

改性剂对聚乳酸/淀粉性能影响的研究进展

冯刚

江平

(浙江工业职业技术学院,绍兴 312000) (舟山职业技术学校,舟山 316000)

摘要 针对聚乳酸(PLA)与淀粉直接混合造成为力学性能和相容性变差的问题,介绍了添加改性剂对 PLA/淀粉热学、力学性能和降解性能的影响,并对 PLA/淀粉共混复合材料的发展前景进行展望。

关键词 降解 聚乳酸 淀粉 改性

塑料作为一种新型材料,具有质轻、防水、耐用、生产技术成熟、成本低的优点,被广泛应用并呈逐年增长趋势。但是塑料是由石油炼制而成,石油资源有限,且无法被自然分解,造成严重的白色污染,因此可降解塑料的应用被提上日程。在可降解塑料中,聚乳酸(PLA)由于具有相容性、可降解性、力学性能、物理性能及透气性良好等优点,有望成为最有前途的可生物降解高分子材料。但 PLA 存在亲水性差、脆性大、热变形温度低、耐冲击性差和降解周期难以控制等缺点。特别由于价格昂贵大大限制了 PLA 的应用。为了解决价格问题,很多学者将其与淀粉共混,但是如果直接将淀粉和 PLA 共混,二者之间的界面结合力很差,制品脆性大且对湿度敏感,促使人们对 PLA/淀粉的改性进行深入研究。

添加改性剂能够有效地提高二者之间的界面结合力,改善共混材料的热性能、力学性能和降解性能。笔者就改性剂对 PLA/淀粉热学性能、力学性能及降解性能的影响作了总结,对 PLA/淀粉共混材料今后的发展前景作出展望。

1 改性剂对 PLA/淀粉热学性能的影响

高聚物共混物的热性能表征是确定其相容性的有效方法。两组分高分子的共混相容性可以通过测定共混物的玻璃化转变温度(T_g)来确定。如果高聚物共混物显示一个依赖于组成的 T_g ,则两组分为完全相容的高聚物;如果高聚物共混物显示两个不依赖于组成的 T_g ,且与各自纯组分的 T_g 相近,则两组分为完全不相容的高聚物共混物;如果高聚物共混物显示两个依赖于组成的 T_g ,且位于两个纯组分 T_g 之间,则两组分为部分相容的高聚物共混物。含有结晶性高聚物的高聚物共混物也可通过熔融温度(T_m)是否降低来判断共混组成物间是否存在相容性^[1]。

淀粉的亲水性使制品的热稳定性差,加工温度不能过高,难以加工成薄膜。为了改善共混体系的热稳定性,需在 PLA/淀粉体系中加入改性剂。沈一丁等^[2]将 PLA、聚乙二醇(PEG)200 与热塑性淀粉(TPS)共混后,采用溶剂蒸发法制备出 PEG 改性的 PLA/淀粉薄膜(SPLA)。结果表明,PEG 的增塑作用使共混体系的 T_g 降低,且具有较好的柔顺性能。TPS 的 T_g 明显低于淀粉,PLA 的 T_g 为 57℃,当 PLA 与 TPS 共混后,SPLA 薄膜的 T_g 降低,约为 35℃,与 TPS 的 T_g 相近,这可能是由于 PLA 和淀粉由半结晶态变为非晶态导致的。PEG200 的加入可以同时与 TPS、PLA 形成许多氢键,增加了

组分之间的作用力及淀粉与 PLA 间的相容性,阻碍了共混体系中 PLA 相的结晶性能,从而使共混物具有较好的柔顺性能, T_g 降低。SPLA 薄膜的 T_g 介于纯 TPS 和 PLA 之间,可见共混物组分之间有较强的分子间相互作用,相容性较好。

Chinsan Wu^[3]将丙烯酸接枝的聚交酯(PLA-g-AA)加入到 PLA/淀粉复合材料中,发现 PLA-g-AA 能更均匀地向淀粉相扩散。DSC 分析表明,PLA-g-AA/淀粉共混物的 T_m 和熔融焓均比 PLA/淀粉共混物低,这与共混物粘度降低的现象一致,使材料更便于加工。W. P. Jun 等^[4]将含增塑剂甘油的胶状淀粉与 PLA 熔融共混。淀粉的糊化破坏了淀粉颗粒之间的结晶,降低了淀粉的结晶度,增强了淀粉与 PLA 界面间的粘结性。DSC 分析结果显示,淀粉作为一种成核介质,甘油作为增塑剂,增强了共混物中 PLA 的结晶能力。Chen Li 等^[5]用 PLLA 接枝淀粉共聚物作为相容剂,制备了 PLA/淀粉共混物,其热性能优于无相容剂的共混物。

石岩等^[6]研究了木素磺酸盐对 PLA/淀粉共混物相容性的影响,使用双螺杆挤出共混和热压成型制备 PLA/淀粉共混物,借助 DSC 测试分析了木素磺酸盐的加入对 PLA/淀粉共混物热性能的影响。结果表明,加入适量木素磺酸盐使 PLA/淀粉共混物的 T_g 、 T_m 向低温方向移动, T_m 变化较明显使 PLA 与淀粉共混物获得较好的相容性。D. Carlson 等^[7]在反应挤出条件下,采用自由基引发马来酞酸接枝 PLA,接枝度较低,为 0.066%~0.672%,但产生的官能团与淀粉上的羟基相互作用,能改进界面粘结力。其热稳定性大大提高,分子量变大,熔体流动速率减小。

Ke Tianyi 等^[8]考察了乙酰柠檬酸三乙酯(AC)和柠檬酸三乙酯(TC)、低分子量 PEG 和聚丙二醇(PPG)、甘油和山梨醇等增塑剂对 PLA/淀粉共混体系的影响。其中 PEG 和 PPG 的醚结构可与 PLA 产生相互作用,甘油和山梨醇能与淀粉相容。结果表明,随着 AC、TC 和 PEG 含量增加,共混物的结晶温度和熔点均下降;甘油可降低共混物的熔融温度但不影响 T_g ;PPG 对共混物的热性能基本无影响;PLA 的结晶温度和熔点随山梨醇含量的增加略有上升。

共混体系的热稳定性也可通过热失重分析来进行研究。Wang Ning^[9]研究了甘油和甲酰胺含水与不含水时的几种增

塑体系,证明甲酰胺和水比甘油对淀粉的增塑作用更好,更能有效降低淀粉与 PLA 之间的界面张力,提高两相的分散性和相容性。但水易使 PLA 在挤出加工过程中发生降解,破坏了共混物的性能。因此,三者中甲酰胺最适于做共混物中淀粉的增塑剂。热分析表明,在含水和不含水时,甲酰胺塑化的 TPS 的热稳定性均比甘油塑化的 TPS 高。PLA 在含水体系中的热稳定性比不含水时明显下降。

2 改性剂对 PLA/淀粉力学性能的影响

聚合物的力学性能对其实际应用非常重要。例如对于吹塑膜,高断裂伸长率和中等拉伸强度是必要的;而注射成型产品常常需要高冲击强度。对于生物降解高分子而言,生物降解速率与良好的力学性能都很重要。二者的有机结合才是这一领域所有研究工作的目标。

Ke Tainyi 等^[10-11]对不同比例的 PLA/淀粉体系进行了物理性能研究。结果表明,淀粉的添加并不会影响 PLA 的热力学性能,但共混物的拉伸强度和断裂伸长率均随淀粉含量的增加而降低。淀粉质量分数大于 60% 时,PLA 便难以成为连续相,共混物的吸水性急剧增加。并且小麦淀粉共混物的力学强度略高于玉米淀粉共混物,其它性能没有明显差别。因此需通过添加改性剂来提高 PLA/淀粉体系的力学性能。

2.1 通过直接加入第三组分来提高共混物的力学性能

Jun Chang^[12]先把质量分数为 10% 的增塑剂聚乙烯/聚丙烯乙二醇共聚体添加到 PLA/淀粉预混物中,在共混物挤出过程中加入增容剂二氰酯盐,以增强共混物的相容性。结果表明,共混物的断裂伸长率得到很大提高,可以用于吹膜加工。张坤玉等^[13]将淀粉制备成热塑性弹性体后与 PLA 熔融共混,实现了对 PLA 的增韧,制备了性能优良的完全生物降解复合材料,同时对复合材料的性能进行了研究。

P. Sarazin 等^[14]对比了含甘油质量分数 36% (TPS36) 和 24% (TPS24) 的 TPS 与 PLA 的共混物。甘油的存在使 PLA/TPS 体系的熔体粘度均比纯 PLA 低。室温下,TPS36 在玻璃态的 PLA 基体中表现为弹性体行为,随着其含量的增加,PLA/TPS36 的断裂应变逐渐增大,但拉伸弹性模量和拉伸强度下降。TPS24 则表现为玻璃态行为,PLA/TPS24 的断裂应变和冲击强度甚至低于 PLA,且脆性更大。

李申等^[15]采用熔融共混的方法制备了 PLA/淀粉复合材料。利用环氧树脂中较为活泼的羟基和环氧基与 PLA/淀粉中的羟基和羧基反应,作为增容剂提高其相容性。随着淀粉含量的增加,复合材料力学性能下降,结晶度减小,储能模量降低,吸水率增大;环氧树脂的加入能提高复合材料的力学性能。杨美娟等^[16]采用注塑法制备了 PEG 改性 PLA/TPS 复合材料,研究了 PEG400 对 PLA/TPS 复合材料的力学性能的影响。结果表明,PEG400 的加入提高了复合材料的力学性能。

2.2 通过共聚反应制备增容剂来提高共混物的力学性能

低分子增容剂具有可以和填充物及聚合物基体反应的官能团,能够在熔融共混过程中与两组分的界面原位形成一

定数量的接枝共聚物,改善填充物的分散性,增强界面结合力,从而实现增容改性。该方法又称“一步法”,其工艺简单,对加工设备要求不高,是一种控制聚合物共混物形态的有效方法,已被成功地用于多种聚合物共混体系。对于淀粉填充 PLA 体系,研究者采用的增容剂主要有马来酸酐(MAH)、马来酸二辛酯(BOM)和二异氰酸酯。

Wang Hua 等^[17-18]通过引入反应增容剂二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)改善 PLA/淀粉共混物的相容性。MDI 发生原位聚合反应,在羧基和羟基之间产生强烈的化学键合,形成的共聚物作为一种增容剂降低了 PLA 与淀粉两相之间的界面张力,增强了两相间的结合力。但 MDI 具有毒性,研究人员需进一步寻找新的能提高力学性能的无毒性增容剂。Zhang Jianfeng 等^[19]在共混物中加入 MAH 的衍生物——BOM 作为增容剂,当其质量分数小于 8% 时,可改善 PLA/淀粉共混物界面粘合力,进而改善其拉伸强度;当其质量分数大于 8% 时,则可大大改善其断裂伸长率。这适用于力学强度不高的软质塑料生产。

Jun Chang^[12]比较了甲苯二异氰酸酯(TDI)、MDI、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)对可溶性淀粉填充 PLA 体系的增容效果。结果发现,淀粉添加量越大,增容剂对填充体系拉伸强度的提高越明显,其中最具柔性的 HDI 增容体系的拉伸强度最高,而 MDI 增容体系的拉伸强度最低。

MAH 作为一种常用的反应性增容剂,已被广泛应用于玻璃纤维、滑石、云母等极性填料填充非极性聚烯烃的体系。其毒性较小,并且在常规自由基熔融接枝条件下不易发生均聚。A. Michel 等^[20]采用反应挤出法制得 MAH 接枝 PLA,然后与甘油塑化的 TPS 共混。与未增容的 PLA/TPS 共混物相比,分散相 TPS 的颗粒尺寸由 5~30 μm 减小到 1~3 μm ,体系的断裂伸长率由 5%~20% 提高到 100%~200%,脆性得到很大改善。但较高的断裂伸长率还需在甘油含量较高时才能获得,因为此时 TPS 相的柔性较高。

方显力等^[21]通过固相接枝的方法合成了 PLA 与马来酸酐的接枝共聚物 PLA-g-MAH,以改善其与淀粉共混物的相容性。研究了不同的接枝工艺条件对共聚物接枝率的影响,考察了接枝 PLA 与淀粉熔融共混物的力学性能。结果表明,在惰性气体环境中,PLA 可以和 MAH 通过过氧化物引发而发生固相接枝反应。固定 PLA 100 质量份,MAH 5 份,引发剂 0.6 份,120℃ 温度下反应 1.4~1.6 h 后力学性能最佳。对比接枝前后共混物的 SEM 照片可以看出,接枝后共混物界面的相容性得到很大的改善。即接枝 PLA 与淀粉熔融共混,改善了 PLA 和淀粉的相容性,提高了共混物的力学性能。

P. Dubois 等^[22]用丙二酸酐对 PLA 进行接枝改性,发现其与淀粉的共混物界面粘结力增强,力学性能随之提高。

如何能在实现较高接枝率的同时尽量控制 PLA 在接枝过程中的降解、支化等副反应的发生,对于理论研究和实际应用都具有极为重要的意义。接枝共聚淀粉是一类重要的化学改性淀粉品种,最早由美国开发成功,主要用于制造可

降解塑料和高吸水性树脂。传统的淀粉接枝方法多为引发剂引发的自由基接枝聚合,只能接枝含乙烯基的单体,且接枝率不高,更为不利的是由于共聚物中含有部分乙烯基单体聚合物而影响接枝物的可生物降解性能。为达到有效增容淀粉填充 PLA 体系的目的,本世纪初国内多家科研单位开始尝试制备淀粉接枝乳酸(或 PLA),目前已取得一定进展。

涂克华等^[23-24]研究了 PLA/淀粉共混体系的相容性,考察了淀粉/聚乙酸乙烯酯和 PLA/淀粉接枝共聚物对 PLA/淀粉共混体系相容性的影响。结果发现,上述两种接枝共聚物均可有效地增加淀粉与 PLA 的相容性,从而提高共混体系的耐久性和拉伸强度。

淀粉接枝 PLA 共聚物不但能有效增容淀粉填充 PLA 体系,并且可实现对淀粉的疏水化改性,如果能进一步简化工艺,降低成本,将具有较大的商品化应用前景。通过加入改性剂,共混物的力学性能将得到很大提高。

3 改性剂对 PLA/淀粉降解性能的影响

将淀粉和改性剂加入到 PLA 中,不仅提高了共混物的力学性能,弥补了淀粉力学性能缺陷,并且利用淀粉的高降解率,使共混物在使用期表现出良好的性能,丢弃后又能被环境很快分解,从而满足了环保的需求。Chinsan Wu^[3]通过添加 PLA-g-AA 制备 PLA/淀粉复合材料,发现 PLA-g-AA 能更均匀地向淀粉相扩散,在淀粉质量分数为 60% 时,复合材料在土壤环境中暴露 3 个月后完全降解。

李勇锋等^[25]制备了钛酸四丁酯偶联剂改性 PLA/淀粉共混材料,测试了共混材料的降解性能。结果表明,经钛酸四丁酯改性的共混材料降解时质量呈先上升后下降趋势,降解初期主要是共混材料的吸水和微生物覆盖所致,之后才开始发生降解。经过 150 d 土壤降解后,共混材料的失重率为 5%~8%,而共混材料的降解速率没有随钛酸四丁酯含量变化表现出规律性的变化。

4 展望

随着生物降解材料的发展,PLA/淀粉共混复合材料作为以石油为原料的塑料替代产品,将具有无限的发展前景。需要更深入地研究提高复合材料性能的关键问题,如寻找更优异的复合方法,使用有效的可降解增容剂,改善复合材料界面间的结合,合成更高分子量的 PLA 并提高结晶度,明晰添加物对复合材料性能的影响。据前人研究,适当的改性剂、

淀粉和 PLA 是力学性能和降解性能互补的共混体系。

从淀粉添加量对产品性能和降解速率的影响方面入手,结合不同应用领域对材料性能的需求,深入研究 PLA/淀粉的共混比例、工艺和材料特性,可能实现在满足使用性能的前提下成本最小化,甚至能够通过调节 PLA/淀粉共混比例来赋予产品可控速率的降解,其经济价值和实用价值是不可估量的。

参考文献

- [1] 王淑芳,等.离子交换与吸附,2007,23(1):1-9.
- [2] 沈一丁,等.现代化工,2006,6(5):35-37.
- [3] Wu Chinsan. Macromolecular Bioscience, 2005, 5(4): 352-361.
- [4] Jun W P, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40(12): 2539-2550.
- [5] Chen Li, et al. Carbohydrate Polym, 2006, 65(1): 65-75.
- [6] 石岩,等.中国造纸学报,2007,22(2):78-82.
- [7] Carlson D, et al. Polym Eng Sci, 1998, 38(2): 311-321.
- [8] Ke Tianyi, et al. Transactions of the ASAE, 2001, 44(4): 945-953.
- [9] Ning Wang. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 109-118.
- [10] Ke Tianyi, et al. Cereal Chemistry, 2000, 77(6): 761-768.
- [11] Ke Tianyi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(12): 3069-3082.
- [12] Jun Chang, et al. Polym Env, 2000, 8(1): 33-37.
- [13] 张坤玉,等.2005 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集[C].北京:中国化学会高分子学科委员会.2005.
- [14] Sarazin P, et al. Polymer, 2008, 49(2): 599-609.
- [15] 李申,等.塑料,2006,33(4):7-11.
- [16] 杨美娟,等.工程塑料应用,2009,37(12):38-41.
- [17] Wang Hua, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(7): 1761-1767.
- [18] 王海琼,等.胶体与聚合物,2007,25(1):21-22.
- [19] Zhang Jianfeng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(4): 1697-1703.
- [20] Michel A. Polymer, 2007, 48(1): 270-280.
- [21] 方显力,等.塑料科技,2007,28(11):31-33.
- [22] Dubois P, et al. Macromolecular Symposia, 2003, 198(1): 233-243.
- [23] 涂克华,等.高分子材料科学与工程,2002,18(5):109-112.
- [24] 龚晴霞,等.高分子学报,2006(9):2046-2048.
- [25] 李勇锋,等.功能高分子学报,2007,19(3):305-309.

RESEARCH ADVANCE IN MODIFIERS ON THE PLA/STARCH PERFORMANCE

Feng Gang

(Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

Jiang Ping

(Zhoushan Polytechnic College, Zhoushan 316000, China)

ABSTRACT Mixing PLA with starch directly would lead to poor mechanical properties and biocompatibility problems. The effect of adding modifiers on improving PLA/starch thermal, mechanical properties and degradation was introduced, finally, the application of PLA/starch was prospected.

KEYWORDS Degradation, Poly (lactic acid), starch, Modification