

高性能耐热聚乳酸材料的研究进展

夏明凤,杨 月,付国良,云 汉,张 昊,吴宁晶*

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑重点实验室,青岛 266042)

摘要:聚乳酸(PLLA)因具有优异的可生物降解性、生物相容性、较高的机械强度和易加工性能,被认为是目前最具有工业化应用前景的绿色生物基高分子材料。但是聚乳酸材料的韧性差、结晶速率低和耐热性差等缺点限制了它在包装、电子、电器、3D 打印等领域的广泛发展与应用。本文综述了国内外在提高聚乳酸耐热性方面的研究进展,主要是通过添加成核剂、制备立构复合体(SC-PLA)、纳米增强聚乳酸复合材料和与高耐热性高分子材料共混等技术提高聚乳酸的耐热性,从而扩展聚乳酸在工程领域的应用。

关键词:聚乳酸;耐热性;成核剂;立构复合体

引言

为了解决塑料制品对环境的污染和石油资源濒临匮乏的问题,制备环境友好型的可生物降解高分子材料成为 21 世纪高分子领域的重要发展方向。聚乳酸的原料可以从植物中获取,是具有发展潜力的生物基高分子材料之一。此外,因其具有优异的可生物降解性、生物相容性和良好的加工性能,聚乳酸已被广泛应用于手术缝合线、药物缓释、骨科固定材料、载体和组织工程等医学领域。所以,聚乳酸在取代石油基聚合物的研究受到科学家们的广泛关注^[1,2]。但是,聚乳酸自身冲击性能差、结晶速度慢、耐热性差(热变形温度约为 60℃)等缺点,限制了其在包装、电子电器、汽车、3D 打印等领域的应用。

聚乳酸根据空间构型的不同可分为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PDLLA),主要有 α 、 α' 、 β 、 γ 和立构复合(SC-PLA)五种晶型^[3](见图 1),其中, α 、 α' 、 β 、 γ 为 PLLA 或 PDLA 的同质结晶(HC)晶型,SC-PLA 为 PLLA 和 PDLA 共存时形成的立构复合晶型,其熔点温度(T_m)高达 210℃~240℃,比 PLLA 或 PDLA 的 T_m 提高了约 50℃。聚乳酸的耐热性取决于它的结晶度和结晶行为,耐热性可采用热变形温度(HDT)或维卡软化温度(VST)来定量描述。提高聚乳酸的耐热性和机械性能^[5,6]的方法主要有添加成核剂、制备 SC-PLA 立构复合体、与纳米填料、高耐热性聚合物进行共混等。本文探讨了制备高性能耐热聚乳酸复合材料的主要方法,分析了提高聚乳酸耐热性所面临的机遇与挑战,并预测了高性能耐热聚乳酸材料在工程塑料领域的发展前景。

1 添加成核剂

成核剂通过提供聚合物结晶的成核位点,促进聚合物结晶,有效地提高聚合物的结晶度,并缩短聚合物的结晶时间。成核机理主要有均相成核和异相成核两种,应用于聚乳酸的成核剂主要有:(1)无机物,如滑石、碳酸钙、二氧化钛等,一般符合异相成核机理;(2)有机物,如苯基膦酸金属盐、多酰胺、乳清酸等,一般符合均相成核机理。

吴宁晶等^[10]研究了不同含量的成核剂苯基膦酸锌(PPZn)以及不同结晶温度对聚乳酸结晶行为的影响。结果表明,当 PPZn 含量仅添加 0.1%(wt)时,聚乳酸的结晶度从 13.8% 提高到 27.05%,在 115℃ 结晶温度下,聚乳酸的半结晶时间($t_{1/2}$)从 18.08min 减少到 2.04min。这是因为 PPZn 能够为聚乳酸分子链结晶提供成核点,从而缩短分子链的半结晶时间($t_{1/2}$),使聚乳酸的结晶度明显增加,从而提高了聚

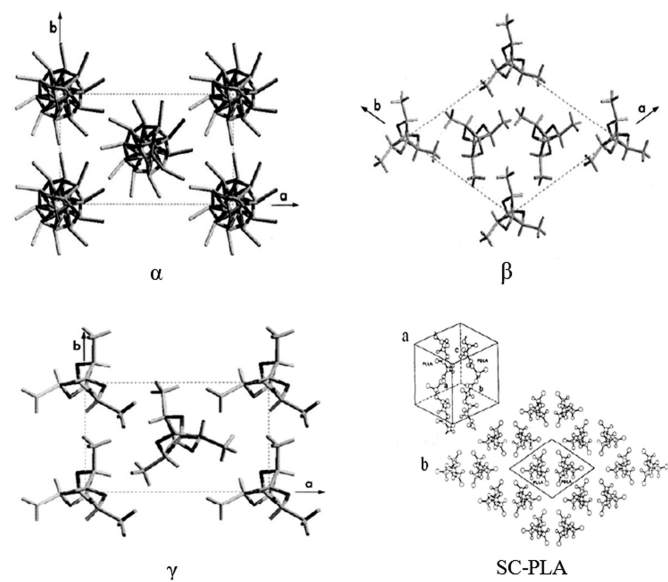


图 1 PLA 的 $\alpha^{[7]}$ 、 $\beta^{[8]}$ 、 $\gamma^{[9]}$ and SC-PLA 晶型

Figure 1 The crystal form of PLA: $\alpha^{[7]}$, $\beta^{[8]}$, $\gamma^{[9]}$ and SC-PLA

乳酸材料的耐热性。Zhang^[11]在聚乳酸中加入成核剂 *N,N',N''*-三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺(BTCA),研究 BTCA 对聚乳酸结晶晶型的影响(见图 2)。从图 2 中可以看出,在 $2\theta=16.7^\circ(200/110)$ 处具有明显的衍射峰,并且在 $2\theta=19.1^\circ(203)$ 具有强的反射峰。此外,还有一些弱的衍射峰 $2\theta=12.6^\circ(103)$, $2\theta=14.8^\circ(010)$ 和 $22.4^\circ(015)$ 。这些峰对应于聚乳酸的 α 晶型^[12~13](斜方晶系单胞),图 2b 中表明,聚乳酸得到完整的晶型用时较短,这说明 BTCA 的加入没有改变聚乳酸的晶型,但是提高了聚乳酸的结晶速率。

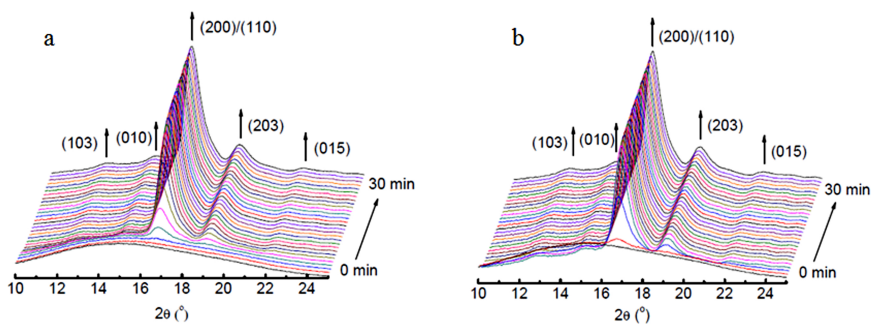


图 2 140℃等温结晶过程中 WAXD 谱图

(a) PLLA, (b) PLLA/0.3BTCA

Figure 2 The diffraction evolution of the WAXD profiles of (a) PLA, (b) PLLA/0.3BTCA BTCA 0.3 during isothermal crystallization at 140℃

TMC-328 是一种多酰胺类的商业成核剂,对 PLA、PBT、PET 等结晶性聚合物具有良好的成核作用。Wang^[14]研究了不同含量的 TMC-328 对 PLA 的成核作用,结果表明,当添加量为 0.2%时,聚乳酸复合材料的 VST 显著增加到 134℃,是纯聚乳酸的 2 倍多,材料的耐热性显著提高。Shi^[15]通过在 PLLA 中添加生物基的成核剂环己六醇,结果表明,加入环己六醇后能明显减少 PLLA 的 $t_{1/2}$,提高 PLLA 的结晶速率常数(K)(见图 3),在 110℃下,当添加量为 2%时,PLLA 的 $t_{1/2}$ 缩减到 2.57min, K 增加到 $86.72 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ 。可以发现,引入生物基的成核剂环己六醇,不仅提高了聚乳酸材料的耐热性,也

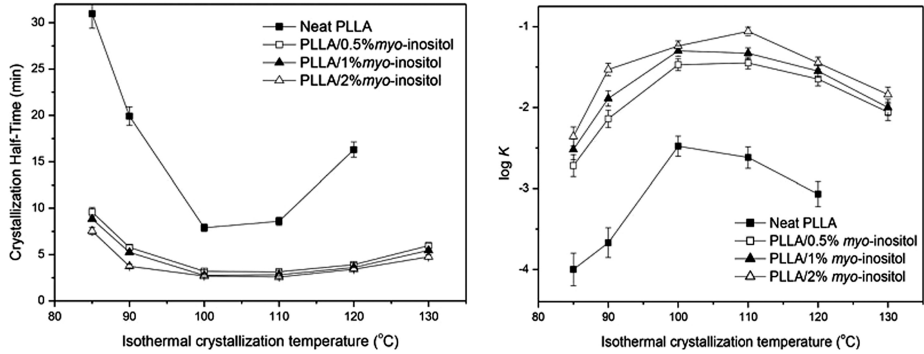


图 3 不同结晶温度下 PLLA/环己六醇共混物的半结晶时间和 logK

Figure 3 Plots of crystallization half-time and logK as a function of isothermal crystallization temperature for PLLA/myo-inositol blends

符合了可持续发展的要求。

2 制备立构复合体

Wallach^[16]指出,与单独的左旋或右旋物质所形成的同质结晶相比,外消旋混合物所形成的共结晶具有更紧密的堆积结构和较高的密度。不同手性或者不同构型的高分子之间也可以和小分子物质一样发生共结晶,形成 SC-PLA 立构复合体。Narita^[17]通过溶液共混法将低分子质量的 PLLA 与 PDLA 共混,得到 PDLA 过量的立构复合物,立构复合体又可作为成核剂,提高 PLLA 的结晶度和耐热温度。Zhang^[18]成功制备了高耐热的 PLLA/PDLA 共混物,VST 高达 200℃。由 PLLA/PDLA 的结晶机理模型(见图 4)可知,当 PLLA/PDLA 共混物熔融后,形成比较稳定的 SC-PLA 立构复合,这个过程通常伴随着立体选择性的相互作用,比如范德华力或分子间氢键^[19~23]。PLLA/PDLA 共混物的结晶过程通常有两条路线,一是羰基基团暴露于取向的 PLLA 链中,这有利于在 PLLA 和 PDLA 之间形成氢键或其它立体选择的相互作用,图 4 中的剪切熔体形成高结晶的 SC 微晶结构;二是通过剪切作用形成交联网络结构,生成更多的 SC 微晶,从而提高 PLLA/PDLA 共混物的耐热性。Bai^[24]通过界面作用构建了超韧耐热的立构复合聚左旋乳酸/乙烯-丙烯酸酯共聚物-g-聚右旋乳酸(PLLA/EMA-g-PDLA)络合物。研究表明,PLLA/EMA-g-PDLA 共混物具有较高的的韧性和耐热性,这是因为 PLLA 与 EMA-g-PLDA 间的界面作用增强,并形成结晶度较高的立构复合结构。

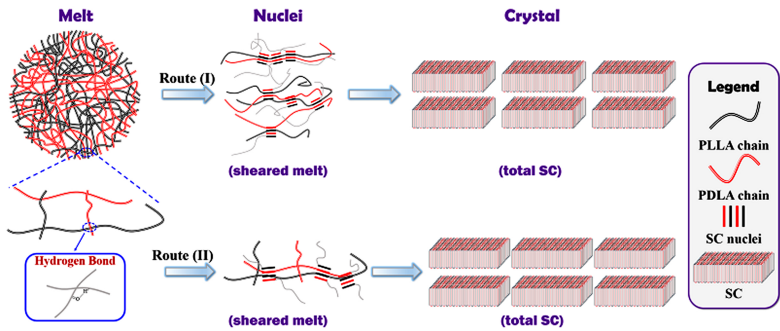


图 4 PLLA/PDLA 熔体结晶过程示意图

Figure 4 Schematics of the crystallization process from sheared and quiescent PLLA/PDLA melts

3 纳米填料增强聚乳酸复合材料

在聚乳酸材料中加入纳米填料不仅能提高材料的力学性能,还可以促进聚乳酸的结晶,提高聚乳酸的耐热性。Ray^[25]研究了聚乳酸/有机化氟云母(PLLA/OMSFM)纳米复合材料中 OMSFM 含量对聚乳酸的 HDT 变化的影响,当 OMSFM 含量分别为 4%、7% 时,PLA 复合材料的 HDT 分别增加到 93℃、111℃,比纯 PLA 的 HDT(76℃)分别提高了 22.4% 和 46.1%。这是因为加入的 OMSFM 促进了聚乳酸的结晶,从而提高了聚乳酸的 HDT。Chen^[26]在聚乳酸中加入带有化学功能基团的红麻纤维(KF)和多壁碳纳米管(MWCNTs)增强聚乳酸的耐热性。硅烷通过水解缩合或者氢键键合到 KF 上,得到纳米尺寸的接枝产物 KF-OX(见图 5a),KF-OX 中的环氧基团能与 PLA 的端基发生反应,提高界面黏结力(见图 5b);采用羧酸酸化处理 MWCNTs,制备高耐热的聚乳酸复合材料。当添加 1%(wt)KF-OX 和 40%(wt)的 MWCNTs 时,经过热处理后,聚乳酸复合材料的 HDT 显著提高到 134.6℃,比纯 PLA 的 HDT 提高了 77.1%。这是因为纯化处理后的 KF 和 MWCNTs 与聚乳酸基体之间有较强的界面结合力。

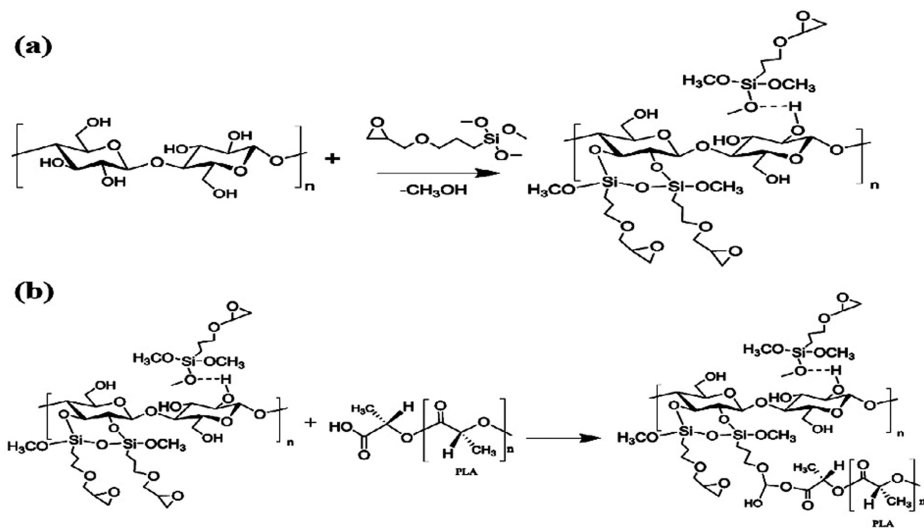


图 5 (a)硅烷改性 KF;(b)PLA 与接枝产物 KF-OX 之间的反应机理

Figure 5 Reaction mechanism of (a) modification on KF surface by OX-silane and (b) reaction between PLA and OX-grafted KF

4 与高耐热性聚合物共混

聚碳酸酯(PC)^[27]、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯(ABS)^[28]、尼龙(PA)^[29]、聚甲醛(POM)^[30]等,都是具有较高抗冲击性、耐热性能良好的性能优异的工程塑料。与耐热性聚合物共混,可以明显提高聚乳酸的耐热性。Deng^[31]制备了超韧耐热的 PLA/乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EGMA)二元共混物。PLA/EGMA(80/20)共混物热处理后的缺口冲击强度达到 98kJ/m²,HDT 达到 148℃。这是因为退火后,PLA/EGMA 共混物形成了更加稳定的三维网络结构,提高了 PLA 的韧性和耐热性。Lin^[32]成功制备了高耐热的 PLA/PC 合金(见图 6),当添加 0.3%(wt)ADR 增容剂(苯乙烯(St)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的共聚物)和 5%(wt)BPM 冲击改性剂(以聚丙烯酸丁酯(PBA)为核,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳的核壳共聚物)且当 PLA/PC 的配比为 70/30(wt/wt)时,经过退火处理后形成了超韧高耐热的 PLA/PC 共混物,缺口冲击强度增加至 50kJ/m²,HDT 在 0.455MPa 的压力下高达 136℃。从扫描电镜淬断面图片中可以看出,ADR 和 BPM 的存在改善了 PLA 与 PC 的界面结合力,且在退火后形成了刚性的三维网状结构,提高了 PLA/PC 共混物的韧性和耐热性。

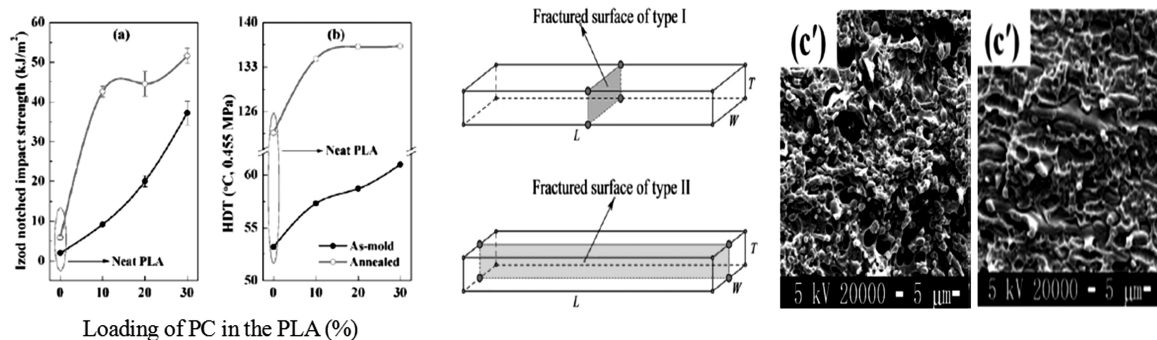


图 6 PLA/PC/ADR0.3/BPM5 共混物的力学性能及 PLA70/PC30/ADR0.3/BPM5 共混物不同淬断面图

Figure 6 The mechanical properties of PLA/PC/ADR0.3/BPM5 blends and photographs of fractured surface for PLA70/PC30/ADR0.3/BPM5 blends

5 展望

发展高性能高耐热的聚乳酸材料符合目前国内外绿色化学、可持续发展的原则。根据美国和欧洲的可降解标准,在满足材料使用性能要求的同时,需要严格控制改性剂的用量;同时还需要控制降解周期并完善降解机理。因此,采用生物基的成核剂不仅能够增强聚乳酸的结晶速率和耐热性,也不会影响聚乳酸的生物降解性能,另一方面,通过制备生物基 SC-PLA 立构复合体也可以明显提高聚乳酸的耐热性。纳米填料添加或者与热塑性工程塑料共混在提高聚乳酸材料耐热性的同时又能改善材料的力学性能,是具有研究价值的改性方法之一。随着聚乳酸在国内外工业化的发展并逐步实现大规模的商业化生产,并且聚乳酸成本的下降以及产品性能的提升,高耐热聚乳酸材料是未来具有发展潜力和市场前景的一种绿色新材料。

参考文献:

- [1] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. *Adv Mater*, 2000, 12(23):1841~1846.
- [2] Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci*, 2004, 4(9):835~864.
- [3] Saeidlou S, Huneault M A, Li H, Park C B. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(12):1657~1677.
- [4] Zhang J M, Duan Y X, Harumi S, Hideto T, Isao N, Yan S K, Yukihiro O. *Macrom*, 2005, 38(19): 8012~8021.
- [5] Krishnan S, Pandey P, Mohanty S, Nayak S K. *J Macrom Sci*, 2015, 55(15):1623~1652.
- [6] Hashima K, Nishitsuji S, Inoue T. *Polym*, 2010, 51(17):3934~3939.
- [7] Sasaki S, Asakura T. *Macrom*, 2003, 36(22): 8385~8390.
- [8] Hoogsteen W, Postema A R, Pennings A J, Brinke G. *Macrom*, 1990, 23(2): 634~642.
- [9] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B. *Polym*, 2000, 41(25): 8909~8919.
- [10] Wu N J, Wang H H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(4): 2744~2752.
- [11] Zhang H H, Wang S J, Zhang S Y, Ma R X, Wang Y M, Cao W, Liu C T, Shen C Y. *Polym Test*, 2017, 64: 12~19.
- [12] Cho J, Baratian S, Kim J, Yeh F, Hsiao B S, Runt J. *Polym*, 2003, 44(3): 711~717.
- [13] Wang Y, Funari S S, Mano J F. *Macrom Chem Phys*, 2006, 207(15): 1262~1271.
- [14] Wang L, Wang Y N, Huang Z G, Weng Y X. *Mater Des*, 2015, 66: 7~15.
- [15] Shi H, Chen X, Chen W K, Pang S J, Pan L S, Xu N, Li T. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(16): 44732~44744.
- [16] Wallach O. *Zur Kenntniss. Eur J Org Chem*, 1895, 286(1): 90~118.
- [17] Narita J, Katagiri M, Tsuji H. *Macrom Mater Eng*, 2011, 296(10): 887~893.
- [18] Zhang Z C, Sang Z H, Huang Y F, Ru J F, Zhong G J, Ji X, Wang R Y, Li Z M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5(2): 1692~1703.
- [19] Auriemma F, Rosa C D, Caprio M R D, Girolamo R D, Ellis W C, Coates G W. *Angew Chem*, 2015, 127(4): 1231~1234.
- [20] Liu Y, Ren W M, Wang M, Liu C, Lu X B. *Angew Chem Int Edit*, 2015, 54(7): 2241~2244.

- [21] Zhang J, Sato H, Tsuji H, Isao N, Yukihiro O. *Macrom*, 2005, 38(5): 1822~1828.
- [22] Sarasua J R, Rodriguez N L, Arraiza A L, Meaurio E. *Macrom*, 2005, 38(20): 8362~8371.
- [23] Leiras S, Freire F, Quiñoa E, Riguera R. *Chem Sci*, 2015, 6(1): 246~253.
- [24] Bai H W, Bai D Y, Xiu H, Liu H L, Zhang Q, Wang K, Deng H, Chen F, Fu Q, Chiu F C. *RSC Adv*, 2014, 4(90): 49374~49385.
- [25] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. *Polym*, 2003, 44(3): 857~866.
- [26] Chen P Y, Lian H Y, Shih Y F, Su M, Chen W. *Mater Chem Phys*, 2017, 196: 249~255.
- [27] Hashima K, Nishitsuji S, Inoue T. *Polym*, 2010, 51(17): 3934~3939.
- [28] Vadori R, Misra M, Mohanty A. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(45): 43771~43780.
- [29] Nuzzo A, Coiai S, Carroccio S C, Dintcheva N T, Gambarotti C, Filippone G. *Macrom Mater Eng*, 2014, 299(1): 31~40.
- [30] Guo X J, Zhang J W, Huang J J. *Polym*, 2015, 69: 103~109.
- [31] Deng L, Xu C, Wang X H, Wang Z G. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6(1): 480~490.
- [32] Lin L, Deng C, Lin G P, Wang Y Z. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(21): 5643~5655.

Research Progress of High-Performance Thermoplastic Poly(lactic Acid) Materials

XIA Ming-feng, YANG Yue, FU Guo-liang, YUN Han, ZHANG Hao, WU Ning-jing*

(*Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China*)

Abstract: Poly(L-lactic acid) (PLLA) is regarded as one of the most promising green bio-based polymer materials in industrial application, because of its excellent biodegradability, biocompatibility, high mechanical strength and easy processing performance. However Poly(L-lactic acid) (PLLA) exhibits poor toughness, low crystallization rate and poor heat resistance, these inherent drawbacks limit its development and application in engineering, electronics, electrical and automotive engineering, and 3D printing. Progress in improving the heat resistance of poly(L-lactic acid) are reviewed in this article. The heat resistance of PLLA were enhanced through several methods, such as adding nucleating agents, preparing stereo-complex microcrystal complexes, and blending with nano-particles and high heat resistance polymer materials, which enlarged its application in engineering fields.

Key words: Poly(L-lactic acid); Heat resistance; Nucleating agents; Stereo-complex composite