

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.027

PLA 热稳定性和降解性能研究及其应用

朱大勇¹, 徐俊鹏¹, 曹礼彬¹, 鲁圣军¹, 王彩红²

(1. 贵州大学材料与冶金学院高分子材料与工程系, 贵阳 550025; 2. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025)

摘要: 综述了聚乳酸的种类、性能、热稳定性和降解性能的研究及其应用。聚乳酸具有良好的生物降解性和生物相容性, 是一种环境友好型高分子材料。聚乳酸因其热稳定性较差, 需要进行改性处理, 从共混、共聚、添加剂和加工工艺 4 个方面进行改性处理都可以改善聚乳酸的热稳定性。

关键词: 聚乳酸; 降解性能; 生物降解性; 共混; 热稳定性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0119-04

Thermal Stability and the Degradation Performance of Poly (lactic acid) and Its Application

Zhu Dayong¹, Xu Junpeng¹, Cao Libin¹, Lu Shengjun¹, Wang Caihong²

(1. Department of Polymer Materials and Engineering, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The types, properties, thermal stability and degradation performance research of poly(lactic acid)(PLA) and its application were reviewed. PLA had good biodegradability and biocompatibility, it was a kind of environmentally friendly polymer materials. Because of PLA's poor thermal stability, PLA need to be modified, the blending, copolymerization, additives and processing technology four aspects of modification can improve the thermal stability of PLA.

Keywords: poly(lactic acid); degradation performance; biodegradability; blending; thermal stability

聚乳酸 (PLA) 是一种具有良好生物相容性和生物降解性的聚酯类高分子材料, 是对环境无害的绿色高分子材料^[1-3]。它在自然环境中能进行水解或生物降解, 最终生成对环境无害的二氧化碳和水。同时, PLA 燃烧时的燃烧热量小, 不产生有害气体, 是环境友好型的高分子材料。它还可以从可再生的植物资源中得到原料, 其原料来源非常丰富^[4]。

PLA 分子链中存在许多由脱水缩合形成的酯键, 这些酯键对水及热都比较敏感, 因此在高温或者潮湿的环境中, PLA 的分子链段会发生不同程度的化学键断裂反应, 从而使其综合性能明显下降^[5]。PLA 的熔点为 180℃ 左右, 通常其加工温度要超过 180℃, 由于 PLA 对温度比较敏感, 当加工温度较高时会出现明显的热降解现象^[6]。PLA 发生热降解时, PLA 的分子量和性能会出现明显降低, 因此 PLA 只能在较窄的温度范围内进行加工, 从而限制了 PLA 的加工和应用。研究 PLA 的热稳定性和降解性能^[7], 找出最佳的降解

措施, 提高材料的热稳定性, 对于 PLA 的加工和应用具有重要意义。

1 PLA 的概述

1.1 PLA 的种类

PLA 因其立体构型的不同, 通常可以分为右旋 PLA (PDLA)、左旋 PLA (PLLA)、内消旋 PLA (PDLLA) 3 种类型。PDLA 和 PLLA 结构较规整, 在通常情况下均可形成结晶, 结晶度可达 60% 左右。PDLLA 是无定形非结晶材料, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 58℃, 由于内消旋结构打乱了分子链的规整度, 导致其无法结晶, 因此 PDLLA 不存在熔融温度^[8]。

1.2 PLA 性能

纯的 PLA 为乳白色半透明粒子, PLA 经双向拉伸加工可具有良好的表面光泽性、透明性、高刚性、抗油和耐润滑侵蚀性。PLA 是一种热塑性高分子材料, 可以通过挤出、双轴拉伸、纺丝、注射、吹塑等^[9]多种方式进行加工, 加工设备比

基金项目: 贵州省“百层次”创新型人才项目 (黔科合平台人才 [2016]5653), 贵州大学研究生创新基金项目 (研理工 2017077)

通讯作者: 王彩红, 高级实验师, 从事高分子材料结构与性能研究 E-mail: wangch2000@sina.com

收稿日期: 2017-11-16

引用格式: 朱大勇, 徐俊鹏, 曹礼彬, 等. PLA 热稳定性和降解性能研究及其应用 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 119-122.

Zhu Dayong, Xu Junpeng, Cao Libin, et al. Thermal stability and the degradation performance of poly (lactic acid) and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 119-122.

较简单,操作方便。PLA耐溶剂性较好,常见的 PLLA 的耐溶剂性与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)相同,在普通的有机溶剂中均不溶。在制备 PLA 纤维和薄膜时进行定向拉伸,可以增强其强度,其透光率可达 94% 以上^[10]。

2 PLA 的改性及加工

PLA 在性能方面也存在一些缺陷,如热稳定性差、脆性大^[11]、结晶速率慢、抗撕裂性能差等。对 PLA 进行改性处理是改善其性能的有效方法^[12],目前主要通过共聚、共混、分子修饰等方法来改善 PLA 的结晶性、热稳定性和力学性能,增加各种功能基团^[13],从而促进 PLA 的广泛应用。

2.1 PLA 共混改性

宋丽贤等^[14]用偶联剂 KH-570 对桉木粉进行接枝改性处理,然后将改性桉木粉和 PLA 共混,制备 PLA/木粉复合材料。结果表明,木粉表面成功地接枝了 KH-570 的烷基结构;在 PLA 基体中,改性后的木粉能均匀分散;木粉的添加促进了 PLA/木粉复合材料的异相成核结晶,其热稳定性也得到了提高;当木粉质量分数为 50% 时,PLA/木粉复合材料的拉伸强度达到最大值,其值为 29.9 MPa,比纯 PLA 提高了 10 MPa,从而表明木粉对 PLA 起到了明显的增强作用。

A. Araújo 等^[15]将粘土矿物与 PLA 混合制备了 PLA 纳米复合材料。研究发现,粘土矿物质量分数为 3% 时,粘土矿物的分散性较好;同时,粘土改性剂 D43B 加入后,PLA 纳米复合材料表现出更高的热稳定性。

王鹏等^[16]以低温易膨胀石墨和聚磷酸铵为原料,制备了阻燃 PLA (FR-PLA) 复合材料。研究表明,低温易膨胀石墨和聚磷酸铵能够改变 PLA 的热降解进程,从而使 PLA 材料在高温下的热稳定性得到提高;扩散过程对于复合材料的热分解反应速率具有重要影响,当 FR-PLA 材料受热时,可以生成膨胀炭层,这些膨胀炭层可以阻止分解产物的扩散,从而抑制热分解反应过程。

张敏等^[17]在 PLLA 中添加 MgO,经过共混流延工艺制成薄膜,对材料进行无氧高温老化试验,探讨了 MgO 对 PLLA 的稳定性影响。研究表明:在老化过程中,添加了 MgO 的 PLLA 薄膜的失重率小于纯 PLLA 薄膜,而两者的结构却没有明显不同。添加了 MgO 的 PLLA 薄膜比纯 PLLA 薄膜的热分解温度有一定的提高,说明了 MgO 对 PLLA 的热老化具有一定的抑制作用,从而提高了 PLLA 的热稳定性。

2.2 PLA 共聚改性

田蓉等^[18]利用丙交酯的开环聚合反应制备了 PLA/单壁碳纳米管复合材料,研究了其热稳定性。结果表明,增强纤维碳纳米管与 PLA 基体之间通过化学键形成了强的界面相互作用,PLA/单壁碳纳米管复合材料与纯 PLA 相比,其热稳定性有了明显提高。另外,PLA/功能化单壁碳纳米

管复合材料的 T_g 与纯 PLA 相比有所提高。

V. Sabatini 等^[19]采用丙交酯开环聚合反应的方法制备了 PLA/蒙脱土纳米复合材料。发现改性蒙脱土的加入能够促进 PLA 的结晶,纳米粒子与聚合物之间形成网络结构,复合材料具有较高的熔体黏度,同时 PLA/蒙脱土纳米复合材料表现出良好的热稳定性。

白晓丹等^[20]以乳酸(D, L-LA)和 L-酪氨酸(Tyr)为原料,氯化亚锡[Sn(Cl)₂]为催化剂,通过直接熔融缩聚法合成了聚(乳酸-酪氨酸)共聚物(PLA-co-Tyr)。结果表明,共聚物的重均相对分子量可达 2900;共聚物具有良好的热稳定性,其分解温度高于 180℃;同时,改性共聚物也表现出比纯 PLA 更好的降解性能。

樊国栋等^[21]以乳酸为原料、辛酸亚锡为催化剂,通过直接熔融缩聚合成了端羧基共聚物 P(LA/SA)。然后采用 2,2-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉(1,3-PBO)对 P(LA/SA)进行扩链,制得扩链产物。结果表明,与 P(LA/SA)相比,扩链产物相对分子质量显著提高,重均分子量达 36×10^4 ;扩链产物 T_g 明显增大,材料的刚性增强,热稳定性提高;同时,扩链产物的韧性较 P(LA/SA)增强,但相对于 PLA 有所降低。

2.3 通过添加助剂改性 PLA

王彪等^[22]通过添加不同助剂来改善 PLA 的热稳定性。研究表明,在 180℃ 下进行热处理 5 h 后,填加了质量分数为 0.25% 的亚磷酸三苯酯(TPP)的 PLA 基体的重均分子量下降幅度明显小于纯 PLA 重均分子量的下降幅度;TPP 质量分数为 0.25% 时试样的储能模量和复数黏度能够保持稳定,说明了 PLA 的热降解行为得到了抑制。光稳定剂 UV-944 和抗氧剂 7910 共同添加可以显著提高 PLA 的热稳定性,其效果比单一助剂添加时更优,能够有效改善 PLA 的热稳定性。

高战团等^[23]研究了添加剂对 PLA 湿热降解性的影响。研究发现,PLA 主要的降解形式是吸湿后的水解。采用熔融共混方法,加入憎水性添加剂二甲基硅油能降低 PLA 的吸湿性,加入碱性添加剂(硬脂酸钠、苯甲酸钠、六次甲基四胺)能改变 PLA 的 pH 值,都可以降低 PLA 的湿热降解率。其中,加入 0.5%~1.5% 的硬脂酸钠时效果最好,此时 PLA 的降解速率与没有添加剂的树脂相比明显降低。

2.4 PLA 加工工艺

王溢等^[24]通过微纳多层共挤出技术制备不同层数的 PLA/聚丁二酸丁二酯(PBS)交替多层复合材料。结果表明,交替多层复合材料的界面作用随着层数的增加而增强;复合材料的断裂伸长率和屈服强度均高于普通共混材料;交替多层复合材料的降解速率与普通共混材料相比明显降低。

陈际达等^[25]用致孔剂粘结-溶液浇铸/颗粒沥析技术制备 PLA 三维细胞支架。研究表明,在 37℃,pH 值为 7.4

的缓冲溶液中进行降解试验时,PLA 支架的外观尺寸和孔隙率能够基本保持不变,其可以明显抑制自催化降解行为。

3 PLA 的应用

PLA 因其优异的生物降解性,被认为是传统塑料的有效替代品。另外,PLA 具有良好的生物相容性,可以用来制作与人体相关的材料,或者应用于医药学领域等^[26-27]。PLA 生产原料来源广,主要来自于可再生的植物资源,因此,PLA 具有广泛的应用前景。

PLA 的特性和聚酯、聚苯乙烯材料类似,属于热塑性材料。PLA 材料可以制成 PLA 纤维、透明薄膜、片材和包装产品等^[28]。PLA 材料因其自身的性能缺陷,通常需要对其进行改性处理。经过改性处理后,可以提高 PLA 的热稳定性和力学性能,从而促进 PLA 的广泛应用。

3.1 PLA 在工业产品中的应用

PLA 可用于制作农业用薄膜、建筑材料、缓释剂、加工助剂和土壤保水材料等工业产品,可以有效减少传统材料对环境的污染。另外,PLA 还可以用于制作各种水产用品的替代用品^[29]。

日本电气公司(NEC)以 PLA 为主要原料制备了一种生物基塑料,它具有优异的自阻燃特性,无需添加阻燃剂,可以应用于多种电子产品中。这种材料具有良好的耐热性、加工性和强度等性能,其性能可以满足计算机外壳的性能要求,与传统商务机外壳的性能类似,而且可以满足液晶投影机等设备的使用要求^[30],具有广泛的应用前景。

3.2 PLA 在日常生活中的应用

PLA 是一种环境友好型材料,PLA 薄膜可以用于制作各种食品包装袋、购物袋、休闲用品包装膜、各种礼品包装膜等^[31],可以减少普通薄膜对环境的破坏。另外,PLA 还可以用来制作一次性餐具、饮料包装材料等一次性产品。应用 PLA 制作而成的面料比一般面料柔软,其具有丝绸一样的光泽,有着良好的手感,人们穿着时比较舒服,同时具有良好的抗皱特点。

2002 年日本研究者以结晶性 PLA、增塑剂和无机填料为原料制成了一种包装带材料。这种包装带既具有 PLA 优良生物降解性又具有较好的力学性能和柔韧性,可作为自动包装机使用的包装材料^[32]。

3.3 PLA 在生物医学中的应用

PLA 在用作外科手术缝合线时,因其具有良好的生物降解性而能够自动降解,不需要进行再次手术,因而得到了广泛应用。PLA 在医药学领域也有很好的应用效果,具有广泛的应用前景。PLA 也可以应用于组织工程中进行细胞培养,等到细胞生长成组织和器官后,经过一段时间其可以完全降解^[33]。

栾世方等^[34]以 PLA 为原料制备一次性注射器。PLA 注射器具有传统的注射器所不具有的可降解性,同时这种注射器具有良好的透明性。另外,其良好的尺寸稳定性使其能够满足精密注射器的性能要求。

4 结语

PLA 是一种性能优良的绿色高分子材料。其原料来自于可再生的植物资源,可作为传统高分子材料的替代品,从而减少人们对石油等石化燃料的消耗,也减少对环境的污染。随着人们对 PLA 研究的深入和工业水平的提高,PLA 各方面性能将得到大大改善,PLA 将会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] Iturrondobeitia M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(18):9 120-9 127.
- [2] Rasal R M, et al. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [3] Oyama H T. Polymer, 2009, 50(3):747-751.
- [4] Chen B K, et al. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2012, 43(12):2 289-2 295.
- [5] Girolotta D. Journal of Polymers & the Environment, 2001, 9(2):63-84.
- [6] Re G L, et al. European Polymer Journal, 2014, 54(1):138-150.
- [7] Zhang Zhiguo, et al. Bioresources, 2014, 9(3):4 821-4 833.
- [8] 刘勇. 聚乳酸热降解及扩链改性研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2011.
Liu Yong. Thermal Degradation and modified chain extended of PLA[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2011.
- [9] Lim L T, et al. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8):820-852.
- [10] 赵永青. 生物降解聚乳酸基复合材料的制备与性能研究 [D]. 兰州大学, 2009.
Zhao Yongqing. Fabrication and properties of composites based on biodegradable poly(lactic acid)[D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2009.
- [11] Simões C L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(1):345-352.
- [12] Cazacu G, et al. Journal of Polymers & the Environment, 2016:1-19.
- [13] Manafi P, et al. Polymer Bulletin, 2015, 72(5):1 095-1 112.
- [14] 宋丽贤,等. 功能材料, 2014(5):5 037-5 040.
Song Lixian, et al. Journal of Functional Materials, 2014(5):5 037-5 040.
- [15] Araújo A, et al. Applied Clay Science, 2014, 88-89(3):144-150.
- [16] 王鹏,等. 工程塑料应用, 2013(7):73-77.
Wang Peng, et al. Engineering Plastics Application, 2013(7):73-77.
- [17] 张敏,等. 塑料, 2009, 38(4):85-87.
Zhang Min, et al. Plastics, 2009, 38(4):85-87.
- [18] 田蓉,等. 复合材料学报, 2011, 28(1):26-30.

- Tian Rong, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(1):26-30.
- [19] Sabatini V, et al. Journal of Nanomaterials, DOI: 10.1155 / 2015 / 418418.
- [20] 白晓丹,等. 化工新型材料, 2012, 40(1):62-65.
Bai Xiaodan, et al. New Chemical Materials, 2012, 40(1):62-65.
- [21] 樊国栋,等. 高分子学报, 2012(1):14-18.
Fan Guodong, et al. Acta Polymerica Sinica, 2012(1):14-18.
- [22] 王彪,等. 高分子通报, 2015(7):57-64.
Wang Biao, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2015(7):57-64.
- [23] 高战团,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4):70-73.
Gao Zhantuan, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(4):70-73.
- [24] 王溢,等. 高分子材料科学与工程, 2014(8):71-75.
Wang Yi, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(8):71-75.
- [25] 陈际达,等. 中国生物医学工程学报, 2006, 25(1):100-105.
Chen Jida, et al. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2006, 25(1):100-105.
- [26] 周徐. 化工管理, 2014(23):167.
Zhou Xu. Chemical Enterprise Management, 2014(23):167.
- [27] Jimenez A, et al. Express Polymer Letters, 2015, 9(7):583-596.
- [28] Nam B U, et al. Materials Letters, 2015, 150:118-121.
- [29] 江镇海. 上海化工, 2010, 35(2):37-38.
Jiang Zhenhai. Shanghai Chemical Industry, 2010, 35(2):37-38.
- [30] 陈佑宁,等. 化工中间体, 2009, 5(5):9-12.
Chen Youning, et al. Chemical Intermediate, 2009, 5(5):9-12.
- [31] Berger K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(22):547-557.
- [32] 曹燕琳,等. 高分子通报, 2006, 84(10):90-97.
Cao Yanlin, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2006, 84(10):90-97.
- [33] 谢台,等. 塑料助剂, 2011(4):19-23.
Xie Tai, et al. Plastic Additive, 2011(4):19-23.
- [34] 栾世方,等. 中国医疗器械信息, 2009, 15(1):54-55.
Luan Shifang, et al. China Medical Devices Information, 2009, 15(1):54-55.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,本刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 15 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆“工程塑料网”(http://www.epa1973.com),进入杂志社之页,点击“网上投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。