

探究热塑性淀粉填充 PBAT 性能的影响因素

杨晓倩 黄东* 王明亮 王小昌 徐文佳

新疆天业(集团)有限公司技术中心 新疆石河子 832000

摘要: PBAT 是己二酸、丁二醇和对苯二甲酸的共聚物。兼具 PBA 和 PBT 的特性,既有较好的力学性能,又有较高的延展性和断裂伸长率,还具有优良的生物降解性,是一种全生物可降解塑料。笔者先采用不同种类的辅增塑剂对玉米淀粉进行塑化处理,根据淀粉填充改性 PBAT 的检测结果,选择塑化性能优异的辅增塑剂;再以选择出的辅增塑剂对淀粉进行塑化处理,研究添加不同含量的扩链剂对淀粉填充改性 PBAT 的性能。结果表明:在此试验条件下,选择柠檬酸作为玉米淀粉的辅增塑剂;采用 0.5% 的扩链剂用量对塑化玉米淀粉填充改性的 PBAT 复合材料综合性能显著提高,改性后 PBAT 的拉伸强度可以达到 17.35MPa,断裂伸长率达到 345.85%。

关键词: PBAT; 玉米淀粉; 柠檬酸; 扩链剂; 塑化处理; 填充改性

引言:

淀粉具有品种繁多、来源丰富且价格便宜的特点,常见有玉米淀粉、马铃薯淀粉和木薯淀粉等。而且淀粉又易受微生物侵蚀,并能为微生物提供养分,因此淀粉在生物降解材料的研究中倍受关注。由于淀粉分子的分子内和分子间之间的羟基氢键,表现出脆性、低加工性和储存稳定性,使其不适合直接实际应用^[1, 2]。需要通过与水性或非水性增塑剂(包括甘油)混合将淀粉转化为连续的聚合物缠结相。增塑会导致淀粉的结晶度降低,玻璃化转变温度降低和链柔韧性提高,进而使其形成具有熔融加工能力的类石油 TPS 聚合物^[3]。

PBAT 属于热塑性生物降解塑料, PBAT 分子链上含有脂肪链段和芳香链段,其具有优良的降解性能、力学性能、延伸性和耐热性能。^[4, 5]此外,还具有优良的生物降解性,是生物降解塑料研究中非常受欢迎和市场应用最好降解材料之一。但是 PBAT 的加工性能较差,价格昂贵,限制了其在应用市场的大量使用。将 TPS 与 PBAT 聚合物共混不仅可以降低材料的生产成本^[6],而且给可生物降解聚合物带来优异生物降解速率^[7]、生物相容性和可再生性^[8]等,并且能够使得复合材料的机械性能仍处于较高的水平。

本文主要在前期研究者的基础上,采用固定淀粉、甘油、水配比,添加不同种类的辅增塑剂制备热塑性淀粉;再加入相容剂使得热塑性淀粉颗粒与 PBAT 有更好的相容性;最后与不同含量扩链剂浸泡过的 PBAT 共混挤出。通过对其进行拉伸性能、熔融指数、结晶性能、流变性能的检测,最终得到热塑性淀粉填充改性 PBAT 的最优配方,探究对热塑性淀粉填充 PBAT 复合材料综合性能的影响因素,

基金项目

2023 年度八师石河子市财政科技计划项目“生物可降解新材料研究与应用重点实验室”(2023PT03)

1. 实验部分

1.1 实验原料及设备

PBAT: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT), 新疆蓝山屯河聚酯有限公司; 淀粉: 伊利恒辉淀粉有限公司; 甘油: 天津市鑫铂特化工有限公司; 甲酰胺: 麦克林; 柠檬酸: 天津市鑫铂特化工有限公司; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 东莞市松发新材料有限公司; 相容剂(PHA): 意可曼; HMDI: 麦克林。

设备: 高速搅拌机, 江苏联冠科技发展有限公司; 干燥烘箱, 东莞市正航仪器设备有限公司; 电子万能材料试验机, ITW集团英斯特朗CEAST公司; 熔融指数检测仪, ITW集团英斯特朗CEAST公司; 旋转流变仪HAAKE MARS, 差示扫描量热仪(DSC), 耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。

1.2 样品制备

(1) 热塑性淀粉的制备

将 500 g 淀粉加入到高速混合机中, 再按照表1配方量加入主、副增塑剂, 先高速搅拌30s, 停留15min, 分多次

进行重复搅拌, 主要是为了避免长时间搅拌使得淀粉颗粒之间产生混合热对塑化淀粉造成影响。将所得混合物用微型双螺杆挤出机挤出造粒, 得到塑化后的淀粉颗粒。再将淀粉颗粒在80℃下干燥4h后, 装袋备用。在制备过程中挤出机各区温度分别为130℃、130℃、135℃, 螺杆转速为30 r/min, 强制喂料转速为30 r/min。

表 1 PBAT/TPS 配方表

名称	淀粉	水	甘油	GMA	甲酰胺	柠檬酸
1#TPS/PBAT	70	20	10			
2#TPS/PBAT	70	20	10	2.5		
3#TPS/PBAT	70	20	10		2.5	
4#TPS/PBAT	70	20	10			2.5

(2) 热塑性淀粉填充PBAT复合材料的制备

按表2将不同配方量的扩链剂分别浸泡PBAT颗粒24h, 再将以柠檬酸为副增塑剂塑化后的淀粉颗粒与PBAT、相容剂均匀混合。用微型双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各区温度分别为130℃、140℃、145℃, 螺杆转速为30 r/min, 强制喂料转速为30 r/min, 风冷切粒, 制备出热塑性淀粉填

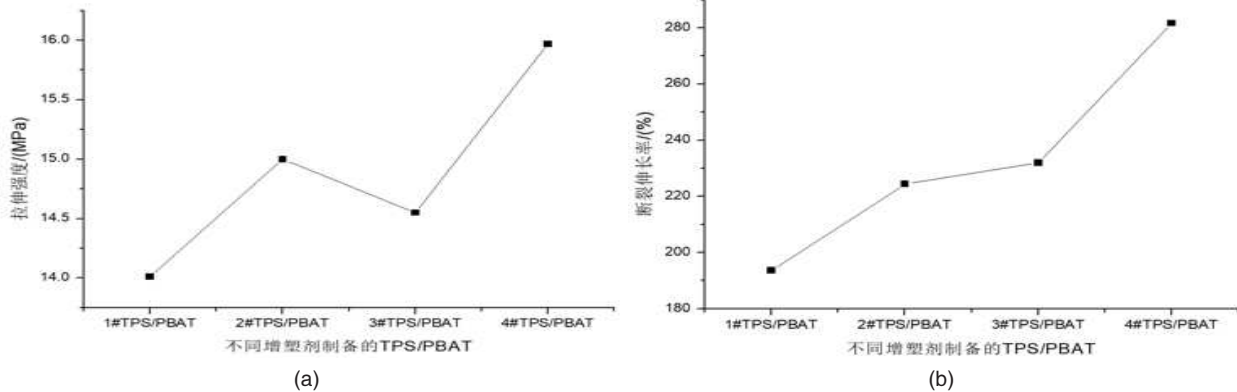


图 1 不同增塑剂与 TPS/PBAT 复合材料拉伸性能

充的PBAT复合材料。使用微型注塑机注塑温度160℃, 模板区温度60℃, 合模时间3s, 注射时间10s, 保压时间5s, 制备出1BA型样条, 放置24h待检测。

表 2 PBAT/TPS 配方表

样品编号	PBAT	TPS	PHA	HMDI
0	65	30	5	0
0.5	65	30	5	0.5
1	65	30	5	1
1.5	65	30	5	1.5
2	65	30	5	2

1.3 测试与表征

拉伸性能测试: 按照GB/T1040.2-2006进行测试, 拉伸速率为50mm/min, 注塑的拉伸样条为哑铃型1BA样条。

结晶性能测试: 按照GB/T19466.3-2004进行测试, 氮气气氛, 温度先以20℃/min从40℃升温至160℃, 保温3min消除热历史, 然后以10℃/min降温至30℃。

熔指测试: 按照GB/T3682-2000进行测试, 试验条件为温度190℃, 负荷2.16kg。

流变性能测试：流变性能测试条件为平板直径35mm，间距2.0mm，在160℃下以20r/min的速率定速旋转。

2. 结果与讨论

2.1 不同种类增塑剂对TPS/PBAT复合材料力学性能的影响

由图1(a)、(b)可知，使用不同的辅增塑剂塑化后的淀粉填充改性PBAT的拉伸性能差异较大。不同的增塑剂破坏淀粉原有的结晶结构程度不一样，削弱淀粉分子和分子内氢键能力也会有所差异，所以塑化后淀粉的热塑性也会不同。将热塑性淀粉填充改性PBAT后，TPS与PBAT相结合的能力就有所差异，最终会以TPS/PBAT复合材料的力学性能优劣表现出来。通过实验数据对比可以看出4#TPS/PBAT复合材料拉伸性能最为优异，即辅增塑剂为柠檬酸。

2.2 不同种类增塑剂对TPS/PBAT复合材料熔融指数的影响

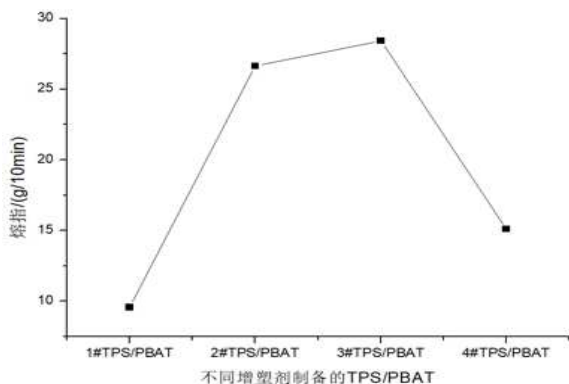
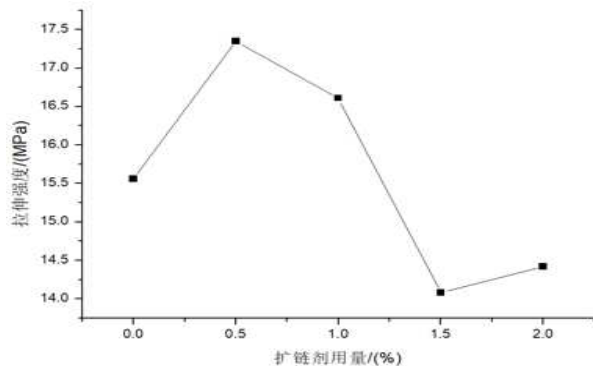


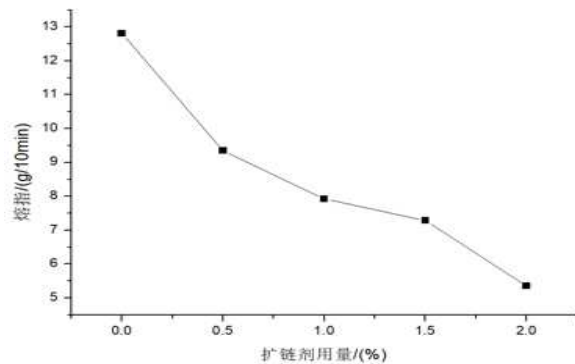
图2 不同增塑剂与TPS/PBAT复合材料的熔融指数

由图2可知，使用不同的辅增塑剂塑化后的淀粉，填充改性PBAT的熔融指数差异较大。通过对比可以看出1#TPS/PBAT和4#TPS/PBAT熔融指数适宜后期吹膜，但考虑填充改性后PBAT的综合性能，优选的辅增塑剂为柠檬酸。本文后续部分论述都是以柠檬酸为辅增塑剂进行淀粉塑化后填充改性PBAT。

2.3 扩链剂的用量对TPS/PBAT复合材料力学性能的影响



(a)



(b)

图3 扩链剂用量与TPS/PBAT复合材料拉伸性能

本实验通过添加扩链剂对TPS/PBAT复合材料进行性能优化。由图3(a)、(b)可知，不同添加量对其性能影响较大，扩链剂添加量为0.5%的TPS/PBAT复合材料拉伸性能最为优异。

2.4 扩链剂的用量对TPS/PBAT复合材料熔融指数的影响

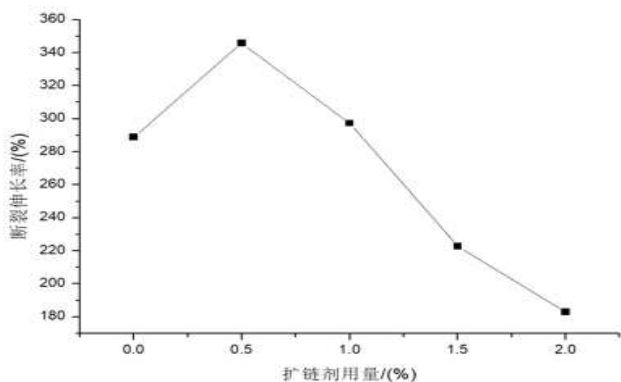


图4 扩链剂用量与TPS/PBAT复合材料熔融指数

熔融指数是检测TPS/PBAT复合材料是否能够吹制成膜的关键标准，一般要求熔融指数范围为5-10g/10min。塑化

后的淀粉填充改性PBAT后,使得淀粉与PBAT形成融合体系。但是由于淀粉羟基含量较多,熔体的黏度较低,流动性较好,不利于复合材料吹制成膜。扩链剂的加入可延长复合材料的分子量或者形成有规则的网状结构分子,起到复合材料增粘效果,这就使得复合材料的流动性变差,熔指降低。由图4可知,随着扩链剂加入量的增加,复合材料的熔指逐渐降低。扩链剂的添加量在0.5%~1.5%熔融指数在所需范围内,但考虑到复合材料的综合性能,优选扩链剂为0.5%的添加量。

2.5扩链剂的用量对TPS/PBAT复合材料结晶性能的影响

结晶聚合物的物理性能与其结构有直接关系,任何在

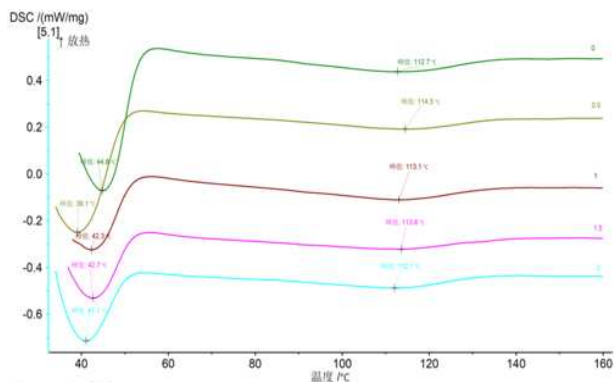
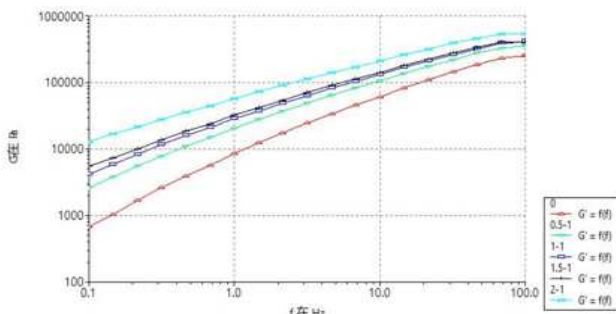


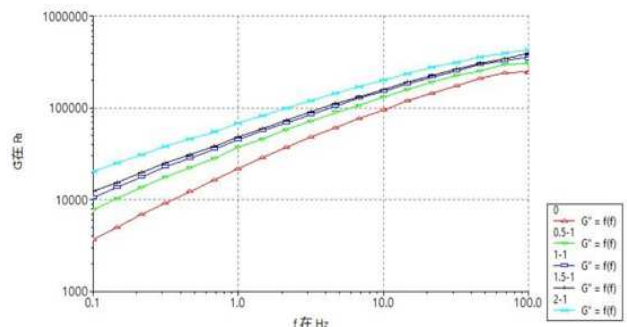
图5 扩链剂用量与TPS/PBAT复合材料结晶性能

由图5可知,随着扩链剂添加量的增大,TPS/PBAT复合材料的结晶温度和熔点都有不同的变化。这是由于扩链剂的加入会改变TPS/PBAT复合材料内部分子结构和分子的排序。从曲线分析数据可以看出,扩链剂的添加量为0.5%时,使得复合材料形成较长的分子链,熔点升高。但是由于扩链剂的加入只能使复合材料的部分分子链增长,还有其它小分子物质使得复合材料的分子量分布较宽,所以结晶温度较低。

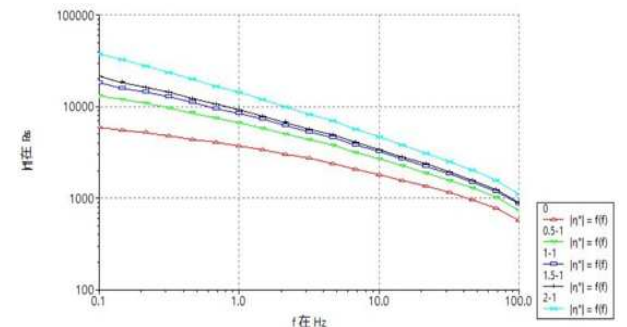
2.6扩链剂的用量对TPS/PBAT复合材料流变性能的影响



(a) 储能模量 G' 与频率 f 的关系



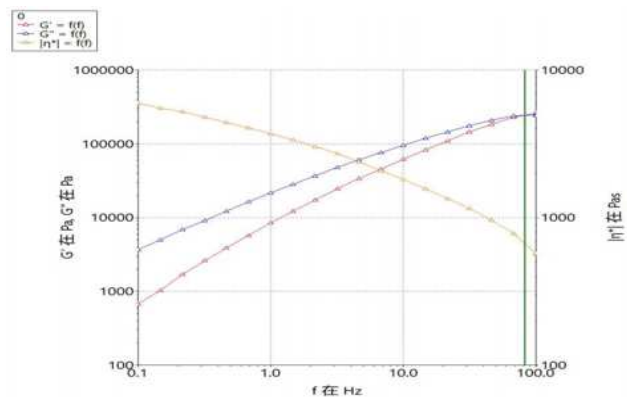
(b) 损耗模量 G'' 与频率 f 的关系



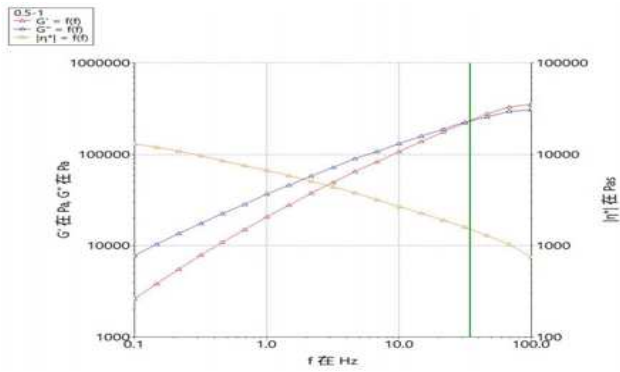
(c) 复数黏度 $|\eta^*|$ 与频率 f 的关系

图6 扩链剂用量与TPS/PBAT复合材料的流变性能

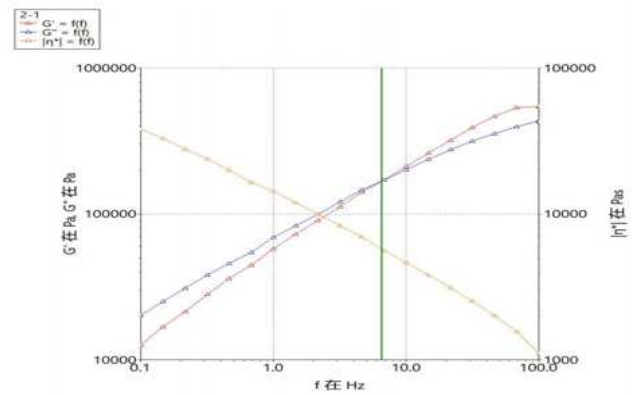
图6是频率扫描下经扩链剂改性过的TPS/PBAT复合材料的流变性能曲线。由图可知,复合材料的储能模量和损耗模量在频率较低时会较高,随着频率的增加,两者的数值会逐渐接近。这是因为在低频条件下,复合材料有足够的时间来储存和释放能量,能够表现出较高的储能模量;而在高频条件下,能量的储存和释放时间很短,导致能量损耗增加,损耗模量增大。因此,储能模量和损耗模量的比值会随着频率的增加而减小。随着扩链剂加入量的增加,TPS/PBAT复合材料的储能模量、损耗模量、复数黏度也随之增大。



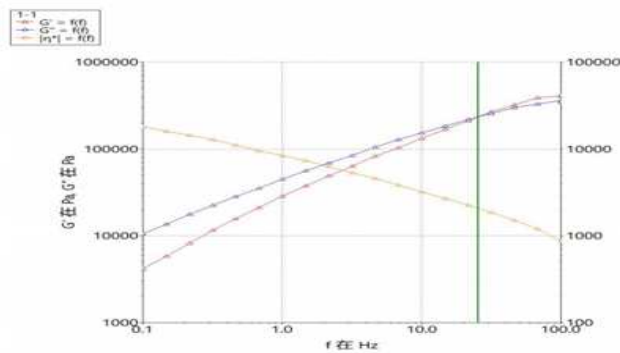
(a) 未经扩链剂改性过的TPS/PBAT



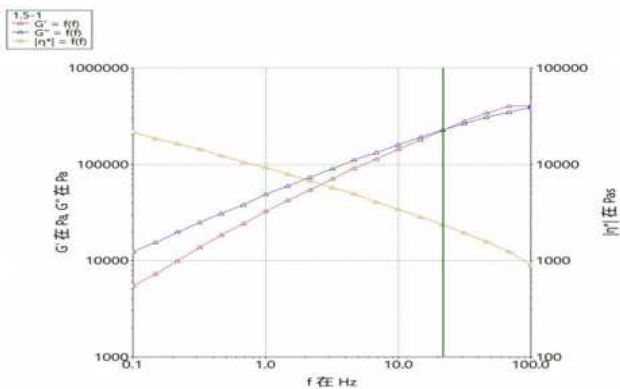
(b) 0.5% 扩链剂改性过的 TPS/PBAT



(e) 2% 扩链剂改性过的 TPS/PBAT



(c) 1% 扩链剂改性过的 TPS/PBAT



(d) 1.5% 扩链剂改性过的 TPS/PBAT

图7 频率扫描下经扩链剂改性过的 TPS/PBAT 复合材料的流变性能

由图7的(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分析可知,随着扩链剂的加入量的增加,TPS/PBAT复合材料的粘弹性交点随之前移。也就是说,增大扩链剂的加入量,在低频剪切下TPS/PBAT复合材料就能发生粘弹性的转变,使得更偏向于弹性体。这是由于扩链剂的加入使得TPS/PBAT复合材料的分子链增长,分子量增大,较大分子量复合材料具有更高的强度和硬度。所以在低频下就能表现出更大的弹性特性。结合复合材料在实际应用中的综合性能需求,确定扩链剂的加入量。

在较低的加工温度下PBAT链段的活动性较差,大量的淀粉颗粒又占用了PBAT的自由体积,增加了链段自由运动的难度。[10]即使加入了相容剂、扩链剂也无法使得淀粉和PBAT很好的融合。所以在本文所述的温度下不适合加工。通过黏弹性曲线交点的变化规律,确定合适的剪切频率,即可以调整螺杆挤出机的螺杆转速。

3. 结论

(1) 甲酰胺含有的酰胺基团与淀粉形成氢键的能力很强,是因为酰胺基团中羰基存在的氧极性很强。但是,具有酰胺基团的增塑剂会形成具有亚硝酸胺和硝酸前体等致癌化合物,所以限制了它们的应用。GMA 的使用增加了淀粉和PBA相之间的表面附着力,增强了相的相容性,从

而提高了流变性能,断裂应变也明显增加。但是较高的流动性使得复合材料的加工性能下降。所以,通过实验对比,本文优选柠檬酸为淀粉的辅增塑剂。

(2) 随着扩链剂用量的增加,通过对TPS/PBAT复合材料的综合性能的检测,优选扩链剂为0.5%的添加量。

(3) 运用流变学的方法可以对填充体系相容性进行

研究,从而确定共混改性配方(如扩链剂使用量)、复合材料的加工温度、挤出机的螺杆转速等加工参数。

参考文献

[1] JAYASEKARA R, HARDING I, BOWATER I, et al. Biodegradation by composting of surface modified starch and pva blended films[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2003, 11(2): 49-56.

[2] CHEN L, QIU X, DENG M, et al. The starch grafted poly(l-lactide) and the physical properties of its blending composites[J]. Polymer, 2005, 46(15): 5723-5729.

[3] 朱桂阳. PBAT/淀粉复合材料的制备及其降解机制和综合性能研究. 北京化工大学, 2019

[4] 苑仁旭, 徐依斌, 麦堪成. 生物降解聚对苯二甲酸丁二醇酯-co-聚己二酸丁二醇酯的热分解行为研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(12): 73-77.

[5] 王泽澎. PBAT基生物降解材料薄膜的制备和性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2021

[6] 平, 陈明月, 肖运鹤. 淀粉填充改性PBAT的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 37(7): 116-119.

[7] 马云霞, 王标兵, 张淑娴. 聚乳酸/纳米银负载二氧化硅共混物的动态流变性能[J]. 塑料, 2012, 41(3): 72-74.