

生物降解塑料聚乳酸研究进展

钮金芬 姚秉华

闫 焱

(西安理工大学理学院应用化学系,西安 710054) (中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要 简要叙述了聚乳酸(PLA)的基本特性,介绍了PLA在包装行业、纺织行业、医药卫生行业等应用领域的研究进展,重点介绍了PLA的共混改性、复合改性、添加增容剂改性等方法的研究进展。

关键词 聚乳酸 包装 纺织 医药卫生 改性

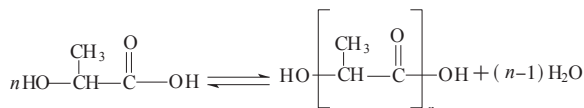
截至2006年,世界高分子材料产量已超过1.2亿t^[1],其中塑料使用后产生的不可自然分解的大量废弃物也随之逐渐增加,不仅大煞风景,而且引起严重的环境污染,妨碍动植物生长,危及人类健康。生物降解塑料作为一种可补充替代石油资源、减少温室气体二氧化碳气体排放、减轻环境污染、确保经济可持续发展的新型材料而备受世界关注,并成为全球研发的热点。中国国家发展改革委员会从2006年开始,建立生物质专项基金支持生物基材料的发展;从2008年6月1日起开始实行“限塑令”,并在2008年8月召开的奥运会期间成功应用了生物降解材料,包括垃圾袋、一次性餐盒等。另外,海关总署也颁布了相关生物降解塑料的海关编号,这些政策都促进了生物降解塑料的快速发展。

生物降解塑料^[2]是指在自然环境下通过土壤、污水、海水中的细菌、霉菌、藻类等微生物的生命活动能很快降解成对环境无污染物质的高分子材料。其降解机理是:微生物中的酶将高分子量的聚合物分解成低分子量的分子碎片,然后这些低分子碎片再被细菌等微生物分解、消化、吸收,最终生成二氧化碳和水等物质。按其降解特性可分为完全生物降解塑料和生物破坏性塑料(也称之为不完全生物降解塑料)^[3]。其中前者主要是由可食用的物质,如纤维素、蛋白质、糖类作为原材料经过特殊工艺制成。而后者则主要是由天然高分子原料与通用合成树脂通过共混或共聚方法制成。按其来源则可分为天然高分子材料、微生物合成材料、化学合成材料、掺混型材料等。

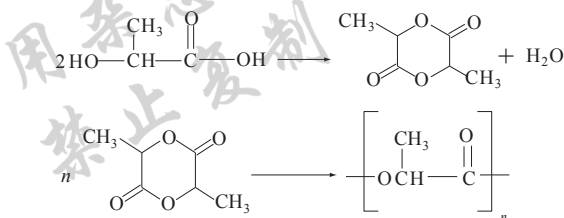
1 PLA的基本特性

聚乳酸(PLA)是一种全新形态的生物降解塑料,来源于自然循环再生的概念,它是使用可再生的植物资源如玉米、小麦、甘蔗等天然农作物所提取的淀粉原料制成。原料可由发酵过程制成乳酸,再通过人工化学合成而得PLA。它在堆肥条件下可以完全生物降解,是一种完全绿色材料,被认为是最具竞争力的可再生生物塑料。目前PLA聚合的原理分为直接缩聚和开环聚合两大类^[4-5]。

直接缩聚过程中将乳酸脱水为低聚体的同时需要进行脱水及聚合反应,但是在聚合反应末期,去除高粘度聚合熔体中的水分相当困难,残余水分会限制PLA的相对分子质量,也影响其整体性能,这种制备方法已很少使用。PLA直接缩聚的原理为:



现在制备PLA大多都使用开环聚合的工艺路线,开环聚合的步骤为:第一步是乳酸经脱水环化制得丙交酯。第二步是丙交酯经开环聚合制得聚丙交酯。最后蒸馏掉残余的丙交酯,然后使PLA固化结晶,反应式如下所示:



传统生物可降解塑料的强度、透明度及对气候变化的抵抗能力皆不如一般的塑料。PLA作为生物可降解塑料中的优秀成员,具有硬度高、光学性能、空气阻隔性、生物相容性优良,表面光洁度良好和印刷显示效果较好等特性。关于PLA对人体安全的毒理学,S. Valentina等^[6]研究了用于接触食品的PLA薄膜水解产生的小分子的渗出,即乳酸(一种安全的食品物质)、丙交酯单体、线性乳酸二聚物(乳酸二聚物)。所有的二聚物和低聚物在水环境中水解成为乳酸,这是一种通用的食品添加剂,且含量很少,对于食品是安全的。

2 PLA的应用

2.1 包装行业

PLA可以通过熔融挤出、注射、吹塑、发泡及真空成型等加工成各种结构形状,在商业上的各种应用中一半以上是用于包装^[7]。现在有关PLA在包装领域的发明专利已达数百项^[8]。PLA之所以能在包装行业受青睐,主要原因是PLA既具有一般聚酯包装材料的物理性能,也具有它独特的降解能力,并且有异于一般树脂的特殊性或优越性。由于PLA具有良好的透气性、透氧性及透二氧化碳性,因此可以用作保鲜包装材料。PLA具有隔离气味的特性,也是唯一具有优良抑菌及抗霉特性的生物可降解塑料。PLA包装容器因符合德国欧洲食品级要求而用于食品包装,如糖果、瓶装水、瓶装果汁、酸奶酪等的包装;此外PLA还具有与传统薄膜相同

的印刷性能, 因此 PLA 被广泛应用于包装材料领域。但是包装业是制造个体垃圾的主要生产者, 虽然 PLA 有着优异的生物降解能力, 但在实际环境运作下, 我国政府也应出台相应的 PLA 包装材料的回收方式, 以确保能提供合适的 PLA 降解条件, 真正发挥其绿色包装材料的优势。

2.2 纺织行业

PLA 纤维于 2002 年被美国联邦贸易委员会认定为和棉花、羊毛、丝绸、尼龙、聚酯等并列的一类新的纤维, 商品名为 NatureWork™。由于 PLA 透气性好, 因此可以用于纺丝织布。PLA 可用纺粘法或熔喷法直接制成非织造布, 也可先纺制成短纤维, 再经干法或湿法成网制得非织造布。PLA 非织造布用于农业、园艺方面, 可用作种子培植、育秧、防霜及除草用布等; 在医疗卫生方面, 可用作手术衣、手术覆盖布、口罩等, 也可用作尿布等卫生用品; 在生活用品方面, 可用作衣料、厨房用滤水、滤渣袋或其它包装材料。

近年来关于 PLA 纤维制备方法的相关研究和专利申请较多。日本东丽株式会社于 2000 年申请了发明专利“PLA 树脂和由其构成的纤维制品及纤维制品的制造方法”(申请号 00809110), 记载了以 PLA 为原料的纤维制品, 其长纤维无纺布制品的平均纤维细度为 14 ~42 μm。2004 年东华大学发明研制了超细 PLA 纤维非织造布, 其平均纤维细度为 2.70 ~9.07 μm, 具有比现有的 PLA 纤维非织造布过滤效率高、有利于环境保护等优点。张锋等^[9]以六氟异丙醇 (HFIP) 为溶剂, 通过静电纺丝方法纺制了不同比例的丝素蛋白 (SF) /PLA 共混纳米纤维, 结果表明, 纤维直径为 246 ~ 2000 nm, 混纺纤维直径随着 SF 含量的增大而变粗, 混纺纤维有着较高的结晶度, 并有相分离发生。由于 PLA 纤维对温度及碱剂 (尤其是强碱) 特别敏感, 如染色温度超过 110℃会使 PLA 纤维手感明显变硬, 如定型温度超出 130℃会使 PLA 纤维熔融 (因熔融温度为 130 ~166℃), 如染色过程加入强碱, 使 PLA 降解。为此, 整个染整过程, 温度和碱的剂量必须尽量控制适当。

2.3 医药卫生行业

PLA 凭借着具有良好的生物相容性和可降解性的特点, 已成为生物医药领域最热门的研究材料, 其中最重要的一个应用就是将其作为药物缓释制剂材料^[10-13]。

目前 PLA 及其共聚物类缓释制剂已有正式产品上市, 已经或正在研究的药物很多, 主要是抗癌化疗用药、疫苗、解热镇痛药、神经系统用药等。K. Arvind 等^[14]为了解决 PLA/ (丙交酯/聚乙二醇) 共聚物 (PLGA) 在口服药物体系传输过程中的稳定性, 将 PLA 和聚乙二醇 (PEG) 共聚合, 制备了不同的嵌段共聚物, 并将这些共聚物包裹在乙肝表面抗原 (HBsAg) 上来评价它们作为药物载体在口服给药过程中的免疫响应。结果表明, (PEG/PLA/PEG) 共聚物是口服免疫药物载体的最佳选择。B. Thierry Delair 等^[15]在没有表面活性剂存在的条件下, 采用透析的方法制备了带有阴离子电荷的 PLA 纳米粒子, 从而使之更加适合应用于人体环境。用

HIV -1 p24 蛋白质以不同动物模型作试验, 最终蛋白质传输实验证明, 这种带有电荷的纳米粒子具有作为疫苗载体的潜力。A. Vilaa 等^[16]研究了 PLA/PEG 纳米粒子做为鼻腔粘膜给药载药物体的可能性。M. S. Michael Chorny 等^[17]采用纳米共沉淀法制备了载有酪氨酸磷酸化抑制剂的 PLA 纳米粒子 AG - 1295。研究发现, 载体的尺寸和有机溶剂的去除速率是决定药物释放速率的重要因素。

除此之外, PLA 还广泛用作骨科固定和组织修复材料、外科缝合线、手术缝合线和修补材料等。具有优异特性的 PLA 在医药领域其它的应用归纳于表 1^[18-21]。

表 1 PLA 在医疗领域的主要用途

目 的	应用实例
接合、固定	缝合线、夹钳、接骨材料 (板、螺钉)、粘结剂、销钉
止血、填充	止血剂、骨和软组织缺损部位填充剂 (网状物、不织布等)
重建、辅助	皮肤、胸壁网络、韧带、血管、神经诱导管
隔膜、保护	防止粘连、阻止向组织侵入、涂覆材料
药物、治疗	药物缓释性包衣、微胶囊、植入片等

虽然 PLA 具有良好的生物相容性、生物降解性、生物吸水性, 已经广泛应用于医药、医疗材料中。但它也存在价格高、性脆、细胞亲和性较差等缺点, 在生物医药应用方面距离大规模使用还有相当长的距离。今后 PLA 研究的重点应该是: 改进单体生产工艺, 降低原料成本; 改进 PLA 合成工艺条件, 生产高相对分子质量的 PLA, 增大产率, 降低生产成本; 制备亲水性及降解速率可控的 PLA 改性材料, 以期 PLA 在生物医药方面展现出更加广阔的应用前景。

3 PLA 的改性方法

PLA 作为热塑性塑料可采用通用的加工方法进行成型加工。但是 PLA 在加工温度下极易降解, 这使得其力学性能大大降低, 为了解决这个问题, 很多文献相继报道了通过共混、复合、添加增容剂等物理方法对其改性, 拓展其应用领域^[22-23]。

3.1 共混改性

共混改性是将两种或两种以上的聚合物进行混合, 通过聚合物各组分性能的复合来达到改性的目的。共混物除具有各组分固有的优良性能外, 还由于组分间某种协同效应呈现新的效应^[24]。谢飞等^[25]采用溶液共混的方法, 用二氧化碳共聚物脂肪族聚碳酸酯 (PPC) 和改性淀粉对 PLA 改性, 制备出韧性得以改善的 PLA/PPC/淀粉共混薄膜。通过研究共混薄膜拉伸性能与共混组成配比的关系发现, 当 PPC 质量分数由 10% 增至 40% 时, 共混薄膜拉伸强度没有明显变化, 而断裂伸长率由 37% 提高到 61%。付宏业等^[26]采用熔融共混方法制备 PLA/改性淀粉复合材料, 研究了不同含量的马来酞酐 (MAH) 接枝共聚物对 PLA 改性淀粉复合材料力学性能的影响。结果表明, MAH 接枝共聚物的加入改善了 PLA 与淀粉的相容性, 提高了复合材料的力学性能, 当其添加量为 0.5 份时, 复合材料的拉伸强度提高了 61.6%, 断裂伸长率提高了 53.1%, 弯曲强度提高了 104.7%, 热变形温

度和耐水性能也得到了提高;改性淀粉与 PLA 两相紧密连接。贾智源等^[27]采用熔融共混法制备了 PLA 与聚氧化乙烯(PEOX)的共混物。利用差示扫描量热(DSC)仪、动态热力学分析(DMA)仪及旋转流变仪等分析了共混物的相容性、热行为、力学性能和流变行为。结果表明,当 PEOX 的质量分数小于等于 20% 时,共混物为完全相容体系;增加 PEOX 的相对分子质量,可以提高共混物的弹性模量和熔体强度。

3.2 复合改性

通过复合其它材料来对 PLA 改性可以解决 PLA 的脆性问题,达到增强的目的。常用的复合材料有纳米复合材料和纤维复合材料。纳米材料由于自身固有的特性如粒径尺寸小、比表面积大等而具有其它固体材料所不具有的性质。因此纳米材料可显著提高 PLA 力学性能和许多其它性质。通常固相和熔体的弹性模量均升高,强度和热稳定性提高,生物降解性能提高,气体透过性降低。吴选军^[28]研究了 PLA/蒙脱土纳米复合材料的制备方法和性能,结果发现,当有机蒙脱土的质量分数为 5% 时,复合材料的韧性可以由 3.68% (纯 PLA 膜) 提高到 352.65%。此时硅酸盐插层间距也由 3.044 nm 增加到 3.560 nm。为改善 PLA 脆性、断裂形变小、韧性差、热稳定性差等问题,雷海芬等^[29]采用稀土镧表面改性有机蒙脱土(La-OMMT)对 PLA 进行熔融插层改性,并利用聚乙二醇 400(PEG-400)进行增塑改性,最终制备出 PLA/La-OMMT/PEG-400 纳米复合材料。结果表明,La-OMMT 的加入提高了复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度,而 PEG-400 的加入,在保证复合材料具备一定强度的前提下,显著提高了复合材料的韧性和断裂伸长率。X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)的结果表明,La-OMMT 主要以剥离状态分散在 PLA 基体中,且 La-OMMT 和 PEG-400 的加入,使材料拉伸断面由脆性断裂向韧性断裂转变,由此扩大了 PLA 的应用范围。

纤维复合的高分子材料具有独特的物理及化学性能,在许多技术领域越来越受到人们的重视。与纳米复合相比,纤维复合主要是为了提高 PLA 的力学性能。J. Selin 等^[30]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%。研究发现,PLA/亚麻纤维复合材料的力学性能比目前用作汽车面板的 PP/亚麻纤维复合材料还高 50%,而且同样易于挤出和模压加工。王瑞等^[31]采用非织造结合热压成型工艺制备了 PLA/亚麻落麻复合材料,研究了纤维体积分数对材料拉伸强度的影响。结果表明,PLA/亚麻落麻复合材料的拉伸强度在纤维体积分数为 39.6% 时达到最大。

3.3 添加增容剂改性

增容剂如多官能团环氧和唑啉等的加入可提高共混物相容性和力学性能。特殊材料生产商美国罗门哈斯^[32]在 2008 年拉斯维加斯举行的“以创新为本”大会上介绍了新型添加剂 Paraloid™ BPMS 250 系列熔体强度增强剂,有效提高了以谷物等可堆肥化材料为原料的 PLA 及其合成物的可加

工能力。宋霞等^[33]研究了(PLA/EVA14-2)共混体系(质量比为 80/20)的性能,并在其共混体系中引入了增容剂(PE-PA-GMA),考察了增容剂的含量对共混物力学性能的影响。研究发现,EVA14-2 具有增韧 PLA 的作用。增容剂 PE-PA-GMA 使 PLA/EVA/PE-PA-GMA 体系的韧性有明显的增强。与纯 PLA 相比,PLA/EVA/PE-PA-GMA(80/20/5 质量份)体系的断裂伸长率增加了 82%,简支梁冲击强度增加了 121%。孙强英等^[34]分别以乙烯丙烯酸甲酯甲基丙烯酸缩水甘油酯(E-MA-GMA)和 MAH 接枝乙烯乙酸乙烯酯(EVA-MAH)作为增容剂,采用熔融共混法制备了 PLA/EVA/增容剂三元共混物。

4 结语与展望

近年来,国内外可生物降解塑料得到了很快的发展,成为可持续、循环经济发展的焦点。无论是从能源替代、二氧化碳减少,还是从环境保护方面都具有重要意义。与其它生物基或者生物降解塑料相比,PLA 是最具代表性和最重要的一种塑料,PLA 具有良好的可降解性、生物相容性,原料易得等优点,其领先地位可以由目前 PLA 在包装、纺织、医药卫生等领域的广泛应用,越来越多的 PLA 新型产品,逐渐增加的在建项目,日益扩大的工业生产规模和加工企业数量,以及与 PLA 相关的专利及文章的发表来证明,在当今社会必然有着广阔的研究和应用前景。

与传统塑料相比,生物降解塑料 PLA 还存在力学性能差和加工性能差的问题,很难满足工业化生产要求,还有待进一步提高和完善。目前仍然需要不断研究和开发具有自主知识产权的新方法、新工艺和新技术对其改性,简化合成路线,降低生产成本,增强参与国际竞争的能力。

参考文献

- [1] 王学军,等. 上海化工, 2005, 30(1): 30-32.
- [2] 侯红江,等. 食品与科技, 2009, 25(2): 52-56.
- [3] 张欣涛,等. 质量技术监督研究, 2009, 2(2): 9-12.
- [4] 付田霞,等. 包装工程, 2009, 30(12): 111-114.
- [5] 甄光明. 新材料产业, 2009(8): 36-41.
- [6] Valentina S, et al. 塑料包装, 2009, 19(5): 51-60.
- [7] 张晓惠,等. 包装工程, 2008, 29(8): 237-239.
- [8] 陈庆,等. 中国塑料, 2007, 35(6): 5-10.
- [9] 张锋,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(5): 75-78.
- [10] 张宗勇,等. 精细与专用化学品, 2005, 13(14): 7-9.
- [11] 刘苗苗,等. 天津医药, 2006, 34(1): 70-72.
- [12] 李孝红,等. 高分子通报, 2008(8): 109-122.
- [13] 李佳,等. 材料导报, 2009, 23(8): 49-53.
- [14] Arvind K, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 387(1/2): 253-262.
- [15] Thierry Delair B, et al. Journal of Controlled Release, 2006, 112: 175-185.
- [16] Vilaa A, et al. International Journal of Pharmaceutics, 2005, 292: 43-52.

- [17] Michael Chorny M S, et al. Journal of Controlled Release, 2002, 83(30): 389 - 400.
- [18] Suesat J, et al. Polymer, 2003, 44(19): 5993 - 6002.
- [19] 胡雯,等. 功能材料, 2009, 40(11): 1888 - 1891.
- [20] 卓仁禧,等. 应用化学, 1997, 4(2): 102 - 104.
- [21] 敬松. 四川化工, 1994, 2: 16 - 19.
- [22] 杨美娟,等. 塑料科技, 2009, 37(6): 70 - 76.
- [23] 吴选军,等. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 127 - 131.
- [24] 陈佑宁,等. 科技导报, 2009, 27(17): 106 - 110.
- [25] 谢飞,等. 现代化工, 2009, 29(2): 150 - 152.
- [26] 付宏业,等. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 11 - 14.
- [27] 贾智源,等. 高分子学报, 2009(9): 967 - 972.
- [28] 吴选军. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2009, 24(4): 562 - 565.
- [29] 雷海芬,等. 材料科学与工艺, 2009(4): 457 - 461.
- [30] Selin J, et al. First International Conference on Ecocomposites [C]. London: University of London Press, 2001: 20.
- [31] 王瑞,王春红. 复合材料学报, 2009, 26(1): 43 - 47.
- [32] 魏莉. 国外塑料, 2008, 26(10): 84.
- [33] 宋霞,等. 化工新型材料, 2009, 37(9): 116 - 119.
- [34] 孙强英,等. 东华大学学报: 自然科学版, 2009, 35(4): 376 - 380.

THE RESEARCH PROGRESS OF BIODEGRADABLE PLASTICS POLYLACTIC ACID

Niu Jinfen, Yao Binghua

(Department of Chemistry, School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Yan Ye

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The basic characteristics of polylactic acid(PLA) were described. The research progress of PLA in packaging, textile and medicine and health area was introduced. The improvement of the modification methods of PLA such as blending, complexing and adding compatibilizer was introduced emphatically.

KEYWORDS polylactic acid, packaging, textile, medicine and health, modify

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>