

聚乳酸共混体系的研究进展

康宏亮, 陈 成, 董丽松*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:聚乳酸是人工合成的可生物降解的热塑性脂肪族聚酯, 是一种环境友好的材料, 逐渐成为人们研究的热点。本文根据聚乳酸共混体系中另一组分的生物降解性, 将聚乳酸共混体系分为完全可生物降解共混体系和部分可生物降解共混体系两类。针对体系的相容性和结晶结构以及在提高 PLA 的性能和降低成本等方面, 综述了聚乳酸共混体系的最新研究进展, 并对其发展动态进行了简要介绍。

关键词:聚乳酸; 共混改性; 生物降解

随着塑料工业的迅速发展, 当前世界塑料总产量已经超过 1.5 亿吨/年, 其用途已经渗透到经济和生活的各个领域, 和钢铁、木材、水泥并列成为四大支柱材料。但是随其产量的不断增长和用途的不断扩大, 废弃物中塑料的比重越来越大, 对生态环境造成的污染日趋严重。另一方面塑料制品大部分是石油基产品, 利用的是不可再生的资源。为了解决对环境的污染和摆脱对日益枯竭的石油资源的依赖, 开发可持续利用的资源, 特别是环境友好和可生物降解的聚合物的研究已经成为当前的热点。在众多的可生物降解聚合物中, 刚进入工业化的聚乳酸(PLA)受到了广泛的关注。

PLA 是一种人工合成的可生物降解的热塑性脂肪族聚酯, 由乳酸缩聚或丙交酯开环聚合得到。根据立体构型的不同, PLA 可以分为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PDLLA)三种。其中, 常用易得的是 PLLA 和 PDLLA。PLLA 是半结晶性的, T_g 为 $50\sim 60^\circ\text{C}$, T_m 为 $170\sim 180^\circ\text{C}$, 是相当硬的材料。PLLA 和 PDLA 的外消旋体是结晶性的, T_m 约 230°C , 相反 PDLLA 是无定形的透明的材料, T_g 在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ ^[1]。由于其具有良好的生物相容性和降解性, PLA 已经广泛用于生物医学领域, 例如用作手术缝合线^[2], 骨科固定材料^[3], 药物缓释^[4]和组织培养^[5]等。有的已有正式产品投放市场, 有的处于临床试验阶段, 但大量研发仍处于实验室的阶段。PLA 是一种热塑性的聚合物, 能采用通用的方法, 如挤出、模塑、浇注成型、熔融纺、溶液纺、吹塑等进行加工。因此, 可以代替现有的石油基塑料制品, 解决环境污染的问题。但是, 现阶段 PLA 的应用仍然受到限制, 这主要由于聚乳酸存在许多缺点: (1)机械性能: PLLA 是与聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)性能相近^[6]的热塑性结晶高聚物, 但性脆, 抗冲击性差, 并且 PDLLA 是非晶高分子, 力学强度明显低于 PLLA; (2)加工性能: PLA 对热不稳定, 即使在低于熔融温度和热分解温度下加工也会使分子量大幅度下降; (3)价格贵: 乳酸价格及其聚合工艺决定了 PLA 的成本较高。其制品若用于生物医学还是具有一定的市场。但是, 要使 PLA 作为通用塑料, 其价位还很难被市场所接受。为克服上述缺点, 改善 PLA 材料的机械性能和加工性能, 以及降低 PLA 的成本, 人们已经在 PLA 共混改性方面做了许多的工作。依据共混组分的生物降解性, 可以将聚乳酸共混体系分为完全生物降解体系和部分生物降解体系两大类。

作者简介:康宏亮(1979—), 女, 2001年毕业于吉林工业大学化学工程与工艺(车辆化工)专业, 现在中科院长春应用化学研究所攻读硕士学位, 主要研究方向为生物降解高分子材料聚乳酸等方面的研究。

* 通讯联系人, Tel: 0431-5262076; E-mail: lsdong@ciac.jl.cn; Fax: 0431-5685653

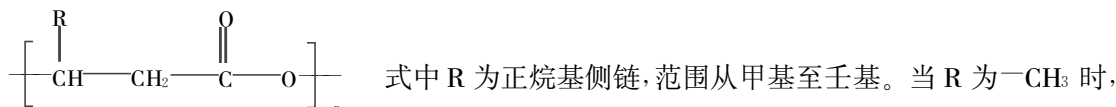
1 PLA 完全生物降解共混体系

组成共混体系的另一组分是完全生物降解的高分子。这类共混材料使用后可在自然条件下可被逐渐破坏,最后被完全降解为小分子,与环境同化,从而在根本上解决塑料消费后造成的污染问题。像这样完全生物降解高分子有生物合成的聚羟基脂肪酸酯(PHA),化学合成的聚(ϵ -己内酯)(PCL)、聚氧化乙烯(PEO)、聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮(PVP),还有天然大分子,例如淀粉等。

1.1 PLA/PHA 共混体系

PHA 是由微生物合成的最具有代表性的一类脂肪族聚酯。由于 PHA 具有同通用塑料相似的热塑性,又能够在环境中完全降解为水和二氧化碳,因此,作为生态环境材料而受到重视。

PHA 的分子式为



PHA 为聚 3-羟基丁酸酯(PHB),是 PHA 中发现最早且研究最为深入的一种。

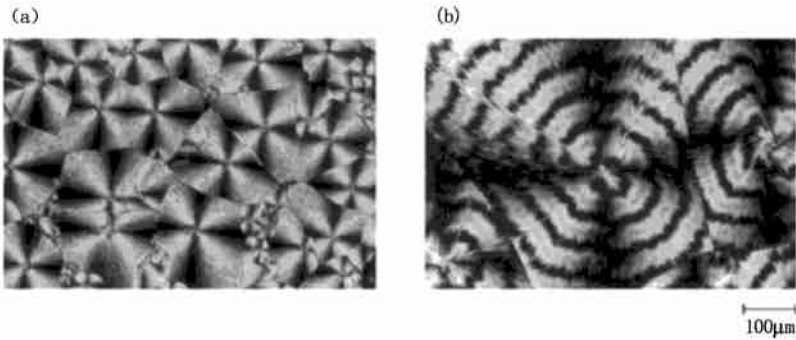
在 PLLA 同 PHB($M_w=650,000$)的共混体系中,各组分的分子量对体系的相容性影响很大,特别是 PLLA 的分子量决定了共混组分的相容性。当 PLLA 的分子量高于 20,000 时,在 200℃ 时发生相分离;而当 PLLA 分子量低于 18,000 时,组分表现为完全相容^[7]。同样 Ohkoshi、Abe 和 Doi 研究 PLLA($M_w=680,000$)和无规立构的 PHB(ataPHB)的共混体系^[8],从玻璃化转变温度的变化分析,PLLA 同高分子量的 ataPHB($M_w=140,000$)共混,共混物有两个介于纯 PLA 和纯 PHB 的玻璃化转变温度(59℃ 和 0℃)之间的玻璃化转变温度,说明两组分是不相容的;而 PLLA 同低分子量的 ataPHB($M_w=9400$)共混,直至 ataPHB 的含量达到 50%,共混物仍只有一个玻璃化转变温度,从而可以认为该体系是相容的。

共混体系的相容性影响着结晶组分的结晶行为。PLLA/ataPHB 低分子量共混物在 200℃ 熔融后,在设定的结晶温度进行等温结晶,球晶半径的生长与结晶时间呈线性增加,并且结晶温度和共混物的组成决定了它的生长速度。需要指出的是,通常在结晶聚合物/非晶聚合物相容的共混体系中,由于非晶组分的稀释作用,结晶组分的晶体生长速度由于非晶聚合物的存在而降低。然而在相容的 PLLA/ataPHB 中,ataPHB 的加入却促进了 PLLA 球晶的生长,纯组分 PLLA 大约在 130℃ 时球晶生长速度达到最大值 $4.2 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$,而在共混物中大约在 110℃ 球晶生长速度达到最大值 $12.2 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ 。这是由于低分子量的 ataPHB 粘度远远低于 PLLA($M_w=680,000$)的粘度,在结晶过程中 ataPHB 分子促进了 PLLA 分子链的活动性,加速了 PLLA 球晶的生长。对于不相容的 PLLA/ataPHB 较高分子量体系,PLLA 球晶生长速度只由结晶温度决定,而与共混物的组分无关。

此外,在相容的 PLLA/ataPHB 体系中,在 PLLA 等温结晶时,ataPHB 组分被嵌入到 PLLA 生长的球晶中,而且没有影响到 PLLA 球晶的生长。ataPHB 的加入,诱导了 PLLA 片晶生长发生周期性的扭转,在 PLLA/ataPHB-3=75/25(w/w)共混物中 PLLA 球晶出现了明显的环带形貌(见图 1)。

1.2 PLA/PCL 共混体系





(a) PLLA; (b) PLLA/ataPHB-3=75/25(w/w) blend

图 1 偏光显微镜下的球晶^[8]

Figure 1 The spherulites in the optical microscope

混,共混物存在两个明显的玻璃化转变温度(见表 1),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粘结力,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。Wang 等^[9]在 PLLA/PCL 体系中,以亚磷酸三苯酯(TPP)为催化剂,在熔融状态下进行混合。结果表明,在共混过程中发生酯交换反应,生成界面相容剂,促进组分均匀分布,提高体系的机械性能。

表 1 PLLA、PCL 和共混体系的玻璃化转变温度(DMTA 测试结果)

Table 1 The glass transition temperature of PLLA,PCL and the blends(the results of DMTA)

PLLA	$T_g/^{\circ}\text{C}$	
	PLLA	PCL
0	—	−36.8
100	70.1	—
90	71.1	−37.5
80	72.2	−36.6
70	71.8	−37.2

基于这种思想,Dell 'Erba 等^[10]在 PLLA/PCL 共混体系中加入三嵌段共聚物 PLLA-PCL-PLLA,用以增进两组分的相容性。PLLA/PCL 共混物经低温脆断、磨平、刻蚀得到的扫描电镜照片见图 2,照片中被刻蚀掉的分散的球状区域就是 PCL 粒子,可见随着分散相 PCL 含量的增加,其粒子直径逐渐增大。三嵌段共聚物 PLLA-PCL-PLLA 作为增容剂加入到 PLLA/PCL 后,使 PCL 的粒径明显减小(见图 3),并且加入 2% 的三嵌段共聚物的增容效果就非常明显。

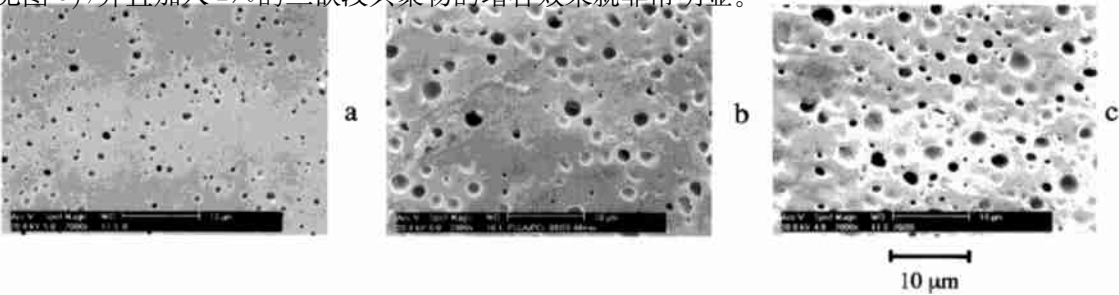


图 2 PLLA/PCL 两相共混物被磨平刻蚀后的扫描电镜微观图形^[10]

Figure 2 SEM micrographs of smoothed and etched surfaces of binary PLLA/PCL blends

a—90/10; b—80/20; c—70/30^[10]

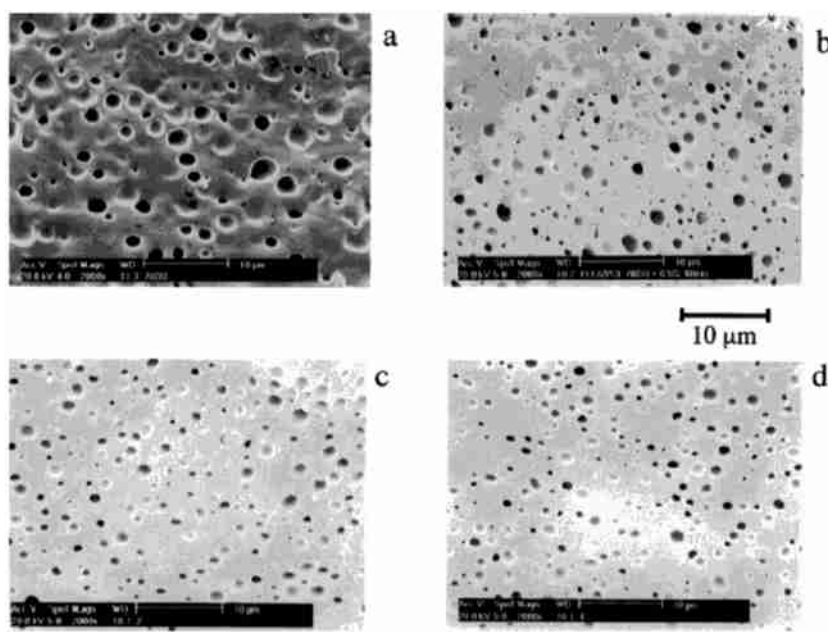


图 3 PLLA/PCL/PLLA-PCL-PLLA 三相共混物被磨平刻蚀后的扫描电镜微观图形^[10]

Figure 3 Smoothed and etched surfaces of PLLA/PCL/PLLA-PCL-PLLA
a-70/30/0; b-70/30/0.5; c-70/30/2; d-70/30/5^[10]

1.3 PLA/PEO 共混体系

PEO 是一种结晶的热塑性水溶性聚合物。许多研究者使用各种分子量的 PEO 同 PLA 共混,用以改善 PLA 的机械性能和加工性能。Martin 等^[11] 选用三种不同分子量的 PEO 同 PLLA 进行共混, PEO 加入量分别为 10%和 20%。从表 2 中可以看到小分子量的 PEO 是 PLLA 的良好增塑剂。加入 PEO 后,共混物的玻璃化温度显著下降,其中 PEO400 对 T_g 降低最多。此外,加入增塑剂后使 PLLA 更加容易结晶,并且随着增塑剂含量的增加,结晶度增加。这是增塑后的热塑性聚合物的普遍行为。其原因主要是由于增塑剂的加入,增强了分子链的活动性,提高了结晶动力学能力。从力学性能也能够看到小分子量 PEO 对 PLLA 良好的增塑效果,纯 PLLA 是具有高模量、低断裂伸长率的脆性材料,加入小分子量 PEO 后,断裂伸长率随小分子量 PEO 含量的增加显著的提高,达到 160%。

表 2 增塑后的聚乳酸的热性能和力学性能

Table 2 The thermal and mechanical properties of plasticized PLLA						
样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	结晶度/%	模量/MPa	断裂伸长率/%
Pure PLLA ($M_n=49,000$)	58	No	152	1	2050(44)	9(2)
M-PEO	34	94	148	22	1571(51)	18(2)
10%	21	75	146	24	1124(33)	142(19)
20%						
PEO1500	41	105	152	17	—	
10%	30	85	148	25	—	
20%						
PEO400	30	82	147	26	1488(39)	26(5)
10%	12	67	143	27	976(31)	160(12)
20%						

表中模量和断裂伸长率两列中括号外数字代表平均值,括号内数字代表误差范围。

Sheth 等^[12]选用 2 万分子量的 PEO 同 PLLA 进行熔融共混, PLLA/PEO 的比例分别为 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70。他们选用 DSC 和 DMA 两种实验方法研究共混体系的相容性。从 DSC 实验结果得到, 当 PEO 含量低于 30% 时, 共混体系只有一个玻璃化转变温度, 此体系是相容的。PEO 含量超过 30% 时, DSC 实验就不能检测到共混体系的玻璃化转变温度了。DMA 实验得到, PEO 含量超过 30% 时, 共混体系的玻璃化转变温度唯一, 并且随着 PEO 含量增加而降低, 但是玻璃化转变区的范围增宽了。同时 Sheth 等重点研究了共混体系的降解性, PEO 的加入加快了 PLLA 的降解。酶解实验中, 当 PEO 含量小于 30% 时, PLLA 的酶解占主导, 而当 PEO 含量大于 30% 时, 主要是由于 PEO 的溶解而导致 PLLA 同酶的接触面积增加, 从而增加了 PLLA 的酶解。在水解实验中, 当 PEO 含量达到 30% 时, PEO 的加入促进了 PLLA 分子链的运动, 加快了水解, 同时 PEO 发生了溶解。因此, 由于 PLLA 的水解和 PEO 的溶解共同作用于共混体系, 从而加快了其降解速率。

较低分子量的 PEO 是 PLA 良好的增塑剂, 而较高分子量的 PEO 是 PLA 的良好增韧剂。Nijenhuis^[13]采用溶液共混的方法, 制备了 PLLA/PEO 共混物, 其中 PLLA 的分子量为 $M_v = 650,000$, PEO 的分子量为 $M_w = 400,000$ 。PLLA/PEO 共混体系是相容的, 并且 PEO 的加入明显增加了材料的韧性。如图 4 所示当 PEO 的含量小于 10% 时, 体系的力学性能没有显著的改变。当含量增至 15%, 断裂伸长率增至 50%。当 PEO 含量为 20% 时, 共混物的玻璃化温度接近室温, 断裂伸长率为 500%。

1.4 PLA/PVP 共混体系

Zhang 等^[14]采用溶液直接成膜的方法制备了 PLLA/PVP 和 PDLLA/PVP 两种共混体系。根据 DSC 实验测得的玻璃化转变温度可知, 两种共混体系都是

不相容的。在 PLLA/PVP 共混体系中, 由 DSC 二次扫描计算得到的体系结晶度, 随着 PVP 含量的增加, 显著下降。说明 PVP 的加入明显限制了 PLLA 的冷结晶。另外, 作者又进一步通过 FTIR 来研究体系的相容性。图 5 和图 6 是 PLLA/PVP 和 PDLLA/PVP 两种共混体系的 FTIR 谱图。图 5 中 1754cm^{-1} 是 PLLA 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 而 1671cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 混合伸缩振动峰。由图中可以看到, 随着 PVP 含量的增加, 两个峰没有明显的变化。表明 PLLA/PVP 共混体系的两组分之间没有特殊的相互作用, 进一步证明两组分是不相容的。然而, 在 PDLLA/PVP 共混体系的 FTIR 谱图中 (见图 6), 随着 PDLLA 的含量从 0 到 40%, PVP 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰向高波数移动了 12cm^{-1} , 表明 PDLLA 与 PVP 分子之间存在着一定的相互作用。但是从 DSC 结果判断 PDLLA/PVP 共混体系中两组分是相分离的, 因此认为 PDLLA 和 PVP 分离的两相之间, 在界面处还存在某些相互作用。

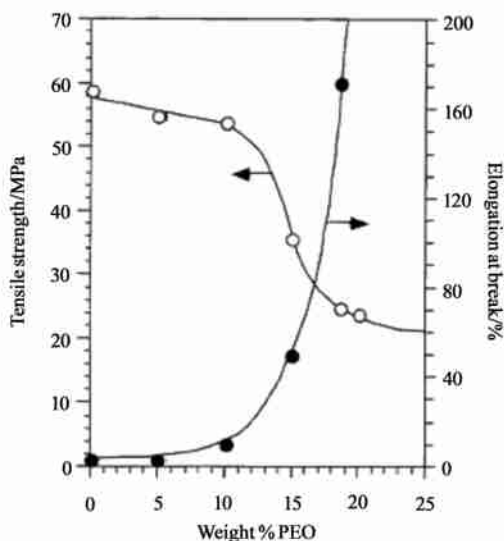


图 4 PLLA/PEO 共混体系压模成形的拉伸强度和断裂伸长率

Figure 4 Tensile strength and elongation at break of compression-moulded high molecular weight PLLA/PEO blends

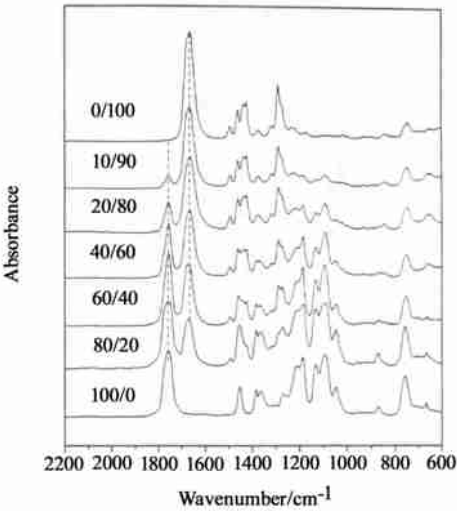


图 5 不同组分的 PLLA/PVP 共混体系的 FTIR 谱图
Figure 5 FTIR spectra of PLLA/PVP blends with different compositions

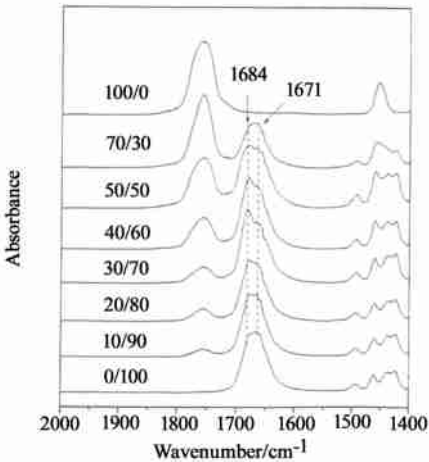


图 6 不同组分的 PDLLA/PVP 共混体系 C=O 伸缩振动 FTIR 谱图
Figure 6 FTIR spectra in the carbonyl stretching region for PDLLA/PVP blends with different compositions

1.5 PLA/淀粉共混体系

淀粉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、大米和土豆等大量的植物中。将 PLA 与淀粉共混,可以降低 PLA 的价格,改善它的降解性。Ke 等^[15]研究了淀粉中原始水含量(MC)以及加工条件对 PLLA/淀粉体系的物理性能影响。MC 及淀粉凝胶化程度对 PLLA 的热力学和结晶性能以及淀粉/PLLA 间的相互作用影响较小。而淀粉中 MC 的含量对体系的微观形态有很大的影响。MC 低含量的淀粉只是起到填料的作用嵌入 PLLA 的基体中,高含量的淀粉在共混体系中发生糊化,使共混体系更加趋于均一。另外,加工条件还影响 PLLA/淀粉体系力学性能,注塑样品与压模样品相比有高的拉伸强度和伸长率、低的模量、低的吸水性(见表 3)。

表 3 不同淀粉原始水含量(MC)对 PLLA/淀粉(60/40)体系性能的影响($M_n=120,000$)

Table 3 Properties of cornstarch and PLA blends with varied initial MCs($M_n=120,000$)

样品 MC 含量/%	压模样品					注塑样品			
	拉伸强度/MPa	伸长率/%	模量/GPa	吸水/%	拉伸强度/MPa	伸长率/%	模量/GPa	吸水/%	
0	29.6	2.10	1.6	6	35.8	4.39	1.06	7.8	
20	25.7	1.89	1.68	16	38.3	4.76	1.00	7.9	
40	24.7	1.67	1.76	17.5	37.9	4.30	0.99	8.0	

Park 等^[16]将 PLLA 与淀粉共混,将淀粉用不同含量的甘油进行糊化后再与 PLLA 进行共混。淀粉的糊化破坏了淀粉颗粒之间的结晶,降低了淀粉的结晶度,增强了淀粉与 PLLA 界面间的粘结性。共混物中淀粉作为一种成核介质,甘油作为增塑剂,增强了混合物中 PLLA 的结晶能力。但是,加入淀粉使 PLLA 的力学性能明显下降,这说明体系存在明显的相分离。为了解决这个问题,Wang^[17]用二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)来增强 PLLA/淀粉共混物,MDI 发生原位聚合反应,形成的共聚物作为一种增容剂降低了 PLLA 与淀粉两相之间的界面张力,增强了两相间的结合力。

Carlson^[18]在反应性挤出条件下采用自由基引发马来酸酐接枝 PLLA,低接枝度(0.672wt%)的马来酸酐官能化 PLLA 可以与淀粉上的羟基相互作用,提高界面的结合力。

Ke 等研究了 PLLA 同含有不同直链的淀粉的共混体系^[19,20],重点研究了共混体系的吸水性能、熔融行为和结晶动力学。共混体系中,随着淀粉含量的增加,吸水量增加。但是,直链淀粉含量影响体系的吸水性能,直链淀粉含量增加,吸水量减少^[19]。PLLA/淀粉共混体系的结晶行为主要受共混组成和结晶温度的影响。即使添加 1%的淀粉,都能够明显地增加 PLLA 的结晶速率。并且,随着淀粉含量的增加,PLLA 的结晶速率提高了^[20]。另外,淀粉是一种比较廉价的发泡材料。Willett 等^[21]将 PLLA/淀粉共混后,用水作发泡剂,双螺杆挤出制备出低密度的发泡材料。

2 PLA 部分生物降解共混体系

PLA 的另一种共混体系是部分生物降解体系,即共混物的另一组分是非生物降解性聚合物。这样的聚合物主要有聚对乙烯基苯酚(PVPh)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)等。在 PLA 发生降解后,共混体系的第二组分仍以微小的固体颗粒形式存在,不能被环境逐渐同化,这些微小碎片极有可能造成二次污染。因此,这类共混体系只能在一定程度上减轻环境污染问题。

2.1 PLA/PVPh 共混体系

PVPh 是良好的质子给体,在分子内部能产生氢键而形成缔合,也能够与具有 C=O 的聚合物如聚丙烯酸酯^[22]、聚甲基丙烯酸酯^[23]、脂肪族聚酯^[24]等形成分子间的缔合产物。

在 PLLA/PVPh^[25]共混体系中,由 FTIR 分析表明,PLLA 与 PVPh 形成比较微弱的氢键作用,而不像 PCL/PVPh^[22]、PHB/PVPh^[24]共混体系中的那样强烈。当 PVPh 的含量小于 80%时,共混体系是相容的,表现为单一的玻璃化转变温度,并且随着 PVPh 含量的增加,共混体系的玻璃化转变温度逐渐增加。当 PVPh 的含量达到 80%时,共混体系是不相容的,出现了两个明显的玻璃化转变温度。当 PVPh 的含量小于 20%时,PVPh 抑制了 PLLA 的冷结晶,使冷结晶温度 T_{cc} 升高,最后 PVPh 的含量超过 30%时,PLLA 不发生冷结晶。从偏光显微镜观察共混体系的等温结晶行为,PVPh 降低了 PLLA 的球晶生长速度。(见表 4)

表 4 PLLA/PVPh 共混物的结晶特征
Table 4 Crystallization characteristics of PLLA/PVPh blends

样品	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$G^{\circ}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
PLLA	119.5	2.4
PLLA/PVPh 90/10	127.9	1.7
PLLA/PVPh 80/20	135.7	1.7
PLLA/PVPh 70/30	138.2	0.34

Zhang 等^[26]选择 PDLLA 与 PVPh 共混,由 DSC 结果可知(见表 5),在 PVPh 含量小于 20%时,共混体系表现为单一的玻璃化转变温度,此体系是相容的。在 PVPh 更高含量时,共混体系是不相容的,出现了两个明显的玻璃化转变温度。且随着 PVPh 含量的增加,PDLLA 的玻璃化转变温度逐渐增加,而 PVPh 的玻璃化转变温度几乎没有变化。从 FTIR 结果表明,共混体系中 PVPh 与 PDLLA 并没有形成氢键缔合,只形成了 PVPh 分子自身的缔合作用。

表 5 PDLLA/PVPh 共混体系的玻璃化转变温度
Table 5 Glass transition temperatures of PDLLA/PVPh blends

组分含量 PDLLA/PVPh	PDLLA-rich phase	PVPh phase
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$
100/0	49.3	—
80/20	52.5	—
60/40	54.8	140
40/60	59.2	141
20/80	61.1	140
0/100	—	141

2.2 PLA/PVAc 共混体系

PLLA/PVAc^[27]是相容的共混体系,含有不同比例的两组分的共混物都只表现出单一的玻璃化转变温度。随着 PVAc 含量的增加,共混体系的玻璃化转变温度逐渐降低,熔点降低,热焓也降低。(见表 6)

在共混体系 PLLA/PVAc^[28]的酶解实验中,PVAc 的加入导致 PLA 的降解速率明显降低。分析其原因,主要是因为纯 PLLA 具有较高的表面张力,对酶有较强的吸附作用。而 PLLA 同 PVAc 共混后,降低了表面张力,减弱了对酶的吸附作用,因此降低了 PLLA 的生物降解速度。

表 6 PLLA/PVAc 共混体系的热性能
Table 6 Thermal properties of PLLA/PVAc blends

PLLA/PVAc	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
100/0	62.8	176.1	27.1
90/10	58.1	171.0	26.3
80/20	49.4	168.0	19.0
70/30	46.5	166.7	14.3
60/40	44.9	166.4	9.0
50/50	42.9	166.6	4.8
30/70	38.9	166.0	—
0/100	35.3	—	—

2.3 PLA/PMMA、PLA/PMA 共混体系

Eguiburu 等^[29]采用溶解/沉降的方法制备 PDLA、PLLA 与 PMMA、PMA 的共混物。由 DSC 实验得到,PDLA/PMMA 是相容的共混体系。PDLA、PMMA 不同比例时,共混物都只表现出单一的玻璃化转变温度。随着 PMMA 含量的增加,玻璃化转变温度不断增加。在共混物中含有 70%~80% PMMA 时表现出较宽的玻璃化转变范围。PDLA/PMA 共混体系也是相容的,在 DSC 曲线上表现出单一的玻璃化转变温度。共混体系的玻璃化转变温度随着 PMA 含量的增加而不断降低。而且,PDLA/PMA 共混体系的玻璃化转变范围比 PDLA/PMMA 的玻璃化转变范围要窄。这表明 PDLA 同 PMA 的相容性比同 PMMA 的相容性要好。此实验结果同理论上由 Gordon-Taylor 方程计算得到的结果是一致的。由 Gordon-Taylor 方程计算得到的 PDLA/PMMA 共混体系的参数 $k=0.25$,而 PDLA/PMA 共混体系的参数 $k=0.87$,表明 PDLA 与 PMA 的相容性更好。

PLLA/PMA 和 PLLA/PMMA 都是部分相容的共混体系。从熔融状态冷却后,经过足够时间的热处理,PLLA 发生结晶,导致了共混物的两相分离,形成了分散的微晶区域。而两种共混体系不同的

是,在 PLLA/PMMA 共混体系中,PMMA 的存在抑制了 PLLA 的结晶,而在 PLLA/PMA 共混体系中, PMA 的存在却促进了 PLLA 的结晶。

另外,制备共混物的方法影响着共混体系的相容性。Zhang 等^[30]采用溶解/沉降和溶液直接成膜两种方法制备 PDLLA/PMMA 共混物时,采用溶解/沉降的方法制备的共混物,DSC 测试只有一个玻璃化转变温度,表明两者是相容的;而采用溶液直接成膜制备的 PDLLA/PMMA 共混物,在 DSC 曲线上出现了两个玻璃化转变温度。究其原因是采用溶液直接成膜的方法时,PMMA 比 PDLLA 在氯仿中的溶解能力强,随着溶剂的挥发,PDLLA 首先沉淀出来,而 PMMA 后沉淀,因此形成了两相结构。而采用溶解/沉降的方法制备出相容的共混物,可能是因为共混物中两组分没有处于各自的平衡状态。

2.4 PLA/dLLDPE 共混体系

为了改善 PLLA 脆性严重的问题,Anderson 等^[31]将线性低密度聚乙烯(LLDPE)同 PLLA 熔融共混,用以增加 PLLA 的韧性。得到的 PLLA/LLDPE 共混体系是不相容的。为了改善两组分的相容性,选用两种类型的 PLLA-PE 嵌段共聚物作为增容剂,添加到共混体系中见表 7。未加入增容剂 PLLA-PE,LLDP 对 PLLA 就达到了很好的增韧效果,加入增容剂 5%(wt)后,LLDPE 粒径变得更小,分布更加均匀。并且,体系的冲击强度有更加明显的改善。由表还可以看出,增容剂 PLLA-PE(30-30)的增容效果最好。

表 7 PLLA 及 PLLA 共混体系的粒子大小和冲击强度

Table 7 Particle size analysis and impact resistance of PLLA homopolymer and its blends

PLLA;LLDPE;PLLA-PE block	PLLA-PE 嵌段共聚物	LLDPE 粒子大小/ μm^c	粒子分布参数/ σ^d	冲击强度/ $(\text{J}\cdot\text{m}^{-1})^e$
100:0:0				20±2
80:20:0		2.8±1.3	1.4	350±230
80:20:5	(5-30) ^a	1.9±0.2	1.4	510±60
80:20:5	(30-30) ^b	0.9±0.2	1.5	660±50

a—PLLA-PE 嵌段共聚物中含 PLLA 段 5kg/mol,含 PE 段 30kg/mol;b—PLLA-PE 嵌段共聚物中含 PLLA 段 30kg/mol,含 PE 段 30kg/mol;
c—±后数字表示误差范围;d—代表粒子分布情况

结束语

PLA 是由人工合成的热塑性的脂肪族聚酯,单体乳酸由可再生的玉米、谷物等发酵而来。PLA 具有优良的生物降解性和生物相容性,使它在环境中最终分解为 CO₂ 和 H₂O,对环境没有污染,因此成为降解材料的研究热点之一。20 世纪 90 年代至今,国际市场相继出现 5 种牌号的 PLA 树脂^[1],分别是:(1)CPLA-大日本油墨与化学公司(Dainippon Ink & Chemical)产品;(2)LACEA-三井化学公司(Mitsui Toatsu)产品;(3)LACTY-日本岛津制作所产品;(4)Ecopla-Cargill Dow 公司产品;(5)Heplon-美国 Chronopol 公司产品。其中 Cargill Dow 公司的生产能力最大,已达到 14 万吨/年。随着 PLA 进入工业化的生产阶段,PLA 将如同其它通用塑料一样被应用到国民经济建设的各个领域,必将成为现行通用塑料的良好替代品。本文所综述的 PLA 共混体系,不论是侧重于应用研究,提高 PLA 的性能和降低成本,还是侧重于基础研究,探索体系的相容性和结晶结构都是 PLA 的重要研究内容,都必将推动 PLA 的发展。

参考文献:

[1] 李洪权,余大萍,廖凯荣,等.化工新型材料,1999,1999,27(8),3.
(c)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [2] Pearce E M. Contemporary Topic in Polymer Science, 1977, 2; 251.
- [3] Partio E K, Bostman O, Hirrensalo E, et al. Acta Orthop Scanol Suppl, 1990, 237; 86.
- [4] Eeink M J. Advances in Drug Delivery Systems, Amstardam; Elsevier Sci Pub, 1987, 225.
- [5] Thomson R C, Giordano G G, Collier J H, et al. Biomaterials, 1996, 17(3); 321.
- [6] Dorgan J R, Lehenmeier H J, Palade L I, Ciero J. Macromol Symp, 2001, 175; 55.
- [7] Koyama N, Doi Y. Polymer, 1997, 38(7); 1589.
- [8] Ohkoshi I, Abe H, Doi Y. Polymer, 2000, 41; 5985.
- [9] Wang L, Ma W, Gross R A, McCarthy S P. Polym Degrad Stab, 1998, 59; 161.
- [10] Dell'Erba R, Groeninckx G, Maglio G, et al. Polymer, 2001, 42; 7831.
- [11] Martin O, Avérous L. Polymer, 2001, 42; 6209.
- [12] Sheth M, Kumar R A. J Appl Polym Sci, 1997, 66; 1495.
- [13] Nijenhuis A J, Colstee E, Grijpma D W, et al. Polymer, 1996, 37(26); 5849.
- [14] Zhang G B, Zhang J M, Zhou X S, Shen D Y. J Appl Polym Sci, 2003, 88; 973.
- [15] Ke T, Sun X. J Appl Polym Sci, 2001, 81; 3069.
- [16] Park J W, Im S S, Kim S H, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40(12); 2539.
- [17] Wang H, Sun X Z, Seib P. J Appl Polym Sci, 2001, 82; 1761.
- [18] Denise C, Li N. J Appl Polym Sci, 1999, 72(4); 477.
- [19] Ke T, Sun X Z, Seib P. J Appl Polym Sci, 2003, 89; 3639.
- [20] Ke T, Sun X Z. J Appl Polym Sci, 2003, 89; 1203.
- [21] Willett J L, Shogren R L. Polymer, 2002, 43; 5935.
- [22] Coleman M M, Lichkus A M, Painter P C. Macromolecules, 1989, 22; 586.
- [23] Goh S H, Siow K S. Polym Bull, 1987, 17; 453.
- [24] Iriondo P, Imin J J, Fernandez-Berridi M J. Macmmolecules, 1996, 29; 5605.
- [25] Zhang L L, Goh S H, Lee S Y. Polymer, 1998, 39(20); 4841.
- [26] Zhang L L, Goh S H, Lee S Y. J Appl Polym Sci, 1998, 70; 811.
- [27] Park J W, Im S S. Polymer, 2003, 44; 4341.
- [28] Gajria A M, Dave V, Gross R A, et al. Polymer, 1996, 37(3); 437.
- [29] Equiburu J L, Iruin J J, Fernandez-Berridi M J, Roman J S. Polymer, 1998, 39(26); 6891.
- [30] Zhang G B, Zhang J M, Wang S G, Shen D Y. J Polym Sci, Part B; Polym Phys, 2003, 41; 23.
- [31] Anderson K S, Lim S H, Hillmyer M A. J Appl Polym Sci, 2003, 89; 3757.

Review of Poly(lactic acid) Based Blends

KANG Hong-liang, CHEN cheng, DONG Li-song^{*}

(State Key Polymer Physics and Chemistry Laboratory Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China)

Abstract: Poly(lactic acid) was linear aliphatic thermoplastic polyester and environmentally benign material, which attracts many researchers to widely research. In this paper, according to the biodegradable properties of the other composition in the blends, poly(lactic acid) blends were divided into two varieties of fully biodegradable blends and partially biodegradable blends. And the progress of poly(lactic acid) blends was reviewed, based on the miscibility, the crystal structures, the improvements of properties and the lowered costs, etc. Their advance in the future was also introduced briefly.

Key words: Poly(lactic acid); Blend; Biodegradable