

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.025

低成本聚乳酸基生物降解复合材料的研究进展

王晓珂,冯冰涛,马劲松,张信,孙国华,汪殿龙,张仕飏,侯连龙

(河北科技大学材料科学与工程学院,石家庄 050018)

摘要: 主要从聚乳酸的低成本制备、改性和复合及回收利用等整个产业链的各个环节系统介绍了低成本聚乳酸基生物降解复合材料的最新研究进展,简述了乳酸直接缩聚和丙交酯开环聚合的高质量、低成本聚合方法,同时简述了天然高分子材料、低成本无机填充材料对聚乳酸的改性以及聚乳酸功能化改性,回顾了聚乳酸基复合材料的物理回收、化学回收和生物回收的最新研究进展,最后总结了聚乳酸目前所面临的问题,并对聚乳酸基复合材料的应用及发展方向进行了展望。

关键词: 聚乳酸;低成本;生物降解;复合材料;回收利用

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0154-06

Research Progress of Low Cost Polylactic Acid Based Biodegradable Composites

Wang Xiaoke, Feng Bingtao, Ma Jinsong, Zhang Xin, Sun Guohua, Wang Dianlong, Zhang Shibiao, Hou Lianlong

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract : The latest research progress of low-cost polylactic acid based biodegradable composites from all links of the whole industrial chain, such as low-cost preparation, modification, compounding and recycling of polylactic acid, was systematically introduced. The high-quality and low-cost polymerization methods of direct polycondensation of lactic acid and ring opening polymerization of lactide, as well as the modification of polylactic acid by natural polymer materials and low-cost inorganic filler materials and the functional modification of polylactic acid were briefly described. The latest research progress of physical recovery, chemical recovery and biological recovery of polylactic acid based composites was reviewed. Finally, the problems faced by polylactic acid were summarized, and the application and development direction of polylactic acid based composites were prospected.

Keywords : polylactic acid ; low cost ; biodegradation ; composites ; recycling

随着我国经济的快速发展,以石油为原料的塑料制品广泛应用于各行各业,极大地促进了科学技术和产业的发展。但是塑料制品不可降解,严重损害了生态环境,造成了“白色污染”。因此,如何处理塑料制品已经成为了全世界治理环境污染的主要问题。为了治理塑料污染,人们将目光转移到生物降解材料,用它来取代传统的不可降解的塑料。

目前,在所有的生物降解材料中,聚乳酸 (PLA) 是由可再生资源 (如甘蔗、玉米淀粉) 发酵得到的乳酸制备而成,它是一种热塑性的生物降解聚合物,具有可生物降解、可回收、高强度、高模量的优点。由于 PLA 的生物相容性,其在生物医学方面得到了广泛的应用^[1]。但是,PLA 的韧性差,断裂

伸长率小,耐热性差等,限制了 PLA 薄膜材料和塑料制品的发展和应用^[2]。为了改善 PLA 的这些性能且不影响其降解性,常使用天然高分子材料、其它生物降解材料、无机填料等对 PLA 进行改性。然而 PLA 加工得到的塑料制品与通用塑料的相比,生产成本偏高,无法作为通用塑料使用。为了拓宽 PLA 的使用范围,通常从制备、改性到回收利用整个产业链进行研究以降低 PLA 基复合材料的成本或提高其利用率。

因此,笔者对整个产业链有关 PLA 的研究进展进行了总结。一方面,从 PLA 的制备考虑,为提高丙交酯的纯度和 PLA 的分子量,筛选和优化催化剂;另一方面,从 PLA 改性

基金项目: 河北省重点研发计划项目 (20311201D,21314401D,21374901D,19212108D)

通信作者: 侯连龙,博士,正高级工程师,主要从事绿色高分子材料等研究工作

收稿日期: 2022-04-12

引用格式: 王晓珂,冯冰涛,马劲松,等. 低成本聚乳酸基生物降解复合材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用,2022,50(7):154-159,174.

Wang Xiaoke, Feng Bingtao, Ma Jinsong, et al. Research progress of low cost polylactic acid based biodegradable composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):154-159, 174.

考虑,针对不同的改性剂和填充剂进行系统研究;最后,从PLA产业链的闭环循环考虑,针对PLA的化学回收利用进行综述,力争提供完整的PLA产业链低成本研究进展。

1 低成本PLA的制备

PLA常见合成方法有两种,一种是丙交酯开环聚合(或称为两步法),另一种是乳酸(LA)直接缩聚法。两步法可以获得高分子量的PLA,但由LA制备得到的丙交酯中含有杂质,需进行纯化,丙交酯开环聚合反应时易消旋,整个工艺流程较长,反应时间长,从而使得成本升高,限制了聚乳酸的大规模批量化生产^[3]。直接缩聚法反应流程简单、成本低,但体系中存在着难以去除的游离LA、水、低聚物和丙交酯等,使得生成的PLA容易被反应体系中存在的水降解,导致反应在向正方向进行时受到一定的抑制,只能得到分子量低的聚合物^[4]。

丙交酯开环聚合常通过选择合适的助剂、优化配方体系和加工体系等方法,达到降低副产物生成、减少丙交酯用量、提高PLA反应速率等目的,从而得到低成本、高质量、可全生物降解的PLA。张靳等^[5]对引发体系进行了改进,分别以线型聚乙二醇(PEG)、4臂-聚乙二醇(4-PEG)和8臂-聚乙二醇(8-PEG)为引发剂,通过L-丙交酯的开环反应制备了不同臂数和分子量的左旋聚乳酸(PLLA)/PEG拓扑共聚物,该方法提高了反应速率,减少了水、丙交酯等杂质的残留,且PEG的嵌入提高了PLLA材料的韧性,由不同比例的PEG与PLLA共混物制备而成的PLLA薄膜具有不同的水蒸气透过性,从而可以拓宽PLA薄膜的使用范围。Gupta等^[6]对配方进行了优化,提出了一种简单、无溶剂的PLA制备方法:对纤维素微晶(CMC)进行化学改性,采用D-丙交酯原位开环聚合制备得到PLA接枝CMC共聚物,结果表明,共聚物的氧渗透性和水蒸气渗透性有所下降,避免了加工过程中PLA的水解,减少了副产物的产生。Mase等^[7]为了得到不含金属、有机溶剂、残留单体的PLA,在超临界二氧化碳体系中,利用有机催化剂将L-丙交酯在60℃的温度下反应1h以制备高分子量的纯PLLA,利用该法制备的PLLA无毒高效,且有效降低了能源损耗和生产成本。

LA直接缩聚法常通过优化催化体系达到降低乳酸用量、增加反应效率的目的,从而得到低成本、高质量、可全生物降解的PLA。Qi等^[8]对配方体系进行了优化,以外消旋乳酸为主要聚合单体,以塑化后的生物质微粉为聚合种子,原位聚合制备PLA/生物质复合材料,然后将制备的PLA/生物质复合材料与商业PLA通过挤出共混得到复合材料,通过该方法减少了反应物的用量,提高了PLA基共聚物的耐热性和热处理性能,且生物质和聚乳酸之间可通过原位聚合成缺陷少的固体界面,提高了其力学性能。Singh等^[9]

对合成体系进行了优化,使用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /马来酸酐和对甲苯磺酸作为催化剂催化LA缩聚,通过改变反应时间和催化剂添加顺序来合成高分子量PLA,提高了乳酸的反应性以及高分子量PLA的收率,可获得分子量为 6.503×10^5 的PLA。

2 聚乳酸基复合材料的低成本改性

2.1 低成本有机类填充改性

(1) 淀粉。

淀粉来源广泛,可从植物资源(如玉米、小麦等)中获取,价格低廉,具有可生物降解性和可食用性^[10]。淀粉可降低PLA基复合材料的生产成本,也可提高PLA的力学性能和结晶成核能力,并且由于淀粉的可生物降解性,PLA/淀粉共混物也具有全生物降解性,因此可用来改性PLA。Zhou等^[11]设计了PLA/豌豆淀粉双层薄膜,结果表明,双层薄膜具有更好的韧性、热稳定性和阻隔能力,延长了水果中的有机酸和维生素C的保留时间,但豌豆淀粉与PLA的界面粘附弱。因此近年来,研究人员一直在研究无毒绿色的生物基反应性增容剂,用于改善PLA和淀粉的生物相容性,从而提高其力学性能、降低产品价格,且达到可完全生物降解的目的。孙晋皓等^[12]利用自制的柠檬酸环氧改性PLA/淀粉复合材料,通过双螺杆挤出机制备得到PLA基复合材料,研究表明,柠檬酸环氧可以显著改善淀粉与PLA基体的界面相容性,从而有效提高PLA/淀粉复合材料的力学性能,且得到的PLA基复合材料仍然具有可完全生物降解性。Awale等^[13]利用环氧化棕榈油(EPO)作为绿色增塑剂增强PLA/淀粉共混物的柔性,通过熔融浇铸法得到PLA/淀粉/EPO复合材料,结果表明,EPO的加入提高了复合材料的力学强度和耐热性,降低了PLA的储能模量,改善了共混物的柔顺性,而且EPO是绿色环保增塑剂,能够加快共混物的降解速率。

但淀粉分子链上含有大量的自由氢键,在熔化前会发生热分解,从而导致加工性能差。因此常用增塑剂塑化淀粉制备热塑性淀粉(TPS),再与PLA共混^[14],或对淀粉进行化学改性^[15],例如酯化、交联、接枝等,改善淀粉的结构,提高其与PLA的相容性。Garcia-Cruz等^[16]使用天然玉米淀粉、质量分数为30%~50%的甘油作为增塑剂和质量分数为1.0%的柠檬酸作为交联剂配制TPS,通过挤出共混制备PLA/TPS复合材料,并通过测试分析得到了加工的最佳温度、时间和螺杆速度。Zamir等^[17]采用酸水解玉米淀粉得到淀粉纳米晶(SNC),通过酯化反应将LA单体接枝到SNC上,通过溶剂浇铸制备PLA/SNCs-g-LA纳米复合膜,结果表明,与未接枝的SNC进行对比,接枝后的SNC与PLA基体的界面相容性显著提高,从而使PLA基纳米复合材料的结晶度、力学性能和热稳定性显著提高。

然而,PLA与TPS的相容性仍然比较差,因此常在

PLA 和 TPS 两者之间加入其它添加剂以提高 PLA 和 TPS 的相容性^[18]。添加剂可以是低成本的增塑剂,用于改善 PLA/TPS 的相容性,同时降低成本,从而得到低成本 PLA 基复合材料。Noivoil 等^[19]通过掺入低 PLA 接枝淀粉 (PLA-g-淀粉) 来改善 PLA 与 TPS 之间的相容性,结果表明,含有 PLA-g-淀粉的共混物表现出高达 280% 的延展性,以及优异的水蒸气和氧气阻隔性能、耐水性、熔体流动性和热稳定性。Shirai 等^[20]利用柠檬酸对 TPS 进行增塑改性,然后通过压延挤出工艺制备了 PLA/TPS/柠檬酸复合材料,研究表明,柠檬酸改善了 PLA 和 TPS 的界面相容性,提高了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和结晶度,降低了水蒸气渗透率。Collazo-Bigliardi 等^[21]以马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯改性聚己内酯 (PCL),得到了 PCLMG (马来酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯改性聚己内酯) 和 PCLG (甲基丙烯酸缩水甘油酯改性聚己内酯) 两种相容剂,通过熔融共混和模压制备了 PLA/淀粉共混膜,分析了共混物中 PLA 比例和两种增塑剂的种类和用量对薄膜性能的影响。结果表明,当 PLA 用量为淀粉的 20%,相容剂为 5% 的 PCLG 时,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率最佳,可得到性能优良的食品包装薄膜。

(2) 天然高分子。

除淀粉外,与 PLA 共混改性的天然高分子材料一般为天然纤维、纤维素和木质素,这些天然高分子材料来源广泛,价格低廉,与 PLA 共混可降低成本,且由于原材料具有可生物降解性,使得 PLA 基复合材料也具有可生物降解性^[22-24]。Chen 等^[25]采用秸秆纤维 (SF) 和 PLA 制备了不同质量比的 PLA/SF 复合材料,结果表明,当 PLA 和 SF 的质量比为 7:3 时,复合材料的力学性能和耐水性最好,且这些性能优于纯 PLA。刘洋^[26]利用木质素对 PLA 改性得到了 PLA/木质素复合材料,研究了不同含量的木质素对 PLA 基体强度、韧性和热稳定性的影响,结果表明,随着木质素含量的增加,拉伸强度和模量逐步上升,当木质素质量分数为 10% 时,力学性能最高,热稳定性最好。Mueller 等^[27]通过溶液沉淀法制备了 PLA/纤维素复合材料,红外光谱测试表明,复合材料具有强烈的分子间氢键,能够形成均匀的共混物。

但这些天然高分子也是亲水性聚合物,与 PLA 的相容性差,可对其进行表面处理改善相容性,一般分为化学处理和物理处理^[28]。化学处理是对分子结构进行处理,过程较简便,成本较低。张薇等^[29]选择稻壳、竹粉、杨木粉制备了不同木粉含量的 PLA/木粉复合材料,并采用硅烷偶联剂 KH550 对其进行界面改性,结果表明,PLA/杨木粉复合材料的性能最好,硅烷偶联剂改性后复合材料的力学性能有所提高,这对保护环境、节约资源有重大意义。Guo 等^[30]将乙酸木质素通过适当的化学改性得到乙酸乙酰木质素和丁酸

纤维素,并分别与 PLA 制备得到 PLA/乙酸木质素、PLA/乙酸乙酰木质素和 PLA/丁酸木质素,结果表明,PLA/乙酸乙酰木质素具有更好的界面相容性、更高的拉伸强度和储能模量,PLA/乙酸乙酰木质素和 PLA/丁酸木质素具有更好的热稳定性。Li 等^[31]利用盐酸水解法从甘蔗渣漂白纸浆中制备得到微晶纤维素 (MCC),利用硅烷偶联剂 KH550 对其进行改性,与 PLA 通过熔融共混制备得到 PLA/MCC 复合材料,结果表明,KH550 改性 MCC 改善了 PLA 和 MCC 的界面相容性,且 MCC 的添加提高了 PLA/MCC 复合材料的降解速率。

物理处理则是在 PLA 和天然高分子中添加其它增容剂,提高两者相容性,常见的增容剂为低成本的增塑剂。Hassan 等^[32]将红麻纤维 (KF)、PLA 和偶氮二甲酰胺 (ADC) 发泡剂在两种不同的挤出温度下通过挤出均匀混合,然后进行热压,研究结果表明,PLA/KF 生物复合泡沫材料中泡沫泡孔数量随着 ADC 含量的增加而增加。Park 等^[33]将 ϵ -己内酯作为增塑剂增塑硫酸盐木质素 (KL),将二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI) 作为 KL 的偶联剂,通过挤出机挤出得到 PLA/KL 和 PLA/增塑 KL (PLA/PKL) 复合材料,结果表明,PKL 改善了木质素在 PLA 基体中的分散性,提高了复合材料的热稳定性,增加了熔体流动速率,降低了熔体黏度,pMDI 的加入增加了 KL 或 PKL 与 PLA 之间的相容性,改善了 PLA/KL 或 PKL 复合材料的拉伸强度。张春梅等^[34]将纤维素纳米晶 (CNC) 与 PEG 通过溶液混合后改性 PLA,得到 PLA/CNC-PEG 纳米复合材料,研究表明,复合材料的热稳定性略高于纯 PLA,降低了复合材料的结晶温度,促进了复合材料的结晶。

2.2 低成本无机填充改性

(1) 低成本无机填料。

无机粒子具有优异的力学性能,能够对 PLA 进行增强增韧改性,改善 PLA 的亲水性、韧性等,同时也可以降低成本。目前,常用的无机填料有二氧化硅 (SiO_2)、碳酸钙 (CaCO_3)、滑石粉 (Talc)、羟基磷灰石 (HA) 和蒙脱土 (MMT) 等^[35]。贾仕奎等^[36]采用熔融共混法制备了 PLA/纳米 TiO_2 复合材料,通过加速老化研究了纳米 TiO_2 的加入对复合材料性能的影响,结果表明,连续 7 d 老化后,复合材料的断面形貌变化比纯 PLA 的变化小,同时纳米 TiO_2 的加入提高了 PLA 的力学性能。Ferri 等^[37]研究了 PLA/HA、PLA/ β -磷酸三钙复合材料在不同质量分数 (10%, 20%, 30%) 的颗粒增强剂下的热膨胀性能和降解性能,结果表明,高负载的骨导电填料增强 PLA 复合材料在医学和工程领域具有应用前景。

然而,无机填料与 PLA 的相容性差,易发生团聚。可对无机粒子表面进行改性,提高 PLA 和无机粒子的相容性以

及其他性能。高金玲等^[38]利用硅烷偶联剂 KH550 对埃洛石纳米管 (HNTs) 进行表面改性,通过熔融共混法制备得到 PLA/ 改性埃洛石纳米管 (m-HNTs) 纳米复合材料,并考察了不同的 m-HNTs 含量对 PLA/m-HNTs 纳米复合材料性能的影响,以及 m-HNTs 在 PLA 基体中的分散性,结果表明,当 m-HNTs 的质量分数低于 2% 时, m-HNTs 在 PLA 基体中的分散性最好, PLA/m-HNTs 纳米复合材料的拉伸强度和断裂冲击强度也最高, m-HNTs 的加入促进了 PLA 的结晶能力,但未改变 PLA 的晶型。Liu 等^[39]利用正十八烷基三氯硅烷 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{SiCl}_3]$ 对氧化钙 (CaO) 的表面进行改性,获得了改性氧化钙 (CaO-M),将 CaO、CaO-M 和 PLA 通过熔融共混法分别制得 PLA/CaO 和 PLA/CaO-M,并对其性能进行研究,结果表明, CaO-M 的表面由亲水性变为疏水性,且 CaO-M 在 PLA 中的分布是均匀的,因此 CaO-M 和 PLA 的共混没有出现团聚的现象,此外, CaO-M 也可作为 PLA 的成核剂。

在无机粒子和 PLA 的体系中添加其它组分,也可得到性能更好的复合材料。刘晓南等^[40]利用相分离法制备得到 PLA/ 纳米 HA (nHA),利用脱胶蚕丝纤维 (DSF) 增强 PLA/ nHA 复合材料,得到可降解的 PLA/nHA/DSF 多孔支架,结果表明, DSF 的加入提高了多孔支架的压缩强度,获得了具有优异性能的支架,可用于骨组织工程领域。Saravana 等^[41]采用不同组成的 Talc 与 PEG (PEG1500 或 PEG6000) 增强改性 PLA,通过熔融共混法制备得到聚乳酸增强材料,研究表明, PLA/Talc/PEG1500 复合材料的增强效果最好,具有良好的力学性能,其挠曲强度和冲击强度均比 PLA/Talc/PEG6000 复合材料的高。李颖等^[42]利用四水硝酸钙与磷酸氢二铵为原料,通过共沉淀法制备得到壳聚糖-羟基磷灰石 (CS-HA) 复合微球,并通过熔融共混法制得 PLA/CS-HA 复合材料,结果表明,具有自组装微球结构的 CS-HA 复合物的加入显著提高了复合材料的弯曲强度、热稳定性以及结晶性能。

(2) 低密度填料。

对 PLA 进行发泡,可增加其应用范围,减轻制品的重量,降低 PLA 的成本。目前对 PLA 进行发泡的方法有物理发泡和化学发泡,在发泡前要提高 PLA 的熔体强度,使发泡效果更好^[43]。

物理发泡通常以 CO_2 和 N_2 为发泡剂,在降压或升温的条件下进行快速发泡。Li 等^[44]提出了一种基于预等温冷结晶的超临界流体发泡新工艺,制备得到具有高膨胀率的 PLA 泡沫,根据扫描电子显微镜、差式扫描量热分析和高压流变测试发现, PLA 的熔体强度和发泡能力有明显的提高,未破坏 PLA 的可完全生物降解性,且成本较低。余鹏等^[45]采用

超临界二氧化碳 (SC-CO_2) 发泡方法发泡 PLA/ 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 共混物,得到了孔间高度连通的微孔发泡材料,研究表明, PBS 加入 PLA 基体中降低了共混体系的黏度,增加了泡孔密度,形成了孔间互通的开孔结构,为制备便于控制的孔间高度连通的高孔隙率的微孔材料提供了方法。

化学发泡以发泡剂生成的气体来进行发泡,虽然发泡剂成本较高,但使用的 PLA 材料较少,仍然可以得到低成本的 PLA 发泡材料。此外也可在发泡体系中添加其它物质,改善发泡效果,降低 PLA 基发泡材料成本。Wang 等^[46]研究了扩链剂对 PLA/ 木粉复合材料结晶行为和动态流变性能的影响,以及复合泡沫的晶体结构和泡孔形态。扩链剂的加入使得熔体弹性得到了改善,泡沫的膨胀率提高,结晶度得到改善,晶体被疏松堆积。Li 等^[47]将含有双官能团的 4- 乙烯基苄基缩水甘油醚 (VBGE) 作为支链助剂与环过氧化物制备了具有高发泡性和耐热性的长支链 PLA (LCB-PLA),该复合材料的发泡性、耐热性和泡沫膨胀率显著提高,具有优异的加工流动性。

2.3 功能化改性

PLA 的阻隔性较差,达不到对包装材料高阻隔性的要求。引入某些物质不但可以改善 PLA 的阻隔性,还可以降低成本,进一步拓宽应用领域。Li 等^[48]采用熔融混合法制备 PLA/ 有机 MMT (OMMT) 复合材料,采用乙二醇二缩水甘油醚 (EGDE) 调节 OMMT 的层间间距,提高 PLA 的结晶度,从而进一步提高 PLA/OMMT 膜的阻隔性能。Tang 等^[49]采用溶剂挥发法将乙酰柠檬酸三丁酯 (增塑剂) 和氧化锌纳米颗粒 (纳米填充剂) 分散到 PLA 基体中,通过各种测试方法发现,制备得到的 PLA/ 纳米氧化锌复合薄膜具有良好的阻隔性能和拉伸强度,可用于食品包装。

PLA 的阻燃性能差,极限氧指数 (LOI) 在 20% 左右,燃烧后很快液化滴下,使得 PLA 在电子电器、汽车等高阻燃性能领域中的应用受到了限制,因此常采用无卤、无污染型阻燃剂改性 PLA 的阻燃性^[50]。黄绍文等^[51]将 9,10- 二氢 -9- 氧杂 -10- 磷杂菲 -10- 氧化物 (DOPO) 衍生物和螺环磷酸酯二酰氯 (SPDPC) 共混得到 DOPO 基聚磷酸盐 (PPPA) 阻燃剂,将之与 PLA 共混以提高 PLA 阻燃性,结果表明,当 PPPA 的质量分数为 5% 时, PLA 复合材料的阻燃性达到 V-0 级, LOI 为 32.3%,阻燃效果最好。Feng 等^[52]将磷氮基聚合物通过原位化学法接枝到纳米纤维素 (CNF) 表面,得到新型核壳纳米纤维阻燃剂 PN-FR@CNF,将之与 PLA 共混以提高其阻燃性,结果表明,当 PN-FR@CNF 的质量分数为 10% 时, PLA 的阻燃等级可达到 UL94 V-0 级,可燃性显著降低,且 PLA 的拉伸强度也得到了提高。张艳等^[53]通过水相静电自组装技术,以聚磷酸铵 (APP) 为“核”,以来源于生物质资

源的壳聚糖(CS)、植酸盐(PA-Na)为“壳”,制备得到APP@CS@PA-Na生物基核壳膨胀型阻燃剂,研究了其不同用量对PLA阻燃性能的影响,结果表明,当APP@CS@PA-Na的质量分数为10%及以上时,PLA的LOI可提高30.5%以上,并达到UL94 V0级,此时PLA的阻燃性能最好,并且PLA的断裂伸长率和冲击强度也得到了提高。

3 回收利用

为了降低PLA的成本和实现可持续发展,常对废弃的PLA产品进行回收再利用,使之分解得到的产物得到利用。PLA废料的回收再利用分为物理、化学和生物催化降解回收,物理回收主要是简单的破碎造粒回收,化学回收包括热解法、水解法、酶解法、醇解法等,生物回收主要是酶催化降解回收^[54]。

PLA的物理回收在造粒时需要进行熔融加热,易导致PLA的热降解,应采取减少热降解,保持PLA的热稳定性。Zhao等^[55]将工业级PLA挤压成丝,采用熔融沉积成型(FDM)3D打印,废弃回收后可和再生PLA共混挤出成丝,结果表明,再生PLA的加入可减少热降解的发生,提高了黏度,有利于材料的循环利用。Beltrán等^[56]为了减少在PLA回收过程中的降解,添加了少量的HNTs,结果表明,粘土经氨基改性后,可阻断催化PLA降解的末端羧基,减少PLA在机械回收过程中的降解,获得性能更好的回收塑料。

热解反应条件苛刻,且所需温度较高,容易产生脱水 and 外消旋等副作用,因此常寻找高效的催化剂提高降解速率。Christoph等^[57]将PLA在200℃、催化剂乙酸锌存在的条件下反应6h,得到了产率为98%的丙交酯。Dai等^[58]利用木质素接枝聚(D-乳酸)(LG-g-PDLA)对PLLA的热降解和L-丙交酯的回收的影响,制备得到了PLA/LG-g-PDLA共混膜,通过热分析表明,PLA能有效地解聚,避免外消旋作用,产生更多光学纯L-丙交酯。

水解反应苛刻,水解速率取决于温度,但温度过高会导致得到的LA单体消旋和分解,为减少副反应的发生,一般选择合适的降解条件和高效的催化剂^[59]。毕晨曦等^[60]研究了PLA在180℃高温下水解过程,结果表明,水循环越多,PLA失重越快,加速PLA的水解过程,且没有降低PLA的转化率。Chauliac等^[61]研究比较了PLA在水和NaOH中的水解作用,结果表明,碱提高了PLA的水解速率,缩短了滞后时间,水解得到LA单体,然后使用工程大肠杆菌净化制备L-丙交酯,而且该方法是回收PLA再利用的有效方法。

醇解是最常使用的一种化学回收法,但醇解在室温下降解速率慢,并且传统的催化剂不能重复利用,常寻找高效的催化剂进行醇解^[62]。薛丹等^[63]采用PEG及催化剂二月桂酸二丁基锡对PLA进行降解,合成反应活性高且具有特

定端羟基的PLA遥爪聚合物(PLA-diol),可用来制备接枝、嵌段或树状等聚合物,在引发剂过氧化苯甲酰作用下,可制备出马来酸酐(MAH)接枝PLA-diol(MPLA),研究表明,PLA降解后得到产物的热稳定性有所降低,但经MAH改性后的MPLA热稳定性和亲水性增加,有利于加工成型。Alberti等^[64]采用无毒、廉价的亚水杨酸铋作为催化剂,用甲醇醇解PLA,生成乳酸甲酯,而且乳酸甲酯可作为新型PLA的前体,研究表明,亚水杨酸铋催化后可形成次水杨酸铋,易回收,可实现重复利用。除此以外,Alberti等^[65]选择4-二甲氨基吡啶(DMAP)作为催化剂,与甲醇一起对PLA进行醇解,同时在微波加热的条件下,可在很短的时间内将PLA解聚成乳酸甲酯,且PLA的解聚率高达99%。

与物理和化学回收相比,酶催化降解回收具有能耗低、反应条件温和、立体定向解聚以及酶促再聚合的优点。然而,更多降解酶的发现、更多活性酶变体的工程化以及对酶机制的理解仍是聚酯降解的发展的关键挑战^[66]。Wang等^[67]利用量子力学/分子力学计算研究了水解酶RPA1511对PLA的详细降解机理,以及活性位点残基在催化过程中的作用,利用分子动力学模拟和分子力学泊松-玻尔兹曼比表面积法筛选水解酶RPA1511中的所有氨基酸,结果表明,通过该方法进一步揭示了PLA降解过程中的中间态和过渡态结构,同时,亲和性数据表明,RPA1511还可以降解其它聚酯材料,通过该实验方案得到的研究结果为未来可生物降解聚酯的设计及高效降解聚酯的酶工程提供了理论依据。Hajighasemi等^[68]筛选了90种 α/β 水解酶,选定了ABO2449和RPA1511水解酶,它们不仅可催化PLA完全或广泛水解,得到乳酸单体、二聚体和较大的低聚物,而且还可以催化其它聚酯水解,因此是回收塑料的有吸引力的生物催化剂。

4 结语

近年来,随着环境污染加剧和不可再生石油资源的日益枯竭,全生物降解的PLA及其复合材料快速发展,对PLA基复合材料的研究和应用逐步深入。但仍存在许多问题,需要进一步的研究改进,主要是PLA的可控制备,稳定、高性能和功能化改性,高效的回收利用以及相关机理等方面。现在基于原位开环聚合制备PLA及复合材料合金,已经逐步地显现出其高质量、低成本的优势。利用好生物降解材料,并对废弃物进行高效回收利用,尤其是全生物降解材料的可控降解和重复利用,以及长期使用产品的开发是未来研究的热点和重点。虽然PLA基复合材料目前还存在一些问题,但随着人们环保意识、可持续发展需要和双碳目标的实现,PLA基复合材料表现出巨大的潜力,随着其成本进一步降低,PLA的发展前景会更好。

参考文献

- [1] Farah S, et al. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107(3):67–92.
- [2] Rasal R M, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(3):338–356.
- [3] 袁芳,等. *材料导报*, 2003(S1):200–203.
Yuan Fang, et al. *Materials Reports*, 2003(S1):200–203.
- [4] Auras R, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9):835–864.
- [5] 张靳,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6):31–38.
Zhang Jin, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(6):31–38.
- [6] Gupta A, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8):6 835–6 844.
- [7] Mase N, et al. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(50):4 392–4 396.
- [8] Qi H Q, et al. *Journal of Harbin Engineering University*, 2020, 41(4):607–612.
- [9] Singh S K, et al. *Oriental Journal of Chemistry*, 2018, 34(4):1 984–1 990.
- [10] Pranamuda H, et al. *Journal of Polymers & the Environment*, 1995, 4(1):1–7.
- [11] Zhou X M, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 222(10):1–17.
- [12] 孙晋皓,等. *塑料工业*, 2016, 44(4):26–30.
Sun Jinhao, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4):26–30.
- [13] Awale R J, et al. *Polymers*, 2018, 10(9):977–989.
- [14] Jian S, et al. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(4):395–398.
- [15] Waliszewski K N, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52(3):237–242.
- [16] Garcia-Cruz H I, et al. *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, 2020, 19(Sup.1):395–412.
- [17] Zamir S S, et al. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(7):3 481–3 499.
- [18] 杨美娟,等. *工程塑料应用*, 2009, 37(12):38–41.
Yang Meijuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(12):38–41.
- [19] Noivoil N, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160:506–517.
- [20] Shirai M A, et al. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(2):332–338.
- [21] Collazo-Bigliardi S, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 142:25–35.
- [22] Siakeng R, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(2):446–463.
- [23] Kim D H, et al. *Carbohydrate polymers*, 2013, 92(2):1 006–1 011.
- [24] Saedi S, et al. *Cellulose*, 2021, 28(14):8 877–8 897.
- [25] Chen K, et al. *Materials Science Forum*, 2021, 1036:122–129.
- [26] 刘洋. *塑料科技*, 2020, 48(4):71–74.
Liu Yang. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48 (4):71–74.
- [27] Mueller K, et al. *Materials Today Communications*, 2022, 30(3):2 352–4 928.
- [28] Leonard Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(12):2 222–2 234.
- [29] 张薇,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(2):39–43.
Zhang Wei, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2):39–43.
- [30] Guo J, et al. *Polymers*, 2020, 12(1):56. DOI:10.3390/polym12010 056
- [31] Li X, et al. *Sugar Tech*, 2020, 22(6):1 138–1 147.
- [32] Hassan N A A, et al. *Construction and Building Materials*, 2020, 240(3):117 884. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117884
- [33] Park C W, et al. *Polymers*, 2019, 11(12):2 089. DOI:10.3390/polym11122089.
- [34] 张春梅,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(6):103–107.
Zhang Chunmei, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6):103–107.
- [35] 蔡艳华. *材料导报*, 2012, 26(11):75–78.
Cai Yanhua. *Materials Reports*, 2012, 26(11):75–78.
- [36] 贾仕奎,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(9):103–109, 120.
Jia Shikui, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9):103–109, 120.
- [37] Ferri J M, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(4):2 691–2 702.
- [38] 高金玲,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(12):21–26.
Gao Jinling, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(12):21–26.
- [39] Liu Z Y, et al. *Materials and Manufacturing Processes*, 2019, 34(3):303–311.
- [40] 刘晓南,等. *工程塑料应用*, 2019, 47(12):14–20.
Liu Xiaonan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12):14–20.
- [41] Saravana S, et al. *Materials Today:Proceedings*, 2018, 5(1):1 591–1 598.
- [42] 李颖,等. *塑料科技*, 2019, 47(7):63–69.
Li Ying, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(7):63–69.
- [43] 关吉勋. *四川化工*, 1998(2):57–60.
Guan Jixun. *Sichuan Chemical Industry*, 1998(2):57–60.
- [44] Li B, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156:75–88.
- [45] 余鹏,等. *材料导报*, 2019, 33(20):3 524–3 530.
Yu Peng, et al. *Materials Reports*, 2019, 33(20):3 524–3 530.
- [46] Wang Y, et al. *Materials*, 2017, 10(9). DOI:10.3390/ma10090999
- [47] Li P, et al. *Materials & Design*, 2021, 206(8):109 779. DOI:10.1016/j.matdes.2021.109779
- [48] Li F, et al. *ACS Omega*, 2020, 5(30):18 675–18 684.
- [49] Tang Z, et al. *Molecules*, 2020, 25(6):1 310. DOI:10.3390/molecules25061310
- [50] 陈雅君,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(10):97–101.
Chen Yajun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015,

- Retardant[M]. Harbin:Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [43] Feng Jiabin, et al. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [44] 黄晓芳, 等. 塑料, 2020, 49(1):6–10.
Huang Xiaofang, et al. Plastics, 2020, 49(1):6–10.
- [45] 查玉莹. 阻燃植物多糖 / 聚乳酸复合材料力学与降解性能的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
Zha Yuying. Study on mechanical and degradation properties of flame retardant plant polysaccharide/polylactic acid composites[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2021.
- [46] 岑鑫浩, 等. 塑料, 2019, 48(2):32–35.
Cen Xinhao, et al. Plastics, 2019, 48(2):32–35.
- [47] 潘宏宇, 等. 塑料工业, 2016, 44(3):139–141, 160.
Pan Hongyu, et al. China Plastics industry, 2016, 44(3):139–141, 160.
- [48] 黎航, 等. 林业工程学报, 2017, 2(4):77–83.
Li Hang, et al. Journal of Forestry Engineering 2017, 2(4):77–83.
-
- (上接第 159 页)
- 43(10):97–101.
- [51] 黄绍文, 等. 工程塑料应用, 2021, 49(10):124–130.
Huang Shaowen, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):124–130.
- [52] Feng J B, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9):7 894–7 904.
- [53] 张艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11):49–55.
Zhang Y, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11):49–55.
- [54] Niaounakis M. European Polymer Journal, 2019, 114(5):464–475.
- [55] Zhao P, et al. Journal of Cleaner Production, 2018, 197(10):1 046–1 055.
- [56] Beltrán F R, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(10), 4046–4055.
- [57] Christoph A, et al.. ChemistrySelect, 2020, 5(46):14 759–14 763.
- [58] Dai L, et al. Green Chemistry, 2018, 20(8):1 777–1 783.
- [59] Yagihashi M, et al. Industrial & engineering chemistry research, 2010, 49(3):1 247–1 251.
- [60] 毕晨曦, 等. 中国塑料, 2020, 34(8):1–8.
Bi Chenxi, et al. China Plastics, 2020, 34(8):1–8.
- [61] Chauliac D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28(5):1 503–1 512.
- [62] Shen J, et al. Advanced Materials Research, 2011, 152–153:222–228.
- [63] 薛丹, 等. 工程塑料应用, 2021, 49(11):27–32.
Xue Dan, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):27–32.
- [64] Alberti C, et al. Chemistryselect, 2020, 5(39):12 313–12 316.
- [65] Alberti C, et al. Chemistryselect, 2019, 4(23):6 845–6 848.
- [66] Hajighasemi M, et al. Environmental science & technology, 2018, 52(21):12 388–12 401.
- [67] Wang X, et al. Chemosphere, 2019, 231(9):126–133.
- [68] Hajighasemi M, et al. Biomacromolecules, 2016, 17(6):2 027–2 039.