

马来酸酐接枝共聚物增容聚乳酸/改性淀粉复合材料的制备与性能研究

付宏业 任天斌 任 杰

(同济大学材料科学与工程学院,上海 200092)

摘要 采用熔融共混方法制备聚乳酸/改性淀粉复合材料。研究了不同含量的马来酸酐接枝共聚物对聚乳酸/改性淀粉复合材料力学性能的影响,并且采用差示扫描量热(DSC)仪和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观结构进行分析。结果表明,马来酸酐接枝共聚物的加入改善了聚乳酸与淀粉的相容性,提高了复合材料的力学性能,添加量为0.5份时复合材料的拉伸强度提高了61.6%,断裂伸长率提高了53.1%,弯曲强度提高了104.7%,同时还能提高复合材料的热变形温度和耐水性;改性淀粉与聚乳酸两相紧密连接。

关键词 聚乳酸 淀粉 马来酸酐接枝共聚物 相容性

当今社会,作为石油基塑料替代品的全降解塑料已越来越受到人们的重视^[1-3]。聚乳酸是一种人工合成的绿色材料,来源于农作物,具有生物全降解性,且力学性能优良。但是其生产工艺较复杂,价格较高,现在只能应用于医药领域^[4-7]。淀粉是一种常见的天然高分子,价格低廉,将其与聚乳酸共混可以降低成本,而且保持全降解性。但是聚乳酸和淀粉在热力学上属于不相容体系,导致复合材料的性能较差。为了改善其相容性,国内外也做了不少的研究工作。A. H. Michel等^[8]采用马来酸酐为增容剂制备聚乳酸与甘油改性淀粉的复合材料,发现马来酸酐可以改善两者的相容性,使其表现出更好的柔韧性。天津大学于九皋等^[9]探讨了甘油、水和甲酰胺等不同增塑剂对聚乳酸/淀粉体系性能的影响。浙江大学涂克华等^[10]研究了原位聚合法接枝淀粉共聚物对聚乳酸/淀粉体系性能的影响,认为增容效果一般。

马来酸酐接枝共聚物(MAHC)是一种由马来酸酐聚和其它高分子聚合而成的被广泛用于增容(丙烯酸/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)和其它塑料共混物的增容剂^[11-12]。但是MAHC作为聚乳酸/改性淀粉体系的增容剂却鲜见报道。笔者选用MAHC为增容剂,研究了其不同添加量对聚乳酸/改性淀粉复合材料性能的影响。发现MAHC的加入可以有效地改善聚乳酸与改性淀粉的相容性,提高复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

食用玉米淀粉:山东寿光巨能金玉米开发有限公司;

聚乳酸:重均分子量为18万,分子量分布为1.7,自制;

MAHC:美国沙多玛公司;

过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

润滑剂:Molykote 6169,上海汇普工业化学用品有限公司;

双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯:TH-24,北京化学工业研究所;

聚乙二醇:4000,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

环氧大豆油:化学纯,上海永盛进出口化工有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:长径比为42:1,螺杆直径27 mm,德国Leistritz公司;

注塑机:JN-55E型,震雄机械(宁波)有限公司;

电子拉力试验机:DXLL-5000型,上海登杰机器设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100型,美国TA公司;

热变形温度测试仪:SWB-300C/D型,上海思尔达科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2360N型,日本Hitachi公司;

半自动压力成型机:YXC-50(D)型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司。

1.3 试样制备

将玉米淀粉、甘油、聚乙二醇 4000、环氧大豆油按 20/1/1/1 的比例加入高速搅拌机内, 升温搅拌, 制得改性淀粉; 将聚乳酸于 60℃ 在真空干燥箱内烘 4 ~5 h, 然后与改性淀粉、MAHC 及其它加工助剂按照表 1 的试验配方混合均匀, 加入双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出造粒。挤出温度 150 ~170℃; 螺杆转速 100 r/min; 喂料速度 30 r/min。用注塑机在注塑温度 160 ~170℃ 下将挤出粒料制成标准试样。

表 1 聚乳酸/改性淀粉复合材料试验配方 g

材 料	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
聚乳酸	100	100	100	100	100	100
改性淀粉	100	100	100	100	100	100
MAHC	0	1	2	4	8	12
BPO	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2
Molykote 6169	2	2	2	2	2	2
TH-24	2	2	2	2	2	2

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;
DSC 测试: 升温速率 10℃/min, 测试区间 30 ~180℃。当温度达到 180℃ 时保持该温度 5 min 以消除热历史;

热变形温度按 GB 1633-2000 测试;
SEM 测试: 将试样冲击断面真空镀金后, 用 SEM 观察断面形貌并拍照;

吸水率测试: 称取一定量的复合材料粒料, 压制成约 10 mm ×10 mm ×4 mm 的薄片。称量后置于烧杯中用蒸馏水浸泡, 每隔一定的时间取出, 用滤纸将表面的水吸干, 称量, 计算增量。取 5 个样品测试的平均值。吸水率 X 的计算见式(1):

$$X = \frac{M_d - M_0}{M_0} \times 100\%$$
 (1)

式中: M_d ——第 d 天的样品总质量;
 M_0 ——样品初始质量。

2 结果与讨论

2.1 MAHC 含量对复合材料力学性能的影响

将 MAHC 以聚乳酸和改性淀粉总质量的 0.5、1、2、4、6 份与两者共混, 其中聚乳酸与改性淀粉的质量比为 50/50。所制复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量如图 1 ~图 4 所示。从图 1 可以看到, 加入 MAHC 后, 聚乳酸/改性淀粉复合材料的拉伸强度有很大的提高。当 MAHC

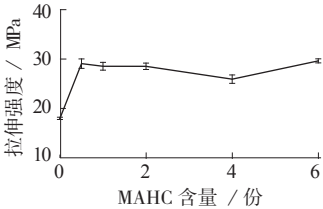


图 1 MAHC 含量对材料拉伸强度的影响

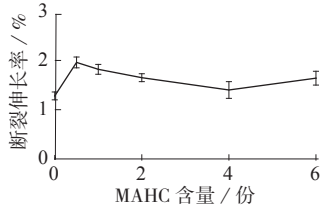


图 2 MAHC 含量对材料断裂伸长率的影响

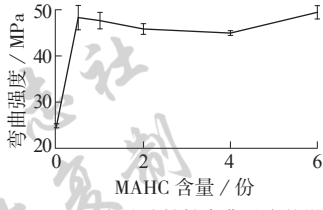


图 3 MAHC 含量对材料弯曲强度的影响

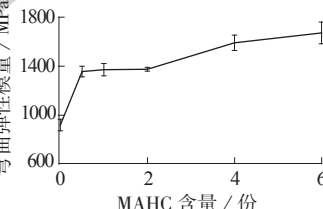


图 4 MAHC 含量对材料弯曲弹性模量的影响

含量为 0.5 份时, 其拉伸强度达到 29.07 MPa, 比不加时(17.99 MPa) 提高了 61.6%。这是因为在挤出过程的高温高剪切力作用下, MAHC 中的酸酐可以与淀粉上的羟基反应形成酯键。这相当于在淀粉颗粒上接枝了亲油性的链段, 所以这一反应提高了聚乳酸与改性淀粉之间的界面相容性。另外, 酸酐在水解过程中产生的羧基也可以与淀粉上的羟基形成氢键, 进一步改善共混物的亲和性^[13]。但是, 随着 MAHC 含量的继续增加, 拉伸强度并没有随之进一步提高。这可能是由于淀粉没有塑化完全而团聚成较大的颗粒, MAHC 只能与淀粉颗粒表面上的羟基反应, 而不能与其颗粒内部的羟基形成酯键。所以当 MAHC 含量进一步增加时, 过量的 MAHC 并不能与淀粉反应, 因此不能继续提高复合材料的拉伸强度。

图 2 中的曲线变化趋势与图 1 类似。当 MAHC 含量为 0.5 份时, 断裂伸长率就已经达到了最大值即 1.96%, 比不含 MAHC 时提高了 53.1%。MAHC

的加入改善了聚乳酸与改性淀粉的界面相容性,所以能提高复合材料的断裂伸长率,即提高其韧性。图3和图4中的曲线变化趋势也类似于图1。当MAHC含量为0.5份时,复合材料的弯曲强度达到了45.8 MPa,比不含MAHC时提高了104.7%;弯曲弹性模量达到了1250.18 MPa,比不含MAHC时提高了53.6%。

2.2 MAHC对复合材料热性能的影响

对不含MAHC(配方A)和含有2份MAHC(配方D)的复合材料进行DSC测试,如图5所示。从图5可以观察到,配方A中聚乳酸的玻璃化转变温度(T_g)为48.88℃,而配方D中 T_g 为51.40℃,这说明MAHC的加入使聚乳酸的 T_g 向高温方向移动。这是因为MAHC树脂接枝到淀粉上,使得淀粉主链上接枝了很多侧链,侧链的增加使聚乳酸链段移动困难,所以其 T_g 提高。从图5还可以看出,加入MAHC后聚乳酸的结晶温度(T_c)从104.42℃降低到95.76℃,这可能是由于MAHC起到了成核剂的作用,从而降低了聚乳酸的 T_c 。两条曲线在150℃附近存在吸热峰,为聚乳酸的熔融峰。配方A中聚乳酸的熔融温度(T_m)为150.72℃,配方D中 T_m 则为148.84℃,这表明MAHC的加入降低了聚乳酸的 T_m ,改善了其加工性能。两条曲线150℃附近都存在较为明显的双峰,这是聚乳酸与淀粉相容性较差所引起的。由图5可见,配方D的双峰明显较配方A弱一些,表明MAHC的加入可以起到增容作用。

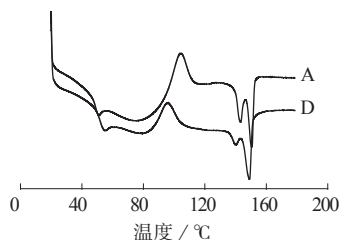


图5 聚乳酸/改性淀粉复合材料的DSC曲线

2.3 复合材料的热变形温度

图6为聚乳酸/改性淀粉复合材料的热变形温度曲线。从图6看出,随着MAHC含量增加,复合材料的热变形温度升高。当MAHC含量为1份时复合材料的热变形温度达到极大值(69.5℃),这是因为MAHC的加入改善了聚乳酸与改性淀粉的界面相容性,因而使复合材料的热变形温度提高。但当MAHC含量超过1份后,其热变形温度有逐渐降低的趋势,这可能是因为过量的MAHC不但没有起到增容作用,反而影响了两者的相容性。

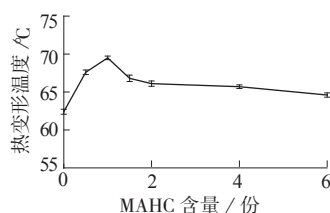
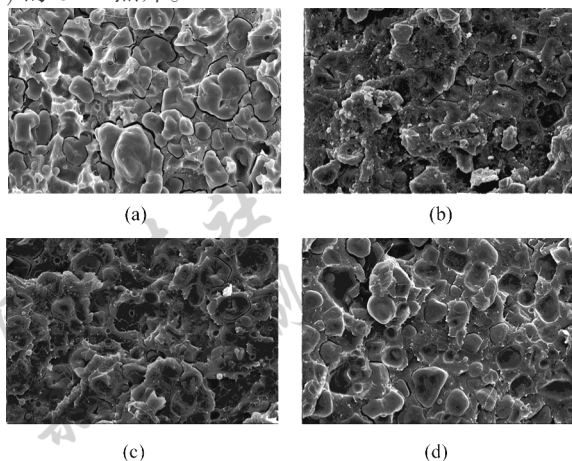


图6 聚乳酸/改性淀粉复合材料的热变形温度曲线

2.4 复合材料的微观形貌

图7为复合材料冲击断裂试样(配方A、D、E、F)的SEM照片。



a—配方A; b—配方D; c—配方E; d—配方F

图7 聚乳酸/改性淀粉复合材料的SEM照片

从图7可以明显看到,图7a中充满了由淀粉颗粒产生的凹槽和空隙,呈现较为明显的“海-岛”结构,淀粉颗粒的分散虽然比较均匀,但淀粉颗粒与聚乳酸基体间的分界线十分明显,表明两者分相严重,没有很好的相容性;而图7b中几乎没有较大的凹槽和空隙,淀粉与聚乳酸之间也无明显的分界线,两相连接较为紧密,这表明MAHC的加入确实可以改善淀粉与聚乳酸的相容性,这与力学性能的提高相符。比较图7b、图7c、图7d可以发现,随着MAHC含量的增加,淀粉与聚乳酸之间的界面变化不明显,界面相容性并没有随之变好,这也与MAHC含量不同的试样之间力学性能变化不明显相符。

2.5 复合材料的耐水性能

图8示出不同MAHC含量的复合材料的吸水率曲线。从图8可以观察到,各条曲线的变化趋势相似,前5 d吸水率迅速增长,之后慢慢增加,到12 d后趋于平衡。因为聚乳酸为憎水性聚合物,而淀粉为亲水性天然高分子,很容易吸水,其含有的羟基能与水结合而形成氢键,导致开始阶段复合材料的吸水率迅速上升。而后淀粉吸水趋于饱和,使得复合材料的吸水率增长缓慢,以致最后趋于平衡。

但添加了 MAHC 的复合材料的吸水率比不含 MAHC 的复合材料大为降低。这是因为加入 MAHC 后聚乳酸和淀粉两相结合更紧密, 不利于水分子的渗入, 所以吸水率降低, 提高了复合材料的耐水性。

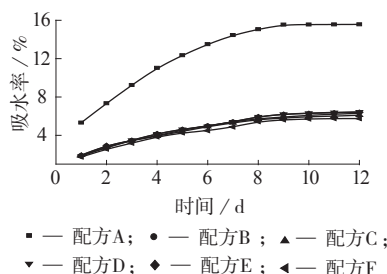


图 8 聚乳酸/改性淀粉复合材料的吸水率曲线

3 结论

(1) MAHC 的加入可以提高聚乳酸/改性淀粉复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲弹性模量等力学性能。当 MAHC 含量为 0.5 份时, 其拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度均达到极大值, 拉伸强度提高了 61.6%, 断裂伸长率提高了 53.1%, 弯曲强度提高了 104.7%。

(2) 在聚乳酸/改性淀粉复合材料中加入 MAHC 可降低聚乳酸的 T_g 、 T_m , 提高其可塑性; 提高复合材料的热变形温度, 改善其耐热性。

(3) MAHC 的加入使聚乳酸与改性淀粉两相界面结合紧密, 提高了两者的相容性。

(4) MAHC 的加入可大幅度提高复合材料的耐水性。

参考文献

- [1] Chen Guoqiang, Wu Qiong. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 6565–6578.
- [2] Xian J L, Kian B C S, Li Jun. Synthesis and water-swelling of thermo-responsive poly(ester urethane)s containing poly(ϵ -caprolactone), poly(ethylene glycol) and poly(propylene glycol)[J].

- Biomaterials*, 2008, 29: 3185–3194.
- [3] Hosei S, Yukiko A, Takeshi K, et al. Amphiphilic biodegradable copolymer, poly(aspartic acid-co-lactide): acceleration of degradation rate and improvement of thermal stability for poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80: 241–250.
- [4] Zheng Wei, Li Jia, Zheng Yanfeng. Preparation of poly(L-lactide) and its application in bioelectrochemistry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 621: 69–74.
- [5] Chen Fenghua, Gao Qian, Hong Guangyan, et al. Synthesis of magnetite core-shell nanoparticles by surface-initiated ring-opening polymerization of L-lactide[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320: 1921–1927.
- [6] Benjamin J, Bolland R F, Janos M K, et al. The application of human bone marrow stromal cells and poly(DL-lactic acid) as a biological bone graft extender in impaction bone grafting[J]. *Biomaterials*, 2008, 29: 3221–3227.
- [7] Lieven Thorrez, Janet Shansky, Wang Lin, et al. Growth, differentiation, transplantation and survival of human skeletal myofibers on biodegradable scaffolds[J]. *Biomaterials*, 2008, 29: 75–84.
- [8] Michel A H, Li Hongbo. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends[J]. *Polymer*, 2007, 48: 270–280.
- [9] 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: 109–118.
- [10] Gong Qingxia, Wang Liqun, Tu Kehua. In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64: 501–509.
- [11] 于杰, 郭建兵, 秦舒浩, 等. SMA 增容 ABS/PBT 共混体系的形态和力学性能——共混过程对体系的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(1): 55–58.
- [12] 张凯舟, 秦舒浩, 于杰. SMAH 对 PA6/ABS 合金的增容作用研究[J]. *工程塑料应用*, 2007, 35(12): 55–58.
- [13] Yang Zhihong, Mninal B, Utpal R V. Properties of ternary blends of starch and maleated polymers of styrene and ethylene propylene rubber[J]. *Polymer*, 1996, 37(11): 2137–2150.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PLA/STARCH BLENDS COMPATIBILIZED BY MAHC RESIN

Fu Hongye, Ren Tianbin, Ren Jie

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The PLA/starch composite was prepared by melt blending. The effects of different content of MAHC resin on the mechanical properties of the composites was investigated. It was found that the addition of MAHC resin could improve the compatibility of PLA and starch, and the mechanical performances of the composites, when the content of MAHC was 0.5%, the tensile strength, elongation at break and flexural strength increased 61.6%, 53.1% and 104.7% respectively. The addition of the MAHC could also improve the anti-water property and vicat softening point of the composites. The microstructure of the blends was investigated through thermal analysis(DSC) and microscopy(SEM).

KEYWORDS PLA, starch, MAHC, compatibility