

生物基材料

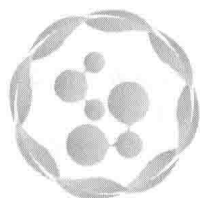
聚乳酸

佟毅 编著

Bio-based Materials
Polylactic Acids



化学工业出版社



生物基材料

聚乳酸

佟毅 编著

Bio-based Materials
Polylactic Acids



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了聚乳酸的合成、性能优化、改性加工以及应用等研究进展情况。列举了大量的最新研究成果作为实例。全书共分三篇，十四章。第一篇为1~3章，综述了聚乳酸的合成、制备、结构与性能；第二篇为4~8章，阐述了聚乳酸的改性方法及其研究进展；第三篇为9~14章，介绍了聚乳酸制品加工与应用。

本书可作为生物基材料的工具书以及企业生产、技术管理培训的教材，也可作为大专院校、科研部门的专业参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物基材料聚乳酸/佟毅编著. —北京：化学工业出版社，2018.12
ISBN 978-7-122-33350-6

I. ①生… II. ①佟… III. ①高聚物-乳酸-复合材料-研究 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 270252 号

责任编辑：赵玉清 魏 巍
责任校对：宋 玮

文字编辑：向 东
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印 装：北京新华印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张26½ 彩插1 字数499千字
2018年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：158.00 元

版权所有 违者必究

佟毅，1963年出生，理学博士，教授级高级工程师，十二届全国人大代表，全国劳动模范，当选首批全国粮食行业领军人才，享受国务院政府特殊津贴专家，从事玉米深加工领域科研工作33年。

佟毅同志现任玉米深加工国家工程研究中心主任，中粮生化股份有限公司董事长，中国淀粉工业协会会长，国家粮食安全政策专家咨询委员会委员，中国粮油学会副理事长。他早在1995年便著有《淀粉水解产品及其应用》一书，并连续多年担任《淀粉与淀粉糖》杂志主编，连续3年作为主编出版了《中国玉米市场和淀粉行业年度分析和预测报告》，在淀粉及其衍生物方面获

得省部级科技进步一等奖6项，专利44项，国内外学术刊物上发表论文42篇，主持新建了多条国内领先的玉米深加工生产线，推进和带动引领了中国淀粉及其衍生物行业从无到有、从小到大。



生物基材料是中国战略性新兴产业之一，也是“十三五”规划中明确提出要重点开发的材料之一。利用丰富的农林生物质资源，开发环境友好和可循环利用的生物基材料，最大限度地替代传统的合成高分子材料，是国际新材料产业发展的重要方向。

聚乳酸（PLA）生物基材料，是一种优异的低碳材料，来源于可再生植物资源，符合环境友好、可循环再生的原则，是目前使用量最大的生物基材料之一。聚乳酸可在人体内代谢，其代谢中间产物为乳酸，最终产物为二氧化碳和水，因其具有良好的生物相容及可降解的特性，不会对人体造成伤害，已成为聚乙二醇之后，第二类可用于人体的可降解聚合物材料。目前，在生物医用高分子领域中，聚乳酸已占有重要地位，可作为手术缝合线、药物控释载体、骨科固定材料、组织工程支架等应用。同时，聚乳酸制品也逐渐开始用于食品容器、农用地膜、包装材料、纤维纺织等通用高分子材料领域。

由佟毅博士编著的《生物基材料聚乳酸》重点介绍了聚乳酸的合成、性能优化、改性加工以及应用等研究进展，行文深入浅出、图文并茂，同时列举大量的最新研究成果作为实例，有助于读者理解、记忆和正确运用。

我期望《生物基材料聚乳酸》一书的出版对聚乳酸等全生物降解高分子材料研究、开发与应用发挥积极的促进作用，进而提高我国聚乳酸材料研究的国际地位，推动整个生物基材料的全新发展。同时，我希望能够有更多的科学工作者参与到生物基材料的研究、开发与应用行列，为保护环境、节约资源、推进社会的可持续发展，贡献自己的一份力量。



华南理工大学教授
中国工程院院士

高分子材料自问世至今，其应用已经渗透到国民经济各个部门和人类生活的各个方面，与钢铁、木材、水泥并列为材料领域的四大支柱。高分子材料的使用量在某种意义上已经成为衡量一个国家工业化程度和人民生活水平的重要标志。然而，绝大多数高分子材料的合成来源于不可再生石油资源，其巨大的生产和消费导致石油资源大量消耗，塑料垃圾与日俱增，造成了不可忽视的能源危机和环境污染。因此，大力开发环境友好的生物基高分子材料，被认为是解决能源危机和环境污染等问题的有效途径，更是实现全球经济可持续发展的战略选择。

在已开发的众多生物基高分子材料中，聚乳酸（PLA）被誉为最具发展潜力的产品之一，近年来受到学术界和工业界的广泛关注。它是20世纪90年代迅速发展起来的可完全生物降解的热塑性脂肪族聚酯，是一种无毒、无刺激性，具有良好生物相容性、生物降解性，力学强度高以及易加工成型的生物降解高分子材料。与其他化学合成生物降解高分子相比，聚乳酸的最大特点是来源于可再生的植物资源，摆脱了对石油资源的依赖。合成聚乳酸的原料可以从玉米、秸秆等农作物获取，因此聚乳酸的合成是一个低能耗的过程。废弃后的聚乳酸可在堆肥条件下自行降解成二氧化碳和水，而且降解产物经植物的光合作用还可再形成淀粉等物质，再次成为聚乳酸合成的原料，从而实现洁净的碳循环。由此可见，聚乳酸满足人类可持续发展的要求，也符合当前低碳经济发展的需要。因此，聚乳酸在生物可降解高分子材料中占有举足轻重的地位，其应用范围已从最初用于生物医用领域过渡到各类包装材料等通用高分子材料领域，并朝着电器制品、汽车制品等工程塑料领域迅速扩展，展现了诱人的发展前景。

自2006年起，中粮生化就开始系统探索和研究聚乳酸的材料特性、加工工艺、下游制品及应用，并广泛与国内外企业、研发机构合作，走过了十余年的生物基材料开发及产业发展之路。承担了多个国家和省部级科研项目，获得了多项科技成果，创建了万吨级聚乳酸生产和制品开发基地，开发了一系列具有自主知识产权的聚乳酸产品并畅销于国内外市场，中粮生化已成为国内聚乳酸生物基材料的领军者。

本书在查阅大量国内外聚乳酸相关资料的基础上，结合本人多年来从事聚乳酸研究和生产的实践经验，同时围绕聚乳酸近十几年来的发展，重点介绍了聚乳酸的合成、性能优化、改性加工以及应用等研究进展情况。全书共分三篇，十四章。其中，第一篇为1~3章，综述了聚乳酸的合成、制备、结构与性能；第二篇为4~8章，阐述了聚乳酸的改性方法及其研究进展；第三篇为9~14章，介绍了聚乳酸制品加工与应用。

在本书撰写过程中，张会良研究员、朱锦研究员、陈鹏研究员做了大量工作，任杰教授对全文进行了校对和修正，在此一并表示衷心的感谢！

由于时间关系，加之水平有限，不足之处难免，敬请各位专家和读者批评指正！

佟毅

2018年6月于北京

目录

第一篇 聚乳酸的合成、制备、结构与性能

第 1 章 聚乳酸的合成及制备

1.1 乳酸	5
1.1.1 乳酸的来源	5
1.1.2 乳酸的合成	6
1.1.3 乳酸的结构	7
1.2 丙交酯	8
1.2.1 丙交酯的性质	8
1.2.2 丙交酯的制备	9
1.2.3 丙交酯的纯化	10
1.3 聚乳酸的合成	11
1.3.1 乳酸直接缩聚法	12
1.3.2 丙交酯开环聚合法	15
参考文献	17

第 2 章 聚乳酸的结构

2.1 聚乳酸的化学结构	26
2.2 聚乳酸的凝聚态结构	27
2.2.1 分子间作用力	27
2.2.2 结晶形态	28
2.2.3 晶胞结构	31
2.2.4 聚乳酸的立构复合结晶	34
2.3 聚乳酸结晶和熔融行为	38
2.3.1 结晶行为	38
2.3.2 熔融行为	39
参考文献	41

第 3 章 聚乳酸的性能

3.1 聚乳酸的物理化学性质	50
3.2 聚乳酸的力学性能	50
3.2.1 分子量对聚乳酸力学性能的影响	51
3.2.2 结晶对聚乳酸力学性能的影响	51
3.2.3 取向对聚乳酸力学性能的影响	51
3.3 聚乳酸的流变性能	52
3.4 聚乳酸的降解性	54
3.4.1 聚乳酸降解分类	54
3.4.2 影响聚乳酸降解性的因素	62
3.5 聚乳酸降解性能检测方法研究进展	64
3.5.1 堆肥降解试验法	64
3.5.2 土埋降解试验法	65
3.5.3 酶降解试验法	65
参考文献	66

第二篇 聚乳酸改性研究

第 4 章 聚乳酸增塑改性

4.1 增塑改性机理	76
4.2 增塑剂	77
4.2.1 增塑剂分类	77
4.2.2 聚乳酸增塑剂的选择原则	77
4.3 聚乳酸增塑改性研究	78
4.3.1 小分子增塑剂	78
4.3.2 大分子增塑剂	83
4.3.3 混合增塑剂	87
4.3.4 其他增塑剂	87
4.4 结论与展望	89
参考文献	90

第 5 章 聚乳酸增韧改性

5.1 共聚改性	94
----------------	----

5.2 共混改性	95
5.2.1 部分生物降解共混体系	95
5.2.2 完全生物降解共混体系	98
5.3 结论与展望	106
参考文献	107

第 6 章 聚乳酸增强改性

6.1 天然纤维增强聚乳酸	114
6.1.1 植物纤维增强聚乳酸	114
6.1.2 矿物纤维增强聚乳酸	119
6.2 合成纤维增强聚乳酸	121
6.2.1 碳纤维增强聚乳酸	121
6.2.2 玻璃纤维增强聚乳酸	123
6.3 纳米复合及填充增强聚乳酸	124
6.3.1 聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料	124
6.3.2 聚乳酸/二氧化硅纳米复合材料	127
6.3.3 聚乳酸/碳纳米管纳米复合材料	129
6.4 结论与展望	131
参考文献	131

第 7 章 聚乳酸耐热改性

7.1 塑料的耐热性	136
7.2 提高聚乳酸耐热性的方法	137
7.2.1 共混改性	137
7.2.2 交联改性	140
7.2.3 复合改性	143
7.2.4 添加成核剂	145
7.3 结论与展望	153
参考文献	153

第 8 章 聚乳酸阻燃改性

8.1 衡量阻燃性的指标	158
--------------------	-----

8.1.1	氧指数 (OI)	158
8.1.2	美国 UL 标准 (UL-94)	159
8.1.3	最大比光密度 (D_m)	159
8.2	聚乳酸阻燃改性研究	159
8.2.1	卤系阻燃剂阻燃聚乳酸	160
8.2.2	磷系阻燃剂阻燃聚乳酸	160
8.2.3	氮系阻燃剂阻燃聚乳酸	162
8.2.4	硅系阻燃剂阻燃聚乳酸	162
8.2.5	金属化合物阻燃聚乳酸	164
8.2.6	无机纳米阻燃剂阻燃聚乳酸	164
8.2.7	膨胀型阻燃剂阻燃聚乳酸	165
8.2.8	复合阻燃体系阻燃聚乳酸	168
8.3	结论与展望	169
	参考文献	170

第三篇 聚乳酸制品加工与应用

第 9 章 聚乳酸薄膜加工与应用

9.1	聚乳酸薄膜简介	178
9.2	聚乳酸吹塑薄膜	180
9.2.1	聚乳酸吹塑薄膜研究发展现状	180
9.2.2	聚乳酸/聚碳酸丁酯共混吹膜研究	184
9.2.3	环氧功能化的丙烯酸酯类冲击改性剂对聚乳酸 薄膜的改性研究	194
9.2.4	聚丁二酸丁二醇酯对聚乳酸薄膜的改性研究	206
9.2.5	PLA/PBAT 吹塑薄膜	214
9.2.6	PBAT/PLA/TPS 生物降解薄膜的制备及性能研究	219
9.2.7	PLA/PBS/PPCU 三元薄膜的制备与性能研究	226
9.3	双向拉伸聚乳酸薄膜	233
9.3.1	双向拉伸工艺	233
9.3.2	双向拉伸聚乳酸膜的性能和特点	235
9.3.3	双向拉伸聚乳酸膜的制备及研究进展	236
9.4	聚乳酸流延薄膜加工及应用	238

9.5 聚乳酸塑编拉丝研究与开发	239
9.5.1 扁丝工艺工序和扁丝机组主要组成	239
9.5.2 平膜法扁丝生产工艺特点	240
9.5.3 平膜生产扁丝各工序要点	241
9.5.4 聚乳酸平膜挤出拉丝工艺	242
9.6 结论与展望	244
参考文献	244

第 10 章 聚乳酸发泡加工与应用

10.1 聚合物发泡概述	252
10.1.1 微孔发泡简介	252
10.1.2 微孔发泡过程	253
10.2 PLA 发泡及其影响因素	254
10.2.1 PLA 发泡	254
10.2.2 PLA 发泡的影响因素	255
10.3 耐热 PLA 发泡片材的研究	258
10.3.1 提高 PLA 的熔体强度	259
10.3.2 耐热 PLA 发泡片材研究进展	260
10.4 PLA 发泡技术	263
10.4.1 PLA 挤出发泡技术	263
10.4.2 PLA 注塑发泡技术	265
10.4.3 PLA 珠粒发泡技术	265
10.5 结论与展望	266
参考文献	267

第 11 章 聚乳酸纤维加工与应用

11.1 聚乳酸纤维简介	270
11.2 聚乳酸纤维的制备方法	271
11.2.1 聚乳酸纤维制备基础	271
11.2.2 熔融纺丝	272
11.2.3 溶液纺丝	281
11.2.4 静电纺丝技术	285
11.3 聚乳酸纤维的结构与性能研究	289

11.3.1	聚乳酸纤维的理化性能	289
11.3.2	聚乳酸纤维的化学结构	289
11.3.3	聚乳酸纤维的宏观性能	296
11.4	聚乳酸纤维的研发和产业化现状及应用	301
11.4.1	服装	302
11.4.2	家用纺织品	302
11.4.3	生物医用领域	303
11.4.4	树脂增强材料	306
11.4.5	其他领域	307
11.5	聚乳酸纤维及其制品产业化发展亟待解决的问题	307
11.5.1	耐热聚乳酸纤维的开发	307
11.5.2	聚乳酸纺织品及其后整理技术的开发	307
11.5.3	聚乳酸非织造布技术的开发	308
11.5.4	聚合及加工装备的研发	308
11.6	结论与展望	309
	参考文献	309

第 12 章 聚乳酸注射加工与应用

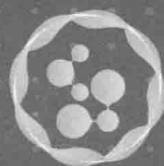
12.1	注射成型简介	320
12.1.1	注射成型工艺	320
12.1.2	注射工艺控制	321
12.1.3	聚乳酸产品模具设计要点	324
12.1.4	聚乳酸注塑产品	324
12.1.5	聚乳酸注塑产品常见缺陷及解决办法	325
12.2	注射吹塑成型简介	337
12.2.1	注射吹塑的两种方法	337
12.2.2	聚乳酸瓶性能与技术研究	339
12.2.3	PLA 瓶坯一般质量问题产生原因及解决方法	349
12.2.4	PLA 瓶一般质量问题产生原因及解决方法	356
12.3	结论与展望	362
	参考文献	363

第 13 章 聚乳酸吸塑制品加工与应用

13.1 聚乳酸吸塑概述	366
13.2 PLA 酸奶杯生产工艺简介	368
13.2.1 挤片工艺技术	368
13.2.2 制杯工艺技术	374
13.2.3 聚乳酸材料用于酸奶杯的优势	386
13.3 PLA 杯封口膜研究与开发	388
13.3.1 PET/MPET/BOPLA 封口膜	388
13.3.2 PET/AL/SPE (铝塑) 封口膜	389
13.3.3 纸/PET/涂胶 (纸塑) 封口膜	389
13.3.4 PET/AL/MX/疏水液 (不沾奶) 封口膜	390
13.3.5 封口强度测试	390
13.4 结论与展望	391
参考文献	392

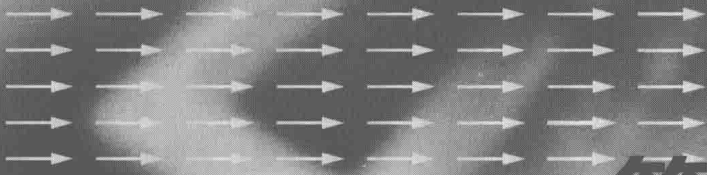
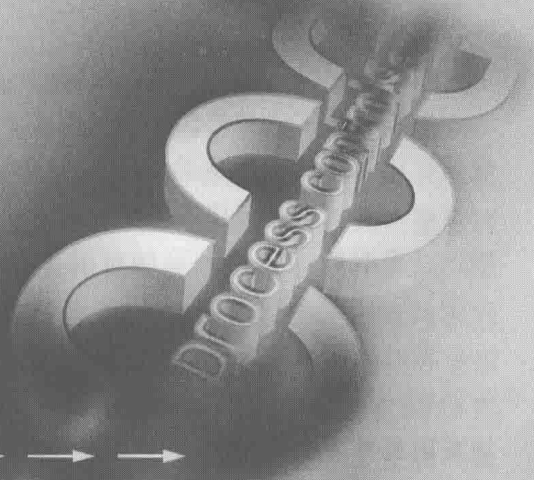
第 14 章 聚乳酸在医用领域的应用

14.1 概述	394
14.1.1 药物控释剂释放材料	394
14.1.2 可吸收缝合线	397
14.2 骨科固定及组织修复材料	397
14.3 组织工程	400
14.4 生物医用聚乳酸的改性方法	400
14.4.1 聚乳酸的化学改性分析	400
14.4.2 聚乳酸的物理改性分析	402
14.5 结论与展望	403
参考文献	404



第一篇

聚乳酸的合成、 制备、结构与性能



第 1 章

聚乳酸的合成及制备