

PVA/接枝改性淀粉热塑性生物降解材料的制备及应用^{*}

周向阳¹ 贾德民² 崔跃飞² 严志云¹

(1. 仲恺农业工程学院高分子材料研究所, 广州 510225; 2. 华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要 以过硫酸铵为引发剂,采用固相法合成了乙酸乙烯酯(VAC)/玉米淀粉接枝共聚物。将其与聚乙烯醇(PVA)、加工助剂在流变仪中共混,制备了PVA/接枝改性淀粉热塑性生物降解材料;分别研究了淀粉接枝共聚物对PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物的加工流动性、耐水性、力学性能和生物降解性能及形态结构的影响。结果表明,PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物界面相容性得到改善,其加工流动性、耐水性、力学性能和生物降解性能得到一定程度的提高,相对湿度50%时其拉伸强度达到6.85 MPa,断裂伸长率275%,生物降解80 d后质量损失率为50.3%。PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物制备的膜制品和一次性餐具性能优良,具有广阔的应用前景。

关键词 淀粉接枝共聚物 乙酸乙烯酯 聚乙烯醇 热塑性加工

随着世界经济的发展,环境和资源问题引起了人们对生物降解材料的广泛关注^[1]。淀粉基塑料因具有来源广泛,价格低廉,可生物降解的优点而成为研究的热点^[2-3]。但是由于淀粉的熔融温度高于分解温度,淀粉本身不是一种热塑性材料,需要对其进行改性处理才能应用于制备生物降解材料。以往的研究主要是采取加入增塑剂等物理方法对淀粉进行改性^[4-6]。为改善其性能、拓宽淀粉基塑料的应用领域,笔者采用接枝的方法对淀粉进行化学改性后再与聚乙烯醇(PVA)共混制备了PVA/淀粉/改性淀粉热塑性塑料,并研究了改性淀粉对共混物性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玉米淀粉:食用级,直链淀粉含量28%,河北省赵元银鑫淀粉有限公司;

乙酸乙烯酯(VAC):化学纯,天津市博迪化工有限公司;

过硫酸铵(NPS)、二甲基亚砷、硬脂酸单甘酯、硼砂:分析纯,天津化学试剂一厂;

丙酮:分析纯,汕头市光华化学厂;

PVA(1799):工业级,湖南湘维有限公司;

丙三醇:医药级,市售;

去离子水:自制。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机:SHR-5A型,张家港市亿利机械有限公司;

转矩流变仪:Hakke Rheocord 90型,德国Haake公司;

平板硫化仪:XLDB-D型,中国浙江湖州宏图

机械有限公司;

润湿角测定仪:JGW-360A型,河北承德市成惠试验机有限公司;

电子万能试验机:CMT5104型,深圳新三思试验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):LEO1530VP型,德国LEO公司。

1.3 试样的制备

(1) 淀粉接枝共聚物的合成

采用固相法,将玉米淀粉、VAC单体、引发剂过硫酸铵、界面剂二甲基亚砷和去离子水按一定的配比搅拌均匀后,装入自制的反应器中,在一定温度下恒温反应至预定时间后出料,水洗后放入烘箱烘干至恒重,70℃下用丙酮抽提48 h以除去单体和游离共聚物,55℃真空干燥至恒重,得纯接枝共聚物。

(2) 试样的制备

按照配方将淀粉、淀粉接枝共聚物、PVA、甘油及加工助剂充分混合均匀,密封放置2 h后加到流变仪中在120℃、螺杆转速为40 r/min下共混15 min,在平板硫化仪上于160℃、压力为130 MPa下热压10 min后再冷压5 min制成试样。

1.4 性能测试

最大扭矩、平衡转矩:采用转矩流变仪测试,测试条件为温度120℃,转速40 r/min,时间为15 min。

耐水性能:采用润湿角测定仪测量水对试样表面的润湿角及随时间变化情况。

拉伸性能:试样放在不同的相对湿度环境(0、

^{*} 广东省高等学校科技创新重点项目(cxzd1024)、仲恺农业工程学院自然科学基金项目(G3100043)

25%、50%、75%、100%) 中, 按照 GB/T 1040 - 2006 在电子拉力机上测试, 拉伸速度为 50 mm/min。

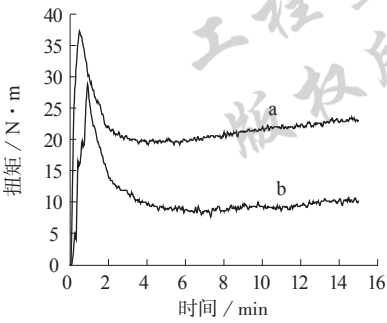
SEM 分析: 将试样粘结在铜板上, 经真空喷金后, 观察 PVA/淀粉、PVA/淀粉/接枝淀粉共混物片材断面微观形貌并拍照。

生物降解试验: 将纯 PVA、纯淀粉、PVA/淀粉质量比为 40/60 和 PVA/淀粉/接枝淀粉 (40/50/10) 片材一起埋入土中, 测试试样具有相同的初始形状, 即具有相同的表面积。定期取样, 洗净后烘干称重, 以质量损失率表征降解程度^[7]。

2 结果与讨论

2.1 共混物的加工流动性

采用淀粉接枝改性来破坏淀粉的结晶结构, 改善其热塑加工性能。图 1 为 120℃用甘油做增塑剂时 PVA/淀粉和 PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的扭矩-时间曲线。由图1 可见, 两种共混物均能塑化, PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的最大扭矩和平衡扭矩均较低, 具有较好的流动性能, 说明接枝改性破坏了淀粉分子原有的结晶结构, 降低了 PVA/淀粉的熔融温度。



a—PVA / 淀粉; b—PVA / 淀粉 / 接枝淀粉
图 1 两种共混物的流动性性能

2.2 共混物的耐水性能

水的润湿角越大, 说明材料表面的疏水性越强, 接触角变化率(单位时间接触角变化值) 越小, 材料的耐水性能越好。表 1 列出不同 PVA/淀粉共混物的耐水性能。从表 1 可知, 各种共混物表面的起始接触角相近, 但随着时间的变化而产生了不同的变化。随着时间的延长, 水滴逐渐被材料吸收, 材料发生了溶胀。淀粉和 PVA 含有许多亲水性的羟基, 水分子容易渗透到这些分子之间, 破坏材料内部的原始结构。这是 PVA/热塑性淀粉共混物耐水性较差的主要原因。比较 PVA/淀粉共混物和 PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物的接触角变化率, 含有接枝淀粉共混物的接触角变化率较小, 且随接枝共聚物含

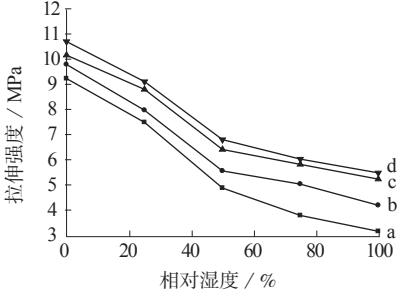
量的增加呈下降趋势, 说明 PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物的耐水性较好。当淀粉接枝 VAC 后引入了许多 VAC 基团, 消耗掉淀粉的羟基, 使共混物的耐水性提高; 同时接枝改性淀粉与 PVA 强的结合也使水分子难以插入, 起到了改善共混物耐水性的作用。

表 1 不同 PVA/淀粉共混物的耐水性能

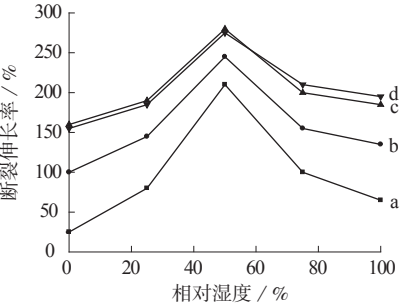
共混物	接触角/(°)				接触角变化率/(°)·min ⁻¹
	0	5 min	10 min	30 min	
PVA/淀粉(40/60)	81	67	49	28	1.76
PVA/淀粉/接枝淀粉(40/55/5)	82	72	59	42	1.33
PVA/淀粉/接枝淀粉(40/50/10)	80	71	62	49	1.03
PVA/淀粉/接枝淀粉(40/45/15)	84	78	68	55	0.97

2.3 共混物的力学性能

淀粉和 PVA 都是亲水性高分子, PVA/淀粉共混物在空气中的吸湿性很强, 其结构容易被水分子破坏, 使其使用性能受到影响。图 2 为不同相对湿度下不同 PVA/淀粉共混物的力学性能。对于所有不同配方材料的拉伸强度, 随着环境湿度的增大不断减小, 并且在相对湿度小于 50% 之前下降很快, 相对湿度大于 50% 后下降趋缓; 共混物的断裂伸长



(a)



(b)

a—PVA/淀粉 (40/60); b—PVA / 淀粉 / 接枝淀粉 (40/55/5);
c—PVA / 淀粉 / 接枝淀粉 (40/50/10);
d—PVA / 淀粉 / 接枝淀粉 (40/45/15)

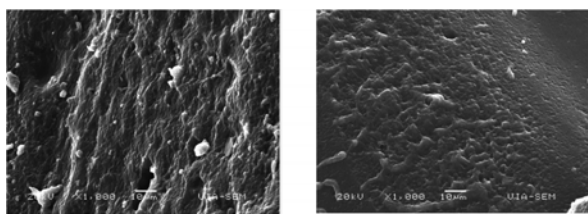
图 2 不同相对湿度下 PVA/淀粉和 PVA/淀粉/接枝改性淀粉的拉伸性能

率随着相对湿度的加大逐渐升高,在相对湿度为50%达到最大值,而后又随相对湿度增加而逐渐下降。比较不同相对湿度下不同PVA/淀粉共混物的力学性能可以看出,由于接枝淀粉改善了共混物的耐水性,共混物的力学性能受相对湿度的影响相对较小,其在相对湿度为50%时拉伸强度达到6.85 MPa,断裂伸长率为275%。

由图2也可以看出,在不同相对湿度下含有接枝淀粉共混物的拉伸强度和断裂伸长率都有提高,且随接枝共聚物含量的增加而增加。这是因为淀粉接枝VAC后规整度下降,结晶度降低,与PVA的相容性提高;同时,淀粉接枝链有可能和PVA形成了共晶,因此使共混物的力学性能提高。

2.4 共混物的微观形态

图3为PVA/淀粉和PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的SEM照片。从图3可以看出,塑化之后共混物断面粗糙,淀粉颗粒和PVA大部分已被破坏,无明显的分散相与连续相界面,说明在熔融挤出过程中,强烈的剪切作用使增塑剂充分渗透到两种材料分子之间,破坏颗粒结构和结晶结构,使两种材料的分子之间产生强烈的相互作用,两相之间的界面粘结力增强。从图3a还可以观察到,PVA/淀粉共混物淀粉的团粒结构和淀粉被移走之后的一些空洞,这也说明了淀粉并没有紧密地附着在PVA基体上,比较容易与PVA剥离。图3b中PVA与接枝淀粉两相尺寸明显变小,淀粉和PVA相互覆盖,难以辨认,二者呈现良好的界面相容性。



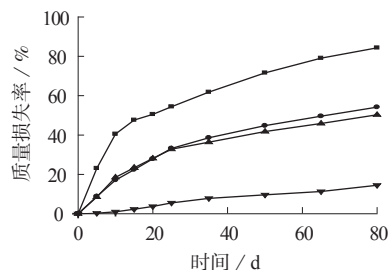
(a) (b)
a—PVA/淀粉; b—PVA/接枝改性淀粉

图3 PVA/淀粉和PVA/接枝淀粉共混物的SEM照片

2.5 共混物的生物降解性能

图4为淀粉、PVA、PVA/淀粉共混物、PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的质量损失率随降解时间的变化情况。从图4可以看出,淀粉的降解速率远高于PVA的降解速率,而淀粉的加入提高了PVA的生物降解速率;PVA/淀粉和PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的降解速率相近,呈现出先快后慢的趋势,这是由于PVA/淀粉共混物的降解是在无定形区开始的,首先

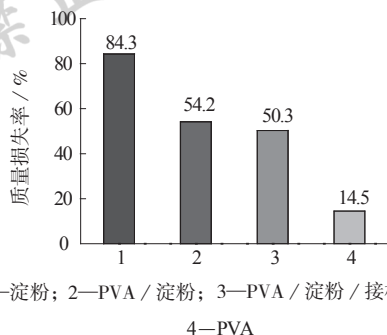
降解的是淀粉部分,然后是PVA的非晶部分,最后才是PVA的结晶部分。



—淀粉; —PVA/淀粉; —PVA/淀粉/接枝淀粉; —PVA

图4 共混物的质量损失率随降解时间的变化

图5是试样土埋80d后的质量损失率。从图5可以看出,PVA降解速率较慢,但是淀粉接枝前后均表现出较好的生物降解性,接枝对共混物的生物降解性影响较小,PVA/淀粉和PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的质量损失率分别达到了54.2%和50.3%。这是由于在VAC分子中乙酸根对VAC自由基的共轭稳定效应小,VAC活性链易被终止^[8],所得共聚物的接枝率不高,对其混物的降解性能影响不大。



1—淀粉; 2—PVA/淀粉; 3—PVA/淀粉/接枝淀粉;

4—PVA

图5 共混物降解80d后的质量损失率

2.6 共混物的应用

PVA/接枝改性淀粉共混物除了生产全生物降解的母料外,主要应用于农用膜、包装材料和一次性餐具等。

将PVA/淀粉/接枝改性淀粉(40/50/10)共混物吹膜制得地膜和包装膜,具有如下特点:物理性能与PE膜相当,具有一定的使用周期,使用后埋于土壤80d后降解率达50%以上,4个月与土壤同化;透湿性大,具有较好的防雾滴性,可以起到防潮作用;接枝淀粉与PVA具有较好的相容性,使膜的透光率提高,有利于光合作用;PVA中存在大量的羟基使其具有良好的亲水性而极易被吸附在土壤表面,使土壤形成团粒结构,增加了土壤的透气性和保水性,有利于作物的发育生长。

将PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物注塑成型

制得一次性餐具。由于其耐水性能提高,餐具在空气湿度比较大的时候也不容易回潮,使用周期延长,产品尺寸稳定性提高,一年内基本不变形。

3 结论

(1) 淀粉接枝改性后与 PVA 共混制备的 PVA/淀粉/接枝淀粉共混物具有较好的加工流动性、耐水性和力学性能, PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的接触角随时间的变化率变小,力学性能受环境相对湿度的影响变小,相对湿度 50% 时其拉伸强度达到 6.85 MPa,断裂伸长率 275%。

(2) 一定量的接枝淀粉强化了淀粉和 PVA 相的粘结,使淀粉和 PVA 两相相互牵连,无明显的相分离,呈现良好的界面相容性。

(3) 淀粉接枝改性对 PVA/淀粉共混物的生物降解性能影响较小,降解 80 d 后 PVA/淀粉/接枝淀粉共混物的质量损失率达到 50.3%。

(4) 由 PVA/淀粉/接枝改性淀粉共混物制得的膜制品和一次性餐具,具有良好的生物降解性能、尺寸稳定性,使用周期延长,应用前景非常广阔。

参考文献

[1] Jiang Wenbo, Qiao Xiuying, Sun Kang. Mechanical and thermal

properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65 (2) : 139 - 143 .

[2] Xiong Hanguo, Tang Shangwen, Tang Huali. The structure and properties of a starch-based biodegradable film[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2) : 263 - 268 .

[3] Rahmana W A, Sina L T, Rahmata A R. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(4) : 805 - 810 .

[4] Jayasekara R, Harding I, Bowater I. Preparation, surface modification and characterisation of solution cast starch PVA blended films [J]. Polymer Testing, 2004, 23(1) : 17 - 27 .

[5] Sreedhar B, Sairam M, Chattopadhyay D K. Thermal, mechanical, and surface characterization of starch poly(vinyl alcohol) blends and borax-crosslinked films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(4) : 1313 - 1322 .

[6] Yeon H Y, Young H N, Soon D Y. Mechanical properties with the functional group of additives for starch/PVA blend film[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14(1) : 71 - 78 .

[7] 张培娜, 黄发荣. 改性脂肪族聚酯的生物降解性研究[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(1) : 64 - 67 .

[8] Brockay C E, Moser K B. Grafting of poly(metryl metliacrylate) to granular corn starch[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1963, 1(3) : 1025 - 1039 .

PREPARATION AND APPLICATION OF PVA/GRAFTED STARCH BIODEGRADABLE THERMOPLASTIC

Zhou Xiangyang¹, Jia Demin², Cui Yuefei², Yan Zhiyun¹

(1. Research Institute of Polymer Meterails, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. College of Materials Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The graft copolymer of corn starch and vinyl acetate (VAC) (starch-g-VAC) was synthesized by using ammonium persulfate as initiator via solid phase graft copolymerization. Starch-g-VAC, PVA and processing additives were blended in Haake rheometer to prepare the thermoplastic PVA/starch-g-VAC biodegradable. The processing properties, water resisting properties, mechanical properties and biodegradation properties were studied respectively. Results showed that starch-g-VAC improved the interface compatibility of the PVA/starch/starch-g-VAC blends. The blends exhibited better processing properties, water resisting properties, mechanical properties and biodegradation properties. The tensile strength and elongation at break strain was 6.85 MPa and 275% respectively when relative humidity reached 50% . After 80 days biodegradation, the weight loss percentage of the blends was 50.3% . The films and disposable tableware prepared by the PVA/starch/starch-g-VAC blends had many excellent traits, inducing its potential extensive applications in the biodegradable materials area.

KEYWORDS starch graft copolymer, vinyl acetate, PVA, thermoplastic processing

霍尼韦尔推出针对鱼线和渔网应用的新型 PA6 树脂

霍尼韦尔树脂和化学品部近日在 Aegis 尼龙 (PA) 6 树脂产品线中推出一款专门针对鱼线和渔网应用的新产品。霍尼韦尔在位于中国上海的技术中心开发出了此新产品。霍尼韦尔 Aegis H95XC 第二代树脂这一新配方最大限度地改善了材料的透明度、柔软性、强度和延伸性。鱼线和渔网对 PA 的某些特性有着特殊要求,包括透明度(使渔网在水

下不易被发现)、柔软性(使渔网和鱼线收放自如,易于搬运和保存)、强度(使鱼线或渔网在高负荷下不会断裂)、延伸性(避免网结滑脱)。研究人员采用了最新的专用定量测试方法来测量和验证树脂的性能。该树脂还预混有关键的性能添加剂,制造商就不必花时间来调配相关材料即可实现最佳效果,同时还能节省成本。该产品将在今年第三季度开始批量生产。(霍尼韦尔)