

## 包装用聚乳酸的改性研究进展

段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 何素芹, 刘浩, 黄淼铭, 朱诚身  
(郑州大学, 郑州 450001)

**摘要:** **目的** 根据生物降解材料聚乳酸(PLA)的生产、性能和改性方法探索其在包装领域的应用,为后续的改性研究提出可能的应用方向。**方法** 介绍PLA的原料、生产方法、生产现状及在包装领域的应用现状,分析包装对PLA的降解性、阻隔性、力学性能、光学性能、热性能、抗菌性能、导电性和压电性等方面的要求和相关改性方法的研究进展。**结果** PLA材料在包装领域有很好的应用前景,但在韧性、抗菌性、导电性等方面还不够完善,当应用于对这些性能有较高要求的运输包装、抗菌包装和智能包装时需进一步改进。**结论** 在保留PLA透明、可降解的优势性能前提下,还可以进一步提高其可控制降解、韧性、耐热性、阻隔性、导电性等,并降低生产成本,使之在包装领域的应用更广泛。

**关键词:** 生物降解塑料; 聚乳酸; 改性

中图分类号: TB484.3; TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)05-0109-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.05.014

## Research Progress of Polylactic Acid Modification for Packaging

DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, HE Su-qin, LIU Hao,  
HUANG Miao-ming, ZHU Cheng-shen

(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the application of PLA in the packaging field according to the production, property and modification methods of polylactide acid (PLA), so as to put forward possible application direction for further modification researches. The raw materials, production methods, production status and application status of PLA in the packaging field were introduced and requirements of packaging for PLA degradation, barrier, mechanical properties, optical properties, thermal properties, antibacterial properties, electrical conductivity and piezoelectric properties, and the modification development on modification were analyzed. PLA materials had good application prospects in the field of packaging. However, the toughness, antibacterial property, conductivity and other aspects were not perfect and required to be improved when used in some packaging areas with higher requirements, such as transport packaging, antibacterial packaging and intelligent packaging. On the premise of maintaining PLA's transparent and degradable properties, the controllable degradation, toughness, heat resistance, barrier, conductivity of PLA can also be improved further to reduce the production so that PLA can be used widely in the packaging field.

**KEY WORDS:** biodegradable plastics; polylactic acid; modification

石油基高分子给人类的生产生活带来极大的便利,随着经济发展,石油煤炭资源的日益枯竭迫使人

类积极探索替代材料——生物基高分子材料<sup>[1]</sup>,如聚氨基酸类、聚酯类、淀粉基类材料。生物基高分子<sup>[2]</sup>

收稿日期: 2018-10-15

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0400702)

作者简介: 段瑞侠(1981—),女,郑州大学讲师,主要研究方向为可降解生物基材料性能及应用。

通信作者: 朱诚身(1959—),男,郑州大学教授、博导,主要研究方向为高聚物结构与性能。

大多具有良好的生物降解性,环境友好、可循环利用,按来源可分为天然生物基高分子材料(淀粉、多糖、蛋白质、植物纤维等)和合成生物基高分子材料(聚乳酸等)。

现如今包装行业已成为“白色污染”的大户,特别是快递行业常年积累的废弃物给地球造成很大负担。近年来包装行业大力提倡包装减量化(Reduce)、重复利用(Reuse)、可回收再生(Recycle)、可降解化(Degradable)的3R1D原则,鼓励开展可降解包装材料的研究<sup>[3]</sup>。最常见的可降解材料是生物基树脂,如聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚羟基脂肪酸酯(PHAs)、醋酸纤维塑料、淀粉树脂等<sup>[1]</sup>。

PLA是最受国内外研究关注的生物降解材料之一,医用、包装和纤维是其三大热门应用领域。PLA以天然来源的乳酸为主要原料,有很好的生物降解性和生物相容性,其生命周期对环境的负荷明显低于石油基材料,被认为是最有发展前途的绿色包装材料<sup>[3]</sup>。

## 1 聚乳酸的生产现状

目前聚乳酸的生产技术主要有2种:直接缩聚法(一步法)和丙交酯开环聚合(二步法)。直接缩聚法是将乳酸直接在高温低压下脱水缩聚,生产工艺简单,成本低,但得到的产物分子质量偏低,分子质量分布较宽,实际用处不大。丙交酯开环聚合是先将乳酸制成环状二聚体——丙交酯,再开环聚合成PLA,该方法制得的产物品质量好、分子质量高,但成本也高,国内外生产企业大多采用二步法生产PLA<sup>[1]</sup>。

乳酸有L-乳酸和D-乳酸这2种光学异构体,由不同异构体得到的PLA有L型聚乳酸(PLLA)、D型聚乳酸(PDLA)和LD混合型聚乳酸(PDLLA),应用最多的为PLLA,但PLLA中含有的D-乳酸单体会降低其光学纯度、结晶度和熔点<sup>[3]</sup>。

PLA生产商主要集中在美国、德国、日本和中国<sup>[3]</sup>。1988年美国Cargill公司开始研究PLA,1997年和Dow化学公司合资,开始大规模生产商品名为“Nature Works”的PLA,现其拥有多个牌号的PLA树脂,可应用于发泡、吹瓶等不同生产工艺<sup>[2]</sup>,该公司生产的PLA在全球市场的占有率为85%,仍居世界首位。

中国在2000年前后开始研发PLA生产技术,有多家单位从事研发PLA及其相关材料。国内最大的PLA原料厂商——浙江海正生物材料有限公司,2006年建成国内首条二步法PLA中试生产线,当年产量达5000 t,正在建设5万t的生产线<sup>[1]</sup>。上海同杰良生物材料有限公司创新地采用一步法工艺生产PLA,并建成了万吨级PLA生产线<sup>[4]</sup>。

## 2 PLA聚乳酸在包装上的应用

PLA和传统的包装材料PE与PP相比,其透明度高、加工性好、印刷适性好,用作包装材料时较有优势,可制成薄膜、发泡材料和容器,如软包装袋、塑料瓶、缓冲材料、一次性餐具等<sup>[5-7]</sup>。

1) PLA薄膜。PLA薄膜主要有高透明薄膜、热缩膜、粒料共混吹塑膜袋及PLA基复合材料薄膜<sup>[6]</sup>。PLA薄膜可代替传统薄膜材料作为新型包装材料<sup>[7]</sup>,如沃尔玛超市要求采用全降解PLA薄膜袋来替代传统的不可降解PE袋,日本电子产品也开始采用PLA纳米复合薄膜包装。

2) PLA容器。由于PLA的降解性,PLA容器多应用在短期货架的食品包装上。PLA瓶的透明度和阻氧性都比PE瓶要好,Nature Works利用PLA瓶包装有机果汁饮料,可保证60 d的货架期<sup>[8]</sup>。丹麦Faerch塑胶公司使用PLA包装低温的面食、肉、沙拉等新鲜食品,可以达到很长的保质期<sup>[6]</sup>。欧洲市场推出了PLA材质的酸奶杯和饮品包装瓶,可达到欧盟相关食品容器的标准<sup>[9]</sup>。杭州旭昇科技公司开发的高透明性耐热级PLA水瓶和PLA婴儿奶瓶,可以满足既透明又耐热(水瓶和奶瓶要求耐热温度 $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的应用条件<sup>[10]</sup>。国内市场将PLA涂覆在纸上制成淋膜纸杯,用于各种防水防油的食品包装。

3) PLA发泡材料。PLA发泡材料同样具有生物降解性,可用于生产一次性餐饮用具(如快餐盒、方便面碗等)和缓冲包装的衬垫,不会产生白色污染<sup>[11]</sup>。“Graft”系列一次性餐具采用PLA发泡材质设计为逼真的果蔬外形,兼具环保与美观性<sup>[12]</sup>。

## 3 包装用PLA的性能及其改性

包装的目的在于保护产品、方便储运、促进销售。保护产品方面,需保证包装外观完整没有破损,这就要求包装材料的强度和耐候性要达到要求,另外要保护产品在货架期内的内在质量,如包装材料的阻隔性,保证食品不会氧化酸败或遭受微生物的侵蚀,金属制品不会生锈等。方便储运方面,要求材料具有优良的力学强度和封合强度,以保证包装在搬运、仓储和运输等流通过程中不受破损。促进销售主要体现在结构和装潢设计方面,如包装材料印刷适应性,包装材料的透明度、光泽性等。

与传统的PE和PP材料相比,PLA的熔点(约 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ )较高,加工性较好。PLA的硬度、力学性能与传统的树脂相近,有较好的透明度和极好的光泽性等,特别适合用作包装材料。与高阻隔尼龙、聚偏二氯乙烯等相比,PLA的氧气和水蒸气阻隔性较差,对含油脂食品的保护性不够<sup>[9]</sup>,且PLA韧性较差,热变

形温度低, 抗冲击性差, 往往不能满足在恶劣环境中流通的要求, 此外, PLA 的降解周期不好控制, 与传统树脂相比价格稍高 (超过 2 万元/t), 现阶段用作包装不占优势<sup>[8-9]</sup>。虽然 PLA 具有质地较脆、不耐热、阻隔性不好等不足, 但可以通过共聚、共混、增塑等改性修正这些不足。近年来, 国内外学者都在积极研究 PLA 的聚合工艺和改性技术, 并开发出多种以 PLA 为原料的绿色包装材料。

PLA 材料与包装有关的性能<sup>[12]</sup>, 如降解性、阻隔性、力学性能、光学性能、抗菌性能、导电性和压电性, 大多与 PLA 的结晶度或结晶速率有关。如果提高 PLA 的结晶度, 其阻隔性、力学性能可能会提高, 但加工性、降解性和透明度可能会下降, 因此在研究应用于包装的 PLA 改性时, 关键点在于控制其结晶行为, 使各方面性能达到最优化。

### 3.1 PLA 的降解性

PLA 在常温下较稳定, 但在稍高温环境、酸碱环境或微生物环境中容易迅速降解, 最终生成对环境无害的 CO<sub>2</sub> 和水分子。PLA 的降解产物可协助植物经光合作用成为 PLA 的原料, 因此 PLA 是一种“从摇篮到摇篮”的绿色材料<sup>[11]</sup>。影响 PLA 降解的有聚合物本身的分子质量、结晶状态、微观结构、环境温湿度、pH 值、光照时间和环境微生物<sup>[12]</sup>, PLA 在自然环境中的降解动力学规律研究对包装的使用和废弃非常重要, 但现阶段有关降解动力学规律的研究较少。半结晶性 PLA 的降解虽然很复杂, 大致可分为 2 步<sup>[13]</sup>: 随着水在非晶相中的扩散, 酯基随机断裂; 随着非晶区大部分降解, 水解由晶区的边缘蔓延到中间。如果根据产品的流通环境和货架寿命等因素, 在 PLA 中掺杂或共混其他材料来控制其降解速率, 确保被包装的产品在有效期内能被安全防护, 而废弃后又能及时降解。需要注意的是, 为了改进 PLA 及复合材料的性能, 共混或掺杂不可降解的填料可能会影响最终包装材料的降解<sup>[13]</sup>。

Wan 等<sup>[14]</sup>将 PLA 和木粉 (WF) 混合, 以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 改善相容性, 发现添加 WF 和 PMMA 混合物 (质量比为 8:2) 的质量分数为 20% 时的 PLA, 其拉伸强度和弯曲强度比纯 PLA 分别增长了 4.6% 和 26.54%, 并借助扫描电镜发现 PMMA 是制备连续三元复合材料的关键, 增加了 PLA 和 WF 的相容性, 而且 PLA/WF/PMMA 三元复合材料的降解速率比纯 PLA 大大增加。

丁芳芳<sup>[15]</sup>研究了不同玉米秸秆纤维含量的玉米秸秆纤维/PLA 复合材料在不同降解时间内的质量损失率及分子质量的变化情况, 发现降解 120 d 前, 复合材料的质量损失率变化不明显; 降解 120 d 后, 复合材料的降解速度明显增加, 且随着玉米秸秆纤维含

量的增加降解速度加快, 分子质量减小的速度加快, 质量损失逐渐变大。

### 3.2 PLA 的阻隔性能

阻隔性是阻隔气体和水蒸气透过的能力, 也叫作阻湿阻气性能, 阻隔性对食品包装尤其重要。例如真空包装、充气包装、气调包装要求材料的阻隔性尽可能的好, 而新鲜果蔬的自发式气调保鲜则要求材料对氧气和二氧化碳等气体有不同的透气性; 防潮包装要求材料阻湿性好; 防锈包装要求材料能够阻气和阻湿。影响 PLA 阻隔性的因素主要包括自身因素<sup>[16-17]</sup>

(分子结构和结晶状态) 和外界因素 (温度、湿度、外力)。

对 PLA 薄膜进行加热或拉伸处理会影响其阻隔性。周刚<sup>[18]</sup>研究蒸煮杀菌 (3 min) 和微波处理 (3, 6 min) 对 PLA 薄膜阻隔性能的影响, 发现蒸煮加热消毒对 PLA 的阻隔性能影响最大, 甚至有可能使表面产生细小裂缝, 因此纯 PLA 不适合作为需要加热的食品包装材料。于振菲<sup>[19]</sup>研究了不同拉伸比对 PLLA 薄膜阻隔性能的影响, 发现拉伸比由 1 增大到 6.5 时, PLLA 的结晶度由 0.2% 增加到 41.8%, 结晶速率也有提高, 阻隔性得到了一定的改善。

在 PLA 基体中添加一些阻挡物 (一般为纳米填充颗粒, 如黏土和纤维) 也可以提高 PLA 的阻隔性, 这是因为阻挡物延长了小分子的水或气体渗透过程的弯曲路径<sup>[20]</sup>。Trifol 等<sup>[21]</sup>制备 PLA/CNF (纤维素纳米纤维), PLA/CNC (纳米晶体纤维素) 和 PLA/OMMT (有机改性蒙脱土) 这 3 种纳米复合材料, 发现这些复合材料均比纯 PLA 的阻隔性更好, 且水蒸气透过率大幅度降低, 因此向 PLA 基质中加入纳米填料是改善 PLA 阻隔性的有效办法。

张玲等<sup>[22]</sup>以硅烷偶联剂处理的氧化石墨烯 (FGO) 和水性聚氨酯丙烯酸 (WPUPA) 光固化材料组成阻隔涂料, 采用表面涂覆阻隔涂料法来提高聚乳酸 (PLA) 薄膜的阻氧性能, 并通过等压法测试了涂覆薄膜的氧气透过率。结果发现, 涂覆 FGO 的 PLA 薄膜具有更好的阻氧性, 采用 FGO 质量分数为 0.5% 的 FGO-WPUPA 涂覆 PLA 后, 薄膜的氧气透过率为 234 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d), 比纯 PLA 薄膜降低了 42%。

聚乙二醇 (PEG) 对 CO<sub>2</sub> 有选择溶解性, 云雪艳等<sup>[23]</sup>选用 PEG 对 PLLA 改性用于草莓自然气调包装, 结果发现通过调节 PEG 嵌段和 PLLA 嵌段的长度, 以及共聚物薄膜中 PEG 的含量, 可以调控共聚物薄膜的气体渗透性和选择渗透性, 达到草莓保鲜效果最佳的要求。

### 3.3 PLA 的力学性能

PLA 缺乏柔性和弹性, 极易弯曲变形, 应用于包

装时需对其进行增韧改性,常用的方法有 PLA/非降解树脂共混、PLA/生物降解树脂共混以及 PLA 与有机或无机分子的共混等<sup>[24]</sup>。很多研究<sup>[25—30]</sup>表明,PLA/非降解树脂共混确实可以显著改善其抗冲击性能,但是改性后产物降解不完全,往往还降低了 PLA 的透明性,考虑到其安全性不建议用于食品包装。用于包装的 PLA 多采用生物降解树脂共混进行增韧,常用的是各种柔性聚合物,如聚乙二醇(PEG)、聚乙醇酸(PGA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)等<sup>[24—28]</sup>。另外,有些有机小分子或大分子<sup>[29—31]</sup>,如三乙酸甘油酯、柠檬酸三丁酯、葡萄糖酸酯、甘油、各种植物油等,均可以增加 PLA 的韧性,但是有些会降低其玻璃化转变温度及弹性模量等力学性能。

Zhang<sup>[32]</sup>等采用双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)修饰的氧化石墨烯(f-GO)加入 PLA 溶液共混作为母料,继续加入 PLA 熔融共混制成 PLA/f-GO 纳米复合材料,通过测试发现,f-GO 质量分数为 0.2% 的复合材料的断裂伸长率比纯 PLA 增加了 26.6 倍,韧性增大而强度却没有降低。王文玲<sup>[33]</sup>将质量分数为 4%~8% 的丙烯酸树脂(杜邦 AC2116)作为增韧剂添加到 PLA 中制成油瓶,结果发现添加 AC2116 后 PLA 油瓶变得软而韧,更易于加工成型,其透明度和阻隔性没有降低,但降低了油瓶的拉伸强度及垂直载压强度。

### 3.4 PLA 的光学性能

PLA 具有其他可降解塑料少有的透明度和光泽度,与玻璃纸及 PET 相当,尤其适合用作可视包装,装潢效果较好。一般 PLA 的透明度和光泽度不需要改进,需要注意的是在其他方面改性时尽可能地不要降低其良好的透明性,以保证其包装可视性和装潢效果<sup>[34]</sup>。美国 College Farm 牌糖果采用了透明的 PLA 薄膜,恰恰利用其低韧性实现糖果扭结端的稳定性,光泽效果与传统糖果玻璃纸包装膜类似,阻隔性却优于传统包装,效果相近的情况下环保材料更受顾客青睐。

### 3.5 PLA 的热性能

PLA 材料的热稳定性与 PVC 相当,但比 PP, PE 及 PS 等低,加工温度一般控制在 170~230 °C 之间,适用于注射、拉伸、挤出、吹塑等普通工艺,甚至现在流行的 3D 打印技术<sup>[35]</sup>。在实际加工过程中 PLA 结晶速率较慢,一般需要改性。

由于结晶速率慢且结晶度低,导致 PLA 的热变形温度较低,限制了其在热灌装或热杀菌产品包装上的应用。为了提高 PLA 结晶速率和结晶度,可以在生产时尽可能地提高 PLA 的光学纯度。含有少量

PDLA 的 PLLA 结晶度会大打折扣,退火处理也是提高 PLA 结晶度的方法,另外还可以添加成核剂<sup>[35]</sup>来改善结晶行为,提高其结晶度,进而提高热变形温度,改善其耐热性,有研究通过 PLLA 和 PDLA 立构复合<sup>[35]</sup>也得到具有耐高温等特殊性能的产品。

PLA 材料的 3D 打印技术多应用在医学上,在包装上可用于包装容器的结构打样,提高包装制造的速度和效率,节约原料。范东风<sup>[36]</sup>等通过 PEG 和 PCL 改性 PLA,其中 PEG 用作增塑剂,改善共混物的加工性能;PCL 的加入可以延长共混物的降解时间,改性后的 PLA 适于 3D 打印。黄旭辉等<sup>[37]</sup>采用二步法制备一种 3D 打印用改性 PLA 材料,材料的韧性和强度得到提高,克服了直接添加小分子交联剂造成打印效果较差、精确度不高的缺陷。

李玲玉<sup>[38]</sup>以马来酸酐接枝聚丙烯为增容剂,经熔融共混制备了聚乳酸/淀粉复合材料,通过测试复合材料的力学性能及电镜扫描等发现,添加 MAPP 能明显优化复合材料的力学性能,拉伸强度平均增强约 12%,冲击强度平均增强约 7%,弯曲强度平均增强约 10%,所得材料可用于熔融挤压成型(FDM)的 3D 打印。

### 3.6 PLA 的抗菌性能

PLA 可使产品表面形成弱酸性环境,有抑菌和防霉基础,如果辅助使用其他抗菌剂可以达到 90% 以上的抗菌率,可用于产品的抗菌包装。常用的无机抗菌剂主要有银、铜、锌等金属的离子或氧化物<sup>[39]</sup>,包装常用的有机抗菌剂有香草醛或乙基香草醛类化合物<sup>[40]</sup>,其他抗菌剂的食品安全性有待研究,一般有机抗菌剂耐热性较差,有效期短。

尹兴等<sup>[41]</sup>将抗菌剂 Nano-TiO<sub>2</sub> 添加到 PLA 中,采用溶液流延法制备 Nano-TiO<sub>2</sub>/PLA 抗菌薄膜,发现其对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 90.27%。袁明伟等<sup>[42]</sup>通过 PLLA 表面修饰的纳米氧化锌材料与 PLLA 共混制备纳米聚乳酸复合膜,当添加 ZnO 的质量分数为 5% 时,ZnO-PLLA 的抑菌率为 (99±0.3)%,说明 ZnO-PLLA 复合材料具有很好的抗菌性。户帅锋等<sup>[43]</sup>研究了低温等离子体处理 PLA 薄膜的抗菌性能,经过 60 s 低温等离子体处理的 PLA 薄膜,浸泡乳酸链球菌素溶液进行接枝,可有效降低单核增生李斯特菌的菌落总数。

Shankar 等<sup>[44]</sup>使用溶液浇铸的方法制备了光滑且致密的 PLA/纳米 ZnO 复合薄膜,复合薄膜在不降低透明度的前提下具有阻挡紫外线的性能,添加质量分数为 0.5% 的 ZnO 后,ZnO/PLA 薄膜的拉伸强度比 PLA 薄膜增加了 27.5%,水蒸气透过率降低了 30.5%,对食源性致病菌大肠杆菌和李斯特菌有抑制作用。

### 3.7 PLA 的电性能

导电高分子复合材料(CPCS)广泛应用于抗静电塑料、电磁屏蔽材料、自控温发热材料、正温度系数材料和环境敏感器件等方面<sup>[45]</sup>,以PLA为基体的CPCS还具有降解性和生物相容性,可用于特殊的抗静电包装、电磁屏蔽包装及智能包装等方面<sup>[46]</sup>,如PLA基导电高分子可用于气体或液体传感器检测食品的质量信息。目前PLA导电性大多数通过炭黑(CB)、碳纳米管(CNTs)、碳纤维(CFs)或石墨烯等导电粒子<sup>[45]</sup>填充PLA基体来得到。Wu等<sup>[47]</sup>采用炭黑和碳纳米管作为填料协同改性PLA,用超临界CO<sub>2</sub>发泡PLA/CB/CNTs三相体系,发现两者明显的协同效应,导电性能优于单独CB或CNTs粒子。此外,还有一些研究将PLA与一些导电性良好的聚合物进行复合来获得PLA基导电材料,如门吉英等<sup>[48]</sup>通过乳液聚合法制备导电性聚吡咯/聚乳酸(PPy/PLA)复合膜,研究结果表明这种复合膜具有良好的导电性、生物降解性、生物相容性,可用于组织工程和生物传感器。

PLA分子中有手性碳且分子链呈螺旋形,在施加外力(拉伸、压缩)的情况下,永久偶极发生变化产生电流,因此可通过拉伸或静电纺丝的方法使PLA取向产生压电性,而且压电常数随着拉伸倍数的增加而增加<sup>[49]</sup>。如果利用PLA的压电效应制作成压力传感器,能实时记录使用数据并传输相关信息,相信对物联网的发展大有帮助。日本Ando等<sup>[50]</sup>使用PLLA和PDLA压层,开发了具有高灵敏压电性能且大面积响应的柔性压电薄膜,并成功将PLA压电层压薄膜卷成辊子状的压电辊等,可以制成传感器或换能器。

## 4 结语

现阶段PLA复合材料由于成本较高,主要用于高附加值的医学和工程方面,应用于包装行业的相对较少。应用于包装材料方面时,PLA还有很多性能需要进一步改善,如降解性、韧性、耐热性、阻隔性、导电性等,除此以外还需要进一步优化PLA的生产工艺,降低材料成本,提高其作为包装材料的竞争力。需要特别注意的是,在这些性能之间有一定的相关性,如为了增韧添加的一些填料在改善韧性的同时可能会降低PLA的透明度和降解性,又或者某种方法可以同时促进PLA多方面性质的改善。制作包装材料时需要根据内装产品的要求和材料本身的特性进行改性,综合考虑各方面性能,提高PLA的价值。可降解生物基PLA作为一种富有发展前途的绿色材料在包装领域中将会受到越来越多的关注,研制综合性能优良的PLA复合包装材料更具实用价值。

### 参考文献:

- [1] 朱锦,刘小青.生物基高分子材料[M].北京:科学出版社,2018.  
ZHU Jin, LIU Xiao-qing. Biopolymer Materials[M]. Beijing: Science Press, 2018.
- [2] 杨斌.绿色塑料聚乳酸[M].北京:化学出版社,2007.  
YANG Bin. Green Plastic-poly(lactic Acid)[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2017.
- [3] 夏亚栋.绿色包装材料PLA(聚乳酸)[J].上海包装,2016(2):39—41.  
XIA Ya-dong. Green Packaging Material-PLA (Poly-lactic Acid)[J]. Shanghai Packaging, 2016(2): 39—41.
- [4] 国家发展和改革委员会高技术产业司,中国生物工程学会.中国生物产业发展报告(2014)[R].北京:化学工业出版社,2015.  
Division of the National Development and Reform Commission High-tech Industry, Biological Engineering Society of China. Annual Report on Bio-industry in China: 2014[R]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.
- [5] 刘林,王凯丽,谭海湖,等.中国绿色包装材料研究与应用现状[J].包装工程,2016,37(5):24—30.  
LIU Lin, WANG Kai-li, TAN Hai-hu, et al. Research and Application Status of Green Packaging Materials in China[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(5): 24—30.
- [6] 侯哲.聚乳酸可降解塑料食品包装研究进展及其设计应用[J].塑料科技,2018,46(6):131—134.  
HOU Zhe. Research Progress, Design and Application of Poly(lactic Acid) Degradable Plastic Food Packaging[J]. Plastic Technology, 2018, 46(6): 131—134.
- [7] 马靓.生物降解塑料聚乳酸(PLA)的研究及其在包装领域的应用[J].包装工程,2010,31(3):119—123.  
MA Liang. Research and Application of Poly(lactic Acid) (PLA) Biodegradable Plastics in Packaging Field[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 119—123.
- [8] 李宣,杜纪富.聚乳酸膜的研究进展[J].广州化工,2017,45(15):21—23.  
LI Xuan, DU Ji-fu. Research Progress on Poly(lactic Acid) Film[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(15): 21—23.
- [9] 宋晓丽,张晓惠,黄媚章.聚乳酸改性研究及其在包装领域的应用[J].湖南包装,2013(4):26—28.  
SONG Xiao-li, ZHANG Xiao-hui, HUANG Mei-zhang. Research on PLA Modification and Its Application in Package Field[J]. Hunan Package, 2013(4): 26—28.

- [10] AGUIRRE C E, FRANCO I F, SANSUDIN H, et al. Poly (Lactic Acid)-mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016(107): 333—366.
- [11] 胡晶, 贾磊. 可降解聚乳酸的合成及应用[J]. *广东化工*, 2016, 43(8): 81—82.  
HU Jing, JIA Lei. Synthesis and Application of Biodegradable PLA[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(8): 81—82.
- [12] 李杰, 黎先奕, 翁炜航, 等. 聚乳酸用于包装领域亟需解决的问题[J]. *中国包装工业*, 2012(4): 70—71.  
LI Jie, LI Xian-yi, WENG Wei-hang, et al. Urgent Problem of PLA Application in the Field of Packaging[J]. *China Packaging Industry*, 2012(4): 70—71.
- [13] MOATAZ A E, KIM K H, PARK J W, et al. Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79: 1346—1352.
- [14] WAN Lu, ZHANG Yan-hua. Jointly Modified Mechanical Properties and Accelerated Hydrolytic Degradation of PLA by Interface Reinforcement of PLA-WF[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 88: 223—230.
- [15] 丁芳芳. 玉米秸秆纤维/聚乳酸复合材料的力学及降解性能研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2018, 35(5): 455—458.  
DING Fang-fang. Mechanical Properties and Degradation Characteristics of Corn Straw Fibers/Polylactic Acid Composite Materials[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2018, 35(5): 455—458.
- [16] 魏海英, 郭红革. 聚乳酸薄膜材料的阻隔性研究进展[J]. *包装工程*, 2017, 38(11): 23—29.  
WEI Hai-ying, GUO Hong-ge. Research Progress of Barrier Properties of Polylactic Acid Film[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(11): 23—29.
- [17] 黄媚章, 宋晓丽, 黄亦其, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 与聚乳酸的相容剂的制备和性能研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(9): 12—15.  
HUANG Mei-zhang, SONG Xiao-li, HUANG Yi-qi, et al. Preparation and Performance of the Compatilizer of Nano SiO<sub>2</sub> and Poly Lactic Acid[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(9): 12—15.
- [18] 周刚. 热处理过程对 PLA 薄膜阻隔性能的影响[J]. *包装工程*, 2017, 38(19): 87—91.  
ZHOU Gang. Impact of Heat Treatment on the Barrier Properties of PLA Film[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(19): 87—91.
- [19] 于振菲, 吴佳鑫, 赵子龙, 等. 聚乳酸单轴拉伸膜的包装特性研究[J]. *包装工程*, 2014, 35(1): 23—28.  
YU Zhen-fei, WU Jia-xin, ZHAO Zi-long, et al. Packaging Characteristics of Uniaxial Stretched Poly (L-lactic Acid) Film[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(1): 23—28.
- [20] 郑素霞, 王萌, 苏良瑶, 等. 聚乳酸纳米复合材料的阻隔性能研究进展[J]. *橡塑技术与装备(塑料)*, 2018, 44(8): 22—25.  
ZHENG Su-xia, WANG Meng, SU Liang-yao, et al. Research Progress on the Barrier Properties of Polylactic Acid Nanocomposites[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics)*, 2018, 44(8): 22—25.
- [21] TRIFOL J, PLACKETT D, SILLARD C, et al. A Comparison of Partially Acetylated Nanocellulose, Nanocrystalline Cellulose, and Nanoclay as Fillers for High-performance Polylactide Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016(14): 1—11.
- [22] 张玲, 陈寿, 孙耀明, 等. FGO-WPUPA 光固化阻隔涂料的制备及其对 PLA 薄膜阻氧性能的影响[J]. *中国塑料*, 2017(38): 35—40.  
ZHANG Ling, CHEN Shou, SUN Yao-ming, et al. Preparation of FGO-WPUPA Barrier Coating and Its Effect on Oxygen Barrier Performance of PLA Film[J]. *China Plastics*, 2017(38): 35—40.
- [23] 云雪艳, 李晓芳, 董同力嘎. 基于聚乳酸的草莓自发气调包装薄膜设计[J]. *包装工程*, 2017, 38(17): 1—7.  
YUN Xue-yan, LI Xiao-fang, DONG Tungalag. Design of AMAP Packaging Film of Strawberry Based on Polylactic Acid[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(17): 1—7.
- [24] QIU J, LIU F, ZHANG J W, et al. Non-planar Ring Contained Polyester Modifying Polylactide to Pursue High Toughness[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 128: 41—48.
- [25] MA P, HRISTOVA-BOGAERDS D G, GOOSSENS J G P, et al. Toughening of Poly (Lactic Acid) by Ethylene-Co-Vinyl Acetate Copolymer with Different Vinyl Acetate Contents[J]. *European Polymer Journal*, 2012(48): 146—154.
- [26] SEMBA T, KITAGAWA K, ISHIAKU U S, et al. The Effect of Crosslinking on the Mechanical Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101: 1816—1825.
- [27] TAKAYAMA T, TODO M. Improvement of Impact Fracture Properties of PLA/PCL Polymer Blend due to LTI Addition[J]. *Journal of Materials Science*, 2006 (41): 4989—4992.
- [28] SUPTHANYAKUL R, KAABBUATHONG N, CHIRACHANCHAI S. Random Poly (Butylene Succinate-co-Lactic Acid) as a Multi-functional Additive for Miscibility, Toughness, and Clarity of PLA/PBS

- Blends[J]. *Polymer*, 2016, 105: 1—9.
- [29] DONG W, MA P, WANG S, et al. Effect of Partial Cross-linking on Morphology and Properties of the Poly (B-Hydroxybutyrate)/Poly (D, L-Lactic Acid) Blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98: 1549—1555.
- [30] HUANG A, YU P, JING X, et al. The Effect of Talc on the Mechanical, Crystallization and Foaming Properties of Poly (Lactic Acid)[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2016, 55: 908—924.
- [31] 孙晋皓, 冯欣, 李鹏, 等. 环氧呋喃树脂反应性增容改性聚乳酸/淀粉复合材料的研究[J]. *高分子学报*, 2016(7): 946—954.
- SUN Jin-hao, FENG Xin, LI Peng, et al. Preparation and Characteration of PLA/Starch Blends Compatibilized by Furan Epoxy Resin[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(7): 946—954.
- [32] ZHANG Xiao-rui, GENG Bi-yao, CHEN Hong-yan. Extraordinary Toughness Enhancement of Poly (Lactic Acid) by Incorporating Very Low Loadings of Noncovalent Functionalized Graphene-oxide via Masterbatch-based Melt Blending[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2014—2020.
- [33] 王文玲, 李义, 王志刚, 等. 高透明聚乳酸油瓶的制备及性能[J]. *绿色包装*, 2017(12): 37—41.
- WANG Wen-ling, LI Yi, WANG Zhi-gang, et al. Preparation and Performance of High-transparent Polylactic Acid Oil Bottles[J]. *Green Packaging*, 2017(12): 37—41.
- [34] PIVSAART W, FUJII K, NOMURA K, et al. Isothermal Crystallization Kinetics of Talc-filled Poly (Lactic Acid) and Poly (Butylene Succinate) Blends[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016(23): 1—8.
- [35] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 8493—8501.
- [36] 范东风, 费旭, 徐龙权. 3D 打印聚乳酸材料的改性[J]. *大连工业大学学报*, 2017, 36(3): 198—200.
- FAN Dong-feng, FEI Xu, XU Long-quan. Modification of 3D Printing PLA Material[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University*, 2017, 36(3): 198—200.
- [37] 黄旭辉, 赵厚华, 顾建军. 一种 3D 打印机用改性 PLA 材料的制备工艺: 中国, 201410639586.6[P]. 2015-02-18.
- HUANG Xu-hui, ZHAO Hou-hua, GU Jian-jun. A 3D Printers with Modified PLA Material Preparation Technology: China, 201410639586.6[P]. 2015-02-18.
- [38] 李玲玉. 应用于 3D 打印的聚乳酸/淀粉复合材料的制备及表征[J]. *化工技术与开发*, 2018, 47(7): 21—23.
- LI Ling-yu. Preparation and Characterization of PLA/Starch Composite Applied in 3D Printing[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2018, 47(7): 21—23.
- [39] VALERINI D, TAMMARO L, DIBENEDETTO F, et al. Aluminum-doped Zinc Oxide Coatings on Polylactic Acid Films for Antimicrobial Food Packaging[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 645: 187—192.
- [40] ALVARADO N, ROMERO J, TORRES A. Supercritical Impregnation of Thymol in Poly (Lactic Acid) Filled with Electrospun Poly (Vinyl Alcohol)-cellulose Nanocrystals Nanofibers: Development an Active Food Packaging Material[J]. *Journal of Food Engineering* 2018, 217: 1—10.
- [41] 尹兴, 孙诚, 付春英, 等. 纳米二氧化钛/聚乳酸抗菌薄膜的制备和性能[J]. *包装工程*, 2017, 38(15): 36—40.
- YIN Xing, SUN Cheng, FU Chun-ying, et al. Preparation and Properties of Nano-titanium Dioxide/Polylactic Acid Antibacterial Film[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(15): 36—40.
- [42] 袁明伟, 曹剑飞, 鲁越, 等. 纳米 ZnO-PLLA/聚乳酸复合薄膜的性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(3): 124—127.
- YUAN Ming-wei, CAO Jian-fei, LU Yue, et al. Study on Properties of Nano-ZnO-PLLA/PLLA Composite Films[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(3): 124—127.
- [43] 户帅锋, 王洁卿, 李鹏辉, 等. 低温等离子体辅助聚乳酸表面接枝乳酸链球菌素及抗菌性[J]. *集成技术*, 2018, 7(4): 58—63.
- HU Shuai-feng, WANG Jie-qing, LI Peng-hui, et al. Nisin-coated Polylactic Acid Film Facilitated by Cold Plasma[J]. *Journal of Integration Technology*, 2018, 7(4): 58—63.
- [44] SHANKAR S, WANG L F, RHIM J W. Incorporation of Zinc Oxide Nanoparticles Improved the Mechanical, Water Vapor Barrier, UV-Light Barrier, and Antibacterial Properties of PLA-based Nanocomposite Films[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2018, 93: 289—298.
- [45] 李轲, 何茜婵, 代坤, 等. 以聚乳酸为基体的导电高分子复合材料研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2012, 24(3): 57—60.
- LI Ke, HE Xi-chan, DAI Kun, et al. Research Progress on Conductive Polymer Composites Based on Poly (Lactic Acid)[J]. *Modern Plactics Processing and Application*, 2012, 24(3): 57—60.
- [46] REDDY M, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, et al.

- Biobased Plastics and Bio-nanocomposites: Current Status and Future Opportunities[J]. *Progress in Polymer Science* 2013, 38: 1653—1689.
- [47] WU De-feng, LYU Qiao-lian, FENG Sai-hua, et al. Polylactide Composite Foams Containing Carbon Nanotubes and Carbon Black: Synergistic Effect of Filler on Electrical Conductivity[J]. *Carbon*, 2015, 95: 380—387.
- [48] 门吉英, 邓小燕. 导电性聚吡咯/聚乳酸复合膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(6): 153—156.
- MEN Ji-ying, DENG Xiao-yan. Synthesis of Conductive Polypyrrole/Poly(lactic Acid) Membranes and Its Properties[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(6): 153—156.
- [49] SUN Q Q, QIAN B B, UTO K, et al. Functional Biomaterials towards Flexible Electronics and Sensors[J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 119: 237—251.
- [50] ANDO M, KAWAMURAL H, KAGEYAMA K, et al. Film Sensor Device Fabricated by a Piezoelectric Poly(L-lactic Acid) Film[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51(9): 1—4.