



2017国家出版基金资助项目

# 生物质树脂、纤维 及生物复合材料

Bio-sourced Resins, Plant Fibers  
and Biocomposites

益小苏 李岩 编著

中国建材工业出版社



2017 国家出版基金资助项目

国家出版基金项目  
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

# 生物质树脂、纤维及生物复合材料 Bio-sourced Resins, Plant Fibers and Biocomposites

益小苏 李岩 编著

中国建材工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

生物质树脂、纤维及生物复合材料 / 益小苏, 李岩  
编著. —北京: 中国建材工业出版社, 2017. 8  
ISBN 978-7-5160-1825-5

I. ①生… II. ①益… ②李… III. ①树脂基复合材料  
②生物材料-复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 076019 号

## 内 容 简 介

本书主要围绕生物质复合材料的高性能化和多功能化的最新研究进展进行介绍, 对于读者充分了解这一领域的关键科学问题、基础应用研究成果以及相关示范应用等有很大的帮助, 对于航空、汽车、轨道交通、建筑等领域的绿色化发展有一定的启发和助益。

生物质树脂、纤维及生物复合材料

益小苏 李岩 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 9.25

字 数: 220 千字

版 次: 2017 年 8 月第 1 版

印 次: 2017 年 8 月第 1 次

定 价: 80.00 元

---

本社网址: [www.jcbs.com](http://www.jcbs.com) 微信公众号: [zgjcgyCBS](https://www.weixin.com/zgjcgyCBS)

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

# Bio-sourced Resins, Plant Fibers and Biocomposites 作者简介

**益小苏**，男，生于 1953 年，1986 年在德国取得博士学位，教授，博导；北京航空材料研究院科技委主任，先进复合材料国家重点实验室主任，国际先进材料与工艺技术学会（SAMPE）北京分会主席，亚-澳复合材料理事会（ACCM Council）理事，世界粘接技术学会（WRCAP）常务理事（IOC-member），中国材料研究学会常务理事，中国复合材料学会常务理事，中国航空学会材料工程专业分会副主任等。

益小苏教授曾获得国防科学技术进步二等奖（国防科工委，2006），国家科技部 863 计划个人重大贡献奖，中国航空工业总公司（部级）科技进步二等奖（1998），国家教委科技进步三等奖（甲类，1992），全国科教十杰青年（全国青联/团中央，1989），中国首届青年科技奖/青年科学家奖（中国科协/中组部/劳动人事部，1988），全国新长征突击手（全国青联/团中央，1987）；国际、国家和国防发明专利约 20 项。

主要论著：《先进复合材料技术研究与发展》《复合导电高分子材料的功能原理》《高分子材料的制备与加工》《叠层胶粘复合材料概论》和“Beitrag zum strukturabhaengigen mechanischen Verhalten von Klebstoffschichten”（德国 DVS 出版社）等约 10 种；国内外发表学术论文 250 篇以上，其中被 SCI、EI 等收录 400 次以上。

## Bio-sourced Resins, Plant Fibers and Biocomposites 作者简介

**李岩**，女，生于 1971 年，教授，同济大学航空航天与力学学院院长，同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室副主任；担任亚澳复合材料学会理事，SAMPE 中国常务理事及绿色复合材料专业委员会主任，中国复合材料学会常务理事，中国复合材料学会天然纤维增强复合材料专业委员会副主任，中国力学学会对外交流与合作工作委员会委员，中国航空学会复合材料分委员会委员等职；国际期刊“Composites Science and Technology”“Composites Part A”“Composites Communications”编委。

李岩教授入选了国家杰出青年科学基金、科技部中青年科技创新领军人才、上海市优秀学术带头人、上海市浦江人才以及教育部新世纪优秀人才等人才计划项目。

主要论著：发表 SCI 收录论文 48 篇，EI 收录论文 27 篇，论文 SCI 他引 979 次；另参与编写以下专著：

Yan Li, Yiu-Wing Mai, *Fracture-Mechanical Properties of Sisal Fiber Composites*, “Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites” (press: Hansa Publisher, Germany). 2007.

Yan Li, Sreekala M. S. and Jacob M. , *Textile Composites Based on Natural Fibers*, “Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: From Macro to Nanoscale” (press: Old City Publishing Ltd. , ) USA. September 1, 2009.

Yan Li, Yiou Shen, *The Use of Sisal Fibers in the Composites*, “Biofiber reinforcement in composite materials”, (press: Woodhead Publishing, UK). 2014.

Tao Yu, Yan Li, *Biodegradable poly (lactic acid) and its composites*, “Handbook of Sustainable Polymers: Processing and Applications”, Stanford Publishing, 2015.

研究开发资源环境友好型绿色材料已成为国际先进技术领域的共识，而生物质复合材料以其力学高性能和多功能等特点已在航空、轨道交通、汽车、建筑以及土木等领域内引起广泛关注。我国政府一贯支持环境、资源友好型以及经济社会可持续发展型国家的建设。在国家科技部的支持下，国家 973 计划项目“先进复合材料空天应用技术基础科学问题研究(2010CB631100)”中首次列入了生物质绿色材料的研究课题“生物质高性能复合材料的基础技术研究(2010CB631105)”，在 5 年(2009—2014 年)的研究过程中，逐步形成了一批具有良好应用前景的技术基础研究成果，并广泛参与了与美国波音(Boeing)等公司的国际合作，得到国内外绿色材料技术领域的广泛关注和赞誉。

当前，美国、日本以及欧洲各国都在积极开展生物质复合材料在航空、轨道交通、车辆工具、汽车、土木工程等领域的相关研究工作，有些已经实现了有效的应用。我国生物质资源丰富，航空、轨道交通、新能源汽车等又是国家发展的重中之重，属战略新兴产业。因此，依托本书作者在国内外本领域的研究地位和所取得的重要研究成果，出版生物质复合材料的专著，对于提升我国战略新兴产业的国际竞争力、推动科技创新具有重大意义。

本书主要围绕生物质复合材料的高性能化和多功能化的最新研究进展进行介绍，对于读者充分了解这一领域的关键科学问题、基础应用研究成果以及相关示范应用等有很大的帮助，对于航空、汽车、轨道交通、建筑等领域的绿色化发展有一定的启发和助益。

本书的成书过程要感谢所有参编的人员，包括：于涛博士参与了第二章的编写，朱锦和刘小青博士参与了第三章的编写，方征平博士参与了第六章的编写，咸贵军博士参与了第七章的编写，刘燕峰博士参与了第八章的编写，以及参与本书编写的多位博士和硕士研究生。感谢于涛博士对本书统稿、整理和修改等工作所做出的诸多努力。

在大家的共同努力下，本书通过中国建材工业出版社，申请到了国家出版基金资助。在此要特别感谢中国工程院俞建勇院士、澳大利亚技术科学与工程院叶林院士为本书的高度评价和大力推荐。

编者

2017 年 6 月

<b>1</b>	<b>绪论</b>	1
<b>2</b>	<b>热塑性生物基树脂及其在复合材料中的应用</b>	6
2.1	引言	6
2.2	聚乳酸	6
2.3	聚乳酸的改性	11
2.4	聚乳酸的复合	13
<b>3</b>	<b>生物基热固性树脂及其性能研究</b>	21
3.1	引言	21
3.2	基于松香酸的环氧树脂及固化剂	21
3.3	基于衣康酸的环氧树脂	27
3.4	基于植物油的不饱和聚酯	33
3.5	小结	41
<b>4</b>	<b>植物纤维及其增强复合材料</b>	43
4.1	引言	43
4.2	植物纤维的化学组成与微观结构	44
4.3	植物纤维的力学性能和失效模式	46
4.4	植物纤维力学性能理论计算	48
4.5	植物纤维增强复合材料的力学性能	49
4.6	植物纤维表面处理	51
<b>5</b>	<b>植物纤维增强复合材料力学高性能化和多功能化</b>	67
5.1	引言	67
5.2	植物纤维增强复合材料力学性能优化	67
5.3	植物纤维增强复合材料的声学性能	73
5.4	植物纤维增强复合材料的结构阻尼性能	78
<b>6</b>	<b>生物质复合材料的阻燃性和热稳定性</b>	83
6.1	引言	83

6.2	植物纤维及其复合材料的热氧化降解与燃烧	83
6.3	纤维改性提高生物质复合材料的阻燃性能	85
6.4	基体改性提高生物质复合材料的阻燃性能	93
<b>7</b>	<b>生物质复合材料的老化</b>	<b>101</b>
7.1	引言	101
7.2	湿度条件下植物纤维复合材料耐久性	101
7.3	湿热条件下植物纤维复合材料耐久性	107
7.4	交变温度条件下生物质复合材料老化性能	116
<b>8</b>	<b>生物质复合材料的工业应用</b>	<b>120</b>
8.1	由植物纤维到复合材料用连续增强纤维材料	120
8.2	蜂窝夹芯植物纤维复合材料的应用开发	124
8.3	植物纤维及其混杂复合材料壁板的应用开发	129
<b>9</b>	<b>展望</b>	<b>134</b>



# 1 绪 论

进入 21 世纪以来,绿色材料、绿色制造正在成为国内外材料业与制造业发展的一种共识,其中包括“绿色”复合材料技术及其产业转型与升级。出现这种变化的一个重要原因来自资源压力。工业革命以来,经济增长和社会繁荣主要建立在化石、矿产等地质资源开采利用的基础之上,但随着包括我国在内的后发达国家的经济崛起,现代经济发展对这种资源的需求和依赖更是与日俱增。然而,地球上的化石地质资源的储量有限,不可再生,因此面临枯竭的危险。另一方面,现代工业的繁荣同时带来巨量的碳排放,从而引发并将进一步造成潜在而巨大的环境灾难,近年频发的雾霾就是这种不负责任的工业排放制造的一颗难以下咽的苦果。再者,工业化巨量的资源和能源消耗之后,又给地球留下难以计数的不可回收再利用的固体废弃物,严重污染人类赖以生存的环境。因此,为减少排放与污染、保护环境,同时应对日益逼近的能源和资源危机,低碳并且全寿命周期环境友好的材料获取、利用、生产、使用和回归全循环,自然成为了绿色材料研究的推动力。

“绿色”复合材料当然不是强调颜色,而是一个泛指“资源环境友好、可再生”材料的泛在性概念,更多地用以描述一类源于生物质(bio-sourced, biomass)的植物增强纤维材料(plant fiber)、生物基(bio-based)的合成树脂材料,以及用这些材料等制备的复合材料。由于这种复合材料的生物质属性,它们可以进一步分类为可全降解材料和部分降解或难降解材料两类。植物纤维包括草纤维、非木质纤维和木质纤维等,其中,非木质纤维又可以进一步细分为韧皮纤维、树叶纤维、树籽纤维和果纤维等,而韧皮纤维中的麻纤维,如苧麻、亚麻、汉麻(大麻)、黄麻、洋麻和剑麻纤维等已被复合材料工业界接受多年,这些纤维通常都可以继续加工成为连续纱线,用作复合材料的单向增强纤维、增强织物或非织造材料等。

为了量化地了解植物纤维与几种结构复合材料用传统增强纤维的基本情况,表 1-1 依据国外文献<sup>[1]</sup>,列举并比较了植物纤维和其他工业纤维的性能、成本和能耗;表 1-2 为生产不同纤维制品所消耗的非再生能源比;表 1-3 为几种纤维和塑料的生产对环境的影响。由这些数据可见,在纤维生产过程中,植物纤维与玻璃纤维相比,其环境影响很小;植物纤维复合材料制品质量较轻,是一种轻量化的材料,其应用将使得运输车辆的能耗下降,排放污染量减少;植物纤维材料制品的可循环再生性良好。

表 1-1 植物纤维与合成纤维的成本及能耗对比

纤维种类	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比拉伸强度 (GPa·cm <sup>3</sup> /g)	比拉伸模量 (GPa·cm <sup>3</sup> /g)	价格比	能耗 (GJ/t)
植物纤维	0.6~1.2	1.60~2.95	10~130	0.4	4
玻璃纤维	2.6	1.35	30	1.0	30
芳纶纤维	1.4	2.71	90	5.0	25
碳纤维	1.8	1.71	130	8.3	130

表 1-2 生产不同纤维制品所消耗的非再生能源比

玻璃纤维毡		亚麻纤维毡		中国芦苇毡	
原材料	1.7	采种	0.05	耕种	2.50
混合	1.0	肥料	1.0	运输植物	0.40
运输	1.6	运输	0.9	纤维分离	0.08
热熔	21.5	耕种	2.0	纤维磨细	0.40
纺丝	5.9	纤维分离	2.7	运输纤维	0.26
毡生产	23.0	毡生产	2.9	—	—
汇总	54.7	汇总	9.55	汇总	3.64

表 1-3 几种纤维和塑料的生产对环境的影响

项目	玻璃纤维	中国芦苇纤维	环氧树脂	ABS 塑料	PP 塑料
能量消耗 (MJ/kg)	48.33	3.64	140.71	95.02	77.19
CO <sub>2</sub> 排放 (kg/kg)	2.04	0.66	5.90	3.10	1.85
CO 排放 (g/kg)	0.80	0.44	2.20	3.80	0.72
SO <sub>2</sub> 排放 (g/kg)	8.79	1.23	19.00	10.00	12.94
NO <sub>x</sub> 排放 (g/kg)	2.93	1.07	35.00	11.00	9.57
颗粒排放 (g/kg)	1.04	0.24	15.00	2.90	1.48
水溶 BOD (mg/kg)	1.75	0.36	1200	33	33.94
水溶 COD (mg/kg)	18.81	2.27	51000	2200	178.92
水溶氮化物 (mg/kg)	14.00	24481	1.0	71	18.78
水溶磷酸盐 (mg/kg)	43.06	233.6	220	120	3.39

由于植物纤维的这些特点,近年来,一个植物纤维增强的所谓“绿色”复合材料技术油然而生,图 1-1 为 1995—2007 年间有关绿色复合材料的专利和文章情况。

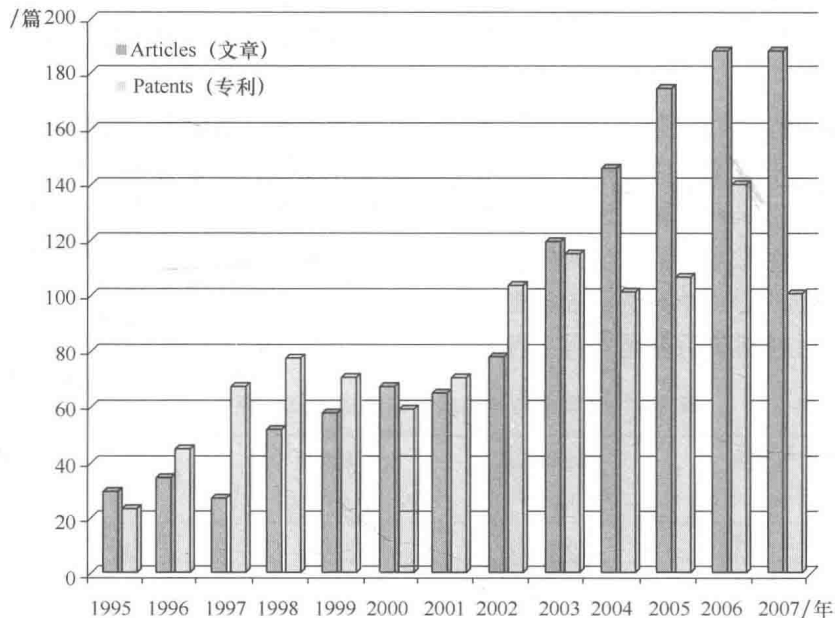


图 1-1 1995—2007 年间有关绿色复合材料的专利和文章<sup>[2]</sup>

早在 20 世纪中期, 植物纤维增强复合材料就开始应用于汽车内饰, 其动机主要出于植物纤维的轻质、廉价及其资源与环境的友好性, 这一阶段, 植物纤维增强复合材料主要的产品形式是植物纤维无纺织物 (nonwoven), 并且开发出一些非承力、次承力结构用的植物纤维复合材料内饰制品。据介绍, 福特的福克斯轿车使用大麻纤维增强 PP 材料来制造发动机罩, 其质量比使用玻璃纤维减轻了 30%; 奔驰 S 级轿车使用了 32 种天然纤维部件, 总重达 24.6kg。仅 2005 年一年, 德国汽车工业就使用了大约 18 万吨植物纤维增强复合材料, 相当于每辆汽车消耗了 16kg 的植物纤维复合材料<sup>[3]</sup>。

在航空领域, 碳纤维增强复合材料是研究和发展的主流, 主要应用于飞机的主承力结构和次承力结构, 而玻璃纤维增强复合材料则主要应用于飞机的次承力结构及功能性的内饰结构等。然而, 国际社会可持续发展呼声与越来越严格的法律法规性质的减排限制等, 已迫使飞机制造商开始考虑资源、环境友好型复合材料品种新选项, 并开始尝试将其应用于一些特定的飞机结构。例如, 欧洲航空研究顾问委员会 (ACARE) 就提出了一系列严格的航空减排议案, 要求到 2050 年, 欧盟应在航空的环境影响方面达到二氧化碳排放同比 2000 年减少 75%、氮氧化物的排放减少 90% 以上、噪声减少 65% 的环境目标。同时, 飞机的设计和制造, 包括其使用的材料等, 将都是可循环利用的。为此, 欧盟出台了一系列大型的研究开发计划, 如 CLEAN SKY, Flight path 2050 等。美国等其他先进国家也提出了类似的资源利用和环境保护的目标, 从而拉开了航空技术, 包括航空材料技术绿色化、可持续发展的大幕。

以此为背景, 2010 年以来, 中国政府与欧盟政府联合启动了双边合作软课题性质的战略研究项目 GRAIN (GReener Aero-nautics International Networking), 其目的是针对欧盟雄心勃勃的航空减排目标, 研究、发现并提出绿色航空技术的系列化解决方案, 包括飞机复合材料绿色化的解决方案。饶有趣味的是, 这一步多少有些“回归”的性质, 因为最初的飞机蒙皮其实就是用植物纤维织物涂上专用的涂料制造的 (图 1-2), 飞机材料的绿色化相当于一种回归自然。可以预计, 在碳纤维增强飞机复合材料技术进一步发展的同时, 生物质材料, 如植物纤维增强材料与生物基的树脂材料将被逐步引入到飞机应用中, 这将不仅减少飞机材料对化石、矿石资源的依赖, 还可望研制开发出新型的轻质复合材料制件, 可以作为玻璃纤维增强复合材料飞机应用的一个生态经济型新选项。



图 1-2 早期美国飞机工业采用  
油布制作蒙皮 (网络图片)

GRAIN 软课题项目等的研究发现, 现阶段绿色复合材料飞机应用技术面临的主要障碍是这些材料有限的力学性能, 较弱的热物理特性和界面特性, 较弱的湿热老化以及燃烧特性等。显然, 这些特性均是生物质材料与生俱来的, 又是其不同于玻璃纤维的本质性质, 因此, 准确地识别并巧妙地应用这些特性, 将可能开辟绿色复合材料航空乃至其他工业应用的一片新天地。一个在资源生态友好与材料性能优越两者之间折中的解决方案, 也许应是开发

连续植物纤维及其织物增强的复合材料技术，而非无纺织物复合材料技术，特别是这种连续植物纤维与其他连续纤维，如玻璃纤维、碳纤维的各种可能的混杂技术，包括生物基树脂与各种化石资源合成树脂的混用技术，或者说树脂“混杂”技术。

说到连续纤维，在中华文明历史发展的长河中，麻纤维作为衣饰材料和农业以及工业初期的材料，曾经扮演过非常重要的角色，典型的例子是苧麻（图 1-3）。苧麻（Ramie）原产中国，是我国自古以来重要的纤维作物之一，考古出土年代最早的苧麻应用是浙江省钱山漾新石器时代遗址出土的苧麻布和细麻绳，距今已有四千七百余年。作为我国独有的传统特色作物，目前我国苧麻种植面积约 400 万亩，分布在湖南、湖北、四川、安徽、江西、广西、浙江、贵州、河南、陕西、江苏、云南、福建、广东和台湾等省（自治区），我国苧麻产量约占全世界苧麻产量的 90% 以上。

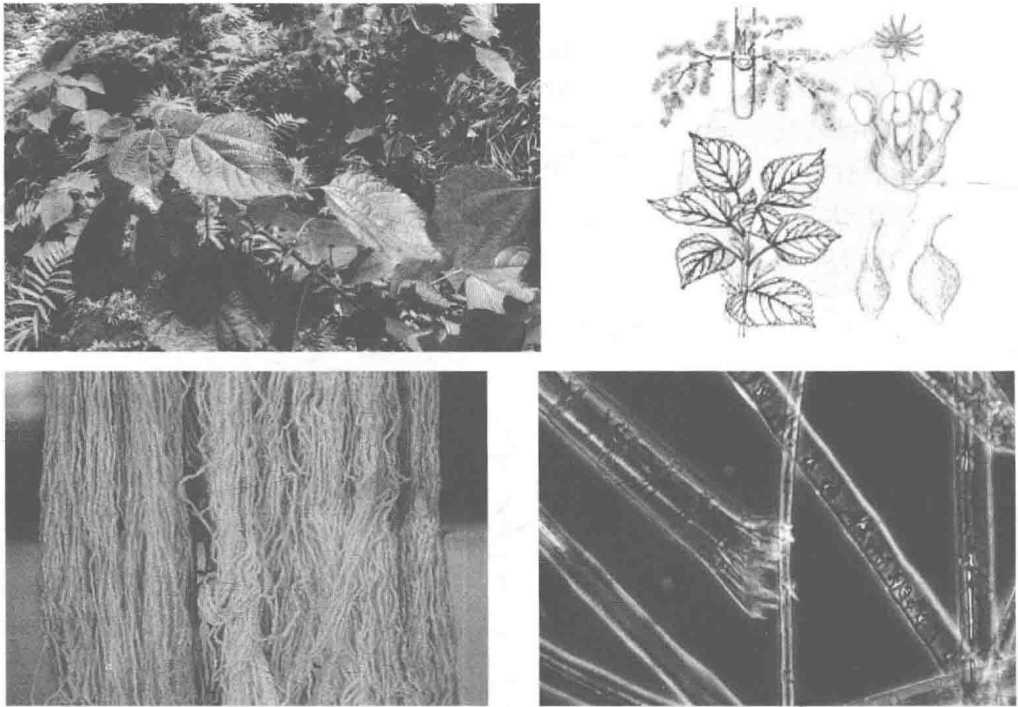


图 1-3 苧麻植物、成衣业用苧麻彩色纤维和苧麻纤维偏光显微照片（网络图片）

苧麻纤维织物“轻如蝉翼，薄如宣纸，平如水镜，细如罗绢”，曾被历代列为贡布，成为皇室和达官贵族喜爱的珍品。苧麻纤维构造中多孔隙，透气性好，传热快，吸水多而散湿快，所以是一种理想的夏季高档服装材料，民间俗称为“夏布”。20 世纪 30 年代，苧麻纤维织物作为服装面料曾获巴黎国际博览会金奖，因此苧麻是我国的国宝之一，在国际上被誉为“中国草”“黄金草”。

在各种麻类纤维中，苧麻纤维最长、最细，纤维长度和强度都比最高级的棉花还要高约 7~8 倍，而密度比棉纤维低约 20%，高档苧麻面料每平方米只有 28g，因此，苧麻纤维天生就是优良的复合材料增强纤维材料，而且，苧麻纤维的多孔结构还赋予其独特的吸声、减振、降噪及隔热、保温等功能，可适用于结构—功能一体化材料的开发利用。显然，研究开发连续苧麻纤维增强的绿色复合材料应用技术具有鲜明的中国特色。

在国家 973 计划的支持下, 973 项目“先进复合材料空天应用技术基础科学问题研究”(2010CB631100) 之课题五“生物质高性能复合材料技术基础研究”(2010CB631105) 中绿色复合材料技术的基础研究主要围绕苧麻纤维展开。这个课题的绿色材料研究范围主要包括热固性生物质环氧树脂与植物纤维织物的组合, 其中, 生物质树脂也可以与化石资源树脂混合, 植物纤维也可以与碳纤维或玻璃纤维混杂, 以调节和优化复合材料的结构与性能。本书的范围也主要讨论这样的材料体系。

## 参考文献

- [1] S. V. Joshia, L. T. Drzalb, A. K. Mohantyb and S. Arora. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? [J]. Composites: Part A 35 (2004) 371-376.
- [2] 刘燕峰. 植物纤维增强复合材料性能的研究[R]. 北京航空材料研究院博士后出站报告, 2011, 北京.
- [3] 经济日报. [http: //www. frponline. com. cn](http://www.frponline.com.cn), 2010-01-26.

## 第 2 章 热塑性生物基树脂及其在复合材料中的应用

### 2.1 引言

在科技发达的今天，人们不仅关注材料的使用性能，同时开始注意材料的生物降解性和可再生性，来解决环境问题和可持续发展问题。2003 年 11 月在日本召开的第一届生物基聚合物国际会议上提出了可持续发展的生物基聚合物全新概念，将生物基聚合物定义为：生物基聚合物是以可再生资源（如淀粉、秸秆等）、二氧化碳等为原料生产的聚合物。

以生物质为原料的可降解生物基高分子及其制品是近年来各国研究、开发、生产的热点。生物质广义概念包括所有的植物、微生物以及以植物、微生物为食物的动物及其生产的废弃物。有代表性的生物质如农作物、农作物废弃物、木材、木材废弃物和动物粪便。生物质狭义概念主要是指农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等木质纤维素、农产品加工业下脚料、农林废弃物及畜牧业生产过程中的禽畜粪便和废弃物等物质。生物质资源在中国主要包括农业废弃物和能源生物资源（能源/化工专用动植物和藻类）。生物基热塑性树脂具有韧性好、能反复成型、疲劳强度高优点。

目前，市场上主要有以下几种可完全降解的高分子：聚 3-羟基烷酸酯（PHA）、聚乳酸（PLA）、聚  $\epsilon$ -己内酯（PCL）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）及各种完全生物降解性的改性和共聚产物，以及淀粉基的聚合物。其中，以聚乳酸产量最大，性能最优。聚 3-羟基烷酸酯、聚  $\epsilon$ -己内酯由于生产成本低（是普通塑料的 4~5 倍）等原因，并没有大规模生产，其在国内外市场目前都处于初级阶段。

### 2.2 聚乳酸

聚乳酸（PLA）是一种以生物质资源为原料的新型可降解高分子，摆脱了对石油资源的依赖，其生产制造过程造成的环境负荷小，可堆肥，具有良好的生物降解性，降解可以生成水和二氧化碳，这些产物可以重新回到自然界被植物吸收，通过光合作用生成淀粉等有机物，重新用于生产。这一循环过程保持了地球碳循环的平衡，满足了可持续发展的要求。PLA 作为生物医药材料的应用早在 40 年前就开始了，但作为工业高分子材料的应用却是在 20 世纪 90 年代中期美国的 Cargill 公司向市场大规模提供了性能稳定且廉价的 PLA 树脂之后才全面展开。进入 21 世纪，PLA 的技术和产品已经逐步实现商业化，NatureWorks 公司、Mitsui 公司等企业已经形成了各具特色的 PLA 生产线。我国也有许多研究单位、企业从事 PLA 的研究与生产。总之，PLA 产业的发展虽然处在初级阶段，但是其原料丰富，是可持续发展资源，应用广泛，具有很好的市场潜力。PLA 必然会成为新型塑料大品种，形成以 PLA 为龙头的生物基材料产业链，无疑对低碳经济的发展具有重要意义。

### 2.2.1 聚乳酸的发展历史

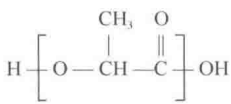
早在 20 世纪 30 年代末, 美国、日本的科学家就开始进行聚乳酸的合成研究, 但由于原料成本高, 一直未得到推广。1966 年, Kulkarni 等人<sup>[1]</sup>通过研究发现 PLA 可以在生物体内自行降解, 最终代谢产物为水和二氧化碳, 而且中间产物乳酸也是细胞正常代谢的产物, 不会形成体内积累。此后, PLA 及其共聚物在生物医学方面得到了广泛的应用。1971 年, 美国研制了聚乙醇酸-乳酸共聚物缝合线, 并取得了良好的市场效益<sup>[2,3]</sup>。20 世纪 70 年代末, PLA 材料被引入药物控制释放体系<sup>[4]</sup>。进入 20 世纪 80 年代, 受石油短缺和环保压力的驱使, 对生物可降解材料的研究和发展再次活跃。Pennings 等研究了 PLLA 的结晶<sup>[5,6]</sup>及其纺丝和拉伸丝的物理性能<sup>[7]</sup>。Ikada 等<sup>[8]</sup>研究了 PLA 及其共聚物在医学和制药学上的应用。Okihara 等<sup>[9]</sup>首先提出了 PLA 的立体络合物的晶体结构, 即 PLLA 和 PDLA 侧面连接的形式。

以上关于 PLA 的研究都是以开发医用材料为目的进行的, 直到 1986 年, PLA 才被认为可以作为一种潜在的日用塑料。日本钟纺合纤公司和美国卡吉尔·道 (Cargill Daw) 聚合物公司在玉米的深加工技术中努力研制聚乳酸。之前, 日本钟纺合纤公司在生物可降解塑料筛选中发现了聚乳酸的生物可降解性。在此期间 Cargill Daw 公司开发了能从玉米中产生聚乳酸纤维的工艺。最后由日本钟纺合纤公司联合岛津制作所于 1994 年共同开发出了商品名为 Lactron 的 PLA 纤维, 又称作玉米纤维。1997 年, Dow 聚合物公司看好聚乳酸纤维的后期发展, 与 Cargill Daw 公司以各占 50% 的股份建造了年产量达 14 万吨的生产线, 并于 2002 年投产, 商品名为 “Nature Works”。2005 年, Nature Works 公司从 Dow 和 Cargill Daw 公司中独立出来, 更名为英吉尔 (Ingeo), 成为聚乳酸生产厂家。此外, 德国 Uhde Inventa-Fischer 公司、意大利 Snamp rogetti 公司、荷兰 Hycail 公司、德国巴斯夫公司等也开发了聚乳酸生产技术。

聚乳酸有良好的可生物降解性, 能被酸、碱、生物酶、微生物等降解, 这些特性使得它在生活用品领域有广泛的应用。可口可乐公司在盐湖城冬奥会上用了 50 万只一次性杯子, 全部是用聚乳酸塑料制成的, 这些杯子只需 40 天就可在露天环境下消失得无影无踪。2004 年, 美国 College Farm 牌糖果开始采用以生物降解聚乳酸树脂生产的包装薄膜, 这种薄膜外观和性能与传统糖果包装膜 (玻璃纸或双向拉伸聚丙烯膜) 相同, 具有结晶透明性、极好的扭结保持性、可印刷性和强度, 并且阻隔性较高, 能更好地保留糖果的香味。美国特拉华州 Monte 新鲜产品公司于 2004 年底开始在其 Wild Oats 市场采用聚乳酸包装材料。俄亥俄州的 Avery Dennison 公司也采用聚乳酸薄膜作为自粘性标签底膜。从 2004 年 12 月开始, 美国 Biota 矿泉水公司采用聚乳酸材料制作饮料瓶。2005 年比利时零售商 Delhaize 开始使用聚乳酸新鲜生菜包装箱, 并进一步用于粮食、水果和蔬菜包装。2005 年 11 月, 全球零售业巨头沃尔玛将所有产品包装改换成聚乳酸 (PLA) 塑料制品。此外, 一些像麦当劳这样的跨国公司也已开始使用聚乳酸制成的一次性餐具和其他用品。目前在国内, 受产品成本影响, 聚乳酸制品还没有被大规模地使用。

### 2.2.2 聚乳酸的合成及基本结构

PLA 也称为聚丙交酯, 其结构就是脱水乳酸单元的重复, 在乳酸分子中含有一个羟基



和一个羧基两个官能团，具有相当的反应活性，在适当的条件下可以脱水缩合成聚乳酸。其通式如图 2-1 所示。

由于原料乳酸是光化学性物质，存在着 D 型和 L 型这两种光学异构体，因此 PLA 也存在聚 D-乳酸 (PDLA)、聚 L-乳酸 (PLLA)、聚 DL-乳酸 (PDLLA) 等几种旋光异构体。其中 PDLA 和 PLLA 的聚合物链排列规范整齐，具有较高的结晶度和机械强度，是有规立构聚合物，同时还具有光化学活性，通常用在机械强度及韧性需求高的地方，例如缝合线和矫形器件。PDLLA 不具有光学活性，是无定形高分子，呈现非晶态，常被作为药物载体。目前主要使用的聚乳酸产品是 PLLA 和 PDLLA。不同类型 PLA 旋光异构体的基本性能见表 2-1。

表 2-1 不同类型 PLA 旋光异构体的基本性能

项目	PLA 类型	PDLA	PLLA	PDLLA
固体结构		结晶性	结晶性	无定型
熔点 (°C)		180	170~175	—
玻璃化温度 (°C)		—	55~56	50~60
热分解温度 (°C)		200	200	185~200
拉伸率 (%)		20~30	20~30	—
断裂强度 (g/d)		4.0~5.0	5.0~6.0	—
溶解性	可溶于氯仿、二氯甲烷等，PDLA 溶解性更好，都不溶于乙醇甲烷等			

聚乳酸的合成可以分为直接合成法和间接合成法。

### (1) 直接合成法

直接合成法，也被称作一步聚合法，是利用乳酸直接脱水缩合反应合成聚乳酸。直接合成法的优点是操作简单，成本低。其缺点是乳酸纯度要求高、反应时间长、反应温度控制要求严格，产物摩尔质量低，高温熔融缩聚，产物容易降解、变色，因此工业化生产困难<sup>[10]</sup>。近年来通过改进，直接合成法取得了一定的进展，但离真正大批量工业化生产仍有一定差距。直接合成法早在 20 世纪 30、40 年代就已开始研究，但由于涉及反应中产生的水的脱除等关键技术尚未完全解决，故产物的摩尔质量较低（均低于 4000g/mol），强度极低，易分解，无实用性。日本昭和高分子公司采用将乳酸在惰性气体中慢慢加热升温并缓慢减压的方式，使乳酸直接脱水缩合，并使反应物在 220~260°C、133 Pa 下进一步缩聚，得到相对分子质量 4000 以上的聚乳酸<sup>[11]</sup>。中国上海同杰良公司也建成了生产聚乳酸实验室规模生产线。

以下是直接合成 PLA 的几种方法：

#### 1) 熔融聚合

熔融聚合是发生在聚合物熔点温度以上的聚合反应，是没有任何介质的本体聚合。其优点是得到的产物纯净，不需要分离介质，但是产物相对分子质量不高，因为随着反应的进行，体系的黏度越来越大，小分子难以排出，平衡难以向聚合方向移动。在熔融聚合过程中，催化剂、反应时间、反应温度等对产物相对分子质量的影响很大。

#### 2) 溶液聚合

乳酸直接聚合的关键是水分子的排出，因此只有使水分子的数量足够小，才能获得较高



相对分子质量的产物。在缩聚反应中使用一种不参与聚合反应、能够溶解聚合物的有机溶剂,在一定温度和真空度下,与单体乳酸、水进行共沸回流,回流液经过除水后返回到反应容器中,逐渐将反应体系中所含的微量水分带出,推动反应向聚合方向进行,从而获得高相对分子质量的产物,这就是溶液聚合方法<sup>[12,13]</sup>。该工艺中,大多数的冷凝水在温和条件下从反应混合物中除去。由于存在高沸点的溶剂,如二苯醚或苯甲醚,在较低的温度和高的真空度下水通过共沸除去,溶剂用分子筛干燥后重新回到反应混合物中。聚合反应后,通过溶解或沉淀的方法将 PLA 从溶剂中分离出来,平均分子量高达 300000。

### 3) 扩链反应

由于乳酸直接聚合难以获得较高相对分子质量的产物,人们寻求一种新的获取高相对分子质量聚乳酸的方法,这就是使用扩链剂处理直接缩聚得到的聚乳酸的低聚物,得到高相对分子质量的聚乳酸,可以用来作为扩链剂的物质,多数是具有双官能团的高活性的小分子化合物。扩链剂能够生成具有不同官能基的聚合物,改善力学性能和柔韧性。

### 4) 固相聚合

固相聚合是固态的低聚物在低于聚合物熔点而高于其玻璃化转变温度下进行的聚合反应,这种方法能够有效地提高聚酯类聚合物的相对分子质量。研究发现,加入催化剂如氧化锌、强酸性阳离子交换树脂等,可加快缩合速度,提高聚合物的相对分子质量。Moon 等<sup>[14]</sup>采用熔融-固相聚合的方法,首先得到聚乳酸低聚物,然后以  $\text{SnCl}_2$  和对甲苯磺酸为催化剂,在结晶温度下进行固相聚合,得到了相对分子质量超过 50 万的聚乳酸。

## (2) 间接合成法

间接合成法即丙交酯开环聚合法,也被称作二步聚合法,该方法是目前工业上生产 PLA 的基本方法。是利用乳酸或乳酸酯为原料,经脱水低聚得到低摩尔质量的聚乳酸,然后高温裂解得到单体丙交酯,丙交酯开环聚合得到聚乳酸。丙交酯开环聚合工艺流程是从乳酸的多级浓缩开始,并同时发生预缩聚,所产生的预聚物因受热发生解聚而生成丙交酯,丙交酯开环生成 PLA。间接聚合法因为是环状二聚体的开环聚合,不同于一般的缩聚,没有小分子水生成,所以不需要进行抽真空排除小分子,聚合设备简单。

早在 20 世纪 50 年代,杜邦公司的科研人员就用开环聚合法获得了高摩尔质量的聚乳酸。近年来,国外对聚乳酸合成的研究主要集中在丙交酯的开环聚合上。为了便于工业化生产,开环聚合的高效催化体系、新型结构和组成的共聚物的合成方面得到了深入的研究。但 PLA 特性取决于丙交酯的纯度,而且残余的单体会引起 PLA 水解。美国 Cargill (原 Cargill-Dow) 公司用此法生产的聚乳酸(商品名 Nature Works),有挤出、注射、膜、板、纺丝等多种规格的产品。经熔喷与纺粘后加工,开发了医用无纺布产品。德国 Boehringer Ingelheim 公司用此法生产的聚乳酸系列产品以商品名 Resomer 出现在市场上。开环聚合多采用辛酸亚锡作为催化剂,摩尔质量可达上百万,机械强度高。

## 2.2.3 聚乳酸的性质

### 2.2.3.1 PLA 的物理性质<sup>[15,16,17]</sup>

#### (1) 密度

不同类型 PLA 的密度有所不同,无定形 PLLA 的密度是  $1.248\text{g}/\text{cm}^3$ ,结晶 PLLA 的密度为  $1.290\text{g}/\text{cm}^3$ 。