre-Incorporation Method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(2). <https://doi.org/10.1002/app.42661>.
- [52] DONG Y, BICKFORD T, HAROOSH H J, et al. Multi-Response Analysis in the Material Characterisation of Electrospun Poly(Lactic Acid)/Halloysite Nanotube Composite Fibres Based on Taguchi Design of Experiments: Fibre Diameter, Non-Intercalation and Nucleation Effects[J]. *Applied Physics A*, 2013, 112(3): 747–757.

(责任编辑: 邓 彬)

Research Progress in Barrier Property Modification of Polylactic Acid

XU Guanhua, LIU Hao, WANG Yingjian, LI Shang, JIN Yanping, LIU Wentao, CHEN Jinzhou

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The development in packaging materials shows a diversified trend, while a large number of non-recyclable and non-degradable plastic waste has been produced, causing serious harm to the ecological environment. Polylactic acid (PLA) is a new kind of completely biodegradable polymer material, which has good mechanical properties, biocompatibility and degradability, and has become a hot spot in the research and application of packaging materials. However, the barrier performance of traditional PLA cannot meet the application requirements, which limited its application scope. Therefore, by improving the crystallinity and crystal morphology, polymer blending, nanoparticle blending to modify the barrier properties of PLA, its breakthrough and transformation applications in all walks of life can be promoted. With the development in modification processing technology, PLA will be widely used in medical materials, packaging materials, building materials, daily necessities and other fields.

Keywords: polylactic acid; barrier property; green package; modification