

水辅助加工法制备聚丙烯撑碳酸酯/淀粉共混物

边俊甲^{a,b} 徐明智^{a,b} 韩常玉^a 武丹丹^a 韩立晶^a 董丽松^{a*}

(^a中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院大学 北京 100039)

摘要 分别采用普通熔融共混法和水辅助加工法,制备了具有不同共混形态的聚丙烯撑碳酸酯(PPC)/淀粉共混物,并研究了淀粉分散形态对共混物的玻璃化转变温度(T_g)、流变以及力学性能的影响。研究表明,采用普通熔融共混法时,淀粉未发生糊化,并以原颗粒状分散于基体中;而采用水辅助加工法时,淀粉发生糊化,并在挤出过程中原位形成纤维结构。当淀粉以纤维形式分散于PPC基体中时,其与PPC间的界面接触面积显著增加,二者的相互作用增强,PPC/淀粉共混物的 T_g 、储能模量以及复合黏度显著提高。力学性能测试结果表明,当淀粉质量分数为30%,采用水辅助加工法制备的PPC/淀粉共混物的拉伸模量相比于纯PPC提高了67.7%。

关键词 聚丙烯撑碳酸酯;淀粉;共混物;水辅助加工

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)08-0885-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.08.170128

聚丙烯撑碳酸酯(PPC)是由环氧丙烷与二氧化碳通过共聚反应制得的一种脂肪族聚酯。PPC具有良好的生物相容性、可生物降解性及优异的氧阻隔性,在包装材料、生物组织工程等领域有潜在应用^[1-5]。然而,由于PPC属于无定形聚合物,且分子链柔性大,分子间作用力小,使其玻璃化转变温度低且力学性能较差,因而限制了其应用领域^[6]。因此,大量的学者开展了PPC改性工作,以进一步拓展其应用范围。在这些改性研究中,将PPC与淀粉进行共混,是最简单常用的方法之一。

淀粉是由葡萄糖单元构成的一种植物多糖,具有来源广、价格低且可生物降解等优良特性。PPC/淀粉共混物具备完全可生物降解性,且淀粉的加入不仅降低了材料的成本,还能提高PPC的模量。然而,在以往的研究中,淀粉相绝大多数是以原颗粒状^[7-8]或海岛状^[9]形态分散于PPC基体中,这样的分散状态使得PPC与淀粉的接触面积相对较少,并且淀粉的加入对PPC模量提高作用有限。本文采用水辅助加工法使淀粉在螺杆剪切与拉伸作用下,原位形成纤维状淀粉且均匀分散在PPC基体中,并且系统研究了不同的淀粉分散形态对所制备的PPC/淀粉共混物玻璃化转变温度、流变性能以及力学性能等方面的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PPC,粉料, $M_n = 1.50 \times 10^5$,多分散指数4.32,购于台州邦丰塑料有限公司;淀粉,含水质量分数为13%,购于吉林中粮生化材料有限公司;氯仿,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

GH-100Q型高速搅拌机(北京塑料机械厂);SHJ-20型双螺杆挤出机(兰州兰泰塑料机械有限公司);QLB-D 500×500×2型平板硫化机(上海橡胶机械厂);Q20型差示扫描量热仪(DSC,美国TA公司),DSC测试:样品的质量为5.0~8.0 mg之间,实验在 N_2 气氛中进行。样品先从室温以20℃/min升温到170℃,等温2 min,然后以30℃/min降温到-10℃后等温5 min,最后以10℃/min升温到

2017-04-24 收稿,2017-05-24 修回,2017-06-06 接受

国家自然科学基金(51503204)、长春市科技计划项目(16CX13)及中国科学院长春分院基金项目(2015SYHZ0014)资助

通讯联系人:董丽松,研究员;Tel:0431-85262890;E-mail:dongls@ciac.ac.cn;研究方向:生物降解聚合物

160 °C; JSM5600 型扫描电子显微镜(SEM, 日本), SEM 测试: 为了观察 PPC/淀粉共混物的相形态, 将质量比为 70:30 的共混物作为研究对象, 一组样品是 PPC/干淀粉(D-STARCH)共混物和 PPC 湿淀粉(W-STARCH)共混物; 另一组样品是移除 PPC 相后的淀粉(共混物中 PPC 相用氯仿溶剂在室温条件下刻蚀处理, 滤纸过滤后得到淀粉相), 喷金后用场发射扫描电子显微镜观察刻蚀前后的形貌; ARES2000 型旋转流变仪(美国 TA 公司), 流变行为测试: 采用旋转流变仪对共混物的流变性能进行测定。样品为厚度 0.8 mm、直径 25 mm 的圆片。测试温度 175 °C, 设定剪切角频率 0.1 ~ 100 rad/s, 应变 5%; Instron1211 型电子拉力机(美国 Instron 公司), 拉伸性能测试: 按照 GB/T 1040. 2-2006 测定, 拉伸速率 5 mm/min。

1.2 实验方法

PPC 的处理: 在鼓风干燥箱 40 °C, 干燥 12 h。

淀粉的预处理: D-STARCH 的准备: 将淀粉在 120 °C 下烘箱烘 5 h, 恒重后获得干淀粉密封保存待用。

W-STARCH 的准备: 将淀粉在高搅机中高速搅拌下加入水, 最终得到的淀粉中水的质量分数为 24%。

PPC/D-STARCH 共混挤出: 将 PPC 与 D-STARCH 以 100:0、90:10、80:20、70:30 的质量比混合后, 在双螺杆挤出机熔融共混, 螺杆温度分别为 60、80、145、165、170、170、155 和 150 °C。螺杆转速为 130 r/min。挤出料条经切粒后密封留存。

PPC/W-STARCH 共混挤出: 将 PPC 与湿淀粉分别以 89:11、75.3:24.7、63.9:36.1 的质量比混合, 在双螺杆挤出机熔融共混, 挤出机温度和转速同上, 并且通过双螺杆设备中的抽真空系统在挤出过程中去除共混体系中的水, 挤出获得的料条在 40 °C 下真空干燥过夜后密封留存。最终所获得的样品中 PPC/STARCH 的质量比为 90:10、80:20 和 70:30。

2 结果与讨论

2.1 PPC/淀粉共混物的相结构

以往的研究表明, 淀粉在增塑剂(如水或甘油等)、温度(60 ~ 80 °C)以及螺杆剪切的共同作用下发

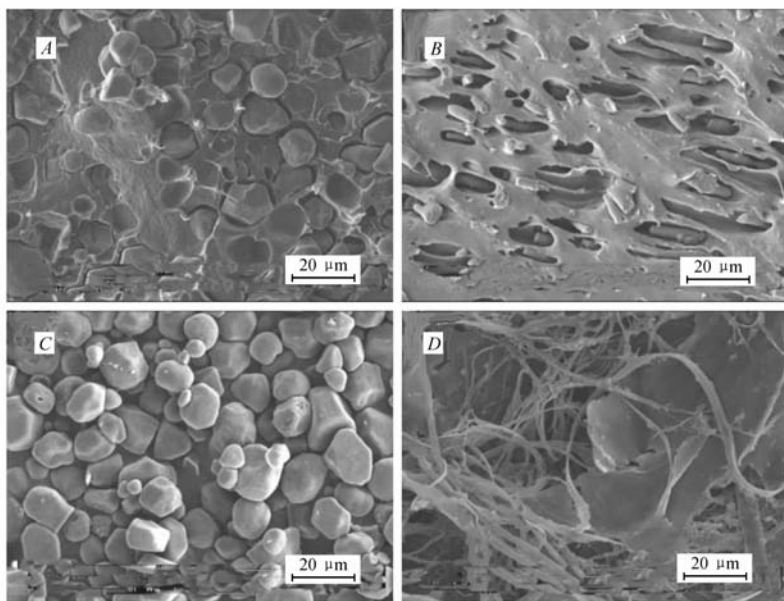


图 1 淀粉在 PPC 基体中分散形态(A. PPC/D-STARCH; B. PPC/W-STARCH)及选择性刻蚀掉 PPC 后, 淀粉残留物的形态(C. PPC/D-STARCH; D. PPC/W-STARCH)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of starch dispersed in PPC matrix (A. PPC/D-STARCH; B. PPC/W-STARCH), and starch residue after etching PPC (C. PPC/D-STARCH; D. PPC/W-STARCH)

生糊化,其结晶结构被破坏,形成无定形态结构,即所谓的热塑性淀粉(TPS)^[10]。在无增塑剂的情况下,淀粉在与 PPC 进行熔融共混时则会保持其原颗粒形态,如图 1A 所示。与之不同的是,在水辅助加工条件下,淀粉先发生糊化,并在螺杆挤出机内部与 PPC 进行熔融共混时,由于螺杆的剪切与拉伸作用而原位形成淀粉纤维,如图 1B 所示。类似的现象在聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯/大豆蛋白共混体系中有过报道^[11]。为了更好地观察不同加工条件下淀粉在 PPC 中的分散形态,对所得到的样品进行选择性刻蚀,除去 PPC 组分,对淀粉残留物进行 SEM 观察。如图 1C 所示,无水条件下混合,淀粉保持原有的形状,呈圆形或多角形颗粒,平均粒径约为 15 μm 。而水辅助加工法获得的淀粉呈细长的纤维,纤维直径约为 1~6 μm 。可见,经过水辅助加工后淀粉的相区尺寸变小,从而增大了其与 PPC 的接触面积。

水辅助加工改变了淀粉在 PPC 中的存在状态,其原因是淀粉颗粒在水和较高的温度作用下发生糊化和融合,并且,由于此时淀粉含水质量分数较低(24%),粘流态淀粉粘度较高,在螺杆混合外力作用下,特别是拉伸作用,便发生变形成纤。

2.2 热转变行为

图 2 给出了在不同加工条件下所获得的 PPC/淀粉共混物的二次升温 DSC 曲线,曲线中的跃迁是 PPC 发生玻璃化转变。当淀粉以原颗粒状分散在 PPC 基体中时,淀粉的加入能使 PPC 的 T_g 升高,且淀粉含量越高, T_g 的升高越明显,如图 2A 所示。其原因是淀粉的羟基与 PPC 的羰基之间存在氢键相互作用^[7],从而限制了 PPC 分子链运动,使其 T_g 升高。显然,淀粉含量越高,二者之间的氢键相互作用越强,因而 T_g 升高越显著。当淀粉以纤维状分散形态存在时,PPC 的 T_g 变化规律与无水条件相类似(图 2B)。值得注意的是,如表 1 所示,在相同淀粉添加量下,纤维状淀粉对 PPC 的 T_g 的提升效果要优于原颗粒状淀粉。这主要是因为相比于原颗粒状形态,淀粉粒子尺寸由直径 15 μm 显著降低为 1~6 μm ,当淀粉以细长纤维分散在 PPC 基体时能有效增大二者的界面接触面积,从而使二者间的氢键相互作用进一步增强,因此 T_g 的提高更为显著。

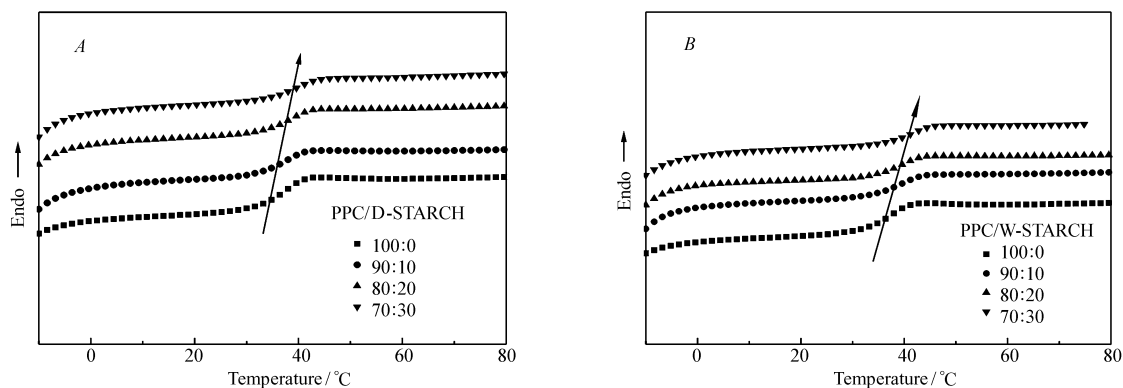


图 2 不同淀粉含量及加工条件下 PPC/淀粉共混物的二次升温 DSC 曲线

Fig. 2 DSC plots of PPC/starch blends with different starch contents and processing conditions in the second heating process

A. PPC/D-STARCH; B. PPC/W-STARCH

表 1 不同淀粉含量及加工条件下的 PPC/淀粉共混物的 T_g

Table 1 T_g of PPC/starch blends with different starch contents and processing conditions in the second heating process

$m(\text{PPC}):m(\text{Starch})$	$T_g/^\circ\text{C}$	
	PPC/D-STARCH	PPC/W-STARCH
100:0	37.67	37.67
90:10	38.10	39.60
80:20	38.78	39.79
70:30	39.72	41.73

2.3 流变特性

图 3 和图 4 分别给出了不同加工条件下,淀粉含量对 PPC/淀粉共混物复合黏度及储能模量的影响规律曲线。如图 3A 和 4A 所示,无水条件下,不同淀粉含量的 PPC/淀粉共混物的复合黏度和储能模量与纯 PPC 基本相同,只是在淀粉含量低时,淀粉粒子可能会促进 PPC 分子链滑移,降低熔体粘度。与淀粉粒子混合不同的是,在水辅助加工条件下,随着淀粉含量增加,淀粉形成纤维网络结构,使得淀粉与 PPC 之间的界面相互作用显著增强,因而所获得的 PPC/淀粉共混物的复合黏度显著提高,如图 3B 所示。特别是当淀粉含量(质量分数)达到 30% 时,淀粉开始形成连续相,构成网络结构,使体系的复合黏度和储能模量产生突变,特别是在低频区出现了类固响应,如图 4B 所示。可见,PPC/淀粉共混物的流变性能测试结果与上述的 SEM 结果相一致。

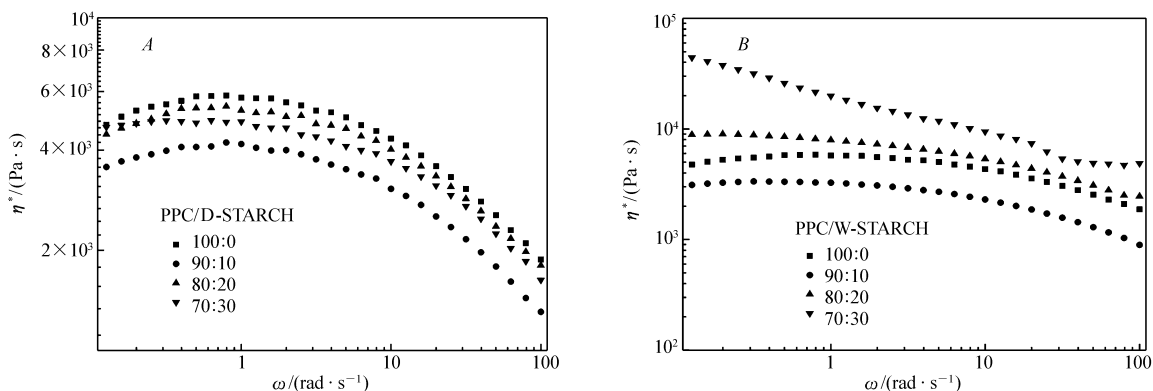


图 3 不同淀粉含量及加工条件下的 PPC/淀粉共混物的复合粘度-角频率变化曲线

Fig. 3 Complex viscosity vs angular frequency plots of PPC/starch blends with different starch content and processing conditions

A. PPC/D-STARCH; B. PPC/W-STARCH

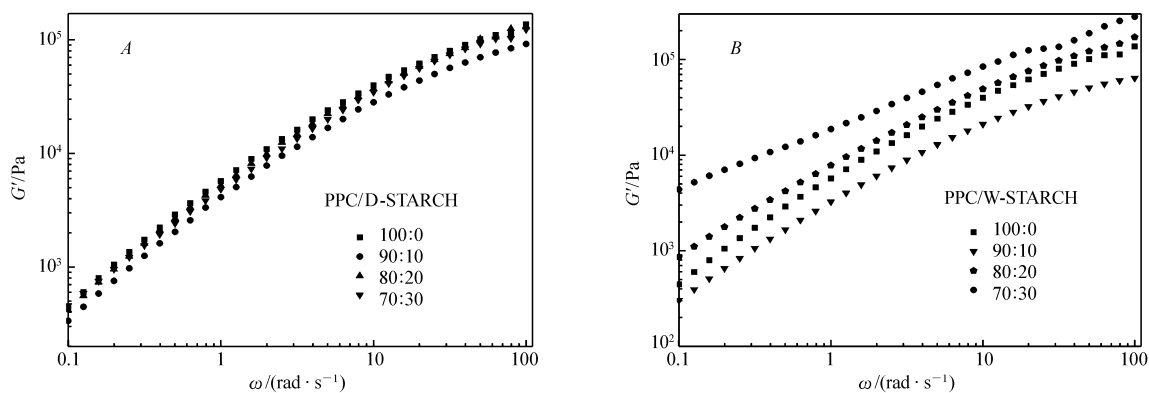


图 4 不同淀粉含量及加工条件下的 PPC/淀粉共混物的储能模量-角频率变化曲线

Fig. 4 Storage modulus vs angular frequency plots of PPC/starch blends with different starch content and processing conditions

A. PPC/D-STARCH; B. PPC/W-STARCH

由图 3A 和 4A 还可以看出,随着剪切角频率的增大,PPC/淀粉共混物的复合黏度降低,说明共混物的分子链缠结由于剪切速率增大而发生解缠结,发生剪切变稀行为。

2.4 力学性能

表 2 给出了纯 PPC 以及 PPC/淀粉共混物的拉伸模量、拉伸强度和断裂伸长率的统计结果。由表 2 可以看出,不论以何种形态分散,PPC/淀粉共混物的模量均高于纯 PPC,拉伸强度略有下降,而断裂伸长率则显著降低。这主要是淀粉的加入抑制了 PPC 分子链的自由旋转运动,使得共混物的模量显著提高。值得一提的是,在相同淀粉添加量下,淀粉纤维对 PPC 的增强效果要明显优于淀粉颗粒。例如,在

淀粉质量分数为 30% 时,采用水辅助加工法制备的 PPC/淀粉共混物的模量相对于纯 PPC 提高了 67.7%,而采用普通加工法时仅提高了 46.7%。另一方面,由于淀粉与 PPC 的相容性较差,界面结合力较弱,使得 PPC/淀粉共混物的断裂伸长率相比于纯 PPC 出现了显著下降,且拉伸强度也有所降低。

表 2 不同淀粉含量及加工条件下所获得的 PPC/淀粉共混物的力学性能
Table 2 Mechanical properties of PPC/starch blends with different starch content and processing conditions

$m(\text{PPC}):m(\text{starch})$		Yong' modulus/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
100:0	PPC	906.5	51	29.8
90:10	PPC/D-STARCH	966.7	2.3	20.3
	PPC/W-STARCH	1 210	4.1	24.8
80:20	PPC/D-STARCH	1 200	2.2	26.8
	PPC/W-STARCH	1 250	2.4	24.1
70:30	PPC/D-STARCH	1 330	1.9	20.5
	PPC/W-STARCH	1 520	2.3	24.3

3 结 论

本文将水辅助加工方法应用于聚丙烯撑碳酸酯(PPC)/淀粉共混体系的加工改性过程中,与普通熔融共混法相对比,这种方法使淀粉在 PPC 基体中的形态由颗粒转变为纤维形态,纤维直径在 1~6 μm 。与此同时,PPC/淀粉共混物的 T_g 、流变以及力学性能均发生了改变: T_g 和黏度提高比较显著,同时,纤维状的淀粉使得 PPC 的模量明显增加,纯 PPC 的拉伸模量是 906.5 MPa,淀粉质量分数为 30% 共混物的拉伸模量为 1520 MPa,提高了 67.7%。通过本方法获得的共混物将有望应用于可降解包装材料领域,提升使用性能的同时降低材料的成本,提高产品的附加值。

参 考 文 献

- [1] DONG Yanlei, CHEN Lijie, QIN Yusheng, *et al.* Effect of Linear Poly(ester amide) on Properties of Blends with Poly(propylene carbonate)[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(10):1107-1110(in Chinese).
董艳磊,陈丽杰,秦玉升,等. 线性聚酯酰胺对聚碳酸亚丙酯的改性[J]. *应用化学*, 2012, **29**(10):1107-1110.
- [2] Wang S J, Du L C, Zhao X S, *et al.* Synthesis and Characterization of Alternating Copolymer from Carbon Dioxide and Propylene Oxide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, **85**(11):2327-2334.
- [3] Zhang Z H, Mo Z S, Zhang H F, *et al.* Crystallization and Melting Behaviors of PPC-BS/PVA Blends[J]. *Macromol Chem Phys*, 2003, **204**(12):1557-1566.
- [4] Chen L J, Qin Y S, Wang X H, *et al.* Toughening of Poly(propylene carbonate) by Hyperbranched Poly(ester-amide) via Hydrogen Bonding Interaction[J]. *Polym Int*, 2011, **60**(12):1697-1704.
- [5] JIANG Guo, FENG Jian, ZHANG Shuidong. A Review of the Blend of Poly(propylene carbonate)/Natural Polymers[J]. *Chem Res Appl*, 2013, **25**(9):1233-1239(in Chinese).
蒋果,冯健,张水洞. 聚甲基乙撑碳酸酯/天然高分子复合材料研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2013, **25**(9):1233-1239.
- [6] Gerrit A L. Poly(propylene carbonate), Old Copolymer of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with New Interests: Catalysis and Material Properties[J]. *Polym Rev*, 2008, **48**(1):192-219.
- [7] Peng S W, Wang X Y, Dong L S, *et al.* Special Interaction Between Poly(propylene carbonate) and Corn Starch[J]. *Polym Compos*, 2005, **26**(1):37-41.
- [8] XU Guang, PANG Sujuan, XU Nai, *et al.* Preparation and Properties of Grafting Modification on Starch/Poly(propylene carbonate) Composites by Diphenylmethane Diisocyanate[J]. *New Chem Mater*, 2012, **40**(3):63-66(in Chinese).
徐广,庞素娟,徐鼎,等. 异氰酸酯接枝改性淀粉/聚碳酸亚丙酯共混物及性能[J]. *化工新型材料*, 2012, **40**(3):63-66.
- [9] JIANG Guo, XU Jinghuo, FENG Jian, *et al.* Rheological Behavior, Morphology and Mechanical Property of Poly(propylene carbonate)/Thermoplastic Oxidized Starch Composites[J]. *CIESC J*, 2015, **66**(7):2718-2724(in Chinese).
蒋果,徐景活,冯健,等. 聚碳酸亚丙酯/热塑性氧化淀粉的流变、形态和性能[J]. *化工学报*, 2015, **66**(7):2718-2724.
- [10] Mihai M, Huneault M A, Favis BD, *et al.* Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends

[J]. *Macromol Biosci*, 2007, 7(7):907-920.

- [11] Chen F, Zhang J W. A New Approach for Morphology Control of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Soy Protein Blends[J]. *Polymer*, 2009, 50(15):3770-3777.

Poly(propylene carbonate)/Starch Blends Prepared by Water-assisted Processing

BIAN Junjia^{a,b}, XU Mingzhi^{a,b}, HAN Changyu^a, WU Dandan^a, HAN Lijing^a, DONG Lisong^{a*}

(^aKey Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bUniversity of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Poly(propylene carbonate) (PPC)/starch blends with different blend morphologies were prepared by normal melt blending and water-assisted processing method. The effect of blend morphology on glass transition temperature (T_g), rheological and mechanical properties of PPC/starch blends was studied in details. The obtained results show that the starch remains its original granule structure when a normal melt blending is used. Interestingly, fine dispersed starch fibers are formed during extrusion of PPC/starch blends with the assistance of water. The formation of starch fibers in PPC matrix will increase the contact area between them leading to an enhanced interfacial interaction. Therefore, T_g , storage modulus and complex viscosity increase apparently. Additionally, when mass fraction of starch is 30%, there is a 67.7% increase in tensile modulus of PPC/starch blend.

Keywords poly(propylene carbonate); starch; blends; water-assisted processing

Received 2017-04-24; Revised 2017-05-24; Accepted 2017-06-06

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51503204), Changchun Science and Technology Bureau Planning Program (No. 16CX13), the Fund of Chinese Academy of Sciences (Changchun Branch) (No. 2015SYHZ0014)

Corresponding author: DONG Lisong, professor; Tel: 0431-85262890; E-mail: dongls@ciac.ac.cn; Research interests: biodegradable polymers