

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.004

PLA/橡实淀粉/二聚脂肪酸聚酰胺复合材料研究*

李守海^{1,2},王春鹏^{1,2},夏建陵^{1,2},许玉芝^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏省生物质能源与材料重点实验室;国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,生物质化学利用国家工程实验室,南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

摘要:采用熔融挤出法制备了聚乳酸(PLA)/橡实淀粉(AS)/二聚脂肪酸聚酰胺(DAPA)三元复合材料。在保持 PLA 与 AS 质量比不变的情况下(60/40),研究了 DAPA 含量对复合材料的力学性能、疏水性能、热性能和熔体流动速率(MFR)的影响。研究表明,随 DAPA 添加量的增加,复合材料的疏水性和 MFR 逐渐提高,而复合材料的拉伸、弯曲强度呈先增大后减小的趋势,且当 DAPA 质量分数为 2% 时,复合材料具有最优的力学性能;DAPA 的加入增强了 PLA 与 AS 的界面相容性,但在一定程度上降低了复合材料的玻璃化转变温度和初始热稳定性。

关键词:二聚脂肪酸聚酰胺;橡实淀粉;聚乳酸;复合材料;综合性能

中图分类号:TQ351.0 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)09-0016-06

Study on Poly(lactic acid)/Acorn Starch/Dimer Fatty Acid Polyamide Composites

Li Shouhai^{1,2}, Wang Chunpeng^{1,2}, Xia Jianling^{1,2}, Xu Yuzhi^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The ternary composites of poly(lactic acid)(PLA), acorn starch(AS) and dimer fatty acid polyamide(DAPA) were produced by hot-melt extrusion method. The effects of DAPA content on the mechanical, hydrophobic, thermal properties and melt fluidity of the composites were studied under the condition of invariable mass ratio of AS to PLA being 40/60. The results show that the hydrophobic property and melt fluidity of the composite increase with the increase of DAPA content, while the tensile and flexural strength firstly increase, then decrease with the increase of DAPA content. When the mass fraction of DAPA is 2%, the composite has highest mechanical properties. DAPA can improve the interfacial compatibility between PLA and acorn starch, but reduces the glass transition temperature and the initial thermal stability of the composites.

Keywords: dimer fatty acid polyamide; acorn starch; poly(lactic acid); composite materials; comprehensive performance

聚乳酸(PLA)/淀粉复合材料是一种常见的淀粉基材料,将 PLA 与淀粉进行共混后可保证体系具有良好的力学性能、疏水性能和生物可降解性能^[1-2]。PLA 是一种具有良好的生物相容性和生物可降解性的聚合物,能与许多聚合物形成热力学相容或部分相容的共混复合体系^[3-4]。但淀粉和 PLA 仍是不相容的体系,且两者组成的复合材料具有很强的刚性,故 PLA/淀粉复合材料的增容、增韧改性是目前的一大研究热点^[5-6]。众多研究发现,甘油、聚乙二醇(PEG)、二异氰酸酯、硅烷及钛酸酯类偶联剂均能在不同程度上提高 PLA 与淀粉的相容性^[7-13]。常规胺类(如:甲酰胺、尿素)亦是淀粉的良好增塑剂^[14],与 PLA 共混后在一定程度上亦可改善两

者的相容性。油脂中含有众多脂肪链结构,添加至 PLA/淀粉复合体系中时可起到明显的增韧效果^[15-16]。

鉴于先前的众多研究,笔者合成了一种天然油脂的衍生物——二聚脂肪酸聚酰胺(DAPA),并重点研究了 DAPA 对 PLA/橡实淀粉(AS)复合材料综合性能的影响,同时探讨性分析了 AS 中所含的单宁对复合体系的影响。笔者制备的高分子复合材料,有利于扩大油脂、橡实资源的应用领域,提高其产品

* 国家“十二五”科技支撑子课题项目(2012BAD32B01)

联系人:许玉芝,副研究员,博士,主要从事胶粘剂及生物质材料的研究工作

收稿日期:2014-06-20

附加值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AS:工业级,吉林省桦甸市龙翔橡果开发有限责任公司;

PLA:工业挤出级, $[M_n]=87\,500$, $[M_w]=169\,000$, 美国 Nature Works 公司;

二聚脂肪酸(DA):工业级,纯度 > 90%, 南京大自然精细化学品有限公司;

二乙烯三胺:分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机:CET-20型, 中国南京 Coperion 机械有限公司;

微型注塑机:MiniJet II型, 德国 HAAKE 公司;

衰减全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)仪:IS10型, 美国 Nicolet 公司;

电子万能试验机:CMT4000型, 中国深圳新三思材料检测有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:MY-8100-MI型, 中国东莞铭禹电子科技有限公司;

接触角测量仪:DSA100型, 德国 Kruss 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型, 日本 Hitachi 集团;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型, 美国 TA 公司;

同步热重分析(TG)仪:STA 409 PC/PG型, 德国 NETZSCH 公司。

1.3 试样制备

(1) DAPA 的制备。

准确称取 565.0 g (1.0 mol) 二聚脂肪酸置于四口烧瓶中, 升温至 80℃, 然后将 258.0 g 二乙烯三胺 (2.5 mol) 缓慢滴加至四口烧瓶中, 滴加完毕后升温至 190℃, 并持续反应 3 h, 最后减压蒸馏除去未反应的二乙烯三胺, 即得成品 DAPA。图 1 所示即为 DAPA 的反应机理。

(2) PLA/DAPA 改性 AS 复合材料的制备。

首先称取一定质量的 AS 原料, 将其置于 120℃ 烘箱内烘干至恒重。将 PLA 和 AS 按 60/40 质量比混合均匀后, 再加入不同量的 DAPA 并混合均匀, 然后将此混合物加到双螺杆挤出机中挤出并造粒, 调整挤出机螺杆转速至 400 r/min, 控制加料速度保持在 12~15 g/min, 挤出机的 5 段温度

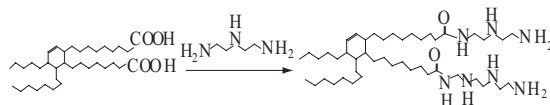


图 1 DAPA 的合成反应机理

由加料区至机头区分别设置为: 100, 145, 165, 155, 145℃; 共挤出后制得 PLA/AS/DAPA 复合材料试样, 试样经水冷却, 而后经切粒机造粒, 最后将制得的复合材料颗粒置于 65℃ 烘箱内烘干至恒重。

1.4 性能测试与表征

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 试样尺寸为 10 mm × 3.94 mm × 80 mm, 弯曲测试速度为 5 mm/min, 弯曲跨距 50 mm。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 采用 ASTM D638 Type V 哑铃型模具注射成型, 哑铃形拉伸试样尺寸为 3.18 mm × 3.18 mm × 7.62 mm, 拉伸测试速度为 10 mm/min, 测试温度均为 25℃。

FTIR 测试: 采用 ATR-FTIR 分析仪用衰减全反射模式测试试样。

SEM 测试: 将复合材料的弯曲断面经真空喷金后, 放大 500 倍观察复合材料微观结构并拍照。

接触角分析: 将复合材料经微型注塑机注塑成圆形试样 (25 mm × 1.8 mm), 表面经细砂纸打磨后, 经接触角测量仪测定样品表面小液滴的接触角;

MFR 测试: 采用 MFR 测定仪测定试样, 材料熔融时间 5 min, 温度 190℃, 砝码质量 2.16 kg。

DMA 测试: 采用 DMA 仪对试样进行测试, 弯曲模式, 升温速率 3℃/min, 温度测试范围 0~90℃。

TG 分析: 采用同步 TG 分析仪测定复合材料的热稳定性能, 升温速度 10℃/min, 温度测试范围 40~600℃, 试样质量为 5~10 mg。

2 结果与讨论

2.1 DAPA 的 FTIR 表征

图 2 为 DA 和 DAPA 的 FTIR 谱图。由图 2 DA 的 FTIR 谱图可知, 3450~2400 cm⁻¹ 之间出现了宽而强的羧基特征峰, 这是由于 DA 分子中所含的羧基之间形成了氢键, 氢键缔合作用使得此处的特征吸收峰加强加宽; 1701.7 cm⁻¹ 处较强吸收峰为 DA 中羧基的羰基特征峰, 另外 934 cm⁻¹ 处较强的宽峰对应两分子缔合体羧基上 O—H 的非平面摇摆振动吸收峰和不饱和双键上连接的 C—H 键的弯曲振动叠加峰; 1284.1 cm⁻¹ 处的峰为羧基上 O—H 键的伸缩振动吸收峰; 2915.5 cm⁻¹ 和 2854.6 cm⁻¹

处的强吸收峰为 DA 分子中脂肪链上 —CH_3 , $\text{—CH}_2\text{—}$ 中 C—H 键的不对称和对称伸缩振动吸收峰。DA 的几处 FTIR 特征吸收峰表明其分子为典型羧酸结构。

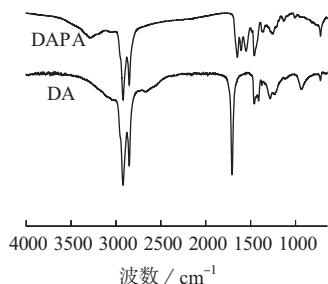


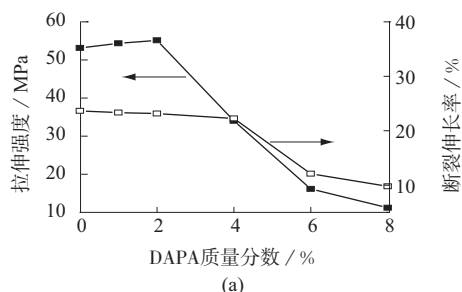
图2 DA 和 DAPA 的 FTIR 谱图

由 DAPA 的 FTIR 谱图可知, 3288.0 cm^{-1} 处出现了 N—H 键伸缩振动吸收峰; 1648.3 cm^{-1} 处出现了酰胺基上羰基的伸缩振动吸收峰, 而 DA 中羧基的羰基特征吸收峰完全消失, 表明 DA 的全部羧基转变成酰胺基, 也表明了酰胺化反应的完全性; 另外, 1551.9 cm^{-1} 处出现了酰胺基上仲胺键的弯曲振动吸收峰; 1254.6 cm^{-1} 处出现了酰胺基上 C—N 键的伸缩振动吸收峰, 而羧基上 O—H 键的伸缩振动吸收峰则消失; 720 cm^{-1} 处则出现了仲酰胺 N—H 键的面外弯曲振动吸收峰。FTIR 分析表明 DAPA 已成功制备, 且具有较高的纯度, 羧基均已全部转变成酰胺基。

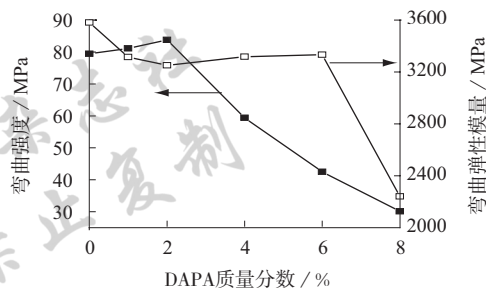
2.2 PLA/AS/DAPA 复合材料的力学性能

图3示出不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的拉伸性能和弯曲性能。由图3可知, 随着 DAPA 添加量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈先增加后减小的变化趋势。当 DAPA 质量分数为 2% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到最大值 55.15 MPa 和 83.81 MPa , 而后拉伸强度和弯曲强度大幅下降, 当 DAPA 质量分数为 8% 时, 拉伸强度和弯曲强度达到最低。这可能是由于 DAPA 本身对淀粉具有一定的增塑作用, 并提高了 AS 和 PLA 复合材料的相容性, 从而引起力学强度的提高, 而随着 DAPA 的持续加入, 过多的聚酰胺会游离到基体 PLA 之中并降低了基体 PLA 各分子链之间的作用力, 从而引起拉伸强度和弯曲强度的大幅度降低。加入 DAPA 后的复合材料相比于未添加的复合材料, 其均保持着较低的断裂伸长率, 且复合材料的断裂伸长率随 DAPA 添加量的增加呈逐渐减小的变化趋势; 另一方面, 此复合材料的弯曲弹性模量均保持在 $2250\sim 3600\text{ MPa}$ 之

间, 且复合材料的弯曲弹性模量随 DAPA 添加量的增加也基本保持下降的趋势。这可能是由于过多 DAPA 的加入, 虽然胺类基团的加入有助于高淀粉与 PLA 的相容性, 但亦会造成复合材料中的柔性脂肪链组分增多, 并降低 PLA 基体分子链之间的作用力, 从而引起复合材料断裂伸长率和弯曲弹性模量的下降。



(a)



(b)

a—拉伸性能; b—弯曲性能

图3 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料力学性能

2.3 PLA/AS/DAPA 复合材料的 MFR

图4示出不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 MFR。

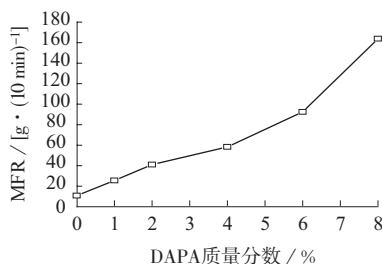


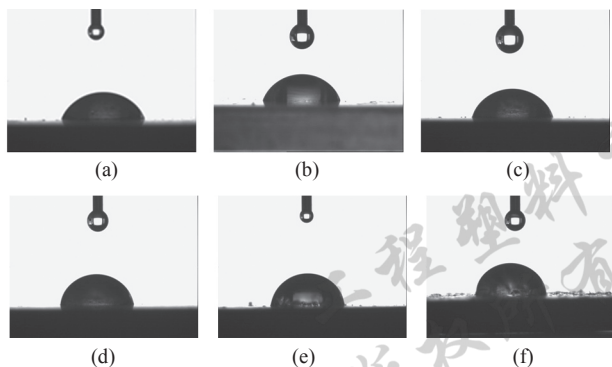
图4 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 MFR

由图4可知, 随着 DAPA 添加量的增加, 复合材料的 MFR 迅速升高, 表明该复合材料的加工流动性愈来愈佳。当 DAPA 的质量分数仅为 2% 时, MFR 较原未改性复合材料相比提高了近 4 倍。当 DAPA 加入到 PLA/AS 复合材料中时, 复合材料的 MFR 相比于 PLA/AS 复合材料大大提高, 这是由于 DAPA 中的脂肪链组分大大降低了复合材料 PLA/AS 的基体黏度, 在其加工测试设备中亦能起

到一定的润滑作用,并最终导致复合材料的熔体流动性逐渐提高。

2.4 PLA/AS/DAPA 复合材料的疏水性能

图 5 和图 6 示出不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的接触角分析结果。由分析结果可知,复合材料均保持了较高的接触角,且随着 DAPA 添加量的增加,接触角逐渐变大,表明复合材料的疏水性愈来愈强。即使当 DAPA 的质量分数仅为 2% 时,接触角仍保持了 73.04° 的较高水平。加入 DAPA 后复合材料的疏水性较未改性复合材料相比大大提高。这是因为加入 DAPA 后,疏水性的脂肪链会均匀地分散至复合材料的淀粉颗粒表面和基体之中,脂肪族衍生物大多具有较强的疏水性,不利于水分子的渗入,故而复合材料的疏水性显著增强。



DAPA 质量分数: a—0; b—1%; c—2%; d—4%; e—6%; f—8%

图 5 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的接触角示意图

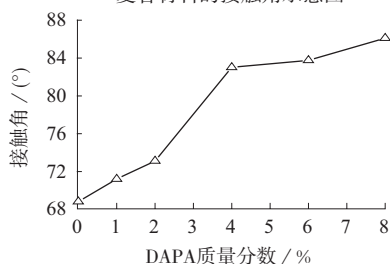
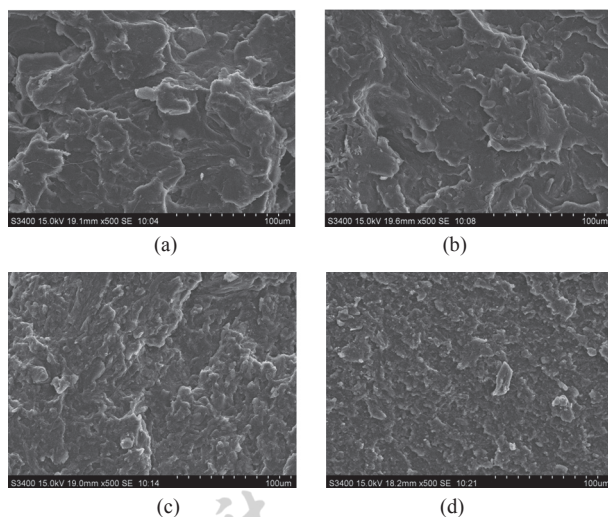


图 6 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的接触角

2.5 PLA/AS/DAPA 复合材料的 SEM 分析

图 7 示出不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的弯曲断面放大 500 倍的 SEM 照片。从图 7 可以看出,未有明显的淀粉颗粒分散于断裂面表面,均呈明显的片层结构,且图 7b 呈明显的大片层结构,图 7a 图次之,图 7d 图片层结构最小;大片层结构的断裂需吸收更强的能量,故而具有最优异的力学性能,这与前面的力学性能测试分析相符合;另一方面,随 DAPA 添加量的增加,复合材料

的断裂面变得相对规整平滑,断裂面中的层状结构或裂纹变小,这表明 DAPA 的加入在一定程度上可改善 AS 与 PLA 的相容性。



DAPA 质量分数: a—0; b—2%; c—4%; d—8%

图 7 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 SEM 照片

2.6 PLA/AS/DAPA 复合材料的 DMA 分析

图 8 为不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 DMA 曲线。

由图 8 可见,不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料 E' 的变化趋势基本相同。当测试温度低于玻璃化转变温度 (T_g) 时, E' 均保持在较高的恒定范围内,在低于 20°C ,复合材料的 E' 最高可达到 4000 MPa 以上,并基本保持不变,此时复合材料中的各分子链段运动基本被冻结。当温度升高至接近 T_g 后,复合材料的 E' 迅速下降,此时复合材料中的各分子链段活动能力显著提高,并在高于 60°C 后基本趋于平衡。随 DAPA 添加量的增加,复合材料在低温区的 E' 未有明显下降,但在高于 20°C 时, E' 的下降趋势愈来愈提前,表明分子链段的松弛更加容易,这可能是由于添加的 DAPA 为柔性组分,随着温度的升高,复合材料中的 DAPA 分子运动较易松弛,故而复合材料中的 DAPA 组分愈多,其分子运动松弛初始温度愈低。

由图 8 可见,随 DAPA 含量的增加,复合材料的 T_g 逐渐降低,且其基本保持在 55°C 左右,其损耗峰峰形宽度有所加大。在复合材料中, DAPA 的脂肪链基团对 PLA 基体分子链一定的增塑作用;复合材料中从淀粉颗粒中游离出的单宁分子亦可能对 PLA 基体产生一定的作用;多种因素导致复合材料的损耗因子曲线呈现较为复杂产生一定的增韧效果

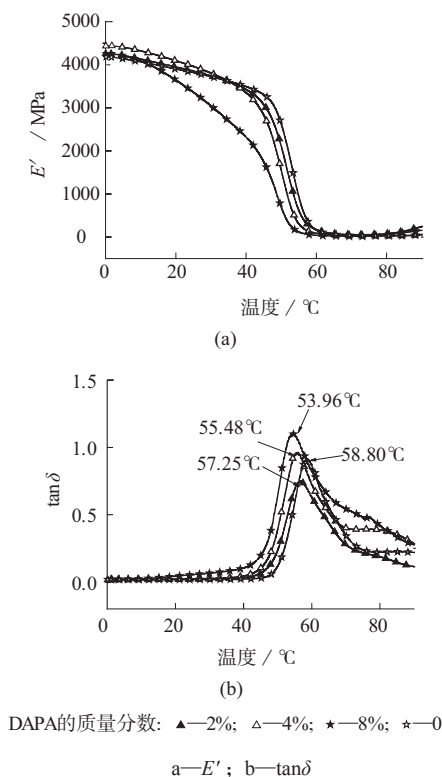


图8 不同DAPA添加量的PLA/AS/DAPA复合材料的DMA曲线

但同时亦会降低分子链之间的作用力;同时DAPA中的聚酰胺基团对淀粉还具有的变化趋势,复合材料中在AS颗粒表面可能存在的分子间作用,DAPA改性体系中AS颗粒表面分子基团与PLA分子链相互作用的示意图如图9所示。

2.7 PLA/AS/DAPA复合材料的热稳定性分析

不同DAPA添加量的PLA/AS/DAPA复合材料的TG及DTG分析曲线如图10所示。表1列出复合材料热分解对应的详细数据。所有TG曲线均只存在一个明显的台阶,伴随着所有DTG曲线只存在一个明显的波谷,可认为此复合材料的热分解过程为显著的一段降解。

由图10a分析曲线可知,不同DAPA添加量的PLA/AS/DAPA复合材料在250~390°C存在一个明显而迅速的失重过程,温度达到360°C左右时,复合材料的分解速度达到最高,此时在TG分解曲线上对应于曲线的拐点,在DTG曲线上对应于曲线的波谷,且随DAPA添加量的增加,最高分解速度呈先升高后下降的趋势;从表1中数据可知,随DA-

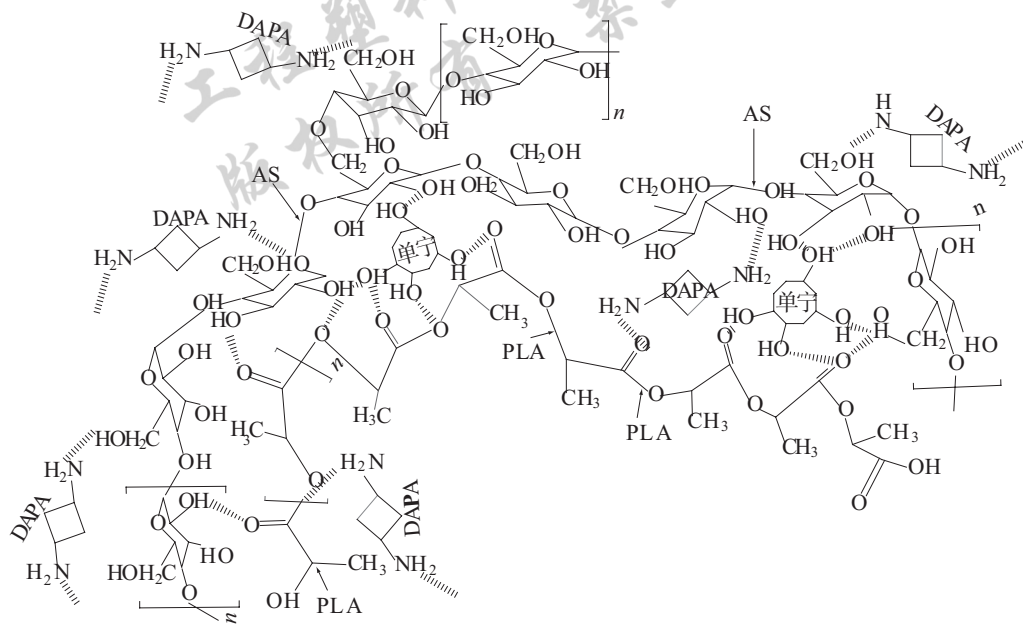
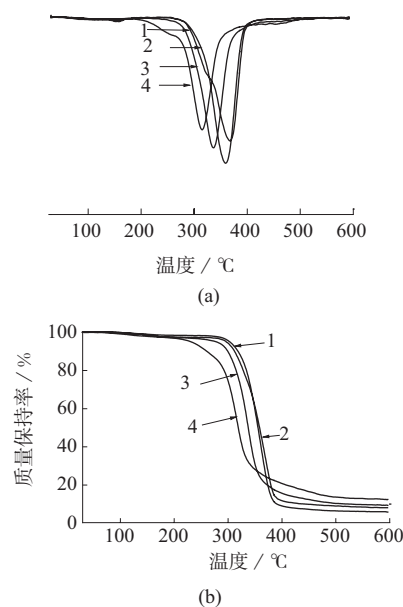


图9 DAPA改性体系中AS颗粒表面分子基团与PLA分子链相互作用示意图

PA添加量的增加,复合材料的初始分解温度逐渐降低,表明DAPA的加入会降低复合材料的热初始稳定性;所制备PLA/AS/DAPA复合材料的初始分解温度基本保持在300°C左右,表明DAPA加入到PLA/AS复合材料中仍具有良好的热初始稳定性。但随着DAPA的持续加入,其最快热分解速度所对

应的温度从367.3°C下降至314.9°C,下降幅度高于50°C,表明过多DAPA的加入不利于保持材料的热稳定性。在高于300°C时,随测试温度的持续升高,复合材料各种组分发生强烈的分解反应,生成大量低分子挥发性产物而造成显著失重,此段温度范围内失重率最高可达90%以上。



DAPA质量分数:1—0%; 2—2%; 3—4%; 4—8%
a—DTG 曲线; b—TG 曲线

图 10 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 TG 及 DTG 分析曲线

表 1 不同 DAPA 添加量的 PLA/AS/DAPA 复合材料的 TG 分析数据

DAPA 的质量 分数 / %	初始分解 温度 / °C	拐点温 度 / °C	分解峰值速率 / (%·min ⁻¹)	质量保持 率 / %
0	326.5	367.3	-21.93	8.16
2	328.0	359.1	-25.89	5.83
4	309.8	336.5	-23.16	9.35
8	287.9	314.9	-19.96	12.44

3 结论

(1) 当 DAPA 的质量分数为 2% 时, PLA/AS/DAPA 复合材料具有最优的拉伸和弯曲强度。

(2) DAPA 的加入有助于提高复合材料的相容性、疏水性和熔体流动性。

(3) DAPA 的加入可在一定程度上降低复合材料的玻璃化转变温度、储能模量和初始热稳定性。

(4) 制备的 PLA/AS/DAPA 生物可降解高分子复合材料大大提高了油脂和 AS 的产品附加值。

参考文献

[1] Mano J F, Koniarova D, Reis R L. Thermal properties of thermoplastic starch / synthetic polymer blends with potential biomedical applicability[J]. Journal of Materials Science:Materials in Medicine, 2003, 14(2):127-135.
[2] Wang Ning, Yu Jiugao, Chang P R, et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch / poly(lactic acid) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1):109-118.
[3] Ke Tianyi, Sun Xiuzhi. Effects of moisture content and heat

treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(12):3 069-3 082.

[4] Hamad K, Kaseem M, Deri F. Rheological and mechanical properties of poly(lactic acid) / polystyrene polymer blend[J]. Polymer Bulletin, 2010, 65(5):509-519.
[5] Park J W, Im S S, Kim S H, et al. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(12):2 539-2 550.
[6] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical properties of poly(lactic acid) / starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5 (4):1 446-1 451.
[7] Martin O, Averous L. Poly(lactic acid):Plasticization and properties of biodegradable multi-phase systems[J]. Polymer, 2001, 42(14):6 209-6 219.
[8] Ke Tianyi, Sun Xiuzhi. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(4):1 697-1 704.
[9] Huneault M A, Li Hongbo. Morphology and properties of compatibilized polylactide / thermoplastic starch blends[J]. Polymer, 2007, 48(1):270-280.
[10] Ohkita T, Lee S H. Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LDI) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and corn starch[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(8):905-924.
[11] Wang Hua, Sun Xiuzhi, Seib P. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(6):1 257-1 262.
[12] Wu Chin-San. Improving polylactide / starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid characterization and biodegradability assessment[J]. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(4):352-361.
[13] Yew G H, Mohd Y A M, Mohd Ishak Z A, Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid) / rice starch composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90(3):488-500.
[14] Ma Xiaofei, Yu Jiugao. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch[J]. Starch, 2004, 56:545-551.
[15] Xiong Zhu, Yang Yong, Feng Jianxiang, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) / starch composites toughened with epoxidized soybean oil[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1):810-816.
[16] Xiong Zhu, Li Chao, Ma Songqi, et al. The properties of poly(lactic acid) / starch blends with a functionalized plant oil:tung oil anhydride[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1):77-84.