环境友好型材料增韧改性聚乳酸研究进展

唐多¹, 翁云宣^{1,2}, 刁晓倩², 宋鑫宇², 周迎鑫², 张彩丽^{1,2*}

1. 北京工商大学化学与材料工程学院, 北京 100048

2. 北京工商大学, 塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室, 北京 100048

*通讯作者, E-mail: zhangcaili@bttu.edu.cn

收稿日期: 2020-04-15; 接受日期: 2020-07-10; 网络版发表日期: 2020-11-05

国家重点研发计划(编号: 2019YFD1101201)、国家自然科学基金面上项目(编号: 51773005)和北京市自然科学基金青年基金(编号: 2194071)资助项目

摘要 生物基热塑性聚乳酸(PLA)具有高强度、高模量和良好的生物降解性和生物相容性, 有望取代部分传统的石油基聚合物。然而, PLA固有的脆性、低热变形温度和相对较高的成本阻碍了其广泛应用。本文简述了聚合物的增韧机理, 综述了近年来采用可降解聚酯、生物基弹性体、天然高分子及其衍生物、纳米材料以及目前市售抗冲改性剂等环境友好型材料增韧改性聚乳酸的研究进展。提出了从分子结构设计出发制备出不以牺牲PLA强度为代价, 又能提高其韧性的环境友好型材料。该材料与聚乳酸既有较好的界面黏接强度, 又能在复合材料发生冲击断裂时引发基体产生空穴-银纹来吸收与转移冲击能。此外, 在提高基体韧性的同时还应考虑提高PLA的结晶速率及其结晶度, 从而提高复合材料的热变形温度。

关键词 聚乳酸, 增韧改性, 冲击强度, 断裂伸长率, 环境友好型材料

1 引言

过去10年中, 为了减轻传统石油基塑料带来的固体废弃物处置问题, 生物降解塑料引起了人们极大的研究兴趣。目前, 这些可生物降解的塑料越来越多地用于包装、农业、医疗、制药和其他领域。根据来源, 可生物降解塑料分为两大类: (1) 由源自可再生的生物基原料制备的, 天然的和合成的可生物降解塑料; (2) 由源自不可再生的石油基单体合成的可生物降解塑料。脂肪族聚酯占可生物降解聚合物的很大一部分。由于主链结构中存在水解敏感的化学键(酯基), 因此它们被认为是可水解降解的聚合物。几种常见的可生物

降解聚酯包括: 聚乳酸(PLA)、聚己二酸-对苯二甲酸-丁二酯(PBAT)、聚丁二酸丁二酯(PBS)和聚己内酯(PCL)等。其中聚乳酸由于拥有优异的生物相容性、高模量(约3 GPa), 以及良好的光学和热性能(熔融温度(T_m)约为170°C, 玻璃化转变温度(T_g)约为60°C)而受到众多研究者的关注^[1]。由于这些特性, PLA具有广阔的前景, 如表1所示。

尽管聚乳酸有以上诸多优点, 然而, 当需要高性能的机械强度时, 聚乳酸固有的脆性显著阻碍了其在许多领域中的应用。本文主要综述了聚合物增韧的机理, 环境友好型材料增韧改性聚乳酸的最新进展, 并对聚乳酸的应用前景进行了展望。

引用格式: Tang D, Weng Y, Diao X, Song X, Zhou Y, Zhang C. Research progress on toughening and modification of polylactic acid with environmentally friendly materials. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1769–1780, doi: 10.1360/SSC-2020-0054

表 1 PLA与常见商用石油基塑料性能及价格对比^{a)}

Table 1 Performance and price comparison between PLA and common commercial petroleum-based plastics^{a)}

常见商用石油基塑料	T_g (°C)	拉伸断裂强度 (MPa)	拉伸模量 (GPa)	断裂伸长率(%)	悬臂梁缺口冲击强度 (J/m)	价格 (万元/t)
PLA	55~65	53	3.4	6	13	2.8~3.6
PET	68~80	54	2.8	130	59	0.6~0.9
PS	74~105	45	2.9	7	27	0.9~1.3
HIPS	93~105	23	2.1	45	123	0.9~1.2
PP	-10	31	0.9	120	27	0.8~1

a) 数据来源于文献^[2]

2 增韧机理

一般评价高分子材料的韧性, 需从冲击强度和拉伸延展性两个方面来考虑. 材料的冲击强度是指样品在受到短时间外力冲击作用, 断裂过程中所吸收的能量; 拉伸延展性则是在一定拉伸速率下, 样品在拉伸形变直到最终断裂所吸收的能量. 只有兼具强度和延展性, 材料才具有高的韧性.

增韧改性, 主要是指对聚合物的抗冲击性能和断裂伸长率进行改性. 对于冲击韧性而言, 聚合物需要承受瞬间的外力冲击而吸收大量能量, 主要是形成银纹和剪切带. 因此, 增韧粒子本身的性质, 包括粒子的尺寸、间距、含量、分布及其模量大小等, 是影响共混物冲击韧性的主要因素. 对于拉伸韧性而言, 聚合物需要承受长时间的拉伸外力, 而增韧粒子的断裂应力一般较基体更低, 更容易产生塑性变形, 形成空洞, 因此其吸收能量的过程是以形成空洞为主. 空洞的形成方式取决于增韧粒子和基体的相容性, 因此增韧粒子与基体的界面相互作用是决定拉伸韧性的主要原因. 目前, 对于研究最多的橡胶粒子增韧聚合物的机理可用银纹、剪切屈服、空化、脱黏及逾渗理论进行解释^[3~7].

塑料冲击强度的测试标准中, 我国有GB/T 1843《塑料-悬臂梁冲击强度的测定》、GB/T 1043《塑料-简支梁冲击性能的测定》; 美国有ASTM D256《测定塑料抗摆冲击性能的标准试验方法》、ASTM D5420《使用落锤冲击(Gardner冲击)法的硬质塑性扁平试样耐冲击性能标准试验方法》; 以及国际标准ISO 179《塑料-简支梁冲击强度的测定》、ISO 180《塑料-悬臂梁冲击强度的测定》. GB与ISO测试方法中, 冲击强度的单位为 kJ/m^2 , ASTM测试方法中, 冲击

强度的单位为J/m. 在冲击测试中, 样品吸收的能量分为两部分: 裂纹引发能量和裂纹增加吸收能量, 前者可以通过无缺口冲击强度测试得到, 后者可以通过缺口冲击强度测试得到. 塑料拉伸性能的测试标准中, 我国有GB/T 1040《塑料-拉伸性能的测定》, 美国有ASTM D638, 以及国际标准ISO 527.

3 聚乳酸的增韧改性

文献中已经报道了多种用于提高聚乳酸韧性的方法, Kfoury等^[8]在文章中详细概述了2013年之前有关聚乳酸增韧改性研究的进展. 彭少贤等^[9]主要介绍了环境友好型增塑剂对聚乳酸的增塑改性研究. 增塑剂的加入虽然可以显著提高PLA的塑性, 但同时PLA的强度却大幅下降, 且由于增塑剂小分子易从本体向表面迁移, 这会使产品在储存或使用过程中变脆及失去透明性^[10]. Wang等^[11]综述了采用可生物降解聚酯、天然橡胶及生物基弹性体等来增韧改性PLA的研究. 本文主要从增韧材料的类型出发, 从可降解聚酯、生物基弹性体、天然高分子及其衍生物、纳米材料及目前市售抗冲改性剂等方面综述了近几年采用环境友好型材料对聚乳酸增韧改性的研究进展, 旨在为之后制备出韧性好、热变形温度、强度高的PLA复合材料提供一些研究思路.

3.1 可降解聚酯

由于可降解聚酯和聚乳酸中都含有酯基, 因此与PLA具有好的相容性, 从而可以用其对PLA进行增韧改性. 通过选择不同的单体结构、性能和调节单体之间的配比可获得理想的聚酯类高分子. 表2中列出了常见的可降解聚酯包括PBAT、PBS及聚羟基脂肪酸

表 2 与可降解聚酯类共混提高PLA韧性

Table 2 Blending with degradable polyesters to improve PLA toughness

样品名称	添加的聚合物名称	添加量 (wt%)	相容剂名称及含量	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 E (GPa)	断裂伸长率 ε (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	悬臂梁缺口冲击强度 (J/m)	参考文献
Neat PLA				—	3.04	7.1	3.2		[12]
PLA/PBAT	PBAT	25		—	2.28	332.3	9.1		
PLA/PBAT	PBAT	40	—	31.87	—	483.72	5.11	—	
PLA/PBAT	PBAT	40	Joncryl ADR-4370S-0.75phr	40.88	—	579.91	29.62	—	[13]
PLA/PBAT	PBAT	30	PLA-PEG-PLA-3%	54.5	1.14	173.4	—	—	[14]
Neat PLA	—	—	—	70.4	1.82	7.4	—	23.6	[15]
PLA/PBS/MFC-EPI (90/10/2)	PBS	10	MFC-EPI-2%	71.4	1.67	273.6	—	116.8	
PLA/PBS	PBS	10	EGMA-12%	37	—	460	98	—	[16]
PLA/PBSA	PBSA	40	Joncryl-0.6%	—	—	179	38.4	—	[17]
PLA/PHA	PHA2	20	—	40	3.3	4	113	—	[18]
Neat PLA	—	—	—	42	—	7.2	—	—	[19]
PLA/PHB	PHB	25	Lapol-5%	13	—	15.5	—	—	

酯(PHA)对PLA的增韧改性^[12~19].

3.1.1 PBAT

PBAT是一种由1,4-丁二醇、丁二酸和对苯二甲酸经过缩合聚合反应合成的聚酯,具有高韧性、高断裂伸长率和可生物降解等优良性能,是改性聚乳酸的理想材料之一.

Gigante等^[12]通过熔融共混的方法制备了PLA/PBAT共混物,对其力学性能进行了测试.结果表明,当PBAT的含量为25 wt%时,断裂伸长率和缺口抗冲击强度都可得到提高,分别为332%和9.1 kJ/m²,表明PBAT的加入在很大程度上改善了PLA的韧性.

为了进一步提高PLA和PBAT之间的相容性,研究者进行了许多尝试. Wang等^[13]以多功能环氧扩链剂(ADR)为反应增容剂,采用熔融共混法制备了不同比例的PLA/PBAT共混物. PLA/PBAT/ADR (60/40/0.75)共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度分别为579.9%和29.6 kJ/m²,分别是纯PLA的75.3倍和12.3倍. 冲击断裂面的剪切屈服变形表明,材料的高韧性可归因于反应性增容剂的环氧基与PLA和PBAT的末端羧基和羟基反应形成大量的支化共聚物.

Ding等^[14]合成了不同链长的聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸(PLA-PEG-PLA)三嵌段共聚物,采用乳化界面法提高了PLA/PBAT共混物的界面结合力. 实验数据

表明,当乙二醇/乳酸的比例为2:1时,三嵌段共聚物对PLA/PBAT共混物具有良好的增容效果, PLA-PEG-PLA加入后共混物的断裂伸长率高达173.4%,是原始PLA/PBAT共混物的8倍. 因此, PLA-PEG-PLA三嵌段共聚物可以作为PLA/PBAT共混体系的有效相容剂,改善界面的相互作用,提高共混物的韧性.

3.1.2 PBS及其共聚物

PBS是以1,4-丁二醇和丁二酸为原料,经缩聚反应化学合成制得. PBS具有优异的力学性能,是一种半结晶聚合物,玻璃化转变温度大约在-35℃,熔融温度在114℃,断裂伸长率超过300%. 因此,在室温条件下,是一种韧性、热稳定性好的聚合物.

He等^[15]将PLA与PBS共混,采用环氧微纤化纤维素(MFC-EPI)为相容剂制备复合材料. 当添加2 wt% MFC-EPI时, PLA/PBS/MFC-EPI (90/10/2)复合材料的断裂伸长率提高到273.6%,拉伸强度为71.4 MPa,缺口冲击强度为116.8 J/m. 研究表明, MFC-EPI的加入起到桥接PLA和PBS的作用,断裂过程中有助于能量转移和耗散,从而显著提高复合材料的拉伸和冲击韧性.

Xue等^[16]通过对PLA、PBS及乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)三相进行熔融共混制备了超韧复合材料,合成路线如图1所示. EGMA的加入改善了PLA与PBS相的相容性. 与纯PLA相比,添加

图1 熔融共混过程中PLA、PBS和EGMA之间可能发生原位反应^[16] (网络版彩图)

Figure 1 Possible *in-situ* reaction between PLA, PBS and EGMA during melt compounding ^[16] (color online).

10 wt% PBS和12 wt% EGMA的三元共混物的冲击强度(98 kJ/m^2)提高了32倍, 拥有优异的断裂伸长率(460%), 但拉伸强度损失了40%。实验结果显示, 在PLA-PBS界面形成了PLA/PBS-g-EGMA共聚物, 并充当了连接这些相的“桥”。这些“桥”的数目随着EGMA含量的增加而增加, 当受到外力时, 这些“桥”将力从脆性PLA基质转移至韧性PBS相, 转移导致PBS相发生形变, 从而使得断裂能量耗散。

Ojijo等^[17]将聚乳酸和聚丁二酸己二酸丁二醇共聚酯熔融共混(PBSA), 用Joncryl作为混合物的相容剂, 由于Joncryl的存在, 在PLA/PBSA的两相混合界面形成非线性共聚物。在聚乳酸中加入40%的PBSA和0.6%的相容剂后, 聚乳酸的抗冲击强度从 4.6 kJ/m^2 提高到 38.4 kJ/m^2 , 混合物的断裂伸长率从6%增加到179%。

3.1.3 PHA

PHA是由微生物合成的细胞内聚酯, 是一种天然高分子生物材料, 具有良好的生物相容性、生物可降解性和塑料的加工性能, 可作为生物医用材料和生物可降解包装材料。

Burzio等^[18]使用两种不同的无定形共聚物PHAs对PLA进行力学改性, 实验结果显示, 当PHA2为20%时, 对共混物进行退火处理后其拉伸模量为3.3 GPa, 拉伸强度、断裂伸长率和无缺口抗冲击强度分别为40 MPa、3%和 113 kJ/m^2 。数据显示, 与未经退火处理的共混物相比, 退火后共混物的断裂伸长率有所降低, 这很有可能是因为退火处理后聚乳酸的结晶度提高所致。

Abdelwahab等^[19]将PLA、聚羟基丁酸酯(PHB)与新型增塑剂(Lapoll 108)熔融共混, 成功制备了可生物

降解PLA-PHB共混物。实验结果表明, 与Lapoll共混物的断裂表面上产生剪切屈服和塑性变形, 特别是对于高增塑剂含量的共混物。塑性变形和不同的断裂方向需要更多的能量, 因此具有Lapoll的共混物比纯PLA更有韧性。当PHB的含量为25 wt%, Lapoll的含量为5 wt%时, 混合物PLA/PHB/Lapoll的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率分别为1150 MPa、13 MPa和15.5%。

可降解聚酯和其他增韧改性的材料相比, 具有好的可降解性, 将其用于增韧改性PLA在很大程度上不会降低PLA的降解性, 但和传统塑料相比可降解聚酯的成本依然很高, 用其增韧改性PLA并没有在很大程度上降低其成本。

3.2 弹性体

弹性体是一种具有较低的模量、较高的断裂伸长率以及良好回弹性的材料。因此, 用弹性体对聚乳酸进行增韧改性是一种很有效的方法。Alias等^[20]在之前的综述文章中详细报道了采用弹性体增韧改性PLA的研究进展, 本文只给出最新报道的关于采用弹性体增韧PLA的研究, 如表3所示。

Liu等^[21]以氢化二聚酸(HDA)和过量的赖氨酸乙酯二异氰酸酯(LDI)作为增韧单体, 采用动态硫化同步实现柔性生物聚酰胺(HDAPA)弹性体的合成及与PLA的共混, 制备了具有优异冲击韧性的全生物基共混物。当HDAPA含量高于10 wt%时, 复合材料出现明显的脆性-韧性转变。当HDAPA含量为40 wt%时, 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度高达1347 J/m, 断裂伸长率为539%。实验结果表明, HDAPA内部空化引发的基体屈服以及在界面处许多原位形成的嵌段共聚物的拉出是主要的冲击增韧机制。

Wu等^[22]采用反应熔融共混法将乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(EMA-GMA)弹性体及磷酸锆(ZrP)加入到PLA基体中, 用于提高其韧性, 其中PLA/EMA-GMA/ZrP(82/15/3)纳米共混物的冲击强度为 65.5 kJ/m^2 , 比纯PLA高约22倍。EMA-GMA和ZrP的分子结构如图2所示。通过观察样品断面的电子显微镜图发现, 在纳米共混物中可以看到典型的核-壳形态, 即ZrP被EMA-GMA相包裹, 从而导致塑性变形。因此, PLA的超韧效应主要通过良好的界面相容性及EMA-GMA与ZrP在PLA基质中的协同作用而产生的大的剪切屈服形变得以实现的。

表 3 与弹性体共混提高PLA韧性

Table 3 Blending with elastomer to improve PLA toughness

样品名称	弹性体名称	添加量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 E (GPa)	断裂伸长率 ε (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	冲击强度 (J/m)	参考文献
Neat PLA	—	—	56.1	2.6	11.2	—	35.7	[21]
PLA/HDAPA40	HDAPA	40	43.3	0.9	538.9	—	1347.0	
Neat PLA	—	—	67.3	1.59	10.4	2.9	—	[22]
PLA/EM-GMA/ZrP (82/15/3)	EMA-GMA	15	38.8	0.85	450.8	65.5	—	
Neat PLA	—	—	67.5	1.75	7.5	2.9	—	[23]
PLA/NR-PMMA/NR	NR-MMA和NR	各加10	41.7	1.0	20	91.3	—	
PLA/NBR	NBR	40	18.52	0.41	49.22	53.5	—	[24]
PLA/NBR/CuSO ₄	NBR+10phr CuSO ₄	40	20.95	0.50	91.32	73.46	—	
PLA/EGMA	EGMA	20	—	—	120	92	—	[26]
PLA/EUG	EUG	15	—	—	81	21.1	—	
PLA/EUG-GMA	EUG-GMA	40	—	—	285	54.8	—	[29]
PLA/TPU	TPU	25	—	—	113	73.5	—	
PLA/TPU	TPU/PUPEP	26/4	44	—	92.6	81.3	—	[31]

图 2 EMA-GMA及磷酸锆的分子结构^[22]

Figure 2 Molecular structure of EMA-GMA and zirconium phosphate [22].

Chen等^[23]以PLA、聚甲基丙烯酸甲酯接枝天然橡胶(NR-PMMA)和天然橡胶(NR)为原料,采用过氧化物诱导动态硫化法,成功制备了具有平衡刚度和韧性的三元热塑性硫化胶(TPVs),制备过程及增韧机理如图3所示。当NR和NR-PMMA的添加量各为10%时,PLA/NR-PMMA/NR三元TPV的拉伸强度为41.7 MPa(比纯PLA降低了38%),冲击强度高达91.30 kJ/m²(约为纯PLA的32倍),具有优异PLA/橡胶界面黏结性能的软质NR核和硬质NR-PMMA壳的柔韧性是PLA/NR-PMMA/NR三元TPV超韧性和高拉伸强度的主要原因。

Huang等^[24]采用金属配位诱导动态硫化方法,制备出一种具有平衡刚度、韧性和形状记忆性能的聚乳酸/丁腈橡胶(NBR)/硫酸铜热塑性弹性体(TPV)。在动态硫化过程中,通过“溶解反应-再溶解反应”将微米级

CuSO₄颗粒转化为纳米颗粒,并分散在连续的NBR相中。CuSO₄纳米颗粒通过腈基与铜离子的配位作用交联NBR,同时增强NBR相。交联和增强的NBR相可以承受更大的冲击应力,更有效地传递应力。当冲击应力转移到NBR相后,规则的NBR网络可以有效吸收冲击能量,然后沿冲击方向拉伸产生应变,从而引发明显的塑性变形吸收更多的冲击能量并导致TPV的超韧性。这使TPVs具有平衡刚度-韧性特性:悬臂梁缺口冲击强度为152.88 kJ/m²,拉伸强度为22.30 MPa。

Huang等^[25]将PLA与基于溴丁基橡胶(BIIR)合成的一系列咪唑类离聚物(Ionomers)共混,研究了咪唑的结构及其极性官能团对复合材料相容性和力学性能的影响,咪唑类离聚物的合成路线如图4所示。研究发现,与纯BIIR和无极性官能团的*i*-BIIR离子相比,在*i*-BIIR的咪唑阳离子中引入不同烷基长度的极性羟基或酰胺基会显著提高PLA/*i*-BIIR共混物的相容性和冲击韧性。作者认为,*i*-BIIR离聚物颗粒的空化作用和界面剥离,引发周围基质产生屈服是共混物中主要的增韧机理。

Deng等^[26]将乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物弹性体(EGMA)和PLA以20/80的比例熔融共混,经测试缺口抗冲击强度为35 kJ/m²,断裂伸长率为316%。将相同比例的共混物在高于玻璃化转变温度(56℃)以上(70或80℃)进行退火处理后,材料的缺口冲击强度显著提高达到最高值92 kJ/m²,约为纯聚乳酸

图3 聚乳酸和橡胶相界面以及最终核壳橡胶相结构的可能原位增容示意图^[23] (网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagram of possible *in-situ* compatibilization of the polylactic acid and rubber phase interface and the final core-shell rubber phase structure ^[23] (color online).

图4 咪唑类溴丁基橡胶离聚物的结构及其合成路线^[25] (网络版彩图)

Figure 4 Structure and synthesis route of imidazole bromobutyl rubber ionomer ^[25] (color online).

的52倍, 虽然断裂伸长率稍有下降, 但依然保持在120%以上. 根据实验结果, 作者认为冲击强度的明显提高可以用负压效应来解释, 这是由于淬火过程中EGMA和PLA组分的热膨胀系数不匹配, 以及由于冷结晶过程中PLA基质的结晶导致体积进一步收缩所致. 另外, 共混物经过热退火处理后, PLA基质的结晶度增加, 这种超韧的二元共混物显示出更高的热变形温度.

Liu等^[27]将过氧化二异丙苯(DCP)作为自由基引

发剂在PLA熔体中对不饱和聚酯进行动态硫化制得由PLA和生物基交联的不饱和脂肪族聚酯弹性体组成的全生物基和超韧热塑性硫化橡胶. 结果表明, 经过动态硫化的PLA/不饱和脂肪族聚酯弹性体(UPE)似乎并没有改善共混物的拉伸韧性, 因为原始的PLA/UPE的断裂伸长率和拉伸韧性比经动态硫化后的高. 然而, 提高共混物的冲击韧性却非常有用. 当DCP的含量为0.03%时, 经动态交联的PLA/UPE的拉伸强度为41.2 MPa, 断裂伸长率和缺口悬臂梁式冲击强度分别为300%、267.6 J/m. 值得注意的是, 当DCP含量为0.2%时, 缺口抗冲击强度达到586.6 J/m. 作者认为和原始PLA/UPE共混物相比, 经动态硫化后的共混物拉伸韧性的降低是由于TPV中分散相的硫化结构会在一定程度上阻碍内部空化, 从而阻碍拉伸载荷下的能量耗散.

杜仲胶(EUG)是天然橡胶的同分异构体, 是从杜仲中提取的天然高分子, 具有橡胶和塑料的双重特性. EUG具有硬度高、熔点低、加工性能好等优点, 广泛应用于塑料制品、海底电缆、橡胶共混物、医用材料等领域.

Kang等^[28]采用熔融共混法制备了完全生物基、高韧性的PLA/EUG的共混物, 与纯的聚乳酸的断裂伸长率5%、抗冲击强度2.4 kJ/m²相比, PLA/EUG共混物的断裂伸长率为81%, 抗冲击强度为21.1 kJ/m². DMA和DSC表明, PLA和EUG在热力学上是不相容的, 所以

随着EUG含量的增加, PLA/EUG混合物的抗冲击强度和断裂伸长率逐渐下降。

Wang等^[29]通过甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)本体自由基聚合对EUG进行修饰, 引入极性基团以改善其与PLA的相容性, 然后将改性的EUG与PLA混合, 采用原位动态硫化的方法, 制备了PLA/EUG-GMA混合物, 对混合物进行力学性能测试, 结果表明, 在EUG-GMA含量为40%时, 混合物的断裂伸长率, 抗冲击强度分别为285%、54.8 kJ/m², 和未经改性的EUG相比, 改性后EUG增韧聚乳酸的效果得到大大提升。

聚氨酯(PU)是一种多用途的高分子材料, 广泛应用于从医药到建筑和汽车工业的各个领域。热塑性聚氨酯弹性体具有优异的力学性能, 生物相容性。

He等^[30]采用强连续拉伸流场, 通过简单有效的熔融共混方法制备了原位有序取向的PLA/热塑性聚氨酯(TPU)纳米纤维复合材料。实验数据表明, 当TPU的质量分数达到25 wt%时, 冲击方向平行和垂直于热塑性聚氨酯纳米纤维(TNFs)的取向的冲击强度分别达到73.5和58.3 kJ/m², 约为纯PLA的30和20倍; 断裂伸长率达到113%, 约为纯PLA的12倍。值得一提的是, TPU含量为25 wt%时, 当冲击方向与TPU纳米纤维取向方向平行时, 复合材料不会被完全断裂, 未断裂的部分将会继续吸收冲击能量, 复合材料完全断裂时抗冲击强度达到97.7 kJ/m²。

Zhang等^[31]以聚氨酯弹性体预聚体(PUEP)为活性增容剂, 对PLA/TPU共混物进行增容, 制备了超韧PLA基共混物。增容剂的加入提高了混合物PLA/TPU的相容性, 为冲击能量的传递和耗散提供了一个有效的网络。实验数据显示, 当TPU含量为26 wt%, PUEP的含量为4 wt%时, 拉伸强度、断裂伸长率和抗冲击强度分别为44 MPa、92.6%和81.3 kJ/m²。

Liu等^[32]采用反应性共混在PLA基质中引入聚乙二醇(PEG)和聚合亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(PDMI)原位聚合而得到交联聚氨酯(CPU)。得到的CPU很好地分散在PLA基质中, PLA的拉伸韧性和缺口冲击韧性都得到了显著提高。实验数据显示, 将CPU掺入到PLA基质中, 断裂伸长率和缺口冲击强度分别为纯PLA的20和30倍以上。分散相CPU之所以能很好地分散在PLA基质中且提高了其韧性, 原因在于分散的CPU相是由PEG和PDMI反应形成, PDMI的异氰酸酯基团与PLA的末端羟基反应生成氨基甲酸酯基团, 改

善了CPU和PLA之间界面的相容性。此外, CPU的软链段对PLA具有增塑作用。

将PLA与橡胶或弹性体共混已成为增韧改性PLA的有效方法之一。然而, 弹性体的加入虽然提高了PLA的韧性, 但也会使其强度大幅下降。因此寻找一种在不降低强度的情况下同时能增韧PLA的弹性体显得尤为重要。

3.3 天然高分子及其衍生物

天然高分子是指以由重复单元连接成的线型长链为基本结构的高分子量化合物, 是存在于动物、植物及生物体内的高分子物质。由于其原料廉价、易得等优点而受到科研人员的青睐, 广泛用于聚乳酸的增韧改性。表4中列出了采用植物油、纤维素和淀粉等对PLA的增韧改性研究。

3.3.1 植物油

植物油是可再生资源, 具有生物降解性、环境友好、易于获得等优点。未经改性的大豆油和PLA是高度不相容的, 通常采用改性后的大豆油作为增韧聚乳酸的材料。

Thakur等^[33]以生物乙醇炼制过程中产生的副产物玉米油为原料, 对其采用衣康酸甲酯进行改性, 制备了衣康酸甲酯环氧化玉米油(MIECO), 合成路线如图5所示。与纯PLA相比, 当添加15 wt%的MIECO时, PLA-MIECO15的断裂伸长率为47.14%, 悬臂梁缺口冲击强度为35.48 kJ/m², 拉伸强度为47.1 MPa。从扫描电子显微镜图(SEM)中可看到, 复合材料发生断裂时聚合的MIECO从PLA基体中剥离产生空穴, 这为PLA-MIECO共混物提供了塑性变形及优异的韧性。

Quiles-Carrillo等^[34]研究了马来酸酐化的大麻籽油(MHO)对PLA力学性能的影响。研究表明, 当MHO的含量为10 wt%时, PLA/MHO混合物的拉伸模量为2.7 GPa、拉伸强度和断裂伸长率分别为64 MPa、11.65%。与典型的增塑剂不同, MHO不仅能提高断裂伸长率和抗冲击性, 而且还能提高弹性模量和拉伸强度。

Ferri等^[35]将马来酸酐化亚麻油(MLO)作为热塑性淀粉和PLA增容剂。实验数据表明, 将PLA与30 wt%的热塑性淀粉(TPS)共混, 6 wt% MLO作为增容剂, 混合物的拉伸强度为31 MPa, 拉伸模量和断裂伸长率分别

表 4 与天然高分子共混提高PLA韧性

Table 4 Blending with natural polymers to improve PLA toughness

样品名称	增韧剂名称	添加量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 <i>E</i> (GPa)	断裂伸长率 ε (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	悬臂梁缺口冲击 强度(J/m)	参考文献
Neat PLA	—	—	72.0	3.69	2.57	15.3	—	[33]
PLA/MIECO15	MIECO	15	37.1	2.7	47.14	35.48	—	
PLA/MHO	MHO	15	64	2.7	11.6	—	—	
PLA/TPS/MLO	MLO	6	31	2.28	160	—	—	[35]
Neat PLA	—	—	70.4	2.85	4.3	—	22.9	[37]
PLA/PGSMA	PGSMA	20	51.36	2.89	32	—	35.9	
PLA/(PGSMA-3%CNC)	PGSMA-CNC	20	56.23	3.0	15.92	—	29.03	
PLA/PEBA-g-GMA/ TPSA	PEBA-g-GMA	15	22.2	—	94.5	60	—	[39]
Neat PLA	—	—	60.2	—	6.7	3.5	—	[40]
PLA/CSS (80/20)	Starch	20	52.8	—	412	31.4	—	
PLA/CSS (70/30)	CSS	30	32.1	—	380	49.6	—

图 5 衣康酸甲酯(a)及其改性环氧化玉米油(b)的合成路线图[33] (网络版彩图)

Figure 5 Synthesis route of itaconic acid methyl ester (a) and its modified epoxidized corn oil (b) [33] (color online).

为2280 MPa、160%。MLO是一种很有吸引力的添加剂，可以为脆性聚合物提供塑化性能，也可以改善不混溶或部分混溶聚合物的相容性。

3.3.2 纤维素纳米晶

Muiruri等[36]以纤维素纳米晶(CNC)为核，以PCL和右旋聚乳酸(PDLA)为壳分别合成了CNCaq-rD和CNCaq-rD-PDLA两种具有协同增韧效应的改性剂，合成路线如图6所示。与未改性的PLLA相比，同时添加10 wt% CNCaq-rD和10 wt% CNCaq-rD-PDLA后，改性材料的断裂伸长率和冲击强度分别提高了约100倍和3倍。第一种增韧粒子的结构中，最外层的PCL与PLLA不相容。在断裂过程中，CNCaq-rD在应力作用下促进了空化并产生了空隙，从而吸收了大量的断裂

图 6 CNCaq-rD和CNCaq-rD-PDLA两种增韧改性剂的合成路线[36] (网络版彩图)

Figure 6 Synthetic routes of CNCaq-rD and CNCaq-rD-PDLA two toughening modifiers [36] (color online).

能。第二种增韧粒子的结构中，最外层的PDLA与PLLA相容性好。在断裂过程中，CNCaq-rD-PDLA充当银纹成核点，从而在PLLA基体中引发银纹。因此，由CNCaq-rD产生的空穴和由CNCaq-rD-PDLA引发基体产生银纹的协同作用导致PLLA拉伸韧性和冲击强度的巨大改善。

Brown等[37]分别将CNC及由聚丁二酸甘油酯-马来酸酐(PGSMA)共聚物改性的CNC(PGSMA-CNC)通过反应挤出的形式加入到PLA基体中，合成路线如图7所示。通过对其力学性能测试发现，PGSMA-CNC对PLA的增韧效果并不理想，分析发现主要是由于CNCs

图 7 PGSMA-CNC的合成示意图^[37] (网络版彩图)
Figure 7 Scheme of PGSMA-CNC synthesis route (color online).

在基体中的分散性不好导致的; 此外, PGSMA-CNC会抑制反应共混过程中PGSMA自身的交联及与PLA基体交联形成PLA-g-PGSMA. 因此, 这两个原因导致了加入同样含量的PGSMA-CNC的冲击强度要比加入CNC的低.

3.3.3 淀粉

淀粉是一种廉价、可再生的高分子材料, 已被用作环保塑料填料近20年. 因此, 聚乳酸和淀粉共混是降低聚乳酸成本、扩大聚乳酸应用最有前途的方向之一.

Koh等^[38]在之前的综述中详细报道了采用改性淀粉增韧改性PLA的研究. Zhou等^[39]以天然淀粉为原料, 经醋酸酐酯化、甘油增塑得到热塑性淀粉醋酸酯(TPSA). 将TPSA与PLA和聚醚酰胺接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(PEBA-g-GMA)共混, 制备了抗缺口冲击强度高、成本低的生物基PLA/PEBA-g-GMA/TPSA共混物, 研究了酯化程度对缺口冲击强度的影响. 实验数据表明, 当TPSA的酯化程度达到0.04时, PLA/PEBA-g-GMA/TPSA(70/15/15, w/w/w)共混物的拉伸强度和断

裂伸长率分别为22.2 MPa、94.5%, 抗冲击强度达到60 kJ/m².

Wang等^[40]采用酯化淀粉形成硬核, 然后与丙烯酸乙酯无皂乳液共聚合形成聚丙烯酸乙酯(PEA)的壳层, 制备了核壳淀粉纳米粒子(CSS NPs), 合成路线如图8所示. 将其与PLA共混制备了增韧纳米复合材料. 核-壳结构中硬淀粉和软PEA域的协同结合对PLA基复合材料产生独特的增韧作用. “硬”淀粉芯可以保持PLA的强度, 而PEA则可以提高韧性/延展性. 当加入20 wt% CSS NPs后, PLA/CSS纳米复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度分别达到412%和31.4 kJ/m², 分别是纯PLA的61倍和9倍, 拉伸强度为52.8 MPa.

3.4 纳米材料

表5中列出了采用氧化石墨烯、二氧化硅及倍半硅氧烷等纳米颗粒增韧改性PLA的研究. Zhang等^[41]将双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)改性过的氧化石墨烯(f-GO)与PLA制备成母料之后再与PLA进行熔融共混, 制备了PLA/f-GO复合材料. 在PLA中仅引入0.2 wt%的f-GO后, 在不牺牲强度的情况下, 相对于聚乳酸的断裂伸长率提高了26.6倍. 他们将这种韧性的提高归因于氧化石墨烯片的优异剥离性以及PLA和改性氧化石墨烯纳米片之间的适当水平的界面黏附性, 从而促进了基体的屈服.

Liu等^[42]基于橡胶增强理论和界面增容技术, 设计了具有平衡刚度和韧性的PLA/天然橡胶(NR)/二氧化硅(SiO₂)热塑性硫化胶(TPVs). 结果表明, 当SiO₂用量为12.5份时, PLA/NR/SiO₂ (75/25/12.5)的冲击强度提高到85.1 kJ/m², 分别是不添加SiO₂试样PLA/NR/SiO₂

图 8 酯化淀粉颗粒(a)和核壳结构淀粉纳米粒子(b)的制备示意图^[40] (网络版彩图)
Figure 8 Schematic diagram of preparation of esterified starch granules (a) and core-shell starch nanoparticles (b) [40] (color online).

表 5 与纳米颗粒共混提高PLA韧性

Table 5 Blending with nanoparticles to improve PLA toughness

纳米材料类别	名称	添加量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 <i>E</i> (GPa)	断裂伸长率 ε (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	参考文献
Graphene oxide	Neat PLA	0	65.1	4.3	5.9	3.0	[41]
	PLA/0.2GO	0.2	70.8	4.3	2.7	3.3	
	PLA/0.2f-GO	0.2	69.2	3.3	162	3.4	
SiO ₂	PLA/NR/SiO ₂ (75/25/0)	0	34.9	0.65	—	10.4	[42]
	PLA/NR/SiO ₂ (75/25/12.5)	12.5 phr	34.2	0.66	—	85.1	
POSS	PLA/SP20 (90/10)	20	48	2.1	14	17.5	[43]
	PLA/PDI/SP20 (90/10)	20	40	1.5	48	27	
SiO ₂ -g-PLA	PLA/SiO ₂ -g-PLA	3	—	—	118.6	14.5	[44]

(75/25/0)的8倍及纯PLA的30倍。他们认为,大多数亲水性纳米SiO₂位于NR相或PLA与NR之间的界面,分别起橡胶增强剂和界面相容剂的作用。

Doganci等^[43]采用点击化学和开环聚合相结合的方法,制备了以八臂多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)为核的星形PCL聚合物(SP)。将不同链长的SP与PLA共混以提高PLA的韧性,当PLA/SP比为90/10时,链长为20个重复单元的SP20聚合物对PLA的增韧作用最大。

Wen等^[44]采用“一锅法”在SiO₂纳米粒子上接枝长链聚乳酸。采用熔融复合法制备了PLA/SiO₂-g-PLA纳米复合材料。结果表明,当SiO₂表面PLA的接枝率为19.65%,纳米粒子呈核壳结构。当SiO₂-g-PLA质量分数为3 wt%时,PLA纳米复合材料的综合性能最佳。结晶度高达56.3%,断裂伸长率和冲击强度分别提高到118.6%、14.5 kJ/m²。

3.5 市售抗冲改性剂

表6中列出了目前市售抗冲改性剂对PLA增韧改性的研究。Xu等^[45]将PLA与聚醋酸乙烯酯(EVA)共混物为原料,采用熔融吹塑法制备了性能平衡的薄膜。

并对薄膜进行了力学性能的测试。结果显示,聚醋酸乙烯酯和PLA共混,以牺牲较小的拉伸强度为代价提高了混合物的韧性,当EVA的含量为20 wt%时,薄膜的拉伸强度为58 MPa,拉伸模量和断裂伸长率分别为2.7 GPa、230%。

Chen等^[46]采用具有核壳结构的聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯(ACR)共聚物为PLA抗冲改性剂。橡胶核提供抗冲击性,聚合物基质外壳提供刚性和相容性,所有增韧的共混物均表现出基体剪切屈服和颗粒空化现象。拉伸实验表明,当ACR含量达到20 wt%时,最大断裂伸长率为279.9%,是纯PLA的65倍,拉伸强度为55.7 MPa,拉伸模量和悬臂梁缺口冲击强度分别2.06 GPa、24.7 kJ/m²。

肖等^[47]研究了ACR和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)两种抗冲改性剂增韧PLA后复合材料的力学性能。实验结果显示,两种改性剂都能改善聚乳酸的力学性能,当ACR含量为12 wt%时,PLA/ACR的拉伸强度为43 MPa,断裂伸长率为151%,悬臂梁缺口冲击强度为21 kJ/m²;当MBS含量为12%时,PLA/MBS的拉伸强度为37 MPa,断裂伸长率和悬臂梁冲击

表 6 市售抗冲改性剂提高PLA韧性

Table 6 Commercially available impact modifiers improve PLA toughness

牌号	生产公司	主要结构	添加量 (wt%)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 <i>E</i> (GPa)	断裂伸长率 ε (%)	冲击强度 (kJ/m ²)	参考文献
EVA80	德国朗盛有限公司	EVA	20	58	2.7	230	—	[45]
—	成都科龙化学试剂厂	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯(ACR)	20	55.7	2.06	279.9	24.7	[46]
—	陶氏化学公司	ACR	12	43	—	151	21	[47]
—	陶氏化学公司	MBS	12	37	—	51	21	

强度分别为51%、21 kJ/m²。从实验数据中可知, ACR对PLA的抗冲击改性的效果优于MBS。

4 总结与展望

聚乳酸虽然具有良好的生物降解性、较好的力学强度和模量等优点, 但其内在的脆性, 很大程度上限制了聚乳酸的应用领域。因此对聚乳酸的增韧改性研究一直是国内外学者们的研究热点。开发一种用于增韧改性聚乳酸的环境友好型材料具有重要的意义。本文总结了近几年报道的用于增韧改性聚乳酸的环境友好型材料, 包括可降解聚酯、生物基弹性体、天然高分子及其衍生物、纳米材料及市售类的抗冲改性剂。从本文看, 增韧的PLA共混物还存在结晶速率慢、热变

形温度低等缺陷, 而许多研究在提高PLA韧性时并没有提及耐热性。通常, 增强基体结晶是制备耐热PLA共混物的有效方法。热退火和成核剂诱导的基体结晶均能显著提高共混物的耐热性, 同时可以进一步提高增韧效率。

因此, 未来在研究如何提高聚乳酸韧性时, 应该更多地从分子结构设计出发, 制备出既与聚乳酸具有适当水平的界面黏接性, 又能在材料发生冲击断裂时引发基体产生空穴-银纹的环境友好型粒子来增韧改性聚乳酸。同时, 也应该考虑加快PLA的结晶速率及提高其结晶度, 从而提高复合材料的热变形温度。当这些问题得到妥善解决时, 基于PLA的可持续材料将在我们社会的可持续发展中发挥更重要的作用。

参考文献

- 1 Lim LT, Auras R, Rubino M. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 820–852
- 2 Liu H, Zhang J. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2011, 49: 1051–1083
- 3 Kambour R. *J Macromol Sci-Pol R*, 1973, 7: 1–154
- 4 Michler GH. *Colloid Polym Sci*, 1989, 267: 377–388
- 5 Seelig T, Van der Giessen E. *Comput Mater Sci*, 2009, 45: 725–728
- 6 Bucknall CB. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2007, 45: 1399–1409
- 7 O'Connell PA, McKenna GB. Yield and crazing in polymers. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2002
- 8 Kfoury G, Raquez JM, Hassouna F, Odent J, Toniazio V, Ruch D, Dubois P. *Front Chem*, 2013, 1: 1–46
- 9 Peng SX, Cai XL, Hu H, Zhao XP. *Mater Rep*, 2019, 33: 2617–2623 (in Chinese) [彭少贤, 蔡小琳, 胡欢, 赵西坡. 材料导报, 2019, 33: 2617–2623]
- 10 Jacobsen S, Fritz HG. *Polym Eng Sci*, 1999, 39: 1303–1310
- 11 Wang M, Wu Y, Li YD, Zeng JB. *Polym Rev*, 2017, 57: 557–593
- 12 Gigante V, Canesi I, Cinelli P, Coltelli MB, Lazzeri A. *Eur Polym J*, 2019, 115: 125–137
- 13 Wang X, Peng S, Chen H, Yu X, Zhao X. *Compos Part B-Eng*, 2019, 173: 107028
- 14 Ding Y, Feng W, Lu B, Wang P, Wang G, Ji J. *Polymer*, 2018, 146: 179–187
- 15 He L, Song F, Li DF, Zhao X, Wang XL, Wang YZ. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 1573–1582
- 16 Xue B, He HZ, Huang ZX, Zhu Z, Xue F, Liu S, Liu B. *Compos Part B-Eng*, 2019, 172: 743–749
- 17 Ojijo V, Ray SS. *Polymer*, 2015, 80: 1–17
- 18 Burzic I, Pretschuh C, Kaineder D, Eder G, Smilek J, Másilko J, Kateryna W. *Eur Polym J*, 2019, 114: 32–38
- 19 Abdelwahab MA, Flynn A, Chiou BS, Imam S, Orts W, Chiellini E. *Polym Degradation Stability*, 2012, 97: 1822–1828
- 20 Alias NF, Ismail H. *Polym Plast Technol Eng*, 2019, 58: 1399–1422
- 21 Liu H, Chen N, Shan P, Song P, Liu X, Chen J. *Macromolecules*, 2019, 52: 8415–8429
- 22 Wu H, Hou A, Qu JP. *ACS Omega*, 2019, 4: 19046–19053
- 23 Chen Y, Wang W, Yuan D, Xu C, Cao L, Liang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 6488–6496
- 24 Huang J, Fan J, Cao L, Xu C, Chen Y. *Chem Eng J*, 2019, 385: 123828
- 25 Huang D, Ding Y, Jiang H, Sun S, Ma Z, Zhang K, Pan L, Li Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 573–585
- 26 Deng L, Xu C, Wang X, Wang Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 480–490

- 27 Liu GC, He YS, Zeng JB, Li QT, Wang YZ. *Biomacromolecules*, 2014, 15: 4260–4271
- 28 Kang H, Yao L, Li Y, Hu X, Yang F, Fang Q, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46017
- 29 Wang Y, Liu J, Xia L, Shen M, Wei L, Xin Z, Kim J. *Polymers*, 2019, 11
- 30 He Y, Yang Z, Qu J. *Compos Sci Tech*, 2019, 169: 135–141
- 31 Zhang HC, Kang B, Chen LS, Lu X. *Polym Testing*, 2020, 87: 106521
- 32 Liu GC, He YS, Zeng JB, Xu Y, Wang YZ. *Polym Chem*, 2014, 5: 2530–2539
- 33 Thakur S, Cisneros-Lopez EO, Pin JM, Misra M, Mohanty AK. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 3396–3406
- 34 Quiles-Carrillo L, Blanes-Martínez MM, Montanes N, Fenollar O, Torres-Giner S, Balart R. *Eur Polym J*, 2018, 98: 402–410
- 35 Ferri JM, Garcia-Garcia D, Sánchez-Nacher L, Fenollar O, Balart R. *Carbohydr Polym*, 2016, 147: 60–68
- 36 Muiruri JK, Liu S, Yeo JCC, Koh JJ, Kong J, Thitsartarn W, Teo WS, He C. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 509–518
- 37 Brown E, Abdelwahab M, Valerio O, Misra M, Mohanty AK. *ACS Omega*, 2018, 3: 3857–3867
- 38 Koh JJ, Zhang X, He C. *Int J Biol Macromol*, 2017, 109: 99–113
- 39 Zhou L, Zhao G, Feng Y, Yin J, Jiang W. *Carbohydr Polym*, 2015, 127: 79–85
- 40 Wang Y, Hu Q, Li T, Ma P, Zhang S, Du M, Chen M, Zhang H, Dong W. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 13048–13054
- 41 Zhang X, Geng B, Chen H, Chen Y, Wang Y, Zhang L, Liu H, Yang H, Chen J. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2014–2020
- 42 Liu Y, Cao L, Yuan D, Chen Y. *Compos Sci Tech*, 2018, 165: 231–239
- 43 Dandan Doganci M, Aynali F, Doganci E, Ozkoc G. *Eur Polym J*, 2019, 121: 109316
- 44 Wen X. *RSC Adv*, 2019, 9: 13908–13915
- 45 Xu P, Ma P, Hoch M, Arnoldi E, Cai X, Dong W, Chen M. *Polym Degrad Stab*, 2016, 129: 328–337
- 46 Chen Y, Pan M, Li Y, Xu JZ, Zhong GJ, Ji X, Yan Z, Li ZM. *Compos Sci Tech*, 2018, 164: 168–177
- 47 Xiao XL. *Plastic Sci Tech*, 2014, 42: 88–90 (in Chinese) [肖湘莲. 塑料科技, 2014, 42: 88–90]

Research progress on toughening and modification of polylactic acid with environmentally friendly materials

Duo Tang¹, Yunxuan Weng^{1,2}, Xiaoqian Diao², Xinyu Song², Yingxin Zhou², Caili Zhang^{1,2*}

¹ School of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China

² Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

*Corresponding author (email: zhangcaili@btbu.edu.cn)

Abstract: Bio-based thermoplastic polyester polylactic acid (PLA) has high strength, high modulus, good biodegradability, and biocompatibility. It is expected to replace some traditional petroleum-based polymers. However, the inherent brittleness, low thermal deformation temperature and relatively high cost of PLA hinder its wide application. In this paper, the toughening mechanism of PLA is briefly described. Then, the research progress of toughening and modifying PLA with environmentally friendly materials such as degradable polyester, bio-based elastomer, natural polymer and its derivatives, nanomaterials and currently available impact modifiers are reviewed. It is proposed to prepare environmentally friendly materials that do not sacrifice the strength of PLA but can improve its toughness from the perspective of molecular structure design. This material has good interface adhesion strength with PLA, and can cause the matrix to generate hole-sliver lines to absorb and transfer impact energy when the composite material undergoes impact fracture. In addition, in order to improve the toughness of the matrix, the crystallization rate and crystallinity of PLA should also be considered to improve the thermal deformation temperature of the composite.

Keywords: PLA, toughening modification, impact strength, elongation at break, environment-friendly materials

doi: [10.1360/SSC-2020-0054](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0054)