

环氧改性聚酰胺对淀粉基生物降解复合膜性能的影响

李刚辉, 沈一丁, 赖小娟, 任庆海

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

摘要:将环氧改性聚酰胺(EPA)与热塑性玉米淀粉复合后采用浇铸法制备出新型增强生物降解复合膜,研究了EPA对复合膜结晶性能、交联程度、力学性能以及生物降解性能的影响。结果表明,玉米淀粉与EPA、烷基烯酮二聚体及丙三醇复合后,结晶程度明显下降。当EPA质量分数为21.62%时,复合膜的交联度高达45.77%,且复合膜残留物中非EPA成分的质量分数也达到24.15%;复合膜的干态拉伸强度和断裂伸长率分别可以高于12.0 MPa和45.0%,湿态拉伸强度和断裂伸长率则分别可以达到5.40 MPa和30.0%以上。EPA的添加降低了复合膜的生物降解性能。

关键词:生物降解复合膜;环氧改性聚酰胺;热塑性淀粉;降解

中图分类号:TQ321

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)05-0034-04

Effects of epoxide-modifying polyamide on starch based biodegradable composite films

LI Gang-hui, SHEN Yi-ding, LAI Xiao-juan, REN Qing-hai

(College of chemistry and chemical engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081, China)

Abstract: The novel enhanced biodegradable composite films of thermoplastic cornstarch and epoxide-modifying polyamide (EPA) are prepared by solution casting, and the influences of EPA on crystallization, cross-linking degree, mechanical properties and biodegradable property of the films are studied. Results show that the crystallization of composite films is decreased obviously. The cross-linking degree and the non-EPA content in the residue of the film, in which the EPA mass ratio is 21.62%, reaches 45.77% and 24.15%, respectively. The tensile strength and breaking elongation of the dry composite film are more than 12.0 MPa and 45.0%, respectively, while the tensile strength and breaking elongation of the wet composite film are more than 5.40 MPa and 30.0% respectively. The epoxide-modifying polyamide can improve the mechanical properties, especially the wet tensile strength of the films evidently, and decrease the biodegradable property of the composite films.

Key words: biodegradable composite film; epoxide-modifying polyamide; thermoplastic starch; degradation

随着“白色污染”的加剧,淀粉基生物降解塑料的研究开发备受国内外瞩目。最早开发的是以通用树脂为基体的淀粉填充型塑料,如低密度聚乙烯(LDPE)/淀粉^[1-3]、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)/淀粉^[4]等,但由于被填充的聚乙烯、聚氯乙烯等不能迅速降解,存在二次污染问题,在国外已属于淘汰型产品。现在研究较多的是淀粉/脂肪族聚酯共混物^[5-6]及热塑性淀粉塑料^[7-8]等完全生物降解塑料。但是,目前淀粉基完全生物降解塑料普遍存在耐水性差、湿度低的问题。文献报道聚酯酰胺或聚酰胺(尼龙6/66/610/12)与热塑性淀粉共混能够提高复合材料的力学性能、相容性以及耐水性能^[9-10],但有关环氧改性聚酰胺与热塑性淀粉的共混研究则未见报道。

环氧改性聚酰胺(EPA)是通过环氧氯丙烷改性

己二酸和二乙烯三胺的缩聚产物而制备的,本身具有良好的力学性能;同时EPA分子链上含有大量的杂氮环丁烷基、环氧基及氯醇基^[11],这些反应性基团能够和羟基、叔胺基等含有活泼氢的基团反应而形成交联结构。笔者将玉米淀粉塑化后与EPA复合,通过浇铸法制备出环氧改性聚酰胺/热塑性淀粉疏水化复合膜,重点分析了EPA对复合膜结晶性能、交联程度、力学性能以及生物降解性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉(St),山东邹平怡康集团有限公司生产;己二酸,美国杜邦公司生产;二乙烯三胺、环氧氯丙烷,美国陶氏公司生产;烷基烯酮二聚体(AKD),

收稿日期:2005-02-21

基金项目:国家自然科学基金项目(20376043)

作者简介:李刚辉(1978-),男,博士生;沈一丁(1957-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高分子功能性助剂的研究,通讯联系人,0910-3579503, ydshen@sust.edu.cn。

陕西邦希化工有限公司生产,以上试剂均为工业级。甘油(GL),分析纯,天津化学试剂有限公司生产。

1.2 复合膜的制备

1.2.1 环氧改性聚酰胺(EPA)的制备

将二乙烯三胺、己二酸及催化剂加入到烧瓶中,升温到 185℃ 左右进行缩聚反应,2.0 h 后降温至 140℃ 以下,加入适量热水得到亮黄色黏稠液体。然后加入水和环氧氯丙烷并调节体系 pH 值为 8~9,在 70℃ 下进行反应,当黏度达到 300 mPa·s 左右时,用盐酸调节 pH 值为 4.0~4.5 即得产品。

1.2.2 热塑性淀粉/反应性聚酰胺复合膜的制备

将玉米淀粉和甘油(质量比为 5:2)及去离子水加入到烧瓶中,在 80℃ 及搅拌下使淀粉糊化得到热塑性淀粉(TPS),然后在快速搅拌下加入 EPA、AKD 并保温 0.5 h,经正辛醇消泡、抽气后浇铸在聚四氟乙烯模板中,于室温下自然晾干。将复合膜在室温、相对湿度 65% 的环境中平衡 24 h 后进行性能测试。

固定 $m(\text{St}):m(\text{GL}):m(\text{AKD})=20:8:1$,根据复合膜中 EPA 质量分数 0%、6.45%、12.12%、17.14%、21.62%、25.64%、29.27%,将膜分别标记为 TA、TAR1、TAR2、TAR3、TAR4、TAR5、TAR6。

1.3 性能测试

在 D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪(日本理学)上检测玉米淀粉及部分复合膜的结晶性能,并计算结晶度,实验条件:Cu K_{α} ,40 kV × 40 mA,扫描速度 16°/min,采样宽度 0.02°。

把复合膜剪成 40 mm × 40 mm 的试样,在 80℃ 下干燥 12 h 后称重。然后将所有试样浸入 90℃ 的水中,当不含 EPA 的复合膜(即编号为 TA 的复合膜)完全分散碎解后,小心取出其他复合膜,将其放入表面皿中在 80℃ 下干燥 12 h 后称重。复合膜的交联度(C)按 $C = m_2/m_1 \times 100\%$ 计算,式中 m_1 和 m_2 分别为复合膜处理前后的质量。

使用 TS2000-S 型多功能材料试验机(台湾高铁科技股份有限公司),按国家标准 GB/T 1040—1992 测量复合膜的力学性能;湿态复合膜处理条件是水温 60℃,时间 30 min。

把复合膜剪成 40 mm × 40 mm 的试样,在 80℃ 下干燥 12 h 后称重。埋于土壤下 10~12 cm 处并置于培养箱中,温度 35℃,相对湿度 60%~65%。定期取出,用水与乙醇洗净,在 80℃ 下干燥 12 h 后称重并测定拉伸强度。质量损失率(指示生物降解性能)按 $Q = (m_0 - m_t)/m_0 \times 100\%$ 计算,式中 m_t 为复合膜 t 时间后的质量, m_0 为复合膜的干态质量。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

如图 1 所示,玉米淀粉的 X 射线衍射曲线呈现典型的“A”型图谱,衍射强峰分别出现在 2θ 为 14.9°、17.4°、19.7°、22.2° 和 23.6° 处,计算其结晶度为 38.2%。玉米淀粉的晶态结构则由于其他组分的加入而发生明显的变化,随着共混膜中淀粉含量的不断减少,其 X 射线衍射峰变窄,峰强减弱,结晶度急剧下降,如 TPS 的结晶度仅有 4.82%,而其他复合膜则呈现出明显的非晶态结构。当添加其他组分后,在复合膜中所形成的聚酰胺分子-淀粉分子共价键和氢键、丙三醇-淀粉分子氢键以及淀粉分子疏水性长链的引入(来源于烷基烯酮二聚体,由于烷基烯酮二聚体具有长脂肪烃链 C_{14-16} 和四元内酯环,其与淀粉中羟基反应能够生成强疏水性的 β -乙基烯酮酯键),打乱了淀粉原有的结晶结构,导致其结晶程度下降。同时复合膜衍射峰宽度和强度的变化也证明了复合膜各组分之间存在强的相互作用,具有很好的相容性。

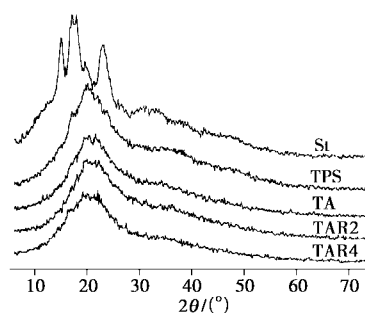


图 1 玉米淀粉、热塑性淀粉及部分复合膜的 X 射线衍射谱

2.2 交联程度测试

交联程度的高低直接影响到淀粉基复合膜的湿态力学性能。本实验研究了复合膜交联程度与 EPA 含量的关系,结果见表 1,其中 $C-w$ (EPA) 表示复合膜处理后残留物中非 EPA 的含量。该残留物中可能含有与 EPA 反应的淀粉、丙三醇以及烷基烯酮二聚体, $C-w$ (EPA) 的高低能够从侧面反映复合膜内非 EPA 组分参与交联反应的含量。结果显示随着 EPA 含量的增加,复合膜的交联度及其残留物中非 EPA 的含量逐渐增加,当 EPA 的质量分数为 21.62% 时,复合膜交联度高达 45.77%,且残留物中非 EPA 质量分数也达到 24.15%。但当 EPA 含量进一步增加时,残留物中非 EPA 含量增加幅度明显降

低,表明 EPA 具有很强的交联活性,能够显著提高 EPA 大分子、(疏水化)淀粉分子、(疏水化)丙三醇分子间和分子内的交联程度;当 EPA 含量较高时,EPA 的交联反应主要发生在分子内,使得残留物中非 EPA 含量增加幅度降低。

表 1 复合膜交联程度与 EPA 含量的关系

$w(\text{EPA})/\%$	$c/\%$	$[C - w(\text{EPA})]/\%$
0.0	0.0	0.0
6.45	10.82	4.37
12.12	19.64	7.52
17.14	30.13	12.99
21.62	45.77	24.15
25.64	57.21	31.57
29.27	63.59	34.32

2.3 力学性能测试

固定 $m(\text{St}):m(\text{GL}):m(\text{AKD}) = 20:8:1$, EPA 含量对复合膜的力学性能的影响如图 2、图 3 所示。结果显示,随着 EPA 用量的增加,复合膜的干/湿态拉伸强度均呈上升趋势,干态断裂伸长率不断下降,而湿态断裂伸长率则先上升后下降。

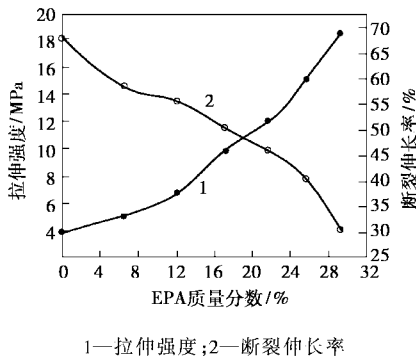


图 2 EPA 含量对复合膜干态力学性能的影响

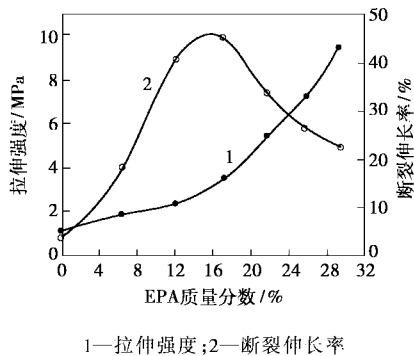


图 3 EPA 含量对复合膜湿态力学性能的影响

添加 EPA 能够大幅度提高复合膜的干/湿态拉

伸强度,原因其一,EPA 本身良好的机械性能,与淀粉混和后能够起到明显的增强作用^[11];其二,EPA 分子链上的杂氮环丁烷基、环氧基、氯醇基既能够与自身所带的叔胺基反应形成交联结构,又可以与淀粉分子链上的羟基、丙三醇的羟基反应形成共价键,在复合膜内形成适度交联的三维网络结构,而复合膜交联程度测试结果也反映了 EPA 确实能够增加复合膜内部的交联程度;其三,EPA 分子链上的叔胺基能够形成分子内和分子间氢键,同时 EPA 大分子与淀粉分子之间、丙三醇之间存在强烈的氢键作用。

EPA 对复合膜断裂伸长率的影响,主要原因可能因为:EPA 的交联作用、复合膜中大分子的取向作用和水分子的解取向作用。

对于干态复合膜而言,EPA 含量越高,复合膜中大分子链之间的交联程度就越高;当受到拉伸时,复合膜中大分子的伸展空间也越小,取向作用越不明显,致使复合膜的干态断裂伸长率不断降低。但对于湿态复合膜而言,在水分子的解取向作用下,淀粉分子之间的大分子-大分子氢键被大分子-(水)_n-大分子氢键代替,淀粉分子之间的作用力减弱,拉伸时利于大分子的取向,因此断裂伸长率增加;但是,随着 EPA 用量的进一步增加,大分子之间交联点的增加减缓了水分子的解取向作用,复合膜中大分子的取向困难,因此复合膜的断裂伸长率不断降低。

2.4 生物降解性能

在复合膜中,淀粉是完全生物降解的,丙三醇和烷基烯酮二聚体属于低相对分子质量的化合物,如果不添加其他组分,则复合膜可以看作是完全生物降解的。虽然聚酰胺在自然环境中具有一定的降解性^[12],但其降解性远低于淀粉、丙三醇等,因此环氧改性聚酰胺的引入将对复合膜的生物降解性能产生比较大的影响。图 4 和图 5 分别反映了 2 种复合膜(TAR1 和 TAR4,淀粉的质量分数分别为 64.52% 和 54.05%,厚度为 0.3 mm 左右)在降解过程中的拉伸强度和质量损失率。可知复合膜的拉伸强度不断降低,尤其在土埋中期拉伸强度下降幅度比较大,但土埋后期降幅较小;复合膜的质量损失率在土埋初期增加不多,在 40~80 天范围内发生明显变化,之后逐渐趋缓。对于淀粉质量分数为 54.05% 的 TAR4 复合膜而言,土埋 60 天后其拉伸强度仍达到 7.06 MPa,但质量损失率只有 12.15%。

EPA 可能通过以下 2 个方面对复合膜生物降解性能产生影响:一是 EPA 的交联作用,与非交联复合膜相比,微生物在分解相同质量的交联复合膜时,

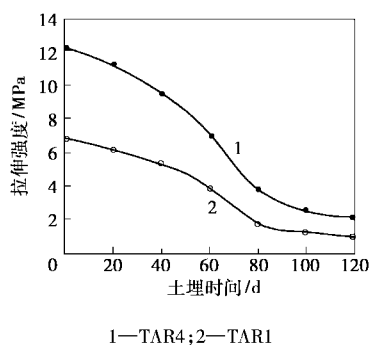


图4 降解过程中膜拉伸强度的改变

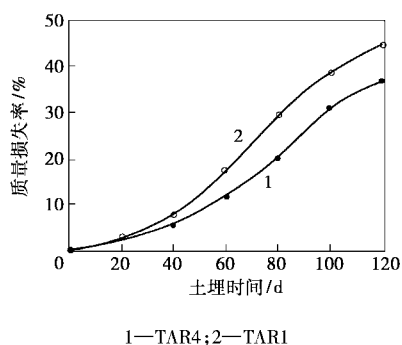


图5 降解过程中的质量损失率

需要破坏更多的共价键,同时自身的降解性远低于淀粉、丙三醇及烷基烯酮二聚体;二是因为EPA属于阳离子季铵盐大分子,具有一定的抗菌性,EPA分子链中所包含的大量季铵基,会抑制某些菌种,最终导致复合膜的质量损失率在短期(如120天)内不高,对于EPA的抗菌性能尚有待进一步的研究。由于EPA的交联作用和抗菌作用,在复合膜降解初期,复合膜表面的淀粉组分降解较少,随着淀粉降解程度的提高,复合膜的比表面积迅速增加,加速了淀粉的降解,所以在土埋中期复合膜的质量损失率明显加快。土埋后期,EPA含量增加,由于自身的低生物降解性而延缓了整个复合膜的降解程度,故复合膜的质量损失率增加趋缓。

3 结语

环氧改性聚酰胺(EPA)的优异力学性能和交联作用能够显著改善淀粉复合膜,尤其是湿态复合膜的力学性能。当EPA质量分数为21.62%时,复合膜的交联度高达45.77%,且复合膜残留物中非EPA含量也达到24.15%;复合膜的干态拉伸强度和断裂伸长率分别可以高于12.0 MPa和45.0%,湿态拉伸强度和断裂伸长率则分别可以达到5.43 MPa和30.0%以上。环氧改性聚酰胺的添加降低了复合膜的生物降解性能,当淀粉质量分数为54.05%时,土埋60天后其质量损失率只有12.15%,但拉伸强度仍达到7.06 MPa。

参考文献

- [1] Ahamed N T, Singhal R S, Kulkarni P R, *et al.* [J]. Carbohydrate Polymers, 1996, 31(3): 157 - 160.
- [2] Bagheri R, Naimian F, Sheikh N. [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1997, 49(4): 497 - 501.
- [3] Tassog C F. [J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(5): 863 - 868.
- [4] Ratto J A, Stenhouse P J, Auerbach M, *et al.* [J]. Polymer, 1999, 40(24): 6777 - 6788.
- [5] Copinet A, Bertrand C, Govindin S, *et al.* [J]. Chemosphere, 2004, (55): 763 - 773.
- [6] Averous L, Fringant C. [J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(5): 727 - 734.
- [7] Della Valle G, Buleon A, Carreau P J, *et al.* [J]. Journal of Rheology, 1998, 42: 507 - 525.
- [8] Hulleman S H D, Janssen F H P, Feil H. [J]. Polymer, 1998, 39: 2043 - 2048.
- [9] 于九皋, 刘泽华. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 212 - 215.
- [10] Mehdipour-Ataei S. [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(1): 65 - 71.
- [11] The Procter & Gamble Company (Cincinnati, OH). Polycationic latex wet strength agent [P]. US 5342875, 1994 - 8 - 30.
- [12] Miskolczi N, Bartha I, Deák G, *et al.* [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2): 357 - 366. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室