

淀粉填充聚乳酸体系的增容改性研究进展

方显力¹ 顾东雅² 王 勇³ 陈贤益¹

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 盐城纺织职业技术学院化学工程系, 盐城 224005;

3. 南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要 综述了近年来国内外有关淀粉填充聚乳酸(PLA)体系增容改性的研究进展,分类介绍了反应性低分子增容剂增容、接枝改性增容剂增容、可生物降解聚合物增容等3类增容改性方法,评价了各自的优缺点及增容改性的效果,指出了淀粉填充PLA体系增容改性研究的发展趋势。

关键词 聚乳酸 淀粉 增容改性

聚乳酸(PLA)具有可生物降解性、生物相容性、可加工性等,被认为是最具使用前景的脂肪族聚酯,已广泛用于医学领域如手术缝合线^[1]、骨科固定材料^[2]、药物缓释^[3]和组织培养^[4]等。PLA的单体乳酸来源于可再生资源——淀粉发酵过程,如果能够部分以PLA代替传统的以石油为原料的树脂产品,应用于民用特别是包装领域,不但可以缓解日益严重的环境污染问题,而且可以摆脱对石油资源的依赖。但是,目前PLA价位尚高,很难被市场所接受。淀粉是一种天然高分子材料,具有来源广泛,价格便宜,可生物降解且可再生等诸多优点。利用淀粉填充PLA不仅可以降低成本,而且材料具有完全生物降解性。但原淀粉颗粒不具备热塑性,淀粉填充PLA体系为热力学不相容体系^[5],所以二者的简单共混物力学性能很差。为了使可降解材料在上述领域的应用成为可能,必须对PLA和淀粉进行增容改性。笔者现对国内外近年来这方面的研究工作作一分类介绍。

1 反应性低分子增容剂增容

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于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体系形态的有效方法,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、马来酸二辛酯和二异氰酸酯。

1.1 马来酸酐、马来酸二辛酯增容剂

Zhang Jianfeng等^[6]以2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷为引发剂、马来酸酐为增容剂增容PLA/小麦淀粉(55/45)体系。增容后共混物拉伸断面的电镜照片显示,淀粉颗粒分散均匀,原先球状的轮廓变得模糊,与PLA基体的界面不清晰,淀粉颗粒和PLA基体均发生了断裂,表明两相之间存在较强的结合力。未增容共混物的拉伸强度仅为30 MPa,而加入1%(以PLA和淀粉质量之和计)马来酸酐和10%(以马来酸酐质量计)引发剂时,共混物的拉伸强度达52 MPa,但继续增加马来酸酐的加入量,其力学性能反而降低。他们认为,在共混挤出过程中,马来酸酐接枝到PLA大

分子上,而酸酐与淀粉分子中的羟基反应形成酯键,生成接枝共聚物,但两相界面原位形成的接枝物数量存在一个临界值,达到这个临界值时其大分子很难渗透两相界面的接枝共聚物,从而发生增容反应。他们^[7]还尝试以马来酸二辛酯增容PLA/小麦淀粉(55/45)体系。力学性能测试结果表明,马来酸二辛酯含量低于10%时可起到增强作用,进一步增加其含量,共混物的拉伸强度下降,断裂伸长率大幅增加。当加入量为15%时,拉伸强度降为19 MPa,而断裂伸长率达到44%,增塑作用明显。热分析结果也证实了马来酸二辛酯的增塑作用。马来酸二辛酯具有较高的分子量,与一般低分子增塑剂相比具有较好的热稳定性,不易在加工和使用过程中发生迁移而使制品性能降低,这一点对于淀粉填充PLA体系这种脆性较大的材料十分重要。

1.2 二异氰酸酯增容剂

二异氰酸酯与羟基和羧基都有较强的反应活性,与PLA和淀粉熔融共混时会形成3种产物:PLA和淀粉的接枝共聚物、PLA的扩链物、淀粉自身的交联产物。原位生成的PLA和淀粉的接枝共聚物可以降低两相的界面张力,促进淀粉颗粒的良好分散,增强相界面的相互作用。可用于增容淀粉填充PLA体系的二异氰酸酯主要有4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)^[5]、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)等^[8]。

Wang Hua等^[5]对MDI增容PLA/小麦淀粉(55/45)体系的研究表明,随着MDI加入量的增多,共混物的拉伸强度明显增大,拉伸弹性模量也有所提高。MDI加入量为0.5%时,共混物的拉伸强度最大,达到66.7 MPa,断裂伸长率也由增容前的2.58%提高至4.40%,所表现的力学性能与PLA相似,拉伸强度甚至略高于PLA。值得一提的是,淀粉中含水率的多少对增容效果影响很大^[9],因为水与MDI的反应同PLA、淀粉与MDI的反应是竞争反应,MDI容易与淀粉中所吸收的水反应而被消耗。当淀粉含水量为10%时,其共混物与干淀粉共混物相比,拉伸强度和断裂伸长率分别降低8%和15%;而淀粉含水量为20%时,共混物的力学性

能急剧降低, 与未增容共混物接近。降解实验表明, 增容剂提高了淀粉和 PLA 基体的界面结合, 较强的界面结合减少了接触酶水解的面积, 与未增容的填充体系相比降解速率要慢一些^[10], 且部分 PLA 及淀粉的羟基参与了接枝反应也减少了酶接触并降解共混物的可能。可以通过改变反应性增容剂的用量来适当调节和控制降解的速率。

L. J. Chang^[8]比较了 TDI、MDI、HDI 对可溶性淀粉填充 PLA 体系的增容效果。结果发现, 淀粉填充量越大, 这几种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。为了避免降解过程中产生 MDI、TDI 等有毒有害物质, O. Tsutomu 等^[11]以基于赖氨酸的二异氰酸酯衍生物 (LDI) 对 PLA/玉米淀粉共混物进行增容。他们通过¹H-NMR 分析, 证明在熔融共混过程中的确生成了 PLA 和淀粉的接枝共聚物。实验还表明, LDI 对共混物也能产生较好的增容效果。

2 接枝改性增容剂增容

该方法又称“两步法”, 即先制备高分子量的接枝共聚物作为增容剂, 再与另一组分熔融共混实现原位增容。此法需单独制备接枝共聚物, 可以通过改变反应条件控制接枝反应过程, 从而得到较为满意的结果, 也可以灵活地选用合适接枝方法制备接枝物。

2.1 PLA 接枝改性增容剂

D. Carlson 等^[12]尝试采用熔融挤出法制备马来酸酐接枝 PLA (PLA-g-MAH)。他们研究了不同引发剂[2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷]含量对接枝产物接枝率和分子量的影响。结果表明, 增加引发剂含量可以提高接枝产物的接枝率, 但会导致分子量降低。在马来酸酐含量为 2%、引发剂含量为 0.5% 的条件下, 可得到略微降解、具有较高接枝率(0.653%)的接枝物。电镜照片显示, 此接枝物与淀粉熔融共混物的相容性得到明显提高。R. Mani 等^[13]以甲苯为溶剂、过氧化苯甲酰为引发剂, 用溶液接枝的方法制备 PLA-g-MAH, 所得接枝物的接枝率普遍较高, 但降解程度较小, 特性粘度仅比接枝前低 12% 左右。

C. S. Wu^[14]采用固相接枝的方法制得了接枝率达 5.96% 的丙烯酸(AA)接枝 PLA (PLA-g-AA), 将其以不同比例与玉米淀粉熔融共混。所得增容共混物的熔融温度比未增容时明显降低, 这与两者共混时熔体粘度降低的结果一致, 说明增容后热塑性得到一定提高。电镜照片显示, 增容共混物中由于 PLA-g-AA 的羧基与淀粉的羟基原位形成了酯键, 降低了界面张力, 从而导致淀粉颗粒在 PLA 基体中更好地分散, 且粒径明显降低, 增容共混物的断裂强度大幅度提高, 在一定范围(<60%)内随淀粉比例增大而仅有小幅下降。对照电镜分析, 他们认为这是由于增容后淀粉的粒径普遍较小所造成的均一化结果。

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, 无论对于理论研究还

是实际应用都具有极为重要的意义。

2.2 淀粉接枝 PLA 增容剂

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), 目前已取得了一定进展^[15-19]。

涂克华等^[15-16]合成了丙烯酰氧基淀粉和以甲基丙烯酸羟乙酯为功能端基的 PLA 大单体, 然后将制得的丙烯酰氧基淀粉与 PLA 大单体通过偶氮二异丁腈(AIBN)引发自由基聚合制备了具有高接枝率及单体转化率的丙烯酰氧基淀粉-乙酸乙酯接枝共聚物和丙烯酰氧基淀粉-PLA 接枝共聚物, 并将它们作为增容剂, 分别与质量比为 1:1 的 PLA 和淀粉熔融共混。对共混物结晶度的考察发现, 淀粉接枝共聚物的加入导致体系中 PLA 相的结晶度随淀粉含量的增加而降低, 表明淀粉接枝共聚物增加了共混体系中 PLA 相对共混组成的依赖性, 说明淀粉与 PLA 间的相容性得到提高。由电镜照片可以明显地看到, 添加淀粉接枝共聚物的共混物的断面微观结构更均匀。共混物的拉伸强度也因为两种增容剂的加入而得到提高。

Chen Li 等^[17]用甲苯共沸除水的方法将乳酸单体与淀粉颗粒反应, 合成出乳酸表面改性淀粉, 然后以辛酸亚锡为催化剂, 使乳酸单体开环并与表面改性淀粉接枝的乳酸发生原位缩聚反应, 最后将产物用甲苯萃取进行分离, 除去 PLA, 得到淀粉与 PLA 的接枝共聚物。共聚物的电镜照片显示, 淀粉颗粒外紧密包覆着一层 PLA, 形成核-壳型复合结构, 核为亲水性的淀粉, 而壳为接枝上的疏水 PLA。将这种接枝共聚物作为增容剂加入到共混物中, 促进了淀粉在 PLA 基体中的分散, 并增强了 PLA 和淀粉的粘附。随着此接枝共聚物含量的增加, 共混物的力学性能明显得到提高。此类共混物的突出优点是耐水性强, 接枝率为 64% 的接枝物与 PLA 的共混物(质量比为 1:1)在室温下水中浸泡 24 h, 吸水率仅为 1.3%, 而同比例的 PLA/淀粉共混物则高达 19.5%。

淀粉接枝 PLA 共聚物不但能有效增容淀粉填充 PLA 体系, 而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, 相信它具有较大商品化应用前景。

3 可生物降解聚合物增容

用于增容淀粉填充 PLA 体系的聚合物首先应具有可生物降解性, 并且其分子链往往带有酯基、羟基、环氧基等可与淀粉的羟基及 PLA 的酯基发生相互作用的基团, 它们在熔融共混过程中通过形成较强的分子间作用力达到增容 PLA 和淀粉的目的。这是一种非反应性增容方法。如果这类增容剂的加入量较多, 则成为三元共混体系, 此时体系的性能会产生较大的变化。

聚乙烯醇(PVAL)具有可生物降解性,与淀粉相容,且PVAL上残余的乙酸乙烯酯与PLA的溶解度参数相近,与也有一定的相容性。Ke Tianyi等^[20]研究了PVAL的加入量及分子量对PLA/淀粉(50/50)体系形态结构和力学性能的影响,发现共混物的拉伸强度随PVAL加入量的增加而提高,PVAL用量为40%时达最大值,比未增容共混物提高了34%;电镜照片显示,此时淀粉不再以分散相的形式存在,而是与PVAL形成了连续相结构而增加了体系强度。PVAL分子量越大,越难于形成这种连续相结构,共混物的拉伸强度越低。PVAL的增容受淀粉含水率影响很大,淀粉含水率为30%时淀粉颗粒结构完全被破坏而分散,高度分散的淀粉能与PVAL更好地作用,共混物的拉伸强度也得到提高。

G. H. Yew等^[21]尝试用环氧化的天然橡胶(ENR)来增容PLA/大米淀粉(80/20)体系。结果发现,在ENR加入量为5%时,共混物的拉伸强度和断裂伸长率都有所提高。他们认为,这归因于PLA的酯基可以与ENR的环氧乙烷基团形成氢键,大米淀粉的羟基、PLA的羟基及ENR之间也能形成氢键,这些氢键的存在增强了PLA与淀粉间的相互作用。然而由于ENR本身与填充体系相容性不佳,所以继续增加体系中ENR的含量会导致体系的力学性能明显下降。

聚羟基酯醚(PHEE)为缩水甘油醚和二酸发生缩聚反应的产物,是一类力学性能良好、易于加工的可降解高分子材料。D. Carlotta等^[22]以双酚A双缩水甘油醚和己二酸为单体合成了一种PHEE增容剂,用其增容PLA/淀粉共混物可使PLA基体与淀粉颗粒之间产生良好的结合。他们认为这是PHEE与淀粉颗粒之间存在较强的氢键作用的结果,同时发现当共混物中PHEE的含量大于PLA时,拉伸弹性模量和拉伸强度在一定范围(<60%)内都随着淀粉含量的增加而提高。不仅如此,PHEE的加入还可以降低体系的粘度,具有一定的增塑作用。

使用可生物降解聚合物增容淀粉填充PLA体系工艺简单,不会在熔融共混过程中产生副反应而影响PLA基体的性能,可以通过选择合适的聚合物,改善填充体系的脆性。但仅依赖于有限的分子间作用力难以达到较好的增容效果,可以采用与其它增容手段相结合的方法。

4 结语

国内外对淀粉填充PLA体系的研究时间还不长,对它们增容改性的研究报道较少,且大多仅停留在对原淀粉颗粒和PLA的简单二元体系阶段。原淀粉存在性脆、易吸水等固有缺点,在填充PLA体系中颗粒粒径的大小直接影响其在PLA基体中的分散均匀性和材料的力学性能,粒径过大

则不能满足薄膜制品生产的工艺要求。近几年有关这类原淀粉填充型材料报道很少。而通过接枝、酯化、糊化、添加增塑剂共挤出等化学或物理方法制备热塑性淀粉,再与可生物降解聚合物熔融共混,是目前制备淀粉基可生物降解塑料的发展趋势。因此,在目前已有的对原淀粉颗粒和PLA增容的研究基础上,探索如何提高热塑性淀粉和PLA在增塑剂及其它添加剂存在下的相容性是今后值得关注的重要课题。

参考文献

- [1] Pearce E M. Contemporary Topic in Polymer Science, 1977(2): 251 - 253.
- [2] Partio E K, et al. Acta Orthop Scandol Suppl, 1990, 237: 86 - 87.
- [3] Eeink M J. Advances in drug delivery systems[M]. Amsterdam: Elsevier Sci Pub, 1987: 225 - 227.
- [4] Thomson R C, et al. Biomaterials, 1996, 17(3): 321 - 327.
- [5] Wang Hua, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 1761 - 1767.
- [6] Zhang Jianfeng, et al. Biomacromolecules, 2004(5): 1446 - 1451.
- [7] Zhang Jianfeng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94: 1697 - 1704.
- [8] Chang L J. Journal of Polymers and the Environment, 2000, 8(1): 33 - 37.
- [9] Wang Hua, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(4): 133 - 138.
- [10] Tsutomu O, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100: 3009 - 3017.
- [11] Tsutomu O, et al. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(8): 905 - 924.
- [12] Carlson D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72: 477 - 485.
- [13] Mani R, et al. Journal of Polymer Science, A: Polymer Chemistry, 1999, 37(11): 1693 - 1702.
- [14] Wu C S. Macromolecular Bioscience, 2005(5): 352 - 361.
- [15] 涂克华,等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 147 - 150.
- [16] 涂克华,等. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 108 - 111.
- [17] Chen Li, et al. Polymer, 2005, 46: 5723 - 5729.
- [18] 由英才,等. 离子交换与吸附, 2002, 18(1): 58 - 63.
- [19] 石红锦,等. 沈阳化工学院学报, 2005, 19(3): 200 - 203.
- [20] Ke Tianyi, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2003, 11(1): 7 - 14.
- [21] Yew G H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 488 - 500.
- [22] Carlotta D, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 1775 - 1786.

PROGRESS IN COMPATIBILIZATION OF STARCH FILLED POLY(LACTIC-ACID) SYSTEM

Fang Xianli¹, Gu Dongya², Wang Yong³, Chen Xianyi¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Department of Chemical Engineering, Yancheng Textile Vocational Technology College, Yancheng 224005, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The progress in compatibilization of starch filled poly(lactic-acid) composites was reviewed. Three methods inclu-

ding low-molecular weight coupled agent compatibilizaiton, grafted polymer compatibilization and biodegradable polymer compatibiliza-
tion were briefly introduced repectively, their advantages, disvantages and compatibilization effect were also evaluated. The foreground
of compatibilization of starch filled poly(lactic-acid) composites was prospected.

KEYWORDS poly(lactic-acid), starch, compatibilization

透明聚丙烯饮料瓶专用料通过验收

由抚顺石化公司乙烯化工厂生产的新产品“透明聚丙烯饮料瓶专用料”一次性通过验收, 获得了与会专家的一致好评。该厂以市场为导向, 开发高端树脂新产品, 靠树脂专用料站稳市场。透明聚丙烯饮料瓶专用料项目是该厂投资

50 万元, 历时两年, 经过小试, 工业化生产而投放市场的。经透明改性的聚丙烯具有优良的透明性和光泽度, 可与典型的透明材料(如 PET、PVC、PS) 相媲美, 并具有较高的抗热变能力和更广阔的应用范围, 可广泛应用于医用器械、透明包装、日用品等领域。
(塑料模具网)

欢迎订阅 2007 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

凡漏订《工程塑料应用》和《化学分析计量》的读者, 均可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2007 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2006 年底共 34 卷 206 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2006 年底共 15 卷 53 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

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

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
合计	176		700(优惠)	700(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
合计	59		300(优惠)	300(优惠)