

聚乳酸/醋酸淀粉薄膜的制备及性能研究

刘 岩,姚菊明,刘羿君

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 采用溶剂挥发成膜法分别制备了聚乳酸(PLA)/淀粉(DPS)和聚乳酸(PLA)/醋酸淀粉(AS)复合薄膜,并通过添加增塑剂改善复合薄膜的力学性能。对样品薄膜进行 SEM、TG、DMA 和机械性能测试,结果表明:PLA/AS 复合薄膜与 PLA/DPS 复合薄膜相比,各组分的相容性以及薄膜的断裂伸长率得到了改善,尤其是增塑剂的添加使复合薄膜的力学性能得到了明显提高。

关键词: 聚乳酸(PLA); 醋酸淀粉; 薄膜; 力学性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

0 引 言

聚乳酸(PLA)是一种新型的可降解材料,容易降解成对环境没有影响的水和二氧化碳,因此,被认为是一种具有广泛应用前景的脂肪族聚酯^[1-2]。由于其良好的生物相容性,PLA 已被广泛应用于骨组织支架、缝合线、组织材料、药物缓释剂等医用材料领域;由于其良好的物理力学性能和透明性,PLA 在包装材料、纤维和农业薄膜等领域具有很大的应用前景。但是,目前 PLA 价格较高、且成品后脆性大等因素限制了其广泛应用^[3-5]。

淀粉是一种天然的可降解聚合物,具有来源广泛、价格低廉等诸多优点,常常被作为填料填充于聚合物中以降低成本^[6-8]。原淀粉是典型的亲水性物质,而 PLA 具有明显的疏水性,两者在热力学上属于不相容体系^[9-10]。本文首先将淀粉进行改性制得醋酸淀粉(AS),再将 AS 与 PLA 共混,制备 PLA/AS 复合薄膜,并通过添加增塑剂来改善复合薄膜的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乳酸(PLA, $M_w=100\ 000$,购自浙江海正生物材料有限公司);

马铃薯淀粉(Potato starch,直链淀粉含量为 20%,天津市科密欧化工试剂有限公司);

醋酸淀粉(AS,实验室自制);

增塑剂 PEG400(天津市科密欧化工试剂有限公司);

冰醋酸(分子量 60.05,杭州市高晶精细化工有限公司);

乙酸酐(分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司)。

1.2 试样的制备

醋酸淀粉(AS)的制备:将原淀粉在 70℃真空干燥箱中干燥 4~5 h,然后将 20 g 干燥淀粉(DPS)加入到

25 mL 冰醋酸中并混合搅拌,再将冷的醋酸酐(35 mL)和催化剂(0.3 g)缓慢加入到反应瓶,升温至 85℃ 反应 2 h。将反应液离心收集沉淀,并用蒸馏水清洗沉淀中残留的酸和催化剂,然后将沉淀物收集在布氏漏斗中抽滤,在 60℃ 烘箱中烘干至恒重,采用文献[11]方法测得取代度为 0.51。

复合薄膜的制备:先将 PLA 在 70℃ 真空干燥箱中干燥 4~5 h,然后将 PLA、淀粉或醋酸淀粉和增塑剂按表 1 比例在常温下置于 50 mL 的二氯甲烷溶剂中剧烈搅拌,反应 2 h。然后将混合物缓慢倒在玻璃板上,采用溶剂挥发成膜法,在通风柜中干燥 12 h,再放入 70℃ 烘箱中干燥 10 h,脱模密封保存。

1.3 性能测试及分析

1.3.1 扫描电镜测试(SEM)

采用日本 JEOL 公司的 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,将试样放入液氮中冷却脆裂,然后将断裂面真空镀金,用扫描电子显微镜观察断面形貌。

1.3.2 力学性能测试

将复合膜制成 40 mm×5 mm 的标准试样,在 20℃、60%RH 恒温恒湿条件下进行拉伸试验,拉伸速度为 10 mm/min,取 5 个样的平均值,测试拉伸强度和断裂伸长率。

1.3.3 热失重分析(TG)

热失重分析采用的仪器为 Pyris I TGA 热失重仪,试样量 5~10 mg,试样在氮气环境下从室温加热至 500℃,升温速率为 15℃/min。

1.3.4 动态力学测试(DMA)

动态力学热分析采用美国 TA 公司 Q800 型测试仪的多频一应力模式,频率为 1 Hz,测试温度范围 20~140℃,升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 复合薄膜的微观形态分析

图 1 为不同薄膜断面的 SEM 照片。PLA 薄膜的断面形态均一,光滑平整;而 PLA/DPS 复合薄膜中原淀粉相互团聚成颗粒状,两相之间存在着明显的相分离;与 PLA/DPS 薄膜相比较,PLA/AS 中醋酸淀粉的颗粒尺寸变小,并且颗粒是“溶于”PLA 基质中,相容性明显提高;随着增塑剂 PEG400 的加入,复合薄膜的断面形貌由分离相向连续相转变,颗粒尺寸逐渐减小;随着增塑剂含量的增加,断面形貌也变得平整,形貌变得均一。但当 PEG400 含量增加到 30%时,分散相周围和基体相出现应力发白现象,这是由于相界面处应力集中引发银纹造成的,是韧性断裂的特征。

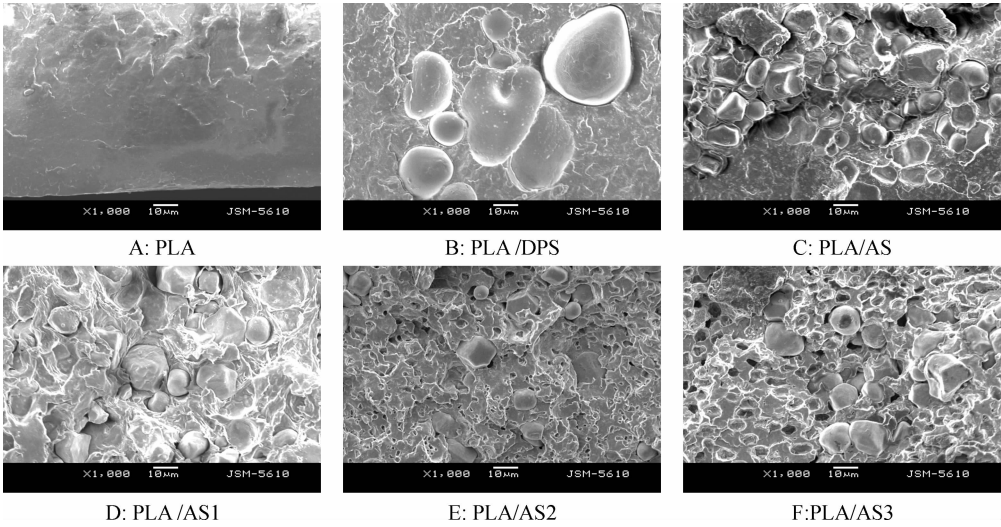


图 1 复合薄膜截面的 SEM 照片

表 1 薄膜样品和组成物配比 %

试样	PLA	AS	DPS	PEG400
PLA	100	—	—	—
PLA/DPS	80	—	20	—
PLA/AS	80	20	—	—
PLA/AS1	80	20	—	10
PLA/AS2	80	20	—	20
PLA/AS3	80	20	—	30

2.2 力学性能

图 2 为不同薄膜的力学性能。从图 2 可以看出,PLA 属于典型的脆性材料,拉伸强度可以达到 16.9 MPa,但断裂伸长率非常低,仅为 4.9%。淀粉的加入在一定程度上破坏了 PLA 的结构,使 PLA 分子链间相互作用减弱,从而导致拉伸强度有所下降。醋酸淀粉分子中存在着酯基使其能够较好地溶解在二氯甲烷中,同时也增加与聚乳酸的相容性,使 PLA 分子链的运动性增强,复合薄膜变得柔韧,但强度降低。随着增塑剂的添加,复合薄膜的拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率迅速增加,呈现由脆性到韧性的转变,当 PEG400 含量达到 30%时,复合薄膜的断裂伸长率达到 15%,与纯 PLA 相比提高了 3 倍,但拉伸强度下降到 7 MPa。

2.3 热分析

通过研究材料的热稳定性,不仅可以获得该材料的加工温度上限、热力学参数,还对研究其结构及性能提供参考。

图 3、图 4 分别为不同薄膜的热失重分析曲线和 DTG 曲线,相应的数据列在表 2 中。从图和表 2 可知,PLA 具有较高的热稳定性和最快分解温度,起始分解温度为 339℃;原淀粉的加入使复合薄膜的起始分解温度降了 33℃。而醋酸淀粉与 PLA 的相容性相对于原淀粉较好,PLA/AS 的起始分解温度高于 PLA/DPS,但三者的最大分解温度变化不大,这也说明无论淀粉还是醋酸淀粉都没有对聚乳酸的结构形成较大的破坏。随着增塑剂的添加及其含量的增加,分子链的运动性增强,导致了复合薄膜的热稳定性呈逐渐下降的趋势。

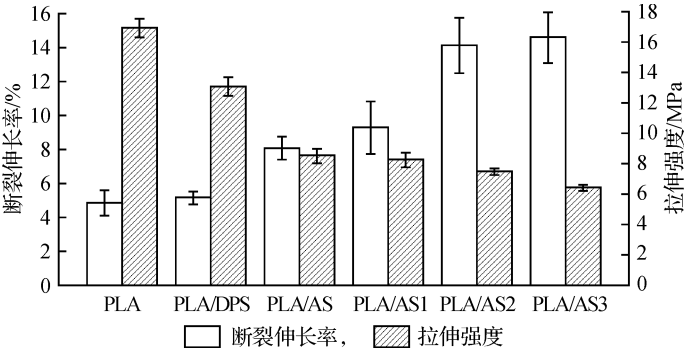


图 2 复合膜的力学性能

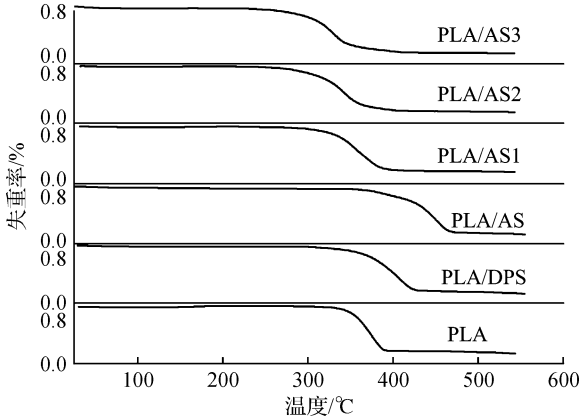


图 3 复合薄膜的 TG 曲线

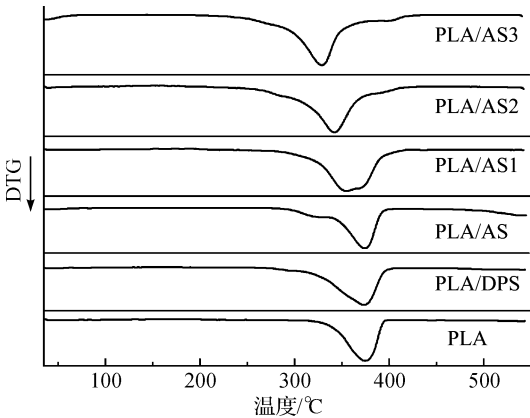


图 4 复合薄膜的 DTG 曲线

表 2 共混膜的热分析数据

试样	质量损失/%	分解起始温度/℃	分解最快温度/℃	分解终止温度/℃
PLA	90	339	375	388
PLA/DPS	90	306	373	387
PLA/AS	93	327	375	389
PLA/AS1	89	316	355	389
PLA/AS2	93	274	342	400
PLA/AS3	95	264	330	407

2.4 复合薄膜的 DMA 分析

图 5、图 6 为不同薄膜的 DMA 结果。PLA 薄膜在玻璃化温度之前链段运动被冻结,处于玻璃态,只发生键角、键长改变而引起的小形变,形变能跟上外力的变化,属于弹性形变,因此力学损耗很小,材料表现出完全弹性的性质,储能模量 E' 较大,可以达到 2 500 MPa。原淀粉的加入破坏了 PLA 的结构,分子链发生缠

结作用,抵抗弹性形变的能力降低,因此 E' 急剧下降,特别是醋酸淀粉的加入使得两者的相容性提高,链段运动变得较容易,所以 E' 下降非常明显;而增塑剂的加入一方面提高了链段的移动能力,另一方面由于分子运动容易,使得 PLA 的结晶能力变强,所以复合薄膜的 E' 有所上升,当 PEG400 含量为 10% 时, E' 可以提高到 2 200 MPa。但随着增塑剂含量的增大,分子链移动变得越容易,复合薄膜的 E' 重新下降。随着温度的升高,一些被冻结的链段活动性增强, E' 迅速下降。

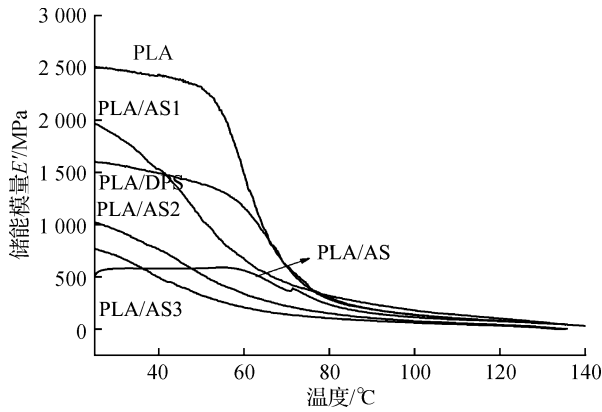


图 5 储能模量 E' —温度关系曲线

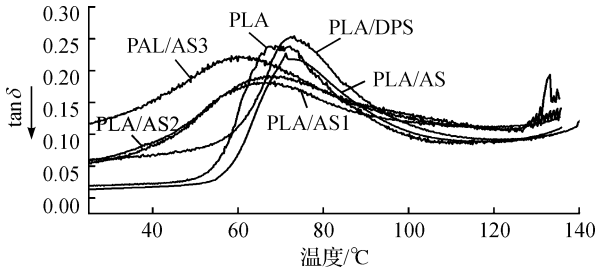


图 6 损耗角正切 $\text{Tan}\delta$ —温度关系曲线

另外,纯 PLA 膜的玻璃化温度出现在 69℃,原淀粉的加入并没有明显改变薄膜的玻璃化转变,与峰值相对应的松弛温度变化并不明显;加入增塑剂后分子链移动性加强,峰值向低温方向移动,特别是当 PEG400 含量达到 30% 时,PLA 的玻璃化温度降低到 59℃,说明醋酸淀粉和 PLA 的相容性得到大大提高,提高了醋酸淀粉在 PLA 基体中的分散性。

3 结 论

- a) 聚乳酸/醋酸淀粉相对于聚乳酸/淀粉具有较好的相容性。
- b) 增塑剂 PE400 的加入能够改善体系的力学性能,但加入过量会使共混膜的拉伸强度下降较大,当 PEG400 含量占 20% 时性能相对较好。

参考文献:

[1] Yew G H, Mohd Yusof A M, MohdIshak Z A, et al. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90: 488-500.

[2] Wang N, Yu J G, Peter R, et al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71: 109-118.

[3] Zhang J F, Sun X Z. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 1446-1451.

[4] Martin O, Averous L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems[J]. Polymer, 2001, 42: 6209-6219.

[5] Ren J, Fu H Y, Ren T B, et al. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 576-582.

[6] Wang N, Yu J G, Ma X F. Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/ poly(lactic acid) blends[J]. Starch/Stärke, 2007, 59: 409-417.

[7] Ke T Y, Sun X Z. Starch, poly(lactic acid), and poly(vinyl alcohol) blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2003, 11: 7-14.

[8] Guan J, Fang Q, Hanna M A. Functional properties of extruded starch acetate blends[J]. Polymers and the Environment, 2004, 12: 57-63.

[9] Junjie G, Kent M, Milford A, et al. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 22: 109-123.

- [10] Schwach E, Six J L, Ave'rous L. Biodegradable blends based on starch and poly(Lactic Acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization[J]. *Polymers and the Environment*, 2008, 16: 286-297.
- [11] Miladinov V D, Hanna M A. Physical and molecular properties of starch acetates extruded with water and ethanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 3892-3897.

Studies on the Preparation and Properties of Poly(lactic acid)/Acetylated Starch Composite Films

LIU Yan, YAO Ju-ming, LIU Yi-jun

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The composite films of poly(lactic acid) (PLA)/starch (DPS) and poly(lactic acid) (PLA)/acetylated starch (AS) are prepared, respectively by casting the blend solutions on the glass surfaces. The plasticizers are added to improve the mechanical properties of composite films. The results of SEM, TG, DMA and mechanical property measurements show that the compatibility and elongation at breaking of PLA/AS composite film are improved when compared with those of PLA/DPS films. Particularly, the addition of plasticizers will improve the mechanical properties of PLA/AS composite films significantly.

Key words: polylactic acid(PLA); acetylated starch; film; mechanical properties

(责任编辑: 张祖尧)