

PLA、PGA 及其共聚物在包装领域应用研究进展

徐杰林^{a,c}, 李振广^{a,c}, 陈仕艳^{a,c}, 王朝生^{a,c}, 乌婧^{b,c,d}, 王华平^{a,c,d}
(东华大学 a.材料科学与工程学院 b.纺织产业关键技术协同创新中心 纺织科技创新中心
c.纤维改性材料国家重点实验室 d.国家先进功能纤维创新中心, 上海 201620)

摘要: **目的** 综述聚乳酸 (PLA)、聚乙交酯 (PGA)、聚乙丙交酯 (PLGA) 及其改性材料在包装领域的研究进展, 对改性材料及制备工艺进行展望, 为 PLA、PGA 以及 PLGA 的改性及制备提供参考。**方法** 简介 PLA、PGA 以及 PLGA 的制备方法、基本性能, 并总结近几年改性材料的种类及其制备工艺。**结果** 对 PLA、PGA 以及 PLGA 进行改性, 再通过溶液铸膜、吹塑制膜等工艺制备薄膜, 制备的薄膜具有优异的抗紫外性能、阻隔性能以及抗菌性能。**结论** PLA、PGA 以及 PLGA 具有优异的生物降解性能, 通过改性后制备的薄膜性能更加均衡, 在包装领域具有极大的应用前景, 对聚合物的改性方法还需进行深入研究, 制备出性能更加优异的改性材料。

关键词: 聚乳酸; 聚乙交酯; 聚乙丙交酯; 改性; 包装

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)05-0008-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.002

Research Progress of PLA, PGA and Their Copolymers in Packaging Applications

XU Jie-lin^{a,c}, LI Zhen-guang^{a,c}, CHEN Shi-yan^{a,c}, WANG Chao-sheng^{a,c},
WU Jing^{b,c,d}, WANG Hua-ping^{a,c,d}

(a. College of Materials Science and Engineering b. Co-Innovation Center for Textile Industry, Innovation Center for Textile Science and Technology c. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials d. National Innovation Center for Fiber with Advanced Function, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the research progress of PLA, PGA and PLGA in packaging, to provide an outlook on the modified materials and preparation process, and to provide a reference for modification and preparation of PLA, PGA and PLGA. The preparation methods and basic properties of PLA, PGA and PLGA were introduced. The types of modified materials and their preparation processes in recent years were summarized. PLA, PGA and PLGA were modified, then the composite films were prepared with excellent UV resistance, barrier properties and antibacterial properties by solution casting and blown film making processes. PLA, PGA and PLGA have excellent biodegradable properties, and the films prepared by modification have more balanced properties, which have great prospects for application in packaging. In-depth research on polymer modification materials and methods is still needed to prepare composites with better performance.

KEY WORDS: polylactic acid; polyglycolide; poly (lactic-co-glycolic acid); modified; packaging

收稿日期: 2022-10-15

基金项目: 上海市科委原创探索项目 (21ZR1480000); 盛虹·应急保障与公共安全用纤维材料及制品科研攻关项目 (2021-fx010211); 微塑料中央高校交叉重点项目 (2232021A-02)

作者简介: 徐杰林 (1996—), 男, 博士生, 主要研究方向为生物可降解高分子材料。

通信作者: 乌婧 (1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物基、生物可降解纤维及材料。

从服装、餐饮、汽车到医学、电子领域, 高分子材料在现代生活中扮演着重要的角色^[1]。尤其在包装行业中, 塑料的大量使用, 给人们的生活带来了很大的便利^[2]。包装材料大多是聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等石油基不可降解高分子材料, 当其使用周期结束后, 被遗弃在自然环境会引发“白色污染”等一系列环境问题, 其产生的微塑料更是对人和其他生物造成严重影响^[3-5]。针对这些问题, 开发生物可降解材料是解决该问题的策略之一^[6]。

聚乳酸 (PLA) 是目前全球所有生物基塑料中产量最高的, 预计到 2025 年, PLA 的年产量将达到 56 万 t^[7]。PLA 的机械强度高, 透明度好, 易加工, 且被美国食品和药物管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 批准用于食品包装, 因此 PLA 是一种极具吸引力的绿色包装材料, 然而, PLA 韧性差, 很难单独作为包装材料使用^[8-9]。聚乙交酯 (PGA) 与 PLA 具有相似的化学结构, 但没有甲基侧基, 因此表现出与聚乳酸不同的特性^[10]。PGA 降解速度快、力学性能以及生物相容性好、阻隔性能优异, 在医疗、包装和可再生工业中具有重要的应用价值, 但其韧性相对较差, 单独作为包装材料使用受到限制^[11-12]。聚乙丙交酯 (PLGA) 是乳酸与乙醇酸的共聚物, 通过控制乳酸和乙醇酸的比例, 可以灵活地控制其力学性能和降解性能, 使其在绿色环保的塑料工业中发挥重要作用, 特别是针对需要在室温或自然环境下快速降解的一次性包装产品, 其作用更为显著, 但其抗菌性能还需进一步提升^[6, 13]。

文中首先对 PLA、PGA、PLGA 的制备方法进行回顾, 其次, 简介了 PLA、PGA、PLGA 的基本性能并与传统工程塑料的性能进行比较, 最后分析近年来 PLA、PGA、PLGA 的改性方法及其在包装材料领域的应用。以期对 PLA、PGA、PLGA 的改性材料制备以及其在包装材料领域的应用提供参考。

1 PLA、PGA 及其共聚物的制备

1.1 PLA 的制备

乳酸是合成聚乳酸的原料, 可从甘蔗、玉米、小麦、木薯等富含淀粉和糖的作物中提取^[14]。目前制备聚乳酸的途径主要有乳酸直接缩聚法以及丙交酯开环聚合法, 如图 1 所示。直接缩聚法工艺简单, 以乳酸为聚合单体, 在催化剂的作用下, 乳酸单体上的羟基与羧基发生脱水缩合反应, 生成 PLA 聚合物, 但随着反应进行, 聚合体系的黏度随着 PLA 摩尔质量的增加而增长, 使得副产物水难以去除, 无法合成高摩尔质量 PLA。Moon 等^[15]通过直接缩聚法, 熔融制备摩尔质量为 2×10^4 g/mol 的聚合物, 随后在 105°C 左右热处理结晶, 然后在 140°C 或 150°C 下加热 $10 \sim 30$ h 进一步固相缩聚, 可以在较短的反应时间内以高

收率获得摩尔质量超过 5×10^5 g/mol 的聚乳酸。开环聚合制备 PLA 以丙交酯为单体, 丙交酯可由聚乳酸低聚物解聚得到, 通过开环聚合制备 PLA 可控性好、副反应少、产物摩尔质量和强度高, 但只有纯度高的丙交酯才能合成摩尔质量高、性能优异的 PLA^[16]。姚逸等^[17]以丙交酯为单体, 通过开环聚合法, 在 180°C 反应 3 h, 得到数均摩尔质量大于 1×10^5 g/mol 的聚乳酸。

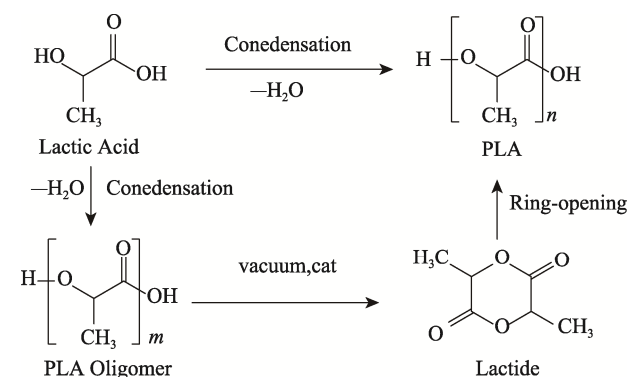


图 1 PLA 的制备方法
Fig.1 Preparation method of PLA

1.2 PGA 的制备

乙醇酸是制备 PGA 的单体, 它是最小的 α -羟基酸, 乙醇酸可从石油或可再生资源 (例如甘蔗、甜菜、菠萝) 中获得^[6]。PGA 可通过以下 2 种聚合方法制备, 即乙醇酸的缩聚和乙交酯的开环聚合, 如图 2 所示^[18]。乙醇酸直接缩聚法操作简单, 但由于 PGA 在其熔化温度以上的热稳定性较差, 因此在缩聚过程中很容易降解, 只能得到较低摩尔质量的聚合物, 无法满足加工及使用需求^[19-20]。崔爱军等^[21]以乙醇酸为单体, 通过直接缩聚法在 190°C 下反应得到摩尔质量为 2×10^4 g/mol 左右的低聚物, 随后在 190°C 下继续固相反应, 最终得到摩尔质量为 7.4×10^4 g/mol 的 PGA。相比之下开环聚合可对聚合反应进行更精确的控制, 是合成高摩尔质量 PGA 的主要

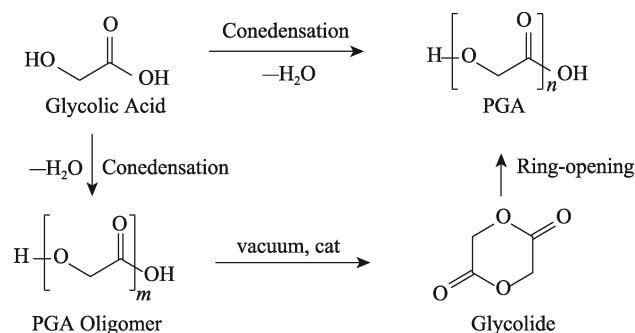


图 2 PGA 的制备方法
Fig.2 Preparation method of PGA

方法,因此,在PGA的工业生产中通常采用乙交酯开环聚合法,但开环聚合法对乙交酯纯度要求较高^[22]。乙交酯开环聚合常用的催化剂有辛酸亚锡、次水杨酸铋、氯化亚锡、乙酸铋、二苯基溴化铋等^[18, 23-26]。Lu等^[26]以二苯基溴化铋为催化剂,通过乙交酯开环聚合法制备了摩尔质量高达 2.4×10^5 g/mol的PGA,但与PLA相比,PGA的单体乙醇酸比乳酸昂贵,因此PGA在扩大生产方面尚未取得很好的发展。

1.3 PLGA的制备

PLGA是聚乳酸与聚乙醇酸的共聚物,其合成路线如图3所示。PLGA可以通过乳酸与乙醇酸缩聚得到,但同样存在摩尔质量较低的问题,高摩尔质量的PLGA通常是在锡类催化剂的作用下,以高纯度丙交酯、乙交酯为单体,通过开环聚合制备^[10]。由于聚乳酸链段上的甲基具有疏水作用,因此当聚合物链段中引入了聚乳酸链段时,使得PLGA比PGA更具疏水性,从而导致PLGA相对于PGA需要更长的降解周期^[6]。

2 PLA、PGA及其共聚物的基本性能

PLA是一种硬质热塑性塑料,具有良好的生物相容性和降解性能,采用乳酸的L型和D型旋光异构体,可以制备左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)和外消旋聚乳酸(PDLLA)^[27]。这些立体异构体的结晶度和降解速率不同,其中,PLLA和

PDLA是可结晶的,降解缓慢,而PDLLA是无定型的,降解较快。聚乳酸的基本性能如表1所示^[6,12],其基本性能与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)较为接近,但与聚丙烯(PP)差异较大。聚乳酸具有极好的透明度、光泽的外观以及高刚性,可以应用于纤维、一次性杯子和包装材料等领域。

相对于PLA材料,PGA的拉伸强度更高,在90~110 MPa,由于其结构具有高度的规整性,导致PGA可以快速结晶,其结晶温度约为150~180 °C,最高结晶度可达52%,高结晶度也导致其韧性较差。同时PGA结构的高度规整性使得其对气体、水分具有较高的阻隔性,在包装领域具有良好的应用前景。PGA的降解速率过快,导致其货架期较短,且PGA在大多数常见的有机溶剂中都不溶解,仅在当摩尔质量低于 4.5×10^4 g/mol时溶解于六氟异丙醇,使得其表征困难^[12]。

PLA和PGA的共聚已经被人们广泛研究,PLGA是乳酸(LA)和乙醇酸(GA)的线性共聚物,可以通过调节LA和GA的比例能够制备不同性能的PLGA^[28-31]。PLGA的玻璃化转变温度介于PLA和PGA之间。PLGA的降解速率与乳酸、乙醇酸的比例有关,这是由于乳酸的甲基会使得材料更加疏水,因此,在共聚中,随着LA的含量增加,聚合物的亲水性会越来越差,使得共聚物的水解/生物降解速率下降,同时,随着共聚物组分发生变化,共聚物的结晶度也会相应变化,研究表明,当LA与GA的物质的量之比为50:50时降解速率达到最快^[10, 32]。

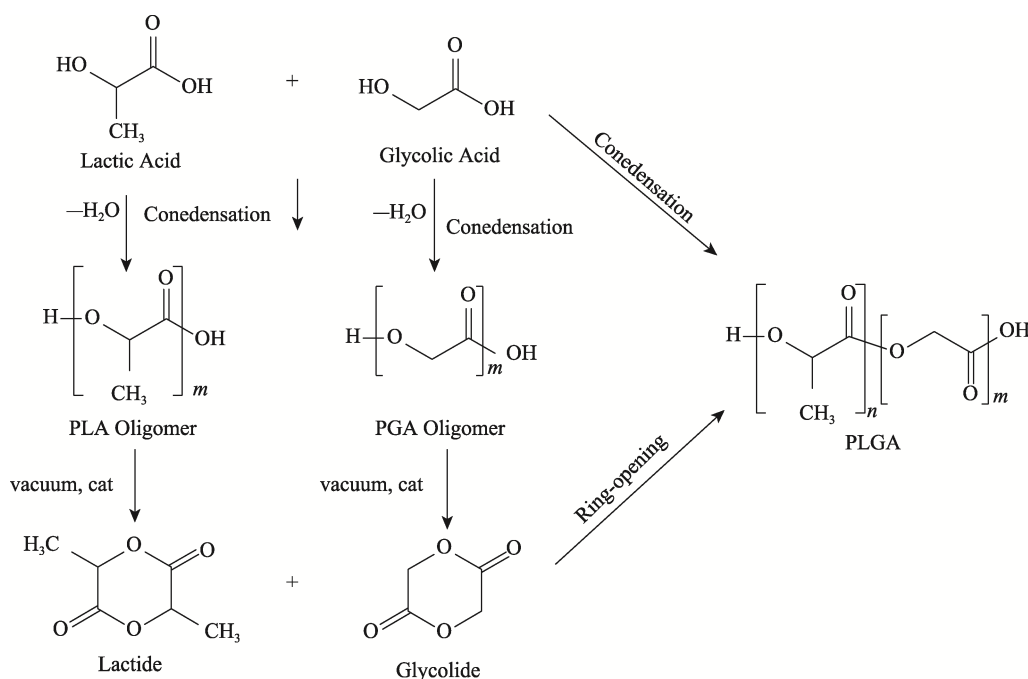


图3 PLGA的制备方法
Fig.3 Preparation method of PLGA

表 1 PLA、PGA 及其共聚物基本性能
Tab.1 Basic characteristics of PLA, PGA and their copolymer

材料	玻璃化转变温度/°C	熔点/°C	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	降解时间/月
PDLA	57 ~ 58	140 ~ 180	53	5	18 ~ 30
PLLA	60 ~ 65	175	60 ~ 70	2 ~ 6	>24
PDLLA	55	—	40	1 ~ 2	3 ~ 4
PGA	35 ~ 40	225 ~ 230	90 ~ 110	1 ~ 2	4 ~ 6
PLGA(82 : 18)	50	135 ~ 145	65	2 ~ 6	12 ~ 18
PDLGA(50 : 50)	45	—	45	1 ~ 4	1 ~ 2
PET	69	255	47	2 ~ 83	—
PP	-20	175	31	80 ~ 350	—

3 PLA、PGA 及其共聚物在包装领域的应用

PLA、PGA 及其共聚物具有良好的降解性能, 具有在包装领域应用的潜力, 但 PLA、PGA 质地硬脆, 其共聚物抗菌性能较差, 通过与其他材料共混是一种简单且经济的方法。目前, 常用的共混材料有增塑剂、抗菌剂、纳米填料以及天然材料等, 如表 2 所示。

表 2 共混材料及共混物性能特点
Tab.2 Blended materials and performance characteristics of blend

共混材料	共混物性能特点
增塑剂	增加基体材料柔韧性, 但增塑剂在基体材料中易发生迁移, 从基体材料中脱离 ^[33]
抗菌剂	增加基体材料的抗菌性能, 但含量过高具有一定毒性 ^[34]
纳米填料	提高基体材料的阻隔性能, 但在基体材料中易团聚, 很难实现均匀分散 ^[35]
天然材料	提高基体材料的阻隔性能, 但与基体之间的界面附着力差 ^[36]

改性后的材料可通过静电纺丝、溶液铸膜、热压成膜以及吹塑制膜等工艺制备薄膜, 不同制膜工艺的特点如表 3 所示。

3.1 PLA 的改性及在包装领域的应用

PLA 材料具有较好的力学强度和透明性, 在生产过程中具有低能耗、低温室气体排放等显著优势, 使其在包装材料领域具有广阔的应用前景, 但 PLA 质地硬脆、抗紫外性能及阻隔性能差, 极大地限制了其在包装领域的应用^[39]。

研究人员通过复合改性有效提高了 PLA 材料的力学性能、阻隔性能以及抗菌性能, 使其能够用于包

表 3 薄膜制备工艺及其特点
Tab.3 Film preparation process and characteristics

薄膜制备工艺	特点
静电纺丝	成本低, 薄膜具有高比表面积、高孔隙率和优异的可调性 ^[9]
溶液铸膜	低成本, 设备简单, 但铸膜过程周期较长 ^[37]
热压成膜	成型过程中形成高度取向和交联的聚合物链, 薄膜性能优异 ^[37]
吹塑制膜	大量快速制备薄膜, 加工过程中对加工温度控制较为严格 ^[38]

装领域, 如表 4 所示。Rigotti 等^[40]将不同比例聚(五亚甲基 2,5-呋喃酸酯)与 PLA 共混, 随后通过溶液铸膜得到透明度极好的薄膜, 当聚(五亚甲基 2,5-呋喃酸酯)质量分数为 30%时, 共混物的断裂伸长率提高至 200%, 同时, 氧气和二氧化碳气体透过率下降至纯 PLA 的四分之一; Swaroop 等^[37]在 PLA 中添加氧化镁颗粒, 采用吹塑工艺制备薄膜, 实验结果表明, 在添加 2%的氧化镁时, 所制备的薄膜相较于纯 PLA 薄膜的拉伸强度和塑性分别提高了近 22%和 146%, 添加 1%的氧化镁时, 氧气和水蒸气阻隔性能相较于纯 PLA 薄膜分别提高了近 65%和 57%, 且共混物对大肠杆菌有极好的抑制性, 整体表现出优异的力学性能、阻隔性能以及抗菌性能; Zeng 等^[9]将聚己内酯、百里香酚和 MIL-68(AL)与 PLA 共混, 并通过静电纺丝制备薄膜, 体外抑菌实验表明, 百里香酚和 MIL-68(AL)的加入, 有效抑制了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长, 极大地提高了共混物的抗菌性能。

改性后的 PLA 材料具有优异的综合性能, 在包装领域有着广阔的应用前景, 但目前大多数复合材料的制备仍处于实验室阶段, 其后续扩大生产需要研究人员的进一步探索。

表4 PLA改性材料及制备工艺
Tab.4 PLA modified materials and preparation process

改性材料	改性方法	制备工艺	性能特点	参考文献
己内酯/百里香酚/MIL-68	增塑剂共混/添加抗菌剂	静电纺丝	提高薄膜的水蒸气阻隔性能和抗紫外性能,提升抗菌性能	[9]
精油/ β -环糊精/己内酯	增塑剂共混/添加抗菌剂	静电纺丝	良好的水蒸气阻隔性以及抗菌性	[41]
壳聚糖/聚乙二醇	增塑剂共混	溶液铸膜	良好的抗菌性能	[42]
聚(3-羟基丁酸酯)/三丁酸/甲壳素	增塑剂共混	热压成膜	优异的气体阻隔性以及抗紫外性能,堆肥条件下一个半月完全降解	[43]
聚碳酸亚丙酯/姜黄素	增塑剂共混/添加抗菌剂	热压成膜	抗紫外性能、抗氧化性能阻隔性能以及抗菌性能均有提升	[44]
纤维素纳米晶/氧化锌	纳米填料共混/添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗紫外性能,氧气和水蒸气阻隔性增加以及抗菌性能提升	[45]
肉桂醛/茶多酚/PBAT/淀粉	增塑剂共混/添加抗菌剂	热压成膜	良好抗菌性能及水蒸气阻隔性	[46]
聚(2,5-咪喃戊酸五亚甲基酯)	增塑剂共混	溶液铸膜	抗紫外性能、延展性以及气体阻隔性提高	[40]
柠檬酸三乙酯/三乙酸甘油/盐石纳米管	增塑剂共混	溶液铸膜	良好的抗紫外性能、水分阻隔性以及抗菌性能	[47]
姜黄素	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗紫外性能、抗氧化性能以及抗菌性能	[48]
氧化石墨烯/碳纳米管	纳米填料共混	溶液铸膜	抗紫外性能、气体阻隔性提升	[49]
淀粉	增塑剂共混	溶液铸膜	阻隔性能提升	[50]
氧化镁	添加抗菌剂	吹塑制膜	抗紫外性能、阻隔性能以及抗菌性能提升	[37]
可可豆壳	天然材料共混	溶液铸膜	阻隔性能提升,在海水中30d后薄膜裂解	[51]

3.2 PGA的改性及应用

在生物可降解包装材料中,PGA是一种极具吸引力的聚合物,因为它在目前所有生物可降解塑料中具有最高的氧气和水蒸气阻隔性,且力学性能优异,但由于其固有的机械脆性、湿度敏感性,以及熔点(225~230℃)与分解温度(255℃)相近等缺点,限制了其加工和在薄膜包装领域的应用^[52]。

研究人员通过加入柔性材料与PGA共混,极大地改善了PGA的力学性能,如表5所示。Sun等^[53]通过双螺杆将PBAT与PGA共混,随后通过吹塑工艺制备薄膜,并考察该薄膜对草莓的保鲜效果,实验表明,80%PGA/20%PBAT能有效抑制多酚氧化酶活性和H₂O₂含量的增加,延长草莓的保存时间;Xu等^[54]将PCL与PGA共混,提高了PGA的韧性,并在共混物中添加多功能环氧聚合物(MEPs)作为活性增容剂,PCL和PGA的末端羧基/羟基都能与MEP发生原位反应,极大地提高了PGA与PCL的相容性,

当MEP质量分数为0.75%时,PGA/PCL共混物的断裂韧性提高了370%,抗拉强度提高到49.6MPa。

由于PGA材料本身具有优异的阻隔性能,因此对PGA的改性主要集中在提高PGA的韧性以及热稳定性,对PGA的其他性能,如抗菌性能还需进一步探索。

3.3 PLGA的应用

PLGA是应用较广泛的生物降解的聚合物之一,可控降解是PLGA的一个基本特征,通过调整共聚物中LA与GA的比例来调节PLGA材料的降解时间,可使其应用于不同保质期的产品,然而PLGA的抗菌性能较差,使得产品保鲜时间大大缩短^[13]。

研究人员通过在PLGA基体中添加抗菌材料使其具有一定的抗菌性能,极大地促进了其在包装领域的应用,如表6所示。常用的抗菌材料有酚类以及金属纳米材料。其中,酚类抗菌材料价格便宜,对细菌杀伤力强,但耐热性能较差,其抗菌机制是通过与微

表 5 PGA 改性材料及制备工艺
Tab.5 PGA modified materials and preparation process

改性材料	改性方法	制备工艺	性能特点	参考文献
PBAT/乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物	增塑剂共混	—	提高韧性、气体/水分阻隔性	[52]
PBAT	增塑剂共混	吹塑制膜	提高韧性、气体/水分阻隔性	[55]
PBAT	增塑剂共混	吹塑制膜	提高韧性	[53]
PBAT/苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯	增塑剂共混 扩链改性	吹塑制膜	优越的延展性、韧性和强大的 气体阻隔性能	[56]
PBAT/MDI	增塑剂共混 扩链改性	—	提高韧性以及热稳定性	[57]
PBAT/ADR	增塑剂共混 扩链改性	吹塑制膜	提高韧性	[58]
PCL/环氧聚合物	增塑剂共混 扩链改性	热压制膜	提高韧性	[54]
PCL/多环氧扩链剂	增塑剂共混 扩链改性	热压制膜	提高韧性, 提高疏水性, 降低 水解速率	[59]

表 6 PLGA 改性材料及制备工艺
Tab.6 PLGA modified materials and preparation process

改性材料	改性方法	制备工艺	性能特点	参考文献
氮掺杂碳点	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗菌性能	[62]
芥子油/苯甲酸/生育酚	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗菌性能以及抗氧化性能	[63]
PLLA/苯甲酸/生育酚	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗菌性能以及抗氧化性能	[64]
4-己基间苯二酚	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗菌性能	[65]
银纳米颗粒	添加抗菌剂	溶液铸膜	良好的抗菌性能	[61]

生物细胞膜相互作用破坏膜结构, 从而使细胞内容物损失, 杀死细菌及微生物^[60]; 相比之下, 金属纳米材料的耐热性能较好, 抗菌性能优异, 但价格较为昂贵, 其通过破坏细菌细胞膜、影响酶的活性、破坏蛋白质合成、干扰 DNA、RNA 合成等手段杀死细菌及微生物^[34]。Fortunati 等^[61]分别将质量分数为 1% 和 7% 的银纳米颗粒加入 PLGA 基体中, 通过溶液铸膜制备薄膜, 再通过等离子体对薄膜表面进行处理, 实验表明抗菌纳米材料共混后的材料通过等离子体表面处理, 可以有效地减少细菌在银纳米颗粒和 PLGA 基系统上的黏附和生长, 有效抑制了大肠杆菌以及金黄色葡萄球菌。

通过添加抗菌材料, 弥补 PLGA 材料抗菌性能较差的缺陷, 结合 PLGA 材料可控降解的特性, 使得 PLGA 材料成为包装领域中极具前景的材料之一。

4 结语

环境问题是关系到人类生存的重大问题, 烯烃

类、聚酯类等不可降解塑料包装的大量使用在方便人们生活的同时也给环境造成了巨大的危害。研究和发绿色可降解包装材料可有效降低包装材料废弃后对环境造成的污染, PLA、PGA 以及 PLGA 具有优异的生物降解性能和力学性能, 在包装领域具有广阔的应用前景, 但用来完全替代传统塑料包装材料, 仍需要克服 PLA、PGA 和 PLGA 材料本身存在的一些问题。

PLA、PGA 存在韧性差的问题, 可以通过物理共混改性来解决, 但是物理共混存在两相之间的相容性问题, 相容性较差会导致相分离, 从而导致共混物性能变差, 通过添加相容剂可增强两相之间的相容性, 但相容剂的添加使得生产成本上升, 工艺更加复杂, 因此, 探究相容性更好的增韧材料, 开发性价比高的相容剂将会是未来的研究方向。

制备抗菌性能优异的 PLA、PGA、PLGA 包装材料是未来研究的热点, 通过合成更加高效、环保的抗菌材料, 使得抗菌改性的共混物具备优异的抗菌性能, 延长产品的保质期限。

内装产品的不同,对包装材料的需求也存在差异,单一功能的可降解包装材料的使用会受到限制,因此,研制多功能的复合包装材料更加具有实用意义。

参考文献:

- [1] ZHU Yun-qing, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable Polymers from Renewable Resources[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 354-362.
- [2] 陈婕, 梅林玉. 聚乳酸/茶多酚复合包装膜的制备及性能[J]. *包装工程*, 2021, 42(23): 100-108.
CHEN Jie, MEI Lin-yu. Preparation and Properties of Polylactic Acid/Tea Polyphenol Composite Packaging Film[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(23): 100-108.
- [3] CHEN J, WU J, SHERRELL P C, et al. How to Build a Microplastics-Free Environment: Strategies for Microplastics Degradation and Plastics Recycling[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(6): 2103764.
- [4] ZHOU D, CHEN J, WU J, et al. Biodegradation and Catalytic-Chemical Degradation Strategies to Mitigate Microplastic Pollution[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2021, 28: 00251.
- [5] 方文康. 新时代的绿色包装材料发展[J]. *上海包装*, 2018(6): 46-48.
FANG Wen-kang. The Development of Green Packaging Materials in the New Era[J]. *Shanghai Packaging*, 2018(6): 46-48.
- [6] JEM K J, TAN B. The Development and Challenges of Poly (Lactic Acid) and Poly (Glycolic Acid)[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(2): 60-70.
- [7] SUN C, WEI S, TAN H, et al. Progress in Upcycling Polylactic Acid Waste as an Alternative Carbon Source: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136881.
- [8] ZHANG M, BIESOLD G M, CHOI W, et al. Recent Advances in Polymers and Polymer Composites for Food Packaging[J]. *Materials Today*, 2022, 53: 134-161.
- [9] ZENG J, JI Q, LIU X, et al. Electrospun Polylactic Acid/Poly (E-Caprolactone) Fibrous Encapsulated Thymol/MIL-68(AI) as a Food Packaging Material[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 5032-5044.
- [10] SAMANTARAY P K, LITTLE A, HADDLETON D M, et al. Poly(Glycolic Acid) (PGA): A Versatile Building Block Expanding High Performance and Sustainable Bioplastic Applications[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(13): 4055-4081.
- [11] BUDAK K, SOGUT O, AYDEMIR SEZER U. A Review on Synthesis and Biomedical Applications of Polyglycolic Acid[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8): 1-19.
- [12] LOW Y J, ANDRIYANA A, ANG B C, et al. Biodegradable and Degradable Behaviors of PGA: Current state and Future Prospects[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(11): 2657-2675.
- [13] ZHAO Duo-yi, ZHU Tong-tong, LI Jie, et al. Poly(Lactic-Co-Glycolic Acid)-Based Composite Bone-Substitute Materials[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(2): 346-360.
- [14] SID S, MOR R S, KISHORE A, et al. Bio-Sourced Polymers as Alternatives to Conventional Food Packaging Materials: A Review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 115: 87-104.
- [15] MOON S I, LEE C W, TANIGUCHI I, et al. Melt/Solid Polycondensation of L-Lactic Acid: an Alternative Route to Poly (L-Lactic Acid) with High Molecular Weight[J]. *Polymer*, 2001, 42(11): 5059-5062.
- [16] 辛颖, 王天成, 金书含, 等. 聚乳酸市场现状及合成技术进展[J]. *现代化工*, 2020, 40(S1): 71-74.
XIN Ying, WANG Tian-cheng, JIN Shu-han, et al. Present Market Situation and Synthesis Technology Advances of PLA[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(S1): 71-74.
- [17] 姚逸, 王超军, 刘勤, 等. 高分子量聚 L-乳酸合成研究[J]. *广东化工*, 2022, 49(14): 44-46.
YAO Yi, WANG Chao-jun, LIU Qin, et al. Synthesis of High Molecular Weight Poly(l-lactic acid)[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(14): 44-46.
- [18] 吴桂宝, 崔爱军, 陈群, 等. 高压下开环聚合制备聚羟基乙酸的工艺研究[J]. *高分子通报*, 2013(3): 55-60.
WU Gui-bao, CUI Ai-jun, CHEN Qun, et al. Process Study on Ring-Opening Polymerization of Polyglycolic Acid under High Pressure[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2013(3): 55-60.
- [19] 房鑫卿, 肖敏, 王拴紧, 等. 高分子量聚乙交酯的合成及表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(1): 1-4.
FANG Xin-qing, XIAO Min, WANG Shuan-jin, et al. Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Polyglycolide[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(1): 1-4.
- [20] AYYOUB M, LEE D H, KIM J H, et al. Synthesis of Poly(Glycolic Acids) Via Solution Polycondensation and Investigation of Their Thermal Degradation Behaviors[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(3): 407-415.

- [21] 崔爱军, 陆卫良, 王泽云, 等. 熔融/固相缩聚法合成聚乙醇酸及其性能表征[J]. 高分子通报, 2013(2): 73-78.
CUI Ai-jun, LU Wei-liang, WANG Ze-yun, et al. Research on the Synthesis and Property of Poly(Glycolic) Acid via Melt/Solid Polycondensation[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(2): 73-78.
- [22] GAUTIER E, FUERTES P, CASSAGNAU P, et al. Synthesis and Rheology of Biodegradable Poly(Glycolic Acid) Prepared by Melt Ring-Opening Polymerization of Glycolide[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(5): 1440-1449.
- [23] 鲁康伟, 尹芳华, 崔爱军, 等. 乙酸铋催化乙交酯开环聚合的工艺[J]. 化工进展, 2014, 33(2): 395-399.
LU Kang-wei, YIN Fang-hua, CUI Ai-jun, et al. Process Research on Ring-Opening Polymerization of Glycolide by Bismuth(III) Acetate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(2): 395-399.
- [24] 徐纪刚, 陈功林, 韩国义, 等. 聚乙交酯的合成[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(3): 10-12.
XU Ji-gang, CHEN Gong-lin, HAN Guo-yi, et al. Synthesis of Polyglycolide[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2006, 29(3): 10-12.
- [25] ALTAY E, JANG Y J, KUA Xiang-qi, et al. Synthesis, Microstructure, and Properties of High-Molar-Mass Polyglycolide Copolymers with Isolated Methyl Defects[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(6): 2532-2543.
- [26] LU Y, SCHMIDT C, BEUERMANN S. Fast Synthesis of High-Molecular-Weight Polyglycolide Using Diphenyl Bismuth Bromide as Catalyst[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(4): 395-399.
- [27] 刘文涛, 徐冠桦, 段瑞侠, 等. 聚乳酸改性与应用研究综述[J]. 包装学报, 2021, 13(2): 3-13.
LIU Wen-tao, XU Guan-hua, DUAN Rui-xia, et al. Review on Modification and Application of Polylactic Acid[J]. Packaging Journal, 2021, 13(2): 3-13.
- [28] LI Jian, ROTHSTEIN S N, LITTLE S R, et al. The Effect of Monomer Order on the Hydrolysis of Biodegradable Poly(lactic-co-glycolic acid) Repeating Sequence Copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(39): 16352-16359.
- [29] ZHENG Y, YU C, BAO Y, et al. Temperature-Dependent Crystal Structure and Structural Evolution of Poly(Glycolide-Co-Lactide) Induced by Comonomeric Defect Inclusion/Exclusion[J]. Polymer, 2021, 227: 123867.
- [30] WEIDNER S M, KRICHELDORF H R, SCHELIGA F. Ring-Expansion Copolymerization of L-Lactide and Glycolide[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2021, 222(3): 2000307.
- [31] DOBHAL A, SRIVASTAV A, DANDEKAR P, et al. Influence of Lactide vs Glycolide Composition of Poly(Lactic-Co-Glycolic Acid) Polymers on Encapsulation of Hydrophobic Molecules: Molecular Dynamics and formulation Studies[J]. J Mater Sci Mater Med, 2021, 32(10): 1-18.
- [32] GILDING D K, REED A M. Biodegradable Polymers for Use in Surgery-Polyglycolic/Poly (Lactic Acid) Homo-and Copolymers: I[J]. Polymer, 1979, 20(12): 1459-1464.
- [33] TAN J, ZHANG T, WANG F, et al. One-Pot and Industrial Manufacturing of Cardanol-Based Polyoxyethylene Ether Carboxylates as Efficient and Improved Migration Resistance Plasticizers for PVC[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 375: 133943.
- [34] 徐连春, 尚剑, 孙晔, 等. 银纳米颗粒及载银抗菌涂层的研究与进展[J]. 中国组织工程研究, 2016, 20(25): 3793-3800.
XU Lian-chun, SHANG Jian, SUN Ye, et al. Silver Nanoparticles and Anti-Bacterial Silver Coating: research and Development[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2016, 20(25): 3793-3800.
- [35] 贺新福, 张小琴, 王迪, 等. 碳纳米管/聚合物基导热复合材料研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 3038-3044.
HE Xin-fu, ZHANG Xiao-qin, WANG Di, et al. Research Progress in Heat Conductive CNTS/Polymer Composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(8): 3038-3044.
- [36] GHOLAMPOUR A, OZBAKKALOGLU T. A Review of Natural Fiber Composites: Properties, Modification and Processing Techniques, Characterization, Applications[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(3): 829-892.
- [37] SWAROOP C, SHUKLA M. Development of Blown Poly(lactic Acid-MgO) Nanocomposite Films for Food Packaging[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124: 105482.
- [38] 佟克伟, 王潮忱. 挤出中空吹塑成型工艺中若干技术问题的分析与研究[J]. 现代工业经济和信息化, 2020, 10(8): 130-131.
TONG Ke-wei, WANG Chao-chen. Analysis and Research on some Technical Problems in Hollow Blow Molding Process[J]. Modern Industrial Economy and Informationization, 2020, 10(8): 130-131.
- [39] RAJESHKUMAR G, ARVINDH SESHADRI S,

- DEVNANI G L, et al. Environment Friendly, Renewable and Sustainable Poly Lactic Acid (PLA) Based Natural Fiber Reinforced Composites-A Comprehensive Review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 310: 127483.
- [40] RIGOTTI D, SOCCIO M, DORIGATO A, et al. Novel Bio-based Polylactic Acid/Poly(pentamethylene 2,5-furanoate) Blends for Sustainable Food Packaging[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(41): 13742-13750.
- [41] SHI C, ZHOU A, FANG D, et al. Oregano Essential Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Compound Polylactic Acid/Polycaprolactone Electrospun Nanofibers for Active Food Packaging[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136746.
- [42] SALAZAR R, SALAS-GOMEZ V, ALVARADO A A, et al. Preparation, Characterization and Evaluation of Antibacterial Properties of Poly lactide-Polyethylene Glycol-Chitosan Active Composite Films[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 2266.
- [43] IGLESIAS-MONTES M L, SOCCIO M, SIRACUSA V, et al. Chitin Nanocomposite Based on Plasticized Poly(lactic acid)/Poly(3-hydroxybutyrate) (PLA/PHB) Blends as Fully Biodegradable Packaging Materials[J]. *Polymers*, 2022, 14(15): 3177.
- [44] CVEK M, PAUL U C, ZIA J, et al. Biodegradable Films of PLA/PPC and Curcumin as Packaging Materials and Smart Indicators of Food Spoilage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(12): 14654-14667.
- [45] YU Fu-you, FEI Xiang, HE Yun-qing, et al. Poly(lactic acid)-Based Composite Film Reinforced with Acetylated Cellulose Nanocrystals and ZnO Nanoparticles for Active Food Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186: 770-779.
- [46] WANG Li, XU Jing-ge, ZHANG Meng-meng, et al. Preservation of Soy Protein-Based Meat Analogues by Using PLA/PBAT Antimicrobial Packaging Film[J]. *Food Chemistry*, 2022, 380: 132022.
- [47] SINGH A A, SHARMA S, SRIVASTAVA M, et al. Modulating the Properties of Polylactic Acid for Packaging Applications Using Biobased Plasticizers and Naturally Obtained Fillers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153: 1165-1175.
- [48] ROY S, RHIM J W. Preparation of Bioactive Functional Poly(lactic acid)/Curcumin Composite Film for Food Packaging Application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 1780-1789.
- [49] KIM Y, KIM J S, LEE S Y, et al. Exploration of Hybrid Nanocarbon Composite with Polylactic Acid for Packaging Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 135-142.
- [50] ZHOU Xiao-ming, YANG Ren-dang, WANG Bin, et al. Development and Characterization of Bilayer Films Based on Pea Starch/Polylactic Acid and Use in the Cherry Tomatoes Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222: 114912.
- [51] PAPAPOPOULOU E L, PAUL U C, TRAN T N, et al. Sustainable Active Food Packaging from Poly(lactic acid) and Cocoa Bean Shells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 31317-31327.
- [52] ELLINGFORD C, SAMANTARAY P K, FARRIS S, et al. Reactive Extrusion of Biodegradable PGA/PBAT Blends to Enhance Flexibility and Gas Barrier Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(6): 51617.
- [53] SUN Y, HUANG Y, WANG X Y, et al. Kinetic Analysis of PGA/PBAT Plastic Films for Strawberry Fruit Preservation Quality and Enzyme Activity[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 108: 104439.
- [54] XU Peng-wu, TAN Shuai, NIU De-yu, et al. Highly Toughened Sustainable Green Polyglycolic Acid/ Polycaprolactone Blends with Balanced Strength: Morphology Evolution, Interfacial Compatibilization, and Mechanism[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 5772-5780.
- [55] SAMANTARAY P K, ELLINGFORD C, FARRIS S, et al. Electron Beam-Mediated Cross-Linking of Blown Film-Extruded Biodegradable PGA/PBAT Blends Toward High Toughness and Low Oxygen Permeation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(3): 1267-1276.
- [56] YANG Fan, ZHANG Cai-li, MA Zhi-rui, et al. In Situ Formation of Microfibrillar PBAT in PGA Films: An Effective Way to Robust Barrier and Mechanical Properties for Fully Biodegradable Packaging Films[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(24): 21280-21290.
- [57] WANG Rong, SUN Xiao-jie, CHEN Lan-lan, et al. Morphological and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(Glycolic Acid)/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends with in Situ Compatibilization[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(3): 1241-1249.
- [58] SHEN J, WANG K, MA Z, et al. Biodegradable Blends of Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) and Polyglycolic Acid with Enhanced Mechanical, Rheological and Barrier Performances[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43): 51285.
- [59] WU H, WANG C, NING Z, et al. Ultra-Toughened Poly

- (Glycolic Acid)-Based Blends with Controllable Hydrolysis Behavior Fabricated Via Reactive Compatibilization[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 181: 111661.
- [60] 张杰, 党斌, 杨希娟. 植物多酚的生理活性、抑菌机理及其在食品保鲜中的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(24): 460-468.
- ZHANG Jie, DANG Bin, YANG Xi-juan. Research Progress on Physiological Activity, Antibacterial Mechanism of Plant Polyphenols and Its Application in Food Preservation[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(24): 460-468.
- [61] FORTUNATI E, MATTIOLI S, VISAI L, et al. Combined Effects of Ag Nanoparticles and Oxygen Plasma Treatment on PLGA Morphological, Chemical, and Antibacterial Properties[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(3): 626-636.
- [62] SAHINER M, ARI B, RAM M K, et al. Nitrogen Doped Carbon-Dot Embedded Poly(lactic acid-co-glycolic acid) Composite Films for Potential Use in Food Packing Industry and Wound Dressing[J]. *Journal of Composites Science*, 2022, 6(9): 260.
- [63] BISWAL A K, SAHA S. Controllable Fabrication of Biodegradable Janus and Multi-Layered Particles with Hierarchically Porous Structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 566: 120-134.
- [64] BISWAL A K, SAHA S. New Insight into the Mechanism of Formation of Dual Actives Loaded Multilayered Polymeric Particles and Their Application in Food Preservation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(40): 48009.
- [65] KEMME M, HEINZEL-WIELAND R. Quantitative Assessment of Antimicrobial Activity of PLGA Films Loaded with 4-Hexylresorcinol[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2018, 9(1): 4.

责任编辑: 曾钰婵