

合成工艺
与工程聚乳酸 /DMSO 增塑淀粉复合材料的
制备与表征

邵俊, 赵耀明

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 采用聚乳酸分别和纯淀粉及二甲基亚砷 (DMSO) 塑化淀粉进行共混制备了淀粉/聚乳酸复合材料, 通过力学性能测试, DSC 测试, TG 分析及 SEM 观察发现淀粉含量增加, 材料力学性能降低, 而经 DMSO 塑化淀粉共混物虽然其拉伸强度等力学性能降低, 但冲击强度和弯曲应变均提高, 且复合材料结晶度有较大提高, DMSO 质量分数为 3% 时, 复合材料的冷结晶温度降低 9.4, 熔融温度降低 2.2。纯淀粉和聚乳酸共混复合材料呈现明显的两相结构, 加入 DMSO 之后, 界面黏结加强, 呈现均相特征。

关键词: 聚乳酸; 二甲基亚砷塑化淀粉; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ324.9

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2010)02-0008-04

The Preparation and Characterization of PLA /DMSO Plasticized Starch Composite

SHAO Jun, ZHAO Yao-ming

(Department of Polymer Materials and Eng., South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The starch/poly lactic acid (PLA) blending composites was prepared by using PLA blending with neat starch and dimethylsulfoxide (DMSO) plasticized starch respectively, through mechanical testing, differential scanning calorimeter (DSC) testing, thermal gravimetric analysis (TG) and scanning electron microscopy (SEM) experiments, found that the mechanical properties of the neat starch/PLA blending decreased by adding more starch, but in the case of DMSO plasticized starch/PLA composite, although its mechanical properties, such as tensile strength decreased, the impact strength and flexural strain increased, and the crystallization of PLA also increased when the content of DMSO was 3 wt%, the cold crystallization temperature and melting temperature reduced by 9.4, and 2.2 respectively. The blending of neat starch and PLA composite showed an obvious two-phase structure, by adding DMSO, the interfacial adhesion was highly improved, and the composites showed a homogeneous character.

Keywords: PLA; DMSO Plasticized Starch; Composite; Mechanical Property

聚乳酸和淀粉由于其生物降解性、不依赖石油资源等性质在材料科学界受到普遍关注。聚乳酸是高强度、高模量、高透明性的材料,但同时兼有性脆、延展性欠佳、在自然界降解周期长等缺点。而淀粉由于生产成本低,降解周期短,故将淀粉和聚乳酸共混制备共混材料可以性能互补。但将淀粉加入聚乳酸基体中,由于淀粉是亲水性物质,而聚乳酸则为亲油性聚合物,两者相容性极差,制得的共混物中,淀粉以颗粒的形式分散在聚乳酸基体中,极易形成缺陷和应力集中区域,使复合材料的力学性能大幅降低,脆性增大,从而限制了聚乳酸和淀粉复合材料的应用,因

此实现淀粉和聚乳酸的增容共混而又能改善其脆性成为制备共混物需要解决的首要问题。为此研究者已做了大量的研究^[1-10]。

二甲基亚砷 (DMSO) 是强极性、高沸点的有机溶剂,能与淀粉分子中的羟基形成较强的氢键,破坏淀粉分子内和分子间氢键,从而使淀粉的结晶和颗粒结构得到有效的破坏,而且 DMSO 对人体和环境危害性极低,常用于食品和制药工业,满足人类对安全和环保的要求。本文采用 DMSO 先对淀粉进行塑化,再将其和聚乳酸进行共混,制得了聚乳酸/淀粉复合材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

DMSO: 天津化学试剂一厂; 聚乳酸: 深圳光华伟业生物有限公司; 淀粉: 上海源聚生物科技有限公司。

1.2 实验仪器

医用真空干燥箱: DZF-6090, 上海恒科有限公司; 热练机: 广州南洋电器厂; 平板热机: 东莞市科盛实业有限公司; 平板冷机: 上海第一炼胶机械厂; 万能裁样机: WZY-240, 承德大华试验机有限责任公司。

1.3 性能测试与表征

冲击性能: 按照 GB/T 1843—2008 制作缺口标准样条, 每组实验重复 6 次, 取平均值; 拉伸性能: 按照 GB/T 1040.2—2006 制作标准样条, 拉伸速率 50 mm/min, 每组实验重复 6 次, 取平均值; 弯曲性能: 按照 GB/T 9341—2000 制作标准样条, 速度 5 mm/min, 每组实验重复 6 次, 取平均值。

DSC 测试: 采用 20~200 先升温, 定温 2 min 后降温至 40, 定温 1 min 再升温至 200 程序, 氮气氛围, 升温速率 10 /min; TG 测试: 氮气氛围, 测试范围 30~550, 升温速率 20 /min; SEM 测试: 对拉伸断面进行扫描, 样品表面喷金处理, 工作电压 20 kV。

1.4 材料的制备

将聚乳酸和淀粉于真空烘箱中 80 干燥 24 h, 按照表 1 的混料配比, 将 DMSO 缓慢加入淀粉中, 搅拌均匀后与聚乳酸混合, 将混合物在热练机上共混, 共混温度 165~170, 共混时间 25 min, 后在热压机上 170 热压 3 min, 排气 5 次, 再用冷压机冷压 20 min, 得到的板材用万能裁样机制成标准样条, 备用。

表 1 淀粉、聚乳酸和 DMSO 混合比例¹⁾

Tab 1 The ratio of starch, PLA and DMSO

样品序号	淀粉质量 分数/%	聚乳酸质量 分数/%	DMSO 质量 分数/%
1 [#]	20	80	0
2 [#]	30	70	0
3 [#]	20	80	3
4 [#]	20	80	6

注: 1) 论文中提及的样品序号均以此表为准; DMSO 的质量比以淀粉与聚乳酸质量总和为基准计算。

2 结果与讨论

据文献 [11] 报导, 以 DMSO 为增塑剂, 通过

熔融共混法制得了 DMSO 增塑淀粉, 实验发现 DMSO 可有效地破坏淀粉的颗粒结构和结晶结构, 与淀粉形成稳定的氢键, 有效抑制了淀粉的回生和重结晶。由于 DMSO 也是聚乳酸的良溶剂和有效的增塑剂, 这为 DMSO 增塑淀粉和聚乳酸复合材料的制备提供了依据。

2.1 复合材料的力学性能分析

表 2 为聚乳酸 /淀粉复合材料的力学性能测试结果。从表 2 中可看出, 聚乳酸 /纯淀粉共混物中 (1[#]、2[#]) 淀粉用量增加, 复合材料的力学性能降低。复合材料的力学性能主要与基体的性质有关, 将淀粉加入聚乳酸基体中, 由于两者不相容, 淀粉以颗粒状分散在聚乳酸基体中, 随淀粉用量的增加, 淀粉颗粒的聚集也更明显, 从而形成越来越多的相界面, 界面张力增大, 在界面处极易形成应力集中区域, 从而使力学性能下降。

在复合材料中加入 DMSO, 与未加 DMSO 的复合材料相比 (1[#]、3[#]、4[#]), 虽然其拉伸强度、弯曲强度和弹性模量均降低, 但冲击强度略有增加, 而弯曲应变则增加明显; 且随着 DMSO 用量的增加, 冲击强度和弯曲应变均有所提高。这是由于 DMSO 一方面可以有效地破坏淀粉的结晶结构, 充当淀粉增塑剂的作用, 但同时它也是复合材料的增塑剂, 使聚乳酸基体中分子间容易滑移, 故虽导致拉伸强度等力学性能降低, 但冲击强度和弯曲应变得到改善, 这说明 DMSO 的加入可改善材料的刚性和脆性, 具有增韧作用。

表 2 聚乳酸、淀粉和 DMSO 共混物的力学性能

Tab 2 The mechanical property of PLA, starch and DMSO composite

样品序号 ¹⁾	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	弯曲强度 /MPa	弹性模量 /MPa	弯曲应变 /mm
1 [#]	58.01	2.01	70.94	3047	2.75
2 [#]	54.11	1.81	58.44	2857	2.26
3 [#]	51.13	2.04	56.3	2372	3.42
4 [#]	46.96	2.14	46.88	2146	3.85

注: 1) 样品序号同表 1, 下同。

2.2 聚乳酸、淀粉和 DMSO 复合材料的 DSC 分析

图 1 为聚乳酸、淀粉和 DMSO 复合材料的 DSC 图, 具体温度数据列于表 3 中。从图 1 和表 3 中可以看出: 当添加不同用量的淀粉时, 对复合材料的玻璃化转变温度, 冷结晶峰影响不大 (1[#]、2[#]), 但淀粉用量的增加, 复合材料中聚乳酸的结晶度略有增加, 因为淀粉在聚乳酸基体中起到成核剂的作用; DMSO 的加入对复合材料的玻璃化转变温度影响不大, 但随

着添加 3% 的 DMSO (3[#]) 可使复合材料的冷结晶温度显著降低, 结晶熔融温度也有较大的降低, 结晶度增加, DMSO 用量增加至 6% 时 (4[#]), 冷结晶温度和熔融温度上升, 结晶度也略有下降。这是因为 DMSO 在复合材料中起着增塑剂和溶剂的双重作用, 当 DMSO 添加量较低, 为 3% 时, 对复合材料的增塑效果明显, 当增加添加量达到 6% 时, 其溶剂作用开始出现, 故导致冷结晶温度和熔融温度升高, 结晶度降低。

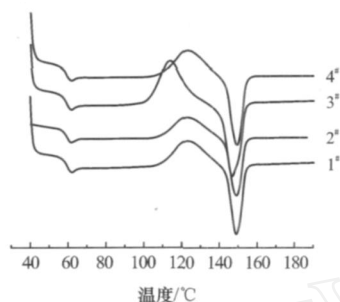


图1 聚乳酸、淀粉和 DMSO 复合材料的 DSC 图

Fig 1 The DSC paragraph of PLA, starch and DMSO blending composites

表3 聚乳酸、淀粉和 DMSO 共混物的 DSC 数据¹⁾

Tab 3 The DSC data of PLA, starch and DMSO blending composites

编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c/\%$
1 [#]	61.64	123.2	149.0	18.45	24.64
2 [#]	61.97	123.3	149.2	17.16	26.19
3 [#]	61.89	113.8	146.8	23.88	32.85
4 [#]	61.62	123.2	149.5	20.81	29.46

注: 1) 表 3 中结晶度仅指聚乳酸的结晶度, 聚乳酸结晶度的计算公式如下。

$$X_c = [H_m / (W_{\text{PLA}} \times 93.6)] \times 100\%$$

式中, X_c 为共混物中聚乳酸的结晶度; H_m 为共混物 DSC 中熔融峰面积; W_{PLA} 为共混物中聚乳酸所占的质量分数; 93.6 为 100% 结晶聚乳酸熔融焓的理论值, $\text{J/g}^{[12]}$ 。

2.3 聚乳酸、淀粉和 DMSO 复合材料的热重分析

图 2 和图 3 为纯淀粉、聚乳酸及其 4 种共混物的热重分析曲线。从图 2、图 3 可以看出, 淀粉的最大质量损失峰出现在 315^o, 而聚乳酸的最大质量损失峰则出现在 368^o, 当添加质量分数为 20% 的淀粉时, 共混物的热重微分曲线上呈现出明显的两段质量损失特征 (1[#]), 添加 30% 的淀粉后 (2[#]), 前期质量损失更明显, 说明共混物中淀粉与聚乳酸是不相容的两相结构, 呈现各自的质量损失特征; 添加 DMSO

之后 (3[#]、4[#]), 共混物的热重微分曲线上只出现一个较宽的峰, 不再出现明显的两相质量损失特点, 同时发现随着 DMSO 用量的增加, 峰宽变窄, 最大质量损失温度位于淀粉和聚乳酸的最大质量损失温度之间, 并逐渐向中间移动, 说明原本呈现两相结构的共混物, 在加入 DMSO 后, 相分离的现象得到改善, 界面黏结和相互作用加强, 开始表现出均相的质量损失特点。

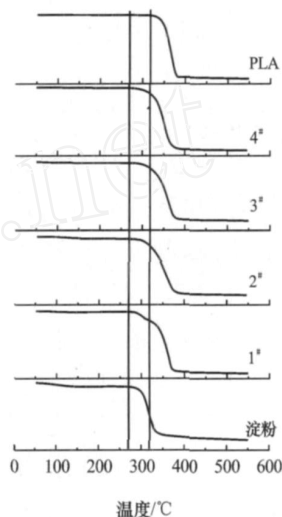


图2 纯淀粉、聚乳酸及其 4 种共混物的 TG 图

Fig 2 TG paragraph of starch, PLA and other four blending composites

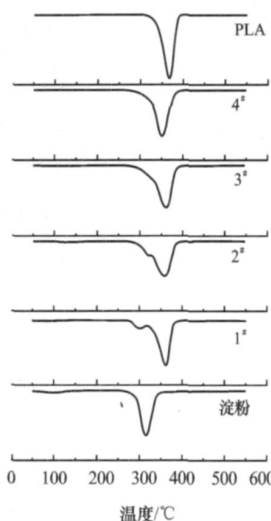


图3 纯淀粉、聚乳酸及其 4 种共混物的 DTG 图

Fig 3 DTG paragraph of starch, PLA and other four blending composites

2.4 复合材料的电镜分析

图 4 为 1[#]、3[#]、4[#] 号样品拉伸断面的电镜图。从图 4a 可看出: 未添加 DMSO 的共混物表现出明显的

两相结构, 界面十分清晰, 界面黏结很差; 添加 3% DMSO 之后虽然仍可见淀粉的颗粒结构, 但相分离现象已经得到改善, 可清楚看到界面之间有黏结现象, 淀粉与聚乳酸基体的界面黏结加强; 加入 6% 的 DMSO, 淀粉的颗粒结构已经被有效破坏, 呈现明显的塑化和变形特征, 同时塑化淀粉和聚乳酸融为一体, 呈现部分均相的特点, 界面黏结性得到进一步改善。

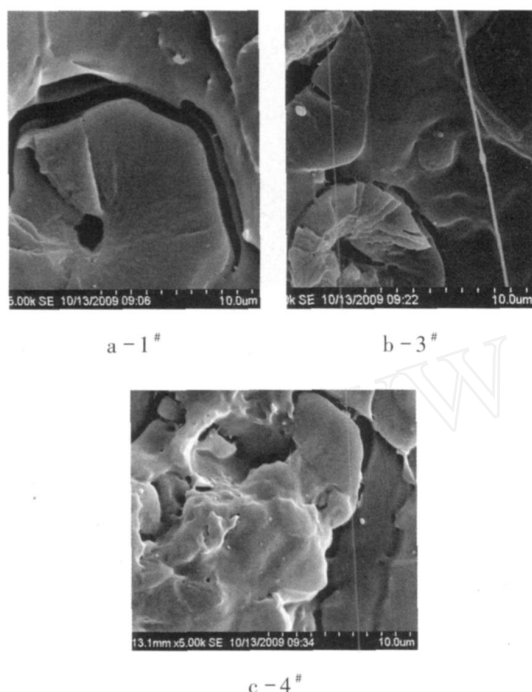


图 4 四种复合材料的电镜分析

Fig 4 The analysis of four blending composites

3 结论

1) 淀粉的加入增加了复合材料的脆性, 随着淀粉用量的增加, 复合材料的力学性能均降低; 加入 DMSO 之后材料的脆性得到改善, 冲击强度和弯曲应变随着 DMSO 用量的增加有较大的提高。

2) 淀粉的加入有利于聚乳酸的结晶, 但对玻璃化转变温度和熔融温度影响不大; 加入 3% 的 DMSO, 复合材料的冷结晶温度和熔融温度明显降低。同时使聚乳酸的结晶度大幅提高, 呈现比较明显的增塑作用; 添加 6% 的 DMSO 时, DMSO 的溶剂作用加强, 使冷结晶峰和熔融温度反而上升。

3) 通过热重分析和扫描电镜分析发现: 纯淀粉和聚乳酸共混, 体系呈现明显的两相结构, 体系分相

明显, DMSO 的加入, 加强了淀粉和聚乳酸的界面黏结, 淀粉颗粒结构被破坏, 使共混物呈现出均相特征。

参 考 文 献

- [1] WANG Hua, SUN Xiuzhi, PAUL S Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 84 (6): 1257 - 1262
- [2] OHKITA T, LEE S H. Effect of aliphatic isocyanates (HDI and LD I) as coupling agents on the properties of eco-composites from biodegradable polymers and com starch [J]. J Adh Sci Technol, 2004, 18 (8): 905 - 924
- [3] ZHANG Jianfeng, SUN Xiuzhi Mechanical properties of poly (lactic acid) /starch composites compatibilized by maleic anhydride [J]. Biomacromolecules, 2004 (5): 1446 - 1451.
- [4] DUBOIS P, NARAYAN R. Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends [J]. Macromol Symposia, 2003, 198: 233 - 243
- [5] CHEN Li, QIU Xueyu, DENG Mingxiao, et al The starch grafted poly (L-lactide) and the physical properties of its blending composites [J]. Polymer, 2005, 46: 5723 - 5729.
- [6] 邵俊, 赵耀明. 原位法合成聚乳酸接枝淀粉共聚物的研究与应用 [J]. 中国塑料, 2009, 23 (10): 15 - 20
- [7] PARK J W, M S S, KIM S H, et al Biodegradable polymer blends of poly (L-lactic acid) and gelatinized starch [J]. Polym Eng Sci, 2000, 40 (12): 2539 - 2550
- [8] 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]. Carbohydr Polym, 2008, 71: 109 - 118
- [9] 李申, 周晔, 任天斌, 等. 聚乳酸 /淀粉复合材料的制备及性能研究 [J]. 塑料, 2006, 35 (4): 7 - 11.
- [10] 吴学森, 王伟. 淀粉含量对聚乳酸 /淀粉共混物力学性能的影响 [J]. 中国塑料, 2009, 23 (2): 27 - 31.
- [11] 张坤玉, 冉祥海, 吴航, 等. 新型热塑性淀粉的制备和性能 [J]. 高等化学报, 2009, 30 (8): 1662 - 1667.
- [12] HUANG J, LISKOWSKIM S, RUNT J, et al Crystallization and microstructure of poly (L-lactide-co-mesolactide) copolymers [J]. Macromolecules, 1998, 31 (8): 2593 - 2599.

(本文于 2009 - 11 - 06 收到)