

Environmental Degradation of Polylactic Acid/Starch Composites

Zhe Yao^{1,2}, Xuyuan Duan¹, Hongjuan Zheng^{1*}

¹School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou Henan

²School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

Email: 13213064961@163.com, ¹zhj6287@163.com

Received: Nov. 27th, 2019; accepted: Dec. 11th, 2019; published: Dec. 18th, 2019

Abstract

Polylactic acid/starch composites were prepared by modifying starch with glycerol as plasticizer. The properties of polylactic acid/starch composites were analyzed by means of mechanical properties, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope and differential scanning calorimetry. The results showed that when glycerin:starch = 1:2.5 and the total content of modified starch is 2% (wt), the decomposition temperature of PLA/starch composites increased by 45°C. The impact strength of the composite increased by 20.10%, while the tensile strength decreased by only 1.30%. SEM results showed that the composite material showed ductile fracture when modified starch was added. The results of polarizing microscope showed that the crystallization rate and crystallinity of the polylactic acid/starch composite material were increased by adding modified starch, and the starch acted as nucleating agent in the polylactic acid/starch composite system.

Keywords

Polylactic Acid, Modified Starch, Composite, Environmental Degradation

环保降解聚乳酸/淀粉复合材料的研究

姚哲^{1,2}, 段续远¹, 郑红娟^{1*}

¹河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州

²大连理工大学化工学院, 辽宁 大连

Email: 13213064961@163.com, ¹zhj6287@163.com

收稿日期: 2019年11月27日; 录用日期: 2019年12月11日; 发布日期: 2019年12月18日

*通讯作者。

摘要

使用甘油作为增塑剂对淀粉进行改性,制备聚乳酸/淀粉复合材料,通过力学性能、热重分析、扫描电镜、差示扫描量热法等对聚乳酸/淀粉复合材料的性能进行分析。结果表明,当甘油:淀粉 = 1:2.5,改性淀粉总含量为2% (wt)时,聚乳酸/淀粉复合材料的分解温度提高了45℃;复合材料的冲击强度增加了20.10%,而拉伸强度仅下降了1.30%。SEM的结果显示加入改性淀粉,复合材料呈韧性断裂;偏光显微镜结果表明,加入改性淀粉使聚乳酸/淀粉复合材料的结晶速率加快,且结晶度增加,淀粉在聚乳酸/淀粉复合体系中起成核剂的作用。

关键词

聚乳酸, 改性淀粉, 复合材料, 环保降解

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

塑料制品在我们日常生活中越来越普遍,绝大多数的塑料以不可再生的石油为原料,随着石油资源越来越少,以可再生的植物为原料的高分子优势越来越明显。同时,以植物为原料的高分子材料可生物降解,对环境的影响较小,因此由植物为原料制成的高分子的研究也越来越多[1][2]。乳酸可由纤维质原料(如甘蔗渣、秸秆、玉米等)经特定菌种发酵而成,经这种原料制造乳酸,可以降低聚乳酸的生产成本[3]-[8]。由发酵得到的乳酸经聚合得到聚乳酸[9][10][11]。聚乳酸具有生物相容性,可用作手术缝合线、人造组织等医疗方面,也可以用于食品包装等行业。由于聚乳酸具有脆性大、成本高等不足,使聚乳酸的应用受到了一定的限制,一般多使用其它组分与聚乳酸进行复合,因此对聚乳酸复合材料的研究较多。

淀粉是一种环保可再生的高分子材料,来源于淀粉含量高的植物,如甘薯、土豆等。由于淀粉来源广泛且成本低,因此多选用淀粉做填料[12][13][14]。

使用淀粉做填料可以在一定程度上改善聚乳酸的脆性,同时淀粉在聚乳酸介质中还可起到成核剂的作用,改善聚乳酸晶体的完善程度,同时能降低聚乳酸的成本。由于聚乳酸和淀粉属于热力学不相容体系,需要对淀粉进行改性处理。本文使用甘油做小分子增塑剂将淀粉改性成热塑性淀粉[15][16],来改善与聚乳酸的相容性,提高聚乳酸的综合性能。

2. 实验部分

2.1. 原材料

聚乳酸: 4032D, 美国 Nature Works 公司; 丙三醇: 分析纯, 烟台市双双化工有限公司; 玉米淀粉: 粒径在 8~30 μm 之间, 河北玉峰实业集团有限公司。

2.2. 仪器设备

电热干燥鼓风箱: 101 型-2A, 北京中兴伟业仪器有限公司; 密炼机: SU-7, 常州苏研科技有限公司; 平板硫化机: XLB-400 × 400 × 1, 武汉市昌盛轻工机械设备厂; 熔体流动速率测定仪: SRZ-400D, 长春

市智能仪器设备有限公司；电子万能试验机：WDW-10，济南川佰仪器设备有限公司；综合热分析仪：ZCT-A，北京京仪高科仪器有限公司；扫描电镜：INSPECT F50，美国；热台 - 偏光显微镜：Linkam THMS600，英国；单臂摆锤冲击试验机，TY-4021A，江苏天源试验机有限公司。

2.3. 实验步骤

2.3.1. 淀粉的改性

将淀粉于 60℃ 的干燥箱中干燥 4~6 小时，取出后密封备用。将甘油和淀粉按 1:2.5 的比例混合均匀[1]，放入密炼机，在 170℃，25 r/min 的条件下密炼 15 min，切块密封备用。

2.3.2. 聚乳酸/淀粉复合材料的制备

复合材料中改性淀粉的质量分数分别为 0%、1%、2%、3%、4%。将改性淀粉和聚乳酸按比例混合，加入密炼机，设置密炼机的温度为 180℃，转速为 25 r/min，密炼 10 min，取出后切块，放入平板硫化机 (180℃) 中压片。

2.4. 测试与表征

2.4.1. 复合材料冲击性能测试

使用单臂摆锤冲击试验机进行冲击实验(GB/T1843-2008)，样条无缺口，摆锤能量为 5.5 J。

2.4.2. 拉伸性能测试

选择塑料拉伸性能试验(GB-T1040.1-2006)，拉伸速度为 10 mm/min。

2.4.3. 热重分析测试

氮气气氛下，升温速度为 10℃/min，升温至 700℃。

2.4.4. DSC 测试

在氮气氛围下使用加热 - 冷却 - 加热程序在 10℃/min 的加热速率下进行，以 10℃/min⁻¹ 的加热速率加热至 200℃，保温 5 min，冷却至室温，再将样品以 10℃/min 的速率加热至 200℃ [1] [17]。按式(1)计算结晶度。

$$X_c = \Delta H_m \times 100\% / (\varphi \times \Delta H_m^0) \quad (1)$$

式中， X_c 为结晶度； ΔH_m^0 为聚乳酸完全结晶时的热焓，为 93.6 J/g [18]； ΔH_m 为样品实际测得的热焓； φ 为复合材料中聚乳酸的质量分数。

2.4.5. 扫描电镜测试

使用拉伸断裂后的到的样品进行表面镀金处理，观察样品的断面形貌。

2.4.6. 偏光显微镜测试

在加热台上制好样片，用热台偏光显微镜观察复合材料的结晶过程。

2.4.7. 聚乳酸分子量测试

采用粘度法测量分子量[19]。将 0.1 g 样品溶于 100 mL 三氯甲烷中，静置后取上层清液，使用乌式粘度计在 30℃ 水浴中，用乌氏粘度计分别测定三氯甲烷流下的时间 t_0 ，和 PLA 溶液流下的时间 t ，每个样品测量三次，每两次时间相差 0.2 s，求平均值。由下式求出分子量

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \approx \frac{t}{t_0} - 1$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\partial}$$

其中 η_{sp} 为增比粘度； η_r 为相对粘度； $[\eta]$ 为特性粘度； K 、 ∂ 为 Mark-Houwink 常数，查文献[20]得 $K = 1.04 \times 10^{-4}$ ， $\partial = 0.75$ 。

3. 结果与分析

3.1. 力学性能分析

淀粉含量对复合材料冲击强度、拉伸强度的影响如图 1 所示。纯 PLA 的拉伸强度为 62.73 MPa，冲击强度为 17.91 KJ/m²。从图中可以看出，当改性淀粉含量为 1% 时，复合材料的冲击强度略有下降，当改性淀粉含量为 2% 时，复合材料的冲击强度增加了 20.10%，拉伸强度仅降低了 1.30%，随着改性淀粉含量的增加，复合材料的拉伸强度呈下降趋势。这种现象是塑化 PLA 复合材料的典型现象，常见于 PLA 复合体系[21] [22] [23]。

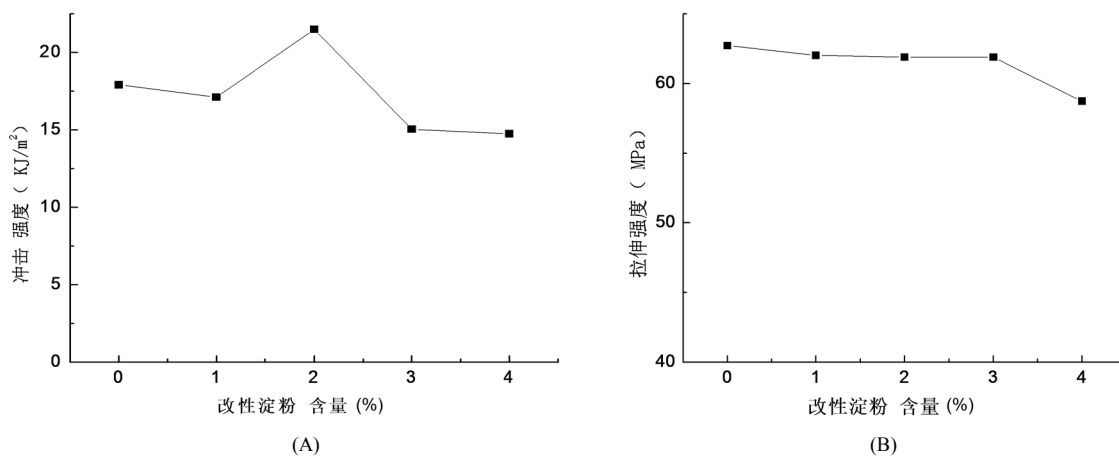


Figure 1. (A) Impact strength of composites with different starch contents; (B) Tensile strength of composites with different starch contents

图 1. (A) 不同淀粉含量下复合材料的冲击强度；(B) 不同淀粉含量下复合材料的拉伸强度

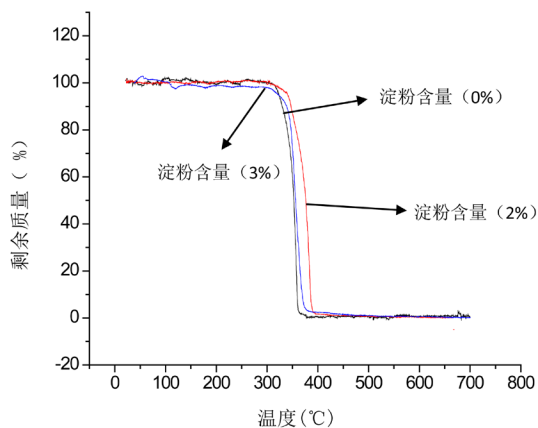


Figure 2. Thermogravimetric curves of composites with different starch contents

图 2. 不同淀粉含量下复合材料的热重曲线

3.2. 热重分析

如图 2 所示。纯聚乳酸在 310℃~365℃发生降解。而淀粉含量为 2%的复合材料在 355℃~405℃发生降解，淀粉含量为 3%的复合材料在 340℃~375℃发生降解。复合材料的分解温度从纯 PLA 的 310℃增加到 355℃ (淀粉含量为 2%)，增加了 45℃，表明复合材料的热稳定性高于纯 PLA，即加入改性淀粉可以在一定程度上改善聚乳酸的热稳定性。

3.3. DSC 分析

从图 3 可以看出聚乳酸的玻璃化转变温度为 65℃，在 113℃开始结晶，在 160℃~170℃范围内开始熔融。熔融峰出现分裂可能是因为纯聚乳酸结晶时多为均相成核，形成边熔融边结晶的现象。与纯聚乳酸相比，复合材料的玻璃化转变温度、熔融温度基本不变，结晶温度降低。不同淀粉含量下复合材料的结晶度如表 1 所示。

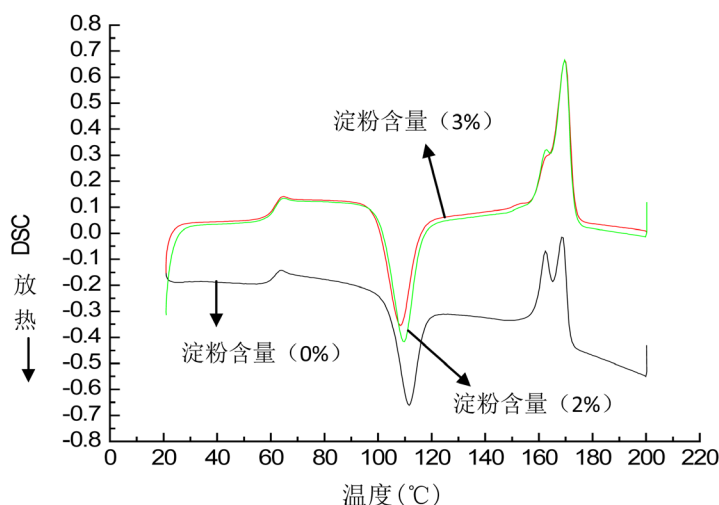


Figure 3. Composite material curves with different starch contents

图 3. 不同淀粉含量下复合材料的曲线

Table 1. Crystallinity of composites with different starch contents

表 1. 不同淀粉含量的复合材料的结晶度

淀粉含量(%)	峰值(°C)	面积(J/g)	结晶度(%)
0	111.8	19.55	20.9
2	108.3	27.98	29.4
3	109.6	28.39	31.3

从表 1 中可以看出，加入改性淀粉使复合材料的结晶度增加，这主要是因为淀粉的加入在聚乳酸中起到成核剂的作用，异相成核使聚乳酸的结晶度提高。DSC 结果表明，加入改性淀粉使聚乳酸的结晶温度略有降低，结晶度提高[24]。

3.4. 扫描电镜图像分析

图 4 显示了在拉伸断裂后纯 PLA 及其复合材料的断裂表面的 SEM 图像。

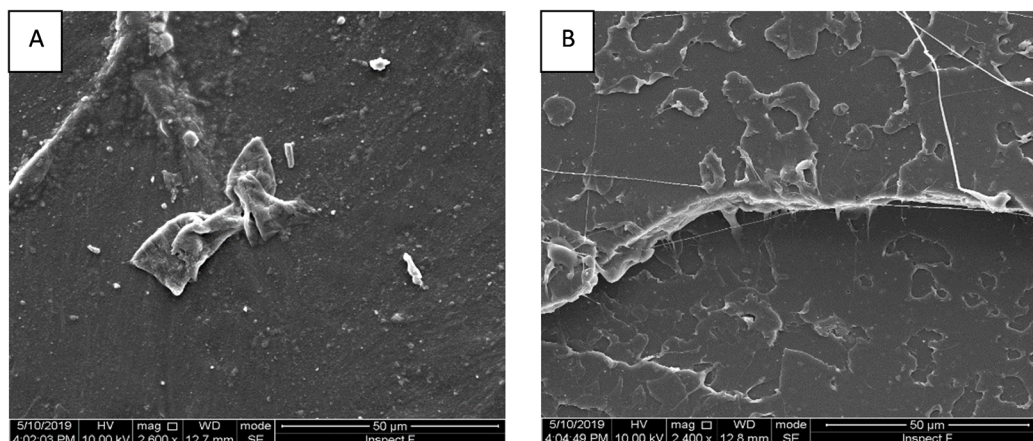


Figure 4. SEM of composites with different starch contents. (A) Tarch content of 0%; (B) Tarch content of 2% starch content
图 4. 不同淀粉含量下复合材料的扫描电镜图。(A) 淀粉含量 0%; (B) 淀粉含量 2%

从图 4 中可以看出, 纯 PLA 断面光滑平整, 表明纯 PLA 具有脆性断裂行为[17]。当改性淀粉含量为 2% 时, 淀粉能够很好的分散在聚乳酸介质中, 没有出现聚集现象, 从断裂纹呈拔出状可以看出复合材料呈韧性断裂[25], 证实了冲击强度增加的现象。

3.5. 偏光显微镜分析

使用热台偏光显微镜观测聚乳酸的结晶过程。以球晶直径对时间作图, 斜率即为球晶的生长速率。不同淀粉含量下温度对复合材料球晶直径的影响如图 5 所示; 不同温度下淀粉含量对复合材料球晶直径的影响如图 6 所示。

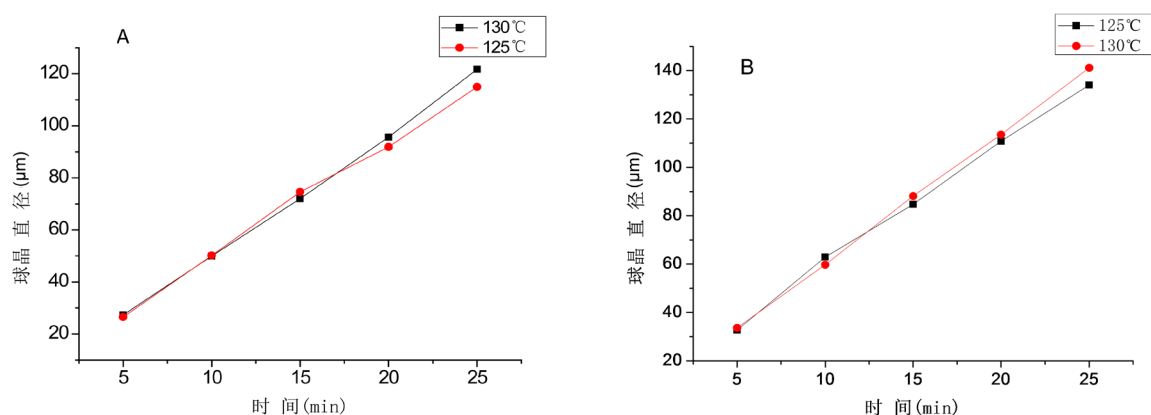


Figure 5. (A) Influence of temperature on spherulite diameter of composites when starch content of was 0%; (B) Effect of temperature on spherulite diameter of composites with starch content of at 2%
图 5. (A) 淀粉含量为 0% 时温度对复合材料球晶直径的影响; (B) 淀粉含量为 2% 时温度对复合材料球晶直径的影响

从图 5 可以看出, 淀粉含量相同时, 随着保温时间的延长, 球晶尺寸不断增大; 不同温度下(125°C 与 130°C)球晶的生长速率相当, 同一保温时间, 球晶尺寸变化不大[26] [27] [28]。从图 6 可以看出, 在同一温度下, 淀粉含量为 2% 的复合材料较纯聚乳酸结晶速率大, 这是因为淀粉在聚乳酸体系中起到成核剂的作用, 由于成核剂的存在, 聚乳酸的成核方式为异相成核, 异相成核得到的球晶大小均匀且成核速率较快[29] [30] [31]。且淀粉含量为 2% 的复合材料的球晶半径大于纯聚乳酸的球晶半径, 经过分子量测定得到表 2 数据。

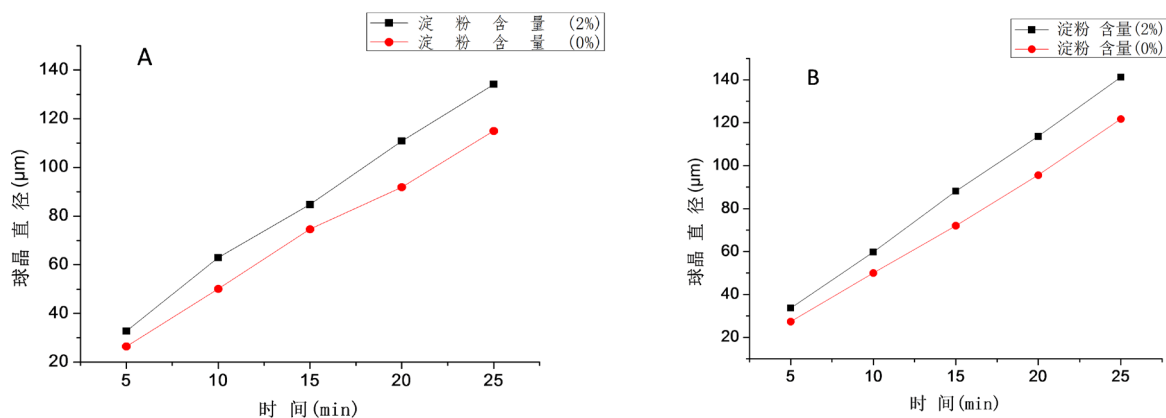


Figure 6. (A) Effect of starch content on spherulite diameter of composites at 125°C; (B) Effect of starch content on spherulite diameter of composites at 130°C

图 6. (A) 125°C下淀粉含量对复合材料球晶直径的影响; (B) 130°C下淀粉含量对复合材料球晶直径的影响

Table 2. Molecular weights of different starch contents

表 2. 不同淀粉含量下的分子量

改性淀粉含量(%)	分子量
0	471,397
2	338,487

由表 2 中可以看出, 淀粉含量为 2% 的复合材料分子量降低, 这可能是因为复合材料在加工过程中由于淀粉的存在, 与密炼时受到热剪切的作用, 使其部分降解, 分子量减小, 链段运动变得容易, 能够更好地更快地排入晶格, 所以球晶直径较大。

4. 结论

当甘油:淀粉 = 1:2.5, 改性淀粉含量为 2% 时, 聚乳酸/淀粉复合材料的分解温度提高了 45°C; 复合材料的冲击强度增加了 20.10%, 而拉伸强度仅下降了 1.30%。SEM 的结果显示加入改性淀粉, 复合材料呈韧性断裂; 偏光显微镜结果表明, 加入改性淀粉使聚乳酸/淀粉复合材料的结晶速率加快, 且结晶度增加, 淀粉在聚乳酸/淀粉复合体系中起成核剂的作用。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(21404032)。

参考文献

- [1] 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, 2016, 7(8): 32-35.
- [2] 谢台, 喻芬, 陈海. 聚乳酸的研究进展及其应用[J]. 塑料助剂, 2011, 3(4): 68-72.
- [3] 李市场, 刘雅, 刘胜男, 等. 蔗渣发酵生产 L-乳酸[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4445-4450.
- [4] 王勇. 以廉价生物质生产 L-乳酸新方法研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [5] 田康明, 周丽, 陈献忠, 等. L-乳酸的发酵生产和聚 L-乳酸的化学加工[J]. 中国生物工程杂志, 2011, 31(2): 102-115.
- [6] 刘雅. 纤维质原料二步发酵生产 L-乳酸[D]: [硕士学位论文]. 洛阳: 河南科技大学, 2014.
- [7] 张瑾. 利用水稻秸秆制作可完全降解的生物质板材[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.

- [8] 王亚静, 毕于运, 唐华俊. 中国能源作物研究进展及发展趋势[J]. 中国科技论坛, 2009(3): 124-128.
- [9] 柴阳, 黄彩娟. 环境友好型生物基材料聚乳酸的合成进展[J]. 广州化学, 2019, 44(2): 84-90.
- [10] 韦运韩, 张鹏鹏. 丙交酯开环聚合合成聚乳酸的研究[J]. 大众科技, 2018, 20(225): 43-46.
- [11] 杨再军, 罗筑, 杨乐, 等. 酯交换法制备长链支化聚乳酸及其流变和结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 54-60.
- [12] 吴涛, 赵西坡, 林真, 等. 完全降解聚乳酸共混复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2013, 4(2): 23-25.
- [13] 马先红, 张文露, 张铭鉴. 玉米淀粉的研究现状[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(2): 4-6.
- [14] 张丽, 张吉旺, 刘鹏, 等. 不同淀粉含量玉米籽粒淀粉粒度的分布特性[J]. 中国农业科学, 2011, 44(8): 1596-1602.
- [15] 吴俊, 谢笔钧, 熊汉国. 淀粉粒度对热塑性淀粉性能的影响研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(3): 37-40.
- [16] 陈文婷, 李俊成, 赵西坡, 等. PLA/淀粉增容增塑的研究进展[J]. 塑料, 2018, 47(2): 84-92.
- [17] Yu, Q., Li, Y., Han, L., Yin, X.Z., Xu, J., Zhou, Y.S., Chen, D.Z., Du, Z.L., Wang, L.X. and Tan, Y.Q. (2019) Self-Suspended Starch Fluids for Simultaneously Optimized Toughness, Electrical Conductivity, and Thermal Conductivity of Polylactic Acid Composite. *Composites Science Technology*, **16**, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.11.015>
- [18] 王秦峰. 聚乳酸的热性能研究[J]. 上海化工, 2019, 44(2): 14-16.
- [19] 孙正谦. 微波辅助聚乳酸合成及其机理研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [20] Kreiger, M. and Pearce, J.M. (2013) Environmental Life Cycle Analysis of Distributed Three-Dimensional Printing and Conventional Manufacturing of Polymer Products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**, 1511-1519. <https://doi.org/10.1021/sc400093k>
- [21] Wuk, P.J., et al. (2000) Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch. *Polymer Engineering Science*, **40**, 2539-2550. <https://doi.org/10.1002/pen.11384>
- [22] 曲敏杰, 李晶, 马春, 等. 聚乳酸/淀粉共混复合材料研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(7): 74-80.
- [23] Shiraima, Zanelaj, Kunitamh, et al. (2016) Influence of Carboxylic Acids on Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch Biodegradable Sheets Produced by Calendering-Extrusion. *Advances in Polymer Technology*, **37**, 332-338. <https://doi.org/10.1002/adv.21671>
- [24] Yang, X. and Finne-Wistrand, A. (2013) Improved Dispersion of Grafted Starch Granules Leads to Lower Water Resistance for Starch-g-PLA/PLA Composites. *Composites Science Technology*, **86**, 149-156. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.013>
- [25] 吴景梅, 邵燕芳, 秦英月. 改性淀粉/聚乳酸共混物的制备[J]. 化工新型材料, 2011, 39(6): 125-126+129.
- [26] 张显勇, 王忠, 付蕾, 等. 成核剂的添加对可降解材料聚乳酸结晶性影响的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 230-233.
- [27] 王飞飞, 夏超, 靳明, 等. 成核剂 TMB-5 对聚乳酸结晶性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(6): 4-7.
- [28] 张荣荣, 曹兴, 罗卫华, 等. 淀粉纳米晶/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11173-11176.
- [29] Wang, H., Sun, X.Z. and Paul, S. (2001) Strengthening Blends of Polylactic Acid and Starch with Methylene Diphenyl Diisocyanate. *Applied Polymer Science*, **82**, 1761-1767. <https://doi.org/10.1002/app.2018.abs>
- [30] 徐敏, 刘畅, 孙晓敏, 等. 结晶行为改善聚乳酸韧性的研究进展[J]. 塑料, 2018, 47(2): 68-74.
- [31] 李向阳. 成核剂 TMC-210 对聚乳酸结晶的影响[J]. 塑料助剂, 2018, 131(5): 46-49.