

文章编号:1673-9981(2021)04-0377-05

# 二氧化碳基 TPU/淀粉共混材料性能的研究

王勇攀,刘保华,宋丽娜,谢正斌,王超智,萧毅恒

广东工业大学 材料与能源学院,二氧化碳基高分子合成与应用实验室,广东 广州 510006



**摘要:**以二氧化碳基 TPU 和玉米淀粉为原料,通过运用转矩流变仪制备一种综合性能优异的二氧化碳基共混材料。运用扫描电子隧道、电子拉力机、转矩流变仪和高压毛细管流变仪,分别研究了不同淀粉含量、不同温度对二氧化碳基共混材料的力学性能和流变性能的影响。结果表明:淀粉含量的增加会使得共混材料的拉伸性能和撕裂性能出现先增大后减小,当淀粉含量为 30% 时综合力学性能最好;温度的上升,会使得共混物的表观剪切应力和表观切黏度降低;随着淀粉含量的增加,共混物的综合加工性能逐渐下降。

**关键词:** PPC-TPU;玉米淀粉;力学性能;毛细管流变

**中图分类号:** TQ322

**文献标识码:** A

**引文格式:**王勇攀,刘保华,宋丽娜,等. 二氧化碳基 TPU/淀粉共混材料性能的研究[J]. 材料研究与应用,2021,15(4):377-381.  
WANG Yongpan, LIU Baohua, SONG Lina, et al. Study on properties of carbon dioxide-based TPU/starch blends [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4): 377-381.

淀粉是一种重要的天然高分子材料,其来源广泛且获取容易,因此对其进行高分子材料开发具有广阔的市场前景。但是淀粉是一种多羟基的长链段材料,由于它的加工性能差、综合力学强度差,使得淀粉的开发受到了阻碍<sup>[1]</sup>。

以二氧化碳和环氧丙烷共聚而成的聚碳酸亚丙酯多元醇是一种新型的多元醇聚碳酸亚丙酯多元醇 (PPC),其结构介于聚酯和聚醚之间,研究显示 PPC 型聚氨酯材料在拉伸强度、硬度、耐水解性等诸多方面均超过聚醚型及聚酯型聚氨酯,显示出良好的综合性能,由其制备的聚氨酯弹性体 (PPC-TPU) 具有优异的力学性能<sup>[2]</sup>。因此,其可以用于制备高性能共混物的基体材料,提升共混物的综合力学性能。

以 PPC 合成的二氧化碳基 TPU 为共混物的基体材料,通过转矩流变仪与淀粉进行共混改性,制备

出综合性能优异的二氧化碳基共混材料,研究了不同含量淀粉对二氧化碳基共混材料的力学性能和加工性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚碳酸亚丙酯型热塑性弹性体 (PPC-TPU), 实验室自制;玉米淀粉 (CS), 北京吉得利食品有限公司生产;分子筛, 上海博晶分子筛有限公司生产。

### 1.2 仪器

XSS-300 转矩流变仪 (上海科创橡胶机械设备有限公司), CMT-4204 万能电子试验机 (美斯特工业系统 (中国) 有限公司), RHEOGRAPH20 高压毛细管流变仪 (德国高特福有限公司), S-3400N-II 扫

收稿日期:2021-03-24

作者简介:王勇攀(1995-),男,湖南娄底人,硕士,主要研究方向为可生物降解材料。

描电子显微镜(日本日立高新技术公司),HY-25TD平板硫化机(上海恒驭机械设备有限公司)。

### 1.3 方法

将干燥的玉米淀粉与PPC-TPU按不同质量比高速搅拌混合,再通过转矩流变仪共混成型,共混温度185℃、转矩速度为50 r/min,将共混物通过粉碎机粉碎后制得PPC-TPU/CS共混改性颗粒,然后放置于烘箱80℃中1 h,取适量的PPC-TPU/淀粉共混物在平板硫化机上压制成100 mm×100 mm×0.5 mm的片材样品,压片温度180~200℃、压力10 MPa。PPC-TPU/CS共混物成分及其含量列于表1。

表1 PPC-TPU/淀粉共混物成分及其含量

Table1 Composition and content of PPC-TPU/starch blends

共混物	含量 w/%	
	PPC-TPU	玉米淀粉(CS)
PPC-TPU/10CS	90	10
PPC-TPU/20CS	80	20
PPC-TPU/30CS	70	30
PPC-TPU/40CS	60	40

### 1.4 测试与表征

拉伸性能测试,将制得的共混物片材样品裁成哑铃型,按照GB/T1040-2018标准进行测试。撕裂

性能测试,将制得的样品裁成直角型撕裂样条,按照GB/T529-2008标准进行测试。流变性能测试,采用高压毛细管流变仪对样品进行测试,模口大小为30 mm×1 mm,试温度范围为185~200℃,测试剪切速率范围100~1000 s<sup>-1</sup>。采用扫描电子显微镜,对样品微观形貌进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玉米淀粉含量对共混物的微观形貌影响

不同玉米淀粉含量对共混体系微观形貌的影响如图1所示。从图1可见:PPC-TPU试样的断裂表面是光滑且连续的,同时还存在着少量轻微起伏的沟壑,主要原因是PPC-TPU中发生了软段和硬段的微相分离<sup>[3]</sup>;在PPC-TPU/CS共混体系中,PPC-TPU/10CS试样的断裂表面大部分仍是光滑且连续的,但是出现了个别的台阶,这是玉米淀粉颗粒嵌入到PPC-TPU的分子链段中而形成的刚性点;随着玉米淀粉的含量从10%增加到40%,PPC-TPU/CS试样的断裂表面出现了越来越多的清晰的台阶及空隙,表明PPC-TPU/CS共混体系中出现了明显的相分离。这是因为在共混加工过程中,玉米淀粉的结晶结构并未因为温度和强剪切力作用而遭到完全破坏,仍以淀粉颗粒形式存在PPC-TPU中,说明

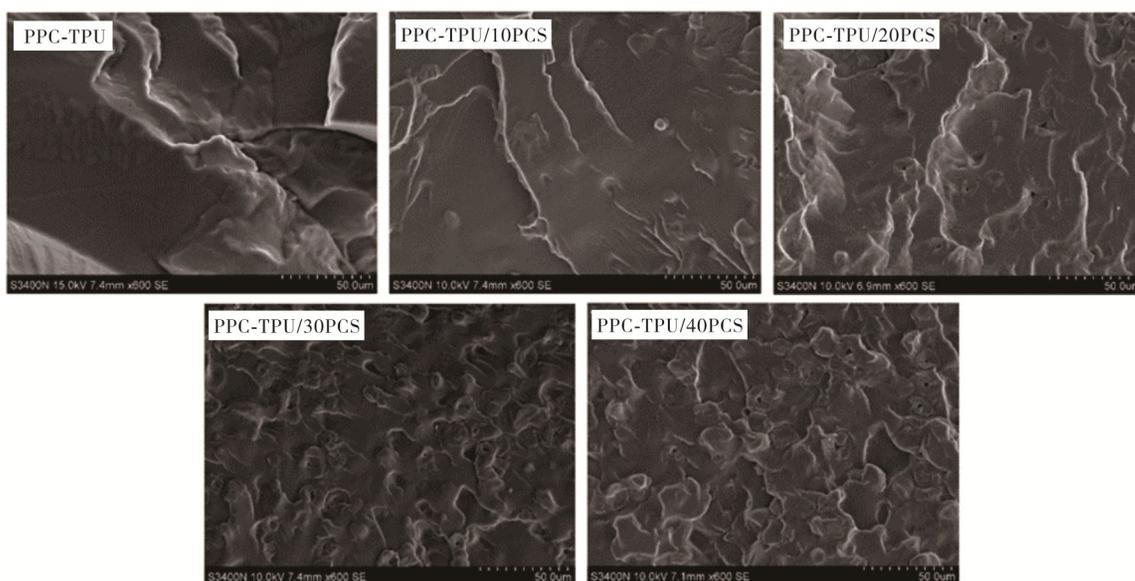


图1 不同玉米淀粉含量对共混体系微观形貌的影响

Fig. 1 Effects of different CS content on microstructure of blend system

了高含量的玉米淀粉与 PPC-TPU 的混溶性较差。

## 2.2 淀粉含量对共混体系力学性能的影响

在 PPC-TPU/CS 的共混体系中,由于 PPC-TPU 具有黏度小、可加工性好的特点,作为连续相,淀粉用作填充材料,作为分散相。表 2 为不同淀粉含量对 PPC-TPU/CS 共混物力学性能的影响。

由表 2 可知:随着 CS 含量的增加,共混物的拉伸强度呈现先增大后减小的变化,这是因为 CS 与 PPC-TPU 共混的过程中,在热压条件下玉米淀粉颗粒发生了糊化膨胀,均匀分散在 PPC-TPU 体系内且与 PPC-TPU 分子链段紧密结合在一起,使得共混物的拉伸强度提高;随着玉米淀粉含量的提高,

玉米淀粉与 PPC-TPU 结合的程度达到一定范围后,玉米淀粉嵌入 PPC-TPU 分子链段的量达到饱和,使得多出的玉米淀粉分子容易缠结在一起而形成团聚现象,在空间上团聚的玉米淀粉分子与 PPC-TPU 分子链的相互距离增加过多,形成了更容易产生的滑移,进而使得拉伸强度发生了下降,图 1 中 PPC-TPU/CS 共混体系的微观形貌变化也证明了这个变化。由表 2 还可知,随着玉米淀粉含量的增加,断裂伸长率一直处于逐渐下降的趋势。这是因为在 PPC-TPU/淀粉共混体系内,PPC-TPU 作为主要的基体材料是提供共混物弹性、韧性最重要的因素,然而随着 PPC-TPU 在共混物中含量的逐渐减少,共混物的弹性和韧性逐渐下降。

表 2 不同淀粉含量对 PPC-TPU/CS 共混物力学性能的影响

Table 2 Effects of starch content on the mechanical properties of PPC-TPU/CS blends

共混物	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )
PPC-TPU	12.9	551	74.2
PPC-TPU/10CS	19.2	472	79.4
PPC-TPU/20CS	20.1	303	81.9
PPC-TPU/30CS	21.0	200	84.5
PPC-TPU/40CS	18.5	183	76.2

## 2.3 PPC-TPU/淀粉共混体系流变性能的研究

在 高 分 子 材 料 的 加 工 过 程 中,高 分 子 材 料 的 流 变 性 能 是 一 个 非 常 重 要 的 影 响 因 素。运 用 毛 细 管 流 变 仪,探 究 PPC-TPU/CS 共 混 物 的 流 变 性 能。

### 2.3.1 表观剪切应力与表观剪切速率的关系

通过毛细管流变仪,探究了 PPC-TPU/CS 共混物在不同温度下不同淀粉含量的表观剪切应力  $\tau$  和表观剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系(图 2)。

从图 2 可以看到:PPC-TPU/CS 共混物体系表观剪切应力和表观剪切速率呈现非线性关系,随着表观剪切速率的增大  $\tau$ - $\dot{\gamma}$  的非线性关系趋于明显;随着温度的升高, $\tau$ - $\dot{\gamma}$  的非线性关系更加明显,PPC-TPU/CS 共混体系表现出了假塑性流体的流体特性。在假塑性流体的流变中剪切黏度的影响因素包含有剪切速率和表观剪切应力,表观剪切黏度由流动曲线上每点的表观剪切应力和与之相对应的剪切速率之比计算而来,在剪切速率固定的条件下表观剪切应力与温度成负相关性。

从图 2 还可见:随着温度的升高,PPC-TPU/CS

共混物的表观剪切应力也随之降低,这是因为在较低温度下共混物的分子链段处于高度缠结状态且分子间的作用力大,以玉米淀粉颗粒形成的刚性结点更阻碍了分子链的运动,当共混体系温度的提高分子链的热运动加强,分子链开始从高度缠结转向分离状态,使得分子间的作用力得以降低而提高了分子链的相对运动速度,同时玉米淀粉颗粒形成的刚性结点对分子链的阻碍作用降低,随着分子链开始运动表观剪切应力也随之下降<sup>[4-5]</sup>;随着玉米淀粉含量的增加,PPC-TPU/CS 共混物的表观剪切应力也逐渐增大,这是因为在共混物中随着玉米淀粉含量的增加,由此形成的刚性结点增多而使淀粉的流动性差,从而对分子链段的运动产生了阻碍作用,使得 PPC-TPU/CS 熔体流动性变差和表观剪切应力增大。

### 2.3.2 表观剪切黏度与表观剪切速率的关系

通过毛细管流变仪,探究了 PPC-TPU/CS 共混物在不同温度下不同淀粉含量的表观剪切黏度  $\eta$  和表观剪切速率  $\dot{\gamma}$  的关系,如图 3 所示。

从图 3 可以看出:PPC-TPU/CS 共混体系表现

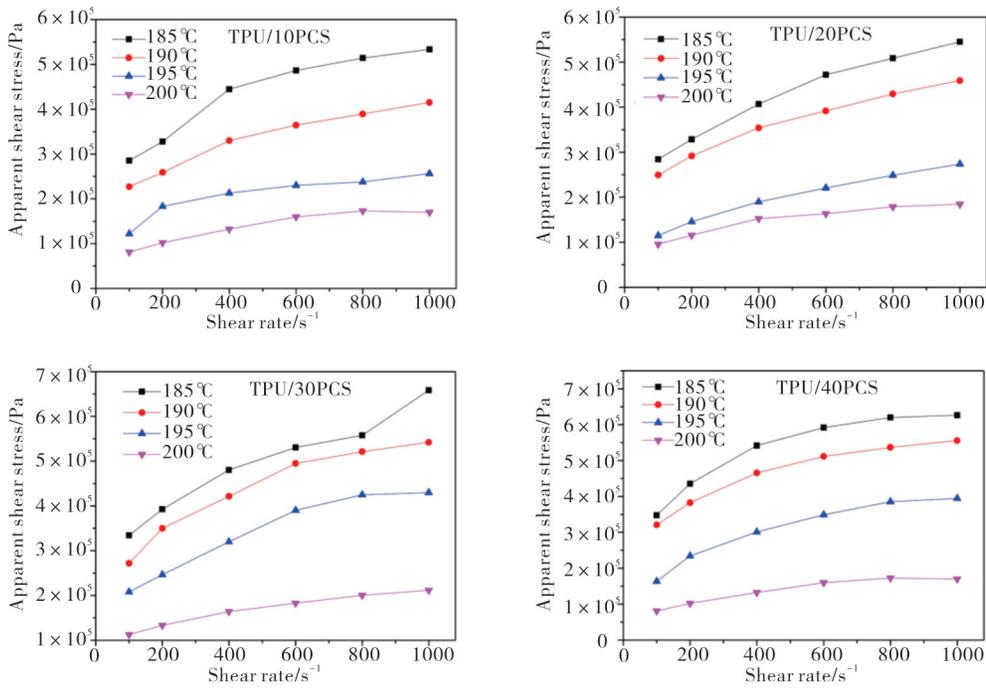


图2 不同温度下共混物的表观剪切应力 $\tau$ 与表观剪切速率 $\gamma$ 流变曲线

Fig. 2 Apparent shear stress  $\tau$  and apparent shear rate  $\gamma$  rheological curves of the blends at different temperatures

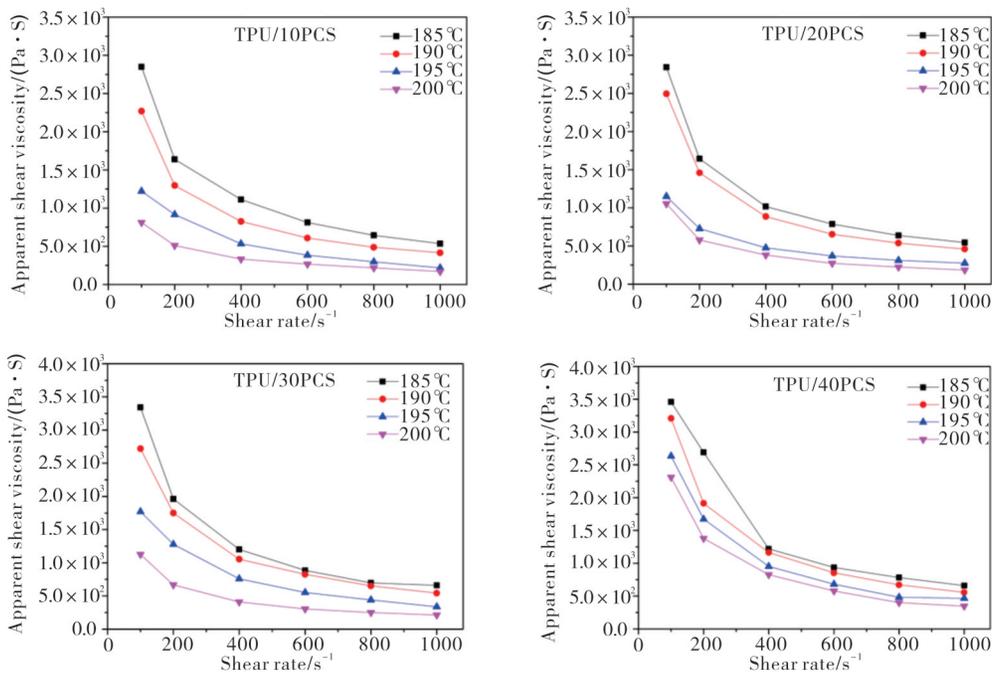


图3 不同温度下共混物的表观剪切黏度 $\eta$ 与表观剪切速率 $\gamma$ 流变曲线

Fig. 3 Apparent shear viscosity  $\eta$  and apparent shear rate  $\gamma$  rheological curves of the blends at different temperatures

出了非牛顿流体特征,即随着切变速率增加表观剪切黏度降低的特征行为,在100~200 s<sup>-1</sup>的切变速率

范围内或温度在185~200 °C范围内,共混物的表观剪切黏度均出现了急剧的下降,这表明切变速率和

温度均是影响共混物加工性能的因素;随着温度的提高,PPC-TPU/CS共混物的表观剪切黏度出现了明显的下降,这是因为温度的升高,共混物的分子间高度缠结的拟网络结构出现了解缠的现象,使得共混物中分子链段的摩擦阻力降低,分子链段的活动得到加强,进而降低了共混物的表观剪切黏度;随着玉米淀粉含量的增加,PPC-TPU/CS共混物的表观剪切黏度出现了明显的提高,这是因为在共混物中玉米淀粉颗粒形成的刚性点使得分子链中软段的运动受到阻碍,分子链间的摩擦阻力因此提高,进而提高了共混物的表观剪切黏度。

### 3 结论

(1)随着CS含量的增加,TPU/CS共混物的拉伸性能与断裂增长率均是增大后减少,断裂伸长率处于逐渐降低。当淀粉含量为30%时,共混物的综合力学性能最好。

(2)随着温度的升高,TPU/CS共混物的表观剪切应力和表观切黏度均是逐渐下降,加工流动性增加。

(3)随着淀粉含量的增加,TPU/CS共混物的综合加工性能逐渐下降。当淀粉含量为40%时,共混物加工性能最差。

#### 参考文献:

- [1] 邱威扬,邱贤华,王飞镝. 淀粉塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 洗文琪,丁鹤岚,宋丽娜,等. 聚碳酸亚丙酯型聚氨酯弹性体耐磨性的研究[J]. 聚氨酯工业,2017,32(5): 8-10.
- [3] QIANGXIAN W, LINA Z. Preparation and characterization of thermoplastic starch mixed with waterborne polyurethane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2000,40(2):558-564.
- [4] WANQING L, CHANGQING F, XING Z, et al. Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. Thermochemica Acta: An International Journal Concerned with the Broader Aspects of Thermochemistry and Its Applications to Chemical Problems,2017,653(7):116-125.
- [5] GANG J, YUCAI L, WEI H, et al. Study on the processing performance of TPU for medical catheter[J]. China Plastics Industry,2011,39(11):59-62.

## Study on properties of carbon dioxide-based TPU/starch blends

WANG Yongpan, LIU Baohua, SONG Lina, XIE Zhengbin, WANG Chaozhi, XIAO Yiheng

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Laboratory of Synthesis and Application of Carbon Dioxide Based Polymer, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** Carbon dioxide-based TPU and corn starch were used as raw materials to prepare a kind of carbon dioxide-based blend material with excellent comprehensive properties by using a torque rheometer. The effects of different starch content and different temperature on the mechanical properties and rheological properties of carbon dioxide based blendings were studied by using scanning electron tunnel, universal electronic testing machine, torque rheometer and high pressure capillary rheometer. The results show that the tensile properties and tearing properties of the blends increase first and then decrease with the increase of starch content. When the starch content is 30%, the comprehensive mechanical properties are the best. With the increase of temperature, the apparent shear stress and apparent shear viscosity of the blends decrease, and the comprehensive processing property of the blends decreases gradually with the increase of starch content.

**Key words:** PPC-TPU; corn starch; mechanical properties; capillary rheology