

动态塑化挤出对 PVAL/淀粉可降解塑料拉伸性能的影响

瞿金平 周革革 邹国享

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 聚合物加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 分析了不同的挤出工艺和振动强度对动态塑化挤出聚乙烯醇(PVAL)/淀粉可降解塑料片材拉伸性能的影响,并借助扫描电子显微镜对片材断面的微观形貌进行了表征。结果表明,振动力场作用有助于淀粉的熔融塑化、改善了淀粉与PVAL两相分离的结构;PVAL/淀粉片材的性能最佳时的挤出温度由稳态时的160℃降至150℃,PVAL/淀粉片材的拉伸强度和断裂伸长率分别由8.28 MPa和297.3%提高至10.2 MPa和382.6%。

关键词 动态挤出 淀粉 聚乙烯醇 拉伸性能

随着环保力度的加大,人们对环境问题也愈来愈重视,于是可降解塑料^[1-3]的研究开发得到了很快的发展。淀粉塑料作为可降解塑料的一大类也得到了快速的发展与应用,这主要是源于淀粉的可环境降解、价格低廉及来源广泛。目前聚乙烯醇(PVAL)/淀粉可降解塑料是研究热点之一,关于PVAL/淀粉可降解塑料也有很多的研究报道^[4-7],但是这些材料都是在稳态条件下制备的,尚未见有关动态成型方法应用于制备PVAL/淀粉可降解塑料制品的研究报道。

华南理工大学瞿金平^[8-10]提出了“聚合物动态成型加工技术”概念,并成功研制了塑料动态塑化挤出机,将振动力场引入聚合物加工成型全过程中,以改变聚合物的熔融塑化和流动状态,改善制品的微观结构。目前,关于动态成型加工技术的研究和应用已有一些报道^[11-13],笔者研究了动态成型加工对PVAL/淀粉可降解塑料片材拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL: 1799, 醇解度为99%, 平均聚合度为1700, 湖南省湘维有限公司;
食用玉米淀粉: 含水量为12%, 直链淀粉含量约为24%, 支链淀粉含量约为76%, 潘园淀粉有限公司;

甘油: 工业级, 市售;
乙二醇: 工业级, 市售;
柠檬酸: 试剂级, 天津试剂厂。

1.2 设备与仪器

淀粉挤出专用单螺杆挤出机: 螺杆直径25 mm, 螺杆长径比为20:1, 华南理工大学新型成型装备国家工程研究中心;

聚合物片材动态挤出机: 该机螺杆在挤出过程

中能以一定的频率和振幅进行轴向振动, 螺杆直径25 mm, 螺杆长径比为21:1, T型片材机头, 口模宽40 mm, 厚0.8 mm; 配有三辊压延机, 以辅助成型片材并控制片材厚度, 华南理工大学新型成型装备国家工程研究中心;

高速混合机: GH-100DY型, 北京英特塑料机械总厂;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30FEG型, 荷兰飞利浦公司;

台式电子万能材料试验机: 5566型, 美国Instron公司。

1.3 试样制备

称取50质量份(以下简称份)淀粉、50份PVAL、10份甘油、10份水、10份乙二醇及6份柠檬酸, 全部加入高速混合机中, 混合3 min; 将该混合料在淀粉挤出专用单螺杆挤出机中挤出、拉条并切成粒料, 挤出温度为140℃、螺杆转速为40 r/min。将粒料在聚合物片材动态挤出机中挤出成型片材, 挤出温度、螺杆转速、螺杆轴向振动频率和振幅等挤出工艺参数如表1所示, 片材厚度控制在0.8~1 mm。使用标准裁刀将挤出成型的片材制备成哑铃形拉伸试样。

表1 PVAL/淀粉片材的挤出加工工艺参数

项 目	数 值				
挤出温度/℃	130	140	150	160	170
螺杆转速/r·min ⁻¹	20	30	40	50	60
振动频率/Hz	0	5	10	15	20
振幅/mm	0	0.05	0.1	0.15	0.2

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试, 拉伸速率为50 mm/min, 测试环境温度23℃, 相对湿度为

55% ;

SEM 观察: 将试样在液氮中充分冷冻, 然后脆断, 断面用 HITACHI E-1010 飞溅喷金仪喷金后进行 SEM 观察, 并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PVAL/淀粉片材的拉伸性能

拉伸性能是 PVAL/淀粉可降解塑料的一个很重要的性能指标, 合理的加工工艺是获得优良拉伸性能的重要保证。

2.1.1 挤出温度的影响

本实验加工温度的研究范围选定为 130 ~ 170 ℃, 口模温度设定为 120 ℃ 不变。图 1 示出稳态时挤出温度对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响。由图 1 可见, 随着挤出温度的增加, 片材的拉伸强度和断裂伸长率都是先增加后降低, 二者的最大值皆出现在温度为 160 ℃ 时。

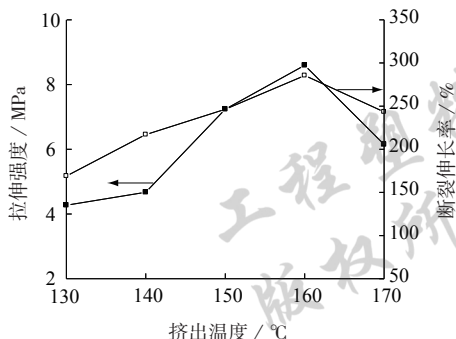


图1 稳态时挤出温度对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响

图 2 示出振幅为 0.05 mm、频率为 10 Hz 时挤出温度对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响。

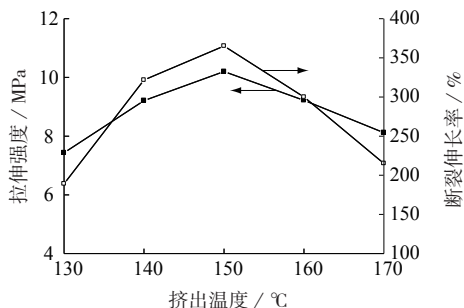


图2 动态时挤出温度对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响

由图 2 可见, 随着挤出温度的增加, 片材的拉伸强度和断裂伸长率也是先增加后降低, 二者的最大值皆出现在温度为 150 ℃ 时, 分别为 10.2 MPa 和 382.6%, 该值大于稳态挤出时片材的最佳性能 8.28 MPa 和 297.3% (如图 1 示)。由于振动力场作用的引入使 PVAL/淀粉共混物获得了更好的塑化, 发泡现象和分子链的断裂没有稳态挤出时那么严重, 因

而 PVAL/淀粉片材的拉伸性能有显著上升。因此在下述的实验中, 挤出温度都设定为 150 ℃, 比稳态时的挤出温度下降了 10 ℃。

2.1.2 螺杆转速的影响

一般而言, 螺杆转速对挤出成型片材的拉伸性能有很大影响。若螺杆转速过低, 虽然物料在机筒中的停留时间较长, 但塑化效果不好, 并出现烧焦现象; 而螺杆转速过高, 则物料在机筒中的停留时间较短, 虽然螺杆对物料的剪切作用增强、塑化效果好, 但同时物料大分子链的断裂也会加剧。图 3 示出螺杆转速对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响。从图 3 可以看出, 在转速较低时其断裂伸长率随螺杆转速增加而升高, 在较高转速时却随转速增加而下降, 而螺杆转速对拉伸强度的影响并不明显。在实验中亦发现, 螺杆转速较高时, 挤出片材中会出现泡孔, 当转速达到 50 r/min 时, PVAL/淀粉片材中开始出现细小的泡孔; 当转速达到 60 r/min 时, 则泡孔现象较为严重。因此在下述的实验中, 螺杆转速都设定为 40 r/min, 该条件下所挤出的片材表观质量比较理想。

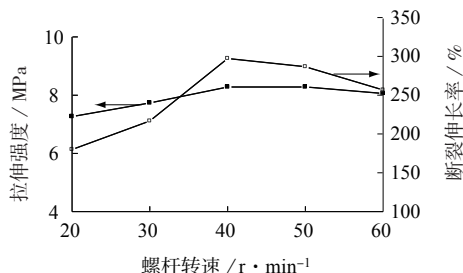


图3 螺杆转速对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响

2.1.3 振动频率的影响

图 4 示出振幅为 0.05 mm 时振动频率对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响。从图 4 可以看出, 片材的拉伸强度和断裂伸长率随振动频率的增加均先增加后降低, 断裂伸长率的变化较明显。在实验中发现, 在振动频率较低(小于 10 Hz)时, 随着振动频率的增加, PVAL/淀粉片材的拉伸强度和断裂伸长率也都随着增加, 当振动频率增加到 10 Hz 时, 两者达到最佳值; 但当振动频率超过 10 Hz 后, 随着振动频率的增加, 螺杆对物料的剪切速率也随之增加, 片材中会出现细小的泡孔; 随着振动频率的继续增加, 泡孔现象愈来愈严重, 导致片材的断裂伸长率急剧下降, 拉伸强度也有所降低。

2.1.4 振幅的影响

图 5 示出振动频率为 10 Hz 时振幅对 PVAL/淀

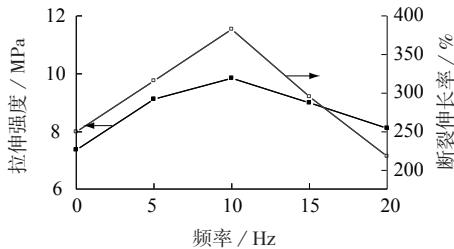


图 4 振幅为 0.05 mm 时振动频率对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响

粉片材拉伸性能的影响。由图 5 可知, 随着振幅的加大, PVAL/淀粉片材的拉伸强度和断裂伸长率都呈明显的先增加后降低趋势。在振幅较低(小于 0.05 mm)时, 随着振幅的增加, 片材的拉伸强度和断裂伸长率都随之增加, 当振幅增加到 0.05 mm 时, 两者达到最佳值; 但当振幅超过 0.05 mm 后, 随着振幅的继续增加, 断裂伸长率急剧下降, 而拉伸强度的急剧下降出现在振幅超过 0.10 mm 后。其拉伸性能下降的原因, 主要也是由于片材中的泡孔引起的, 因此如何更有效地控制淀粉塑料在挤出成型过程中的发泡是目前的研究重点之一, 也是目前淀粉塑料生产应用的关键技术之一。

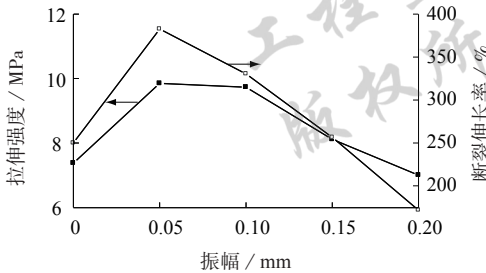


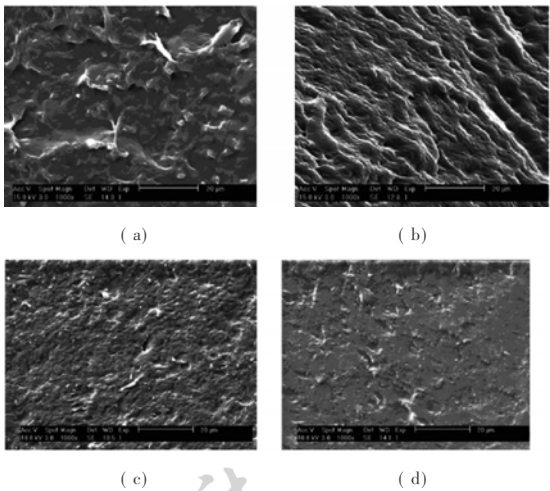
图 5 频率为 10 Hz 时振幅对 PVAL/淀粉片材拉伸性能的影响

2.2 PVAL/淀粉片材断面的 SEM 分析

2.2.1 振动频率对 PVAL/淀粉片材断面微观形貌的影响

图 6 所示是振幅固定为 0.20 mm 时, 不同振动频率下 PVAL/淀粉片材断面的 SEM 照片。稳态挤出时, 虽然 PVAL/淀粉共混物塑化较好, 但小块状的淀粉颗粒依然可见, 如图 6a 所示。当引入振幅为 0.20 mm、频率为 5 Hz 的振动力场后, 共混物的塑化效果显著增强, 混合程度也明显改善, 凸在表面的淀粉粒子很少, 表明淀粉与 PVAL 的混溶性得到提高, 如图 6b 所示; 当振动频率达到 10 Hz 时, 片材上的发泡现象已较为明显, 如图 6c 所示; 当振动频率再提高到 15 Hz, 发泡现象更为严重, 如图 6d 所示。正是由于这些泡孔的大量产生, 导致了挤出片材拉伸性能的急剧下降。图 6 表明, PVAL/淀粉片材断

面的微观形态随着振动频率的变化而发生变化, 这很好地解释了图 4 中振动频率对拉伸性能的影响。

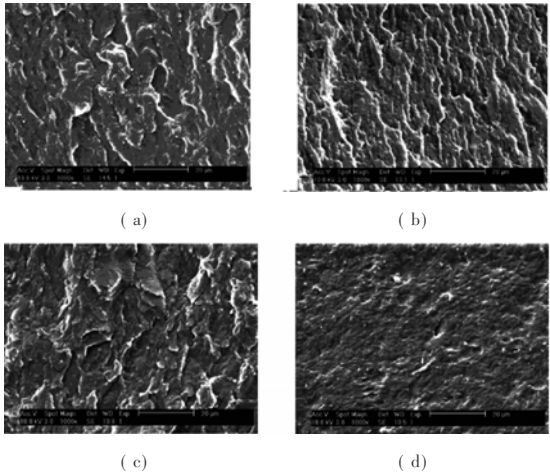


a—稳态; b—频率为 5 Hz; c—频率为 10 Hz; d—频率为 15 Hz

图 6 稳态及振幅为 0.2 mm 时, 不同振动频率下 PVAL/淀粉片材的 SEM 照片

2.2.2 振幅对 PVAL/淀粉片材微观形貌的影响

图 7 所示是振动频率固定为 10 Hz 时, 不同振幅下 PVAL/淀粉片材的 SEM 照片。当振幅为 0.05 mm 时, 淀粉与 PVAL 塑化比稳态时(见图 6a)明显加强, 淀粉颗粒的小块状形态逐渐消失, 如图 7a 所示; 随着振幅的加大为 0.10 mm 时, 淀粉逐渐与 PVAL 形成类似互穿网络的相结构, 且相态分布更为均匀, 如图 7b 所示; 但当振幅继续增加为 0.15 mm 时, 类似互穿网络的相结构消失, 相态分布也不均匀, 而且还有少量泡孔出现, 如图 7c 所示; 当振幅达到 0.20 mm 时, 片材的发泡现象愈来愈严重, 直



a—振幅 0.05 mm; b—振幅 0.10 mm; c—振幅 0.15 mm; d—振幅 0.20 mm

图 7 振动频率为 10 Hz 时, 不同振幅下 PVAL/淀粉片材的 SEM 照片

接导致了片材的拉伸性能的急剧下降,如图 7d 所示。图 7 表明,PVAL/淀粉片材的微观形貌随振幅的变化情况也很好地解释了图 5 中振幅对拉伸性能的影响。

3 结论

(1) 振动频率为 10 Hz、振幅为 0.05 mm 的振动力场作用增强了 PVAL 链段之间特别是各缠结点附近的相互剪切摩擦作用,局部产生大量耗散热,淀粉分子链的解缠加剧,改善了物料的熔融塑化,因而 PVAL/淀粉片材的最佳挤出成型温度由稳态时的 160℃降为 150℃。

(2) 振动力场作用的引入降低了挤出成型温度,使得淀粉中结合水汽化的可能性在一定程度上有所降低,发泡现象有所减弱,同时淀粉分子链的断裂也大为减少,因此 PVAL/淀粉片材的拉伸强度和断裂伸长率分别由 8.28 MPa 和 297.3% 提高至 10.2 MPa 和 382.6%。

(3) SEM 分析表明,振动力场作用的引入不仅有助于淀粉的熔融塑化、淀粉不规则的小块状消失,而且促进 PVAL 分子链穿插到淀粉分子链段之间的空隙中,强化 PVAL 在淀粉中的分散,改善了淀粉与 PVAL 两相分离的结构,使相态分布更为均匀。

参考文献

[1] Røper H, Koch H. The role of starch in biodegradable thermoplas-

tic[J]. Starch, 1990, 42(4): 123-130.

- [2] Ludwig L, Karlsruhe. Technology assessment on renewable raw materials: Potentials and risks of the use of starches[J]. Starch, 1996, 48(4): 121-130.
- [3] Lærkes J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material[J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59: 245-249.
- [4] 那海宁,秦航,李丽,等. 淀粉基聚乙烯醇完全生物降解塑料薄膜的结构与性能[J]. 塑料工业, 2005, 33(10): 50-52.
- [5] 汪劲波,朱新生,严明. 聚乙烯醇改性的热塑性淀粉的结构与性能[J]. 化学工业与工程技术, 2006, 27(2): 20-23.
- [6] 王会才,崔永岩. 聚乙烯醇/淀粉共混体系的热塑性加工研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 27-29.
- [7] 邹国享. PVAL/淀粉可降解片材动态挤出设备及其塑化机理[D]. 广州: 华南理工大学, 2007.
- [8] 瞿金平. 聚合物挤出成型的新方法与新设备[J]. 中国塑料, 1997, 11(3): 69-73.
- [9] 华南理工大学. 电磁动态塑化挤出方法及设备: 中国, 901010340[P]. 1992-11-25.
- [10] South China University of Technology. Dynamic electromagnetic plasticating and extrusion method and equipment: EP, 0444306B1[P]. 1995-03-29.
- [11] 王权,瞿金平. 动态注射成型机塑化过程中的分散效应[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(3): 43-45.
- [12] 彭响方,林逸全,许超,等. 全程动态注塑对 HIPS 制品力学性能影响研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(1): 49-52.
- [13] 钟磊,吴宏武. 电磁动态注塑对等规聚丙烯增韧和增强研究[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(5): 42-45.

EFFECTS OF DYNAMIC EXTRUDING ON THE MECHANICAL PROPERTY OF DEGRADABLE PVAL/STARCH PLASTIC

Qu Jinping, Zhou Gege, Zou Guoxiang

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, the Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Education Ministry, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The effects of different extrusion processing and vibration strength on the mechanical property of PVAL/starch film prepared by dynamic extruder were analyzed, and micro-appearances on section of film was showed in virtue of scanning electron microscopy (SEM). Results indicated that the introduction of vibration force field was conducive to melting and plasticizing starch and improving the phase separation structure of starch and PVAL. The optimum extrusion temperature decreases from 160℃ to 150℃, and the optimum tensile strength and elongation at break increased from 8.28 MPa and 297.3% to 10.2 MPa and 382.6%.

KEYWORDS dynamic extrude, starch, PVAL, mechanical property

《应用化工》2009 年度征订启事

《应用化工》主要报道化工领域重大科研成果和技术应用成果、化工企业急需的易于工业化的成果及对生产具有普遍指导意义的技术改造成果。对具有国家、部省级的自然科学基金资助项目、科技攻关项目相关论文优先报道。

《应用化工》为中国科技核心期刊, 中国科学引文数据库来源期刊, 中国科技期刊精品数据库收录期刊, 美国化学文摘(CA)千刊表收录期刊, 俄罗斯《文摘杂志》(AJ)收录期刊。《应用化工》为月刊, 大 16 开, 每册 15 元, 全年 180 元。

刊号: ISSN1671-3206, CN61-1370/TQ; 广告经营许可证号: 6100004000041; 邮发代号: 52k 225, 当地邮局均可订阅。如在当地订阅不方便, 可通过邮局或银行向杂志社订购。

地址: 西安市西延路 61 号应用化工杂志社, 邮编: 710054, 电话: (029) 83188501, 13363918323, 传真: (029) 85542621, Http://www.chinaaci.com, E-mail: chinaaci@vip.163.com, yyhg@vip.163.com, 开户行: 西安市工商银行雁塔路支行, 帐户: 陕西省石油化工研究设计院, 帐号: 3700023009088205773