

高熔体强度聚乳酸的研究进展

张 尉¹, 李 鹏¹, 朱 红¹, 孔米秋^{1,2*}, 黄亚江¹, 李光宪¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学, 成都 610065;

2. 空天科学与工程学院, 四川大学, 成都 610065)

摘要:聚乳酸(PLA)具有完全可再生、完全可降解、生物相容等优异的综合性能,在一次性餐具、日用品、包装材料、纺丝和3D打印等领域具有广阔应用前景。但是,由于PLA是直链脂肪族聚酯,其熔体强度低,导致PLA在使用发泡、熔融纺丝、吹膜、热成型等基于拉伸流动场的加工成型方法时工艺性能较差。因此,提高PLA的熔体强度对于改善其加工性能和促进其产业化推广具有重要的意义。本文综述了改善PLA熔体强度的技术研究进展,主要包括共聚技术、扩链改性技术、自由基反应技术和纳米技术等。

关键词:聚乳酸; 熔体强度; 分子结构; 纳米粒子

聚乳酸(PLA)完全来源于玉米和蔗糖等生物质资源,具有完全生物降解性、生物相容性等特点^[1]。相对于其它可降解材料如聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)和聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯(PBAT)等,PLA具有产能最大、价格最低、综合性能最佳和应用领域最广等优势。近年来,PLA应用领域从医用领域逐渐拓展到日用品、办公用品、学习用品、电子产品、汽车内饰件、3D打印、纺织产品、一次性餐具、包装产品、农用地膜、购物袋和垃圾袋等领域。因此,PLA被认为最具有工业化应用前景的绿色环保新材料,可望逐步替代部分传统不可降解的塑料产品。

但是,PLA是直链型脂肪族聚酯,其熔体强度特别低导致其应变硬化不足,造成PLA的加工性能较差,难以满足吹膜、吹瓶、热成型、发泡和纺丝等基于拉伸流动场加工成型工艺的要求。例如,较低熔体强度的PLA在吹膜过程中产生膜泡不稳定、易破裂、厚薄不均及生产效率低等问题,在热成型过程中制品厚薄不均且易破裂,在发泡过程中存在泡孔大小不一、易开孔及并孔等问题。并且,PLA的熔融成型加工温度窗口极窄,加工温度较低时塑化不充分难以进行熔融加工,而加工温度较高时易发生降解导致其最终性能降低。因此,提高PLA的熔体强度对于改善其加工性能和促进其产业化推广具有重要的意义。

据文献报道,通过调控PLA的分子量及其分布和分子结构(共聚、引入长支链结构等),以及将PLA与纳米粒子复合等手段均可有效提高PLA的熔体强度,主要有效手段包括共聚技术、扩链改性技术、有机过氧化物诱导自由基反应技术、辐射诱导自由基反应技术和添加纳米粒子等。本文对近年来通过以上技术提高PLA熔体强度的研究进展进行概述。

1 共聚技术

PLA的共聚改性技术是指采用锡类化合物^[2]、乙酸铈^[3]和脂肪酶^[4]等作为催化剂,将乳酸或丙交酯单体与含有三个或三个以上官能团的单体如丙三醇^[5]、季戊四醇^[2~4]、二季戊四醇^[6]、三羟甲基丙烷^[3, 7]、山梨醇^[8]和肌醇^[4]等进行共聚聚合而获得支化结构PLA(LCB-PLA)。通过共聚技术可对PLA的分子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.02.001

收稿:2019-06-10;修回:2019-10-31;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51503133, 51721091);

作者简介:张尉,本科生, Tel: 18113023321, E-mail: 2785964388@qq.com;

* 通讯联系人:孔米秋,副研究员,主要从事高分子共混与复合材料的形态及性能调控研究。Tel: 028-85401841, E-mail: miqiukong@scu.edu.cn.

结构进行设计,从而实现 PLA 熔体强度、加工性能和流变性能的综合调控。

例如,Nouri 等^[2]分别以季戊四醇、缩三甘油和缩水甘油作为起始剂,采用 2-乙基己酸亚锡作为催化剂引发 L-丙交酯开环聚合,可以得到具有星型(S)、梳型(C)和超支化(H) PLLA(左旋),然后分别与线性 PLA(L-PLA)进行共混改性。研究发现,这些不同结构 PLLA 可以显著提高 L-PLA 的结晶性能、剪切强度、拉伸粘度和弹性模量,并具有明显的应变硬化现象。与 C-PLLA 和 H-PLLA 相比,S-PLLA 使 L-PLA 的拉伸应变硬化现象最为显著。此外,与 S-PLLA 相比,采用同样的方法引发 D-丙交酯开环聚合制备了超支化 LCB-PDLA(右旋),能更显著的提高 L-PLA 的拉伸应变硬化程度。这是由于 H-PDLA 与 L-PLA 可形成立构复合晶体,起到物理交联点的作用。鉴于锡类化合物具有高细胞毒性,Kricheldorf 等^[3]选用毒性较小的三乙酸铋作为催化剂,分别以三羟甲基丙烷和季戊四醇作为起始剂引发丙交酯开环聚合制备了具有“三臂”结构和星型结构的 LCB-PLA。Albersson 等^[4]采用脂肪酶(来源于荧光假单胞菌)引发丙交酯开环与四种不同多羟基化合物聚合,得到系列不同分子结构的 LCB-PLA,并研究了 LCB-PLA 在酶/碱溶液催化条件下降解行为,发现高支化的 LCB-PLA 具有较快的降解速率。遗憾的是,Kricheldorf 等^[3]和 Albersson 等^[4]并未对制备的 LCB-PLA 的熔体性能进行表征。

由此可见,采用共聚技术可以使 PLA 分子链中引入长支链结构,从而改善 PLA 的熔体强度。但是,PLA 的共聚改性技术仍存在许多不足之处。例如,催化效果最为理想的锡类催化剂毒性较大,且聚合之后需要用氯仿和/或甲醇等溶剂进行过滤提纯,易造成水污染;起始剂多元醇与丙交酯/乳酸反应活性不一致,聚合过程难以控制,产品质量不稳定;生产效率较低,成本较高。目前 PLA 的共聚改性技术仍处于实验室研究阶段,并未实现商业化大规模生产。

2 扩链改性技术

在高温熔融状态下,聚酯类高分子中酯基、端羧基、端羟基等可与环氧基、酸酐基、异氰酸酯基等活性官能团发生化学反应。因此,在线性 PLA 熔融加工过程中加入含有三个或三个以上活性官能团的化合物会产生反应,从而使 PLA 分子链中引入长支链结构和/或交联结构,这种方法被称为 PLA 的扩链改性技术。常用的多活性官能团化合物主要有环氧类化合物^[9~12]、异氰酸酯类化合物^[12~14]、磷酸酯类化合物^[15]、碳化二亚胺类化合物^[15]和酸酐类化合物^[11, 12, 16]等。

在高温熔融状态下,当环氧官能度达到三及以上时,环氧官能团可与 PLA 的端羧基和/或端羟基发生开环反应,从而产生扩链作用,在 PLA 分子链中引入长支链结构,如图 1 所示。目前,德国巴斯夫公司已实现环氧类扩链剂的产业化,主要产品为苯乙烯-丙烯酸酯低聚物(如 Joncryl® ADR4368,BASF)。有关采用环氧类扩链剂制备长支链结构和/或交联结构 PLA,从而提高 PLA 的熔体强度、熔体粘度和熔体弹性的研究有广泛报道^[9~12]。例如,Maazouz 等^[9]采用多官能度环氧扩链剂(Joncryl® ADR4368,BASF)对 PLA 进行改性做了系统的研究工作,发现改性 PLA 的熔体强度得到显著提高。并且与 L-PLA 相比,ADR4368 扩链剂改性 PLA 表现出更为优异的加工稳定性,更宽的加工窗口,并可获得更高吹胀比的吹膜制品。并且,有研究指出采用此类多官能度环氧扩链剂制备的高熔体强度 PLA 具有优异的发泡性能^[10]。例如,Ludwiczak 等^[10]发现加入 1%扩链剂 ADR4368 使 PLA 的熔体强度提高 10 倍,泡孔密度大幅度提高,泡孔尺寸由 250mm 降至 20~50mm。此外,也有研究指出,采用此类扩链剂使 PLA/粘土(Clay)复合材料的熔体强度显著提高。例如,Carreau 等^[12, 15]发现在 PLA/clay 体系中扩链剂 ADR4368 引发 L-PLA 发生扩链反应形成长支链结构,使分子量及其分布显著增加,从而使其熔体显著提高。并且,添加扩链剂 ADR4368 还可有效抑制 clay 对 PLA 造成的降解作用及其降低 PLA/clay 的氧气渗透率。

异氰酸酯类化合物、磷酸酯类化合物、(聚)碳化二亚胺等均可与 PLA 中的羧基/羟基发生扩链反应,以提高 PLA 熔体强度^[13~15]。此外,磷酸酯类化合物、(聚)碳化二亚胺等还可与 PLA 端羧基发生酯交换反应,从而提高 PLA 熔体强度^[15]。例如,Di 等^[13]利用 1,4-丁二异氰酸酯(BDI)与 1,4-丁二醇(BD)复配

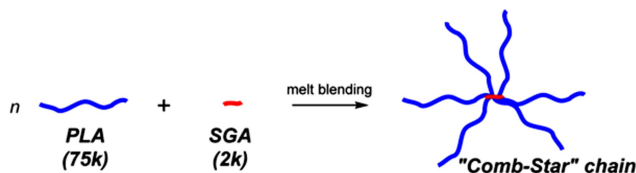


图1 采用 ADR4368 改性制备的支化 PLA 梳-星拓扑结构^[11]

Figure 1 Comb-star topology of PLA branched with ADR4368^[11]

对 PLA 进行扩链改性,发现当 PLA 中羧基和羟基与 BD 和 BDI 的比分别为 2 : 1 和 1 : 1 时,改性 PLA 具有优异的熔体强度、熔体弹性和发泡性能(泡孔均匀致密和发泡倍率高)。Huang 等^[14]采用 1,6-己二异氰酸酯对“三臂”结构 PLA 和 L-PLA 预聚体进行扩链改性,发现改性 PLA 呈现出显著的应变硬化现象,显著提高了其熔体强度和熔体弹性。将此改性 PLA 与 L-PLA 共混,发现当改性 PLA 含量仅为 8% 时,共混物呈现出显著的剪切变稀现象和拉伸应变硬化现象,从而其熔体强度显著提高,发泡倍率达到 30 倍。Carreau 等^[15]通过流变学手段研究了三(壬基苯)亚磷酸酯和聚碳化二亚胺扩链改性 PLA 的分子结构,表明改性 PLA 均具有长支链结构且分子量较高。

另外,酸酐基化合物可与羧基/羟基发生化学反应,但是酸酐基对 PLA 的扩链作用尚存在争议。并且,酸酐基通常与其它助剂复配使用^[11, 12, 16]。例如,Macosko 等^[11]采用反应速率快的三羟甲基丙烷-三(2-甲基-1-氮杂环丙烷丙酸酯)(TTPMTA)和 PMDA 复配改性 PLA,通过控制反应顺序形成不同拓扑结构的改性 PLA,实现对改性 PLA 熔体强度的调控。与 ADR4368 改性 PLA 相比,PMDA/TTPMTA 复配改性 PLA 虽然具有较低的分子量及其分布指数、剪切粘度和储能模量,但具有更显著的应变硬化现象。这是由于 ADR4368 的环氧官能团之间距离较近,导致部分长支链对应应变硬化现象的贡献较小。Carreau 等^[12]发现在熔融挤出过程中,均苯四甲酸二酐(PMDA)对 PLA 无扩链作用,并且加剧 PLA 的降解。这可能是由于 PMDA 与 PLA 的端羟基反应之后形成大量羧基,诱导 PLA 发生降解。Liu 等^[16]进一步采用 PMDA 与双官能度的 1,4-亚甲基二噁唑啉(PBOZ)复配改性 PLA,成功制得分子结构可控的“三臂星型”改性 PLA,具有显著的拉伸应变硬化现象。

扩链改性 PLA 不仅可显著提高 PLA 的分子量及其分布,而且可赋予 PLA 长支链结构,从而使 PLA 的熔体强度显著提高。通过控制扩链剂的添加量、种类及添加顺序,可实现对改性 PLA 支化结构及支化度的调控,从而使改性 PLA 可满足吹膜、热成型和发泡等不同加工工艺的要求。但是,采用扩链改性技术制备高熔体强度 PLA 仍存在不足之处。一方面,最为通用的环氧类扩链剂与 PLA 反应时间较长(30min 以上),导致高熔体强度 PLA 生产效率低和环氧官能团不能充分进行反应;另一方面,异氰酸酯类、酸酐类和小分子环氧类化合物扩链剂一般挥发性较高,并带有刺激性气味及一定的毒性,限制了改性 PLA 在餐具、食品包装和儿童玩具等领域的应用。

3 自由基反应技术

3.1 有机过氧化物

在熔融加工过程中,加入有机过氧化物作为引发剂,可夺取 PLA 分子链中的叔氢,形成 PLA 大分子自由基,部分 PLA 大分子自由基之间发生偶合终止,使 PLA 分子链中引入长支链结构和/或微交联结构,从而使 PLA 的熔体强度提高^[17~19]。常用的过氧化物有过氧化二异丙苯(DCP)^[20~25]、过氧化双十二酰(LPO)^[18]、叔丁基过氧化碳酸-2-乙基己酯(TBEC)^[19]、过苯甲酸特丁酯(TBPB)^[17]、过氧化苯甲酰(BPO)^[17]和 2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷(DBPH)^[17]等。例如,Rosling 等^[17]采用不同含量、不同分解速率的三种有机过氧化物(TBPB、BPO 和 DBPH)对 PLA 进行改性,发现改性 PLA 的分子量及其分布、熔体粘度和储能模量均显著增加,表明形成了长支链结构和/或微交联结构。其中,TBPB 改

性 PLA 具有最高的支化度。这是由于较为稳定的 TBPB 均匀分布在 PLA 基体中,且 TBPB 中官能团的摩尔含量较高,可诱导更多 PLA 分子链参与反应,从而其改性 PLA 具有最高的凝胶含量、熔体粘度和储能模量。Dean 等^[18]采用 LPO 改性 PLA,使其分子量及分布、熔体粘度和储能模量增加,从而改性 PLA 熔体强度由 2mN 提升至 7.5mN。Takamura 等^[19]发现随加工温度升高,TBEC 改性 PLA 形成的长支链 PLA 逐渐减少,而长支链 PLA 分子中支链数目逐渐增加。这是由于加工温度较高时 TBEC 分解速率加快,在 PLA 基体局部形成自由浓度较高,诱导形成高支化度的长支链 PLA。

在有机过氧化物改性 PLA 反应挤出过程中,加入含有两个及以上端双键的多功能助剂,可以有效提高有机过氧化物诱导 PLA 形成长支链结构的效率^[20~26]。常用的多功能助剂主要有季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)^[20, 21, 24, 25]、三丙烯基异氰脲酸酯(TAIC)^[27]、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)^[24, 25]、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)^[24, 25]和苯三甲酸三烯丙酯(TAM)^[22~25]等。例如,Yu 等^[20]与 DCP 改性制备的“梳型”结构 PLA 相比,采用 PETA 协同 DCP 改性制备的“梳型”结构 PLA 具有更高的熔体粘度和储能模量,更多的长支链数目。同样地,Yang 等^[21]指出 PETA 协同 DCP 改性的 PLA 具有较高的熔体粘度及储能模量和显著的应变硬化现象,支化度由 3.7% 提高至 49.5%。其反应机理如图 2 所示:单独加入 DCP 时,DCP 诱导 PLA 形成大分子自由基,与 PLA 降解形成的自由基进行接枝反应,形成 LCB-PLA (I);同时加入 DCP 和 PETA 时,PETA 的端双键活性较高更易被 DCP 诱导形成自由基,与两个或三个 PLA 大分子自由基进行接枝反应,从而形成具有更多长支链数目的 LCB-PLA (II)。Kontopoulou 等^[22~25]发现,TAM 协同 DCP 改性 PLA 表现出更高的熔体粘度及储能模量和更显著的应变硬化现象,表明熔体强度得到显著提高。此外,还指出 TAM 协同 DCP 改性 PLA 具有优异的发泡性能(泡孔结构均匀、泡孔密度和发泡倍率高)^[22]。需要指出的是,传统的丙烯酸酯类多功能助剂如 TMPTA、TMPTMA 和 PETA 等,容易形成低聚物,导致其更少的端双键与 PLA 进行接枝反应^[24, 25]。相对而言,烯丙基类多功能助剂 TAM 可更有效地促进 DCP 诱导 PLA 形成长支链结构。

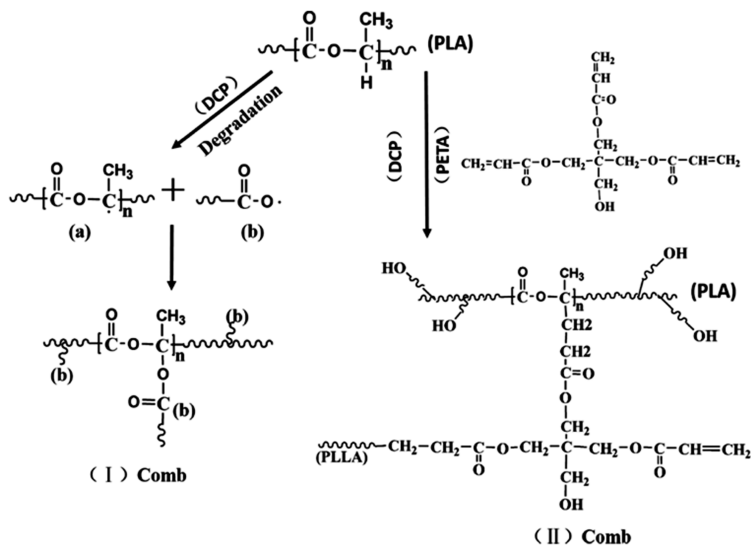


图 2 DCP 作用下 PLA 和 PETA 之间的化学反应机理^[21]

Figure 2 Possible chemical reaction mechanisms between PLA and PETA in the presence of DCP^[21]

在熔融加工过程中,采用有机过氧化物诱导 PLA 发生自由基反应形成长支链 PLA,可简单有效地制备高熔体强度 PLA。但是,有机过氧化物反应活性高,容易导致改性 PLA 产生交联结构(出现“凝胶”)、流动性较差,甚至失去熔融加工性,制品出现“鱼眼”缺陷。并且,有机过氧化物的分解产物含有大量毒性较大和刺激性小分子物质(如苯乙酮、丙酮、丁酮和甲醇等),限制了改性 PLA 在日用品、餐具、包装和购物袋等领域的应用。此外,采用过氧化物改性 PLA 时所需的多功能助剂多为含有端双键的小分

子化合物,具有较强的挥发性、刺激性以及一定的毒性。

3.2 高能辐射

在 高 能 射 线 作 用 下,PLA 发 生 电 离 或 激 发 形 成 大 分 子 自 由 基,在 含 有 两 个 及 以 上 端 双 键 的 多 功 能 助 剂 存 在 时,多 功 能 助 剂 与 PLA 进 行 自 由 基 接 枝 反 应,在 PLA 分 子 链 中 形 成 长 支 链 结 构 和/或 交 联 结 构,从 而 提 高 PLA 的 熔 体 强 度^[28~30]。在 改 性 PLA 过 程 中,辐 射 源(如 电 子 射 线、 γ 射 线 和 紫 外 线 等)及 剂 量、交 联 剂 种 类 及 含 量、辐 射 时 间、物 料 厚 度 等 因 素 是 辐 射 技 术 的 关 键 因 素。

例 如,Liao 等^[28]在 PLA 和 TMPTA 熔 融 挤 出 过 程 中 采 用 紫 外 线 射 线(UV)进 行 在 线 辐 照 处 理,制 得 具 有 长 支 链 结 构 的 改 性 PLA,并 且 发 现 随 着 TMPTA 含 量 增 加,改 性 PLA 的 支 化 度 和 熔 体 强 度 逐 渐 增 加。反 应 机 理 如 图 3 所 示:当 不 加 入 TMPTA 时,UV 辐 射 诱 导 PLA 发 生 降 解;当 加 入 TMPTA 时,UV 辐 射 诱 导 TMPTA 形 成 自 由 基,与 PLA 大 分 子 自 由 基 进 行 接 枝 反 应,形 成 LCB-PLA。Wang 等^[29]采 用 γ 射 线 或 电 子 射 线 诱 导 PLA 和 TMPTA 发 生 自 由 基 反 应,改 性 PLA,使 其 分 子 量 分 布 变 宽,熔 体 粘 度、储 能 模 量 及 松 弛 时 间 得 到 提 高,应 变 硬 化 现 象 增 强,从 而 改 性 PLA 的 熔 体 强 度 得 到 显 著 改 善,表 现 出 优 异 的 发 泡 性 能。并 且,随 着 TMPTA 含 量 增 加,改 性 PLA 的 分 子 量 和 支 化 度 逐 渐 增 加。Shin 等^[30]发 现,电 子 射 线 辐 射 下 甲 基 丙 烯 酸 缩 水 甘 油 酯(GMA)可 有 效 促 进 PLA 分 子 链 中 形 成 长 支 链 结 构 和 抑 制 PLA 的 断 链 反 应,从 而 提 高 PLA 的 熔 体 强 度。当 电 子 射 线 剂 量 为 20kGy 和 添 加 3%GMA 时,改 性 PLA 的 熔 体 粘 度 和 储 能 模 量 达 到 最 大 值,分 别 为 纯 PLA 的 10 倍 和 100 倍。

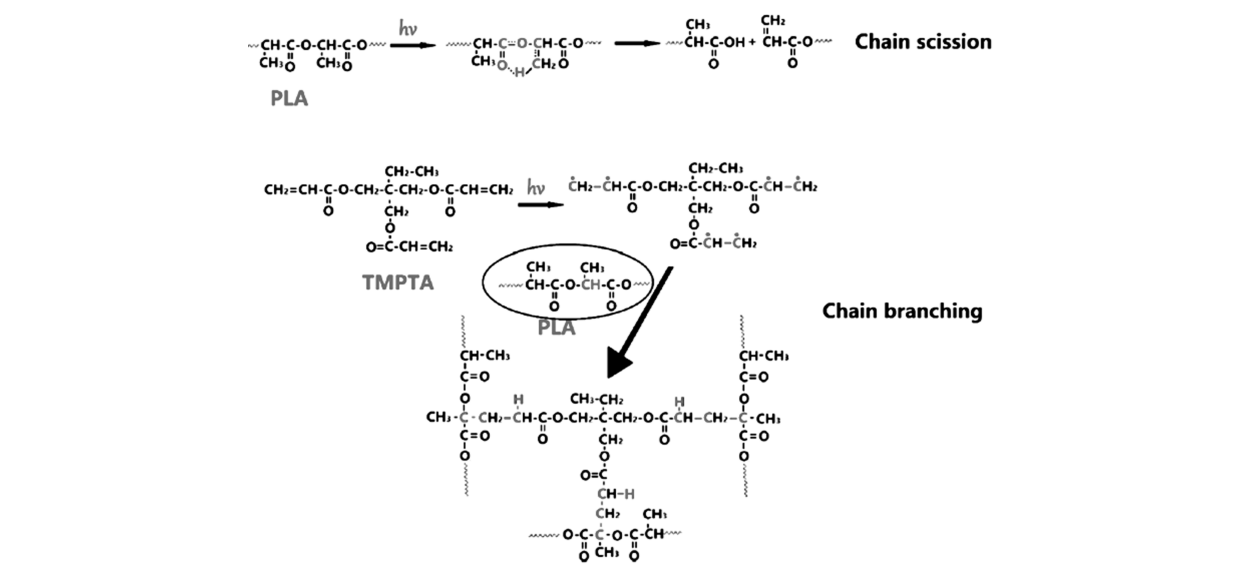


图 3 紫外线照射下 LCB-PLA 形成的原理图^[28]
Figure 3 Possible schematic of formations of LCB-PLA under UV irradiation^[28]

可 见,在 多 功 能 助 剂 存 在 时,采 用 高 能 辐 射 技 术 可 有 效 赋 予 PLA 长 支 链 结 构 甚 至 交 联 结 构,从 而 提 高 PLA 熔 体 强 度。但 是,高 能 辐 射 技 术 仍 存 在 一 些 不 足 之 处:辐 射 设 备 昂 贵,前 期 投 入 较 高;制 备 方 法 多 为 两 步 法,生 产 效 率 低 且 成 本 较 高;辐 射 易 导 致 制 品 表 层 与 芯 层 支 化 度/交 联 度 不 一 致,仅 适 用 于 薄 片 制 品;辐 射 极 易 导 致 PLA 形 成 交 联 结 构,增 加 粘 度 导 致 加 工 困 难,甚 至 失 去 再 加 工 成 型 能 力;多 功 能 助 剂 具 有 较 强 的 挥 发 性、刺 激 性 以 及 一 定 的 毒 性。

4 纳米技术

通 过 共 聚、扩 链 改 性、自 由 基 反 应 等 技 术 在 PLA 分 子 链 中 引 入 大 量 的 长 支 链 结 构 和/或 微 交 联 结 构,可 显 著 提 高 PLA 的 熔 体 强 度,这 与 PLA 分 子 链 中 的 支 化 点 或 交 联 点 密 切 相 关。受 此 启 发,在 PLA 基 体

中引入纳米粒子,作为类似于长支链 PLA 分子链支化点/交联点的缠结中心,提高 PLA 的熔体强度。其中,纳米粒子与 PLA 分子链的缠结效应以及纳米粒子在基体中的分散性是 PLA/纳米粒子熔体强度提高的关键影响因素。例如,Yang 等^[31]采用‘grafting from’和‘grafting to’技术分别制得短链 PLA 接枝的纳米二氧化硅(SiO_2)(GF- SiO_2 ,图 4a)和长链 PLA 接枝的 SiO_2 (GT- SiO_2 ,图 4b),然后将 GF- SiO_2 和 GT- SiO_2 分别加入 PLA 进行改性,使其熔体粘度、储能模量和松弛时间得到显著提升。其中,GT- SiO_2 对 PLA 熔体强度的改善效果更为显著,这是由于 GT- SiO_2 接枝的长分子链与 PLA 基体具有更强的缠结作用。Okamoto 等^[32, 33]发现加入蒙脱土(MMT)使熔体粘度和储能模量显著提高,且 PLA/MMT 呈现出拉伸应变硬化现象。这是由于 PLA 与蒙脱形成插层结构,插入蒙脱土层间的 PLA 分子链与其它 PLA 分子链形成缠结作用。PLA/MMT 表现出优异的发泡性能,采用超临界二氧化碳技术制得泡孔尺寸为微米级(2.59mm)甚至纳米级泡孔结构。Wang 等^[34]发现“五臂星状”PLA 接枝多壁碳纳米管(F-MWNTs)可使 PLA 的熔体强度显著提高,并且,随着 F-MWNTs 含量逐渐增加,PLA/F-MWNTs 复合材料的熔体粘度和储能模量逐渐增加,这归因于 PLA 基体与 F-MWNTs 表面的“五臂星状”PLA 及 F-MWNTs 类固体网络相互作用逐渐增强。

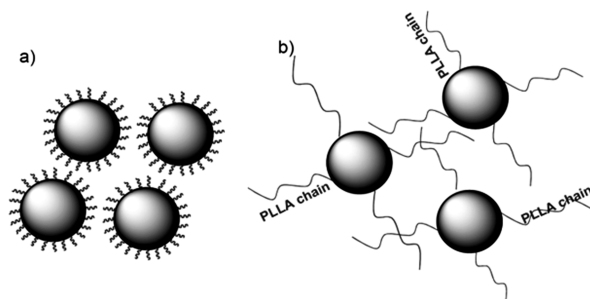


图 4 不同纳米粒子的拓扑结构示意图:(a)GF- SiO_2 和(b)GT- SiO_2 ^[31]

Figure 4 Schematic diagrams of topology structure for different nanoparticles: (a) GF- SiO_2 and (b) GT- SiO_2 ^[31]

可见,采用纳米复合技术可以有效改善 PLA 的熔体强度、流变性能、加工性能和发泡性能。与共聚技术、扩链技术和自由基反应技术相比,采用纳米粒子替代了具有一定毒性的催化剂、活性化合物、过氧化物和多功能助剂等小分子化合物,不仅可以改善 PLA 的熔体强度、流变性能和加工性能,还可以对 PLA 具有增强增韧、结晶成核和泡孔成核起作用^[35]。因此,纳米技术的引入,对于制备综合性能优异的 PLA 新材料具有重要意义。值得注意的是,纳米粒子的表面处理是其在 PLA 基体中的均匀分散和缠结点构筑的关键所在,而纳米粒子的表面活化技术尚未得到突破,未实现工业应用。

5 结语

高熔体强度 PLA 具有优异的流变性能,主要体现在较宽的加工窗口和稳定的加工状态,可满足吹膜、纺丝、热成型和发泡等加工工艺要求,有助于将 PLA 产品拓展至日用品、纺丝产品、包装产品、购物袋、农用地膜和发泡产品等领域。特别是发泡产品领域,PLA 具有广阔的应用空间。例如,采用挤出机连续制得 PLA 发泡片材,然后通过热成型可制得形状各异的产品,包括一次性餐具(杯、碗、盘、碟及盒等)、缓冲垫、隔热板和泡沫包装产品等,具有较大的应用前景。随着 PLA 新产品的逐渐推广,逐步替代上述领域中的聚丙烯和聚苯乙烯等石油基塑料产品,对于解决“白色污染”和缓解石油基塑料加剧的“石油资源短缺”具有重要意义。

参考文献:

- [1] Michalski A, Brzezinski M, Lapienis G, Biela T. Prog Polym Sci, 2019, 89: 159~212.
- [2] Nouri S, Dubois C, Lafleur PG. J Rheol, 2015, 59(4): 1045~1063.

- [3] Kricheldorf H R, Hachmann-Thiessen H, Schwarz G. *Biomacromolecules*, 2004, 5(2): 492~496.
- [4] Numata K, Srivastava R K, Finne-Wistrand A, Albertsson A C, Doi Y, Abe H. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3115~3125.
- [5] Shao J, Sun J, Bian X, Cui Y, Zhou Y, Li G, Chen X. *Macromolecules*, 2013, 46(17): 6963~6971.
- [6] Kulkarni A, Lele A, Sivaram S, Rajamohanan PR, Velankar S, Chatterji A. *Macromolecules*, 2015, 48(18): 6580~6588.
- [7] Bao J, Chang X, Xie Q, Yu C, Shan G, Bao Y, Pan P. *Macromolecules*, 2017, 50(21): 8619~8630.
- [8] Teng L, Nie W, Zhou Y, Song L, Chen P. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(27): 42213~42219.
- [9] Mallet B, Lamnawar K, Maazouz A. *Polym Eng Sci*, 2014, 54(4): 840~857.
- [10] Ludwiczak J, Kozlowski M. *J Polym Environ*, 2014, 23(1): 137~142.
- [11] Gu L, Xu Y, Fahnhorst G W, Macosko C W. *J Rheol*, 2017, 61(4): 785~796.
- [12] Meng Q, Heuzey M C, Carreau P J. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97(10): 2010~2020.
- [13] Di Y, Iannace S, Di Maio E, Nicolais L. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290(11): 1083~1090.
- [14] Wang L, Jing X, Cheng H, Hu X, Yang L, Huang Y. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(30): 10088~10099.
- [15] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J, Wood-Adams P M. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97(4): 554~565.
- [16] Liu J, Zhang S, Zhang L, Bai Y. *Polymer*, 2014, 55(10): 2472~2480.
- [17] Khajeheian M B, Rosling A. *J Polym Environ*, 2015, 23(1): 62~71.
- [18] Dean K M, Petinakis E, Meure S, Yu L, Chryss A. *J Polym Environ*, 2012, 20(3): 741~747.
- [19] Takamura M, Sugimoto M, Kawaguchi S, Takahashi T, Koyama K. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(3): 1468~1478.
- [20] You J, Lou L, Yu W, Zhou C. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(4): 1959~1970.
- [21] Zhao Z G, Yang Q, Coates P, Whiteside B, Kelly A, Huang Y J, Wu P P. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(33): 11312~11322.
- [22] Tiwary P, Park C B, Kontopoulou M. *Eur Polym J*, 2017, 91: 283~296.
- [23] Tiwary P, Kontopoulou M. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(2): 2197~2206.
- [24] Dawidziuk K, Simmons H, Kontopoulou M, Parent J S. *Polymer*, 2018, 158: 254~261.
- [25] Tiwary P, Kontopoulou M. *J Rheol*, 2018, 62(5): 1071~1082.
- [26] Nerkar M, Ramsay J A, Ramsay B A, Kontopoulou M. *Macromol Mater Eng*, 2014, 299(12): 1419~1424.
- [27] Yang S l, Wu Z H, Yang W, Yang M B. *Polym Test*, 2008, 27(8): 957~963.
- [28] Chen C Q, Ke D M, Zheng T T, He G J, Cao X W, Liao X. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(3): 597~605.
- [29] Xu H, Fang H, Bai J, Zhang Y, Wang Z. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(3): 1150~1159.
- [30] Shin B Y, Han D H, Narayan R. *J Polym Environ*, 2010, 18(4): 558~566.
- [31] Wu F, Zhang S, Chen Z, Zhang B, Yang W, Liu Z, Yang M. *Polymer*, 2016, 90: 264~275.
- [32] Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. *Polymer*, 2003, 44(3): 857~866.
- [33] Fujimoto Y, Ray S S, Okamoto M, Ogami A, Yamada K, Ueda K. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24(7): 457~461.
- [34] Xu Z, Niu Y, Yang L, Xie W, Li H, Gan Z, Wang Z. *Polymer*, 2010, 51(3): 730~737.
- [35] Raquez J M, Habibi Y, Murariu M, Dubois P. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(10): 1504~1542.

Recent Progress on Polylactide with High Melt Strength

ZHANG Wei¹, LI Peng¹, ZHU Hong¹, KONG Mi-qiu^{1,2*}, HUANG Ya-jiang¹, LI Guang-xian¹

(1. *College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering
Sichuan University, Chengdu 610065, China*; 2. *School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University
Chengdu 610065, China*)

Abstract: Polylactide (PLA) is completely renewable, biodegradable and good biocompatibility, which has a great potential in the application of tableware, packaging, spinning, biomedical devices and 3D printing. However, the melt strength of PLA is extremely low, leading to its bad processing properties in the extensional flow based processing methods, such as foaming, melt spinning, film blowing, thermal forming, and so on. Thus, the improvement of the melt strength of PLA is important for extensional flow based processing methods. This paper reviews recent progress on PLA with high melt strength, including copolymerization, chain extender, reactive extrusion, the addition of nanoparticles.

Key words: Polylactide; Melt strength; Molecular structure; Nanoparticles