复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第6期 12月 2012年
Vol. 29 No. 6 December 2012

文章编号：1000-3851(2012)06-0055-05

热塑性乙酰化淀粉/聚乳酸的性能及形态

李海东，孙 朋，程凤梅*
（长春工业大学 化学工程学院，长春 130012）

摘 要： 采用熔融共混的方法制备了热塑性乙酰化淀粉(TPAS)/聚乳酸(PLA)复合材料，研究了TPAS/PLA复合材料力学性能、热性能和形态结构。TPAS以乙酰化改性淀粉为基体，甘油为增塑剂。实验结果表明：随着TPAS含量的增加，TPAS/PLA复合材料韧性明显提高，当TPAS加入量为40%(质量分数)时，断裂伸长率提高4倍多，同时TPAS的加入对复合材料的热稳定性影响不大。DSC、DMTA和SEM分析结果表明，PLA与TPAS是不相容的。

关键词： 聚乳酸；热塑性乙酰化淀粉；甘油；增塑剂；性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Properties and morphology of thermoplastic acetylated starch/polylactide composites

LI Haidong, SUN Peng, CHENG Fengmei*
(College of Chemical Engineering, Changchun Univerdity of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The polylactide(PLA) and thermoplastic acetylated starch(TPAS) composites were prepared by molten blending method, and the mechanical properties, thermal properties and morphology of TPAS/PLA composites were investigated. TPAS was prepared with acetylated starch as matrix and glycerol as plasticizer. The experimental results show that the toughness of TPAS/PLA composite was significantly improved with the increase of TPAS. The elongation at break of TPAS/PLA improves by four times as much as pure PLA with TPAS mass fraction of 40%. In addition, TPAS has little effect on the thermal stability of PLA/ATPS composites. DSC, dynamic mechanical analysis and SEM results indicate that PLA and ATPS are immiscible.

Keywords: polylactide; thermoplastic acetylated starch; glycerol; plasticizer; properties

为了摆脱对日趋枯竭的石油资源的依赖，大力开发环境友好的可生物降解的聚合物，替代石油基塑料产品已成为当前研究开发的热点。聚乳酸(PLA)和淀粉是目前市场上可普遍获得的最有前途的生物基可降解材料[1-3]。因其由可再生资源为原料制备，具有良好的生物降解性，被视为传统合成高聚物的替代品。PLA作为一种环境友好材料，从长远来看，可以从根本上解决塑料污染所带来的生态问题。但是PLA也有其自身的缺陷，如热稳定性差，脆性严重，抗冲击性差，所有这些都严重限制了其开发应用[4-7]。与PLA相比，淀粉是纯天然高聚物，具有刚性的颗粒结构，含有大量的羟基极性基团，分子链之间形成较强的氢键作用，不具备热塑性。但经过改性的淀粉结晶形态会发生改变，具有热塑性，因此被称为热塑性淀粉(TPS)。

在TPS改性PLA方面人们尝试用水和甘油[8]、甘油和甲酰胺[9]、柠檬酸[10]、马来酸二辛酯[11]等做增塑剂以及用甲苯二异腈酸酯和柠檬酸三乙酯做增容剂来改性[12]，并取得了一定的进展，但以乙酰化淀粉改性PLA的研究尚少见报道。由于乙酰化基团的存在使分子间氢键作用削弱，具备了一定的热塑性，使其加工性能好于天然淀粉。因此，本文中采用熔融共混的方法制备了TPAS/PLA复合材料。这样在保持了整个体系的生态友好的基础之上，通过控制复合材料的组成比例，用热塑性乙酰化淀粉(TPAS)去增塑PLA，既能改善材料的性能又能降低材料的价格，从而得到一种性能优异、成本较低的完全可生物降解的复合材料。

收到初稿日期： 2011-11-17；**收到修改稿日期：** 2012-05-15；**网络出版时间：** 2012-08-30 14:14:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120830.1414.012.html
基金项目： 国家自然科学基金(21071142)
通讯作者： 程凤梅，博士，副教授，硕士生导师，主要从事高分子材料及复合材料研究 E-mail：chengfengmei@mail.ccut.edu.cn

1　实验材料及方法

1.1　原料及试剂

聚乳酸(PLA)：牌号：4032D，美国 Cargill Dow 公司，由 GPC 方法测得 $M_w=1.77\times10^6$，多分散系数 1.43；乙酰化淀粉：美国国民淀粉化学贸易有限公司，乙酰取代度 1.0～1.5；甘油：分析纯，北京化工厂。

1.2　TPAS/PLA 复合材料的制备

热塑性乙酰化淀粉(TPAS)的制备：将乙酰化淀粉与甘油按质量比 60∶40 预混合，密封保存 24 h，将预混料在 Haake(德国)转矩流变仪上进行熔融共混，温度 150 ℃，转速为 60 r/min，混合时间为 10 min。

将 PLA 与 TPAS 在 Haake(德国)转矩流变仪上进行熔融共混。共混温度 180 ℃，转速为 50 r/min，混合时间为 6 min。并在整个实验中保持温度、转速和混合时间不变，同时将共混后的样品切成小块，在平板硫化机上 180 ℃、10 MPa 下热压 5 min 后压成薄片，然后放置到冷压机下保压冷却至室温。

1.3　测试分析

DSC 测试在 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热分析仪上进行。样品用量约 10 mg，氮气氛围下，升温速率 10 ℃/min。

热失重分析使用 Perkin-Elmer TGA-7 型热失重分析仪测定。氮气气氛。升温速率 2 ℃/min，温度范围为 40～540 ℃。

在 Instron 1211 型万能材料实验机上测得拉伸性能数据。样条为 50 mm×3.5 mm×1 mm 的哑铃形，测试标准为 GB/T 1040－1992。测试 5 个样条取平均值，测试温度为 25 ℃，拉伸速率为 15 mm/min。

在 UJ-40 型悬臂梁冲击试验机上测得冲击性能数据。样品在裁样机上制成 63.5 mm×12.7 mm×3.2 mm 的长方形样条，在缺口机上铣成 V 字形缺口，制得悬臂梁缺口冲击样条，然后测试 5 个样条取平均值。测试标准为 GB/T 1843－1996。

采用德国 Netzsch 公司 DMA-242C 型动态力学分析仪测量样品的储能模量和损耗因子(tanδ)对温度的依赖性。采用拉伸模式，先将样品在 180 ℃模压成型。试样升温速率 3 ℃/min，频率 1 Hz，温度范围－85～125 ℃，在氮气气氛下完成测试。

缺口试样经冲击试验后断面喷金，用日本JEOL公司 JAK-840 型扫描电子显微镜观察断面形貌。

2　结果与讨论

2.1　TPAS/PLA 复合材料的力学性能

图 1 为 TPAS/PLA 复合材料的应力-应变曲线。纯 PLA 表现出典型的脆性断裂特征，断裂伸长率较低，断裂前无明显的应力屈服。对于复合材料，当 TPAS 的质量分数为 10%时，应力-应变曲线中已出现屈服点，但断裂伸长率较低，随 TPAS 的含量进一步增加，材料表现出韧性断裂的特征：应力-应变曲线中出现明显的屈服拐点和弹性形变应力平台；复合材料在拉伸过程中也有明显的瓶颈收缩应力发白现象；试样的拉伸断面粗糙、不规则。这些韧性特征表明：TPAS 的加入可以对 PLA 起到增韧作用，对 PLA 的脆性有一定的改进。而且当 TPAS 的加入量为 40%(质量分数)时，复合材料的拉伸韧性最好。

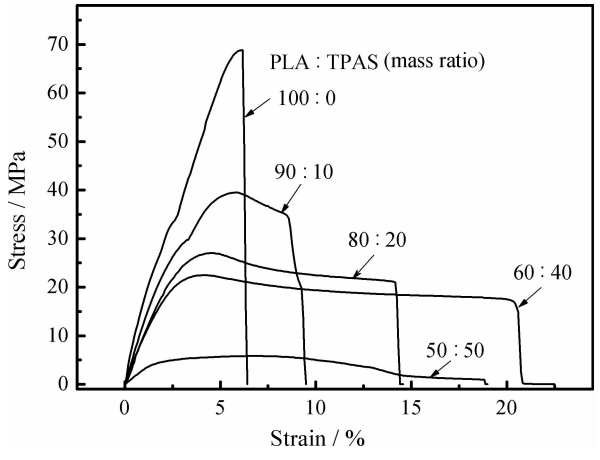


图 1　不同质量比 TPAS/PLA 复合材料应力-应变曲线

Fig. 1　Stress-strain curves of TPAS/PLA composites with different mass ratios

表 1 是 TPAS/PLA 复合材料的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量随组成变化数值。可以看出，纯 TPAS 表现出类弹性体的特征，拉伸强度较低，断裂伸长率较高。TPAS/PLA 复合材料随着 TPAS 含量的增加，冲击强度成倍攀升，韧性增加，当 TPAS 加入量为 40%时，断裂伸长率提高 4 倍多。在同样是以甘油为增塑剂，玉米淀粉/PLA 复合材料[13] 冲击强度提高幅度不大(3%左右)。PLA 是高模量(1.7 GPa)低断裂伸长率(5.8%)的脆性材料，随着 TPAS 含量的增加，复合材料的拉伸模量和拉伸强度降低，而断裂伸长率逐渐增加。当 TPAS 加入量为 40%(质量分数)时复合材料表现较好的综合力学性能。

表 1 热塑性乙酰化淀粉/聚乳酸(TPAS/PLA)复合材料力学性能

Table 1 Mechanical properties of TPAS/PLA composites

TPAS∶PLA(mass ratio)	Impact strength/(kJ·m^{-2})	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
0∶100	5.2±0.3	59.8±0.3	5.8±0.3	1731.8±32.5
10∶90	8.7±0.3	43.4±0.1	14.5±0.3	1352.1±32.8
20∶80	9.1±0.7	39.3±0.4	22.6±0.1	1227.8±12.9
40∶60	10.5±1.2	24.6±0.3	26.7±0.3	978.1±24.6
50∶50	13.1±1.3	14.8±0.2	38.1±0.4	711.1±16.4
70∶30	17.5±1.8	7.1±0.1	179.2±4.1	54.6± 0.4
100∶0	No break	2.7±0.3	329.4±3.6	4.2± 0.1

2.2 TPAS/PLA 复合材料的 DSC 分析

图 2 为 TPAS/PLA 复合材料淬火后以 10 ℃/min 升温速率的二次升温曲线。因淀粉对热响应不敏感，图中仅表现为 PLA 的热行为。纯 PLA 在 60 ℃左右出现玻璃化转变，随着 TPAS 含量的增加，PLA 的玻璃化转变逐渐变弱，TPAS 含量达到 70%(质量分数)时玻璃态基本上消失。这说明 TPAS 与 PLA 是不相容的，随着 TPAS 含量的增加，TPAS 与 PLA 的相容性得到改善。另一方面 TPAS 的加入对 PLA 的冷结晶和熔融行为有明显的影响，TPAS/PLA 复合材料出现两个熔融峰，说明 PLA 与 TPAS 存在着相分离，相容性不是很好。纯 PLA 在 124 ℃附近出现了明显的、较宽的冷结晶峰。随 TPAS 含量的增加，PLA 的冷结晶峰值向低温方向移动，峰形明显变窄。表明加入 TPAS 对 PLA 的结晶起到了明显的促进作用，尤其是 TPAS/PLA(40∶60)复合材料更加明显。这可能是由于 TPAS 在 PLA 结晶过程中起到了成核剂的作用，同时甘油小分子降低了 PLA 分子之间的作用力，使得分子规整排列时所需要克服的位垒减小，所以出现了明显的结晶现象。纯 PLA 的结晶速度较慢，限制了其在某些加工过程中性能的保持和改善，TPAS 的加入为有效控制结晶速率提供了可能，具有一定的工业意义。

2.3 TPAS/PLA 复合材料 DMTA 分析

图 3 为 TPAS/PLA 复合材料的损耗角正切 tanδ 随温度 T 的变化曲线。可以看出，TPAS 分别在－50 ℃和 36 ℃附近表现为两个转变峰，其中－50 ℃附近转变区对应于由水和甘油组成的溶有少量乙酰化淀粉分子的相，为甘油富集相的玻璃化转变；36 ℃附近转变区对应于由甘油和水作为增塑剂，大量淀粉分子存在的无定形相，为乙酰化淀粉富集相的玻璃化转变[13]。而 PLA 的玻璃化转变峰为 60 ℃附近。复合材料中均出现对应于两相的损耗峰，而且损耗峰的峰位并没有发生明显改变。这说明 PLA 体系中的 PLA 和 TPAS 两相是完全不

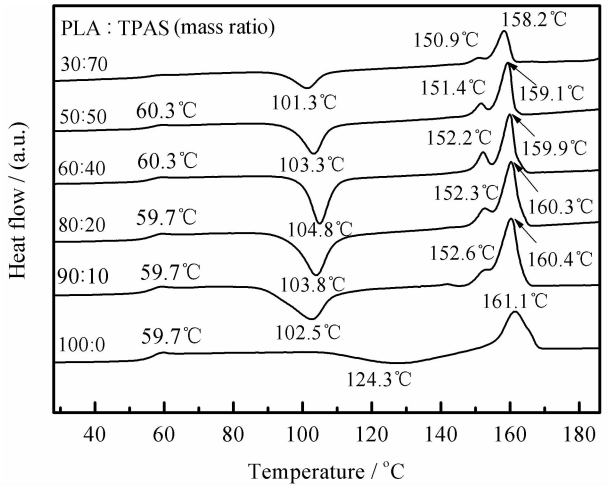


图 2 不同质量比 TPAS/PLA 复合材料 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of TPAS/PLA composites with different mass ratios

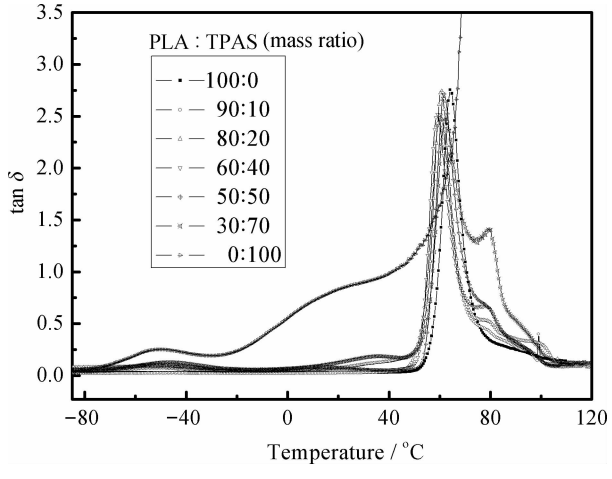


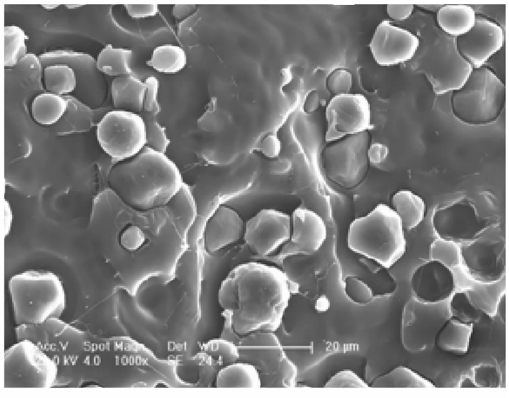
图 3 不同质量比 TPAS/PLA 复合材料损耗因子与温度的关系

Fig. 3 Plots of tanδ versus temperature for TPAS/PLA composites with different mass ratios

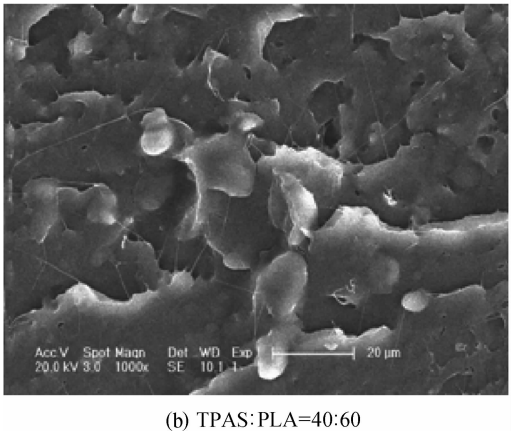
相容的。这也与 DSC 分析得出的结论相符合。随着 TPAS 加入量的变化，在 PLA 的玻璃化转变温度时的损耗角正切 tanδ 峰强度发生了变化，这可能是由于在 PLA 中加入不同量的 TPAS 时带来的甘油量的改变造成的。

2.4　TPAS/PLA 复合材料 SEM 分析

图 4 为 TPAS/PLA 复合材料 SEM 断面形态。当 TPAS 含量少时，如 TPAS/PLA(10∶90)(质量比)复合材料，TPAS 以颗粒状分散在 PLA 基体中，PLA 与 TPAS 两相之间没有明显的界面相，说明 PLA 和 TPAS 两相是不相容的。这与 DSC 测试结果一致。当 TPAS 含量增加时，如 TPAS/PLA(40∶60)，PLA 与 TPAS 两相之间有界面相存在，TPAS 粒子几乎被基体 PLA 覆盖住，而且分散相尺寸明显减小，TPAS/PLA 复合材料呈现出韧性断裂的特征。



(a) TPAS∶PLA=10:90



(b) TPAS∶PLA=40:60

图 4　TPAS/PLA 复合材料扫描电镜图

Fig. 4　SEM photographs of TPAS/PLA composites

2.5　TPAS/PLA 复合材料 TGA 分析

图 5 为 TPAS/PLA 复合材料的 TGA 曲线。可以看出：在相同实验条件下，当失重率为 5%时，

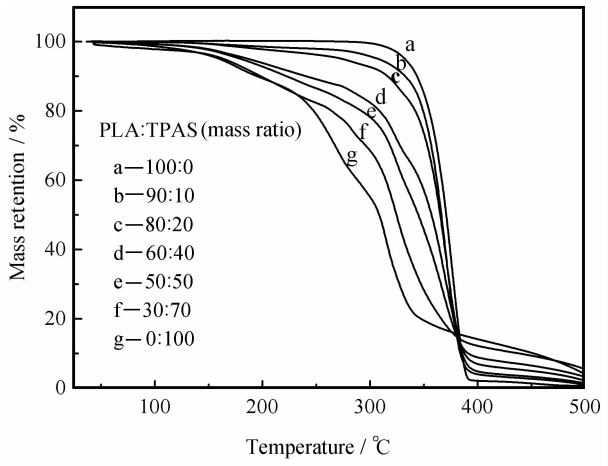


图 5　不同质量比 TPAS/PLA 复合材料的 TGA 曲线

Fig. 5　TGA curves of TPAS/PLA composites with different mass ratios

纯 PLA 的热失重温度明显高于 TPAS/PLA 复合材料，纯 TPAS 在 100～200 ℃的质量损失主要是体系中少量小分子增塑剂的挥发导致。随温度进一步升高，在 220 ℃附近 TPAS 中的淀粉开始分解，TPAS/PLA 复合材料(0∶100、10∶90、20∶80、40∶60、50∶50、70∶30、100∶0)的失重率分别是 0%、2.1%、3.6%、7.5%、9.4%、13.1%、13.1%。而纯 PLA 的降解温度为 300 ℃左右，此时 TPAS/PLA 复合材料的失重率分别是 0.6%、4.1%、7.2%、17.1%、21.5%、31.1%、44.2%。还可以看出，随着 TPAS 含量的增加，体系的热降解温度有所降低，TPAS 的加入使复合材料的热稳定性降低。但是在复合材料的加工温度区间内，其热降解对复合材料的影响有限，但加工过程中应适当加入热稳定剂，以提高材料的热稳定性，降低对其性能的影响。

3　结　论

热塑性乙酰化淀粉(TPAS)的加入可有效地改善聚乳酸(PLA)的力学性能，TPAS/PLA 复合材料的断裂伸长率随 TPAS 含量的增加而增大，当 TPAS 加入量为 40%时，断裂伸长率提高 4 倍多，拉伸过程中表现出明显的韧性断裂的特征。拉伸强度和模量随 TPAS 含量增加逐渐降低。当 TPAS 质量分数为 40%时，TPAS/PLA 复合材料表现出最优的力学性能。DSC 和 DMA 分析表明，TPAS/PLA 复合材料是不相容体系。TPAS 的加入促进了 PLA 的结晶，且导致材料的热稳定性有所降低，

但材料的加工过程中降解行为有限，对材料的性能影响不大。

参考文献：

[1] 田 蓉，王贤保，陈 蓉，等. 可降解碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报，2011，28(1)：26-30.
Tian Rong，Wang Xiebao，Chen Rong，et al. Preperation and properties of biodegradable carbon nanotube/poly(*L*-lactide) composities [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(1)：26-30.

[2] 张 敏，张昌辉，崔春娜，等. 金属氧化物对PLLA降解性能的影响[J]. 复合材料学报，2009，26(1)：19-23.
Zhang Min，Zhang Changhui，Cui Chunna，et al. Effect of metallic oxide on the biodegradability of PLLA [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(1)：19-23.

[3] Yuka K，Tadahisa I，Yoshiharu D，et al. Synthesis solid-state structure and surface properties of end-capped poly(*L*-lactide) [J]. Biomacromolecules，2004，5(2)：530-536.

[4] Liu L J，Liu M，Garreau H，et al. Selective enzymatic degradation of poly(*L*-lactide) and poly(ε-caprolactone)blend films [J]. Biomacromolecules，2000，1(3)：350-359.

[5] Ke T，Sun X. Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) composities [J]. J Appl Polym Sci，2001，81(12)：3069-3082.

[6] Srivastava R K，Albertsson A C. Microblock copolymers as a result of transesterification catalyzing behavior of lipase CA in sequential Rop [J]. Macromolecules，2007，40(13)：4464-4469.

[7] Oyama H T. Super-tough poly(lactic acid)materials：Reactive blending with ethylene copolymer [J]. Polymer，2009，50：745-751.

[8] Jun W P，Seung S I. Biodegradable polymer composities of poly(*L*-lactic acid) and gelatinized starch [J]. Polymer Engineering and Science，2000，40(12)：2539-2550.

[9] Wang N，Yu J G，Ma X F. Preparation and characterization of compatible thermoplastic dry starch/poly(lactic acid) [J]. Polym Compos，2008，29：551-559.

[10] Wan N，Yu J G，Chang P R，et al. Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) composities [J]. Starch/Starke，2007，598：409-417.

[11] Zhang J F，Sun X Z. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/starch composities with dioctyl maleate [J]. J Appl Polym Sci，2004，94：1697-1704.

[12] Ke T Y，Sun X Z. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate [J]. J Appl Polym Sci，2003，88：2947-2955.

[13] 吴学森，王 伟. 甘油对聚乳酸/淀粉复合材料机械性能的影响[J]. 化工时刊，2009，23(1)：1-4.
Wu Xuesen，Wang Wei. The effect of glycerin on the mechanical properties of poly(lactie acid)-starch composites [J]. Chemical Industry Times，2009，23(1)：1-4.