

# 聚乙二醇改性淀粉/聚乳酸薄膜的结构与性质研究

沈一丁, 赖小娟

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 咸阳 712081)

**摘要:** 将热塑性淀粉(TPS)与聚乙二醇(PEG)、聚乳酸(PLA)共混后, 采用溶剂蒸发法制备出完全生物降解的聚乙二醇改性淀粉/聚乳酸薄膜(SPLA)。研究了 SPLA 膜的力学性能、耐水性, 并对薄膜的结构进行了研究, 结果表明聚乳酸可以明显改善淀粉基薄膜的耐水性与力学强度; 当  $w(\text{PLA}) \leq 20\%$  时, 共混物各组分间有较好的相容性。SPLA 膜的玻璃化转变温度低于淀粉和聚乳酸, XRD 显示共混膜中淀粉和聚乳酸的颗粒结晶结构均受到破坏。

**关键词:** 膜; 聚乳酸; 淀粉; 力学性能; 微结构

中图分类号: O636.12

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)05-0035-03

## Structure and mechanical properties of polyethylene glycol modified poly(lactic acid)/thermoplastic starch blend films

SHEN Yi-ding, LAI Xiao-juan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081, China)

**Abstract:** A series of composite films of biodegradable polymers polylactic acid(PLA) and thermoplastic starch(TPS) were prepared by casting the solutions on Teflon surfaces. The mechanical properties and water durability of the composite films were tested, it shows the mechanical properties and water resistance of blend films greatly increased with the increase of PLA content. DSC showed that glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the blend films were between the  $T_g$  of thermoplastic starch and PLA. SEM showed that the polymer system has a better degree of miscibility when  $w(\text{PLA}) \leq 20\%$ . XRD showed that both thermoplastic starch and PLA lost crystallinity after mixing.

**Key words:** blend films; polylactic acid; starch; mechanical properties; microstructure

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性、生物降解性和较好的力学性能, 在组织工程领域有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>, 但价格阻碍了其进一步推广。热塑性淀粉(TPS)是一种可生物降解大分子, 在价格和耐久性等方面具有优势, 而其力学性能、耐水性能及加工性能较差, 也大大限制了其应用<sup>[4]</sup>。将淀粉与聚乳酸共混可在一定程度上改善淀粉基材料的力学性能和耐水性能<sup>[5]</sup>, 只是 TPS 与 PLA 直接共混时不具备溶混性, 直接共混的两相界面粘接性很差<sup>[6]</sup>。用乙醇可以改善改性淀粉/聚乳酸(SPLA)薄膜的相容性。笔者在 PLA-淀粉的共混物体系中加入聚乙二醇(PEG), 在有机介质中制备了相容性较好且能完全生物降解的聚乙二醇改性淀粉/聚乳酸薄膜, 并研究了其结构与性能间的相关性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

玉米淀粉, 工业级, 山东邹平怡康集团有限公司; 二甲基乙酰胺、氧化锌、乳酸、丙三醇, 均为分析纯; 氯化亚锡、聚乙二醇(PEG200), 化学纯; 聚乳酸(PLA), 自制。

### 1.2 PLA 的合成

丙交酯的制备: 将乳酸与一定量的 ZnO 加入到三口烧瓶中, 开动搅拌使之混合均匀, 然后常压下逐渐升温脱水, 升温至 140℃ 左右, 减压脱水至理论水量 95% 以上, 更换接收装置, 快速升温, 馏出物部分冷却析出丙交酯粗晶, 用乙酸乙酯作溶剂对丙交酯粗晶进行重结晶, 得无色透明晶体。40℃ 真空干燥后保存备用。

收稿日期: 2006-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50473049); 教育部博士点基金项目(20050708004)

作者简介: 沈一丁(1957-), 男, 博士, 教授, 现主要从事高分子功能材料的研究, 0910-3579503, ydshen@sust.edu.cn。

聚乳酸的制备:加入丙交酯晶体及氯化亚锡溶液,将烧瓶置于油浴中加热至 160℃,使丙交酯晶体熔融,振摇使丙交酯与催化剂充分混合,常压保温聚合 5h。自然降温后用丙酮溶解聚合物,再用去离子水沉淀,析出白色絮状聚合物,用去离子水洗涤 3 遍,40℃真空干燥,保存备用<sup>[7]</sup>。

### 1.3 薄膜的制备

称取一定量玉米淀粉,加入 30%(质量分数)的蒸馏水、30%(质量分数)的丙三醇,搅拌混合均匀,再加入二甲基乙酰胺,搅拌下加热至 80℃,维持该温度 30 min,使淀粉溶胀。停止加热,降温至室温再加入 PLA 和一定量的 PEG,将上述混合物在高速搅拌下共混。

薄膜的制备采用溶剂挥发成膜法,将上述共混物缓慢倾倒在聚四氟乙烯模板上,在通风柜中室温干燥 24h,再放入 50℃真空烘箱干燥 24h,脱膜密封保存备用。根据共混膜中 PLA 质量分数 0%、5%、10%、15%、20%,将膜分别标记为 SPLA1、SPLA2、SPLA3、SPLA4、SPLA5。

### 1.4 共混膜结构表征及性能测试

力学性能测定使用 XWW-20B 万能试验机(承德市金建检测仪器有限公司),按国家标准 GB/T1040—1992 测量 TPS/PLA 膜的拉伸强度( $\sigma$ , MPa)、断裂伸长率( $\epsilon$ , %),拉伸速率为 10 mm/min。

差示扫描量热测试(DSC)在 200 PC 差示扫描量热仪(德国耐驰公司)上完成,样品量为 10~15 mg,扫描速度 10℃/min,扫描温度范围 20~220℃。

共混膜用液氮冷脆断裂得其截面,真空喷金后用美国 KYKY1000B 扫描电镜(SEM)观察膜的截面形貌并拍照。

X 射线衍射(XRD)使用 Rigaku D/max-2200pc 型 X 射线衍射仪(日本理学公司),实验条件:CuK $\alpha$ , 40 kV × 40 mA,扫描速度 16°/min,采样宽度 0.02°。

耐水性能模拟实际应用,将样品浸在 65℃热水中一定时间后,进行力学性能测试,测试条件同前。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

图 1 显示了 SPLA5 膜的应力-应变曲线,可看出当试样的应变小于 0.54 时(A 区),应力随应变呈线性增长,试样被均匀拉伸。当应变  $\epsilon = 0.54$  时,材料达到屈服点 B。B 点以后(C 区),薄膜出现细颈,应变大幅度增加,表现出非晶态聚合物的力学行为。

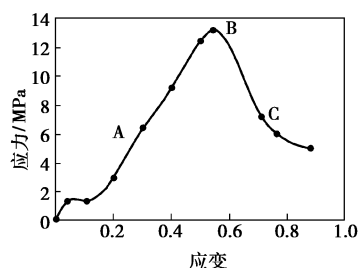


图 1 SPLA5 膜的应力-应变曲线

图 2 表明了各复合膜的拉伸强度( $\sigma$ )与 PLA 含量的关系。 $w(\text{PLA})$ 从 0 增大到 10% 时,薄膜的拉伸强度急剧增加。当  $w(\text{PLA})$ 从 10% 增大到 20% 时,拉伸强度也增加,但是增加趋势趋于平缓。PLA 含量较小时,热塑性淀粉作为连续相,PLA 与膜中其他各组分间存在一定的缠结、氢键等相互作用,PLA 均匀分散在其中,由于 PLA 的力学强度优于 TPS,PLA 对复合膜起到增强作用,使得 SPLA 膜的拉伸强度明显增大。当  $w(\text{PLA})$ 继续增大,PLA 与 TPS 的界面粘接性逐渐变差,导致薄膜的拉伸强度的增加趋势趋于平缓<sup>[8]</sup>。当 PLA 与 TPS 成为不相容体系时,膜的强度必然下降。所以为了保持力学性能且具有较低的成本,SPLA 膜中  $w(\text{PLA})$ 应控制在 20% 以下。

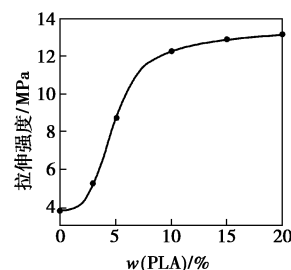


图 2 各复合膜的拉伸强度( $\sigma$ )与 PLA 含量的关系

### 2.2 DSC 测试

图 3 为 PLA 与 TPS 及其共混物的 DSC 分析图。可看出 TPS 的玻璃化转变温度( $T_g$ )明显低于原淀粉,PLA 的  $T_g$  为 57℃,当 PLA 与 TPS 共混后,SPLA 膜的  $T_g$  降低,约为 35℃,与 TPS 的  $T_g$  相近,这可能是由于聚乳酸和淀粉由半结晶态变为非晶态导致的。PEG200 的加入可以同时与 TPS、PLA 形成许多氢键,增加了组分之间的作用力及淀粉与聚乳酸间的相容性,阻碍了共混体系中聚乳酸相的结晶性能,从而使共混物具有较好的柔顺性能, $T_g$  降低。另外 SPLA 膜的  $T_g$  介于纯的 TPS 和 PLA 之间,可见共混物组分之间有较强的分子间相互作用,相容性较好<sup>[9]</sup>。

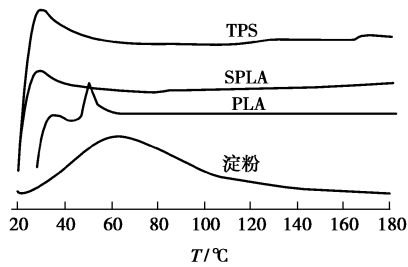


图3 PLA与TPS及其共混物的DSC分析图

### 2.3 扫描电镜分析

图4为共混膜截面放大700倍和1000倍的SEM图。从图4(a)、图4(b)来看,加入PEG的共混膜具有均匀、光滑、致密的截面形貌,表明当 $w(\text{PLA})$ 在20%以下时,改性淀粉与聚乳酸具有较好的相容性。图4(c)、图4(d)中显示的是不加PEG的SPLA膜的截面形貌。图4(a)、图4(b)比图4(c)、图4(d)的断面微观结构更均匀,说明PEG200可有效地增加淀粉/聚乳酸共混体系的相容性。

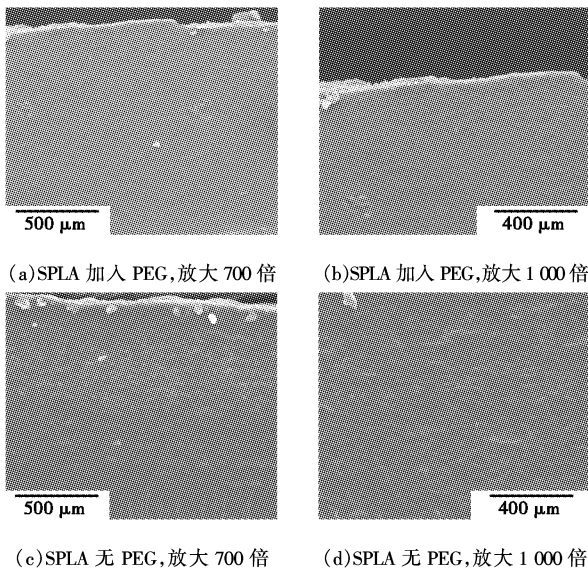


图4 共混膜截面的SEM图

### 2.4 XRD分析

热塑性淀粉/聚乳酸共混膜的X射线衍射谱见图5。SPLA1、SPLA2、SPLA3和SPLA4具有相似的衍射峰,均在 $2\theta$ 为 $16^\circ$ 、 $29^\circ$ 处出现峰强很弱的尖峰衍射特征,在 $21^\circ$ 出现弥散衍射特征,呈现非晶体系的衍射曲线。PLA和淀粉均具有较高的结晶度,而图5中 $16^\circ$ 、 $29^\circ$ 处峰强几乎消失,说明共混过程中高速搅拌、加热、增塑剂等因素扰乱了原有的结晶结构,淀粉和聚乳酸的颗粒结晶结构均受到破坏。SPLA膜衍射峰宽度和强度的变化同时也证明了复合膜各组分之间存在强的相互作用,具有较好的相容性<sup>[10]</sup>。这与DSC测试结果一致。

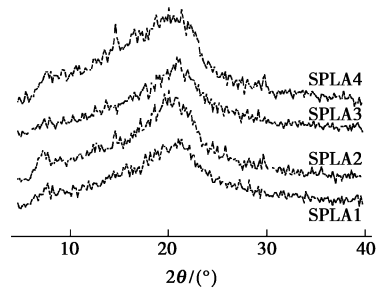
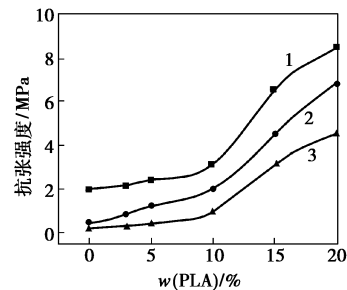


图5 TPS/PLA共混膜的X射线衍射谱

### 2.5 耐水性能

图6是共混物中PLA含量对薄膜抗张强度的影响,可看出随着共混物中PLA含量的增加,SPLA膜的强度逐渐增大。同时因为PLA耐水性较强,尤其含量较高时,使共混物吸水率降低,从而使共混物的耐水性能显著提高。随着在热水中浸泡时间的延长,不同配比的SPLA膜的强度均逐渐降低,这是因为淀粉亲水性较强,浸泡时与水分子之间产生氢键,从而降低了淀粉、聚乳酸等大分子间的键力,导致膜的拉伸强度降低。而且随着浸泡时间的延长,因淀粉溶解会造成共混物的质量损失,从而引起膜的拉伸强度降低。



热水浸泡时间:1—5 min;2—10 min;3—30 min

图6 共混物中PLA含量对薄膜抗张强度的影响

## 3 结语

聚乙二醇增塑后的SPLA膜的应力-应变曲线表现为非晶态聚合物的力学行为。 $w(\text{PLA}) \leq 20\%$ 时,膜的拉伸强度随 $w(\text{PLA})$ 增大而增大。DSC测试SPLA膜的 $T_g$ 约为 $35^\circ\text{C}$ ,介于纯TPS和PLA的 $T_g$ 之间。SEM表明PEG200可有效地增加淀粉/聚乳酸共混体系的相容性。XRD显示共混膜中淀粉和聚乳酸的颗粒结晶结构均受到破坏。复合膜具有较好的相容性。与纯TPS膜相比,SPLA膜的耐水性显著提高。SPLA膜的湿强度随着 $w(\text{PLA})$ 的增大而增加,随着在水中的浸泡时间延长而减小。

(下转第39页)

油酸加入到 30 mL 苯醚的反应器中,在氮气保护下加热,当反应温度达到 100℃时,加入 3 mmol 三苯基膦,然后将反应温度升高到 200℃,并在剧烈搅拌下,快速注入还原剂  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  的苯醚溶液。2 min 后,反应液的颜色从蓝色转变为黑色,表明钴纳米晶成核并开始生长,反应在 200℃下进行 30 min,然后冷却至室温。加入 20 mL 的无水乙醇,待钴纳米粒子沉降后,离心分离,得到的钴纳米晶沉淀用乙醇清洗 2 遍后,用  $\text{N}_2$  气风干,再将钴纳米粒子溶于庚烷中,通氩气,密闭干燥保存。

## 1.2 样品表征

纳米晶的结构通过 Rigaku D/MAX 2400 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) 进行分析;纳米晶的形貌和尺寸大小采用 JEOL,200CX 透射电子显微镜 (TEM) 分析;纳米粒子的磁学特性测试使用 SQUID 磁性测试仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钴纳米粒子的合成与尺寸控制

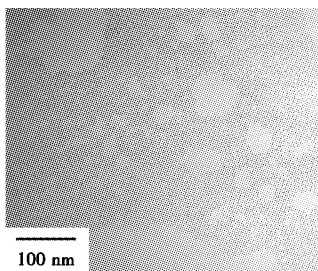


图 1 直径为 7 nm 钴纳米粒子的 2D 有序阵列

图 1 为直径为 7 nm 的钴纳米粒子的二维自组装 TEM 图,可看出纳米粒子粒径分布比较均匀,没有团聚现象。

### 2.2 XRD 分析

图 2 是高温液相法合成 7 nm 钴纳米晶的 XRD 图,图中的衍射角  $2\theta = 44.5^\circ, 47.0^\circ, 49.7^\circ, 80.1^\circ, 85.7^\circ$ ,分别对应于  $\epsilon$ -Co 晶相的 (221)、(310)、(311)、(510)、(520) 晶面,与元素 Mn 的  $\beta$  相结构一致,该结构被称之为 Co 的  $\epsilon$  相 ( $\epsilon$ -Co)<sup>[3]</sup>。在 X 射线衍射图中没有发现钴的其他晶相存在,表明合成的 Co 纳米晶是单一  $\epsilon$ -Co 相磁性金属钴纳米晶。

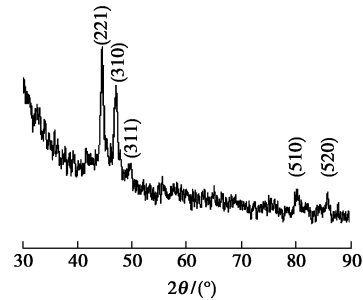


图 2 高温液相法合成 7 nm 钴纳米晶的 XRD 图

### 2.3 钴纳米晶磁学特性

超高密度信息存储技术要求磁存储介质颗粒在尺寸较小时也具有好的磁学特性<sup>[6-7]</sup>。笔者按照 ZFC 测试方法用 SQUID 磁性仪对平均粒径为 7 nm 的钴纳米粒子的闭锁温度  $T_b$  作了测试,结果见图 3 (a),发现在 92 K 时钴纳米粒子由铁磁性向超顺磁转变。闭锁温度粗略满足公式  $T_b = K V_p / 30 k_B$ ,其中  $K$  为各向异性常数, $k_B$  为 Boltzmann 常数, $V_p$  为粒子的平均体积。根据已知的闭锁温度和粒径,钴纳米粒子的各向异性常数是  $2.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 。在闭锁温度以下,10 K 时钴纳米粒子的磁滞回线具有明显的铁磁性特征,见图 3(b)。因此如何进一步提高钴纳米粒子的闭锁温度,使其磁滞回线的形状更趋向于方形是今后研究的一个重点。

(下转第 41 页)

(上接第 37 页)

## 参考文献

- [1] Engelberg I, Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study [J]. *Biomaterials*, 1991, 12: 292 - 304.
- [2] 涂克华, 王利群, 王焱冰. 淀粉接枝共聚物在淀粉/聚乳酸共混体系中的作用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(5): 108 - 114.
- [3] Park J W, Im S S. Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch [J]. *Polym Eng Sci*, 2000, 40: 2539.
- [4] 王佩璋, 王澜, 李田华. 淀粉的热塑性研究 [J]. *中国塑料*, 2004, 16(4): 39 - 43.
- [5] Leclair A, Favis B D. The role of interfacial contact in immiscible binary polymer blends and its influence on mechanical properties [J]. *Polymer*, 1996, 37: 4723 - 4728.
- [6] Martin O, Averous L. Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase system [J]. *Polymer*, 2001, 42: 6209 - 6219.
- [7] Miladinov V D, Hanna M A. Temperature and ethanol effects on the properties of extruded modified starch [J]. *Ind Crops Prod*, 2001, 13: 21.
- [8] Wang Y, Mano J F. Morphological contributions to glass transition in poly(L-lactic acid) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 4712 - 4718.
- [9] Averous L, Fringant C. Association between plastisized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(5): 727 - 734.
- [10] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Poly-Crystalline and Amorphous Material [M]. New York: Wiley-Interscience, 1974: 74 - 89. ■