

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



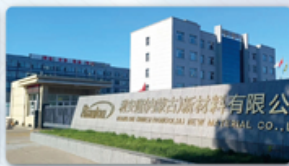
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



综论

生物质强韧化改性聚乳酸基 复合材料的研究进展

王欣悦^{1,2}, 丁伟^{1,2*}, 金玉顺^{1,2}, 刘若凡^{1,2}, 伍一波^{1,2}

(1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617; 2. 北京石油化工学院 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: 聚乳酸 (PLA) 是以乳酸为原料聚合得到的聚酯类聚合物, 具有无毒、无刺激、生物相容性好以及生物可降解等优点, 已应用于包装、医疗和农业等领域。然而, PLA 存在脆性高、耐热性差等缺点, 极大地限制了其更广泛的应用。对 PLA 进行强韧化改性是解决上述缺点的有效途径。该文从添加韧性材料共混改性聚乳酸的角度, 综述了近年来国内外利用生物质强韧化改性聚乳酸的研究进展。对典型强韧化改性体系涉及的界面增容等基本原理、熔融共混等技术方法、复合材料力学强度以及当前强韧化改性体系存在的问题进行了分析和总结。最后, 对生物质增强聚乳酸复合材料未来研究的重点方向和关键难题进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 纤维; 纤维素; 木质素; 淀粉; 界面改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 08-1625-13

Research progress on biomass toughened polylactic acid based composites

WANG Xinyue^{1,2}, DING Wei^{1,2*}, JIN Yushun^{1,2}, LIU Ruofan^{1,2}, WU Yibo^{1,2}

(1. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA), a polyester polymer obtained from lactic acid polymerization, has been used in the fields of packaging, medicine, and agriculture due to its non-toxicity, no irritation, biocompatibility and biodegradability. However, disadvantages such as high brittleness and poor heat resistance greatly limit its application in a wider range of fields, and toughening modification of PLA is an effective way to overcome these drawbacks. The research progress on toughening modification of PLA using biomass at home and abroad in recent years was introduced from the perspective of PLA modification via blending with ductile materials. The basic principle of interfacial compatibilization, melt blending, mechanical strength of composite materials and the existing problems of the typical toughening modification system were then analyzed and summarized. Finally, the key future research directions on biomass-reinforced PLA composites and the key issues that need to be addressed were discussed.

Key words: polylactic acid; fibers; cellulose; lignin; starch; interfacial modification

当前, 由不可再生化石资源的过度开采和利用造成的资源短缺和环境污染日益严重^[1], 尤以石油基聚合物造成的环境污染最为突出, 开发能够替代

石油基聚合物的绿色环保、且可生物降解的材料迫在眉睫。聚乳酸 (PLA) 又称为聚丙交酯, 是以乳酸为原料聚合而成的聚酯, 具有无毒、无刺激、生

收稿日期: 2024-06-13; 定用日期: 2024-07-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240472

基金项目: 北京市科技新星计划项目 (Z211100002121085)

作者简介: 王欣悦 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: wxy_1113@126.com. 联系人: 丁伟 (1987—), 男, 副教授, E-mail: dingwei1368@bjpt.edu.cn.

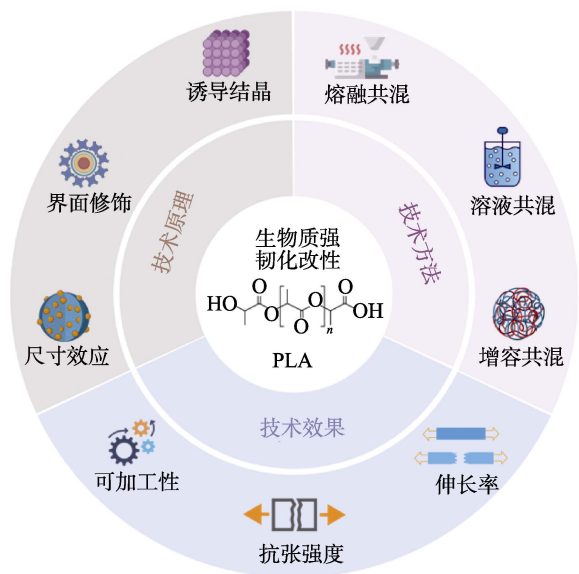


图 2 生物质强韧化改性聚乳酸的概况

Fig. 2 Overview of toughening modification of PLA using biomass

1 生物质原生纤维增强 PLA 基复合材料

生物质纤维通常被分为生物质原生纤维、生物质再生纤维以及生物质合成纤维三大类。其中, 生物质原生纤维主要有植物纤维和动物纤维。植物纤维是纤维素与木质素等其他成分结合生成的丝状或絮状物, 广泛存在于植物秆茎、根系、果实、果壳中。动物纤维则是从动物的皮、毛或昆虫的腺分泌物中提取得到的, 其主要化学成分为蛋白质, 所以也称蛋白质纤维。生物质原生纤维来源广泛、可再生、绿色环保, 且具有良好的生物可相容、可吸收、可降解等特性, 因而被认为是可用于 PLA 增强的理想材料之一^[14-15]。常见的生物质原生纤维及其来源见图 3^[16-17]。



图 3 常见的生物质原生纤维及其来源^[16-17]

Fig. 3 Common biomass native fibers and their sources^[16-17]

以下将对以麻纤维、竹纤维、木纤维为代表的植物纤维以及以皮胶原纤维和丝蛋白纤维为代表的动物纤维用于增强 PLA 制备高性能复合材料的研究进展进行分析和总结。

1.1 植物纤维/PLA 复合材料

1.1.1 麻纤维/PLA 复合材料

麻纤维种类繁多, 根据从植物本体提取部位的不同, 大体可分为叶纤维和韧皮纤维。各类麻纤维的化学成分相似但具体含量有所区别, 各化学成分的质量分数分别为: 纤维素 60%~78%、半纤维素 0.6%~22%、木质素 10%~22.4%和果胶 0.2%~10%^[18]。以下对典型的麻纤维增强 PLA 复合材料的方法、复合材料的性能等进行介绍。

剑麻纤维 (SF) 来源于剑麻的叶纤维, 是应用最广泛的天然纤维之一, 可以完全生物降解。与其他植物纤维相比, SF 长度较长, 具有较高的纤维强度, 是聚合物基复合材料的一种潜在增强材料^[19]。但 SF 分子结构中羟基多, 具有较强的极性和亲水性, 导致其与疏水性 PLA 间的相容性较差, 通常需要进行界面修饰来改善对 PLA 的增强效果^[20]。LYU 等^[21]将双功能单体二噁唑啉 (BO) 引入到 SF 增强 PLA 复合材料的熔融混合工艺中, 通过原位反应实现了 SF 与 PLA 的界面增容。兰碧等^[22]研究发现, 在 SF 质量分数为 30%的 PLA 基复合材料中添加质量分数为 1.0%的 BO 时, 制备的复合材料的力学性能最佳, 其拉伸强度和冲击强度分别可达 66.76 MPa 和 4.61 kJ/m², 比未添加 BO 的复合材料分别提高了 34.4%和 19.1%。吴文迪等^[23]采用 NaOH 溶液干法接枝马来酸酐、酰化接枝月桂酸修饰 SF 表面, 随后将表面修饰后的 SF 和 PLA 粉料以不同敷设方式平铺在平板硫化机上, 并在 190 °C下压制成型, 制得了 SF 增强 PLA 基复合材料, 探讨了上述方法对复合材料界面相容性及力学性能的影响。结果表明, 上述表面处理方法可以显著改善 SF/PLA 复合材料的界面相容性, 提高其拉伸强度和冲击强度。

苧麻纤维 (RF) 是从苧麻科苧麻韧皮中提取而得的, 类似亚麻的纤维素纤维, 具有传统纤维所无法比拟的诸多优点, 如较高的比强度和比模量等力学性能, 因此, 可作为良好的增强组分制备复合材料。展江湖等^[24]将 RF 剪切成长度为 4~6 mm 的短切纤维, 在 80 °C下干燥 6 h 后, 使用转矩流变仪密炼模块将其与 PLA 熔融共混, 通过注塑成型工艺制备了 RF/PLA 复合材料, 考察了 RF 与 PLA 质量比对复合材料性能的影响。结果表明, RF 与 PLA 的界面相容度较低, 但高含量的 RF 限制了 PLA 的分子链运动, 促进复合材料形成更加致密完整的晶核。因此, 高含量的 RF 提高了复合材料的黏弹响应和

复合黏度,对复合材料的拉伸和弯曲强度均有改善。李桂丽等^[25]采用 NaOH 溶液对 RF 表面进行处理,然后将处理后的 RF 与 PLA 在哈克微量旋转混料机中熔融共混,并使用平板硫化机制得复合材料。当 NaOH 处理 RF 的时间为 3 h 时,RF 可以降低 PLA 的冷结晶温度,提高其相对结晶度,增加横晶致密程度;当 NaOH 处理 RF 的时间为 6 h 时,RF 对 PLA 结晶则有阻碍作用,但在该条件下 RF 对 PLA 的增强和增韧效果最佳,此时相较于未经碱处理的 RF/PLA 复合材料,其拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 19.6% 和 23.9%。上述效果的主要原因在于,RF 表面改性使 RF/PLA 复合材料界面相容性改善,RF 与 PLA 基体的黏结性增强。由此可见,在对 RF 进行表面修饰时,需要综合考虑修饰方法对 RF 诱导 PLA 结晶以及调控 RF 与 PLA 间界面相容性的影响,从而获得最大的增强效应。

汉麻纤维,又称大麻纤维(CHF),是人类最早使用的纺织纤维原料之一,属于天然植物韧皮纤维。在众多麻纤维中,CHF 的综合性能最好,其拉伸强度可达 550~900 MPa,模量约为 80 GPa,可作为增强 PLA 的生物质填料^[26]。与其他麻纤维类似,CHF 也需要进行表面改性来增强与 PLA 基体间的界面相容性。杨莉等^[26]将 CHF 浸渍在不同浓度的硅烷偶联剂 KH550、KH580 和 AH151 乙醇溶液中进行表面改性,以此提升其与 PLA 的界面相容性,然后通过针刺成毡、平板硫化、热压成型等多步工艺,制得了 CHF/PLA 复合材料,考察了偶联剂种类及用量对复合材料力学性能的影响。结果表明,在上述 3 种硅烷偶联剂中,KH550 的增强效果最佳,AH151 的增强效果最差,而上述增强效果仅在某个特定的硅烷偶联剂临界浓度下表现优良,表明偶联剂的种类及用量均会对 CHF/PLA 复合材料的力学性能产生影响。除了上述因素,CHF 的长度以及添加量也会对增强 PLA 的效果产生影响。陈美玉等^[27]用马来酸酐对 CHF 进行表面处理,烘干后与 PLA 和其他助剂熔炼共混,经热拉片后,置于模具中并通过平板硫化机进行发泡,制得了 CHF/PLA 复合发泡材料。CHF/PLA 复合发泡材料的拉伸断裂强度与 CHF 的纤维长度和添加量均呈指数正相关。其中,CHF 长度所带来的积极影响更为显著,主要原因在于,CHF 的长度会影响复合材料的泡孔尺寸以及在泡孔中的插入形式,从而表现出尺寸效应影响 CHF 在复合材料中的承载作用。例如:当 CHF 的长度 < 2.0 mm 时,CHF/PLA 复合发泡材料的孔径为 600~900 μm ,在外力作用下,CHF 主要以剥落形式出现;当 CHF 的长度达到 4.0~5.0 mm 时,CHF/PLA 复合发泡材料的孔径为 500~600 μm ,CHF 足以跨过多个泡孔插

入 PLA 基体中,有效地发挥纤维的承载作用。

1.1.2 竹纤维/PLA 复合材料

竹纤维(BF)是从自然生长的竹子中提取出的纤维素纤维,具有来源广泛、可再生、可完全降解及力学强度优异的特点,将其作为填料可以对 PLA 起到增强和异相成核作用,达到改善 PLA 力学性能的目的^[28]。然而,BF 形态各异(具有纤维状、粉状、粒状及单根纤维、纤维束等形态),虽然具有相似的化学成分但其组成不同,而这些差异对 BF/PLA 复合材料的结构、性能具有的重要影响^[29];此外,BF 表面与 PLA 表面的界面相容性较差,也会影响 BF/PLA 复合材料的性能^[30]。如图 4 所示,基于界面修饰增容的策略可增强 BF/PLA 间的结合力,克服上述缺点,从而提升复合材料的性能^[31-35]。

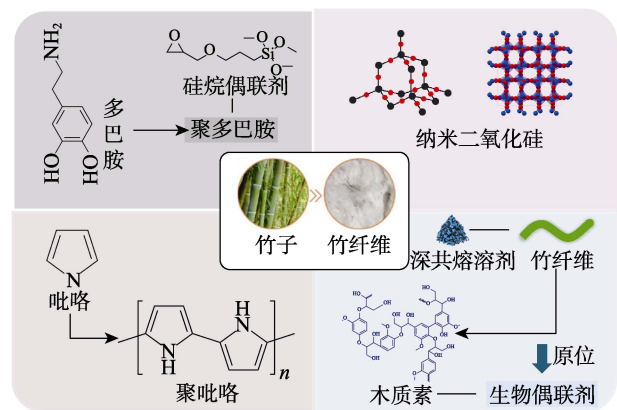


图 4 典型的竹纤维界面修饰策略

Fig. 4 Typical interfacial modification strategies of BF

ZHANG 等^[31]通过在细度为 40~60 目、长度 < 400 μm 的 BF 表面构建聚多巴胺(PDA)功能涂层,然后与硅烷偶联剂 KH560 反应,制得了 PDA-KH560 改性 BF。随后,将改性 BF 与 PLA 共混,在高温下通过旋转双螺杆挤压,制得了 PLA 复合材料。结果表明,以 PDA 为桥梁,KH560 能够成功地接枝到 BF 表面上,且 KH560 的端基能够接枝在 PDA-BF 表面上,而其他官能团则可结合在 PLA 上,从而在 BF 与 PLA 间形成了化学交联。与未经界面处理的 BF/PLA 复合材料相比,经 KH560 后的 BF/PLA 复合材料的力学强度和热稳定性显著提升。该策略为提高界面黏附强度提供了一种绿色简单的方法,为未来制造高性能 PLA 复合材料提供了参考。FEI 等^[32]的研究工作也证实,PDA-硅烷偶联剂联合修饰 BF 可以增强其与 PLA 复合界面相容性的策略的可靠性。为改善 BF/PLA 复合材料的性能,ZUO 等^[33]添加了纳米二氧化硅来构建相容界面。结果表明,随着纳米二氧化硅质量分数的增加,BF/PLA 复合材料的力学强度和耐水性显著提高。当纳米二氧化硅的质量分数

为 1.5% 时, 复合材料的力学强度和耐水性最佳, 原因在于, 适量的球形纳米二氧化硅可附着在 BF/PLA 复合材料表面, 并与周围的 PLA 分子紧密结合, 从而降低了 PLA 成核势垒, 缩短了成核周期。

为改善 BF 和 PLA 基体间的界面相容性, 同时赋予 BF/PLA 复合材料的功能特性, ZHANG 等^[34]基于不同的氧化条件, 在 BF 表面上构建了聚吡咯功能层, 然后与 PLA 共混, 并通过熔融挤出工艺制成了 BF/PLA 复合材料。考察了 4 种氧化剂(过氧化氢、氯化铜、氯化铁和过硫酸铵)对聚吡咯改性的 BF/PLA 复合材料性能的影响。结果表明, 当使用氯化铁作氧化剂时, 与未改性的 BF/PLA 复合材料相比, 改性复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高了 33.43% 和 37.58%, 主要是因为, 改性 BF 表面粗糙度的增加以及聚吡咯纳米粒子的引入提供了额外的机械连锁位点, 增强了改性 BF 与 PLA 之间的界面结合力; 同时, 聚吡咯纳米粒子的引入使复合材料抗静电性也显著提高。该研究为制造抗静电、力学强度优异的 BF/PLA 复合材料提供了一种新的可行方法。

除了外加增容剂改善 BF 与 PLA 的界面相容性外, 也可利用 BF 自身的分子结构, 通过化学修饰原位构建界面相容层。FANG 等^[35]基于深共晶溶剂对木质纤维素的溶解作用, 成功地在 BF 表面沉积构建了木质素层, 并以此作为生物偶联剂来改善 BF 与 PLA 的界面相容性。这种生物偶联剂采用 BF 原位制备, 不使用外源木质素、石油基偶联剂或有毒试剂, 具有节约资源和能源的优点。结果表明, 通过上述方法获得的 BF 可同时实现界面相容性强化和 PLA 基体增韧, 由此制得的 BF/PLA 复合材料相较于采用未修饰 BF 制得的 BF/PLA 复合材料, 其拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率分别提高了 72.29%、44.38% 和 40.80%。该策略应用自供给生物偶联剂, 为开发更可持续、更坚固、更环保的 PLA 复合材料提供了新途径。

1.1.3 木纤维/PLA 复合材料

木纤维(WF)是由木质化增厚的细胞壁和具有细裂缝状纹孔的纤维细胞所构成的机械组织, 是构成木质部的主要成分之一。WF 通常是由木片在高温高机械压力的作用下转化而来, 具有良好的比强度和模量, 但其密度低、生长周期短; 此外, WF 来源广泛、成本低廉, 是用于增强 PLA 的理想选择之一, 其不仅可以提高 PLA 的力学强度和耐水性, 还能够降低制造成本, 使 WF/PLA 复合材料在包装材料、汽车装饰件等领域显示出广阔的应用前景^[36]。WANG 等^[37]将 WF 与 PLA 共混, 以偶氮二甲酰胺为发泡剂, 通过热压发泡法制备了 WF/PLA 复合发

泡材料。当复合材料中 WF 的质量分数为 20% 时, WF/PLA 复合发泡材料的冲击强度和压缩强度分别为 3.16 kJ/m³ 和 4.12 MPa, 导热系数为 0.110~0.148 W/(m·K), 低于未发泡复合材料的 0.285 W/(m·K), 展现出了高比强度和优异的隔热性能, 从而可拓展 PLA 的应用场景。ZHANG 等^[38]以马来酸酐(MAH)为接枝单体、过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂, 在双螺杆挤出机中进行熔融接枝反应, 成功制备了马来酸酐接枝聚乳酸(MAH-g-PLA), 并以其为界面相容剂、PLA 为基体、木纤维为增强材料, 采用熔融共混注射成型, 制备了 PLA/WF/MAH-g-PLA 复合材料。结果表明, MAH-g-PLA 的添加可改善 WF 与 PLA 间的界面相容性, 促进 WF 在 PLA 基体中的分散, 从而提高复合材料的力学性能。当 PLA/WF/MAH-g-PLA 复合材料中 MAH-g-PLA 的质量分数为 30% 时, 其拉伸强度、弯曲强度和结晶度均达到最高。

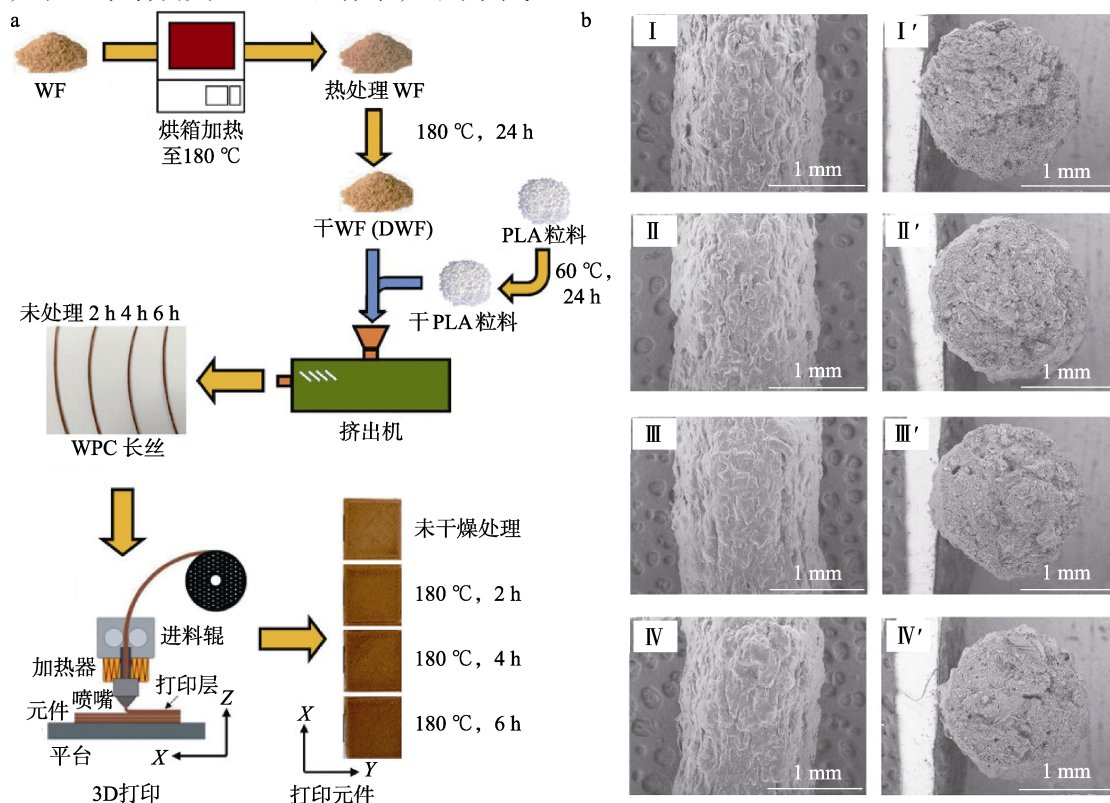
为进一步提高 WF/PLA 复合材料的性能, WAN 等^[39]提出了一种基于纤维素酶与 2,2'-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(PBO)协同改性 WF 的策略。研究显示, 纤维素酶与 PBO 对 WF 的协同改性可以使复合材料的结晶度适当降低, 复合材料中各组分的相容性增加, 界面结合得更加紧密, 赋予了 WF/PLA 复合材料优异的机械性能。与未改性的 WF 制得的 WF/PLA 复合材料相比, 在适宜条件下, WF/PLA 复合材料的拉伸强度提高了 28.85%, 达到 63.65 MPa, 弯曲强度达到 116.07 MPa, 提升了 21.45%。此时, WF/PLA 复合材料的拉伸强度甚至超过了纯 PLA, 其弯曲模量相较于 PLA 提升了 43.96%。上述结果表明, 纤维素酶与 PBO 协同改性 WF 增强 PLA 的效果显著, 该法为开发相容性高、力学性能好、环境适应性好的生物质/PLA 基复合材料提供了思路, 并有望拓宽 PLA 基复合材料的应用范围和经济价值。

近年来, 3D 打印技术得到了蓬勃发展, 已成为克服传统产品加工限制并提高制造效率的热门选择^[40]。目前, 已开展了基于 WF 增强 PLA 基复合材料进行 3D 打印部件的研究。CHIEN 等^[41]热处理 WF 和 PLA 的复合材料(WPC)制备了 WPC 长丝(WPCF), 通过熔丝制造打印 WPC 元件(WPCP)(图 5a), 探讨了 WF 的热处理时间对 WPCF 及其 3D 打印元件的物理性能、机械性能和冲击强度的影响。在该体系下, 由热处理后的 WF(HWF)与 PLA 复合制得的 WPCF 表面光滑, 截面孔隙性显著降低(图 5b), 说明热处理 WF 可以改善 WF 与 PLA 的界面相容性, 而且 HWF 促进 WPCF 中的 PLA 结晶, 可提升 WPCF 的拉伸模量, 且拉伸模量随热处理时间的延长而逐渐增加。但与此同时, WPCF 的断裂

伸长率会有一定程度的降低，其表面亮度也随着热处理时间的延长而显著降低，总色差增加。吸水率测试发现，以 HWF 制得的 WPCP 比以未经热处理的 WF (UHWF) 制得的 WPCP 具有更低的吸水率，且吸水率随 WF 热处理时间的延长而降低。与由 UHWF 制得的 WPCP 相比，由 HWF 制得的 WPCP 的拉伸强度提升了 13.7%~19.6%，而 WF 的热处理时间对 3D 打印 WPCP 的拉伸强度没有显著影响。

如前所述，植物生物质原生纤维的加入可以提高 PLA 基复合材料的力学性能、热稳定性等性能。但植物生物质原生纤维固有的极性使其与 PLA 的相容性差，难以均匀分散在 PLA 基体中，导致其与

PLA 的界面相容性、疏水性能差，需用碱、酶、马来酸酐、硅烷偶联剂等对其进行表面处理，才能提高纤维与 PLA 间的界面相容性，实现性能提升。通过改性方法的优化，上述典型植物生物质原生纤维对 PLA 的强韧化效果相近。但从资源的高值化利用角度分析，WF 来源于木材加工的废弃物，成本低廉，是增强 PLA 的理想选择。未来的研究工作可针对不同种类的 WF，探究适宜的界面修饰技术、与 PLA 复合的工艺技术，制造适用于不同应用场景的 WF/PLA 高性能复合材料，为绿色、低碳 PLA 复合材料的开发提供技术支撑。



I、I'—未经热处理的 WPCF；II、II'—热处理 2 h 的 WPCF；III、III'—热处理 4 h 的 WPCF；IV、IV'—热处理 6 h 的 WPCF；I~IV—表面 SEM 图；I'~IV'—断面 SEM 图

图 5 WPCF 的制造及 WPCP 的 3D 打印示意图 (a) 及 WPCF 的 SEM 图 (b)^[41]

Fig. 5 Schematic diagram of manufacturing of WPCF and 3D printing of WPCP (a) and SEM images of WPCF (b)^[41]

1.2 动物纤维/PLA 复合材料

1.2.1 皮胶原纤维/PLA 复合材料

胶原是由 3 条 α -多肽链彼此以超螺旋形式缠绕而成的蛋白质，广泛存在于哺乳动物的皮肤、肌腱、韧带及骨中^[42-44]，具有良好的生物相容性和可生物降解性。胶原纤维 (CF) 是由 I 型胶原分子通过层层自组装形成，呈现从纳米到微米级尺度的多层级结构特性^[45]，这赋予了胶原纤维内在 (微裂纹和纤维状滑动) 和外在 (裂纹偏转和裂纹桥接) 的增韧特性。因此，胶原纤维表现出良好的力学强度，是一种具有应用潜力的环保型聚合物增强材料^[46]。在

制革过程中，因片皮、削匀、磨革、修边等操作，常会产生大量的废皮渣，若不加以合理利用，则会造成严重的环境污染以及胶原纤维资源的大量浪费。王海军等^[47]采用有机溶剂 (丙酮和乙醇) 对制革灰皮边角料进行脱水和鼓风干燥后置于粉碎机中粉碎，得到了分散蓬松的皮胶原纤维 (HCF)。随后，将 PLA 的氯仿溶液在室温下滴入 HCF 中，压制成片状后于 200 °C 恒温热台中等温熔融 10 min，随即迅速转移至低温恒温热台中等温处理，制得了 HCF/PLA 复合材料。结果表明，HCF 与 PLA 间存在较强的分子间作用力，赋予两者间较强的界面相

容性;此外,HCF对PLA具有强烈的异相成核作用,不仅提高了PLA的结晶速率,还能够促进其生成晶体结构更为完整和热力学更稳定的 α 相晶体。采用乙烯与丙烯酸共聚物、聚乙烯接枝马来酸、硅烷偶联剂等为增容剂,通过反应增容双螺杆挤出工艺制备了HCF/PLA复合材料。该法能够进一步改善HCF与PLA间的界面相容性,提升了复合材料的拉伸强度和断裂伸长率,且当HCF添加量为PLA质量的15%时,复合材料的力学性能最佳^[48]。上述策略为制革废弃胶原的资源化利用以及可降解PLA复合材料的制备提供了新的途径。

1.2.2 丝蛋白纤维/PLA复合材料

丝蛋白纤维通常是指由家蚕和蜘蛛等产生的蛋白质聚合物。其中,蚕丝纤维(SSF)是由蚕通过丝腺合成,并由其头部的吐丝器挤出体外得到,是一种重要的天然蛋白纤维。SSF的肽链间存在较强的氢键和分子间作用力,赋予了SSF高拉伸强度;此外,SSF中非晶部分丝素的肽链排列松散,呈线团状,受到外力作用时,这种弯曲的肽链结构被拉直,并吸收能量,因此SSF的韧性较高^[49]。上述特性使得SSF具有用作PLA增强改性材料的潜力。鉴于SSF具有良好的机械性能、生物相容性及生物可降解性,SSF/PLA通常被用于生物医用材料领域。SSF除了以“纤维态”的形式直接应用,也可以“溶解再成型”的方式加以利用。刘晓南等^[50]采用脱胶蚕丝纤维(DSF)对PLA/纳米羟基磷灰石多孔支架进行增强,制备的PLA/纳米羟基磷灰石多孔支架具有较高的压缩强度、良好的孔结构、粗糙的孔表面,有利于细胞黏附和增殖,助力其在骨组织工程领域的应用。类似地,CHEUNG等^[51]研究了SSF/PLA复合材料作为植入体的性能,发现SSF的加入使PLA的刚度和延展性得到增强,并且在4个月的生物降解期内,相较于纯PLA具有更快的生物降解速率。SHAO等^[52]以柞蚕丝素(TSF)和PLA为原料,利用静电纺丝技术制备出用于骨组织工程的TSF/PLA共混多层纳米纤维复合材料。当TSF质量分数为10%时,制备的TSF/PLA复合材料的直径分布和力学性能良好,其拉伸强度达到180.36 MPa,杨氏模量高达417.65 MPa。

蜘蛛丝纤维(NSF)是由蜘蛛分泌物结成的丝,是目前已知的天然动物纤维中强度和弹性最高的一种蛋白纤维,是继蚕丝之后,又一个在化学、生物、材料等学科领域备受关注的动物丝纤维。除了优异的力学强度外,蜘蛛丝纤维还具有光泽好、耐高/低温、耐紫外线性、易于生物降解等优点,这些特性也使得NSF具有增强PLA的潜力。赵静娜等^[53]将NSF和PLA在常温下分别溶解于纯度为99%的六氟

异丙醇中,然后按照7:3的质量比将PLA溶液和NSF溶液进行溶液共混制得纺丝液,采用静电纺丝法制得NSF/PLA复合纱线。研究发现,NSF可使PLA复合纱线的强度提高13%,纱线纤维的直径从1.1 μm 缩小至550 nm;当后拉伸加工过程中的拉伸倍数为1.5倍时,复合纱线的断裂强度和初始模量分别提高了66%和92%,但断裂伸长率有所降低。目前,关于NSF/PLA复合材料的最新研究相对较少,基于NSF和PLA优异的生物相容性以及可生物降解性,此类复合材料在生物医用材料领域具有广阔的应用前景,值得深入研究。

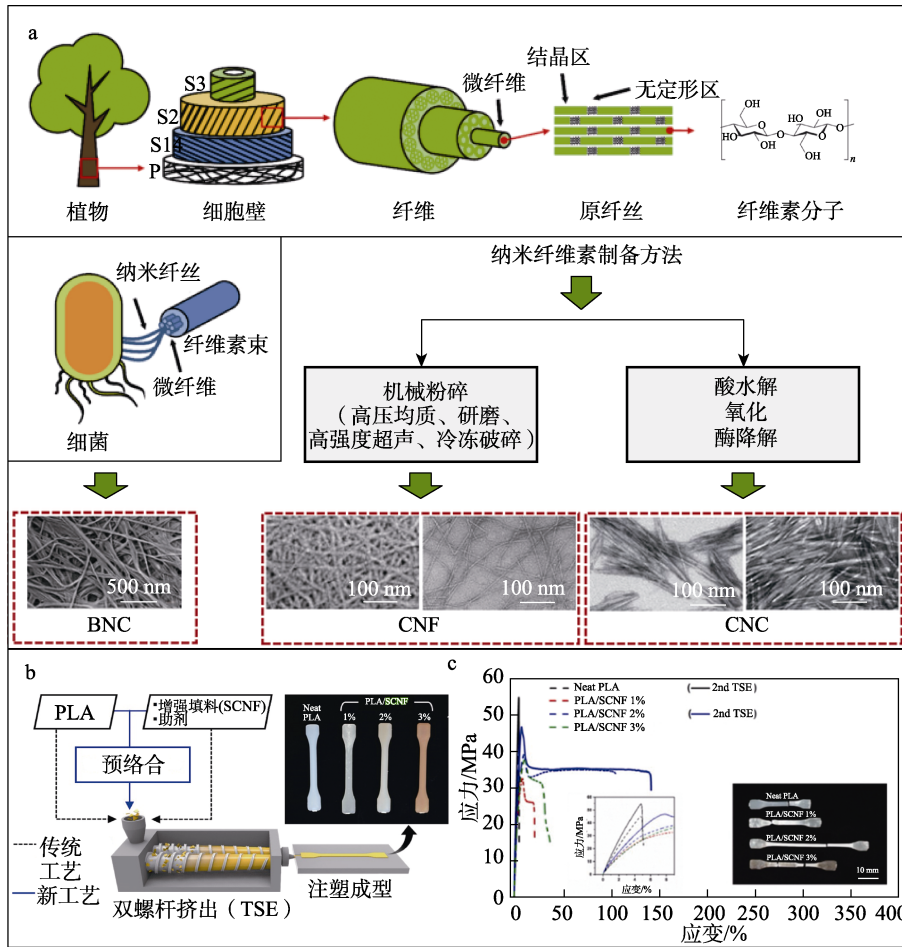
类似于植物生物质原生纤维,动物纤维经改性后也可对PLA进行强化改性。相较于SSF和NSF,HCF的力学强度更低,其对PLA的增强效果不及SSF和NSF。但是,HCF可以从制革废弃物中提取得到,具有来源广泛、成本低廉的优点,且同样具备优异的生物相容性和可生物降解性,因此,是一种更具工业化价值的PLA增强动物纤维填料。综上所述,植物和动物生物质原生纤维在适宜条件下对PLA均可表现出优良的增韧效果。在未来的研究工作中,从成本和增强效果的角度出发,可考虑利用废弃的生物质原生纤维对PLA进行强韧化改性。特别要加强对WF和HCF的功能化改性研究以改善其与PLA的界面相容性,推动WF和HCF在PLA强韧化改性制备高性能绿色PLA复合材料工业化生产中的应用。

2 生物质化学组分增强PLA基复合材料

生物质化学组分主要是指构成生物质的化学成分,如纤维素、木质素、半纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质等。通过特定的技术方法将上述化学组分从生物质原料中提取出来,直接或经结构修饰后添加至PLA基体中,在一定条件下可实现对PLA的强韧化改性,制备出性能优良的复合材料。以下对其中最具有代表性的纳米纤维素、木质素、淀粉增强PLA基复合材料进行分析和总结。

2.1 纳米纤维素/PLA复合材料

纳米纤维素(NC)是从天然纤维素中提取得到的一种直径在100 nm以下的纤维素^[54]。根据尺寸大小和微观结构特点,NC分为纤维素纳米晶(CNC)、细菌纳米纤维素以及纤维素纳米纤维(CNF)^[55](图6a)。NC在保持纤维素的低密度、高强度、高弹性模量、高结晶度、高亲水性等基本特点之外,还具有纳米材料的高长宽比、高比表面积等结构特点^[56],已广泛用于功能复合材料的制备。



图中 1%、2%、3%为 SCNF 的质量分数

图 6 NC 的提取 (a) 及其在 PLA 增强中的应用工艺 (b) 和效果 (c) [62,64-65]

Fig. 6 Extraction of NC (a) and its application process (b) and performance (c) in the reinforcement of PLA [62,64-65]

李桂丽等^[60]以 CNF 和 PLA 为原料, 通过熔融共混-注射成型的方法制备的 CNF/PLA 能够均匀分散在 PLA 中, 作为 PLA 的异相成核剂提高其结晶效率; 当 CNF 质量分数为 3% 时, 制备的 CNF/PLA 复合材料的断裂伸长率较纯 PLA 提高了 41.2%, 展示出对 PLA 的韧化改性作用, 但 CNF/PLA 复合材料的储能模量和损耗模量均低于纯 PLA, 未能实现增强。刘星等^[61]在研究中也观察到类似的现象。造成 NC 对 PLA 具有增韧作用但无增强作用的主要原因可能是, NC 表面含大量的羟基, 与 PLA 共混时易出现团聚, 致使两者间的界面相容性和结合力不足^[62]。因此, 为实现 NC 对 PLA 的强韧化改性, 需对 NC 进行表面修饰。史军华等^[63]利用丁酸酐对 NC 进行表面修饰, 制得了丁酸酯化纳米纤维素 (BNC), 进一步通过溶液共混浇铸法制备了 BNC/PLA 复合材料。经丁酸酯化改性后, NC 在非极性溶剂中的分散性大幅提升, 增强了与 PLA 的界面相容性。相较于纯 PLA 膜, 当 BNC 质量分数为 5% 时, 制备的复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 30.1% 和 31.3%; 而相同添加量下, NC/PLA 复合材料的拉

伸强度和断裂伸长率仅分别提高了 7.5% 和 12.5%。宋庭方等^[64]将含量 (以 PLA 质量计) 为 1% 的长链酰胺化 NC 与 PLA 进行溶液共混, 浇铸后制得改性 NC/PLA 复合膜。长链脂肪酸的引入使改性 NC 与 PLA 间的相容性和界面黏结力得到改善, 复合膜的机械性能明显提高, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到 40.2 MPa 和 6.39%。KIM 等^[57]采用琥珀酸酐对 CNF 进行表面修饰后作为 PLA 的增强剂 (SCNF), 通过双螺杆挤出和注塑成型的方法制备了极低 SCNF 质量分数 (2%) 的全生物基 PLA/SCNF 复合材料 (图 6b)。经过二次双螺杆挤出加工, 该复合材料的拉伸强度和断裂伸长率可分别达到 35 MPa 和 137% (图 6c), 实现了 PLA 的增韧。尽管 NC 对 PLA 展现出优异的增强效果, 但 NC 的制备成本高, 其分子结构中存在的强极性基团导致其在 PLA 基体中分散性不佳^[65], 需进行结构修饰, 这进一步增加了 NC 的应用成本, 加大了 NC/PLA 基复合材料工业化生产的难度。

2.2 木质素/PLA 复合材料

木质素 (LG) 是一种储量丰富、绿色无毒、来

源稳定的天然多酚类生物聚合物, 含有酚羟基、醇羟基、甲氧基等活性基团^[66]。上述独特的结构赋予木质素良好的刚性、热稳定性、生物降解性等^[67]。LG 作为生物质对 PLA 进行改性, 可与 PLA 结合制备全绿色 PLA 基复合材料, 实现 PLA 基材料成本的降低和性能的增强^[68]。黄俊雅等^[69]采用不同链长的脂肪族酰氯(辛酰氯、十二酰氯和十八酰氯)对 LG 进行改性, 制得了木质素酯(LEs), 与 PLA 复合后通过溶剂浇铸法制备了 LEs/PLA 复合膜, 探讨了物理老化对 LEs/PLA 复合膜力学性能的影响。结果表明, 在相同的老化条件下, 添加质量分数为 10% 的十八烷基酯改性木质素(LE18)的 PLA 复合膜经 84 d 物理老化后断裂伸长率仍有 30.7%, 是纯 PLA 断裂伸长率的 6.27 倍, 拉伸强度高达 42.1 MPa, 说明改性后的 LG 对 PLA 具有良好的强韧化效果。威士界等^[70]以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为增容剂, 利用其分子结构上的活性环氧基与 LG 分子结构上的羟基以及 PLA 分子的端基反应, 以提高 LG 与 PLA 的界面相容性。通过注塑成型的方法制备了高性能的 LG/PLA 复合材料。结果发现, GMA 可以有效地提高 LG 在 PLA 基体中的分散性, 改善两相的界面相容性, 从而提升了复合材料的力学强度。未改性 LG 的加入会降低 PLA 的拉伸、弯曲以及冲

击强度, 而经 GMA 改性后, 在相同的 LG 质量分数(10%)下, LG/PLA 复合材料的拉伸强度提高了 73%, 达到 60 MPa, 为纯 PLA 的 115%, 断裂伸长率高于纯 PLA; 继续增加 LG 的质量分数, 即使经过 GMA 改性, LG/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率也会降低。欧阳琛等^[71]将工业碱 LG 用乙酰酐乙酰化改性后与 PLA 共混, 并通过静电纺丝制备了纳米纤维薄膜材料。当共混物中乙酰化 LG 质量分数为 2% 时, 制备的 LG/PLA 复合纤维薄膜具有最好的力学性能, 拉伸强度为 3.42 MPa, 断裂伸长率为 58%, 比纯 PLA 静电纺丝薄膜分别提高了 10% 和 49%, 实现了 PLA 复合材料的强韧化改性。

如图 7 所示, REN 等^[72]提出了十二烷基改性碱木质素有效增韧 PLA 的绿色方法。首先, 对碱木质素进行选择性烷基化改性并接枝 PLA, 得到了烷基化 LG-g-PLA 改性剂, 随后将其与 PLA 进行溶液共混, 制备了改性 LG/PLA 复合膜。在优化条件下, 该复合膜的拉伸强度和断裂伸长率可分别达 40.16 MPa 和 207.3%, 高于纯 PLA 的 28.65 MPa (拉伸强度) 和 5.53% (断裂伸长率), 成功实现了对 PLA 的有效强韧化改性。由于烷基化 LG-g-PLA 改性剂上的 PLA 长链可与本体 PLA 形成牢固的缠结, 从而提升了十二烷基化 LG 在本体 PLA 中的分散性与界面黏合力。

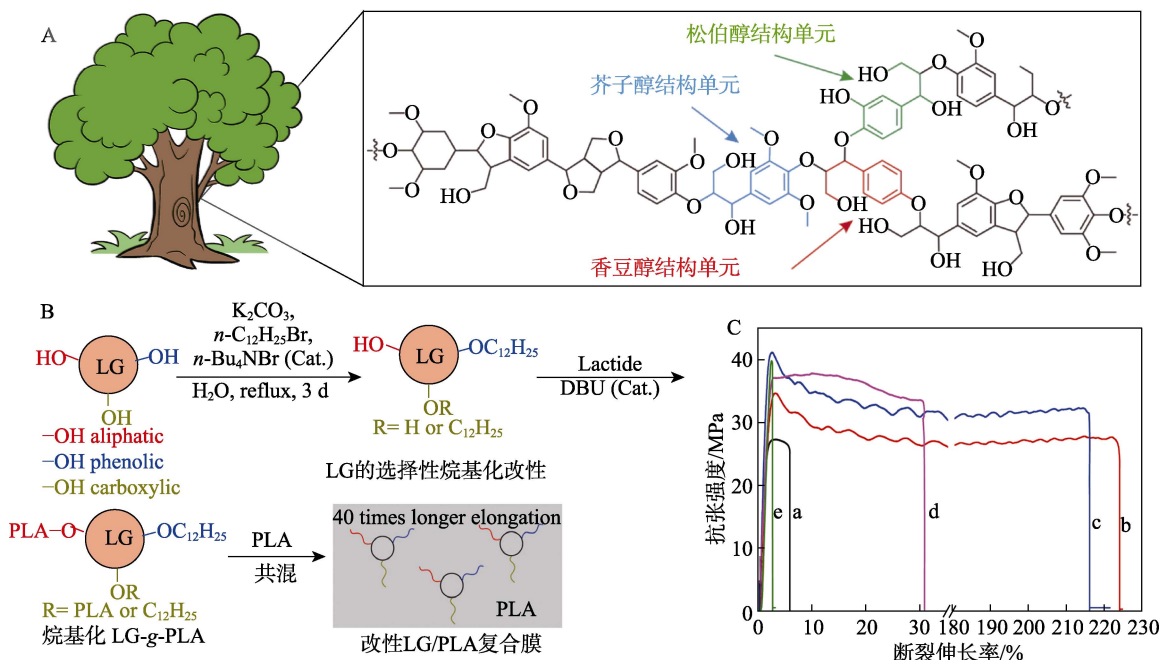


图 7C 中, a-e 分别代表改性木质素质量分数为 0、0.7%、1.8%、3.3% 和 4.5% 的 LG/PLA 复合膜样品

图 7 LG 的结构 (a) 及其在 PLA 增强中的应用示例 (b)^[72]

Fig. 7 Structure of LG (a) and its application example in the reinforcement of PLA (b)^[72]

如前所述, LG 储量丰富、绿色无毒, 可从造纸黑液中提取而得。然而, LG 受其分子结构中大量苯环的影响, 通常呈现浅乳酪色至深棕色。这无疑会

对 LG/PLA 复合材料的颜色产生影响, 限制其在某些特定领域的影响。但 LG 的多酚类结构又为其带来抗氧化、屏蔽紫外线等诸多功能。因此, 合理利

用 LG 的分子结构特性, 结合适宜的界面修饰技术, 制备功能化的 LG/PLA 复合材料, 是未来的重点研究方向。

2.3 淀粉/PLA 复合材料

淀粉 (ST) 是由葡萄糖分子聚合而成的天然可降解聚合物, 含有大量的羟基, 分子间氢键作用大, 所以其熔融温度高于分解温度, 难以像塑料一样进行熔融加工^[73]。为了提升 ST 的加工性能, 通常使用甘油或水等增塑剂对其进行增塑处理, 制备成热塑性淀粉 (TPS)^[74]。TPS 具有热塑性, 价格低廉、降解速率快, 将其用作 PLA 的填料时, 可以降低 PLA 材料的成本并提高其降解速率。然而, TPS 亲水性强, 与 PLA 的相容性差, 经马来酸酐 (MAH)、环氧大豆油 (ESO)、GMA 等改性后, 能在一定程度上改善 TPS/PLA 复合体系的相容性, 提升复合材料的力学强度和断裂伸长率^[75]。左迎峰等^[76]以 MAH 酯化淀粉和 PLA 为原料, 通过熔融共混挤出的方法制备了酯化 ST/PLA 复合材料。研究发现, 随着 ST 酯化程度的提高, 复合材料的结晶度逐渐降低, 酯化 ST 与 PLA 间的相容性逐渐提高。在优化条件下, 酯化 ST/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率可分别达到 45 MPa 和 14%, 高于原淀粉/PLA 复合材料以及原淀粉/MAH/PLA 复合材料。李梁等^[77]以木薯淀粉和甲酰胺为原料制备了 TPS, 将其与 PLA 熔融共混挤出, 制备了 TPS/PLA 生物降解复合材料, 以 ESO 为增塑剂, 探讨了 ESO 对复合材料性能的影响。研究发现, ESO 的引入能够促进 TPS 塑化, 使 TPS 与 PLA 间的相容性提高。相较于未添加 ESO 的 TPS/PLA 复合材料, 当 ESO 添加量为 ST 和 PLA 总质量的 6% 时, 复合材料的拉伸强度从 23.9 MPa 提高到 24.3 MPa, 断裂伸长率从 32% 提高到 73%, 实现了强韧化改性。邱丽清等^[78]将 GMA 接枝的 PLA 和甘油塑化的 TS 进行共混, 通过挤出、造粒和注射成型的工艺制备了 TPS/PLA-g-GMA 复合材料。当接枝 PLA 的 GMA 用量 (以 PLA 和 GMA 的总质量计, 下同, 接枝率为 1.51%) 为 6%, TPS 用量为 10% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 42.6 MPa 和 8.9%。

除上述改性策略外, WANG 等^[79]通过酯化淀粉糊化形成硬核, 然后与丙烯酸乙酯进行无皂乳液共聚形成聚丙烯酸乙酯 (PEA) 作为外壳, 合成了具有核-壳结构的淀粉纳米粒子 (CSS NPs), 并将其用于 PLA 的增韧改性。当 CSS NPs 质量分数为 20% 时, CCS NPs/PLA 复合材料的断裂伸长率达到 412%, 是纯 PLA 的 61 倍, 同时其拉伸强度与纯 PLA 相近, 为 52.8 MPa。DONG 等^[80]使用 GMA 功能化的 CCS NPs 对 PLA 进行改性, 可进一步提升 CCS NPs/PLA 复合材料的断裂伸长率至 449%, 同时保持

较高的拉伸强度 (40.4 MPa)。BHER 等^[81]使用石墨烯纳米片对 TPS/PLA 复合材料进行增韧改性。首先, 将热塑性木薯淀粉 (TPCS) 与 PLA 反应混合, 然后在双螺杆挤出机中添加商用石墨烯 (GRH) 纳米片进行功能化, 最后采用流延膜挤出工艺制得复合薄膜。通过在反应共混挤出过程中引入马来酸酐和过氧化物自由基, 提升了 PLA 和 TPCS 之间的相容性。与纯 PLA 膜 (断裂伸长率 8.9%) 和 PLA-g-TPCS 复合膜 (断裂伸长率 23.9%) 相比, PLA-g-TPCS-GRH 复合膜的韧性 (断裂伸长率 103.4%) 分别提高了 1161.8% 和 432.6%。PLA-g-TPCS 反应共混物中的 GRH 刚性纳米片主要聚集于界面处, 当界面处受外力产生裂纹时, GRH 刚性纳米片可穿插于多个裂片之中, 表现出桥接效应。该裂纹桥接机制被认为是 PLA-g-TPCS-GRH 复合膜断裂伸长率 (即韧性) 提高的主要原因。

如前所述, ST 具有来源广泛、价格低廉、可完全生物降解等优点, 使其成为与 PLA 共混制备复合材料的优异选择。目前, ST/PLA 复合材料的制备技术仍面临诸多挑战, 主要体现在 ST 的塑化改性方面。例如: 采用间接法合成塑化 ST 时, 过程繁杂; 而采用直接催化法时, 淀粉的接枝率较低^[82]; 此外, 在 ST 的塑化改性过程中通常会使用高成本的引发剂或危险和腐蚀性的化学品, 会造成一定的环境污染和可持续发展问题。因此, 可考虑基于生物催化技术和绿色溶剂, 开发环保可持续的 ST 塑化改性技术, 是 ST 能够在工业化规模上用于 PLA 增强制备高性能 ST/PLA 复合材料的关键, 为未来进一步拓展 ST/PLA 复合材料的应用领域提供技术支撑。

综上所述, 以麻纤维、纳米纤维素等为代表的典型生物质原生纤维以及化学组分均可用于增强 PLA 以制备高性能复合材料。在增强时, 常采用马来酸酐、乙酸酐、丁酸酐、琥珀酸酐、月桂酸、多巴胺、吡咯、酰氯/酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸乙酯等对生物质原料进行接枝改性, 以及噻唑啉、KH550、KH580、AH151、纤维素酶等改性剂进行界面修饰, 从而实现生物质原料与 PLA 的界面增容, 提升增强效果。就增强效果而言, 生物质原生纤维在提升 PLA 的拉伸强度方面更具优势, 而在韧性的提升方面, 生物质化学组分则表现更佳。在众多生物质原生纤维中, WF 以及 HCF 因具有来源广泛、廉价易得的优点, 是相较于其他生物质原生纤维更具工业规模应用价值的两类材料, 值得更进一步的研究。类似地, 在多种生物质化学组分中, LG 因价格低廉、强韧化改性工艺简便、效果好且具有一定的功能特性, 是颇具工业化应用潜力的 PLA 增强材料, 在未来的工作中可以加大对 LG 结构修

饰的研究力度, 推进其在功能化 PLA 复合材料中的规模化应用。

3 结束语与展望

当前, 中国能源、资源和生态环境问题日益突出, 生态友好可降解材料的市场需求愈发强烈。PLA 作为新型生物降解材料, 可由再生生物质资源制得, 已被用于包装、医疗和农业等领域。然而, PLA 固有的高脆性、低耐热性以及较低的经济性, 限制了其在更多领域的应用。大量研究证实, 生物质原生纤维以及化学组分的加入可提升 PLA 的力学性能和耐热性能, 从而开发出综合性能优良的生物基复合材料, 成为拓展和深化 PLA 市场应用的优化选择。PLA 基生物可降解复合材料还具有传统石油基塑料等高分子材料不具备的绿色、环境友好、原料可再生以及可生物降解的特性。因此, 生物质改性 PLA 复合材料有望成为引领科技创新和经济发展的又一个产业, 对推动中国绿色低碳发展, 赋能美好生活具有重要意义。

目前, PLA 的生产主要以玉米等粮食作为生产原料, 存在与人争粮的问题, 其可持续性和广泛的市场应用因此受到诸多限制; 此外, 受生物质固有结构特性的影响, 生物质与 PLA 间的界面相容性不佳, 通常需要进行界面修饰来改善增强效果, 从而制备综合性能优异的生物质改性 PLA 复合材料。总结而言, 生物质增强 PLA 复合材料未来的发展方向可从以下 3 个方面考虑: (1) 使用合成生物学技术, 以秸秆等非粮生物质为原料, 大力开发新一代 PLA “负碳” 生产技术, 并关注生产过程中的“提质”、“增效”和“降本”问题; (2) 生物质与 PLA 的界面相容性对复合材料性能有着至关重要的影响, 需深入研究绿色、高效、低廉和功能化的界面增容技术, 显著改善生物质与 PLA 界面相容性和黏结力, 提升复合材料的力学性能和功能特性; (3) 生物质来源广泛、种类繁多, 需考察不同类型、比例和形态的生物质用于功能性 PLA 复合材料制备时对复合材料关键性能的影响规律, 建立生物质改性 PLA 复合材料的构效关系数据库, 为 PLA 的高效改性提供数字化指导; 在此基础上, 扩大生物质原料的选取范围, 并进行针对性改性, 使复合材料更加多元化, 以满足不同场景下的使用要求。通过上述 3 个方面的协同研究, 可解决原料成本和工艺技术方面存在的难题, 研制出性能更优、价格更低的生物质改性 PLA 复合材料, 为其市场化应用提供强有力的技术支撑, 从而助力中国“双碳”战略目标的实现。

参考文献:

- [1] GAO M (高咪), DING W (丁伟), JIANG Z C (蒋智成), *et al.* Preparation of oligosaccharides from lignocellulose and their application in leather tanning[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2023, 33(4): 28-35.
- [2] DE FRANÇA J O C, DA SILVA VALADARES D, PAIVA M F, *et al.* Polymers based on PLA from synthesis using D,L-lactic acid (or racemic lactide) and some biomedical applications: A short review[J]. *Polymers*, 2022, 14(12): 2317.
- [3] ZHAN W Z (詹伟招), LUO W H (罗文翰), LIU T Y (刘庭源), *et al.* Progress on properties of natural cellulose reinforced polylactide composites[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2023, 44(17): 113-121.
- [4] DA W (宣伟), LI F H (李凤红), LI P Z (李鹏珍), *et al.* Research progress on plasticization and toughening of polylactic acid composite[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2022, 50(2): 155-159, 163.
- [5] CHEN J X, LIU Z S, QIU S, *et al.* A new strategy for the preparation of polylactic acid composites with flame retardancy, UV resistance, degradation, and recycling performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 145000.
- [6] RIZAL S, OLAIYA F G, SAHARUDIN N I, *et al.* Isolation of textile waste cellulose nanofibrillated fibre reinforced in polylactic acid-chitin biodegradable composite for green packaging application[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 325.
- [7] BACKES E H, PIRES L D N, BEATRICE C A G, *et al.* Fabrication of biocompatible composites of poly(lactic acid)/hydroxyapatite envisioning medical applications[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(3): 636-644.
- [8] DURPEKOVA S, BERGEROVA E D, HANUSOVA D, *et al.* Eco-friendly whey/polysaccharide-based hydrogel with poly(lactic acid) for improvement of agricultural soil quality and plant growth[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 212: 85-96.
- [9] THIYAGU T T, SAI PRASANNA KUMAR J V, GURUSAMY P V, *et al.* Effect of cashew shell biomass synthesized cardanol oil green compatibilizer on flexibility, barrier, thermal, and wettability of PLA/PBAT biocomposite films[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(13): 11841-11851.
- [10] KLINKAJORN J, TANRATTANAKUL V. The effect of epoxide content on compatibility of poly(lactic acid)/epoxidized natural rubber blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(34): 48996.
- [11] ZHOU X, DENG J R, FANG C Q, *et al.* Additive manufacturing of CNTs/PLA composites and the correlation between microstructure and functional properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 60: 27-34.
- [12] GUIVIER M, ALMEIDA G, DOMENEK S, *et al.* Resilient high oxygen barrier multilayer films of nanocellulose and polylactide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 312: 120761.
- [13] CHEN Z H, LAI H H, ZHOU H, *et al.* Self-assembly fabrication of lignin-derived carbon with dual heteroatoms doping for high-performance supercapacitor[J]. *Collagen and Leather*, 2023, 5(1): 15.
- [14] CHEN J (陈娟), MIAO Q Q (苗青青), WANG J R (王建荣), *et al.* Research progress of natural plant fiber wood-plastic composites[J]. *Journal of University of Jinan (Science and Technology) (济南大学学报: 自然科学版)*, 2020, 34(1): 47-51.
- [15] HU J P (胡建鹏), YAO L H (姚利宏), XING D (邢东), *et al.* Research progress on the aging and degradation properties of natural plant fiber reinforced polylactic acid composites[J]. *China Forest Products Industry (林产工业)*, 2022, 59(6): 29-34.
- [16] SANIVADA U K, MARMOL G, BRITO F P, *et al.* PLA composites reinforced with flax and jute fibers-A review of recent trends, processing parameters and mechanical properties[J]. *Polymers*, 2020,

- 12(10): 2373.
- [17] VINOD A, SANJAY M R, SUCHART S, *et al.* Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120978.
- [18] HU J P (胡建鹏), XING D (邢东), ZHANG Y (张燕). Research progress and prospect in bast fiber reinforced polylactide acid biodegradable composite[J]. *Plastics (塑料)*, 2020, 49(5): 108-111.
- [19] PAPPU A, SAXENA M, THAKUR V K, *et al.* Facile extraction, processing and characterization of biorenewable sisal fibers for multifunctional applications[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2016, 53: 424.
- [20] LIANG Z F, WU H W, LIU R P, *et al.* Preparation of long sisal fiber-reinforced polylactic acid biocomposites with highly improved mechanical performance[J]. *Polymers*, 2021, 13(7): 1124.
- [21] LYU Z L, WU H W, PEI Y M, *et al.* Improvement of interfacial adhesion and mechanical properties of sisal fiber-reinforced poly(lactic acid) composites with added bisoxazoline[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(5): 1841-1852.
- [22] LAN B (兰碧), WANG Y Y (王烨烨), ZUO C L (左成莉), *et al.* Research on the preparation and properties of bisoxazoline modified sisal fibers reinforced polylactide biocomposites[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2017, 45(10): 37-42, 59.
- [23] WU W D (吴文迪), LI M Z (李明哲), ZHANG D W (张鼎武), *et al.* Preparation and properties of sisal fiber/poly(lactic acid) composites[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2016, 44(10): 18-21.
- [24] ZHAN J H (展江湖), WANG Y X (王迎宵), YANG Z H (杨志浩), *et al.* Effect of fiber content on the properties of ramie fiber reinforced poly(lactic acid) composites[J]. *Chinese Journal of Engineering (工程科学学报)*, 2021, 43(7): 952-959.
- [25] LI G L (李桂丽), YU Q R (余秋然), HAO M L (郝明亮), *et al.* Effect of surface treatment of ramie fiber on crystallization behavior and tensile properties of poly(lactic acid)[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2022, 36(11): 51-58.
- [26] YANG L (杨莉), CHEN Y (陈耀), ZHANG B (张波), *et al.* Effect of coupling agent on mechanical properties of hemp/polylactide composites[J]. *Journal of Wuhan Textile University (武汉纺织大学学报)*, 2019, 32(6): 15-20.
- [27] CHEN M Y (陈美玉), LAI K (来侃), SUN R J (孙润军), *et al.* Mechanical properties of hemp/polylactic acid composite foamed material[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2016, 37(1): 28-34.
- [28] NING Y (甯阳). Compatibilization modification of polylactic acid/bamboo fiber composites and the study of its compatibilization mechanism[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology (江苏科技大学), 2021.
- [29] GONG X H (龚新怀), HUANG Y K (黄焱焱), GE L W (葛良望), *et al.* Effects of bamboo fiber species on properties of polylactic acid based bamboo plastic composites[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2024, 52(1): 32-37.
- [30] LI W H (李文豪), WU Y Q (吴义强), LI P (李萍), *et al.* Construction of compatible interfaces for BF/PLA biodegradable composites: A review[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2018, 32(17): 3076-3082.
- [31] ZHANG K Q, CHEN Z H, BOUKHIR M, *et al.* Bioinspired polydopamine deposition and silane grafting modification of bamboo fiber for improved interface compatibility of poly(lactic acid) composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 201: 121-132.
- [32] FEI B Q, WANG D W, ALMASOUD N, *et al.* Bamboo fiber strengthened poly(lactic acid) composites with enhanced interfacial compatibility through a multi-layered coating of synergistic treatment strategy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 249: 126018.
- [33] ZUO Y F, CHEN K, LI P, *et al.* Effect of nano-SiO₂ on the compatibility interface and properties of polylactic acid-grafted-bamboo fiber/polylactic acid composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 177-186.
- [34] ZHANG K Q, CHEN Z H, SMITH L M, *et al.* Polypyrrole-modified bamboo fiber/polylactic acid with enhanced mechanical, the antistatic properties and thermal stability[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 162: 113227.
- [35] FANG X Y, LI Y C, ZHAO J Q, *et al.* Improved interfacial performance of bamboo fibers/polylactic acid composites enabled by a self-supplied bio-coupling agent strategy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 134719.
- [36] MAZZANTI V, MOLLICA F, EL KISSI N. Rheological and mechanical characterization of polypropylene-based wood plastic composites[J]. *Polymer Composites*, 2015, 37: 3460-3473.
- [37] WANG B W, QI Z Y, CHEN X J, *et al.* Preparation and mechanism of lightweight wood fiber/poly(lactic acid) composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 217: 792-802.
- [38] ZHANG L, LYU S S, SUN C, *et al.* Effect of MAH-g-PLA on the properties of wood fiber/polylactic acid composites[J]. *Polymers*, 2017, 9(11): 591.
- [39] WAN H, SUN C, XU C, *et al.* Synergistic reinforcement of polylactic acid/wood fiber composites by cellulase and reactive extrusion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 434: 140207.
- [40] SHAHRUBUDIN N, LEE T C, RAMLAN R J P M. An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications [J]. *Procedia Manufacturing*, 2019, 35: 1286-1296.
- [41] CHIEN Y C, YANG T C. Properties of heat-treated wood fiber-polylactic acid composite filaments and 3D-printed parts using fused filament fabrication[J]. *Polymers*, 2024, 16(2): 302.
- [42] BAI Z X (白忠薛), WANG X C (王学川), LI T (李彤), *et al.* Chemical modification and application advances of collagen[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2023, 33(5): 40-47.
- [43] FENG R X (冯荣欣), DAN N H (但年华), CHEN Y N (陈一宁), *et al.* Collagen-based biomaterials with applications in medical cosmetology: A review[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(14): 244-252.
- [44] SONG J Z (宋金枝), LI H (李昊), DU M X (杜民兴), *et al.* Review of development of porous carbon materials prepared with collagen fibers[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2019, 29(5): 40-45.
- [45] ZHANG Q X (张琦弦), SUN Q Y (孙青永), SHI B (石碧). Preparation of carboxyl grafted collagen fiber and its separation performances for flavonoid glycosides[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2023, 33(6): 8-16.
- [46] YAO N Q (姚乃群), LU X (卢鑫), WANG H B (王瀚彬), *et al.* Preparation and properties of multi-scale leather collagen fiber/styrene-butadiene rubber composites[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2024, 53(3): 27-32.
- [47] WANG H J (王海军), GAO Z J (高治进), WANG X C (王学川). Interfacial structure of poly(L-lactic acid)/limed hide collagen fiber composites[J]. *China Leather (中国皮革)*, 2018, 47(2): 9-14.
- [48] ZHANG Y X (张颖鑫), YU S H (余绍火), SHAO S X (邵双喜). Advances on the composites based on collagen fiber and polymers [J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2013, 23(3): 36-39.
- [49] LI W (李伟). Study on preparation, characterization and application of silk fibroin fiber reinforced poly(ϵ -caprolactone) composite[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2009.
- [50] LIU X N (刘晓南), ZHANG D H (张道海), LI G (李刚), *et al.* Preparation and properties of PLA/nHA/DSF porous scaffolds[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2019, 47(12):

- 14-20.
- [51] CHEUNG H Y, LAU K T, POW Y F, *et al.* Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2010, 41(3): 223-228.
- [52] SHAO W L, HE J X, HAN Q M, *et al.* A biomimetic multilayer nanofiber fabric fabricated by electrospinning and textile technology from polylactic acid and Tussah silk fibroin as a scaffold for bone tissue engineering[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 67: 599-610.
- [53] ZHAO J N (赵静娜), LIU Y (刘洋), PAN Z J (潘志娟). Morphology and mechanical properties of electrospun spideroin/PLLA fiber bundles[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2010, 26(5): 69-72.
- [54] WANG L Y (王凌媛), HUI L F (惠岚峰). Research progress of hydrophobic modification of nanocellulose[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2021, 41(3): 125-133.
- [55] REN H W (任海伟), XU Z H (徐志航), XING X Y (邢雪晔), *et al.* Research progress in the preparation, structural properties and application of nanocellulose[J]. *Food Science (食品科学)*, 2023, 44(17): 215-224.
- [56] TRACHE D, TARCHOUN A F, DERRADJI M, *et al.* Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 392.
- [57] KIM J K, OH S H, SONG M O, *et al.* Wholly bio-based, ultra-tough, transparent PLA composites reinforced with nanocellulose and nanochitin[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 281: 111563.
- [58] QI Y G, GUO Y Z, LIZA A A, *et al.* Nanocellulose: A review on preparation routes and applications in functional materials[J]. *Cellulose*, 2023, 30(7): 4115-4147.
- [59] XU T, DU H S, LIU H Y, *et al.* Advanced nanocellulose-based composites for flexible functional energy storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(48): 2101368.
- [60] LI G L (李桂丽), XIE D (谢丹), XIA X L (夏学莲), *et al.* Study on crystallization, rheological behavior and tensile properties of poly(lactic acid)/cellulose nanofiber composites[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2023, 37(4): 17-22.
- [61] LIU X (刘星), WANG W J (王文俊), SHAO Z Q (邵自强), *et al.* Preparation and characterization of nanocellulose/polylactide fully green nanocomposites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2018, 39(2): 373-381.
- [62] AHMAD N D, WILDAN M W. Preparation and properties of cellulose nanocrystals-reinforced poly(lactic acid) composite filaments for 3D printing applications[J]. *Results in Engineering*, 2023, 17: 100842.
- [63] SHI J H (史军华), YAO J (姚进), LI Z H (李知函), *et al.* Preparation and performance of modified cellulose nanocrystal/poly(lactic acid) composite materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(1): 45-50, 79.
- [64] SONG T F (宋庭方), MAI Y X (麦泳贤), TIAN X Z (田秀枝), *et al.* Poly(lactic acid) composite strengthened with long-chain amidated nanocellulose[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2020, 40(1): 31-36.
- [65] SANDIP F A, MAHESHWARI Y, SHEKHAR S, *et al.* Exploring nanocellulose's role in revolutionizing the pharmaceutical and biomedical fields[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 272: 132837.
- [66] WU Y (武颖), LI H X (李好祥), GAO J (高洁), *et al.* Structure-antioxidant activity relationship and application progress of lignin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(5): 929-940, 988.
- [67] SUN R C. Lignin source and structural characterization[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(17): 4385-4393.
- [68] SHI K, LIU G S, SUN H, *et al.* Polylactic acid/lignin composites: A review[J]. *Polymers*, 2023, 15(13): 2807.
- [69] HUANG J Y (黄俊雅), FAN X Y (樊鑫炎), WANG Y G (王永贵). Study on physical aging properties of lignin-based polylactic acid composite films[J]. *China Pulp and Paper (中国造纸)*, 2023, 42(7): 31-40.
- [70] QI S J (戚士界), YOU X Y (游翔宇), WANG R C (王瑞晨), *et al.* Preparation and properties of poly(lactic acid)/lignin blends with high lignin content[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2024, 38(2): 45-51.
- [71] OUYANG C (欧阳琛), SHEN R J (沈人杰), CHEN X R (陈心茹), *et al.* Electrospinning characteristics and properties of polylactic acid blended lignin composites[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology (纤维素科学与技术)*, 2022, 30(3): 1-10.
- [72] REN W, PAN X Y, WANG G, *et al.* Dodecylated lignin-g-PLA for effective toughening of PLA[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(18): 5008-5014.
- [73] WEI Z C (魏泽昌), CAI C Y (蔡晨阳), WANG X (王兴), *et al.* Research progress on toughening polylactic acid by renewable and biodegradable polymers[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2019, 47(5): 34-42.
- [74] LI Y R (李亚儒), CHEN K (陈康). Research status and prospect of thermoplastic starch[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2018, 46(16): 33-35.
- [75] HUANG W J (黄文杰), YANG L T (杨丽庭), LI Y T (李彦涛), *et al.* Study on plasticization modification of starch and properties of PBAT/PLA composite filled with starch[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2021, 49(z1): 78-86.
- [76] ZUO Y F (左迎峰), WU Y Q (吴义强), GU J Y (顾继友), *et al.* Effect of MAH modifying method on the interfacial compatibility of starch/polylactic acid[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2017, 31(16): 41-45.
- [77] LI L (李梁), LI G (李刚), ZHAO Q H (赵清华). Effect of epoxidized soybean oil on properties of TPS/PLA composites[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2021, 49(5): 40-43.
- [78] QIU L Q (邱丽清), LIU H Z (刘杭忠), TONG Y J (童跃进), *et al.* The preparation and property measurements of the grafted poly(lactic acid) and plastified starch blends[J]. *Chinese Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2017, 9: 61-70.
- [79] WANG Y, HU Q E, LI T, *et al.* Core-shell starch nanoparticles and their toughening of polylactide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13048-13054.
- [80] DONG X Y, WU Z G, WANG Y, *et al.* Toughening polylactide using epoxy-functionalized core-shell starch nanoparticles[J]. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106926.
- [81] BHER A, UYSAL U I, AURAS R, *et al.* Toughening of poly(lactic acid) and thermoplastic cassava starch reactive blends using graphene nanoplatelets[J]. *Polymers*, 2018, 10(1): 95.
- [82] CHENG W Q (程伟琴), FENG M (冯明), QI X (戚祥), *et al.* Research progress on grafting modification and application of starch/polylactic acid[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2024, 41(3): 23-27.