



生物塑料聚(3HB-co-4HB)/玉米淀粉共混材料的 制备与性能

张 竞, 卢秀萍, 任翔宇, 温 幸
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以聚4-羟基丁酸酯摩尔分数为7.3%的聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)和玉米淀粉为原料,通过挤出熔融共混和注塑成型制备了P(3HB-co-4HB)/玉米淀粉共混材料. 借用差示扫描量热仪(DSC)、热失重分析仪(TGA)和电子拉力机等考察了玉米淀粉含量对共混材料熔点、结晶度、热分解温度、耐水性及力学性能的影响. 结果表明:随玉米淀粉含量增加,共混体系的结晶度减小,熔融温度降低,熔限变宽且出现明显的双峰;玉米淀粉含量为30份的共混材料热分解温度较纯P(3HB-co-4HB)-7.3略有降低,缺口冲击强度和断裂伸长率分别在淀粉含量为10份和20份达最佳,其值分别为4.95 kJ/m²和33.15%,较纯P(3HB-co-4HB)-7.3分别提高14.3%和147.76%. 拉伸强度和弯曲强度则随玉米淀粉含量增加逐渐下降.

关键词: 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯); 玉米淀粉; 熔融共混; 结晶; 力学性能

中图分类号: TQ317.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2010)02-0034-04

Preparation and Properties of Biopolymer P(3HB-co-4HB)/Cornstarch Blending Materials

ZHANG Jing, LU Xiu-ping, REN Xiang-yu, WEN Xing

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) with 7.3% 4HB and cornstarch were selected as raw materials to prepare P(3HB-co-4HB)/cornstarch blending materials by melting mixing and injection molding. The influences of cornstarch content on the melting point, crystallinity, thermal decomposition temperature, water resistance and mechanical properties of the blending materials were characterized by DSC, TGA and tensile measurements. The results show that with the increase of cornstarch dosage, the crystallinity and melting temperature of the blend decrease, the melting temperature range is enlarged and double peaks appeared. The thermal decomposition temperature of the blend with 30 phr cornstarch decreased slightly than that of pure P(3HB-co-4HB)-7.3. The notched impact strength and break elongation of the blend were optimum at 10 phr and 20 phr cornstarch content, which are 4.95 kJ/m² and 33.15% respectively. Compared with pure P(3HB-co-4HB)-7.3, the optimum values of notched impact strength and break elongation are higher 14.3% and 147.76%. The tensile strength and bending strength of the blends decrease gradually with increase of cornstarch.

Keywords: P(3HB-co-4HB); cornstarch; melt blending; crystallinity; mechanical properties

聚羟基丁酸酯(PHB)是由微生物发酵合成的热塑性聚酯,由于其良好的生物相容性和生物降解性而引起了广泛的关注^[1]. 但是由于 PHB 结晶度高^[2]、球晶尺寸大、加工温域窄及价格高等缺陷,在一定程度

上限制了它的应用. 因此向 PHB 中引入 3-羟基戊酸酯、3-羟基己酸酯、4-羟基丁酸酯(4HB)等共聚单元以改善其韧性及结晶度,成为该领域的研究热点^[3].

聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3HB-

co-4HB)共聚酯具有P(3HB)聚酯的生物降解性和生物相容性,还可以通过调节4HB单元的含量来改善P(3HB)聚酯的脆性和加工性,但P(3HB-co-4HB)结晶较慢,球晶尺寸大,易在储存过程中发生二次结晶影响最终产品的性能,并给后序加工造成困难^[4].另外,P(3HB-co-4HB)价格昂贵也制约其广泛应用的发展.本文以4HB摩尔分数为7.3%的P(3HB-co-4HB)(简称P(3HB-co-4HB)-7.3)为原料,通过挤出熔融共混和注塑成型制备了P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料,研究玉米淀粉含量对共混体系性能的影响,旨在为开发具有实用价值的P(3HB-co-4HB)/玉米淀粉共混材料提供依据.

1 实验部分

1.1 主要原料

P(3HB-co-4HB)-7.3,天津国韵生物科技有限公司,工业级,4HB的摩尔分数为7.3%, $M_n = 63.1 \times 10^4$;玉米淀粉,河北省昌黎县淀粉有限公司,工业级;成核剂BRUGGOLEN P250,上海纽诺化工科技有限公司;其他助剂(如增塑剂,润滑剂)均为市售.

1.2 样品制备

在使用前,P(3HB-co-4HB)-7.3和玉米淀粉在60℃下干燥处理以除去水分.经干燥处理的P(3HB-co-4HB)-7.3与玉米淀粉按一定比例在高速混合机内预混20s,加入增塑剂0~20份,润滑剂0~3份,成核剂0~2份继续混合30s.将混合粉料在PLE330型Brabender塑化仪挤出造粒,挤出机各段温度分别为90、110、130、120℃,螺杆转速为30r/min.随后在JDH 50型注塑机上注塑成标准测试样条待测.

1.3 测试与表征

1.3.1 熔点和结晶度

采用SETARAM公司DSC141型差示扫描量热仪进行测试.以20℃/min从室温升至200℃,恒温2min,以消除试样的热历史及其他影响;然后将样品以20℃/min的速度降到-50℃,恒温2min.再以20℃/min的速度进行二次升温至200℃,测定熔点 T_m .结晶度按照文献[2]方法测定.

1.3.2 力学性能

被测样品在恒温恒湿箱停放24h后进行力学性能测试.拉伸强度和弯曲强度用深圳新三思材料检测仪器有限公司的CMT4503型万能电子拉力机,分别参照GB/T 1040—2006《塑料·拉伸性能的测定》和GB/T 9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》进

行测试,形变速率分别为50mm/min和2mm/min.

冲击实验采用上海科学仪器厂生产的简支梁冲击试验机,参照GB/T 1043—1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》进行.

1.3.3 热失重和吸水率

用美国TA公司的TGA-Q 500型热分析仪,升温速率20℃/min,氮气保护下测定共混材料的热分解温度.

吸水率计算公式为

$$\text{吸水率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为样品原始质量; m 为置入水中一定时间后的实际质量.

2 结果与讨论

2.1 共混材料的熔点和结晶度

图1为P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料的DSC谱图.

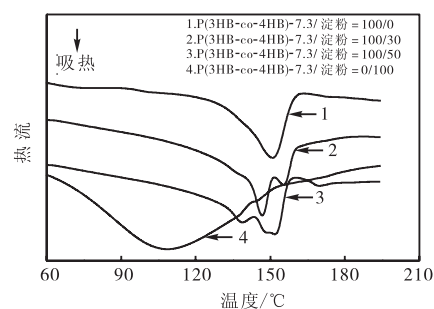


图1 P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料的DSC曲线
Fig.1 DSC curves of P(3HB-co-4HB)-7.3/cornstarch composites

从图中可见,纯P(3HB-co-4HB)-7.3(曲线1)只有一个狭窄的熔融峰,表明纯P(3HB-co-4HB)-7.3晶粒尺寸均匀,可在较窄温度范围内熔融.热塑性玉米淀粉(曲线4)也只有一个熔融峰,但熔限宽,熔融热焓小,表明其结晶度较低.P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混体系(曲线2和3)均呈现分别对应于P(3HB-co-4HB)-7.3和玉米淀粉的2个熔融峰^[5].比较曲线2和3可知,随玉米淀粉用量增加,共混体系的高低温峰均变宽,且向低温方向移动;比较曲线1和2发现,当玉米淀粉用量为30份时,共混体系的高温熔融峰所对应的温度高于纯P(3HB-co-4HB)-7.3的熔点,同样的结果也可从该体系的热降解温度分析中观察到.这表明该共混体系形成了较强的分子间

作用力;在所制备的共混体系中,P(3HB-co-4HB)对玉米淀粉有较强约束作用,使玉米淀粉熔融温度提高;而玉米淀粉则对P(3HB-co-4HB)熔融温度几乎无影响.由于该共混体系为海岛型结构,玉米淀粉分布于P(3HB-co-4HB)基体中.P(3HB-co-4HB)分子链上有许多酯基,端基则为羧基和羟基,分子内和分子间均存在较强的氢键作用力.玉米淀粉分子上有羟基,当分散在基体中也受到较强的约束作用,导致其熔融温度提高.而P(3HB-co-4HB)分子间力并未受到削弱,熔融温度几乎不变,甚至向高温方向漂移.上述分析表明,P(3HB-co-4HB)与玉米淀粉存在部分相容性.

图2为P(3HB-co-4HB)-7.3共混前后结晶度的变化.玉米淀粉的加入显著降低P(3HB-co-4HB)-7.3的结晶度.用量在20份之前,共混体系的结晶度随玉米淀粉用量增加快速下降,随后趋于平缓.

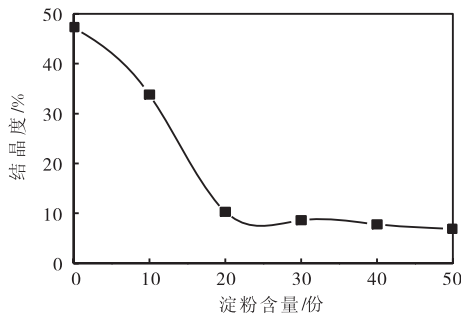


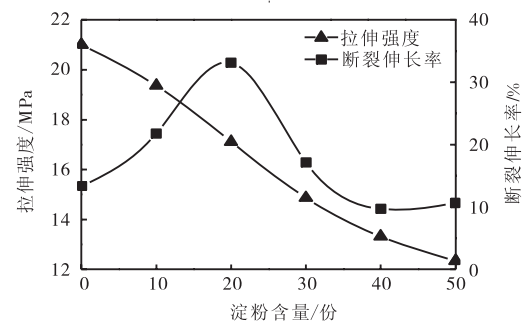
图2 P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混体系的结晶度
Fig.2 Crystallinity of P(3HB-co-4HB)-7.3/cornstarch composites

纯P(3HB-co-4HB)-7.3的结晶度为47.3%,玉米淀粉用量10份和20份的共混体系结晶度分别为34.4%和10.2%,随后几乎恒定不变.根据高分子结晶机理可知,玉米淀粉的加入破坏了体系的有序性和均匀性,导致结晶度下降.玉米淀粉用量较小时,破坏作用显著,结晶度下降明显;玉米淀粉用量较大时(超过20份),体系的混乱程度已经很高,结晶度很小($\leq 10\%$),玉米淀粉的影响不明显.

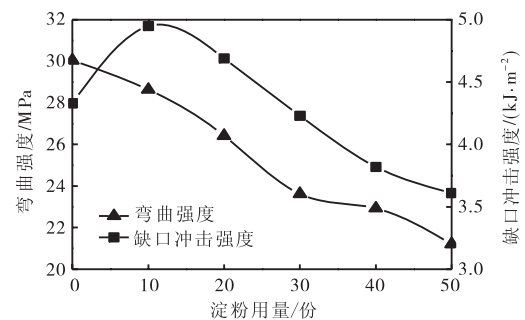
2.2 共混材料的力学性能

图3分别为P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度及弯曲强度随淀粉含量的变化.可见共混体系的拉伸强度和弯曲强度随淀粉用量增加呈现逐步减小的趋势,而断裂伸长率和缺口冲击强度分别在玉米淀粉用量为20份和10份时达到最佳,其值分别由纯P(3HB-co-4HB)-7.3的13.38%和4.33 kJ/m²变为33.15%和4.95 kJ/m²,分别提高了147.76%和14.3%.表明适当

添加玉米淀粉,可有效改善P(3HB-co-4HB)-7.3的断裂伸长率和韧性.适量玉米淀粉的加入,一方面有效降低了共混材料的结晶度,有利于提高韧性;另外由于玉米淀粉的加入,可部分削弱P(3HB-co-4HB)-7.3的分子间力,在拉伸过程中,分子链的柔顺性得以发挥,拉伸强度和弯曲强度降低,而断裂伸长率提高.过量的玉米淀粉则导致基体P(3HB-co-4HB)-7.3不能有效包覆和黏结淀粉颗粒,使得各种力学性能均下降.综合平衡各种因素,本研究中淀粉用量为15份时,共混材料的力学性能较好.



(a) 拉伸强度和断裂伸长率

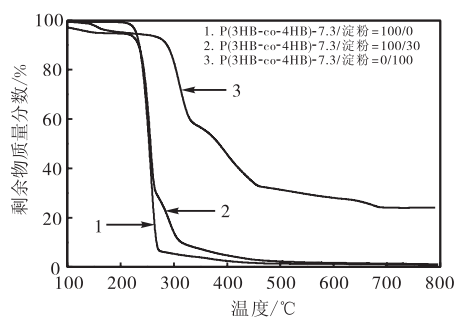


(b) 缺口冲击强度和弯曲强度

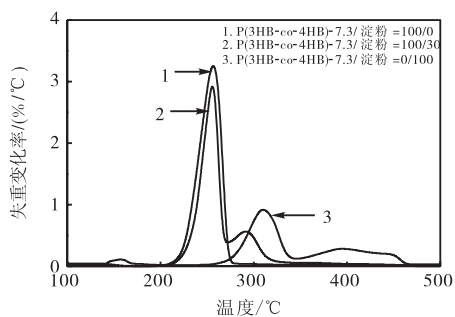
图3 P(3HB-co-4HB)-7.3/淀粉共混材料的力学性能
Fig.3 Mechanical properties of P(3HB-co-4HB)-7.3/ cornstarch composites

2.3 共混材料的热失重分析

图4中(a)和(b)分别为P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料的热失重分析图.从图中可见,纯P(3HB-co-4HB)-7.3的热分解为一步分解机理,其最大分解温度约为256.53℃.纯玉米淀粉的热分解温度较宽,主要发生在300℃以后.而玉米淀粉用量为30份的共混材料热降解温度为255.69℃,这可能是由于少量玉米淀粉受热首先分解炭化,对其余共混材料起到保护作用,热分解温度几乎没有改变,这说明玉米淀粉的加入对P(3HB-co-4HB)-7.3的热分解温度影响不大.



(a) 热失重曲线



(b) 微分热失重曲线

图4 P(3HB-co-4HB)-7.3/淀粉共混材料的热失重曲线

Fig.4 TGA curves of P(3HB-co-4HB)-7.3/cornstarch composites

2.4 共混材料的吸水率

玉米淀粉用量和浸泡时间对 P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料吸水率的影响如图 5 所示。

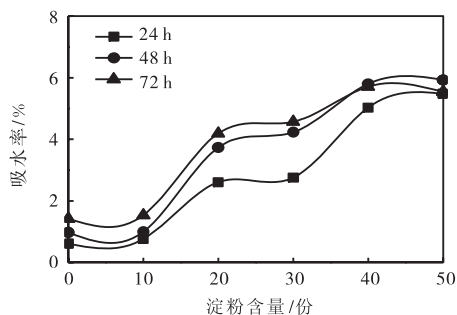


图5 P(3HB-co-4HB)-7.3/玉米淀粉共混材料吸水率

Fig.5 Water absorption of P(3HB-co-4HB)-7.3/corn-starch composites

可以发现,随玉米淀粉用量的增加,共混材料的吸水率增大;玉米淀粉用量相同时,样品的吸水率随浸泡时间延长而增大.淀粉为亲水性物质,加入量增加,导致共混材料的耐水性下降。

3 结 论

P(3HB-co-4HB)-7.3 与玉米淀粉共混后,共混材料的结晶度减小,熔融温度降低;玉米淀粉含量为 30 份的共混材料热分解温度较纯 P(3HB-co-4HB)-7.3 提高了 34.57 °C;缺口冲击强度在淀粉含量 10 份时最佳,由 4.33 kJ/m² 提高到 4.95 kJ/m²,断裂伸长率在玉米淀粉含量为 20 份时最佳,由 13.38% 提高到 33.15%,拉伸强度和弯曲强度随淀粉含量增加逐渐下降。

参考文献:

- [1] 陈建海,陈志良,侯连兵,等. 聚羟基丁酸酯缓释微球的制备和性能[J]. 功能高分子学报,2000,13(1):61-64.
- [2] Barham P J, Keller A, Otun E L, et al. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(9):2781-2794.
- [3] 薛丹,杨青芳,吕伟,等. 聚羟基丁酸酯共混改性的研究进展[J]. 塑料工业,2005,33(6):48-53.
- [4] De Koning G J M. Embrittlement and rejuvenation of bacterial poly [(R)-3-Hydroxybutyrate] [J]. ACS Symposium Series, 1994, 575:188-201.
- [5] Lai M F, Li J, Yang J, et al. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite [J]. Polymer International, 2004, 53(10):1479-1484.