

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.009

淀粉/WPUR 生物可降解塑料的制备与性能

李林,牛明军,李新法,陈金周

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州大学包装设计研究中心,郑州 450001)

摘要:以玉米淀粉与水性聚氨酯(WPUR)为主要原料,以甘油为增塑剂,采用熔融共混工艺制备了生物可降解热塑性淀粉塑料(TPS)/WPUR共混物。考察了TPS/WPUR共混物的微观结构、成型加工性能、力学性能和耐水性能等。结果表明,WPUR不仅有利于TPS的塑化和改善其熔体流动性,而且也有利于提高其拉伸性能和耐水性。

关键词:热塑性淀粉塑料;水性聚氨酯;力学性能;耐水性

中图分类号:TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)11-0040-04

Preparation and Properties of Starch/WPUR Biodegradable Plastic

Li Lin, Niu Mingjun, Li Xinfu, Chen Jinzhou

(School of Materials Science and Engineering, the Center for Packaging Design and Research, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Biodegradable thermoplastic starch plastic(TPS)/water-soluble polyurethane(WPUR) blend was prepared with corn starch and WPUR as main raw materials, glycerol as plasticizers by melt-blending process. The micro-structure, processing performance, mechanical properties and water resistance of TPS/WPUR blend were investigated. It was found that WPUR was not only beneficial to improve the plasticity and melt fluidity of TPS, but also increased its tensile strength and water resistance.

Keywords: thermoplastic starch plastic; water-soluble polyurethane; mechanical property; water resistance

通用塑料因来源丰富、加工方便等优点而备受人们的青睐,广泛应用于国民经济各部门。然而,塑料产品的主要原料石化资源为不可再生资源,世界各国均会面临石油枯竭的问题^[1]。而且,塑料制品大多性能稳定,废弃后在自然环境中难以降解,已造成严重的生态环境污染^[2]。因此,发展环境友好型生物可降解塑料已成为当务之急^[3],开辟玉米淀粉作为塑料的应用是改善资源和环境的有效途径^[4]。然而,淀粉塑料的可塑性差、吸水性强,且吸水后力学性能衰减明显。虽然采用偶联剂^[5-6]和相容剂^[7-8]均可提高可加工性,化学接枝改性可明显降低淀粉的吸水速率^[9-14],但又面临成本过高和成型加工性差等难题。笔者以甘油增塑玉米淀粉为主要原料,加入水性聚氨酯(WPUR),采用熔融共混工艺制备塑化性能和耐水性能良好的热塑性淀粉塑料(TPS)/WPUR复合材料,考察其组成与性能的关系,为综合性能优异的TPS基塑料的研发提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉:工业级,东莞东美食品有限公司;

甘油:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

WPUR:自制;

抗氧剂1010:工业品,常州友丰化工有限公司;

抗氧剂168:工业品,常州友丰化工有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR-5型,张家港市瑞达机械制造有限公司;

精密注塑机:HTF 80-W2型,宁波海天精工股份有限公司;

双螺杆挤出机:TE-34型,化工部化工机械研究所;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F型,日本电子公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:RL-5型,上海思尔达科学仪器有限公司;

指针式悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,承德市试验机厂;

电子万能(拉力)试验机:CMT5104型,深圳市新三思试验设备有限公司。

1.3 试样制备

将玉米淀粉在60℃条件下干燥12h,加入一定

联系人:陈金周,教授,主要研究绿色与功能材料

收稿日期:2016-08-16

量甘油,在高速混合机中搅拌 20 min,在密封袋中静置 48 h 得 TPS,然后按比例加入 WPUR 并搅拌混合 20 min,再经双螺杆挤出机挤出造粒,料筒温度为 120~135℃。将 TPS/WPUR 粒料烘干后用注塑机加工成标准试样,密封保存以备进行性能测试。

1.4 结构表征及性能测试

断面形貌观察:将试样在液氮中淬断,断面喷金处理,用 SEM 观察断面形貌,扫描电压为 10 kV。

MFR 测定:在温度 $(190 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ 、负荷 10.34 kg 的条件下,将一定量的试样装入 MFR 测定仪的料筒中,经压实和预热后检测。

力学性能:拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率 25 mm/min;弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;冲击性能按 GB/T 16420-1996 测试,“V”形缺口;测试环境均为温度 25℃,相对湿度 30%。

饱和吸水率:试样尺寸为 50 mm×4.3 mm×10 mm,使用真空烘箱 80℃干燥 24 h,然后分别在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(65 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的蒸馏水中浸泡,每小时称量 1 次试样吸水后的质量,直至质量恒定,按照式 (1) 计算饱和吸水率。

$$\text{饱和吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 ——测试前干燥试样的质量;

m_2 ——吸水平衡后试样的质量。

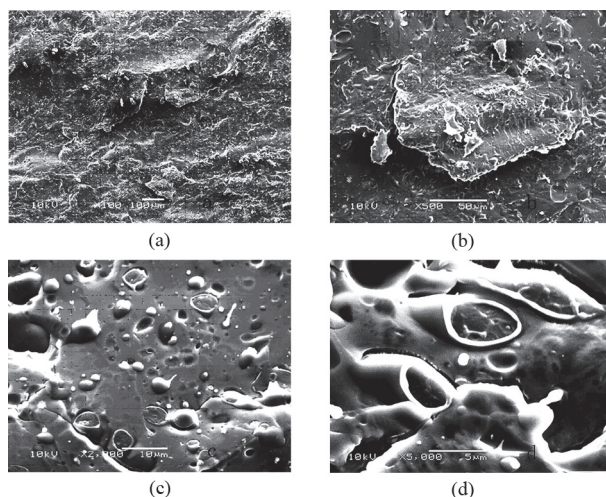
湿拉伸性能:为了确保试样存放环境的相对湿度为 100%,同时能排除温度变化对实验数据的影响,根据文献^[15-16]的实验方法,在干燥器底部放置深度约 50 mm 的硫酸铜饱和溶液,并在溶液上方大约 70 mm 处放置一层不锈钢隔网以便放置试样,并保证试条均匀吸收水分。使用真空烘箱在 60℃条件下将哑铃形标准试样干燥处理 24 h,然后将试样放入上述干燥器中,在相对湿度为 100%的条件下静置 24,48,72,96,120,144 h,然后测试吸湿后的拉伸性能。

2 结果与讨论

2.1 TPS 及 TPS/WPUR 的断面形态分析

图 1 是甘油含量为 30 份的 TPS 试样不同放大倍数的 SEM 照片。由图 1 可以看出,甘油基 TPS 结构较松散,断面比较粗糙。当放大倍数达到 2000 倍时可以看到断面上有许多未塑化淀粉颗粒以及未塑化淀粉颗粒脱落后留下的“凹坑”,说明淀粉经挤出熔融加工后,仍有相当一部分淀粉没有塑化呈颗

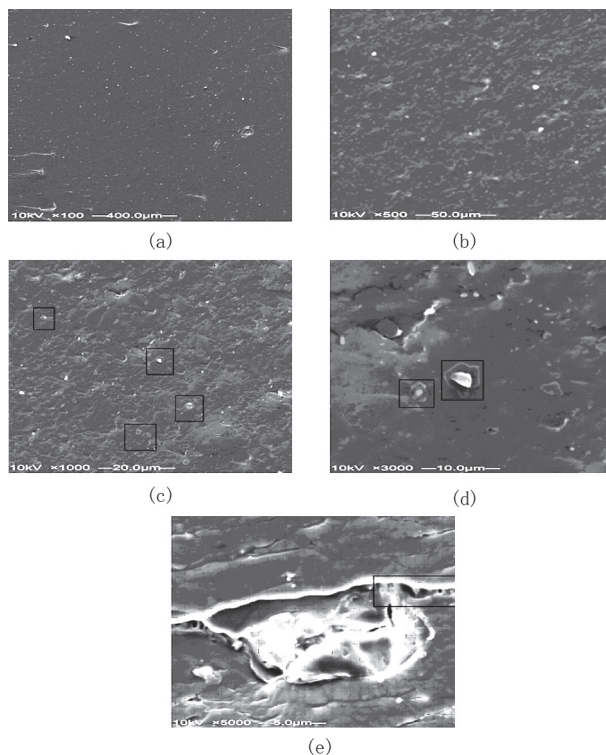
粒状,充当应力集中物,这是导致 TPS 的力学性能较差主要原因。



a—放大 100 倍; b—放大 500 倍; c—放大 2000 倍; d—放大 5000 倍

图 1 TPS 不同放大倍数的 SEM 照片

图 2 为含甘油基 TPS 基础上引入 WPUR 的 TPS/WPUR 共混物的不同放大倍数下的断面 SEM 照片。对比图 2a、图 2b 与图 1a、图 1b 可以看出, TPS/WPUR 共混物的断面比较光滑,结构密实。未塑化的淀粉数量明显减少,粒径变小;与图 1d 相



a—放大 100 倍; b—放大 500 倍; c—放大 1000 倍;
d—放大 3000 倍; e—放大 5000 倍

图 2 TPS/WPUR 共混物不同放大倍数的 SEM 照片

比,图 2d 中“凹坑”数量也明显减少,说明 WPUR 的加入可有效提高 TPS 的成型加工性能;图 2d 中可以看到 WPUR 将 TPS 包裹起来,形成了“包埋”结构,该结构有助于提高 TPS 的耐水性。图 2e 显示,当放大倍数为 5 000 倍时,对图 2d 中的未完全塑化的淀粉颗粒长时间放电,使其受热变形,可以观察到在裂纹处粘接力很强的 WPUR 受力后有拉丝现象,这为 TPS/WPUR 共混物呈现良好的强韧性提供了很好的解释。

2.2 TPS 及 TPS/WPUR 的 MFR

甘油对淀粉的增塑是通过减弱淀粉分子链间的相互作用来实现的,主要表现为:(1) 隔离作用,通过增加大分子间的距离,使分子间的相互作用力减弱;(2) 屏蔽作用,增塑剂遮蔽大分子的极性基团和链节,使其与相邻极性基团无法产生强烈的相互作用,从而使得联结点的数目减少;(3) 耦合作用,甘油的极性部分(—OH)靠静电作用,与淀粉的极性基团(—OH)耦合,破坏其原有的交联点。甘油对淀粉的增塑机理主要为隔离作用和耦合作用。

表 1 示出不同甘油含量时 TPS 的 MFR。由表 1 可以看出,随着甘油含量的增多,TPS 的 MFR 逐渐增大,当甘油从 20 份增加到 45 份时,MFR 从 0.10 g/10 min 增加到 1.29 g/10 min,表明甘油对淀粉具有良好的增塑作用,可明显改善 TPS 的成型加工性能。但是,由于每个甘油分子带有 3 个 —OH ,具有很强的亲水性,加入量过大(≥ 40 份)时,不利于 TPS 耐水性的提高。

表 1 不同甘油含量 TPS 的 MFR

项目	甘油含量/份					
	20	25	30	35	40	45
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	0.10	0.15	0.29	0.43	0.54	1.29

表 2 示出当甘油含量为 25 份保持不变条件下,不同 WPUR 含量时 TPS/WPUR 共混物的 MFR。由表 2 可以看出,随着 WPUR 含量的增加,TPS/WPUR 共混物的 MFR 逐渐增大,成型加工性能得到提高。当 WPUR 含量从 0 份增加到 15 份时,MFR 从 0.15 g/10 min 增加到 4.26 g/10 min。这是由于 WPUR 含有极性较强的氨基甲酸酯键,它可与淀粉分子形成氢键,破坏淀粉分子内及分子间原有的氢键;另外 WPUR 是以乳液形式加入的,

表 2 不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的 MFR

项目	WPUR 含量/份					
	0	3	6	9	12	15
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	0.15	1.36	1.41	2.05	2.23	4.26

而水也是淀粉增塑剂的一种,二者都有助于 TPS 的 MFR 增大。

2.3 TPS/WPUR 的力学性能

表 3 示出不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的力学性能。

表 3 不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的力学性能

WPUR 含量/份	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲弹性模量/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
0	2.31	3.82	630.2	19.2	2.16
3	7.02	72.9	20.2	0.73	12.5
6	8.43	68.4	23.3	0.64	15.5
9	12.5	20.7	52.8	0.94	16.4
12	12.9	16.2	49.9	1.43	7.92
15	14.3	12.1	23.5	0.82	13.7

由表 3 可以看出,随着 WPUR 含量的增加,TPS/WPUR 共混物的拉伸强度逐渐增大,但其增加幅度逐渐趋于平缓;弯曲弹性模量和弯曲强度先增大后减小。

对比 TPS 与 TPS/WPUR 共混物的力学性能数据可以看出,TPS/WPUR 共混物的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度明显高于 TPS。其原因为熔融塑化过程中,WPUR 有助于 TPS 的塑化,同时将部分 TPS 包裹起来,形成“包埋”结构;WPUR 本身具有很强的粘接力,可以将 TPS 粘合起来,部分 WPUR 与 TPS 分子发生氢键作用;甚至部分 WPUR 与 TPS 形成交联点。熔融加工过程中,在高温和剪切力作用下,WPUR 在 TPS 中的分布均匀性得到提高,WPUR 与 TPS 分子间的相互作用力也进一步增强,且随着 WPUR 含量的增加,这种粘合力和相互作用力逐渐增大,这与 SEM 观察的结果是一致的。

2.4 TPS/WPUR 共混物的吸水率

图 3 为不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的吸水率。由图 3 可以看出,在 60℃ 条件下 TPS/WPUR 共混物的吸水率比 25℃ 条件下高。在两种温度条件下,随着 WPUR 含量的增加,TPS/WPUR

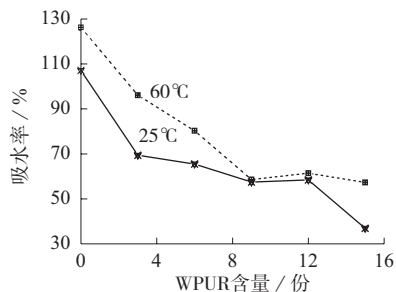


图 3 不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的吸水率

共混物的吸水率均逐渐减小。这是因为 WPUR 和 TPS 形成“包埋”结构,将淀粉与水隔离开,从而降低了其吸水率;WPUR 和 TPS 间形成的氢键可有效抑制共混物的膨胀行为,使其吸水率减小。但这种“包埋”结构不够稳定,当水温升高后期吸水率也明显增大。

2.5 TPS/WPUR 共混物吸湿后的拉伸性能

图4、图5示出不同 WPUR 含量 TPS/WPUR 共混物的拉伸强度和断裂伸长率与吸湿时间的关系。

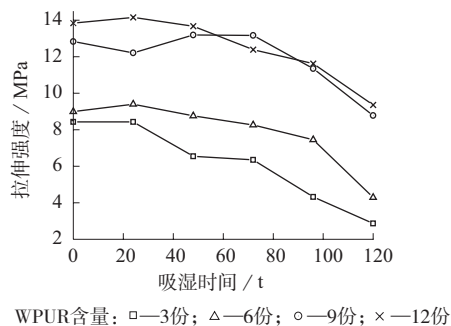


图4 TPS/WPU 共混物的拉伸强度与吸湿时间的关系

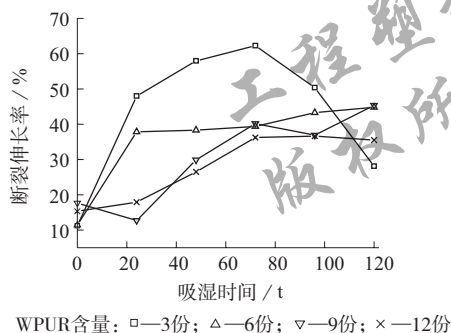


图5 TPS/WPUR 共混物的断裂伸长率与吸湿时间的关系

由图4、图5可以看出,当 WPUR 含量较少(3份)时,吸收少量水分后 TPS/WPUR 材料断裂伸长率迅速增大,说明适量的水分可以作为淀粉塑料的增塑剂提高其韧性和可加工性能,这与前期对 TPS 的研究结论相同。随着吸湿时间的延长,TPS/WPUR 共混物的拉伸强度呈先略增大后逐渐减小趋势,断裂伸长率基本呈逐渐增大趋势。吸水试验的前期,少量水分在 TPS/WPUR 共混物中仍然能够起到增塑剂作用,有利于其韧性的增强,当吸水时间过长时,其拉伸强度逐渐下降。但随着 WPUR 含量的增加,吸湿后 TPS/WPUR 的拉伸强度降低曲线和断裂伸长率的增加幅度均趋于平缓。究其原因,加入 WPUR 后,WPUR 与 TPS 间形成氢键“屏蔽效应”,同时在螺杆的剪切力和熔融混合作用

下,WPUR 与 TPS 实现了均匀分散并形成“包埋”结构,降低了 TPS 与水分的接触几率和时间,因此随着 WPUR 含量的增加,TPS/WPUR 的耐水性也逐渐增强,由于没有形成足够的化学键连接,随着 WPUR 含量的增加(超过9份后),TPS/WPUR 的耐水性提高幅度趋于平缓。

3 结论

以玉米淀粉和甘油为主要原料,引入 WPUR 作为疏水剂制备出了 TPS/WPUR,研究了 TPS 及 TPS/WPUR 共混物的结构与性能。SEM 观察显示,TPS/WPUR 的断面比较光滑,结构密实,且 WPUR 与 TPS 形成了“包埋”结构。WPUR 的加入,有利于提高共混物的成型加工性能、力学性能及耐水性;当 WPUR 含量为 15 份时,TPS/WPUR 共混物的 MFR 达 4.26 g/10 min。当 WPUR 含量为 9 份时,其综合力学性能最佳;在相对湿度 100% 环境中吸湿 120 h 后,TPS/WPUR 共混物拉伸强度衰减率仅为 32.3%。

参考文献

- [1] Ray S S, Bousmina M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21 st century materials world[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(8):962-1 079.
- [2] 刘鹏飞,董海洲. 淀粉基复合膜的制备及其反应机理的研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2015:1-10.
Liu Pengfei, Dong Haizhou. Preparation of starch-based composite films and research on its reaction mechanism[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015:1-10.
- [3] 左迎峰,顾继友. 干法酯化淀粉/聚乳酸复合材料相容性及其性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014:1-5.
Zuo Yingfeng, Gu Jiyou. Study on compatibility and properties of dry method esterified starch / polylactic acid composites[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014:1-5.
- [4] Jana T, Roy B C, Maiti S. Biodegradable film 7. Modification of the biodegradable film for fire retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(1):79-82.
- [5] Choi W Y, Lee C M, Park H J. Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly-ε-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system[J]. Learning with Technologies, 2006, 39(6):591-597.
- [6] 张新荔,胡云楚. 高强耐水 PVA/淀粉木材胶黏剂的制备与性能表征 [J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1):104-108.
Zhang Xinli, Hu Yunchu. Preparation and characterization of high-strength and water-proof PVA / starch wood adhesive[J]. Journal of Central South Forestry University, 2012, 32(1):104-108.

- 中国塑料,2001,15(5):19-22.
- Huang Yanmei, Zhang Liping, Qi Liqiang, et al. Research and application of highly reinforced polyamide 66 composite[J]. China Plastics,2001,15(5):19-22.
- [5] 赵若飞,周晓东,戴干策. 玻璃纤维增强热塑性复合材料的增强方式及纤维长度控制[J]. 纤维复合材料,2000(1):19-22.
- Zhao Ruofei, Zhou Xiaodong, Dai Gance. The strengthen ways of glass fiber reinforced thermoplastic composites and the controlling of fiber length[J]. Fiber Composites,2000(1):19-22.
- [6] 罗筑,于杰,陈兴江,等. 工艺条件对玻纤增强 ABS 材料力学性能的影响[J]. 中国塑料,2002,16(6):51-52.
- Luo Zhu, Yu Jie, Chen Xingjiang, et al. Effects of compatibilizers and technological conditions on mechanical properties of glass fiber reinforced ABS[J]. China Plastics,2002,16(6):51-52.
- [7] 钟世云,梁昊. 影响长纤维增强热塑性塑料注塑制品中纤维长度的主要因素[J]. 合成材料老化与应用,2004,33(1):28-32.
- Zhong Shiyun, Liang Hao. Main factors influencing the fiber length of injection molded long fiber thermoplastic products[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2004,33(1):28-32.
- [8] 熊玉竹. 短切玻纤增强尼龙6的缺口拉伸性能[J]. 工程塑料应用,2009,37(5):60-62.
- Xiong Yuzhu. Notched tensile property of short glass fiber reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application,2009,37(5):60-62.
- [9] 郑一泉,孙雅杰,丁超,等. 玻纤增强尼龙材料的 Weibull 统计分析[J]. 工程塑料应用,2012,40(7):64-67.
- Zheng Yiquan, Sun Yajie, Ding Chao, et al. Weibull distribution for strength of glass fiber reinforced polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(7):64-67.
- [10] 石建江,陈宪宏,肖鹏. 阻燃玻纤增强尼龙 66 的研制及其应用[J]. 工程塑料应用,2006,34(1):35-37.
- Shi Jianjiang, Chen Xianhong, Xiao Peng. Development and application of flame-retardant glass-fiber reinforced PA66[J]. Engineering Plastics Application,2006,34(1):35-37.
- [11] 陈桂兰,罗伟东,李荣勋,等. 工艺条件对玻纤增强 ABS 的影响[J]. 工程塑料应用,2002,30(5):16-18.
- Chen Guilan, Luo Weidong, Li Rongxun, et al. The effect of the processing conditions on the property of glass fiber reinforced ABS composite[J]. Engineering Plastics Application,2002,30(5):16-18.
- [12] 罗立善. 挤出工艺对 PA6 / PA66 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2015,43(9):70-74.
- Luo Lishan. Influences of extrusion process on properties of PA6 / PA66 composites[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(9):70-74.
- [13] 苟玉慧,刘志力. 增强尼龙中玻纤长度及其分布对性能的影响[J]. 塑料助剂,2005(5):38-39.
- Gou Yuhui, Liu Zhili. The study on effect on the length and its distribution of glass fiber on reinforced nylon 6[J]. Plastic Additives,2005(5):38-39.
- [14] 李志宏. 怎样正确理解和应用标准偏差 σ [J]. 机械开发,2000(2):11-12.
- Li Zhihong. Understanding and applying the standard deviation σ [J]. Machine Development,2000(2):11-12.
- [15] 潘燕子. 增强增韧 PA6 复合材料共混工艺与结构性能的研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(10):23-25.
- Pan Yanzi. Study on blending technology and structural property of reinforcing and toughening nylon6[J]. Engineering Plastics Application,2009,37(10):23-25.
- [16] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- Deng Rusheng. Blending medication of engineering plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.

(上接第 43 页)

- [7] Montgomery R. Development of biobased products[J]. Bioresource Technology,2004,91(1):1-29.
- [8] Peter S. Blown film starch / poly (vinyl alcohol) and starch / ethylene-vinyl alcohol blends[J]. Polym Perpr,1992,33(2):223-245.
- [9] Rudrapatnam N T. Starch-value addition by modification[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2005,45(5):371-384.
- [10] Avella M, De Vlieger J J, Errico M E, et al. Biodegradable starch / clay nanocomposite films for food packaging applications[J]. Food Chemistry,2005,93(3):467-474.
- [11] Fringant C, Rinaudo M, Grenoble N. A biodegradable starch based coating to waterproof hydrophilic materials[J]. Starch,1998,50(7):292-296.
- [12] Fernando E O, Helena L, Eliasson A. Gel formation in mixtures of hydrophobically modified potato and high amylopectin potato starch[J]. Carbohydrate Polymers,2005,59(3):313-327.
- [13] Kosan B, Meister F, Liebert T, et al. Hydrophobic modification of starch via grafting with an oxazoline-derivative[J]. Cellulose,2006,13(1):105-113.
- [14] Lepifre S, Froment M, Cazaux F. Lignin incorporation combined with electron-beam irradiation improves the surface water resistance of starch films[J]. Biomacromolecules,2004,5(5):1678-1686.
- [15] Li Wanjin, Youn Youngnam, Yun Yeonhum. Physical properties of chemically modified starch(RS4)/PVA blend films, part 1[J]. J Polym Environ,2007,15(1):35-42.
- [16] Yun Yeonhum, Wee Youngjung. Biodegradability of chemically modified starch (RS4) / PVA blend films, part 2[J]. J Polym Environ,2008,16(1):12-18.