

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.028

聚乳酸与常用纳米材料复合工艺的研究进展^{*}

王毅豪,王淑瑶,兰文婷,张蓉,刘耀文,罗擎英

(四川农业大学食品学院,四川雅安 625014)

摘要: 根据近几年国内外的研究文献,综述了聚乳酸与几种常用纳米材料(如纳米纤维素、纳米二氧化硅、羟基磷灰石、蒙脱土、石墨烯、碳纳米管等)复合的制备工艺,并对复合材料的性能进行了简要阐述,最后对聚乳酸与纳米粒子复合工艺的发展作出了展望。

关键词: 聚乳酸; 纳米; 复合材料

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0141-04

Research Progress in Composite Technology of Poly(lactic acid) and Common Nano Materials

Wang Yihao, Wang Shuyao, Lan Wenting, Zhang Rong, Liu Yaowen, Luo Qingying

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Yaan 625014, China)

Abstract : According to the research literature reports from home and abroad in recent years, the composite technologies of poly(lactic acid) and several common nano materials, such as nano-cellulose, nano-silica, hydroxyapatite, montmorillonite, graphene, carbon nanotube, were summarized. The performances of the composites were briefly described, at last, the development of the composite technology of poly(lactic acid) and nanoparticles was prospected.

Keywords : polylactic acid ; nano ; composite

随着社会经济的发展和公众环保意识的增强,以及石油能源的日趋紧缺,近年来可生物降解塑料的研究与开发引起了广泛的关注和重视。聚乳酸又名聚丙交酯,属于热塑性脂肪族聚酯,是以可再生植物资源为原料制备而成的绿色高分子材料,广泛应用于包装、医疗、化工等领域^[1-2]。聚乳酸具有优异的可生物降解性能,废弃后由微生物完全分解成水和二氧化碳,是传统石油基塑料的理想替代品,同时加工性能良好,可通过多种方式进行加工,如纺丝、挤压、双轴拉伸、注射、吹塑等制成各种制品^[3-4],但其耐冲击性差、热稳定性较差、脆性较大、结晶速率慢、熔体强度低,使其应用受到了一定的限制,这促使人们对其进行改性研究^[5]。

纳米材料是由原子或分子组成的原子群或分子群,具有较大的比表面积,特殊结构决定了其具有量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应,由于这些特殊效应,使其具有其它常规材料所不具备的独特性能,在众多领域的潜在应用极为广泛^[6-8]。

目前针对聚乳酸的改性主要是共混和共聚,纳米共混只须将少量填充剂(质量分数<5%)以纳米尺度分散在聚乳酸网络中,就能显著改善其机械强度和力学性能等,同时基本不会改变其密度小和透明性好的特点,因此将纳米材料用于聚乳酸的改性,对改善其性能和拓宽其应用领域有着相当重要的意义^[9]。目前国内外已有研究者将纳米纤维素、纳米

二氧化硅、羟基磷灰石、蒙脱土、石墨烯等纳米材料用于聚乳酸的改性研究。

1 聚乳酸与纳米纤维素

纳米纤维素又称纤维素纳米晶体,在水溶液中分散呈稳定的胶体状态,是长度约为几十到几百纳米的棒状超细微纤维,表面含有大量的羟基,具有较高的极性,同时其具有生物可降解性、生物相容性以及可再生等特性,在高性能复合材料中有着巨大的应用前景,尤其是作为复合材料的增强相,突显出了卓越的性能^[10-11]。

俞秋燕等^[12]通过溶液浇铸法,将纳米纤维素溶于25 mL 甲苯中,依次加入乙酸、高氯酸、乙酸酐搅拌均匀,然后加入乙醇溶液进行多次离心,蒸馏水洗涤后得到改性的纳米纤维素水溶液,接着将其离心置换到二氯甲烷溶液中,冰水浴超声处理15 min后将聚乳酸完全溶解于其中,置于60℃的真空干燥箱中干燥处理,得到可降解的聚乳酸/改性纳米纤维素复合材料,实验结果显示纳米纤维素对复合体系具有诱导结晶作用,能提升纯聚乳酸的储能模量。

吴骏^[13]采用静电吸附法对纳米纤维素进行改性,在

^{*} 四川省教育厅项目(16ZB0044),大学生创新训练计划项目(201610626078)

联系人: 刘耀文,博士,硕士生导师,研究方向为生物可降解包装
收稿日期: 2017-03-29

45℃的真空干燥条件下与聚乳酸进行熔融共混,干燥后得到聚乳酸/纤维素纳米晶复合材料,其弯曲强度和弯曲弹性模量均高于纯聚乳酸。

A. Abdulkhani 等^[14]先将纳米纤维素乙酰化,然后将其加入到氯仿中磁力搅拌一段时间,接着加入制备好的聚乳酸混合溶液中继续搅拌,室温下干燥 24 h 后置于真空干燥箱中去除残余的氯仿,研究表明复合薄膜的拉伸强度和拉伸弹性模量均随纳米纤维素含量的增而呈上升趋势。

林梦霞^[15]将纳米纤维素悬浮液溶解于聚乙二醇水溶液中,90℃的条件下搅拌蒸发溶剂,干燥后得到聚乙二醇/纳米纤维素混合填充剂,将其与聚乳酸按一定比例熔融共混制得聚乳酸/纳米纤维素复合材料,对比试验发现纳米纤维素改善了聚乳酸的亲水性能,同时有助于提高其降解性能。

邢博^[16]采用酸解法制得纳米纤维素晶须,乙酰化处理后将其与聚乳酸分别溶于三氯甲烷中,磁力搅拌均匀后配制浓度为 2% 的混合溶液,待溶剂挥发后置于 60℃ 条件下干燥 24 h,得到聚乳酸/乙酰化纳米纤维素晶须复合材料,实验结果表明复合材料的热稳定性得到提高,且吸水率及失重率增大,均高于纯聚乳酸。

2 聚乳酸与纳米二氧化硅

纳米二氧化硅又称白炭黑,为白色无定形的超细粉末,粒子尺寸为 1~100 nm,分子结构呈三维链状,无毒、无味、化学稳定性好、比表面积大,将其均匀分散在材料中,能显著提高材料的吸附性能和力学性能,同时其能抵抗紫外线,从而增强材料的抗老化性能和韧性。目前其被广泛应用于涂料、纺织、农业及食品等领域,是一种极具工业应用前景的纳米材料^[17-18]。

刘盟盟等^[19]先称取一定量的纳米二氧化硅,加入 95% 的乙醇溶液中,调节 pH 后再加入硅烷偶联剂进行改性,与聚乳酸混合均匀并通过挤出机熔融挤出,得到聚乳酸/改性纳米二氧化硅复合纤维,研究表明改性二氧化硅的加入使纤维的力学性能得到明显提高,且当其质量分数为 1% 时复合纤维强度最好。

黄媚章等^[20]为了提高聚乳酸和二氧化硅的相容性,首先制备了聚乳酸接枝二氧化硅相容剂(SiO₂-g-OLLA),然后再将二氧化硅和聚乳酸分别溶于四氢呋喃中,搅拌均匀后置于烘箱干燥,制得聚乳酸/SiO₂-g-OLLA/二氧化硅膜,实验结果表明该相容剂能有效降低其透氧与透水性,并提高复合膜的阻隔性。

冯晋荃等^[21]通过纳米银负载二氧化硅颗粒(Ag-SiO₂)和聚乳酸的共混,以此来提高聚乳酸的抗菌性能,先将聚乳酸在 80℃ 的真空烘箱中干燥一段时间,然后将其与 Ag-SiO₂ 纳米粒子按一定配比加入到密炼机中,制备了具有抗菌能力

的聚乳酸基改性纳米复合材料。

蔡诚等^[22]先对纳米二氧化硅进行表面改性,将其作为驻极体与聚乳酸按一定比例充分混合均匀,然后利用挤出机进行复合熔喷切片,接着通过熔喷技术制备聚乳酸/纳米二氧化硅复合熔喷非织造材料,研究表明纳米二氧化硅的加入能有效提高聚乳酸的降解能力。

3 聚乳酸与羟基磷灰石

羟基磷灰石又称羟磷灰石,存在六方晶系和单斜晶系两种晶系结构,为人体骨骼的主要无机成分,具有优良的生物相容特性,是理想的人体硬组织替换材料,同时是目前研究最多的生物活性材料之一,部分复合材料已应用于临床,取得了良好的效果,但是由于其韧性和力学强度差等缺陷,在应用领域受到了一定的限制^[23]。

张晓峰等^[24]先采用化学沉淀法制备纳米羟基磷灰石,然后分次加入到聚乳酸溶液中,持续搅拌混合均匀后采用超声分散法制备聚乳酸/多孔羟基磷灰石纳米复合材料,研究发现羟基磷灰石与聚乳酸的质量比为 7:10 时,所制得的复合材料具有良好的力学性能,且其孔径分布均匀,通孔数量较多,能满足非承力骨修复材料的要求。

Yuan Qinhua 等^[25]将聚乳酸置于二氯甲烷中搅拌至完全溶解,接着将混有锌的羟基磷灰石通过 200 目的网筛,然后与聚乳酸搅拌至分散完全,通过旋涂技术将混合液涂覆在不锈钢基板上,空气中烧结后得到热稳定性较好的混有锌的聚乳酸/羟基磷灰石纳米复合材料。

曹彦南等^[26]将纳米羟基磷灰石粉末置于四氢呋喃溶液中超声分散,接着加入聚乳酸搅拌均匀,放入 -20℃ 的冰箱中待其凝胶化,然后用丝素蛋白水溶液置换 1 d,冷冻干燥后得到聚乳酸/纳米羟基磷灰石/丝素蛋白纳米纤维再生膜,其具有良好的微观结构和较高的孔隙率。

4 聚乳酸与蒙脱土

蒙脱土又称微晶高岭石,微黄色粉末,由硅氧四面体和铝氧八面体构成,是一种天然存在的硅酸盐物质,其价格低廉、资源丰富、性能优良,主要以蒙脱石的形式存在于大自然中,同时由于其特殊的晶体结构,常被用于制备纳米复合材料。其具有疏油亲水的特性,不能在有机相中被均匀分散,因此需要对其进行处理,提高有机相容性,由此拓宽应用领域^[27-28]。

闵明华等^[29]先对蒙脱土进行季铵盐改性,将其作为改性剂与聚乳酸搅拌均匀制得母粒,采用熔融纺丝工艺制备得到改性聚乳酸/纳米蒙脱土纤维,研究发现蒙脱土的加入有效提高了聚乳酸的结晶速度和结晶度,同时降低了其热降解性能,且当蒙脱土的质量分数为 0.5% 时,改性纤维的力学性能最优。

R. Arjmandi 等^[30]将纳米纤维素晶须置于氯仿中超声分散一段时间,然后加入 10 g 聚乳酸和一定量的蒙脱土置于 64 mL 的三氯甲烷中搅拌均匀,待聚乳酸完全溶解后再超声分散 5 min,最后将混合溶液快速地均匀涂覆在玻璃平板上,制得聚乳酸/改性蒙脱土纳米复合膜,其结晶性和抗水性能较纯聚乳酸明显提升。

陈斌艺等^[31]将聚乳酸和有机改性蒙脱土按一定比例混合均匀,然后通过双螺杆熔融挤出后,再经平板硫化机模压后制得聚乳酸/有机改性蒙脱土纳米复合材料,研究发现蒙脱土能明显提升聚乳酸的发泡性能,使得材料泡孔密度增加,孔径减小。

陈月霞^[32]将聚乳酸与蒙脱土干燥 8 h,按比例混合后置于 180℃ 的转矩流变仪中熔融制备纳米复合材料,发现蒙脱土能较好地改善聚乳酸的结晶性和耐热性。

5 聚乳酸与石墨烯

石墨烯从石墨中分离得来,呈完全透明状态,厚度仅有一个碳原子大小,力学结构稳定,是目前最薄、强度最高的新型纳米材料,独特的二维蜂窝状结构赋予其优异的导电性能和导热性能,同时较大的比表面积,使其作为一种理想的填充料用于复合材料的改性研究^[33]。

甄卫军等^[34]首先利用鳞片石墨制备氧化石墨烯,接着将其均匀分散在丙酮中,待丙酮完全挥发后按比例加入聚乳酸,通过单螺杆挤出机熔融混合挤出,制得聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料,研究发现聚乳酸的结晶度大幅提高,其断裂伸长率得以改善。

董丽婷等^[35]首先通过水合肼还原法制备石墨烯,接着将聚乳酸搅拌均匀至胶质状,最后通过溶液插层法制得聚乳酸/石墨烯和聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料,拉伸实验和冲击实验显示石墨烯的加入使复合材料力学性能增强较为明显。

谢元仲等^[36]采用热剥离法将氧化石墨烯还原为石墨烯粉末,然后与 2 g 聚乳酸在二氯甲烷中磁力搅拌均匀,室温下采用流延法制备得到聚乳酸/石墨烯复合薄膜,研究表明复合薄膜热稳定性和阻隔性能较纯聚乳酸薄膜均得到提高。

6 聚乳酸与碳纳米管

碳纳米管又称巴基管,为中空管状结构,具有较大的长径比和优异的导电、导热性能,广泛应用于聚合物的改性,是纳米复合材料领域的研究热点^[37-38]。

刘耀文等^[39]先将多壁碳纳米管加入到 *N,N*-二甲基甲酰胺中,制得碳纳米管溶液,然后加入聚乳酸溶液搅拌均匀,将混合溶液超声处理后搅拌 24 h,然后采用静电纺丝技术制备聚乳酸/碳纳米管导电纤维膜,研究表明碳纳米管能均匀分散在聚乳酸溶液中,其加入提高了复合材料的力学和导

电性能。

闫承花等^[40]将聚乳酸与碳纳米管按一定比例混合制成母粒,再将其与聚乳酸进行共混熔融纺丝,制得聚乳酸/多壁碳纳米管共混纤维,碳纳米管的加入可改善聚乳酸的抗静电性能。

喻亚格等^[41]分别通过球磨法和密炼法将碳纳米管添加到聚乳酸中制备防静电复合材料,实验结果显示其抗冲击性能随碳纳米管含量的增加呈上升趋势,且球磨法更能较好地提升材料的性能。

7 结语与展望

近年来随着环保要求的加强,国内外对可生物降解塑料的研究进展日益加快,聚乳酸因其优良的可降解性和生物活性,被广泛应用于医疗、纺织、食品、化工等领域,但是与其它传统塑料相比,存在的力学性能和耐热性能差等缺陷较难满足工业化生产的需求,在一定程度上限制了其发展。已有研究者尝试将淀粉和壳聚糖等材料与聚乳酸复合,有效提高了聚乳酸的力学性能,但在其它方面仍存在一些现今不可避免的缺陷,也有研究者利用纳米材料的特异性优势,将其作为填料或改性剂等与聚乳酸进行复合,制得的改性纳米复合材料性能较为均衡,在力学性能、耐冲击性、阻燃性能和结晶速度等方面均有明显提升,目前的研究主要集中在聚乳酸与无机纳米粒子的复合,理论上有机纳米粒子在某些方面更有优势,但尚处于起步阶段。加强探索聚乳酸与其它纳米粒子尤其是有机纳米粒子等纳米材料的复合研究,通过新技术、新方法和新工艺将材料之间的优势相互进行结合,这在拓展聚乳酸应用领域方面显得十分必要。

参考文献

- [1] 吕闪闪,等. 化工进展,2014,33(11):2975-2981.
Lyu Shanshan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014,33(11):2975-2981.
- [2] 汶少华. 广州化工,2017,45(3):6-8.
Wen Shaohua. Guangzhou Chemical Industry, 2017,45(3):6-8.
- [3] 李汝珍. 化工新型材料,2015,43(2):18-20.
Li Ruzhen. New Chemical Materials, 2015,43(2):18-20.
- [4] Hussain T, et al. Journal of Cleaner Production, 2015, 108:476-483.
- [5] 刘小叶. 聚乳酸基纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 西安:西安理工大学,2014.
Liu Xiaoye. Preparation of polylactide-based nanocomposites and research on properties[D]. Xi'an University of Technology, 2014.
- [6] Trifol J, et al. Polymer International, 2016, 65(8):988-995.
- [7] 杜善义. 上海大学学报:自然科学版,2014,20(1):1-14.
Du Shanyi. Journal of Shanghai University: Natural Science, 2014, 20(1):1-14.
- [8] Norhasri M S M, et al. Construction & Building Materials, 2017,

- 133:91-97.
- [9] 樊国栋,等.科技导报,2013,31(26):70-75.
Fan Guodong, et al. Science and Technology Review, 2013, 31(26):70-75.
- [10] 乐志文,等.成都纺织高等专科学校学报,2016,33(4):105-113.
Le Zhiwen, et al. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(4):105-113.
- [11] Barari B, et al. Carbohydrate Polymers, 2016, 147:282-293.
- [12] 俞秋燕,等.包装工程,2016,37(7):28-32.
Yu Qiuyan, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(7):28-32.
- [13] 吴骏.聚乳酸/纳米纤维素复合材料的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2016.
Wu Jun. Study on preparation and properties of polylactic acid / nano cellulose composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [14] Abdulkhani A, et al. Polymer Testing, 2014, 35(5):73-79.
- [15] 林梦霞.聚乳酸/纳米纤维素复合材料结构、性能及超临界CO₂发泡研究[D].郑州:郑州大学,2014.
Lin Mengxia. Structure, properties and foaming with supercritical CO₂ of PLA / NCC composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [16] 邢博.聚乳酸/乙酰化纳米纤维素晶须复合材料的制备及其性能研究[D].石家庄:石家庄铁道大学,2013.
Xing Bo. Preparation and properties of poly(lactic acid)/acetylated nanocellulose crystal composites[D]. Shijiazhuang: Shijiazhuang Tiedao University, 2013.
- [17] 邓生富.广州化工,2015,43(10):95-97.
Deng Shengfu. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(10):95-97.
- [18] Dil E J, et al. European Polymer Journal, 2016, 85:635-646.
- [19] 刘盟盟,等.材料导报,2015,29(2):96-100.
Liu Mengmeng, et al. Materials review, 2015, 29(2):96-100.
- [20] 黄媚章,等.包装工程,2016,37(9):12-15.
Huang Meizhang, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(9):12-15.
- [21] 冯晋荃,等.常州大学学报:自然科学版,2015,27(1):37-40.
Feng Jinquan, et al. Journal of Changzhou University: Natural Science Edition, 2015, 27(1):37-40.
- [22] 蔡诚,等.复合材料学报,2016,34(3):1-8.
Cai Cheng, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 34(3):1-8.
- [23] Tverdokhlebov S I, et al. Applied Surface Science, 2015, 329:32-39.
- [24] 张晓峰,等.化工新型材料,2015,43(3):161-163.
Zhang Xiaofeng, et al. New Chemical Materials, 2015, 43(3):161-163.
- [25] Yuan Qiuhua, et al. Surface & Coatings Technology, 2016, 307:461-469.
- [26] 曹彦南,等.广东牙病防治,2013,21(5):240-245.
Cao Yannan, et al. Journal of Dental Prevention and Treatment, 2013, 21(5):240-245.
- [27] 熊健,等.广州化工,2014,42(19):6-7.
Xiong Jian, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(19):6-7.
- [28] El-Ghaffar M A A, et al. Arabian Journal of Chemistry, 2014, 8(6):771-779.
- [29] 闵明华,等.海洋渔业,2014,36(6):557-564.
Min Minghua, et al. Marine Fisheries, 2014, 36(6):557-564.
- [30] Arjmandi R, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 82:998-1010.
- [31] 陈斌艺,等.塑料,2013,42(2):19-22.
Chen Binyi, et al. Plastics, 2013, 42(2):19-22.
- [32] 陈月霞.聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D].郑州:郑州大学,2014.
Chen Yuexia. Preparation and characterization of poly(lactide)/organic montmorillonite nanocomposites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [33] Fu Yu, et al. Polymer, 2014, 55(24):6381-6389.
- [34] 甄卫军,等.高分子材料科学与工程,2015,31(4):152-157.
Zhen Weijun, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(4):152-157.
- [35] 董丽婷,等.包装学报,2015,7(1):23-29.
Dong Liting, et al. Packaging Journal, 2015, 7(1):23-29.
- [36] 谢元仲,等.包装工程,2016,37(9):7-11.
Xie Yuanzhong, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(9):7-11.
- [37] 高颖,等.材料导报,2014,28(1):59-63.
Gao Ying, et al. Materials review, 2014, 28(1):59-63.
- [38] Tan Hongxin, et al. Composites Science & Technology, 2016, 128:155-160.
- [39] 刘耀文,等.化工新型材料,2016,4(2):216-218.
Liu Yaowen, et al. New Chemical Materials, 2016, 4(2):216-218.
- [40] 闫承花,等.合成纤维工业,2014,37(3):40-42.
Yan Chenghua, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(3):40-42.
- [41] 喻亚格,等.高分子材料科学与工程,2013,29(11):124-127.
Yu Yage, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(11):124-127.