

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.008

聚乳酸/热塑性淀粉共混材料的性能研究

范龙¹, 胡珊¹, 张俊²

(1. 中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074; 2. 深圳市富恒塑胶新材料有限公司, 广东深圳 518105)

摘要: 通过熔融共混方法制备聚乳酸(PLA)/热塑性淀粉(TPS)共混材料。研究了TPS用量对PLA/TPS共混材料力学性能、降解性能、热性能和微观形貌等的影响。结果表明,加入TPS在一定程度上能改善PLA韧性不足的问题,PLA/TPS共混材料的降解性能优于纯PLA。当TPS质量分数为10%时,TPS与PLA的相容性较好,PLA/TPS共混材料的综合性能最好,其中,断裂伸长率为37.4%,比纯PLA提高695.7%;冲击强度为5.5 kJ/m²,比纯PLA提高34.1%;熔体流动速率为18.0 g/(10 min),比纯PLA提高4.7%;在60 d的降解率为9.28%,远大于纯PLA的1.30%;失重5%时的温度为172℃,比纯PLA降低161℃;450℃时的质量保持率为11.28%,比纯PLA提高11.06%。

关键词: 聚乳酸; 热塑性淀粉; 共混材料

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0035-05

Study on Properties of Polylactic Acid/Thermoplastic Starch Blends

Fan Long¹, Hu Shan¹, Zhang Jun²

(1. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Shenzhen Fuheng New Plastic Materials Co. Ltd., Shenzhen 518105, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA)/thermoplastic starch (TPS) blends were prepared by melt mixing. The mechanical properties, thermal properties, degradation properties and microstructures of PLA/TPS blends were investigated. The results show that the addition of TPS improve the toughness of PLA to some extent. The degradation properties of PLA/TPS blends are better than the pure PLA. When the mass fraction of TPS is 10%, the compatibility between TPS and PLA is good, the properties of PLA/TPS blends are the best. The elongation at break, the impact strength and the melt flow rate are 37.4%, 5.5 kJ/m² and 18.0 g/(10 min), increase by 695.7%, 34.1% and 4.7% comparing with pure PLA, respectively. The degradation rate at 60 days are 9.28%, which are much greater than 1.3% of pure PLA. The temperature of 5% weight loss is 172℃ and decreases by 161℃ comparing with pure PLA. The mass residue is 11.28% at 450℃ and increase by 11.06% comparing with pure PLA.

Keywords: polylactic acid; thermoplastic starch; blend

塑料制品已广泛应用于人们的生产生活中,但很多塑料制品的不可降解、回收处理困难等问题对环境造成了严重危害,影响生态平衡^[1-2]。目前,开发可降解塑料已成为全球瞩目的研究热点^[3]。聚乳酸(PLA)是生物可降解塑料,合成PLA的原料通过生物发酵而来,来源广,且PLA强度高,易于加工,耐水性好,但价格昂贵、韧性差的特点也使得PLA难以在现实生活及工业生产中推广应用^[4]。天然淀粉是一种可再生高分子材料,经增塑剂改性得到的热塑性淀粉(TPS)可完全生物降解,价格便宜,降解速度快,加工性能优异^[5-6]。采用改性淀粉与PLA共混制备共混材料取得了一些成果, Ouyang Chunping等^[7]在一定温度下对改性淀粉和低分子量PLA进行机械搅拌,使得PLA的羧基和改性淀

粉的羟基反应,然后与高分子量PLA共混挤出,改善了改性淀粉与PLA的相容性,提高了复合材料的力学性能。潘丽军等^[8]采用接枝共聚-共混法制备了PLA/丙烯酸接枝淀粉复合材料。结果表明,相对于PLA/未改性淀粉复合材料,PLA/丙烯酸接枝淀粉复合材料的拉伸强度提高,结晶度减小,吸水性增加。经丙烯酸接枝改性后的淀粉与PLA之间的相容性有较大提高,然而经丙烯酸接枝改性后,影响了淀粉结构,使得复合材料的降解速率变缓。吴景梅等^[9]采用接枝共聚-共混法,制备了PLA/乳酸接枝淀粉复合材料。通过乳酸接枝玉米淀粉改善了淀粉和PLA的相容性和力学性能。笔者用甲酰

联系人: 胡珊,副教授,主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2014-04-01

胺塑化淀粉得到 TPS,并利用淀粉与乳酸发生原位聚合反应制得淀粉接枝 PLA(PLA-g-ST) 共聚物,通过 PLA-g-ST 共聚物的桥接作用改善 TPS 和 PLA 的相容性,采用熔融共混方法制备了 PLA/TPS 共混材料,考察 PLA/TPS 共混材料的性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:工业级,深圳易生新材料有限公司;
玉米淀粉:食品级,武汉劲宝食品有限公司;
甲酰胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;
PLA-g-ST 共聚物:自制。

1.2 主要仪器与设备

密炼机:SU-70C 型,苏州苏研科技有限公司;
塑料破碎机:SWP-100 型,青岛震雄机械有限公司;
转矩流变仪:RM-200A 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;
双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;
全自动注塑机:TY-200 型,杭州大禹机械公司;
高速混合机:SHR-10A 型,张家港市轻工机械厂;
恒温恒湿箱:SHBY-40B 型,苏州三思仪器有限公司;
微机控制电子万能试验机:WDW-20 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;
冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机厂;
热变形、维卡软化温度测定仪:XRW-300AW 型,广州祥利仪器有限公司;
熔体流动速率(MFR)测量仪:XNR-400 型,承德市金建检测仪器有限公司;
综合热分析仪:STA-449C 型,德国 NETZSCH 公司;
扫描电子显微镜(SEM):JSM-6390LV 型,日本 JEOL 公司。

1.3 TPS 的制备

将玉米淀粉在 100℃ 条件下干燥 3 h,将玉米淀粉与甲酰胺按 70:30(质量比)的比例在高速混合机中高速混合 20 min,装入样品袋中密封静置 24 h,待增塑剂甲酰胺将玉米淀粉充分溶胀,用密炼机在 130℃,30 r/min 条件下密炼 10 min,制备 TPS。将制备的 TPS 在塑料破碎机中破碎,在烘箱中于 40℃ 干燥,备用。

1.4 试样制备

室温下将不同配方的 PLA,TPS,PLA-g-ST 共聚物在高速混合机中共混 20 min,混合均匀,将混合料在双螺杆挤出机上挤出造粒,在注塑机上注塑成标准试样。挤出机各段的温度分别为 155,150,145,140,135℃,注塑机各段的温度分别为 155,150,145℃,注塑压力为 75 MPa。

1.5 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,测试温度、间隔时间、切料次数分别设为 155℃,30 s,5,载荷质量为 2.16 kg;

维卡软化温度(VST)按 GB/T 1633-2000 测试,载荷质量为 1 kg,升温速率为 50℃/h;

SEM 分析:将测试试样的冲击断面喷金处理后,用 SEM 对断面形貌进行分析;

热重(TG)分析:在 40~500℃ 范围内测试,气氛为氮气,升温速率为 10℃/min;

降解性能测试:采取土埋堆肥法,每隔 10 d,将测试试样取出并清洗干净,干燥称重,实验持续进行 60 d。

2 结果与讨论

2.1 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料力学性能的影响

表 1 为 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料力学性能的影响。

表 1 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料力学性能的影响

TPS 质量 分数/%	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	弯曲强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²)
0	61.0	4.7	84.6	4.1
10	45.5	37.4	69.2	5.5
20	38.2	34.1	54.9	5.0
30	32.5	28.7	46.1	4.9
40	25.8	17.7	31.4	4.6
50	23.5	11.9	24.4	4.4

由表 1 可以看出,随着 TPS 用量的增加,PLA/TPS 共混材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低。这是由于随着 TPS 用量的增加,TPS 和 PLA 的两相分离趋势更加明显,在共混材料内部形成应力点,使得共混材料的强度降低。另一方面,冲击强度和断裂伸长率随着 TPS 用量的增加呈现先增加后降低的趋势,当 TPS 质量分数为 10% 时,PLA/TPS 共混材料的冲击强度和断裂伸长率达到最大值,分

别比纯 PLA 提高 34.1%,695.7%,随着 TPS 用量的继续增加,共混材料的冲击强度和断裂伸长率逐渐降低,当 TPS 质量分数为 50% 时,共混材料的冲击强度和断裂伸长率分别为 4.4 kJ/m^2 ,11.9%,比纯 PLA 分别提高 7.3%,153.2%,说明 TPS 的加入能够改善 PLA 韧性不足的问题。当 TPS 质量分数为 10% 时,共混材料的拉伸强度为 45.5 MPa,弯曲强度为 69.2 MPa,冲击强度为 5.5 kJ/m^2 ,断裂伸长率为 37.4%,综合力学性能最好。

2.2 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料 MFR 的影响

图 1 为 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料 MFR 的影响。

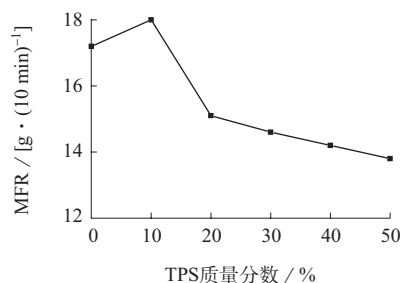


图 1 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料 MFR 的影响

由图 1 可以看出,当 TPS 质量分数为 10% 时,PLA/TPS 共混材料的 MFR 达到最大值 [18.0 g/(10 min)],比纯 PLA 提高 4.7%,继续增加 TPS 的用量,共混材料的 MFR 逐渐降低。这可能是由于 TPS 的大量加入使共混体系的黏度上升,影响了体系的熔体流动性。

2.3 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料 VST 的影响

表 2 为 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料的影响。

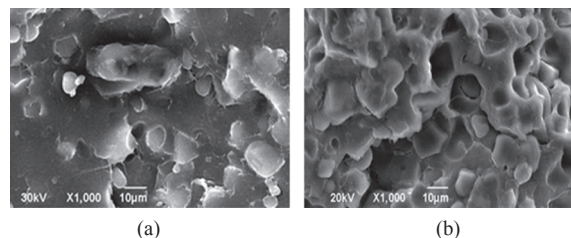
表 2 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料 VST 的影响

项目	TPS 质量分数 / %					
	0	10	20	30	40	50
VST / °C	50.1	49.7	49.1	48.3	47.6	47.0

由表 2 可以看出,随着 TPS 用量的增加,PLA/TPS 共混材料的 VST 逐渐降低。当 TPS 质量分数为 10% 时,共混材料的 VST 为 49.7°C ,较纯 PLA 下降 0.8%;当 TPS 质量分数为 50% 时,共混材料的 VST 为 47.0°C ,较纯 PLA 下降了 6.2%。说明随着 TPS 用量的增加,TPS 和 PLA 两相分离现象越明显,导致共混材料的结晶度下降,最终导致共混材料的 VST 降低。

2.4 SEM 分析

图 2 为 TPS 质量分数分别为 10% 和 50% 的 PLA/TPS 共混材料冲击断面的 SEM 照片。



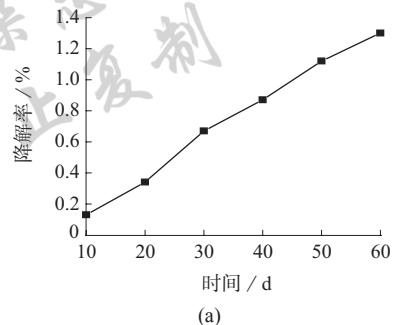
TPS 质量分数: a—10%; b—50%

图 2 PLA/TPS 共混材料冲击断面的 SEM 照片

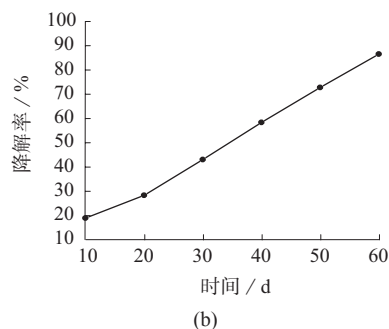
由图 2 可以看出,当 TPS 质量分数为 10% 时,PLA 与 TPS 的相容性较好,共混材料的冲击断面没有明显的内陷孔洞,只观察到极少量外露 TPS 颗粒;当 TPS 质量分数为 50% 时,共混材料的冲击断面内陷孔洞与外露的 TPS 增多,两相的相容性较差。

2.5 TPS 用量对 PLA/TPS 共混材料降解性能的影响

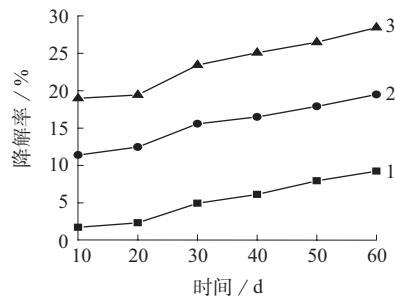
图 3 为纯 PLA、纯 TPS 和 PLA/TPS 共混材料的降解率与时间的曲线。



(a)



(b)



TPS 质量分数: 1—10%; 2—30%; 3—40%;

(c)

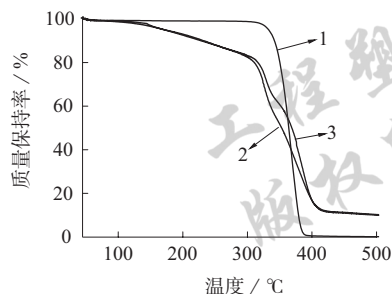
a—纯 PLA; b—纯 TPS; c—PLA/TPS 共混材料

图 3 纯 PLA、纯 TPS 和 PLA/TPS 共混材料的降解率与时间的曲线

由图 3a 可以看出,纯 PLA 在 60 d 的降解率仅为 1.30%;由图 3b 可以看出,纯 TPS 在 10 d 的降解率达到 19.3%,表明在自然堆肥环境下,TPS 的降解率远高于 PLA。由图 3c 可以看出,在自然堆肥环境下,PLA/TPS 共混材料的降解率比纯 PLA 有大幅提高。随着 TPS 用量的增加,共混材料的降解率增大,TPS 质量分数分别为 10%,30%,50% 时,共混材料在 60 d 的降解率分别为 9.28%,19.52%,28.49%,远大于 PLA 的 1.30%。表明 PLA/TPS 共混材料的降解性能优于纯 PLA。这是由于材料的降解首先发生在表面,PLA 较高的结晶度不利于微生物的侵蚀,在自然堆肥环境下,共混材料中的 TPS 快速降解,使共混材料中留下一些空隙和空洞^[10],导致共混材料中的 PLA 与微生物和空气的接触面积变大,使得降解速率变快。

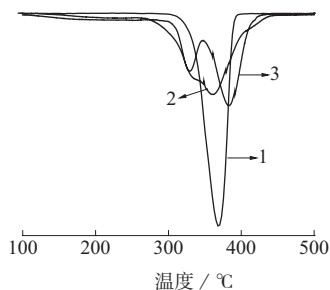
2.6 热性能分析

图 4、图 5 分别为纯 PLA 和 PLA/TPS 共混材料的 TG 和微商热重 (DTG) 分析曲线。表 3 为纯 PLA 和 PLA/TPS 共混材料的 TG 和 DTG 数据。



TPS 质量分数: 1—0%; 2—10%; 3—50%

图 4 纯 PLA, PLA/TPS 共混材料的 TG 曲线



TPS 质量分数: 1—0%; 2—10%; 3—50%

图 5 纯 PLA, PLA/TPS 共混材料的 DTG 曲线

表 3 纯 PLA 和 PLA/TPS 共混材料的 TG 和 DTG 数据

TPS 质量分数 / %	$T_{5\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	$T_{\max}$ / °C	450°C 时的质量保持率 / %
0	333	363	368	0.22
10	172	353	339	11.28
50	172	369	329	10.92

注: $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 分别表示失重 5%, 50% 时的温度, $T_{\max}$ 为热失重损失速率最大时的温度。

由图 4、表 3 可以看出,加入 TPS 使 PLA/TPS 共混材料的 $T_{5\%}$ 明显降低。TPS 质量分数分别为 10%, 50% 时,共混材料的 $T_{5\%}$ 均为 172°C,比纯 PLA 下降 161°C。纯 PLA 和共混材料的失重在 450°C 左右完成,TPS 质量分数分别为 10%, 50% 的共混材料在 450°C 的质量保持率分别为 11.28%, 10.92%,比纯 PLA 分别提高 11.06%, 10.7%。表明加入 TPS 使共混材料的分解温度范围变宽,残炭量增大。

由图 5 可以看出,纯 PLA 只存在单一较强的失重峰,处于 340~390°C 之间。说明 PLA 的分解只有一个阶段,且分解速率快,热稳定性差。共混材料均存在 2 个失重峰,第 1 个峰处于 320~340°C 间,为淀粉的失重峰,第 2 个峰处于 340~430°C 间,为 PLA 与淀粉共同的失重峰,且两个失重峰的峰强度都弱于纯 PLA。说明 PLA/TPS 共混材料的分解主要有两个阶段,其分解速率较纯 PLA 慢。TPS 质量分数为 10% 的 PLA/TPS 共混材料的 2 个失重峰有成为 1 个失重峰的倾向,说明 TPS 质量分数为 10% 的 PLA/TPS 共混材料中 TPS 和 PLA 两相的相容性优于 TPS 质量分数为 50% 的共混材料。

3 结论

(1) 当 TPS 质量分数为 10% 时, PLA/TPS 共混材料的拉伸强度为 45.5 MPa,弯曲强度为 69.2 MPa,断裂伸长率为 37.4%,比纯 PLA 提高 695.7%,冲击强度为 5.5 kJ/m²,比纯 PLA 提高 34.1%。加入 TPS 能够在一定程度上改善 PLA 的韧性。

(2) 当 TPS 质量分数为 10% 时,共混材料的 MFR 为 18.0 g/(10 min),比纯 PLA 提高 4.7%; VST 为 49.7°C,较纯 PLA 下降 0.8%。

(3) SEM 分析表明,TPS 质量分数为 10% 时,TPS 与 PLA 的相容性较好。

(4) PLA/TPS 共混材料的降解性能优于纯 PLA。TPS 质量分数为 10% 时,共混材料在 60 d 的降解率为 9.28%,远大于 PLA 的 1.30%。

(5) TPS 质量分数为 10% 时, PLA/TPS 共混材料的 $T_{5\%}$ 为 172°C,比纯 PLA 降低 161°C; 450°C 时的质量保持率为 11.28%,比纯 PLA 提高 11.06%。PLA/TPS 共混材料存在两个失重峰,且分解速率较纯 PLA 慢。

参考文献

[1] 韩立钊,王同林,姚燕. “白色污染”的污染现状及防治对策研究

- [J]. 中国人口·资源与环境,2010(S1):402-404.
- Han Lizhao, Wang Tonglin, Yao Yan. "White pollution" and pollution treatment[J]. China Population Resources and Environment,2010(S1):402-404.
- [2] 曹珍. "白色污染"及其控制对策[J]. 河南化工,2010(2):31-34.
- Cao Zhen. "White pollution" and its control measures[J]. Henan Chemical Industry,2010(2):31-34.
- [3] 杨静泽,胡珊,高虎亮. 聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2013,41(5):26-28.
- Yang Jingze, Hu Shan, Gao Huliang. Properties of polylactic acid/polycaprolactone blends[J]. Engineering Plastics Application,2013,41(5):26-28.
- [4] 谢台,喻芬,陈海. 聚乳酸的研究进展及其应用[J]. 塑料助剂,2011(4):19-23.
- Xie Tai, Yu Fen, Chen Hai. Progress in research on polylactic acid and its application[J]. Plastic Additives,2011(4):19-23.
- [5] Sweedman M C, Tizzotti M J, Schafer C, et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches:A review[J]. Carbohydrate Polymers,2013,92(1):905-920.
- [6] Liu C I, Roan M L, Yang S Y, et al. The effects of the modified starches on the melting flow and biodegradation of the starch / glycerol blend[J]. Macromolecular Symposia,2008,272(1):143-149.
- [7] Ouyang Chunping, Wang Yu, Zhao Naipeng, et al. Preparation of poly(lactic acid) and modified starch composites[J]. Polymer Bulletin,2012,68(7):2009-2019.
- [8] 潘丽军,桂蕾,李延红,等. 改性淀粉/聚乳酸复合材料的制备与性能表征[J]. 塑料科技,2009(2):28-31.
- Pan Lijun, Gui Lei, Li Yanhong, et al. Preparation and characterization of the modified acrylic-starch/polylactic acid blends[J]. Plastics Science and Technology,2009(2):28-31.
- [9] 吴景梅,邵燕芳,秦英月. 改性淀粉/聚乳酸共混物的制备[J]. 化工新型材料,2011(6):125-129.
- Wu Jingmei, Tai Yanfang, Qin Yingyue. Preparation of modified starch/PLA blends[J]. New Chemical Materials,2011(6):125-129.
- [10] 王伟,傅晓伟,肖鹏程,等. 热塑性淀粉/聚丁二酸丁二醇酯合金的制备和结构性能表征[J]. 功能高分子学报,2012(3):234-241.
- Wang Wei, Fu Xiaowei, Xiao Pengcheng, et al. Preparation and characterization of thermoplastic starch/poly(butylene-succinate) blends[J]. Journal of Functional Polymers,2012(3):234-241.

欢迎订阅 2014 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2014 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2014 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>