

聚乙二醇对聚乳酸/热塑性淀粉复合材料性能的影响

杨美娟 薛 平 张 军

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029)

摘要 采用注塑法制备了聚乙二醇(PEG)改性的聚乳酸(PLA)/热塑性淀粉(TPS)复合材料,研究了PEG对PLA/TPS复合材料的加工流变性能、力学性能的影响,采用差示扫描量热(DSC)仪和扫描电子显微镜(SEM)进行微观结构分析并研究了加工工艺对复合材料性能的影响。结果表明,当PEG的质量分数为3%时,复合材料的力学性能最佳;DSC测试和SEM分析表明,PEG的加入提高了复合材料的塑性,改善了其相容性。

关键词 聚乳酸 热塑性淀粉 聚乙二醇

目前,塑料废弃物已引起严重的环境污染问题。减少污染的主要方法之一是使用可自然降解、不会造成环境污染的生物降解材料^[1]。聚乳酸(PLA)和淀粉来源于天然资源,具有可完全生物降解、不污染环境等优点,成为非常有前途的可生物降解高分子材料。PLA性能优良但生产成本低,限制了它的应用;淀粉是多羟基聚合物,容易形成大量的氢键,使其本身不具备热塑性,难以成型加工,同时纯淀粉塑料由于其强亲水性使其对湿度敏感,耐水性差^[2]。两者复合体系成为解决这对矛盾的有效办法,国内外学者已经做了一些研究^[3-11]。而热塑性淀粉(TPS)是采用天然淀粉、高直链淀粉或直链淀粉在不添加聚合物,高温、高压和高湿条件下添加有效的增塑剂进行挤塑或注塑得到的全生物降解型材料^[12],是一种制备降解复合材料的优选材料。目前PLA/TPS共混体系存在的主要问题是疏水性的PLA与亲水性的TPS之间的界面结合力太弱,即两者相容性较差。

将TPS与PLA共混复合,其相容性虽较PLA/淀粉复合体系有所提高,但是效果仍不理想^[13]。考虑到聚乙二醇(PEG)两端的羟基有可能与PLA的羧基反应形成酯键,使得PLA和TPS之间的结合力增强;另外由于PEG为柔性链段,在共混中能够起到增塑剂的作用,促进PLA链段的活动^[14-16]。笔者利用PEG对TPS/PLA复合体系进行改性,研究复合材料的性能,分析加工工艺对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 3051D, 平均分子量 10 万 D, 美国嘉吉 Cargill 公司;

TPS: 水分含量≤6%, 结晶度≤15%, 加工温度

范围 145 ~175℃, 成都新柯力化工科技有限公司;
PEG400: 无色或淡黄色透明液体, 天津乐泰化学试剂厂。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: 21.1P82M 型, 长径比为 33, 螺杆直径为 25 mm, 科倍隆机械设 备系统(上海)有限公司;

注塑机: PT130 型, 香港力劲集团;

万能材料试验机: 1185 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验机: P/N6957.000 型, 意大利 Ceast 公司;

电热恒温鼓风干燥箱: SFG-02.300 型, 黄石市恒丰医疗器械有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: μPXRZ-400A 型, 吉林大学科教仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-4700 型, 日本 Hitachi 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q600 型, 美国 Thermal Analysis 公司。

1.3 试样制备

试验配方如表 1 所示。

表 1 试样配方

编号	PLA/份	TPS/份	PEG400 ¹⁾ /%
A	100	0	0
B	80	20	0
C	80	20	1
D	80	20	3
E	80	20	5

注: 1) PEG400 用量为 PLA 和 TPS 总质量的百分比, 下同。

先将 TPS 和 PLA 在 50℃ 下真空干燥 24 h 后, 然后加入适量 PEG400 混合均匀, 使用双螺杆挤出机进行挤出造料。挤出机各段温度依次为 160、165、

170、170、165、165、165、170、170 ℃,螺杆转速为 330 r/min,熔料温度为 177 ℃。

1.4 性能测试与表征

MFR 测定:口模温度为 190 ℃,负荷 2.16 kg;
拉伸强度按 GB 1040-1992 测试;
弯曲强度按 GB 1042-1979 测试;
冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;
DSC 测试:升温速率为 10 ℃/min,测试温度区间为 20 ~200 ℃;

SEM 分析:将样品在室温下放置 48 h 以上,用液氮浸泡后脆断,将断面喷金后制样,通过 SEM 观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的流变性能

将不同配方粒料分别放入 MFR 测试仪中,加热至聚合物熔融,挤出时每隔 10 min 截取试样称重,计算得 MFR 分别为 11.1、16.4、19.8、21.6 g/10 min。可见 PEG400 的加入可增加共混体系的流动性,MFR 随着 PEG400 含量的增加而提高,说明 PEG400 的加入起到了一定的增塑作用。

2.2 复合材料的力学性能

对不同 PEG400 用量时复合材料的力学性能进行测试,结果如表 2 所示。

表 2 含有不同 PEG400 用量时复合材料的力学性能

PEG 质量分数/%	0	1	3	5
拉伸强度/MPa	32.12	33.02	35.08	31.23
断裂伸长率/%	27.27	22.86	27.55	29.43
弯曲强度/MPa	59.81	64.37	69.01	60.94
弯曲弹性模量/MPa	3 312.84	3 457.75	3 807.83	3 483.95
冲击强度/kJ·m ⁻²	17.43	16.60	21.40	19.92

从表 2 可以看出,随着 PEG400 用量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都有所增加,当 PEG400 的质量分数达到 3% 时,三者达到最大值;断裂伸长率随着 PEG400 的增加呈先下降后上升趋势,当 PEG400 质量分数为 3% 时,断裂伸长率比未添加 PEG400 时略高;冲击强度随着 PEG400 用量的增加基本呈增加趋势,当 PEG400 质量分数为 3% 时,复合材料的冲击强度改善最多。原因在于 PEG400 增加了 PLA 与 TPS 的相容性,改善了复合材料的力学性能。然而随着 PEG400 含量的继续增加,其分子渗透到 TPS 颗粒内部,破坏了其内部的氢键,从而降低了 TPS 分子间的作用力,使复合材料的强度下降。另一方面,可能由于随着 PEG400 用量的增加,其团聚现象增大,分散性变

差,从而使复合材料的拉伸强度、弯曲强度降低。同时 PEG400 作为增塑剂,提高了 TPS 的链段乃至整个大分子的运动能力,使材料的韧性得到改善,断裂伸长率提高。综上所述,当 PEG400 的质量分数为 3% 时,材料的综合力学性能达到最佳。

2.3 复合材料的 DSC 分析

将不同 PEG400 用量时复合材料的 DSC 曲线进行分析比较,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,B、C、D、E 4 种复合材料在 55 ℃附近出现了熔松弛,在 110 ℃附近出现了冷结晶峰,在 150 ℃附近出现了熔融峰,基本上都出现了双峰现象,表明 PLA 和 TPS 之间的相容性较差,有分相现象。特别是添加 PEG400 之前,分相现象更加明显。但随着 PEG400 用量的增加,双峰变窄变小,说明 PLA 和 TPS 之间的相容性增加,PEG400 起到了一定的增容作用,但当其质量分数达到 5% 时,双峰变宽变大,两者相容性反而变差,这与力学性能的变化结果一致。

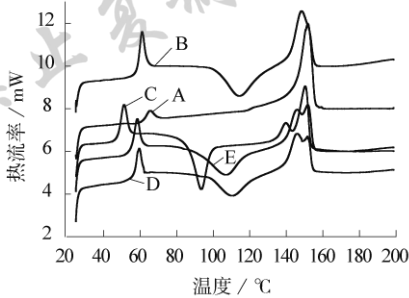


图 1 DSC 分析曲线

表 3 为 PEG400 对 PLA/TPS 复合材料热学性能的影响。由表 3 可以看出,随 PEG400 用量的增加,复合材料的 T_g 、 T_m 整体向低温方向偏移, ΔH_m 降低, T_c 减小,说明 PEG400 起到一定的增塑作用,提高了 PLA 的可加工性。

表 3 PEG400 对 PLA/TPS 复合材料热学性能的影响¹⁾

编号	T_g /℃	T_c /℃	T_m /℃	ΔH_m /J·g ⁻¹
A	65.269	116.573	151.805	35.34
B	57.609	114.043	148.324	21.51
C	54.146	106.928	145.095	20.17
D	55.058	110.392	146.120	19.57
E	47.056	93.491	139.590	19.71

注:1) T_g 、 T_c 、 T_m 、 ΔH_m 分别为玻璃化转变温度、结晶度、熔融温度、熔融焓。

2.4 复合材料的微观结构

图 2 是不同 PEG400 用量时 PLA/TPS 复合材料断面的 SEM 照片。从图 2a 可以看出,由 TPS 颗粒产生的凹槽和空隙较大,呈现较为明显的“海-岛”结构,TPS 颗粒与 PLA 基体间的分界线十分明显,

说明两者分相严重, 相容性差; 当 PEG400 的质量分数为 1% 时, 二者间空隙变小, 但仍能看出两相间的分界线; 当 PEG400 的质量分数达到 3% 时空隙不明显, 说明 PEG400 两端的羟基有可能与 PLA 的羧基反应, 形成酯键, 使得 PLA 和 TPS 之间的结合力增强。继续增加 PEG400 的用量后, 两相间的分界线又变得明显, 这也与力学性能的变化一致。

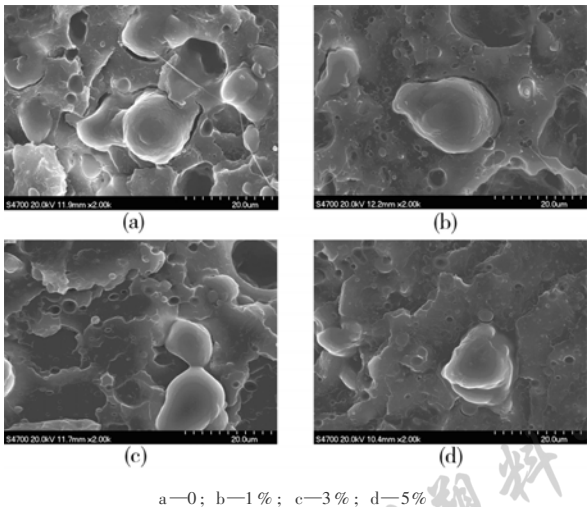


图2 不同 PEG400 用量时复合材料的 SEM 照片

2.5 加工工艺对复合材料性能的影响

以 D 组配方为例, 在不同条件下注塑制样, 考察加工工艺对复合材料性能的影响。

(1) 冷却时间对复合材料力学性能的影响

表 4 是复合材料的力学性能随冷却时间的变化趋势。从表 4 可以看出, 随着冷却时间的增加, 复合材料的力学性能呈上升趋势, 但是冷却时间过长会造成生产效率降低, 所以在满足力学性能的前提下, 应选择冷却时间为 60 s。

表 4 冷却时间对复合材料力学性能的影响			
冷却时间 / s	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
30	34.48	26.51	19.75
60	35.08	27.55	21.40
90	36.62	28.50	22.48
120	36.81	28.62	22.75

(2) 注塑压力对复合材料力学性能的影响

表 5 是复合材料的力学性能随注射压力的变化趋势。从表 5 可以看出, 随着注塑压力的增加, 复合材料的力学性能上升, 这主要是由于当注射压力提高时, 物料的充模速度加快, 流动长度增加, 模腔中注入了更多的熔体, 并且能更好地熔合, 使试样熔接强度提高, 同时也使试样中分子链的取向度提高。但力学性能增加幅度很小, 并且大的注塑压力容易

造成制品脱模困难, 还可能给制品带来较大的内应力, 所以注塑压力选择 10 MPa 为宜。

表 5 注塑压力对复合材料力学性能的影响			
注塑压力 / MPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
6	33.24	26.29	20.14
8	35.08	27.55	21.40
10	36.61	28.63	21.77
12	36.78	29.02	21.92

(3) 注射速度对复合材料力学性能的影响

表 6 是复合材料的力学性能随注射速度的变化趋势。从表 6 可以看出, 注射速度快会使制品的拉伸强度、断裂伸长率下降, 因此注射过程中, 除了充模比较困难须采用较高的注射速度外, 一般则以中低速为宜。因此, 实验选择注射速度为 80 mm/s。

表 6 注射速度对复合材料力学性能的影响			
注射速度 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
60	39.51	28.62	20.11
80	38.28	30.43	21.22
100	35.08	27.55	21.40
120	34.50	26.51	21.03

3 结论

(1) 随 PEG400 含量的增加, PLA/TPS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度都呈先增大后减小趋势, 其断裂伸长率呈增加趋势, 当 PEG400 质量分数达到 3% 时, 其力学性能最佳。

(2) PEG400 可以改善 PLA/TPS 的相容性, 使界面结合力提高。

(3) 随着 PEG 含量的增加, 复合材料的 T_g 和 T_m 向低温方向移动, 说明 PEG400 能够提高 PLA/TPS 复合材料的可塑性和加工性能。

(4) 在冷却时间为 60 s、注塑压力为 10 MPa、注射速度为 80 mm/s 时, 复合材料体系的力学性能达到最佳。

参考文献

[1] 张志永, 冯纳, 李书娟, 等. 生物降解材料 - 聚乳酸改性研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2007, 33(7): 38-42.

[2] 张坤玉, 吴航, 庄宇钢, 等. 聚乳酸/淀粉基热塑性弹性体共混物的力学性能研究[C]. 全国高分子学术论文报告会, 2005.

[3] Ke Tainyi, Sun Xiuzhi. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81(12): 3069-3082.

[4] Ke Tainyi, Sun Xiuzhi. Thermal and mechanical properties of poly(Lactic Acid) and starch blends with various plasticizers[J]. American Society of Agricultural Engineers, 2001, 44(4): 945-953.

- [5] 李申,周晔,任天斌,等.聚乳酸/淀粉复合材料的制备及性能研究[J].塑料,2006,33(4):7-11.
- [6] 李勇锋,陆冲,程树军,等.钛酸四丁酯增韧改性聚乳酸/淀粉共混材料[J].功能高分子学报,2007,19(3):305-309.
- [7] 石岩,邵文泉,计宏伟,等.木素磺酸盐对聚乳酸/淀粉共混相容性的影响[J].中国造纸学报,2007,22(2):78-82.
- [8] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) /starch blends with dioctylmaleate[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 94(4):1697-1704.
- [9] Chen Li, Qiu Xueyu, Xie Zhigang, et al. Poly(L-lactide) /starch blends compatibilized with poly(L-lactide)-g-starch copolymer[J]. Carbohydrate Polym, 2006, 65(1):65-75.
- [10] 潘丽军,桂蕾,李延红,等.改性淀粉/乳酸复合材料的制备与性能表征[J].塑料科技,2009,37(1):28-32.
- [11] 吴学森,王伟.甘油对聚乳酸/淀粉复合材料机械性能的影响[J].化工时刊,2009,23(1):1-4.
- [12] 彭少贤,池彩云,孙义明,等.可生物降解淀粉基共混物的研究[J].塑料工业,2006,34(增刊):121-124.
- [13] 魏巍.热塑性淀粉/聚乳酸共混材料的制备及性质研究[D].陕西:西北农林科技大学,2007.
- [14] 戴文琪,涂克华,王利群.聚乙二醇对淀粉原位熔融接枝聚乳酸的影响[J].高分子材料科学与工程,2005,21(4):73-75.
- [15] 沈一丁,赖小娟.聚乙二醇改性淀粉/聚乳酸薄膜的结构与性质研究[J].现代化工,2006,26(5):35-37.
- [16] 张永伟,郭少华,吴智华.几种增塑剂增塑聚乳酸的性能研究[J].现代塑料加工应用,2007,19(6):38-40.

EFFECT OF PEG ON PROPERTIES OF PLA/THERMOPLASTIC STARCH COMPOSITES

Yang Meijuan, Xue Ping, Zhang Jun

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The PLA/thermoplastic starch (TPS) blends modified by poly(ethylene glycol) (PEG) were produced using injection molding machine. The effects of the amount of PEG on the rheological and mechanical properties of PLA / TPS were studied. The microstructure of composite materials was analysed by using differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), and the effects of processing conditions on the properties of the composite materials were researched. Results showed that when the content of polyethylene glycol reached to 3%, the mechanical properties of composite materials achieved the best. DSC and SEM results showed that polyethylene glycol improved the plastic property and the compatibility of composite materials.

KEYWORDS PLA, Thermoplastic starch, poly(ethylene glycol)

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价为 260 元/套,单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:(0531) 85878057 85878223 85878278

传真:(0531) 85947355 85878057

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

帐号:1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>