

接枝聚乳酸/塑化淀粉共混物的制备与性能研究

邱丽清^{1*}, 刘杭忠², 童跃进³, 关怀民²

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省竹材工程技术研究中心, 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 武夷山 354300; 2. 福建师范大学材料科学与工程学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007; 3. 福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

摘要:为提高聚乳酸(PLA)/淀粉共混物界面作用和降低成本,引入甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝聚乳酸和塑化淀粉(TPS),通过挤出和注射成型制备接枝聚乳酸/塑化淀粉共混物(PLA-g-GMA/TPS)。红外光谱分析证实,GMA成功接枝到PLA分子链上。对共混物的力学性能、热机械性能、微观形貌、热性能及亲水性等进行了系统研究,结果表明,选择GMA用量为6%(接枝率为1.51%)和TPS用量为10%时的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量最佳,分别为42.6MPa、8.9%及260MPa。FE-SEM观察结果表明,低含量TPS中颗粒被基体包覆或嵌入,界面平整,界面结合力强。DMA和DSC结果显示,不同质量配比的PLA-g-6%GMA/TPS共混物的 T_g 、储存模量、结晶度、结晶温度及熔融温度仅在小范围内发生变化。吸水率和接触角结果表明,低含量TPS的共混物吸水率和接触角变化幅度均小于高含量TPS体系。

关键词:聚乳酸接枝共聚物; 塑化淀粉; 共混物; 甲基丙烯酸缩水甘油酯

随着人们环保意识的提高,生物降解材料走进了人们的视野,备受关注^[1]。大量不可降解的塑料制品遭废弃后,不但严重污染我们赖以生存的环境,带来许多不方便和不安全的因素,而且浪费当下紧缺的石油资源^[2]。聚乳酸,由玉米发酵得到的乳酸经熔融缩聚而成,是当今社会公认的一种环境友好型材料,有许多优点,如生物降解性、无毒性、可塑性^[3, 4],广泛应用在医药、农业、工业及日常生活等领域,被视为可替代常见聚烯烃树脂的最佳选择之一^[4, 5]。但也存在一些缺点,如脆性大、成本高。木薯淀粉,属天然高分子材料,可降解,来源广泛,成本低,粒径小^[6],但淀粉分子链中含有大量的羟基和氢键,容易吸水,热成型温度较低^[7]。因此,制备聚乳酸/淀粉共混物具有很大的现实意义,也受到了人们的重视。

聚乳酸/淀粉共混体系在热力学上是不相容的,因此,改善聚乳酸/淀粉共混体系的界面相容性迫在眉睫。有人通过添加偶联剂改善共混体系的界面相容性,如张清松等^[8]添加柠檬酸三丁酯,李勇锋等^[9]采用钛酸四丁酯提高共混物的相容性。也有研究者在分子链上引入活性基团,来增容共混体系,Huneault^[10]和Wu等^[11]制备丙烯酸接枝聚乳酸共聚物作为相容剂,Zhang^[12]和赖广兴等^[13]制备衣康酸接枝聚乳酸共聚物来增容聚乳酸/淀粉复合体系。甚至有研究者通过加入其它聚合物进行共混增容,如汤化伟等^[15]采用聚己内酯,文胜等^[16]采用聚烯烃弹性体来进行增容。

本文采用反应挤出接枝法制备甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物,采用挤出共混法制备接枝聚乳酸/塑化淀粉共混物。通过测定聚乳酸接枝共聚物的接枝率、拉伸性能、红外光谱等确定聚乳酸接枝共聚物中甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的用量,进而制备接枝聚乳酸/塑化淀粉共混物,考察了共混物的拉伸性能、热性能、微观形貌及耐水性等。

1 实验部分

1.1 原料

淀粉(工业级)和聚乳酸(PLA,注塑级)分别由福建百事达生物材料有限公司和江苏省江阴市杲信化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.009

收稿:2016-10-22;修回:2017-06-28;

基金项目:福建省教育厅资助项目(JAT160516);

作者简介:邱丽清(1989—),女,硕士研究生,助教,主要从事生物资源资源的再利用和高分子复合材料的成型与加工方面的研究;

* 通讯联系人,E-mail: wuyi_qlq@163.com.

纤有限公司友情提供,使用前分别于 110 和 80℃下干燥 24h。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,分析纯),购买于 Johnson Matthey Company。过氧化苯甲酰(BPO),购买于国药集团化学试剂有限公司,使用前重结晶纯化。甘油,购买于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 接枝聚乳酸及其与塑化淀粉共混物的制备

1.2.1 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物的制备 固定聚乳酸(PLA)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的总质量为 50g。分别将聚乳酸和 GMA 总质量 4.5%(6、10 和 14%)的 GMA 接枝单体、聚乳酸和 GMA 总质量 95.5%(94、90 和 86%)的 PLA 及 GMA 质量 10%的引发剂过氧化苯甲酰(BPO)预混合(配方见表 1),利用哈克流变仪密炼(Haake Pheo Drive 4, Germany),160℃下,密炼 12min,制备甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物(PLA-g-GMA)。接枝率测定方法见测试与表征,结果显示,GMA 用量为聚乳酸和 GMA 总质量的 6%时,接枝率最大,为 1.51%。

表 1 PLA-g-GMA 共聚物制备配方
Table 1 Components of PLA-g-GMA copolymer

编号	PLA/g	GMA/g	BPO/g
1	50	0	0
2	47.75	2.25	0.225
3	47	3	0.3
4	45	5	0.5
5	43	7	0.7

注:No. 2、No. 3、No. 4、No. 5 分别是 GMA 为聚乳酸和 GMA 总质量的 4.5%(6、10 和 14%),No. 3 记为 PLA-g-6%GMA。

1.2.2 塑化淀粉的制备 选择适量的甘油(为淀粉的质量分数)作为增塑剂与淀粉预先混合,室温放置 24h。随后在 140℃下,分批置于 GHR-5 型高速混合机(江苏张家港日新机电塑料机械厂)内高速混合 1h,制备得到塑化淀粉(TPS),备用。

1.2.3 聚乳酸接枝共聚物/塑化淀粉共混物的制备 仿照表 1 配方,利用 XMTD-3001 型双螺杆挤出机(欣灵电器股份有限公司),在一定温度和转速条件下挤出和造粒,制备不同 GMA 含量的 PLA-g-n%GMA,将其与 TPS 预混合,挤出、造粒、注塑,然后进行力学性能测试,选择最适合的 GMA 用量(GMA 用量为聚乳酸和 GMA 总质量的 6%)(配方见表 2)。仿照表 1 中 No. 3 的配方,制备 PLA-g-6%GMA,将其与 TPS 按不同质量配比预混合,挤出、造粒及注塑,配方如表 3。采用同样方法制备 PLA 和 PLA/TPS(1:1)样条。

表 2 PLA、PLA/TPS(1:1)及 PLA-g-n%GMA/TPS(1:1)共混物配方
Table 2 Components of PLA、PLA/TPS(1:1) and PLA-g-n%GMA/TPS(1:1) blend

编号	PLA/g	GMA/g	BPO/g	TPS/g
A ₀	1000	0	0	0
A ₁	500	0	0	500
A ₂	477.5	22.5	2.25	500
A ₃	470	30	3	500
A ₄	450	50	5	500
A ₅	430	70	7	500

注:A₂-A₅ 可记为 PLA-g-n%GMA/TPS(1:1),其中 n 分别为 4.5、6、10、14,总质量均为 500g。

表 3 不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物配方

Table 3 Components of different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blend

编号	PLA/g	GMA/g	BPO/g	TPS/g
B ₃	564	36	3.6	400
C ₃	658	42	4.2	300
D ₃	752	48	4.8	200
E ₃	846	54	5.4	100

注: B₃、C₃、D₃、E₃ 记为 PLA-g-6%GMA/TPS, PLA-g-6%GMA 的总质量分别为 600、700、800 及 900g。

1.3 测试与表征

聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物接枝率的测定:粗配 0.05mol/L NaOH/甲醇溶液,称取适量烘干后的基准物(邻苯二甲酸氢钾)加入 30mL 蒸馏水,滴加 2 滴酚酞指示剂,用以标定 NaOH/甲醇溶液。配制 0.3mL 三氯乙酸/二甲苯溶液,取 2g 经甲醇抽提 48h 的接枝共聚物(PLA-g-6%GMA)溶于二甲苯中,加入 3mL 左右上述溶液,回流 0.5h,滴入 2 滴酚酞指示剂,用标定好的 NaOH/甲醇溶液滴定,采用相应公式计算接枝率。公式为:

$$G = \{ [142.15 \times (V_0 - V) \times C] / (1000 \times M) \} \times 100\%$$

式中,C 为标定后 NaOH/甲醇溶液浓度;V₀ 为空白样消耗的体积;V 为样品消耗的体积;M 为接枝共聚物质量;G 为接枝率。经计算 C=0.05242mol/L,V₀=45.50mL,V=41.40mL,M=2g,因此 G=1.51%。

称取适量样品,采用 AVATAR-330 型红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技)测定红外光谱。

在恒定的温度和湿度条件下,选择哑铃型样条按照国标(GB/T 1040.2-2006)用 CMT4204 型万能材料试验机(深圳市新三思技术有限公司)进行力学性能测试,拉伸速度为 1mm/min,测得拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量等数据。对于每一种聚合物或共混物样品均取 5 个样条的平均值。

采用 Q800 型动态机械分析仪(DMA,美国 TA 公司)对共混物的动态热机械性能进行分析,测试温度为 25~160℃,升温速率为 3℃/min,频率 1.00Hz,振幅为 10.0μm。

选用力学性能测试中拉断的样条,截取断面并喷镀铂金,采用 JEOL 7500F 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子公司)观察断面形貌。

称取 5~10mg 样品,采用 DSC822° 型差示扫描量热仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行 DSC 分析,设定升温速率为 10℃/min,扫描温度范围为 30~200℃。

称取 5~10mg 样品,采用 TGA/SDTA851e 型热重分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行热失重分析,升温速率为 10℃/min,N₂ 气氛流速 50mL/min,扫描温度范围为 30~500℃。

将标准样条于 105℃下干燥 24h,冷却至室温后称量,浸没于装有适量蒸馏水的烧杯中,一段时间后取出,用滤纸吸除表面水分、称量,计算吸水率。吸水率公式如下:

$$M = [(M_t - M_o) / M_o] \times 100\%$$

式中,M 为吸水率,M_t 为浸泡第 t 小时的样品质量,M_o 为样品初始质量。

室温下,采用 OCA20 型接触角仪对在 105℃下干燥 24h 的标准样条进行接触角测试。将超纯去离子水于样条表面接触形成水滴,通过微机摄像记录其接触角值,连续测量 5 次(误差在 1.0°范围内),取平均值。

2 结果与讨论

2.1 聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的反应机理

图 1 为聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物接枝反应的自由基聚合反应机理。主要分为两步:第一步是过氧化苯甲酰(BPO)分解,形成初级自由基,如图 1(1)所示;第二步为聚乳酸(PLA)分子主链

上的氢原子被捕获,形成 PLA 大分子自由基,PLA 大分子自由基发生均聚,如图 1(2a)所示;PLA 大分子自由基与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在 BPO 作用下,发生增长、终止,形成 PLA-g-GMA,如图 1(2b)所示。

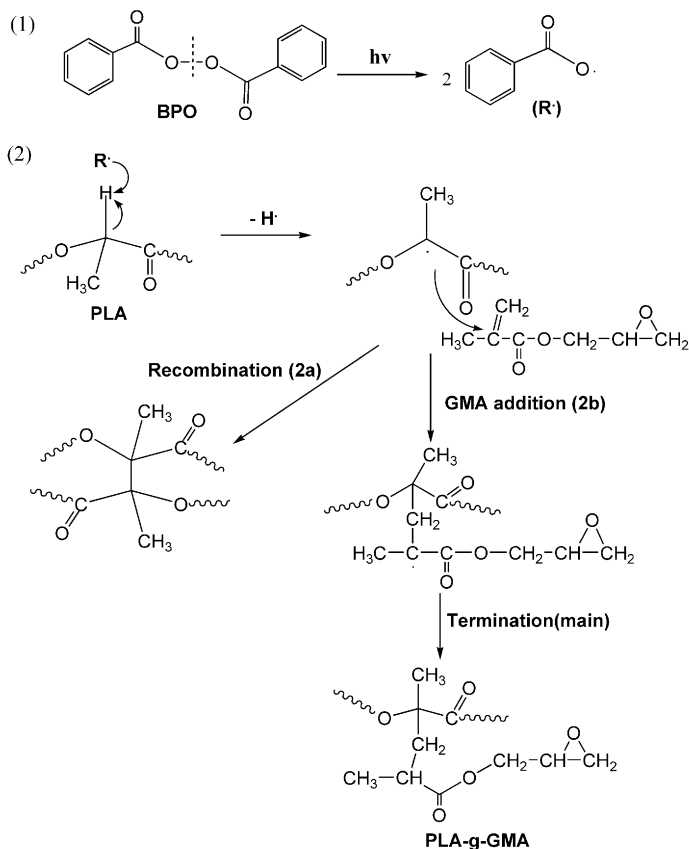


图 1 聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的反应机理
Figure 1 The possible reaction mechanism for grafting of GMA onto PLA

2.2 聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的红外光谱分析

图 2 为 PLA、GMA 及 PLA-g-6%GMA 的 FT-IR 光谱图。GMA 单体上的特征吸收峰在 1718、1636、908 和 845 cm^{-1} 处,分别是由 C=O 的伸缩、C=C 的伸缩及环氧基的伸缩和变形振动引起的。PLA-g-6%GMA 的光谱曲线中出现 PLA 分子链上的全部特征基团,但因为 PLA-g-6%GMA 是 PLA 与 GMA 在引发剂作用下发生接枝反应形成的,特征吸收峰 C=O 较 GMA 和 PLA 的发生了偏移,位于 1756 cm^{-1} 处。此外,PLA-g-6%GMA 上的 C=C 伸缩振动(1636 cm^{-1})峰几乎消失,说明 GMA 接枝单体的双键已参与到接枝反应中。在 908 cm^{-1} 处出现环氧基伸缩振动,进一步说明 GMA 与 PLA 已发生接枝反应,形成聚乳酸接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

2.3 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的力学性能分析

PLA、PLA/TPS(1:1) 及 PLA-g-n%GMA/TPS(1:1) 共混物的力学性能测试结果如表 4 所示。PLA(A_0) 的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量分别是 50.3MPa、10.1% 及 242MPa, A_1 的拉伸强度和断裂伸长率为 A_0 的 1/3 倍。这是由于 PLA 是疏水性材料,TPS 是亲水性材料,二者之间存在热力学上的不相容。为改善聚乳酸和淀粉界面相容性差的问题,可通过接枝共聚法引入含亲水反应性基团的单体来进行改善^[10,11]。固定 PLA-g-GMA/TPS 质量比为 1:1, $A_2 \sim A_5$ 中的 GMA 用量从 4.5%~14% 变化,PLA-g-GMA 的拉伸性能发生明显变化。当 GMA 用量为 6% 时,拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量最佳,分别为 33.9MPa、7.1% 及 343MPa(A_3)。其主要原因是加入适量 GMA 后,可增加共混物中接枝

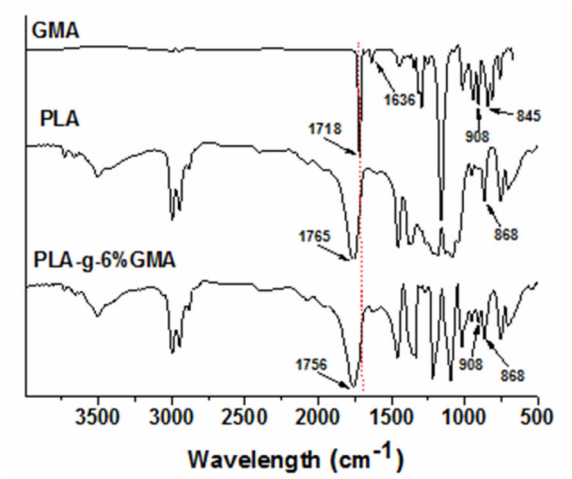


图 2 PLA、GMA 及 PLA-g-6%GMA 的 FT-IR 光谱图

Figure 2 FT-IR spectrum of the neat PLA, GMA and PLA-g-6%GMA

PLA 与 TPS 分子链间的相互作用力,使二者之间的结合牢固,相对滑移变得困难,相容性得到改善。但是 GMA 超过一定量后,易发生团聚,使相容效果变差。

表 5 为不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的力学性能测试结果。随着 TPS 用量(如 10、20、30、40 和 50%)变化,拉伸性能也发生了明显变化。当塑化淀粉用量较少时,淀粉颗粒可以被聚乳酸基体很好地浸润;塑化淀粉用量过多时,塑化淀粉易抱团聚集,产生相分离现象。塑化淀粉用量为 10% 的共混物(E₃)和 A₀ 的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量接近,分别为 42.6MPa、8.9%及 260MPa。淀粉价格大约是 PLA 的 0.1 倍,用 10%TPS 代替部分 PLA,可在很大程度上降低成本。

表 4 PLA、PLA/TPS(1:1)及 PLA-g-n%GMA/TPS(1:1)共混物的拉伸性能数据

Table 4 Tensile property data of PLA、PLA/TPS(1:1) and PLA-g-n%GMA/TPS(1:1) blends

编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
A ₀	50.3	10.1	242
A ₁	15.8	3.3	448
A ₂	30.2	6.5	328
A ₃	33.9	7.1	343
A ₄	30.6	6.3	285
A ₅	26	5.2	358

注:n 分别为 4、5、6、10、14。

表 5 不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的拉伸性能数据

Table 5 Tensile property data of different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blends

编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
A ₃	33.9	7.1	343
B ₃	34.1	7.3	314
C ₃	34.9	7.6	296
D ₃	37.9	7.9	288
E ₃	42.6	8.9	260

2.4 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的动态热机械性能分析

图 3 是 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 DMA 曲线,图 3-(A)和图 3-(B)分别是内耗-温度和储存模量-温度曲线。内耗等于贮存模量与损耗模量的比值,说明材料在循环过程中,在形变变化落后于应力变化下发生滞后时所消耗的能量。储能模量则代表材料在弹性形变中能量在材料中的储存,反映材料的刚性^[16]。图 3-(A)显示的内耗峰值处对应的温度即为玻璃化转变温度(T_g),聚乳酸(曲线 A_0)的 T_g 在 70℃ 附近,共混物(A_3 - E_3)的 T_g 在 63℃ 左右,且峰高明显低于聚乳酸。这是因为引入 GMA 接枝单体后,破坏了 PLA 分子主链规整性,分子链段活动增强,可以在较低温度和较低能量下进行。从图 3-(B)中可知,PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的储存模量均随温度升高而下降。PLA 储存模量的变化从 60℃ 开始发生剧烈下降,70℃ 处趋零,100℃ 后有所回弹。共混物(A_3 - E_3)随着加载温度的提高,从 50℃ 开始发生储存模量的下降,60℃ 左右下降速率最快,最终与 A_0 重合。其原因是随温度的升高,分子链活动能力增强,储存模量下降;进而加载温度达到 PLA 和 PLA-g-6%GMA/TPS 的 T_g (分别为 70℃、63℃)处,增加了分子链链段的运动;加载温度进一步提高,可能发生了交联使其储存模量回增。

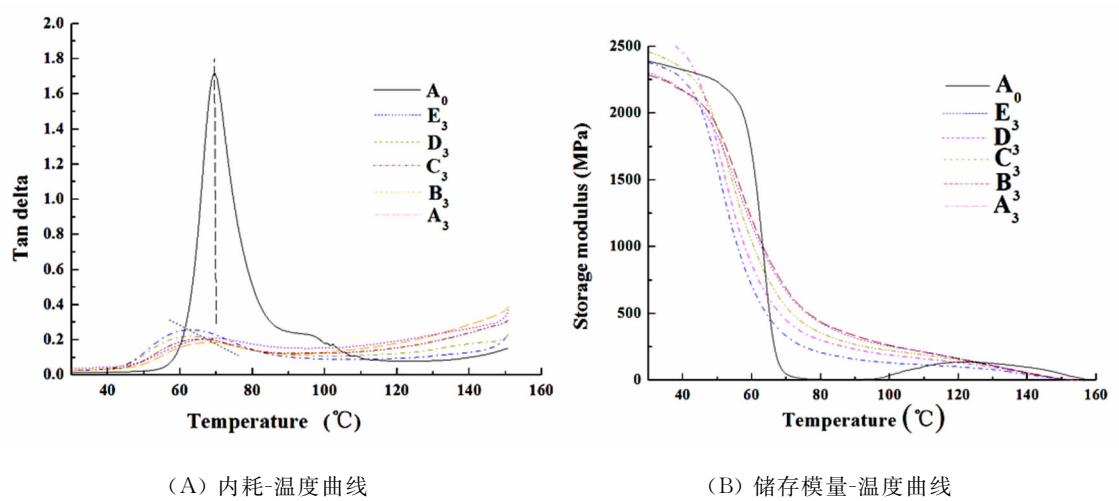


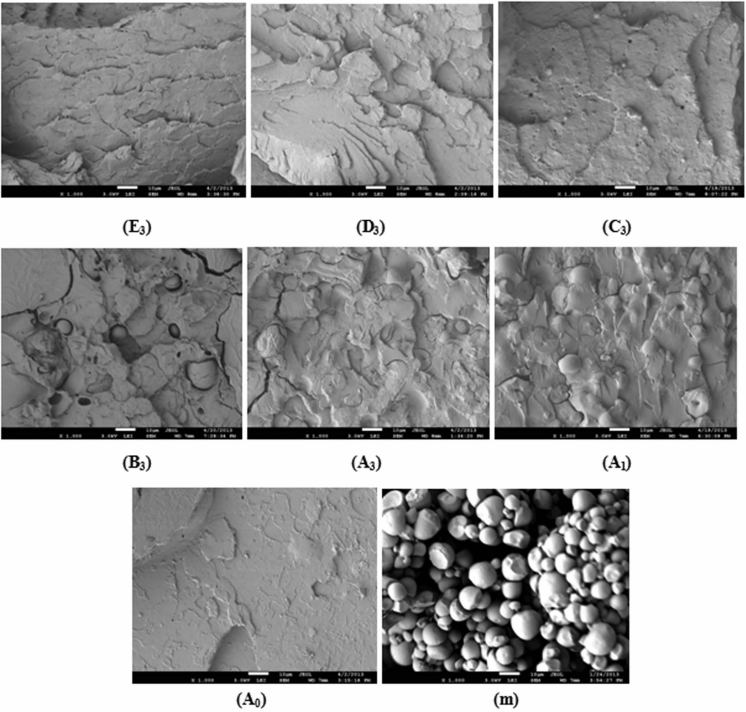
图 3 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 DMA 曲线
Figure 3 DMA curves of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blend

2.5 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物界面的形貌结构分析

图 4 为 TPS、PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 FE-SEM 微观形貌图片,其中,图(A₀)中 PLA 的表面光滑、平整,图(m)中 TPS 是尺寸不均匀、不规则的球体。图(A₁)和图(A₃)中,(A₁)表面 TPS 颗粒明显,数量多,粒径较大,(A₃)中多数 TPS 颗粒嵌入 PLA-g-GMA 基体中,被其包覆,说明 TPS 与基体间界面结合较好,与拉伸性能数据吻合。从图 E₃-A₃ 中,共混物断面表面有不平整、粗糙特征。高含量 TPS 共混物中的表面有较多 TPS 颗粒,并有残留的拔出痕迹和孔洞,表明 TPS 与基体的界面结合力有待提高;低含量 TPS 共混物中的表面未见 TPS 颗粒,可能是 TPS 被基体包覆或嵌入其中而不易被观察所致,说明 TPS 与基体的界面结合力较强。结合力学性能测试结果,可以认为 TPS 用量为 10% 时最适宜。

2.6 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的 DSC 分析

PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 DSC 曲线和数据见图 5 和表 6。综合图 5 和表 6 结果可以发现,当加入不等量 TPS 后,共混物的 T_g 、 W_c 、 T_c 、 T_m (T_{mI} 和 T_{mII}) 和 ΔT_cI 均有微弱变化。与 PLA 相比,共混物的 T_g 与其相近,在 104~117.5℃ 间出现结晶峰,结晶度变化小,但发生结晶所需温度范围变宽,这是因为 PLA-g-6%GMA/TPS 体系中无定形的 TPS 越多,需要更多能量来完成结晶



注：(m)为 TPS.

图 4 TPS、PLA 和不同质量配比的 PLA-*g*-6%GMA/TPS 共混物的 FE-SEM 微观形貌图片

Figure 4 FE-SEM micrographs of pure PLA、TPS and different mass ratio of PLA-*g*-6%GMA/TPS blend

过程。随着 ΔT_c 增加, T_c 降低, 说明过冷度越大的先发生结晶。另外, A_3 - E_3 曲线上均出现了熔融双峰, 是因为 PLA 和 TPS 是两种不同形态(分别是半结晶和无定形)所致。共混后, 随 TPS 用量增加, 熔融双峰均往低温方向移动。

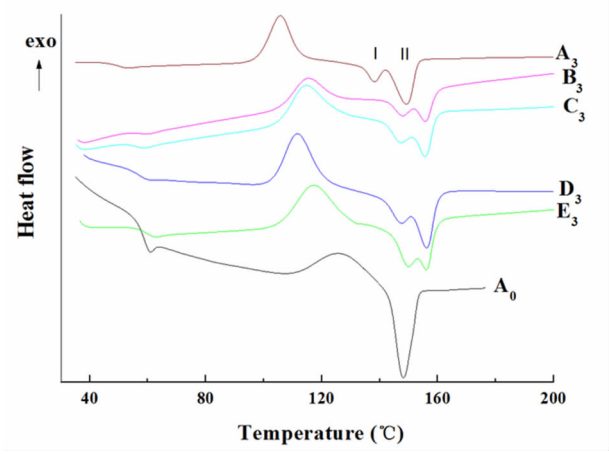


图 5 PLA 和不同质量配比的 PLA-*g*-6%GMA/TPS 共混物的 DSC 曲线

Figure 5 DSC curves of pure PLA and different mass ratio of PLA-*g*-6%GMA/TPS blend

2.7 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的热重分析

PLA 和不同质量配比的 PLA-*g*-6%GMA/TPS 共混物的 TGA 曲线和数据见图 6 和表 7。结合图 6 和表 7 的结果发现, 聚乳酸的分解温度为 356.7℃。比较曲线 A_3 - E_3 可以发现, TPS 的加入, 在一定程度上降低了共混物的分解温度, 其范围在 3.7~21.3℃ 之间, 以 TPS 加入量较低为宜。究其原因这是由于

表 6 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 DSC 数据
Table 6 DSC data of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blends

编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$W_c/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T_{cI}/^\circ\text{C}$	$T_{mI}/^\circ\text{C}$	$T_{mII}/^\circ\text{C}$
A ₀	58.9	15.69	126.6	22.6	149.2	/
E ₃	59.4	11.96	117.5	32.1	149.6	155.9
D ₃	57.3	14.82	112.3	34.9	147.2	156.4
C ₃	55.9	11.64	113.1	33.8	146.9	156.1
B ₃	52.4	11.42	113.6	32.3	145.9	153.9
A ₃	50	10.8	104.0	34.4	138.4	147.8

注： ΔT_{cI} 为过冷度， $\Delta T_{cI}=T_{mI}-T_c$ 。

TPS 分解温度较低,是亲水性物质,与 PLA 存在不相容。综合考虑力学性能测试结果和材料成本,选择 TPS 加入量为 10%为宜。

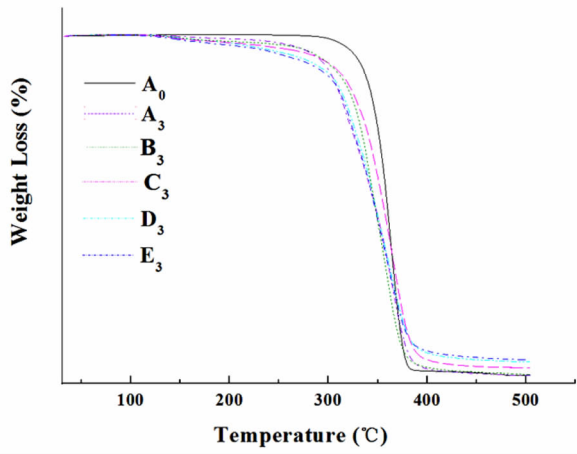


图 6 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 TG 曲线
Figure 6 TG curves of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blend

表 7 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 TG 数据
Table 7 TG data of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blends

编号	分解温度/ $^\circ\text{C}$	失重率/ $\%$
A ₀	356.7	98.31
E ₃	345.4	97.82
D ₃	353.0	93.95
C ₃	345.6	94.34
B ₃	344.2	93.41
A ₃	335.4	91.00

2.8 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的吸水率分析

图 7 是 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的吸水率曲线。PLA 的吸水率随时间推移几乎没变化,说明 PLA 是憎水性材料。A₃-E₃ 共混物的吸水率先迅速增大后缓慢增大。其原因是 TPS 表面富含羟基,易与水发生作用,使得吸水率先迅速增大;共混物吸水趋于饱和后,吸水率缓慢增大。塑化淀粉含量为 10 和 20%时,吸水率变化均较小,综合考虑力学性能测试结果和材料成本,选择 TPS 加入量为 10%为宜。

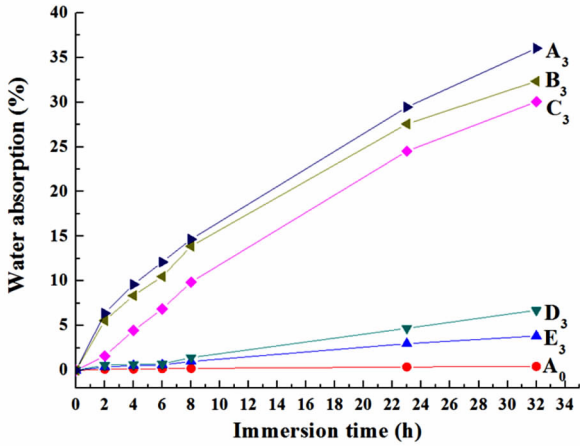


图 7 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的吸水率

Figure 7 The water absorption curves of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blend

2.9 接枝聚乳酸与塑化淀粉共混物的接触角分析

表 8 为 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的接触角测试结果。聚乳酸的接触角为 77.23°。A₃~E₃ 中 TPS 含量为 10 和 20%时,接触角以 2°幅度降低,其余的以 6°的幅度降低。该接触角的变化与吸水率的一致,故选择 TPS 加入量为 10%。

表 8 PLA 和不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的接触角

Table 8 Contact angle of pure PLA and different mass ratio of PLA-g-6%GMA/TPS blends

编号	接触角(°)
A ₀	77.23
E ₃	74.71
D ₃	72.64
C ₃	66.11
B ₃	60.21
A ₃	54.73

3 结论

以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为接枝单体制备 PLA-g-GMA,通过红外光谱、接枝率和力学性能分析得到,PLA-g-GMA 中 GMA 最佳用量为 6%,即 PLA-g-6%GMA。同时,也制备了不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物,并进行力学性能、热性能、微观结构及耐水性能分析。

(1)力学性能测试结果表明,固定 PLA-g-n%GMA/TPS(1:1)时,当 n=6,即 GMA 用量为 6%时,拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量最佳,分别为 33.9MPa、7.1%和 343MPa。PLA-g-6%GMA/TPS 中,加入 10%的 TPS 时,拉伸强度、断裂伸长率、弹性模量最佳,为 42.6MPa、8.9%、260MPa,此时既能降低材料成本,又可以满足材料性能上要求。

(2)SEM 结果显示,低含量 TPS 共混物中的 TPS 颗粒很好地被基体包覆或嵌入,界面结合强。高含量 TPS 共混物中的表面有较多 TPS 颗粒,并有残留的拔出痕迹和孔洞,界面结合较弱。DMA 和 DSC 结果显示,不同质量配比的 PLA-g-6%GMA/TPS 共混物的 T_g、储存模量、结晶度、结晶温度及熔融温度仅在小范围内发生变化。TG 结果显示,与 PLA 的分解温度相比,低含量 TPS 的共混物的分解温度降低

较少。吸水率和接触角结果表明,低含量 TPS 的共混物的吸水率和接触角变化幅度均小于相应的高含量 TPS 体系。

参考文献:

- [1] 刘瑞来,韩静,陈秀娟,雷声宏,刘海清. 高分子学报,2012,(3):291~298.
- [2] Hwang S W, Lee S B, Lee C K, et al. Polym Test, 2012, 31(2):333~344.
- [3] Ren Z J, Li H H, Sun X L, Yan S K, Yang Y M. Ind Eng Res, 2012, 51(21):7273~7278.
- [4] Liu M H, Yin Y, Wei W, Zheng C B, Shen S, Deng P Y, Zhang W X. Nucl Sci Tech, 2013, (B12):73~78.
- [5] Xiong Z, Yang Y, Feng J X. Carbohydr Polym, 2013, 92(1):810~816.
- [6] 吴学森,王伟. 化工时刊,2009,23(1):1~4.
- [7] 徐喻琼,瞿金平. 材料导报,2007,21(6):59~61.
- [8] 张清松,邓晶晶,贺湘伟,吴智华. 塑料工业,2009,37(11):51~54.
- [9] 李勇锋,陆冲,程树军,林嘉平,周达飞. 功能高分子学报,2007,19/20(3):304~307.
- [10] Huneault M A, Li H B. Polymer, 2007, 48(1):270~280.
- [11] Wu C S. Bioscience, 2005, 5(4):352~361.
- [12] Zhang J F, Sun X. J Appl Polym Sci, 2010,94(4):1697~1704.
- [13] 赖广兴,童跃进,关怀民. 现代化工,2009,29(2):109~112.
- [14] 汤化伟,夏华,叶龚兰. 化工新型材料,2009,37(6):83~85.
- [15] 文胜,闫礼成,龚春丽,郑根稳,周毅. 胶体与聚合物,2011,29(2):81~83.
- [16] 何曼君,张江东,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 第三版. 复旦大学出版社:于同隐,2006,235~237.

The Preparation and Property Measurements of the Grafted Poly(lactic acid) and Plastified Starch Blends

QIU Li-qing^{1*}, LIU Hang-zhong², TONG Yue-jin³, GUAN Huai-min²

- (1. College of Ecology and Resources Engineering, Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology Research Center, Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
- 2. College of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;
- 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The grafted poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends with glycidyl methacrylate and thermoplastic starch addition were prepared by extrusion and injection molding technologies to improve the interfacial adhesion of PLA/starch and lower the cost. Infrared spectrum analysis confirms that GMA has been successfully grafted onto the PLA. The mechanical properties, the thermal properties, the morphology of fractured composite surfaces and hydrophilic properties above were well-analyzed. The optimum results of tensile strength, elongation at break and elasticity modulus are 42.6MPa, 8.9% and 260MPa respectively, which is explored at the mass of 6% GMA and 10% TPS (the grafting ratio is 1.51%). Compared with higher thermoplastic starch content in the blends, the FE-SEM observations show that the starch particles on the tensile fracture surface of lower thermoplastic starch content are better embedded in the matrix, resulting in the partial starch granules and a strong interfacial adhesion obviously. DMA and DSC results show that T_g , storage modulus, crystallinity, crystalline temperature and melting temperature just change on a small scale with different mass ratio of PLA-g-6% GMA/TPS blends. The results of water absorption and contact angle values indicate that the blends of lower thermoplastic starch change less than those of higher thermoplastic starch.

Key words: Polylactic acid grafting copolymer; Plastified starch; Blend; Glycidyl methacrylate