

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.028

透明耐热聚乳酸材料改性研究进展

张浩琴, 杨文超, 陈月铃, 李正秋

(西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039)

摘要: 概述了近年来国内外聚乳酸 (PLA) 材料的耐热改性方法, 包括共混改性、立构改性、无机填充改性。介绍了 PLA 的透明耐热改性方法, 包括链结构改性、与透明高耐热聚合物共混改性、外力场作用下制备透明耐热 PLA, 在保证透明性的前提下有效提升了 PLA 材料的耐热性能。重点介绍了生物降解透明耐热 PLA 的制备方法, 如结晶动力学调控、与可降解材料共混改性, 并对透明耐热 PLA 的研究和发展方向作出总结与展望。

关键词: 聚乳酸; 耐热性; 透明; 生物可降解; 改性

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0164-07

Research Progress on Modification of Transparent and Heat-resistant Polylactic Acid Materials

Zhang Haoqin, Yang Wenchao, Chen Yueling, Li Zhengqiu

(School of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The heat-resistant modification methods of polylactic acid (PLA) materials at home and abroad in recent years were summarized, including blending modification, stereoscopic modification, and inorganic filling modification. The transparent and heat-resistant modification methods of PLA were introduced, including chain structure modification, blending modification with transparent high heat-resistant polymer, and preparation of transparent heat-resistant PLA under the action of external force field, the heat resistance of PLA was effectively improved on the premise of ensuring the transparency. The preparation methods of biodegradable transparent heat-resistant PLA, such as crystallization kinetics control and blending with degradable materials, were introduced emphatically. The research and development direction of transparent heat-resistant PLA were summarized and prospected.

Keywords: polylactic acid; heat resistance; transparent; biodegradable; modification

聚乳酸 (PLA), 又称为聚丙交酯, 其原料单体为乳酸, 经丙交酯开环聚合而成, 是一种半结晶的热塑性材料, 具有相对较好的力学性能及良好的透明性、生物相容性、生物可降解性。PLA 作为新型的可降解材料, 其应用十分广泛, 在生物医药、工业和农业、服装、食品包装材料等领域都有涉及。PLA 的主要缺点之一是耐热温度相对较低, 其应用范围大大受限。在现有的改性研究中, 许多提高 PLA 耐热性的方法牺牲了 PLA 的透明性或生物可降解性, 同时也限制了耐热 PLA 材料在包装、照明材料、光学材料等领域上的应用, 且可能对环境造成不利影响。因此如何在提高耐热性的同时保持 PLA 材料的透明性与可降解性是一个急需解决的关键问题。笔者综述了已有 PLA 材料的耐热、透明耐热改性方法,

探讨了 PLA 的耐热透明全生物降解改性研究进展情况, 并对透明耐热 PLA 材料的未来发展进行了展望。

1 PLA 的耐热改性

PLA 耐热温度较低的原因主要是结晶度太低, 分子链间的相互作用较小, 当材料受到热的作用时, 分子链容易解缠结, 材料发生变形与破坏。提高 PLA 耐热性的方法主要有共混改性、立构改性、无机填充改性等。

1.1 共混改性

共混改性是改善 PLA 耐热性的主要方法之一, 现常用于 PLA 耐热共混改性的物质主要有纤维、聚碳酸酯 (PC) 等。

纤维在 PLA 基体中可以起到骨架支撑作用, 使 PLA 在受热时, 其链段运动受到限制, 从而提高 PLA 耐热性^[1]。刘

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51803169), 四川省科技厅成果转化项目 (2020ZHC0042), 教育部春晖计划 (192619), 西华大学重点项目 (Z17105)

通信作者: 李正秋, 博士, 副教授, 主要研究方向为医用高分子材料及生物降解、智能响应、生态环境高分子材料的开发与应用

收稿日期: 2021-06-07

引用格式: 张浩琴, 杨文超, 陈月铃, 等. 透明耐热聚乳酸材料改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 164-170.

Zhang Haoqin, Yang Wenchao, Chen Yueling, et al. Research progress on modification of transparent and heat-resistant polylactic acid materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 164-170.

星等^[2]制备了乙酸酯化纳米纤维素(ANC),将ANC与PLA复合制备纳米复合材料,研究了ANC对PLA的影响。结果表明,ANC在PLA中分散性较好,可以提高PLA的结晶度和结晶速率。J. H. Wu等^[3]研究发现,加入天然微米级纤维素后,PLA球晶生长率从纯PLA的 $3.35\ \mu\text{m}/\text{min}$ 增加到 $5.52\ \mu\text{m}/\text{min}$,改性后PLA的结晶度比纯PLA高13.5%~37.2%,表明天然微米级纤维素可有效改善PLA耐热性。

PC是一种透明的工程塑料,具有良好的耐热性及力学性能,且折射率(1.53)与PLA(1.49~1.50)相近,混合后可显著提高PLA的耐热性,但由于其相容性较差,常需要加入一定的增容剂。李宝钗等^[4]研究发现,纯PLA在341℃失重已达90%,而PC在469.4℃仅失重5%,PLA与PC共混后,PC相显著提高了PLA相的耐热性。冯慧等^[5]研究发现,脂肪族聚酯碳酸酯与PLA共混后,可使PLA具有良好的耐热性能。

1.2 立构改性

PLA的立构复合物可以有效提高PLA的耐热性。Y. Ikada等^[6]研究表明,当左旋PLA(PLLA)与右旋PLA(PDLA)混合时,可得到熔点达230℃的立构复合物SC-PLA,其熔点约比两种结构的PLA高50℃,极大程度地提高了PLA的耐热温度。PDLA与PLLA为两种对映异构体,王杰^[7]将PDLA作为次要组分与PLLA混合,制备成非1:1配比的PLLA/PDLA共混物,探究了其立构复合微晶网络结构的形成及其对基体结晶的影响,结果表明不同PDLA含量的PLLA/PDLA共混物结晶度均有显著提高,其中,具有质量分数5%PDLA的共混物结晶温度提高了约40℃。孙彬等^[8]将等量的PDLA与PLLA作为原料,制得立构复合物并将其制成立构物粉末,辅以成核剂等助剂后,得到维卡软化温度可达165℃以上的高耐热性PLA复合材料。

1.3 无机填充改性

无机物可均匀分散在PLA当中,起晶核作用成为结晶中心,引起晶体生长,以提高其结晶度或阻碍PLA分子链在热作用下的运动,使分子链间作用力增强,从而达到提高耐热性的目的。许多无机物如无机纳米粒子、蒙脱土等与PLA复合或作用时都使PLA表现出优良的耐热性。

袁明伟等^[9]制备了以PLLA表面修饰的ZnO(ZnO-PLLA)纳米材料,并将其与PLA进行共混,发现该材料在PLA基体中分散性较好。当添加质量分数0.5%的ZnO-PLLA纳米材料时,PLA结晶速率提高,且结晶度从42.2%增加到47.1%,有更高的热稳定性及界面结合强度。

滑石粉、蒙脱土等无机物均具有层状结构,利于PLA的插入及其与PLA的充分接触^[10]。N. Zaldua等^[11]将改性蒙脱土加入PLA当中,发现改性蒙脱土所含羟基与PLA的羟

基可进行反应,并对PLA产生了固定作用,从而限制分子链的流动性,提升了PLA的耐热性。王艳宁等^[12]通过研究不同目数滑石粉对PLA性能的影响,发现不同目数滑石粉的加入均可提高PLA的热变形温度,且同一滑石粉含量下PLA的热变形温度随着目数的增大而增大。

2 PLA的透明耐热改性

通常,耐热改性后PLA材料透明度显著降低,这是因为随着结晶度的提高,晶粒间形成界面,相区尺寸过大导致了光折射或界面散射等现象的发生。若要使耐热PLA材料具有良好的透明性,需控制晶粒尺寸或分散相区尺寸在780 nm(可见光波长)以下。目前,透明耐热改性的方法主要为:通过改变分子链结构以增加体系物理化学缠结位点从而实现微相区尺寸上的耐热改性、与透明高耐热聚合物进行分子共混改性、外力场作用制备透明耐热PLA等。

2.1 链结构改性

(1) 交联。

PLA的交联一般是通过加入交联剂或辐射使PLA形成网络聚合物。由于PLA的热变形温度与分子链的活动能力及结晶度有关,加入交联剂或进行辐照处理时,可提高PLA的分子量,形成三维网络结构,使PLA的链段活动能力降低,故可在一定程度上提高PLA耐热性并保持PLA材料的良好透明性^[13]。交联的方法主要有化学诱导交联、辐照交联、加热引发交联等。

化学交联是在交联剂的作用下,脱去PLA主链上的叔氢形成自由基,使其与交联剂的活性自由基发生反应形成化学交联结构的一种交联改性方法。Yang Senlin等^[14]以过氧化二异丙苯(DCP)作为引发剂,在PLA中加入少量的交联剂三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC),通过引发剂产生的活性自由基诱导PLA与TAIC反应从而发生交联,发现PLA在较低的TAIC和DCP含量下就开始交联,材料起始降解温度和完全降解温度随交联剂含量的增加分别从280℃和350℃提高到310℃和375℃,热稳定性显著提高。

辐照交联是通过辐照直接诱发PLA产生活性自由基,从而使其与一定的交联剂反应后形成交联结构的方法,不同的辐照能量会造成不同的交联结果^[15]。辐照交联的方法常用的一般有两种,即通过 γ 射线辐照或电子束辐照进行交联。邓鹏飏等^[16]通过强化辐射将PLA与多种纤维进行交联以改善PLA的耐热性,当PLA/纤维复合材料中纤维质量分数超过20%时,在10 kGy下辐照后,PLA的热变形温度可达120℃以上。N. Nagasawa等^[17]使用辐照剂量为50 kGy的电子束辐照PLA,经过辐照后,PLA的耐热性显著提高,耐热温度可达200℃,以交联PLA为材料制作成杯体并注入沸水后,杯体仍能保持原有形状与透明度。

(2) 共聚。

通过共聚改性,PLA可结合其它耐热聚合物链段的优势,使共聚物的玻璃转化温度有所提高,从而改善PLA的耐热性。当共聚材料运用于片材或薄膜时,透明度较好。一般可用含有能够与乳酸发生缩合反应基团(羟基、羧基、胺基等)的有机小分子与PLA进行共聚^[18]。

H. Ebato等^[19]将丙交酯和聚酯在催化剂下进行开环聚合制得乳酸基嵌段共聚物,该共聚物分子量较高,耐热性与热稳定性也较高且可生物降解。根据用途该材料可表现出不同的性能,当其应用于片材或薄膜时能表现出优良的可成型性、可降解性和透明度。方振华等^[20]将PLA与双酚A、邻苯二甲酸酐作为原料反应得到共聚物,成功在PLA分子链上引入了芳环耐热结构,经改性后的PLA最大热收缩率降到2.54%,热稳定性有所提高。反应过程中,芳环的大位阻效应对PLA的结晶有一定阻碍作用,制品具有一定透明性。

2.2 与透明高耐热聚合物共混改性

将PLA同与其相容性良好或折射率相近的高耐热非晶态透明聚合物进行共混改性,可提高PLA的耐热性并保持共混材料良好透明性^[21]。PLA与高耐热物质共混改性时,常由于共混材料界面之间的影响导致不透明现象的产生。因此通过共混对PLA进行透明耐热改性时,应注意使用的共混材料折射率尽量在1.49~1.50,且具有良好相容性,使界面间的相区尺寸在750 nm以内。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有较高的玻璃化转变温度,加工温度与PLA相近,折射率与PLA接近,同时PMMA与PLA分子均有酯键的存在,可形成分子间氢键,以保证共混时的相容性,且高温下能够解聚以回收循环使用,是较为理想的共混改性材料。范寅清等^[21]通过熔融共混法制备了PLA/PMMA透明共混材料,研究发现,PLA部分结晶,球晶的存在使材料整体的耐热温度升高,PMMA的存在限制了PLA球晶的尺寸,也提高了共混材料的透明性。陈赞等^[22]采用熔融共混法制备了PLA/PMMA共混材料,研究表明,随共混物中PMMA的质量分数增加,共混材料的玻璃化转变温度逐渐升高,且升温过程中仅观察到一个玻璃化转变,质量分数5%的PMMA可促进PLA结晶。

现有的耐热PLA共混体系中,脂肪族PC有较好生物可降解性^[23],但与PLA的相容性差,折射率相差较大,不利于PLA的透明性。PMMA是较好的共混材料,但由于PMMA的不可降解性,即使PLA已发生降解,PMMA分散相还会继续存在,对环境造成污染。

2.3 外力场作用制备透明耐热PLA

以上制备透明耐热PLA材料的方法均是从原料的角度

入手,除此之外还可通过外力场作用提高PLA的耐热性并保持其良好的透明性。

通过吹膜等工艺制备的高度取向PLA薄膜,例如双向拉伸PLA薄膜(BOPLA),有较高的耐热性和透明度,现已被运用于各种透明包装容器、包装膜及日用品等。在制备过程中,双向拉伸工艺使材料的取向度发生变化,使聚合物的分子链在纵/横两个方向上取向,极大地提高了薄膜的耐热性,同时能够保证良好的透明度。在现有产品中,已经有BOPLA的应用,如日本UNITIKA公司研究的软质PLA包装膜Terranmac®BOPLA薄膜,此薄膜材料雾度小,有良好透明度且其熔点可达170℃;日本三菱化学开发的BOPLA具有高透明度、高耐热性及高冲击强度,已成功应用在索尼的电子产品包装等领域,如ICR-P10收音机外包装^[24]。但双向拉伸工艺需要的设备和投资较大,且不利于二次成型,该技术的应用因此受到很大的限制。

3 保持生物降解功能的PLA透明耐热改性

经透明耐热改性的PLA具有更加良好的综合性能,在此基础上,如何保证改性后PLA的可降解性是必须考虑的问题。现制备透明耐热且能保持生物降解功能的PLA的方法主要为:通过成核剂进行结晶动力学调控、与可降解材料共混改性。

3.1 结晶动力学调控

加入成核剂是提高PLA耐热性最直接有效的方式,但往往添加成核剂之后会因结晶度的提高,使PLA的透明度大大下降,其原因主要是可见光在聚合物晶区与非晶区两相界面间发生了光折射或光反射,使光不能直接透过^[21]。成核剂的作用方式为通过某种形式,如直接提供成核位点,或形成特殊结构提供成核位点或使材料发生氢键自聚等,让分子链段被吸附或主动依附在成核剂表面及其所提供的大量成核位点上并进行有序排列,由于成核剂极其细小或能够促进材料的结晶速率,因此在提高结晶度的同时得到尺寸能够小于可见光波长的晶粒,从而在提高耐热性的同时保证一定的透明度。

成核剂虽在一定程度上会对PLA的生物可降解性造成影响^[25-27],但改性后PLA材料仍具备可降解性。现有研究中,对PLA透明耐热改性有较好作用效果的成核剂主要为酰胺类成核剂,而透明成核剂(山梨醇类成核剂、有机磷酸金属盐类成核剂、松香类成核剂)、羧酸盐类成核剂、稀土 β 类成核剂对PLA的透明耐热改性也有较大潜力。

(1) 酰胺类成核剂。

现使用较多的是PLA专用成核剂N,N',N''-三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺(TMC-328)。TMC-328在加工过程中始终呈现固体状,可使PLA分子链形成更稳定的螺旋结

构,且围绕此固体状颗粒有序排列^[28],形成更加细小均匀的晶体。

TCM-328 属于多酰胺类成核剂,无毒无味,在 PLA 中加入少量 TCM-328 成核透明剂(如图 1 所示)可促进 PLA 的成核并细化晶粒,能够提高制品的透明性、耐热稳定性,改善其力学性能,制品可广泛用于光学仪器、生活用品及包装制品等领域。刘小文等^[28]通过熔融法制备 TMC-328 改性 PLA,研究发现 TMC-328 的最佳质量分数为 0.1%,在此添加量下,TCM-328 可细化晶粒,且对 PLA 的结晶诱导期没有影响,随 TMC-328 质量分数的增加其团聚现象比较明显,成核效率降低。

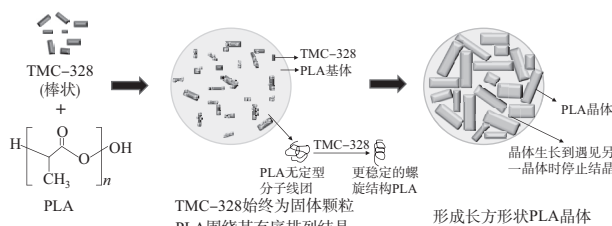


图 1 TCM-328 成核作用机理

除酰胺类成核剂 TMC-328 外,其它酰胺类成核剂对 PLA 也有较好的成核效率。沈田丰^[29]将束状双酰胺类有机成核剂(HBNA)(其结晶诱导机理如图 2 所示)与 PLA 通过熔融共混制备了 PLA/HBNA 共混物,研究表明,HBNA 成核剂主要促进 PLA α 晶体的生长,在促进 PLA 结晶的同时可显著减小 PLA 球晶尺寸。通过紫外-可见光透光率曲线比较纯 PLA 与 PLA/HBNA 在可见光范围内的透光率可知,改性后 PLA 在可见光范围内的透光率仍保持在 70% 以上,且当 HBNA 质量分数为 0.25% 时,试样的透光率与纯 PLA 十分接近,保留了材料良好的透明性。

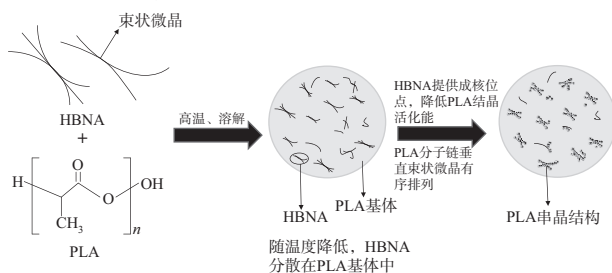


图 2 HBNA 诱导 PLA 结晶成核作用机理

(2) 透明成核剂。

除酰胺类成核剂外,现如今广泛使用的成核剂还有透明成核剂:山梨醇类成核剂和有机磷酸金属盐类成核剂,现多应用于聚烯烃和 PLA 材料的透明改性,这两类成核剂的特点为在改善材料透明度的同时,能够提高材料的耐热温度或其它性能。

如图 3 所示,山梨醇类成核剂主要成分为二苄叉山梨醇衍生物,其含有的自由羟基会在高于材料熔点的温度下,

由于氢键作用形成纤维直径小于 10 nm 的三维纳米纤维网络结构,在纤维表面形成成核中心,将所需材料分子链吸附在其之上有序排列,从而形成小球晶,提高材料的结晶度,进而使材料的透明度得到改善且耐热温度有所提高^[30]。PLA 分子链段含有自由羟基与酯键,当加入山梨醇类成核剂时,可与成核剂形成分子间氢键,使分子链段更加稳定地在成核剂上有序排列从而结晶,在降低晶粒尺寸的同时提高耐热温度,故山梨醇类成核剂在 PLA 的透明耐热改性上具有较大潜力。

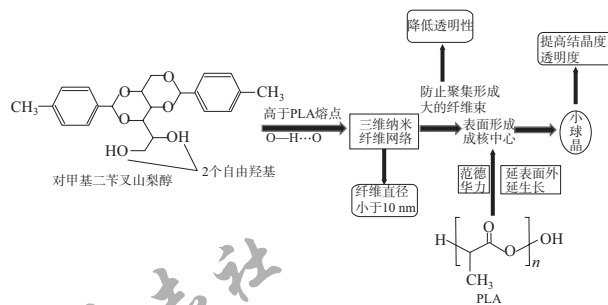


图 3 山梨醇类成核剂作用机理

但由于山梨醇类成核剂耐热性差,易受到酸性、水分、温度的影响,成核剂会分解产生甲醛等有毒气体,有异味,其应用受到一定限制,不适用于食品包装。针对此问题的解决方法主要为两个方面:一是洗涤精制法,二是添加稳定剂^[31]。洗涤精制法可通过选用一种或两种以上的 C1~C6 脂肪族低级醇、酮类、芳香烃、脂环烃或苯类组成有机溶剂,将成核剂粗级品滤饼进行洗涤精制,过滤后以 60~95℃ 的热水洗涤过滤,置换滤饼中残余有机溶剂,完成异味的去除^[32]。稳定剂种类繁多,有碱性稳定剂、醛类去除剂、酰胺基官能性化合物等,可根据实际需求进行添加^[31]。除上述方法外,现常在山梨醇类成核剂分子链上引入基团,增加分子链的刚性,从而有效增加其稳定性。据研究,在山梨醇类成核剂的换代过程中,分别引入烷基、卤素、苯甲醛等取代基以及丙基、丙氧基等基团,可得到综合性能较好的成核剂。巍冬初等^[33]将山梨醇衍生物(烯丙基山梨醇、丙基山梨醇、2-丁烯山梨醇等)制成药核剂,从而有效改善了成核剂的气味问题,提高了材料热变形温度与透明性;赵文林等^[34]以 3,4-二甲基苯甲醛和山梨醇为原料,合成了无味、无毒且性能优良的山梨醇类成核剂;贾宝林等^[35]研究发现在山梨醇分子上引入丙基或烯丙基后与正丙基苯甲醛缩合形成的成核剂 Millad NX8000 可明显提高样品结晶度,综合性能较好。

有机磷酸金属盐类成核剂成核效率较高,且耐热温度可达 400℃,其诱导 PLA 成核作用机理如图 4 所示。此成核剂在作用时,两个苯环形成 V 型结构,材料的分子链能够附着在此结构之上有序排列长成晶体。此外,当分子链呈现螺旋型时,V 型结构与分子链段之间的作用力能使分子链更加

稳定地聚集成核与形成晶体,形成的晶格与成核剂中的芳香基匹配时,能使成核自由能降低,成核效率提高,晶粒细化,结晶度提高,从而在改善材料透明度的同时,提高材料的耐热温度^[36]。

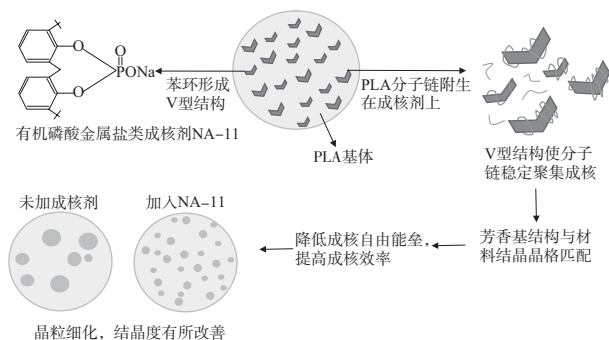


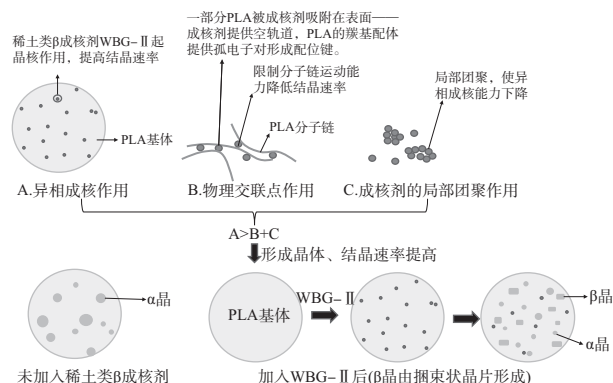
图4 有机磷酸金属盐诱导PLA结晶成核作用机理

虽有机磷酸金属盐现多用于聚丙烯的透明改性,但PLA分子链段上含有的自由羟基可与成核剂分子间形成氢键,增加分子间作用力,使分子链段更加稳定地吸附在成核剂上进行结晶,故有机磷酸金属盐在PLA的透明耐热改性上也具有较大潜力。已有学者将其运用于PLA的成核改性中,改性后PLA晶粒能够被细化且耐热温度有所上升。李春等^[37]通过将不同的取代芳基磷酸金属盐类成核剂加入PLA中,发现取代芳基磷酸一价和三价金属盐对诱导PLA结晶有明显改善,成核效率更好,且在该成核剂饱和添加量为1%(质量分数)时,球晶能得到较好细化,当滑石粉与取代芳基磷酸一价金属盐复配时成核效果更优,可使PLA结晶温度提高16℃,熔融焓提高约105.93%。张惠芳^[38]研究发现,苯基磷酸锌及其复配物对PLA结晶有较明显的促进作用,苯基磷酸锌的最佳质量分数为0.8%,其复配物最佳质量分数为1%。

(3) 稀土类 β 成核剂。

现用于PLA的稀土类 β 成核剂主要为WBG-II,该成核剂是以稀土多元络合物或稀土与第IIA族金属形成的双核络合物,其形成的晶核尺寸较小,可达到纳米级。如图5所示,在成核剂WBG-II的成核作用过程中,其包含三种作用^[39]:一为异相成核作用,可增加PLA成核数目与速率,提高材料的结晶度并减小晶粒尺寸;二为吸附分子链,作为物理交联点阻碍分子链的运动,从而降低结晶速率;三为在作用过程中可能发生的成核剂局部团聚作用,削弱异相成核作用。当异相成核作用大于后两者阻碍作用的综合效应时,除部分 α 晶转变为 β 晶外,WBG-II能够细化晶粒尺寸在提高材料结晶度的同时仍旧保持材料良好的透明性,又因稀土成核剂对热传导过程的阻隔作用,故材料耐热温度有所升高。

郝妮媛^[40]研究了三种不同的成核剂[稀土 β 类成核



剂(WBG-II)、芳酰胺类 β 成核剂(TMB-5000)、苯基磷酸锌(PPZN)对PLA的影响。研究表明,成核剂加入后,PLA结晶速率加快、球晶尺寸减小、结晶度提高。此外,加入PPZN后PLA的结晶性能明显提升,但透明性大大下降。PLA/WBG-II与PLA/TMB-5000相比,晶核和球晶尺寸都相对较小,透光率提高10.3%,WBG-II的最佳质量分数为0.25%,当含量低于此值时,PLA的结晶度随含量的增加而增加。

综上所述,每种成核剂对PLA的改性效果各有侧重,能够提高PLA耐热温度并保证其良好透明性的成核剂始终为少数,若想要找到一种能完全满足所需条件与要求的成核剂相对来说难度较大,故将互相无不良影响的不同成核剂、助剂等制成复合型成核剂,使各成核剂取长补短是今后研究的重点与方向。

3.2 与可降解物质共混改性

在PLA中加入生物可降解、折光指数与PLA相近的透明性物质对PLA进行改性,可使PLA在具有所需性能的同时保持良好的透明度与可降解性。

付顺成等^[41]通过在PLA中加入乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、异氰酸酯扩链剂、有机成核剂等改性剂及助剂,制得了透明增韧PLA。其中关键改性剂为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(可降解透明增塑剂),改性后PLA的韧性和耐热性大幅度提高,透光度在86%以上,热变形温度可达110℃以上,具备完全生物降解性能。

闻新等^[42]选用纳米二氧化硅材料作为改性剂对PLA进行改性,由于纳米二氧化硅具有优良的耐热性,且因具有对PLA的阻隔作用能够抑制热降解,故材料热稳定性明显提高,初始热分解温度最大提高了34.7℃。由于纳米二氧化硅粒子直径仅为7~80 nm,折光指数与PLA相似,故材料透明性也较好,可见光透过率为85%~89%,雾度为3.8~4.7。由于纳米二氧化硅可增加材料亲水性,促进PLA的水解降解,而其它助剂均为可生物降解材料,故最终制得的材料在保持透明性、提高耐热性的同时,还具有优良的生物可降解性。

4 结语

PLA 耐热改性的主要方法有共混改性、立构改性、无机填充改性等。共混改性通过与刚性或高耐热性物质共混,使链段运动受到限制或增加共混物分子链间相互作用,从而提高 PLA 的耐热性;立构改性中立构复合物结晶度较高,能有效提高 PLA 耐热温度;无机填充改性通过无机物的异相成核作用增加 PLA 的结晶度或由成核剂对 PLA 的固定作用,限制 PLA 分子链的运动,进而提高 PLA 的耐热性。

耐热改性后的 PLA 透明性常出现大幅度的下降,为解决这一问题,常使用链结构改性、与高耐热透明聚合物共混、外力场诱导取向透明结晶等方法。其中,进行链结构改性时应注意交联与共聚程度的控制,保证不能影响可降解性;与高耐热透明聚合物复合的方法可能会存在折射率或相容性的影响,故要充分考虑聚合物与 PLA 的相容性是否良好,折射率是否相近等问题;外力场诱导取向透明结晶的方法成本较高,且所制备的材料用途相对局限,不适合大范围的应用。此外,在一体化改性 PLA 耐热性与透明性的同时,应尽量保证其生物可降解的优势。通过成核剂进行结晶动力学调控、与可降解材料共混改性为当前制备生物可降解透明耐热 PLA 的主要方法,采用前者需考虑形成晶粒尺寸的问题,为避免透明度受较大影响,需对成核剂的种类、含量及形成的晶粒尺寸进行选择;采用后者时应注意材料的透明性、折射率及其与 PLA 相容性等问题。

随着科学技术的进步,国家对环保事业的重视以及人们环保意识的增强,PLA 材料具有较好的发展前景。在保证可降解性的前提下,实现 PLA 透明性与耐热性的一体化改性会成为今后研究的重点。高效透明成核剂的开发、与可降解高耐热物质的共混以及多种透明耐热改性方法之间的综合应用与研究将会成为未来 PLA 透明耐热改性的发展趋势。

参考文献

- [1] 陈杰,等. 塑料科技,2018,46(5):115-119.
Chen Jie, et al. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(5):115-119.
- [2] 刘星,等. 高等学校化学学报,2018,39(2):373-381.
Liu Xing, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(2):373-381.
- [3] Wu J H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(5): 3 007-3 018.
- [4] 李宝钗,等. 塑料科技,2019,47(9):63-66.
Li Baochai, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47(9):63-66.
- [5] 冯慧,等. 广东化工,2017,44(10):139.
Feng Hui, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(10):139.
- [6] Ikada Y, et al. *Macromolecules*, 1987, 20(4):904-906.
- [7] 王杰. 聚乳酸对映体共混物形态结构调控及其结晶行为 [D]. 南昌: 东华理工大学, 2019.
Wang Jie. *Morphological structure regulation and crystallization behavior of the polylactide enantiomeric blends*[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2019.
- [8] 孙彬,等. 应用化学,2016,33(9):1 033-1 039.
Sun Bin, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2016, 33(9):1 033-1 039.
- [9] 袁明伟,等. 塑料工业,2018,46(3):124-127.
Yuan Mingwei, et al. *China Plastics Industry*, 2018, 46(3):124-127.
- [10] 赵西坡,等. 材料导报,2018,32(7):1 158-1 164.
Zhao Xipo, et al. *Materials Reports*, 2018, 32(7):1 158-1 164.
- [11] Zaldua N, et al. *Crystengcomm*, 2016, 18(48):9 334-9 344.
- [12] 王艳宁,等. 黑龙江科学,2021,12(6):12-15.
Wang Yanning, et al. *Heilongjiang Science*, 2021, 12(6):12-15.
- [13] 关颖,等. 化学工业,2014,32(9):31-37.
Guan Ying, et al. *Chemical Industry*, 2014, 32(9):31-37.
- [14] Yang Senlin, et al. *Polymer Testing*, 2008, 27(8):957-963.
- [15] 张宇,等. 现代塑料加工应用,2014,26(5):61-63.
Zhang Yu, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2014, 26(5):61-63.
- [16] 邓鹏飏,等. 高等学校化学学报,2009,30(12):2 530-2 533.
Deng Pengyang, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(12):2 530-2 533.
- [17] Nagasawa N, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, 236(1-4):611-616.
- [18] 张佩弦,等. 化工时刊,2016,30(8):33-37.
Zhang Peixian, et al. *Chemical Industry Times*, 2016, 30(8):33-37.
- [19] Ebato H, et al. EP0618250[P]. 2000-10-05.
- [20] 方振华,等. 合成纤维,2015,44(3):12-13.
Fang Zhenhua, et al. *Synthetic Fiber in China*, 2015, 44(3):12-13.
- [21] 范寅清,等. 功能材料,2011,42(5):842-845.
Fan Yinqing, et al. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(5):842-845.
- [22] 陈赞,等. 塑料工业,2019,47(12):18-22.
Chen Bin, et al. *China Plastics Industry*, 2019, 47(12):18-22.
- [23] 贾立. 基于脂肪族聚碳酸酯的合成及其交联改性的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
Jia Li. *Synthesis and crosslinking modification of aliphatic polycarbonate*[D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [24] 罗焯欣. 双向拉伸聚乳酸薄膜的制备 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
Luo Chaoxin. *Preparation of biaxially oriented polylactide*

- (BOPLA) film[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2015.
- [25] 梁榕. 多酰胺类成核剂对生物降解聚酯 PBA 的多晶型结构、晶体形貌及性能的影响 [D]. 天津:天津理工大学, 2017.
- Liang Rong. Effect of polyamide nucleating agents on polymorphic crystalline structure, crystal morphology and property of biodegradable poly(1,4-butylene adipate)[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology, 2017.
- [26] 陈依纯. 成核剂对聚己二酸丁二酯 (PBA) 的结晶行为、聚集态结构及生物降解性能的调控 [D]. 天津:天津理工大学, 2016.
- Chen Yichun. Modulated crystallization behavior, polymerphism and biodegradability of poly(butylene adipate):Effect of nucleating agent[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology, 2016.
- [27] 蔡凯武, 等. 精细石油化工进展, 2020, 21(5):54-57.
- Cai Kaiwu, et al. Advances in Fine Petrochemicals, 2020, 21(5):54-57.
- [28] 刘小文, 等. 功能材料, 2011, 42(S2):295-298.
- Liu Xiaowen, et al. Journal of Functional Materials, 2011, 42(S2):295-298.
- [29] 沈田丰. 多酰胺类成核剂诱导聚乳酸结晶行为的研究 [D]. 无锡:江南大学, 2017.
- Shen Tianfeng. Study on crystallization behavior of poly(lactic acid) induced by multi-amid nucleators[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2017.
- [30] 王居兰, 等. 合成材料老化与应用, 2017, 46(6):46-50.
- Wang Julian, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(6):46-50.
- [31] 王小强, 等. 石化技术与应用, 2002, 20(4):268-272.
- Wang Xiaoqiang, et al. Petrochemical Technology & Application, 2002, 20(4):268-272.
- [32] 李吉春, 等. CN1524896A[P]. 2004-09-01.
- Li Jichun, et al. CN1524896A[P]. 2004-09-01.
- [33] 巍东初, 等. CN105732315A[P]. 2016-07-06.
- Wei Dongchu, et al. CN105732315A[P]. 2016-07-06.
- [34] 赵文林. CN102675331A[P]. 2012-09-19.
- Zhao Wenlin. CN102675331A[P]. 2012-09-19.
- [35] 贾宝林, 等. 合成材料老化与应用, 2020, 49(4):51-53.
- Jia Baolin, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2020, 49(4):51-53.
- [36] 龙丽娟, 等. 高分子通报, 2013(12):6-14.
- Long Lijuan, et al. Polymer Bulletin, 2013(12):6-14.
- [37] 李春, 等. 中国塑料, 2006, 20(10):79-82.
- Li Chun, et al. China Plastics, 2006, 20(10):79-82.
- [38] 张惠芳. 塑料工业, 2021, 49(2):125-127.
- Zhang Huifang, et al. China Plastics Industry, 2021, 49(2):125-127.
- [39] 张竞, 等. 精细石油化工, 2011, 28(5):28-31.
- Zhang Jing, et al. Specialty Petrochemicals, 2011, 28(5):28-31.
- [40] 郝妮媛. 基于 α 和 β 成核剂诱导聚乳酸结晶过程的研究 [D]. 镇江:江苏科技大学, 2015.
- Hao Niyuan. A study based on the α and β nucleating agents inducing crystallization of PLA[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2015.
- [41] 付顺成, 等. CN109608838A[P]. 2019-04-12.
- Fu Shuncheng, et al. CN109608838A[P]. 2019-04-12.
- [42] 闻新, 等. CN101503565A[P]. 2009-08-12.
- Wen Xin, et al. CN101503565A[P]. 2009-08-12.