

聚乳酸废料的回收再利用述评

郑辉林^{1,2}, 苏海丽¹, 张辉旋^{1,2}, 林建强², 李亚东¹

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 汕头卜高通美实业有限公司, 广东 汕头 515000)

摘要:聚乳酸废料的改性再利用的方法有物理改性、化学改性和物理化学改性。目前,国内外企业主要通过 PLA 增黏和耐热改性等物理化学方法,改善其成型技术难度大及产品耐热不足的问题。随着成本的降低以及性能的提高,PLA 的应用范围将越来越广,特别是在医学领域,它具有其他材料无可替代的作用。因此,今后应把 PLA 废料的再利用扩展到医学领域,尝试用新材料对 PLA 废料进行改性,在克服原有缺点的基础上开发出新用途的 PLA 材料。

关键词:聚乳酸废料;增黏改性;耐热改性

中图分类号:TQ317.9 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2013.01.013

Review of the recycling utilization of poly-lactic acid waste

ZHENG Hui-lin^{1,2}, SU Hai-li¹, ZHANG Hui-xuan^{1,2}, LIN Jian-qiang², LI Ya-dong¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Shantou Fukutomi Industrial Co., Ltd., Shantou 515000, China)

Abstract: The methods of poly-lactic acid waste recycling include the physical modification, chemical modification and physi-chemical modification. At present, domestic and foreign enterprises mainly use physi-chemical methods of tackifying and heat resistance to improve the difficult molding technology and the problem of insufficient heat resistance. With the cost reduction and performance improvement, the application scope of PLA will be more and more widely, especially in the medical field, it has other irreplaceable role. Therefore, the PLA waste re-use should be extended to the field of medicine, and try to modify PLA waste with new materials to develop new uses of the PLA material in the base of overcoming the shortcomings.

Key words: poly-lactic acid waste; tackifying modification; heat resistance modification

0 引言

传统石油基塑料制品在日常生活中为人们带来很多便利的同时,也产生了一系列的问题,其中“白色污染”^[1-2]和能源短缺最为严重。为了解决这些问题,一种可完全生物降解的生物基绿色塑

料——聚乳酸 PLA (poly-lactic acid) 应运而生。PLA 的合成原料主要来源于玉米,它不仅可以持续利用,使用废弃后还可在土壤中被微生物完全分解,对环境无污染,因此是目前国际上公认的理想绿色塑料。

PLA 具有较好的透光性能、阻隔性能、耐水性

收稿日期:2012-11-23

作者简介:郑辉林(1982—),男,福建省绍安市人,郑州轻工业学院兼职硕士研究生导师,汕头卜高通美实业有限公司工程师,硕士,主要研究方向为聚乳酸的回收再利用。

能、生物相容性和印刷性能等^[3],可用于工业、包装业、医药业等领域. PLA 作为包装材料在国外被广泛研究,许多产品已进入实际应用;国内的 PLA 包装材料的研究相对滞后,且市场化规模有限^[3]. 目前世界上生产 PLA 的公司主要有美国的 Nature Works,日本的三井化学、岛津制作所及中国的浙江海正生物材料股份有限公司等,世界 PLA 生产能力约为 20 万~25 万 t/a^[4-5],并以年均 20% 的速度增长. PLA 产销量的迅猛增加导致废 PLA 的产生量也越来越多,虽然 PLA 能够在自然条件下降解,但降解周期较长,且分子量越大降解速率越慢,而 PLA 制品的分子量通常高达几万至几十万,这使得降解周期过长,最终废弃物堆放也会占用空间、污染环境^[6]. 因此如何处理 PLA 废弃物成为一个新的难题,故在关注 PLA 制备技术研究的同时,也应重视对废 PLA 回收利用技术的研究.

随着热塑性废塑料回收再利用行业的飞速发展,有关 PLA 废料的回收和改性再利用也成为研发的热点. 据资料统计,在 PLA 废料的回收利用中,美国 NatureWorks 公司在 10 多年的经营运作中,已回收约 113.4 t PLA 树脂,并转化成乳酸原料,然后被聚合再制成树脂转售^[7];2011 年, BioCor 公司将 23 万英镑 PLA 转化成乳酸,272.2 t 的材料再转化成可循环回收的 PLA^[7]. 在国内,也有不少企业开始从事 PLA 废料再生利用研究,如广州碧嘉材料科技有限公司、浙江海正生物材料股份有限公司等,但由于相关报道较少,尚无确切资料表明国内对 PLA 废料回收利用的具体情况.

PLA 废料的回收再利用分为物理方法和化学方法 2 种. 物理法包括重复多次使用、材料回收再利用和热回收利用;化学法包括热分解法^[8]和水分解法^[9]. 出于经济效益的考虑,目前主要采用物理法中材料回收再利用的方法,包括直接再生加工和改性再生加工 2 种. 在 PLA 废料的回收利用中,边角料以及清机料等部分废料可以通过回收再生代替部分新料使用,而废旧产品的材质由于出现部分降解导致其性能下降,因此必须经过改性才能被再利用. 本文拟对 PLA 废料的改性回收利用进行述评.

1 PLA 废料的改性再利用

PLA 废料在回收再利用的过程中,PLA 对水及温度较敏感,且本身就是容易降解的生物材料,因此,在其制品生产和后续成品的使用过程中,部分

分子链发生热氧老化及生物降解而断裂,会导致分子量明显下降,黏度减小,力学性能降低. 若要维持与 PLA 新料相当的质量控制,必须通过相应的改性才能达到目的. 目前,改性的方法有 3 种: 1) 物理改性,即通过混炼工艺,可以通过活化无机粒子的填充改性、废旧塑料的增韧改性、废旧塑料的增强改性、回收塑料的合金化等过程制备复合材料和多元共聚物; 2) 化学改性,即通过化学交联、接枝、嵌段等手段使其分子结构发生变化,改变材料性能,从而获得更优良的特殊性能^[10]; 3) 物理化学改性,它的工艺过程和特点是在特定的螺杆挤出机中,使多种组分的材料在进行物理共混改性的同时,进行化学接枝改性,两者改性完毕后又进一步加强共混,然后在特定的温度下造粒或直接成型^[11]. 物理改性由于成本低,可操作性强,易于工业化生产而被广泛采用.

现有回收 PLA 废料存在的主要问题是成型技术难度大及产品耐热不足. 国内外企业所采取的改性方法及研究热点主要是通过物理化学改性,改善其性能上的不足,主要进行的是 PLA 增黏和耐热改性.

1.1 PLA 废料的增黏改性

PLA 塑料在中空吹塑成型、挤出片材、挤出薄膜制品时对原料的熔体流动速率要求极为严格. PLA 再生料不仅熔体流动速率低,且容易产生熔体破裂等问题,为了能使 PLA 废料稳定应用于熔体流动速率要求较高的领域,必须对 PLA 再生废料进行增黏处理.

1.1.1 PLA 废料增黏改性技术 PLA 塑料经过 2 次或多次回收利用后,由于生产过程中多次剪切及自然降解等因素的影响,导致其分子链断裂,分子量变小,黏度降低. 可以通过加入一种物质连接和修复分子链断裂处的基团,使 PLA 内部重归长链结构达到增大分子量、提高黏度的目的. 扩链剂具有能与线性聚合物分子链上的官能团反应而使分子链扩展、分子量增大的作用. 因此,通常采用加入适量扩链剂使 PLA 分子结构发生改变,生成嵌段或部分接枝结构,使 PLA 在熔融挤出时分子量有一定程度的增加,达到反应增加黏度的效果^[12].

1.1.2 PLA 增黏改性流程 PLA 废料增黏改性的工艺流程如图 1 所示.

1.1.3 PLA 增黏改性效果 添加适量多元醇扩链

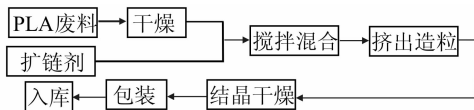


图1 PLA增黏改性的工艺流程

剂ADR—4370增黏改性PLA再生料时,当扩链剂的添加量为0.3%左右时,PLA熔体流动速率从原来的16.5 g/10 min降至10.5 g/10 min,降低约1/3,冲击强度略有提高,所得增黏PLA可满足多种规格瓶的生产工艺要求.国内对再生PLA增黏改性的厂家中,广州碧嘉材料科技有限公司的增黏PLA熔指控制约为5 g/(190℃,10 min)左右;而深圳易生新材料有限公司熔指控制到较低值,约为0.5 g/(190℃,10 min),但材料透光性稍差,呈半透明状;汕头卜高通美实业有限公司可将PLA废料改性后熔指控制在0.5~20 g/(190℃,10 min),并保持了PLA材料的透明度,满足不同制品、不同工艺对PLA熔指及外观要求.

1.2 PLA废料的耐热改性

可生物降解PLA制品以透明度高、力学性能好、可生物降解而应用于人们日常生活中,但其耐热性差(热变形温度仅58℃左右)的缺陷极大地限制了其应用范围.为了能使环保的PLA制品能够更多地应用到生产和生活中,必须对PLA进行耐热改性.

1.2.1 PLA废料耐热改性技术

PLA结晶速率慢、结晶度低的特点,使其耐热性较差,因此必须提高PLA材料本身的结晶性能.一般高分子的结晶速率与分子链段的运动能力和二次成核概率有关.PLA分子链呈螺旋构象,与同为聚酯的PBT及PET相比分子链的活动性非常低,因此,除了在薄膜和纤维成型加工中通过拉伸取向提高二次成核促进PLA结晶以外,单纯的挤出成型、注射成型或热成型中,PLA几乎无法结晶^[13-14].

提高PLA耐热性的主要技术是改善PLA的结晶性能,提高PLA的结晶度,加快PLA的结晶速率.PLA耐热改性的方法主要有:共混改性、交联改性以及加入成核剂改性.生产中一般采用向PLA中加入成核剂等来提高PLA结晶速率和结晶度,进而提高其耐热性.另外,PLA的结晶度和结晶速率受热和外力等影响明显,可将PLA粒子放置于温度场作用下,使高分子链段重新排入链格,通过控制结晶温度和时间来提高PLA的结晶速率和结晶度,提

高材料的耐热性.

1.2.2 PLA废料耐热改性工艺流程

PLA废料加入成核剂进行耐热改性的工艺流程如图2所示.

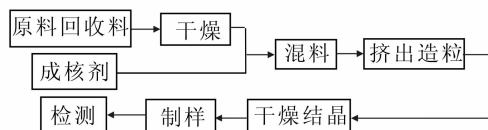


图2 PLA废料耐热改性的工艺流程

1.2.3 PLA废料耐热改性效果

国内对PLA耐热材料及产品的研究已取得了一些成果:汕头罗宾生化科技有限公司开发出的PLA耐热材料维卡软化点大约为90~100℃,并以此成型加工耐热的咖啡杯盖、餐具刀叉勺、蜡烛外盒等^[15];台湾允友成有限公司开发的轻质高耐热PLA可耐热103.9℃,以此模压成型的杯盖在90℃蒸汽中耐热5 min,杯子在开水中耐热3 min^[16];西部地区研究中心与Lapol公司合作,通过使用改性剂开发出了一种使用温度达100℃以上的产品^[17];汕头卜高通美实业有限公司研发出的PLA耐热材料维卡软化温度达120℃以上,以此生产了刀叉勺餐具,所得产品不仅耐热性优良,相比其他公司更具有价格优势,在很大程度上提高了耐热PLA在市场上的竞争力.

2 结论与展望

PLA废料的再生利用不仅降低了成本,提高了资源利用率,也在一定程度上减少了垃圾堆放,在当今社会提倡“低碳、节能、环保”的可持续发展战略中起到了关键作用.

目前对PLA废料的再生利用多用于生产相对低端的产品,如一次性餐具及食品包装的小件制品等,在高科技产品领域的应用相对较匮乏.随着PLA回收和改性技术的不断发展,随着成本的降低以及性能的提高,PLA的应用范围将越来越广,特别是在医学领域,它具有其他材料无可替代的作用.因此,未来的研究方向应把PLA废料的再利用扩展到医学领域,尝试用新材料对PLA废料进行改性,在克服原有缺点的基础上开发出新用途的PLA材料.

此外,PLA原料的质量直接影响到PLA成品的使用性能和使用效率,如生产中PLA粒子水分的含量控制直接影响到粒子的熔体流动速率,而熔体流动速率则会影响到成品的可加工性,熔体流动速率变化较大不仅使制品成型困难,更会造成较大的资

源浪费。因此,制定严格的检测标准及采用严谨的检测方法有利于大幅降低产品的不合格率。

参考文献:

- [1] 尤姗妮. 白色污染及其防治[J]. 资源节约与环保, 2010(3):46.
- [2] 赵胜利, 黄宁生, 朱照宇. 塑料废弃物污染的综合治理研究进展[J]. 生态环境, 2008, 17(6):2473.
- [3] 李宏清, 吴宏伟, 武旭业, 等. 最佳绿色环保塑料—聚乳酸塑料的发展趋势[J]. 海洋学研究, 2007(11):922.
- [4] 陈庆, 刘宏. 三大生物降解未来5年市场需求预测[J]. 塑料工业, 2010, 38(2):1.
- [5] 陈庆, 杨新宇. 生物降解塑料三大主流技术市场价值分析[J]. 新材料产业杂志, 2008(10):45.
- [6] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H. Polylactide degradation by an *amycolatopsis* sp[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(4):1637.
- [7] 亦云. 聚乳酸前景广阔企业仍需致力塑料回收[EB/OL]. (2012-03-27)[2012-06-28]. <http://www.jiancai365.cn/news/60822.html>.
- [8] 刘迎, 魏荣卿, 魏军, 等. 高分子量聚L-乳酸热降解回收L-丙交酯[J]. 化学进展, 2008, 10(20):1588.
- [9] 翁云宣. 生物分解塑料与生物基塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:264-270.
- [10] 方长青, 李铁虎, 经德齐. 包装废弃聚合物的回收及再利用技术研究进展[J]. 材料导报, 2007(3):47.
- [11] 陈景华. 塑料包装废弃物的回收处理与再利用技术[J]. 出版与印刷, 2002(4):38.
- [12] 刘勇. 聚乳酸热降解及扩链改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [13] 沈兆宏. 生物降解塑料聚乳酸的结晶改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [14] 郭彦彬. 耐热级生物降解塑料聚乳酸的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2010.
- [15] 叶新建. 改性聚乳酸(PLA)塑料技术用于高温领域的最新情况[R]. 武汉: 中国塑协降解塑料专业委员会, 2009.
- [16] 吴中仁. 轻质高耐热聚乳酸(SUPLA)开发与应用[R]. 武汉: 中国塑协降解塑料专业委员会, 2009.
- [17] 钱伯章. 可提高生物塑料的耐热改进剂[J]. 国外塑料, 2010(10):68.

(上接第52页)

的溶度参数小于实际PI的值 $\delta = 2.04 \times 10^4 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$ [7]. 该结果表明本文所模拟PI的聚集态结构已经非常接近于实际的PI薄膜材料。

3 结论

本文利用MS 3.0软件构造了7个PI封装模型,对其进行了一系列的几何优化、能量优化与分子动力学优化.通过MS 3.0软件的分析模块对PI封装模型的非晶型结构、元胞参数、最终密度、内聚能密度及溶度参数进行预测,结果表明:PI封装体的最终密度比初始密度减小了11.5%,而其他参数的模拟值与实验值相近.这充分说明本文所设计的PI聚集态结构是一个近程有序、远程无序的非晶型结构,与实验室合成的PI薄膜材料相近,可以用于进一步的结构与性质的表征。

参考文献:

- [1] 朱伟平. 分子模拟技术在高分子领域的应用[J]. 塑料科技, 2002(5):23.
- [2] 王俊, 朱宇, 陆小华. 分子模拟在聚合物膜研究中的应用[J]. 现代化工, 2003, 23(10):59.
- [3] 潘睿, 顾宜. 分子模拟方法在聚酰亚胺结构与性能关系研究中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 24(1):11.
- [4] Tjong S C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 23(2):5373.
- [5] Minsoo Son, Youri Ha, Myeon-Cheon Choi, et al. Microstructure and properties of polyamideimide/silica hybrids compatibilized with 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2236.
- [6] Diahm S, Zemat S, Locatelli M L, et al. Dielectric breakdown of polyimide films: Area thickness and temperature dependence[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(1):18.
- [7] Yin Yani, Monica H Lamm. Molecular dynamics simulation of mixed matrix nanocomposites containing polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymer, 2009, 50:1324.