

聚乙烯醇/淀粉共混体系的热塑性加工研究

王会才 崔永岩

(天津科技大学材料科学与化学工程学院,天津 300222)

摘要 讨论聚乙烯醇(PVAL)/淀粉体系在不同增塑剂增塑下的共混挤出工艺。研究了PVAL牌号、成型工艺、用量及水分对共混体系热塑性加工性能和拉伸性能的影响。研究表明,粒状PVAL 17-88与淀粉的共混物加工性能较好;随PVAL用量的增加,共混体系的拉伸强度及断裂伸长率提高;将增塑剂与PVAL/淀粉直接干混挤出的工艺较为简便,并且效果良好;增塑剂甘油用量为40份时就能对共混体系起到较好的增塑作用;随水分含量的增加,共混体系的断裂伸长率提高,而拉伸强度降低。

关键词 聚乙烯醇 淀粉 共混 挤出加工 塑化

淀粉是一种优良的可生物降解的天然高分子,近年来在生物降解塑料的研究中倍受关注^[1,2]。聚乙烯醇(PVAL)是一种性能优良、用途广泛的水溶性材料,是可生物降解的结晶性聚合物。由它制备的薄膜具有优异的阻氧性、阻油性、耐磨性、抗撕裂性、透明性、抗静电性、印刷性和耐化学药品性等,在薄膜材料中占有很重要的地位。由于PVAL分子中含有大量羟基,能形成大量的分子内和分子间氢键,熔点与分解温度接近,使其难于塑化加工^[3],因此降低熔融温度、提高热稳定性是实现PVAL热塑性加工的必要条件。近年来,有关PVAL的热塑性加工研究已有了初步进展^[4,5],但PVAL与淀粉共混体系的热塑性加工研究却较少^[6]。笔者对PVAL/淀粉共混体系的热塑性加工性能和拉伸性能进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 原材料

精制玉米淀粉:市售;
PVAL:17-88,粒状,北京有机合成化工厂;
PVAL:17-88,片状,市售;
PVAL:17-99,山西三维集团;
甘油:工业一级,市售。

1.2 仪器和设备

排气式双螺杆挤出机:30型,河北轻工机械厂;
单螺杆挤出机:PEL330型,德国Brabender公司;
转矩塑化仪:PEL330型,德国Brabender公司;
切粒机:SPC160型,张家港二轻机械研究所;
电子拉力机:RGT-5型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:μPXRZ-400型,

吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

试样的挤出工艺流程如图1所示,将淀粉与PVAL及增塑剂按一定的比例混合后由双螺杆挤出机挤出造粒,然后由单螺杆挤出机挤出成片材。所挤出的片材在PE袋中密封保存7d,然后进行性能测试。

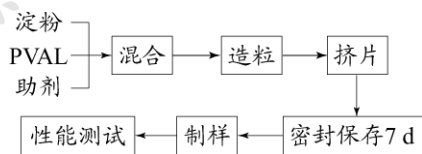


图1 试样挤出加工工艺流程

1.4 性能测试

塑化性能用转矩塑化仪测定;
拉伸性能按GB/T 1040-1992测定;
MFR按GB/T 3682-2000测定。

2 结果与讨论

2.1 PVAL牌号对PVAL/淀粉体系性能的影响

采用甘油和水对PVAL/淀粉体系进行增塑,增塑工艺分为两种:第一种是用水和甘油溶胀PVAL,然后与淀粉混合进行挤出;第二种是将淀粉、甘油和PVAL干混后热塑性挤出。笔者采用了两种牌号的PVAL,其中PVAL 17-88片状、粒状两种;PVAL 17-99为絮状。试验表明,PVAL 17-99/淀粉体系不论采用哪种工艺均无法进行挤出,而片状PVAL 17-88/淀粉用水和甘油溶胀后可以挤出,而与甘油干混后无法进行挤出;粒状PVAL 17-88/淀粉用水和甘油溶胀后及与甘油干混后均可挤出。表1为PVAL 17-88/淀粉的塑化性能参数。PVAL/淀

粉体系的塑化表现为二次塑化, 其中淀粉先塑化, 然后 PVAL 在热和剪切力的作用下塑化, 体系粘度增大, 转矩升高, 并且片状 PVAL 的最大转矩和塑化时间均大于粒状 PVAL, 即片状 PVAL 17-88 比粒状 PVAL 17-88 难于塑化。

表 1 PVAL 17-88/淀粉体系的塑化性能参数		
项 目	片状 PVAL	粒状 PVAL
平衡转矩 / N · m	77	47
起始温度 / °C	140	137
塑化时间 / min	22	18

图 2 为 PVAL (17-88) 种类和用量对体系 MFR 的影响。从图 2 可见, 粒状 PVAL/淀粉体系的 MFR 大于片状 PVAL/淀粉体系的 MFR, 表明粒状 PVAL/淀粉体系的加工性能优于片状 PVAL/淀粉体系。以下讨论中的 PVAL 均为粒状 PVAL 17-88。

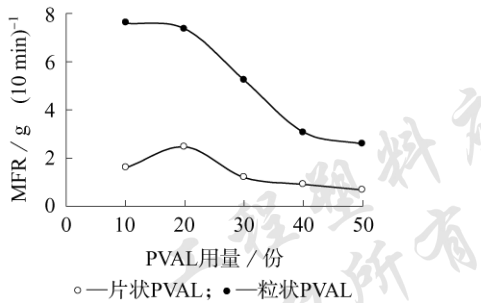


图 2 PVAL 种类及用量对体系 MFR 的影响

2.2 增塑工艺对 PVAL/淀粉体系性能的影响

笔者研究了两种增塑工艺对粒状 PVAL/淀粉体系性能的影响, 见图 3。从图 3 可以看出, PVAL/淀粉含水体系与 PVAL/淀粉无水体系的拉伸强度及断裂伸长率相近, 也就是说, 两种工艺对材料的力学性能影响不大, 但由于第二种工艺较简单, 故优选第二种工艺, 以下讨论均采用该工艺。

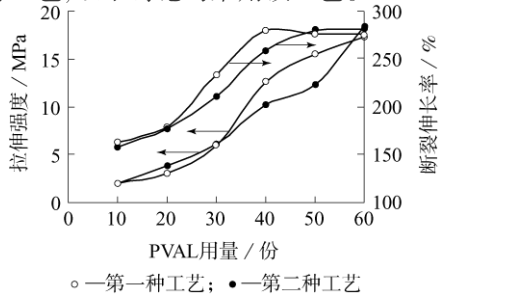


图 3 加工工艺对 PVAL/淀粉体系性能的影响

2.3 甘油用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

图 4 为甘油用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响。从图 4 可见, 甘油用量为 20~40 份时, PVAL/淀粉体系的拉伸强度随甘油用量增加而提高, 在甘油用量超过 40 份后快速降低, 这可能是由于甘油用

量过多时, 大分子之间的相互作用被低分子甘油与淀粉分子之间的相互作用所取代, 所以分子之间的作用变得十分脆弱; 在整个试验范围内, PVAL/淀粉体系的断裂伸长率随甘油用量的增加而提高。

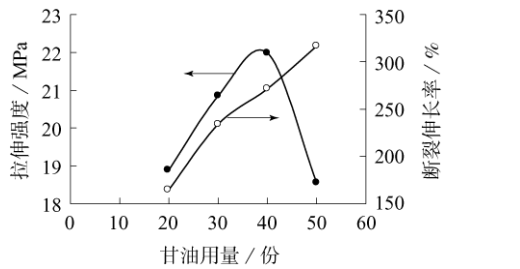


图 4 甘油用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

2.4 水分含量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

图 5 为水分对 PVAL/淀粉体系性能的影响。从图 5 可见, 随水分含量的增加, 体系的拉伸强度降低, 而断裂伸长率提高。这可能是由于水分的增塑作用所致。

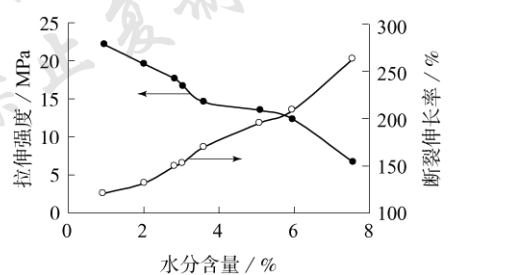


图 5 水分含量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

2.5 PVAL 用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

图 6 为 PVAL 用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响。从图 6 可见, PVAL/淀粉体系的拉伸强度随 PVAL 用量的增加而提高; 断裂伸长率也相应提高。

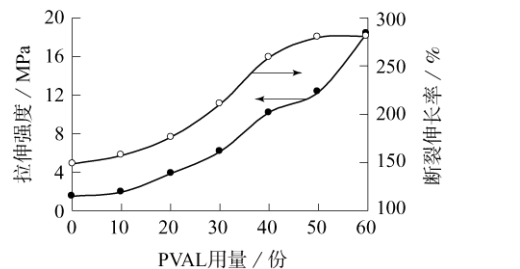


图 6 PVAL 用量对 PVAL/淀粉体系性能的影响

3 结论

(1) PVAL 牌号及其形状对 PVAL/淀粉共混体系的加工性能有很大影响, 粒状 PVAL 17-88 与淀粉的共混体系易于热塑性加工。

(2) 片状 PVAL 17-88 只有用增塑剂溶胀后才能实现热塑性加工; 而粒状 PVAL 17-88 溶胀与否对热塑性加工性能及拉伸性能影响不大。

(3) 甘油含量对体系性能有很大影响。当甘油含量为 40 份时体系的拉伸强度和断裂伸长率最佳。

参考文献

- 1 R per H, Koch H. The role of starch in biodegradable thermoplastic. Starch/St rke, 1990, 42(4) : 123
- 2 Leible L, Karlsruhe. Technology assessment on renewable raw materials: Potentials and risks of the use of starches. Starch/St rke, 1996, 48(4) : 121

- 3 严瑞璋. 水溶性高分子. 北京: 化学工业出版社, 1998. 42
- 4 王茹, 王琪, 李莉, 等. 改性聚乙烯醇热塑加工性能的研究. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6) : 111
- 5 王茹, 王琪, 李莉, 等. 改性聚乙烯醇体系熔体的流变性能. 中国塑料, 2002, 16(11) : 16
- 6 Liu Z Q, Feng Y, Yi X S. Thermoplastic starch/PVAL compounds: preparation, processing, and properties. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 2667

STUDY ON THE BLENDING OF PVAL/STARCH

Wang Huicai, Cui Yongyan

(Institute of Material and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT PVAL/Starch blend extrusion with different plasticizers was discussed. The effects of PVAL type, processing technology, PVAL content and water content on the thermoplastic process-ability and the tensile property were studied. The result showed that the thermoplastic process-ability for the blend of granular PVAL 17-88 and starch was much better; the tensile strength and elongation at break increased as the PVAL content increased; the directly dry blend technology of the plasticizer with PVAL/starch and extrusion was much more convenient, and the result was much better; when glycerin content was 40 phr in 100 phr starch, the plasticization effect was fine; the elongation at break increased and the tensile strength decreased as the water content increased.

KEYWORDS poly(vinyl alcohol) (PVAL), starch, blend, extrusion process, plastification

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

* (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物(E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途: 塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品, 三元共聚物主要用于改性 PVC 和 ABS。

* (乙烯/丙烯酸乙酯) 共聚物(E/EAK, 俗称 EEA)

用途: 包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物(SBS、SEBS、SIS)

用途: 胶粘剂, 塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

* 无定形烯烃共聚物(APAO)

用途: 卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

* 高分子量聚异丁烯(PIB)

用途: 作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂, 电绝缘材料, 改善橡塑制品的低温性能。

* 三元乙丙橡胶(EPDM)

* 聚烯烃弹性体(POE)

用途: 改性 PP、PE、PC, 用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

* (乙烯/丙烯酸) 共聚物(E/AK, 俗称 EAA)

用途: 电缆屏蔽带, 塑料改性、热封复合, 可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡(PEX)

用途: 橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油等。

本公司产品品种繁多, 详细资料请来电索取, 欢迎垂询!

地址: 广州市流花路 61 号前座二楼

邮编: 510160

传真: 020-36237426

电话: 020-36234969

手机: 13600008131

13602809980

联系人: 缪先生

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂) 在中国(港澳台地区除外) 的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用) 系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com

sales@polyadd.com