

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.026

聚乳酸改性及成型加工研究进展

冯刚¹, 赵加伟²

(1. 浙江工业职业技术学院, 浙江绍兴 312000; 2. 浙江省岱山县职业技术学校, 浙江舟山 316200)

摘要: 针对生物可降解材料聚乳酸的一些缺点, 提出了几种改性的方法, 并对聚乳酸成型加工常用的两种方法, 即挤出成型和注射成型做了介绍, 最后对聚乳酸的应用进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 成型加工; 吹塑; 弹性模量

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0105-04

Based on Modified Polylactic Acid Processing Methods

Feng Gang¹, Zhao Jiawei²

(1. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing, 312000, China; 2. Daishan Vocational School Zhejiang Province, Zhoushan 316200, China)

Abstract: Several kinds of modified methods was put forward based on shortcomings of polylactic acid, and two commonly used molding methods of polylactic acid were introduced, such as extrusion and injection molding. Finally the application of polylactic acid was prospected.

Keywords: polylactic acid; forming; blow molding; elastic modulus

在目前使用的各种生物可降解材料中, 聚乳酸(PLA)被认为是最有前途的材料。这主要是由于 PLA 来自可再生的植物资源, 具有良好的生物降解性。在常温下, PLA 可保持稳定的性能, 在堆肥条件下能最终降解成水和二氧化碳, 不污染环境; 另外它还具有良好的生物相容性和生物可吸收性, 并且具有良好的力学性能、热塑性及成纤性, 耐油、气味阻隔性好, 可以采用通用塑料的成型设备进行挤出、注塑、吹塑、拉伸、纺丝等加工成型, 且加工方便^[1-2]。但是 PLA 也有一些致命的弱点, 如耐热温度太低, 并且 PLA 中有大量的酯键, 亲水性差, 降低了它与其它物质的生物相容性。另外 PLA 的脆性高, 抗冲击性差, 强度往往不能满足要求, 且价格太贵、降解速度慢^[3]。PLA 的这些缺点阻止了它的广泛应用, 这需要对 PLA 进行改性。

笔者针对 PLA 的亲水性能、生物相容性、力学性能及降解性能等方面的改性进行了总结, 并对 PLA 成型加工常用的两种方法, 即挤出成型和注射成型做了介绍, 最后对 PLA 的应用进行了展望。

1 PLA 的改性

1.1 提高 PLA 的亲水性能

关于 PLA 亲水性能的研究主要体现在医学应用上, 许多医学应用需要亲水性的聚酯材料, 而 PLA 是亲脂性的。

聚乙二醇(PEG)是常用的嵌段共聚材料, 主要是因为它有良好的亲水性。在亲脂性的 PLA 主链中引入 PEG 等亲水性链段形成的共聚物具有两亲性, 可应用于药物控释载

体、与血液接触的表面和组织粘合剂、释放亲水性大分子药物如多肽和蛋白质等, 使其在血液中的寿命大大延长^[4]。葛建华等^[5]将 PLA 与 PEG 共聚制得嵌段共聚物, 在一定反应条件下, 使得材料的接触角由 46° 降为 10°~23°, 显著地改善了 PLA 的亲水性。邵琼芳等^[6]以偶联法合成了环糊精(CD)接枝 PLA 共聚物 CD-g-PLA, 即先合成 PLA 支链, 再将 PLA 末端羧基转变为高反应活性的酰氯, 然后通过 PLA 末端的酰氯与 CD 上羟基反应, 将 PLA 支链偶联到 CD 上, 得到 CD-g-PLA 共聚物。与 PLA 均聚物相比, 接枝共聚物的亲水性有了明显的改善, CD-g-PLA 的合成提供了一种新型完全可生物降解的缓释药物载体。另外, Li Lihua 等^[7]发现 PLA/壳聚糖复合材料具有较好的亲水性和多孔性结构。

1.2 提高 PLA 的力学性能

PLA 的脆性高、抗冲击性差, 强度往往不能满足要求, 限制了其在工程塑料的应用, 前人在提高 PLA 力学性能等方面作了很多研究, 目前主要采用增强及增韧改性来提高 PLA 的力学性能。

在 PLA 的增强改性研究中, 目前主要采用玻璃纤维(GF)增强、天然纤维增强、纳米复合及填充增强等技术来改性 PLA。

(1) GF 增强改性

GF 的价格很低, 是廉价高性能增强材料。GF 增强

联系人: 冯刚, 高级技师, 主要从事塑料成型技术研究

收稿日期: 2012-08-02

PLA 能够提高 PLA 的力学性能和热变形温度。40% 的长 GF 增强 PLA 的拉伸强度、弯曲强度分别是纯 PLA 的 1.6 倍、1.7 倍,弯曲弹性模量是纯 PLA 的 3.1 倍,冲击强度是纯 PLA 的 5.2 倍,热变形温度由纯 PLA 的 58℃ 增加到 167℃^[8]。

刘涛等^[9]采用熔融挤出法制备了 PLA/GF 复合材料,研究了 GF 用量、偶联剂用量对复合材料力学性能、加工性能和结晶性能的影响。结果表明,在实验范围内,随着 GF 用量的增加,复合材料的力学性能和结晶度显著提高,熔体流动速率先升后降;且复合材料的力学性能随偶联剂用量的增加而明显提高。

(2) 天然纤维增强改性

洋麻纤维(属于天然纤维的一种)增强 PLA 是一种具有优异的耐热性、刚性和成型加工性的高性能复合材料^[8]。洋麻纤维的改性效果见表 1。

表 1 洋麻纤维的改性效果

洋麻纤维质量 分数 / %	复合材料的性能		
	热变形 温度 / °C	弯曲弹性 模量 / GPa	缺口冲击 强度 / kJ·m ⁻²
0	66	4.5	4.4
10	72	5.4	3.8
15	107	6.3	3.2
20	120	7.6	3.1

由表 1 可以看出,洋麻纤维增强 PLA 复合材料的热变形温度和刚度随着洋麻纤维含量的增加而增加。中村美帆子^[10]用热成型方法制备了 40% (质量分数) 洋麻纤维束增强 PLA 材料,发现材料的各项力学性能均有显著提高。

另外, K. Oksman^[11]等采用双螺杆挤出机制备了 PLA / 亚麻纤维复合材料,其中亚麻纤维的质量分数最高可达 40%,发现 PLA / 亚麻纤维复合材料的力学强度比目前用作汽车面板的聚丙烯 / 亚麻纤维还高 50%。袁利华等^[12]讨论了 PLA / 黄麻复合材料的实验制备方法,采用热压成型。通过改变 PLA 与黄麻纤维的质量分数、黄麻纤维铺向角和铺层顺序等条件制备复合材料,分析这些条件对复合材料拉伸、弯曲和冲击等性能的影响。研究表明,当 PLA / 黄麻纤维的质量分数比为 6 / 4 和铺向角为 45° 时,复合材料具有较好的力学性能。

(3) 纳米材料增强改性

羟基磷灰石(HA)是常用生物复合材料的增强相之一。HA 是人体骨骼的基本成分,具有极好的生物活性。采用具有良好生物活性的 HA 微粉增强 PLA,其目的在于:提高材料的骨结合能力,使没有生物活性的 PLA 转变成具有一定生物活性的复合材料;提高材料的力学强度特别是弹性模量。同时,PLA 的酸性降解产物可被 HA 缓冲^[13-14]。

程俊秋等^[15]将纳米 HA 经超声振荡直接分散于 PLA 溶液中,由热致相分离工艺制备了 PLA/HA 复合材料,其

具有良好的界面粘接效果和分散性,材料的综合性能得到提高,有望作为骨组织工程中的支架材料。以 HA 纤维为填料,采用热压法使之与 PLLA (左旋 PLA) 复合,也可大大提高 PLLA 的弹性模量。

(4) 增韧改性

PLA 是硬性材料,弹性模量很高,约 3 GPa 左右,因此非常脆。如果把 PLA 应用于韧性要求高的场合,必须对 PLA 进行增韧改性。常见的增塑剂有三乙酸甘油酯、柠檬酸三丁酯、PEG、二苯基甲烷二异氰酸酯、葡萄糖酸酯、甘油和乳酸低聚物等^[4]。增塑剂的添加可降低 PLA 复合材料的玻璃化转变温度(T_g),还能增加材料的柔顺性和伸长率。但是增塑剂要适当,对于不同复合材料,增塑剂的作用效果不同。O Martin 等^[16]研究了 PEG、葡萄糖酸酯、甘油和乳酸低聚物增塑 PLA / 淀粉复合材料的效果,发现甘油几乎无任何效果,而 PEG 和乳酸低聚物除了降低 T_g ,还降低了弹性模量。因此选用增塑剂时选用最多的是 PEG。另外 Jiro Ishihara 等^[17]将干燥后的高摩尔质量 PLA 在紫外光下照射 2 min 后,添加增塑剂混匀注射成试样,该材料弹性高、透明度好,断裂伸长率高达 412%。

增韧改性分为非生物降解树脂共混增韧改性和生物降解树脂共混增韧改性。商品化的常用于 PVC 或尼龙的抗冲击改性剂,与 PLA 共混可以显著改善 PLA 的抗冲击性能,如 ACR, BS, EVA, SEBS-MAH, EPDM 等。但是改性后的 PLA 变得不可完全降解,并且失去了宝贵的透明性,多数情况下不再具有食品接触安全性。

对于生物降解树脂共混增韧改性,例如 PLA / 聚己内酯(PCL)共混体系,PCL 也是一种具有良好生物相容性和降解性的生物医用高分子,是一种半晶型的高聚物,结晶度约为 45%,PCL 的外观特征很像中密度聚乙烯,乳白色具有蜡质感。它的熔点约为 60℃, T_g 约为 -60℃,黏度很低,PCL 具有很好的热塑性和加工性,其断裂伸长率和弹性模量介于低密度聚乙烯与高密度聚乙烯之间,可以进行挤出、注塑、拉丝吹膜等^[18]。将 PLA 和 PCL 共混,共混物存在两个明显的 T_g ,PLA/PCL 共混体系是不相容的。为了改善不相容组分相界面之间的黏结力,在混合过程中可以加入催化剂,通过组分之间发生化学反应来改善不相容共混体系的相容性。

L. Wang 等^[19]将 PLA 与 PCL 共混并采用磷酸三苯酯(TPP)、二月桂酸二丁基锡、对甲苯磺酸作为反应型增容剂。研究发现,TPP 是最有效的增容剂。通过比较 PLA / PCL (质量比 80 / 20) 的物理共混和化学共混体系发现,前者断裂伸长率只有 28%,后者可达 120%。这说明通过化学共混可以有效改善 PLA 与 PCL 的相容性,并大大改进 PLA 的韧性。

1.3 提高 PLA 的降解性能

由于 PLA 分子链主链刚性强,而侧链上又含有甲基,因此不容易被天然菌种降解吞噬,所以 PLA 在自然界中的降解过程比较缓慢, A. C. Renouf-Glauser 等^[20]为了增加 PLA 的降解速度,在 PLA 中加入月桂酸来增加降解速度,当加入量为 4.5% (质量分数,下同)时,降解时间可以缩短到一周左右,这样更有利于做药物控制释放材料、骨骼修复材料等。并且可以根据临床需要,通过改变 PLA 的加入量来改变降解时间,将时间控制在一周到几周时间,当加入量为 5% 时降解时间最短。Yang Xiaoqiang 等^[21]用胶原质与 PLA 混合,可以大幅度提高降解速率,五周时间就可以使材料质量损失一半,有利于做药物控制释放材料,但是对力学性能影响较大,使拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别由 53.826 MPa 和 102.261 MPa 降到 11.707 MPa 和 24.994 MPa。

C. S. Leiggener 等^[22]用 PLA/PDLLA (聚内消旋乳酸) 混合材料做头骨修补试验,分别用 80/20 和 70/30 两种质量比作对比试验,两种材料都能有效对头骨修补,只是 80/20 比例更有利于降解情况的研究。

针对 PLA 降解性能的改进研究中最多的是与淀粉(ST)混合,这是由于 ST 是一种可再生可降解的天然高分子,产量丰富,价格低廉,通常以颗粒形式存在于玉米、小麦、大米和土豆等植物中。将 PLA 与淀粉共混,可以降低 PLA 的价格,改善它的降解性。R. L. Shogren 等^[23]研究了 PLA、PLA/ST、PLA/聚羟基酸酯(PHEE)/ST 三种样品埋入土壤一年后各项性能的变化。一年后发现,质量损失情况依次 PLA < PLA/ST < PLA/PHEE/ST。经分析发现,当 PLA 中加入 ST 后,加速材料水解的通道,但是由于两者相容性不好,完全分成两相,因而降解性提高不多。而加入 PHEE 可改善两者相容性,使材料分散得更好,降解速度自然更快。

2 PLA 的成型加工

PLA 属于热塑性塑料,可采用通用的热塑性塑料成型方法进行加工,如挤出、流延制膜、注射、吹塑、纤维成型等。以下对 PLA 的挤出成型和注射成型加工进行介绍^[24]。

2.1 PLA 的挤出成型

对于 PLA 的挤出成型,前人已经做了很多研究。Q Fang 等^[25]在单螺杆挤出机中,于 150,170℃ 下分别将非晶型 PLA 和结晶型 PLA 挤出,螺杆的长径比为 20/1,螺杆转速为 30,50,70,90,110,130,150 r/min,根据压力变化和体积流量计算剪切黏度(η)。熔体的 η 是作为树脂种类、温度和剪切速率($\dot{\gamma}$)的函数来考察的,在相同加工条件下,结晶型 PLA 比非晶型 PLA 具有更高的 η ,随着温度的升高,二者的 η 均下降。谢吉星等^[26]以 L-乳酸熔融缩聚法制备预聚物,以亚磷酸三苯酯为扩链剂,在微型双螺杆挤出机中通过反应

挤出法制备了高摩尔质量聚 L-乳酸,挤出产物在微型注塑机中直接成型。

刘芳^[27]用自行设计的模压挤出设备,在一定条件下先将 PDLLA 及其复合材料模压成直径为 14 mm 圆柱形毛胚,再将毛胚在 T_g 温度以上、 T_m 温度以下模压挤出,制得直径为 3.5 mm 的棒材。实验得出,挤出温度和口模长度对 PDLLA 的力学性能影响很大,即取向度对 PDLLA 的力学性能影响很大,当口模长度为 10 mm 时所得 PDLLA 棒材的弯曲强度和弯曲弹性模量均可获得最大值,而获取最佳性能的挤出温度为 100℃。

2.2 PLA 的注射成型

对于 PLA 的注射成型,建议使用热流道系统。另外,注射模具也必须设计排气系统,否则残留气体会引起 PLA 制品的降解,不能准确地充模以及产生其它不良现象。注射成型工艺条件如下^[8]:①料温:料筒温度要设定在 PLA 的熔点以上,一般在 180~200℃。由于 PLA 对热非常敏感,高温以及较长时间停留容易导致 PLA 降解,所以在具体温度设定时要考虑温度与停留时间的关系,还要考虑制品和模具的结构特点,可以经过多次调整试验以确定最佳值。为了保证顺利喂料,喂料段的温度一般尽可能设定在 20~25℃ 的较低温度,尤其对于非结晶化处理的 PLA 材料。螺杆转速要在 100~200 r/min 范围内,不能太高,否则局部剪切生热严重也容易造成 PLA 的降解。②模具温度:为了提高添加了成核剂的 PLA 制品的结晶度,往往升高模具温度至 105~115℃,并且停留一段时间。

3 PLA 的应用及展望

多数 PLA 复合材料性能优异、功能特别,具有优良的生物相容性,较好的力学强度、弹性模量和热成型性,可用于药物缓释载体、骨折内固定材料、手术缝合线、一次性快餐盒、食品包装袋、农用覆膜、服装纤维等医用和工农业领域,是一类重要的绿色可降解材料。只是目前还存在乳酸生产成本偏高,PLA 聚合难等困难,限制了它的推广应用。

PLA 从可再生资源如淀粉中生产,有利于减少人类对石油资源的依赖性;由于中国是农业大国,中国每年库存玉米达 3000 多万 t,如果用于生产 PLA,形成“玉米-乳酸-PLA-共聚共混物-各种应用制品”的产业链,将会促进农业产业化,大大提高玉米价格,提高农民收益。并且 PLA 在人体和自然环境中均可降解,其降解产物(乳酸及其低聚物)对人体和自然环境的毒性很低。随着人们对环保的日益重视,以及应用领域的不断开发,PLA 有望大规模工业化生产,并成为 21 世纪重要材料之一^[28-29]。

参考文献

- [1] 许书扬. 塑料包装, 2006, 16(6): 36.

- [2] 曹燕琳,等. 高分子通报,2006(10):90.
- [3] 徐兆瑜. 合成材料老化与应用,2003(2):39-44.
- [4] 姚军燕,等. 高分子材料科学与工程,2004,20(4):29-30.
- [5] 葛建华,等. 材料科学与工程学报,2003,21(6):817-820.
- [6] 邵琼芳,等. 江西科学,20(4):213-215.
- [7] Li Lihua, et al. J Appl Polym Sci,2004,91(1):274-277.
- [8] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [9] 刘涛,等. 塑料科技,2009,37(10):54-57.
- [10] 中村美帆子. 洋麻增强聚乳酸复合材料的力学研究及其对社会可持续发展的贡献度评价[D]//平成16年度毕业论文发表资料. 东京:2005.
- [11] Okasman K. Natural fibres as reinforced in polylactic acid composites [C] // First International Conference on Ecocomposites, 'ECOCOMP-2001', London, UK, London: 2001.
- [12] 袁利华,等. 浙江理工大学学报,2007,24(1):24-27.
- [13] 张志永,等. 橡塑技术与装备,2007,33(7):38-39.
- [14] 张炜,等. 化工中间体,2007(11):32-33.
- [15] 程俊秋,等. 化学研究与应用,2001,13(5):517-520.
- [16] Martin O, et al. Polymer,2001,42(14):6209-6219.
- [17] Jiro Ishihara, et al. Plasticized poly(lactic acid) compositions, their manufacture and materials from them: JP,2000086877 [P].2000-03-28.
- [18] 曾方,等. 塑料制造,2006(8):33-37.
- [19] Wang L, et al. Polymer Degradation and Stability,1998,59(1-3):161-168.
- [20] Renouf-Glauser A C, et al. Biomaterials,2005,26(15):2415-2422.
- [21] Yang Xiaoqiang, et al. J Appl Polym Sci,2004,94(4):1670-1675.
- [22] Leiggenner C S, et al. Biomaterials,2006,27(2):202-207.
- [23] Shogren R L, et al. Polym Degrad Stab,2003,79(3):405-411.
- [24] 杨美娟,等. 塑料科技,2009,37(6):70-75.
- [25] Fang Q, et al. Ind Crops Prod,1999,10(1):47-53.
- [26] 谢吉星,等. 高分子材料科学与工程,2008,24(9):116-119.
- [27] 刘芳. 生物医学工程学杂志,2002,19(4):624-627.
- [28] 田怡,等. 石化技术与应用,2006,26(3):233-235.
- [29] 金满明,等. 安徽农业科学,2007,35(32):10538-10539.

帝斯曼推出全新包装专用网站

帝斯曼推出全新的包装行业专用网站: www.dsm.com/packaging-graphic-art, 重点介绍行业最新趋势和解决方案, 为价值链各个参与方——从品牌经理到食品加工商和薄膜配方公司等建立知识平台。

帝斯曼以食品、医疗和工业应用为关注重点, 强调我们能够提供最具有创意、最引人注目、最大胆的想法, 并展示使整个价值链普遍受益的更优包装解决方案。网站还将对帝斯曼性能材料(包括 Akulon® 聚酰胺(PA)和 Arnitel® 热塑性弹性体(TPC)在内)在不同范围应用中的优势进行介绍——从减少食物浪费, 提高食品质量和方便使用, 到保护血液和输液袋, 以及高价值工业产品和组件。

帝斯曼全球业务总监 Ute Schick 表示, 帝斯曼独特的性能材料产品组合以公司在全球范围众多行业的丰富经验为坚实后盾: “这一网站能够帮助我们与价值链所有相关参与方展开持续对话, 从薄膜配方和食品加工公司到品牌所有者、制造商和销售商。这种互动的形式将有助于实现诸多原创的、有价值的创新, 届时, 我们将在网站上突出介绍一些创新案例。”

Ute Schick 补充道: “可持续发展是产业主要驱动因素之一。在包装方面, 重点是通过更加智能的解决方案, 减少二氧化碳排放, 保护化石燃料并减少食品和材料浪费。通过各种科技的应用, 帝斯曼提供了一系列更加环保、更轻质、更灵活的性能材料, 它们更易于加工、存储和运输, 能够为消费者带来额外的优势。” (慧聪塑料网)

巴斯夫推出新型啤酒助滤剂 Crosspure

9月20日, 巴斯夫在北京2012中国国际啤酒、饮料制造技术及设备展览会上推出了面向中国啤酒行业的全新助滤剂 Crosspure, 该产品可以替代当前广泛使用的硅藻土助滤剂, 帮助啤酒生产商以高经济效益、安全、健康、可持续的工艺生产出具有良好的口感、澄清度和稳定性的啤酒。

据介绍, 硅藻土是目前使用最广泛的助滤剂, 2011年全球啤酒行业消耗量为22万吨。但是, 硅藻土存在对环境影响大、处理成本高、处置不当可危害健康、质量不稳定以及引入的金属成分可能影响啤酒口感等缺点。

Crosspure 由聚乙烯吡咯烷酮与聚苯乙烯复合而成, 专为替代啤酒过滤工艺中的硅藻土而设计, 实现了啤酒过滤和稳定处理的一步完成。其生态经济效益分析结果显示, Crosspure 不仅能有效去除啤酒中的残留物, 确保稳定良好的口感、香味和外观, 与硅藻土相比还具有诸多可持续性方面的优势。譬如, 需填埋的固体垃圾量减少99%以上; 能耗降低25%, 并可节约其他资源; 可再生, 无需更换材料, 不存在后续处理问题; 性能更加优异, 生命周期成本降低20%; 消除了工人与硅藻粉尘接触带来的健康风险等。

据介绍, Crosspure 已于2010年在欧洲实现商业化应用, 达到了德国对啤酒中残留物的严苛要求。目前, 巴斯夫与广西珠江啤酒有限公司已经完成该助滤剂在中国的首次商业试产。

巴斯夫透露, Crosspure 在美国、巴西等国家也已获得使用批准。 (中国化工信息网)