

聚乳酸/热塑性淀粉共混物研究进展

钟嘉杭, 辛勇

(南昌大学先进制造学院, 江西 南昌 330036)

摘要: 聚乳酸(PLA)和热塑性淀粉(TPS)是天然可再生的生物降解材料, 由于PLA良好的力学性能与TPS的低成本, 二者的共混物具有很好的应用前景。基于已发表的文献, 首先对TPS的制备原理和淀粉的增塑改性进行了介绍, 然后基于两者之间较弱的界面结合带来的限制, 对PLA/TPS共混物的增容机理、增容体系的研究进展进行了综述, 并讨论了天然纤维、无机纳米填料等填充物对共混体系性能的影响。随后介绍了目前研究较少的多层膜结构, 为PLA/TPS体系提供了新的研究思路。最后对PLA/TPS体系潜在的发展和进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 热塑性淀粉; 界面结合; 天然纤维; 无机纳米填料

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)11-000

随着各国“限塑令”的发布并进一步实施, 人们正试图以生物高分子材料代替石油基塑料在包装、农业、工业及建筑领域的应用, 以缓解石油资源紧缺和通用塑料带来的环境问题。据统计, 我国高分子工业规模从70多年前的百吨飞速发展到现在1.5亿吨。但全球生产数据显示生物塑料目前只占塑料总产量的1%左右^[1,2]。在塑料中, PP, PE, PA等广泛应用于薄膜、日用品及建材。尽管其不可降解, 但是因为具有良好的综合性能, 其应用范围仍是可观的, 但使用的累积却意味着对化石能源的依赖和环境的恶化。

生物高分子材料利用了天然可再生资源, 比传统塑料更加环保, 其中, 具有代表性的有聚乳酸(PLA)、淀粉等。PLA可通过乳酸的缩合或丙交酯的开环聚合而成, 其原料乳酸可由玉米、甜菜、高粱中的淀粉、葡萄糖、麦芽糖发酵而来, 因此PLA在微生物作用和水的接触下可完全分解为二氧化碳和水^[3]; 淀粉是植物中的储能物质, 经光合作用形成, 主要存在于植物的种子和根茎中。在近年研究中, 淀粉还可从海洋生态系统中的物种, 如藻类、蕨类中提取^[4]。淀粉广泛应用于食品领域, 获取容易、成本低廉。在非食品领域, 由于淀粉具有良好的生物相容性、可降解性, 可作为生物基塑料解决废弃塑

料的“白色污染”问题。

本文对生物可降解聚合物聚乳酸和热塑性淀粉进行了简要介绍, 并综述了聚乳酸/热塑性淀粉共混物的研究进展, 主要概述了淀粉的增塑改性和PLA/TPS共混体系的增容, 以及PLA/TPS增强体系, 包括对天然纤维增强、无机纳米填料增强PLA/TPS多组分共混体系及面向包装工程多层膜结构的综述。

1 PLA/TPS体系

1.1 聚乳酸

聚乳酸是一种热塑性脂肪族聚酯, 因为其旋光异构性分为聚左旋乳酸(PLLA)和聚右旋乳酸(PDLA), 分别对应结晶结构和无定形结构。商用聚乳酸一般为L-乳酸与D-乳酸的共聚物, 属于半结晶型聚合物。

PLA优异的力学强度、良好的透光性、高熔点、优异的水蒸气阻隔性使其成为最有前途的天然高分子材料。其拉伸强度可达到50~70 MPa、拉伸模量约为3 GPa, 良好的力学性能可与传统塑料, 如: PS, PP和PET相媲美, 可通过注射、挤出、吹塑, 纺丝等工艺加工成型^[5]。良好的生物相容性使其广泛应用于生物、医学、纤维和包装等多个领域^[6]。然而, PLA固有的脆性和高成本等问题限制了它的应

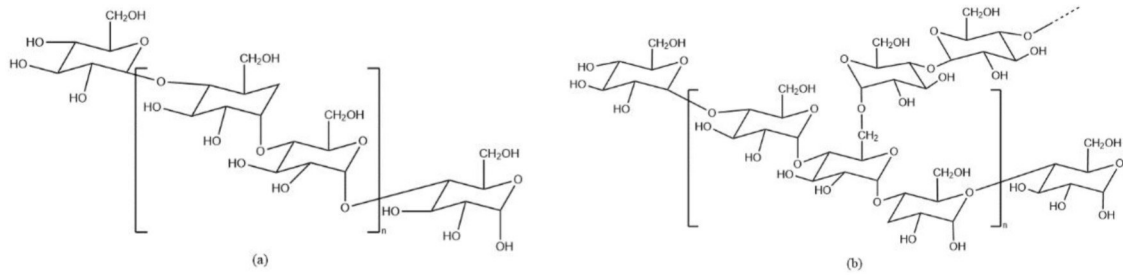


Fig.1 Molecular structure of (a)amylose and (b)amylopectin^[5]

用。将聚乳酸与其他柔性聚合物进行共混，如 PBAT^[6]，PCL^[7]等，可提高 PLA 的韧性，明显改善其力学性能。

1.2 淀粉

淀粉是一种植物多糖，由葡萄糖单元通过糖苷键连接而成。作为自然界中随处存在的天然高分子，对环境非常友好，是地球上存在最丰富的生物聚合物之一^[8]。天然淀粉由直链淀粉（可溶于水）和支链淀粉（不溶于水）2种主要的大分子组成，Fig.1 为直链淀粉和支链淀粉的分子结构。不同原料的淀粉之间支链/直链比略有不同（如 Fig.2 所示），导致其性能有所差异。淀粉材料具有优异的成膜性能，良好的气体阻隔性，无毒无味，有望在包装行业代替传统塑料。

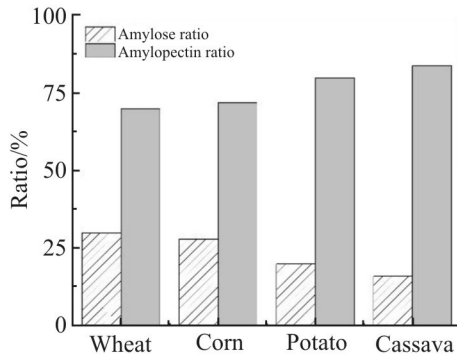


Fig.2 Amylose and amylopectin content in starch from different sources^[5]

由于淀粉为多羟基化合物，其单体葡萄糖分子之间可通过氢键作用形成微晶结构，导致淀粉熔融温度高于其分解温度，不具备热塑性能。并且，单一的淀粉材料憎水性不佳、抗剪切性能差，这也限制了淀粉基塑料的应用。通常，可用小分子化合物对淀粉进行增塑改性，如多元醇、糖类、胺类等，以破坏其分子间氢键作用使分子结构重排，提高其加工性能。塑化后的淀粉称为热塑性淀粉（TPS），能与其他聚合物一样进行熔融加工成型，其性能取决于塑化水平。其中，水和甘油是使用最普遍，最经济的方案。Gao 等^[6]将不同比例（质量分数）的水和甘油与淀粉混合制备了 TPS 薄膜。结果表明，15% 水和 15% 甘油的增塑效果最好，可以很好增强组分之间的相互作用，使淀粉膜的拉伸强度达到了 5.27 MPa，整体性能最佳。Wang 等^[7]研究了不同比例的尿素（0%~50%）对淀粉膜结构与性能的影响。结果显示，添加 10%~30%（质量分数）尿素时淀粉膜的拉伸强度（TS）显著下降而断裂伸长率（EB）快速增加，表现出典型的增塑效果。此外甲酰胺^[8]、山梨醇^[13,14]，木糖醇^[15]等也可作为淀粉的增塑剂。值得注意的是，多元醇增塑后的 TPS 放置一段时间后会产重结晶现象，使 TPS 变脆，而胺类增塑剂的酰胺基与淀粉羟基之间的氢键作用更加强烈，可抑制重结晶^[16]。Tab.1 为各种增塑剂对淀粉的研究结果。增塑剂塑化效果排序为：胺类 > 多元醇类。

Tab. 1 Plasticizing of starch by plasticizer

Plasticizer	Ratio/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Ref.
Glycero, urea	34.68	6.30±0.50	212.00±11.00	[13]
Water, glycerol	30.00	5.27±0.16	57.01±1.36	[6]
Formamide	23.07	3.40	106.00	[8]
Sorbitol	28.57	30.30±2.83	20.18±0.81	[9]
Xylitol	30.00	18.25±0.17	11.10±3.93	[11]

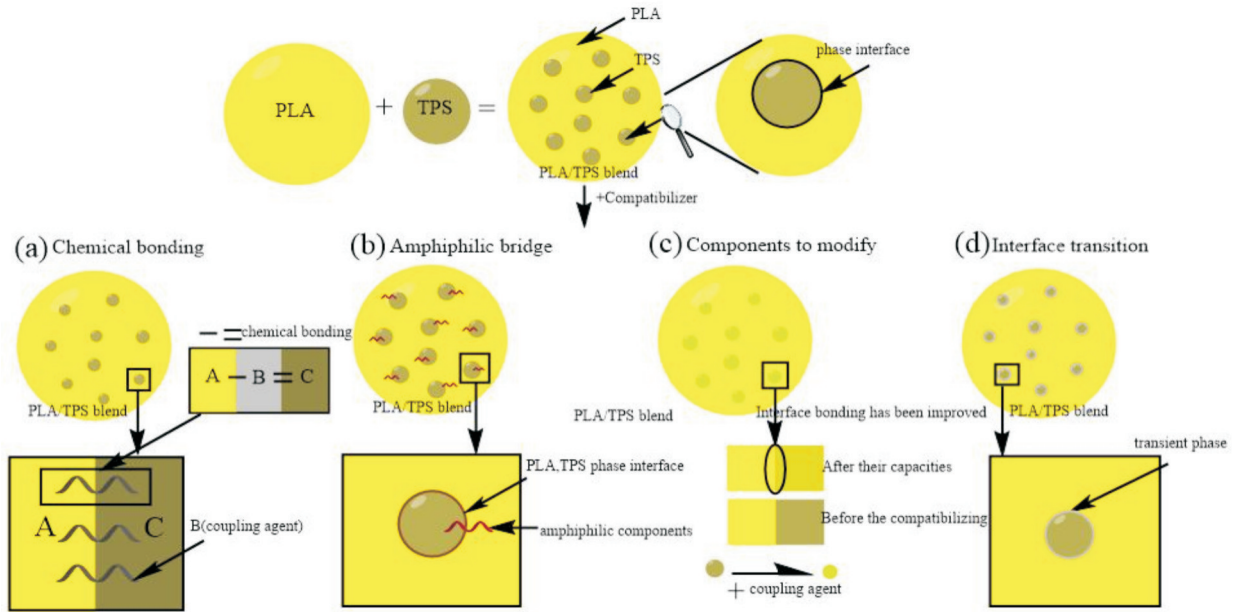


Fig.3 Compatibilization strategy for (a)chemical bonding,(b)amphiphilic bridging, (c)component modification and (d)interfacial transition

1.3 聚乳酸/TPS 共混及增容体系

利用 PLA 与 TPS 之间的性能互补, PLA 良好的力学性能、疏水性与 TPS 的延展性、氧气阻隔性、低成本使它们的共混物成为综合性能卓越天然高分子材料。Martin 等^[18]首次将 PLA 与 TPS 混合并对共混物力学性能和形貌进行了分析。SEM 结果显示了两相的不混溶性。这是由于疏水性 PLA 与亲水性淀粉的界面结合力不佳, 从而产生相分离, 使共混物性能急剧下降。因此, PLA 与 TPS 共混体系的力学性能很大程度取决于两者的界面黏附力。

偶联剂是增强两相界面结合的一种途径, 偶联剂的加入可使两组分与其发生相互作用, 从而改善 PLA 与 TPS 的界面结合^[4]。Justin 等^[19]将增容策略概括为化学交联、两亲架桥、组分修饰和界面过渡。Fig.3 为各增容机制的示意图。

1.3.1 化学交联: 化学交联法增容通常是通过添加反应性增容剂来实现的。

Noivoil 等^[20]通过淀粉羟基引发丙交酯开环聚合, 合成了低聚乳酸接枝淀粉 (OLA-g-starch), 并以此作为 PLA 与 TPS 的增容剂, 研究了 OLA-g-starch 对共混物成膜性能的影响。结果显示, 接枝物的加入降低了 TPS 分散相的粒径, 改善了 PLA 与 TPS 的相容性, 并且使共混膜的延展性、阻隔性和热稳定性得到增强。

Chauhan 等^[21]以自由基接枝法制备了马来酸酐接枝聚乳酸 (MGAPLA) 为 PLA/TPS 的偶联剂, 研究了其对共混物力学性能的影响。GMAPLA 的加入

明显提升了共混物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度。这是由于增容剂中的酸酐基团与 TPS 中的羟基反应生成酯键、与 PLA 端链中的羟基发生反应, 产生扩链效应, 从而增强了界面黏附力^[19,22]。

1.3.2 两亲架桥: 在 PLA 与 TPS 共混体系中, 可加入 PLA-TPS 型接枝或嵌段共聚物作为增容剂。Wootthikanokkhan 等^[18]采用两步法制备了 PLA-g-MTPS 共聚物。即先制备马来酸化 TPS, 再将 MTPS 接枝到 PLA 上, 研究了其对共混体系的增容效果。结果表明, 共混物的力学性能与引发剂用量有关, 当过氧化氢用量为 0.25% 时, 复合材料性能明显优于其他组合, 随着 TPS 含量增加增容效果更加明显。

1.3.3 组分修饰: 环氧化植物油的加入能对两组分进行化学修饰, 使其具有更好的亲和力。Rosa 等^[19]将芹菜籽环氧油 (ECO) 与 PLA/TPS 体系共混, 研究了 ECO 对复合薄膜结构、力学性能的影响。结果显示, PLA 与 TPS 界面黏附程度显著提高, ECO 的加入提高了 PLA/TPS 共混体系的断裂伸长率。

Przybytek 等^[20]以环氧化大豆油 (ESO) 为 TPS 的反应性改性剂, 制备了 PLA/TPS/ESO 复合材料。结果表明, 随着 ESO 的加入, 断裂伸长率显著提升, 在 ESO 和 TPS 质量分数分别为 2% 和 25% 时, 共混物 *EB* 为纯 PLA 的 3 倍以上, 而 *TS* 仅轻微下降, 证明了 ESO 具有增韧效果。并且观察到 ESO 可作为相容剂改善 PLA 与 TPS 之间的界面结合。

1.3.4 界面过渡: 过渡相的加入产生自发机制, 导

Tab. 2 Compatibilization of PLA/TPS blend

PLA/TPS ratio	Type and content of plasticizer/%	Strategy in Fig.3	Compatibilizer type	Compatibilizer ratio /%	TS/MPa	EB/%	Response	Ref.
50-70/30 35-45/50	glycerol-20, water-10	a	GMAPLA	0/5/10/15	43.25±1.38	2.79±0.18		[17]
70/30	glycerol	b	PLA-g-MTPS	5	—	—		[18]
80/20 20/80	glycerol -30	c	ECO	3	24.40±0.50	4.60±0.50		[19]
87.5/12.5 75/25	glycerol -25	c	ESO	0.5/1/2	52.00±0.16	3.81±1.01		[20]
75/25	glycerol -40	d	PEG	25	16.00±2.00	—		[21]

³ — indicates that the item that is not mentioned in the text

致其包封淀粉相形成过渡层,从而降低界面张力。Maria 等^[21]以聚乙二醇(PEG)作为 PLA 与 TPS 的相容剂,制备了 PLA/TPS/PEG 共混物。PEG 的加入使 PLA 结晶度增加,体现出典型的增塑效果,并改善了 PLA 与 TPS 之间的界面相互作用。结果显示,三元共混物保持了 PLA/TPS 共混物的 *EM*,并提升了冲击强度。此外,2.2 节中纳米黏土同样能在共混体系中形成过渡相。Tab.2 为各研究者以不同增容策略对 PLA/TPS 共混体系的研究结果。

综上,偶联剂的加入使 PLA/TPS 之间产生化学相互作用或构建物理桥梁,从而使共混物的相容性得到改善^[21]。此外,一些偶联剂对 PLA 和 TPS 两组分有增塑作用,使聚合物链迁移率增加、自由度提升,从而使聚合物界面张力降低。增容后共混体系中 TPS 相粒径减小、相间黏附力增强、力学性能得到提升。Fig.4 为不同策略增容前后拉伸断裂面 SEM 对比图。然而,尽管这些研究中共混物的性能

得到了一定增强,但在食品领域使用增容剂必须考虑其组成,避免因携带毒性或释放有毒物质,从而对人体产生危害。此外还需考虑增容剂在聚合物基中的迁移,从而制备理化性质稳定的生物基复合材料。

2 PLA/TPS 增强体系

近年来,研究者开始在 PLA/TPS 共混体系中填充增强相,以提升其力学及综合性能。如天然纤维、纳米黏土和金属纳米粒子已被用于 PLA/TPS 共混体系,以提升复合材料的结晶性^[6]、相容性^[25-29]和抗菌性^[30-33]等性能。下面进一步综述各研究者以不同增强相提升 PLA/TPS 共混体系综合性能的研究工作。

2.1 PLA/TPS 天然纤维增强复合材料

天然纤维是一种环境友好型材料,种类繁多,主要分类为植物纤维、动物纤维和矿物纤维。植物

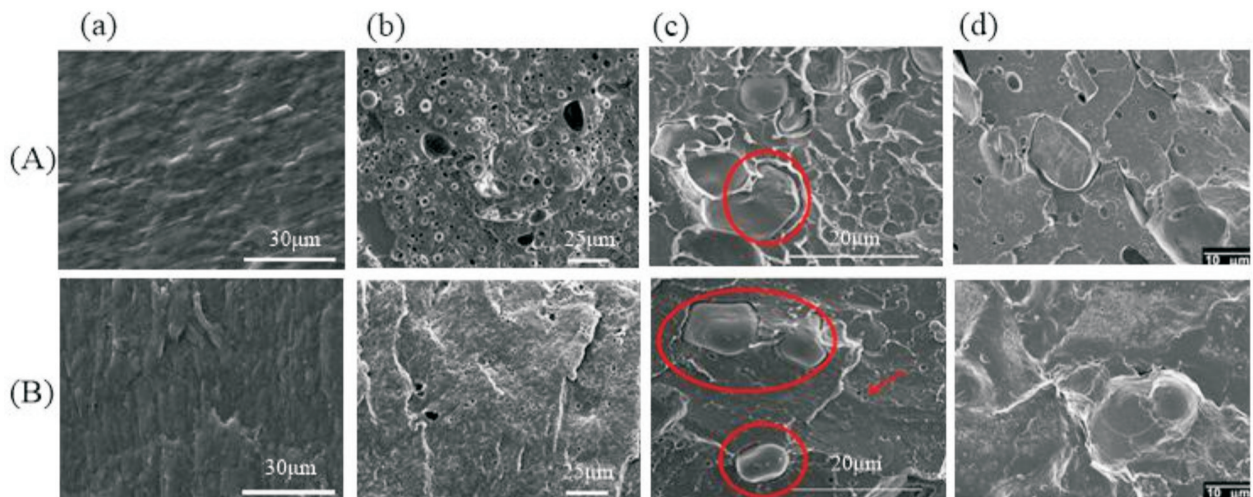


Fig.4 Fracture morphology of PLA/TPS(A) without the addition of compatibilizers and (B)after compatibilizers

(a):OLA-g-starch^[16];(b):PLA-g-MTPS^[18];(c):ECO^[19];(d):PEG^[21]

纤维一般从农业产品的残留物和废料中提取,因其低成本和可降解性,被众多研究者用于聚合物填料,可实现废物利用,符合绿色环保和可持续发展的理念。此外,植物纤维还具有比强度高、物理性能好等特点,适合用作增强相以制备纤维增强材料。

木薯渣(CB)和木薯浆(CP)均为木薯淀粉生产的副产物。Teixeira等^[8]以木薯渣为原料制备了纤维增强TPS,并采用挤压法制备了PLA/TPS纤维增强材料。结果显示,木薯渣纤维仅作为共混体系填料,PLA/TPS共混体系的拉伸强度并没有增加。Jullanun等^[25]以不同比例木薯浆代替部分木薯淀粉,并采用熔融挤出法与PLA共混制备了PLA/TPS/CP生物复合材料。结果表明,在CP加载量为22.11%时,复合材料的 TS 可提高354%、 EM 可提高至722%。

Smithipong等^[26]采用熔融挤出法制备了PLA/TPS/菠萝叶纤维(PALF)复合材料,研究了PALF含量(质量分数0%~10%)对复合材料性能的影响。结果显示,纤维增强复合材料与PLA/TPS相比有着更好的力学和阻水性能。Mihai等^[13]采用不同牌号PLA(非晶和半晶),不同质量分数TPS(30%,50%和70%)为基质、以硬木(黄桦)软木(黑云杉)纤维为增强相,研究了其对复合材料性能的影响。结果表明,PLA/TPS/木材纤维复合材料有着优异的力学性能,其拉伸强度与纯PLA相当,并且呈现出较高的降解性能。Chotiprayon等^[27]以不同比例椰壳纤维(CF)为增强材料制备了TPS/PLA/CF共混物。结果表明,TPS/PLA/CF复合材料刚度得到了提升,但 TS 和 EB 降低,表现出脆性。随着CF含量的增加, TS 和 TM 也随着CF含量增加而提升,表现出典型的应力转移和纤维增强的结果。Nazrin等^[28]采用熔融共混和模压法制备了糖棕榈纳米纤维素(质量分数0.5%)增强PLA/TPS复合材料,研究了不同比例PLA/TPS对共混体系力学性能,热性能的影响。结果显示,TPS质量分数仅20%时,复合材料的 TS 急剧下降,复合材料热稳定性随着TPS含量增加而降低。PLA60TPS40纤维增强复合材料有望在食品包装领域应用。Macedo等^[29]以天然棉纤维作为PLA/TPS共混物的填料,寻求在保持生物降解性能前提下提升拉伸强度。棉纤维的加入,促进了各组分的相互作用,提高了尺寸稳定性,并且共混物更加疏水,在水和模拟土壤中降解性周期变长。Yokesahachart等^[6]研究了黄麻纤维(JF)含量对TPS/

PLA/PBAT多组分共混物性能的影响。JF的加入促进了三相之间的相容性,使各相尺寸减小,TPS/PLA/PBAT/JF多组分聚合物显示出共连续相结构。此外,JF对基体还起到增强作用,提高了共混物的弹性模量和储能模量,但降低了共混物 EB 和冲击强度。随着JF负载提升,PLA结晶度提高。因此,JF可作为共混体系的增强剂、成核剂,生物复合材料展现出在注塑制品的应用前景。Mina等^[7]以Fique纤维为PLA/PCL/TPS三元共混物的增强相,制备了纤维增强复合材料。结果显示,无论纤维是否进行表面处理,均使复合材料弹性模量得到提升,界面剪切强度主要受PCL影响。表面改性后的纤维与基体拥有良好的界面结合。

综上,天然纤维的加入,降低了PLA/TPS生物材料的成本,在不影响全降解属性的前提下改善了材料的力学及结晶性能,复合材料在注塑制品领域具有巨大的前景。需要指出的是,纤维的加入对复合材料性能的影响取决于其种类和含量。在众多研究中,纤维的加入使复合材料延展性下降、亲水性增加、热稳定性降低,不能满足不同场合对环保材料的需求。因此,纤维疏水改性及加工技术、纤维与基体的界面结合仍需进一步研究。

2.2 PLA/TPS无机纳米填料增强复合材料

除天然纤维外,纳米材料因其优异的比表面积、比强度,也被应用于聚合物增强体系。纳米填充物的加入能构建纳米结构,通过聚合物链与纳米颗粒之间的扩展连接、协同作用,能使复合材料具有更好的阻隔^[30,32,34]、力学性能^[31]。

蒙脱土(MMT)是常见的层状硅酸盐黏土,通过在聚合物基中形成插层或剥离结构从而使材料性能得到改善。Arroyo等^[31]将MMT与PLA和TPS复合,并研究了MMT加入对复合材料结构和性能的影响。研究发现,纳米MMT对TPS的亲合力更强,纳米黏土的加入提升了材料的 TM ,随着MMT负载的提升,材料的 EB 降低。此外,MMT选择性分散在PLA与TPS的相界面能降低两相的相互作用,PLA/TPS/MMT复合材料在长时间(300 d)内具有稳定的力学性能。

Jalalvandi等^[32]以马来酸酐为PLA和TPS的增容剂,研究了不同比例MMT对复合材料形态、力学和阻隔性能的影响。结果表明,材料的 TM , TS 和 EB 均有所提高,在MMT含量高于4 phr时,MMT颗粒出现团聚,样品模量下降。在MMT负载6 phr以下时,试样呈现插层结构,低于6 phr时出现剥离结

构。同时,纳米颗粒在聚合物基中均匀分布形成曲折路径,构成物理屏障,从而使复合材料阻水性能得到提高。

纳米粒子,如金属和金属氧化物,已被用于许多塑料食品容器和包装袋,通过在贮存期间释放抗菌剂,达到保证食品安全和延长食品货架期的目标。Oliveira 等^[33]采用压延-挤出法制备了 PLA/TPS/明胶片,并用谷氨酰胺转氨酶将 AgNPs 的明胶溶液进行酶交联,形成抗菌表面。结果证明,复合材料对革兰氏阳性和革兰氏阴性微生物具有显著的抗菌作用,复合材料在抑菌活性包装领域具有很大潜力。

Kazemi-Pasarvi 等^[34]以百里香酚、ZnO 和百里香酚-ZnO 为填料,以不同质量分数(6%,9%和 12%)百里香酚和(1%,3%和 5%) ZnO 制备了 PLA/TPS/PCL 三元共混物薄膜,并对共混膜形貌、阻隔性能进行评估。SEM 和表面能计算显示,ZnO-NPs 倾向于附着在 PLA 与 PCL 相界面上。百里香酚固有的疏水性和 ZnO-NPs 在基体中形成曲折通道使共混物水蒸气阻隔性降低。当 ZnO 和百里香酚含量分别为 5%和 12%时,薄膜的水蒸气阻隔性提高了 58%。结果表明,三元共混物可作为高阻隔性能的包装材料。

Jeziorska 等^[35]采用反应挤出法将 PLA 与马来酸酐接枝,以此作为 PLA 与 TPS 的增容剂,并以溶胶-凝胶法合成了纳米 SiO₂和球形 SiO₂(A-SiO₂),作为复合材料的填料,研究了其对 PLA/TPS 复合材料的影响。结果表明,随着 2 种 SiO₂含量的提升,均提高了 2 种复合材料的结晶度。TGA 显示, SiO₂的加入提高了材料的初始热稳定性,而 A-SiO₂共混物热稳定性优于 SiO₂共混物,复合材料在 5% A-SiO₂含量时显示出最佳的热稳定性。并且 SiO₂改善了共混物分子间相互作用,使复合材料的拉伸强度和模量均有所提高。

Solati 等^[36]研究了纳米石墨烯片(质量分数 1%、2%和 3%)对 PLA/TPS 共混物相容性、结晶性的影响。观察到仅 1%含量的 GNP 能使共混物相容性得

到改善,GNP 选择性分布在 PLA 与 TPS 界面位置。GNP 的加入使复合材料结晶度提高。

无机纳米填料的加入,使聚合物基产生有效的异质成核,从而使复合材料结晶度得到提高;纳米粒子选择性的分布在 PLA 与 TPS 两相间,改善了两相的界面相互作用,对共混体系起到增容增韧的作用。并且 NPs 均匀分散在聚合物基中,能够阻止介质的扩散,为水蒸气和氧气的渗透提供曲折路径,使共混体系具有良好阻隔性能;此外,一些无机 NPs 具有优异的抗菌性能,可作为包装膜的食品添加剂和填料,延长食品货架期。综上,NPs/PLA/TPS 共混体系具有优异的力学、屏障性能。但真正在食品包装工程中的应用十分有限,并且无机 NPs 的加入会降低包装材料的透光性,很难满足对包装内容可见性的要求。未来研究工作仍有很大空间来处理 and 平衡共混体系的综合性能。

3 PLA/TPS 多层膜体系

如前文所述,PLA 与 TPS 两者难以单独作为包装材料使用。近年来,PLA/TPS 作为共混体系研究较多,众多研究者已通过改善界面结合、添加填料的方式探究了其作为包装材料的可能性。然而,一直以来对 PLA/TPS 多层膜结构的研究还比较少。Sanyang 等^[37]以溶液浇铸法制备了聚乳酸与糖棕桐淀粉(SPS)双层膜,并对膜的力学、热和阻隔性能进行了表征。结果显示,薄膜力学性能、阻水性能均有所提高,但 EB 显著降低。由于未多层膜结构中添加偶联剂或修饰组分,PLA 与 SPS 无相互作用,层间缺乏亲和性。

Muller 等^[38]以 TPS 和铸态无定形 PLA 为原料,采用压缩模压法制备了界面结合优异的 PLA/TPS 双层膜。尽管 PLA 仅占薄膜厚度的 1/3,相比与纯淀粉膜,双层膜表现出良好的拉伸强度和水蒸气阻隔性,并保持了高透明度和低透氧性;以 PLA 为肉桂醛的载体制备抗菌双层膜,其力学性能降低,屏障性能保持不变。该研究结果提供了一个制备高

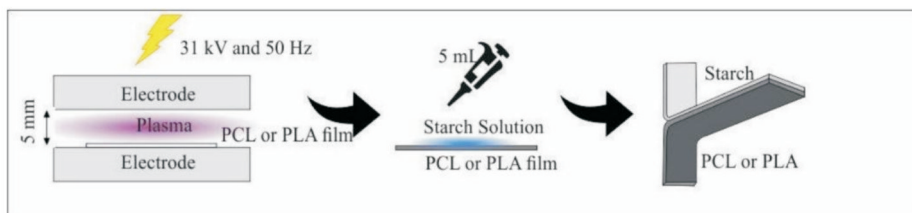


Fig.5 Plasma treatment improves the interfacial bonding of bilayer films^[40]

阻隔性、强界面结合活性膜的有趣方案。

Trinh 等^[39]通过反应挤出、压缩成型、浸涂工艺制备了 PLA/TPS 多层膜,其中 TPS 经过马来酸化改性,并加以填充纳米黏土。结果表明,改性 TPS 极性较低,与 PLA 界面机械互锁增强,获得了优异的力学和阻隔性能。与 TPS 薄膜相比,多层膜防水性能提高了 1300%,而氧气屏障能力较 PLA 薄膜相比提高了 3300%。

Heidemann 等^[40]以大气等离子体修饰 PLA 与 PCL 薄膜表面,并将淀粉溶液浇铸在薄膜上制备 PLA/TPS 与 PCL/TPS 双层膜, Fig.5 为膜的制备步骤及结构。结果显示,随着等离子体处理时间延长, PLA/PCL 膜粗糙度和亲水性得到改善;淀粉在薄膜表面的附着力增强,处理 1 min 后与未经处理的薄膜对比分层所要的力增加了 212%;多层膜水蒸气阻隔性明显高于淀粉膜,并保持了与 PLA, PCL 相近的力学性能,具有很好的包装应用前景。

在包装行业,多层膜拥有比单一薄膜更好的力学和阻隔性能,更有利于食品的运输和贮藏。PLA 与 TPS 有望成为一种新型多层膜代替材料,因为两者屏障性能的互补性,并且 PLA 能为多层膜体系承担更多的机械阻力,是弥补 TPS 缺陷的最佳候选材料之一。此外,多层结构能适应不同包装场合,满足不同食品接触。从上述研究中得知,PLA 与 TPS 的机械结合较弱,因此,未来研究重点应致力于膜的表面修饰或者加入增容组分改善两者之间的兼容性,研究添加活性物质对双层膜性能的影响以及通过填充物改善膜的阻隔性能方面的研究。

4 结论与展望

将聚乳酸与热塑性淀粉结合制备新型可降解生物材料,从而获得与传统塑料相媲美的性能是众多研究者的共同目标。聚乳酸是被认为最具前景的生物聚合物,但低延展性和高成本限制了其应用。一种经济的方式是通过加入热塑性淀粉来提高其韧性,并改善其屏障性能。然而,疏水性聚乳酸与亲水性淀粉界面结合不佳,共混物性能难以达到预期。为改善两相之间的相容性,采用不同策略使两组分增容,如添加增塑剂、偶联剂和增强相以增强两者界面结合从而获得性能优良、理化性质稳定的材料。尤其是 PLA/TPS 增塑剂体系,是食品包装薄膜应用的合适候选者,因为增塑剂的加入降低了共混体系的刚度,并且两者可作为活性化合物的载体,以产生抗菌或抗氧化的功效。此外,PLA/TPS 多

层膜体系是一个新的思路,根据不同层间对物质的亲和力,这种多层结构可能适合不同的场合。相信在不久的将来,PLA/TPS 共混物能取代部分化石基聚合物在生产中实际应用。

参考文献:

- [1] 董建华. 高分子材料科学与工程漫谈[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 238-242.
Dong J H. On the Polymer Material Science and Engineering [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 238-242.
- [2] Andreeßen C, Steinbüchel A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103: 143-157.
- [3] Wong P Y, Lai Y H, Puspanadan S, *et al.* Extraction of starch from marine microalgae, *Chlorella salina*: efficiency and recovery[J]. International Journal of Environmental Research, 2019, 13: 283-293.
- [4] 夏明凤, 杨月, 付国良, 等. 高性能超初聚乳酸共混物的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10): 178-183.
Xia M F, Yang Y, Fu G L, *et al.* Progress of high-performance super-tough poly(lactic acid) blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(10): 178-183.
- [5] Carvalho A J F. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials[M]// Belgacem M N, Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Amsterdam: Elsevier, 2008: 321-342.
- [6] Gao W, Zhu J, Kang X, *et al.* Development and characterization of starch films prepared by extrusion blowing: the synergistic plasticizing effect of water and glycerol[J]. LWT, 2021, 148: 111820.
- [7] Wang J, Cheng F, Zhu P. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1109-1115.
- [8] Ma X, Yu J. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 1769-1773.
- [9] Lim W S, Ock S Y, Park G D, *et al.* Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26: 100556.
- [10] Mihai M, Legros N, Alemdar A. Formulation - properties versatility of wood fiber biocomposites based on polylactide and polylactide/thermoplastic starch blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54: 1325-1340.
- [11] Muscat D, Adhikari B, Adhikari R, *et al.* Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109: 189-201.
- [12] Zuo Y, Gu J, Tan H, *et al.* Thermoplastic starch prepared with different plasticizers: relation between degree of plasticization and properties[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2015, 30: 423-428.
- [13] Rychter P, Kot M, Bajer K, *et al.* Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 127-138.
- [14] Martin O, Avérous L. Poly (lactic acid): plasticization and

- properties of biodegradable multiphase systems[J]. *Polymer*, 2001, 42: 6209-6219.
- [15] Koh J J, Zhang X, He C. Fully biodegradable poly (lactic acid)/starch blends: a review of toughening strategies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 99-113.
- [16] Noivoil N, Yoksan R. Oligo (lactic acid)- grafted starch: a compatibilizer for poly (lactic acid)/thermoplastic starch blend[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 506-517.
- [17] Chauhan S, Raghu N, Raj A. Effect of maleic anhydride grafted polylactic acid concentration on mechanical and thermal properties of thermoplasticized starch filled polylactic acid blends [J]. *Polymers and Polymer Composites*, 2021, 29: S400-S410.
- [18] Wootthikanokkhan J, Kasemwananimit P, Sombatsompop N, *et al.* Preparation of modified starch - grafted poly (lactic acid) and a study on compatibilizing efficacy of the copolymers in poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126: E389-E396.
- [19] Turco R, Ortega- Toro R, Tesser R, *et al.* Poly (lactic acid)/thermoplastic starch films: effect of cardoon seed epoxidized oil on their chemophysical, mechanical, and barrier properties[J]. *Coatings*, 2019, 9: 574.
- [20] Przybytek A, Sienkiewicz M, Kucińska- Lipka J, *et al.* Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 375-383.
- [21] Ferrarezi M M F, de Oliveira Taipina M, Escobar da Silva L C, *et al.* Poly (ethylene glycol) as a compatibilizer for poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21: 151-159.
- [22] Teixeira E M, Curvelo A A S, Corrêa A C, *et al.* Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid) [J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 37: 61-68.
- [23] Jullanun P, Yoksan R. Morphological characteristics and properties of TPS/PLA/cassava pulp biocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2020, 88: 106522.
- [24] Smithipong W, Tantatherdtam R, Chollakup R. Effect of pineapple leaf fiber- reinforced thermoplastic starch/poly (lactic acid) green composite: mechanical, viscosity, and water resistance properties [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28: 717-729.
- [25] Chotiprayon P, Chaisawad B, Yoksan R. Thermoplastic cassava starch/poly (lactic acid) blend reinforced with coir fibres[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156: 960-968.
- [26] Nazrin A, Sapuan S M, Zuhri M Y M. Mechanical, physical and thermal properties of sugar palm nanocellulose reinforced thermoplastic starch (TPS)/poly (lactic acid) (PLA) blend bionanocomposites[J]. *Polymers*, 2020, 12: 2216.
- [27] de Macedo J R N, dos Santos Rosa D. Effect of fiber and starch incorporation in biodegradation of PLA-TPS- Cotton composites [J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 668: 54-62.
- [28] Yokesahachart C, Yoksan R, Khanonkon N, *et al.* Effect of jute fibers on morphological characteristics and properties of thermoplastic starch/biodegradable polyester blend[J]. *Cellulose*, 2021, 28: 5513-5530.
- [29] Mina J H, González A V, Muñoz- Vélez M F. Micro- and macromechanical properties of a composite with a ternary PLA-PCL-TPS matrix reinforced with short Figue fibers[J]. *Polymers*, 2020, 12: 58.
- [30] Mulla M Z, Rahman M R T, Marcos B, *et al.* Poly lactic acid (PLA) nanocomposites: effect of inorganic nanoparticles reinforcement on its performance and food packaging applications[J]. *Molecules*, 2021, 26: 1967.
- [31] Arroyo O H, Huneault M A, Favis B D, *et al.* Processing and properties of PLA/thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2010, 31: 114-127.
- [32] Jalalvandi E, Majid R A, Ghanbari T, *et al.* Effects of montmorillonite (MMT) on morphological, tensile, physical barrier properties and biodegradability of polylactic acid/starch/ MMT nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28: 496-509.
- [33] De Oliveira Pizzoli A P, Marchiore N G, De Souza S J, *et al.* Antimicrobial PLA/TPS/gelatin sheets with enzymatically crosslinked surface containing silver nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 43039.
- [34] Kazemi- Pasarvi S, Ebrahimi N G, Raef M. Preparation, characterization, and permeability of novel poly (lactic acid)-based blends filled with thymol and ZnO[J]. *Polymer Testing*, 2020, 89: 106550.
- [35] Jeziorska R, Szadkowska A, Spasowka E, *et al.* Characteristics of biodegradable polylactide/thermoplastic starch/nanosilica composites: effects of plasticizer and nanosilica functionality[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018: 4571368.
- [36] Solati M, Saeidi A, Ghasemi I. The effect of graphene nanoplatelets on dynamic properties, crystallization, and morphology of a biodegradable blend of poly (lactic acid)/thermoplastic starch[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 28: 649-658.
- [37] Sanyang M L, Sapuan S M, Jawaid M, *et al.* Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 146: 36-45.
- [38] Muller J, González- Martínez C, Chiralt A. Poly (lactic acid) (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 56-70.
- [39] Trinh B M, Chang C C, Mekonnen T H. Facile fabrication of thermoplastic starch/poly (lactic acid) multilayer films with superior gas and moisture barrier properties[J]. *Polymer*, 2021, 223: 123679.
- [40] Heidemann H M, Dotto M E R, Laurindo J B, *et al.* Cold plasma treatment to improve the adhesion of cassava starch films onto PCL and PLA surface[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123739.

Progress of Polylactic Acid/Thermoplastic Starch Blends

Jiahang Zhong, Yong Xin

(School of Advanced Manufacturing, Nanchang University, Nanchang 330036, China)

ABSTRACT: Polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) are natural and renewable biodegradable materials. Due to the good mechanical properties of PLA and low cost of TPS, the blending of the two polymers shows high potential. Based on the published literature, first of all, the preparation principles of TPS and plasticizing modification of starch were introduced, and then based on the weak interface bonding between PLA and TPS, the compatibilizing mechanism of PLA/TPS blend and compatibilizing system were summarized. The effects of natural fibers and inorganic nano fillers on the properties of the blend system were discussed. Then, the few studied multilayer structures were introduced, which provided a new research idea for PLA/TPS system. Finally, the potential development and application of PLA/TPS system were prospected.

Keywords: poly (lactic acid); thermoplastic starch; interface bonding; natural fiber; inorganic nanofiller