http://pmse.scu.edu.cn

丁二酸酐改性聚乙烯醇微球对热塑性淀粉性能的影响

郑瑞杭[1]，王 磊[1]，郭 斌[1,2,3]，李盘欣[2,3]

(1. 南京林业大学 理学院，江苏 南京 210037；2. 河南省农林产品深加工院士工作站，河南 漯河 462600；
3. 河南省南街村集团博士后科研工作站，河南 漯河 462600)

摘要：为了提高热塑性淀粉(TPS)塑料的力学和耐水等性能，扩大其应用领域。文中以丁二酸酐(SAA)改性的聚乙烯醇微球(PVAMS)为增强体，与玉米淀粉和甘油混合制备复合材料，研究了不同SAA添加量改性的PVAMS对TPS力学性能、热性能、耐水和加工性能的影响。结果表明，SAA质量分数为15%时，SAA-PVAMS/TPS的拉伸强度和断裂伸长率分别为5.01 MPa和66.7%，冲击强度为35.39 kJ/m^2；转变温度和热稳定性略有提高；吸水率降低，表面疏水性提高，接触角最大为61.2°；平衡和峰值扭矩分别为10.51 N·m和26.35 N·m，相对比较适中，易于加工成型。因此，以SAA改性的PVAMS来增强TPS，能实现复合材料性能的有效提升。

关键词：热塑性淀粉；聚乙烯醇微球；丁二酸酐；改性

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)09-0042-08

大力发展生物基和生物降解塑料，减少使用石油基塑料，是人类经济和社会发展中需要迫切解决的科技问题之一。淀粉具有来源广泛、可再生、可生物降解、廉价等优点，所制备的热塑性淀粉(TPS)塑料同时具备生物基和生物降解的优势，是近年来该领域的研究热点之一[1]。研究的重点则在于，如何提高TPS的力学性能和耐水性能[2,3]。

聚乙烯醇(PVA)是合成的可降解聚合物，与TPS共混是提高其性能并保持完全可降解的有效方法之一[4,5]，然而添加量通常须达到40~50%[6]，其成本增加。除了共混，也可以通过添加少量增强剂来制备TPS基复合材料。近年来，本课题组使用纤维和球形2种形态的PVA在提高热塑性淀粉的力学和耐水等性能方面做了一些工作[6~9]。

聚乙烯醇微球(PVAMS)可应用于膜的改性[13]、固定化酶[14]、药物载体[15]和环保[16]等领域，其制备方法主要有物理法(冻融法[10])和化学法(乳液聚合法[11]和反相悬浮交联法[12])。然而，PVAMS作为增强体用于复合材料，目前还鲜有报道。基于此，本课题组曾用反相悬浮交联法制备了PVAMS，并研究了其添加量对TPS性能的影响，研究发现，当PVAMS质量分数为1%时，PVAMS/TPS的拉伸强度为3.5 MPa，断裂伸长率为71.73%，冲击强度为33.4 kJ/m^2，分别较TPS提高了73%，13%和80%[6]。为了进一步提升TPS的性能，着眼于提高PVAMS与淀粉之间的结合力，本文提出用丁二酸酐(SAA)对PVAMS进行表面改性，再与淀粉和甘油混合后用双螺杆挤出机制备复合材料，通过微球表面的羧基与淀粉反应，增大二者之间的结合能力，重点研究了经不同SAA添加量改性的PVAMS对TPS力学性能、热性能、耐水和加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚乙烯醇(1750±50)、Span 60、正庚烷、戊二醛溶液、无水乙醇、丁二酸酐、乙酸乙酯、4-二甲氨基吡

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0162
收稿日期：2023-10-06
基金项目：江苏省政府留学基金；南京林业大学“青年拔尖人才”；江苏省研究生科研与实践创新计划(SJCX22_0318)
通讯联系人：郭斌，主要从事天然高分子材料研究，E-mail: gbm@ustc.edu

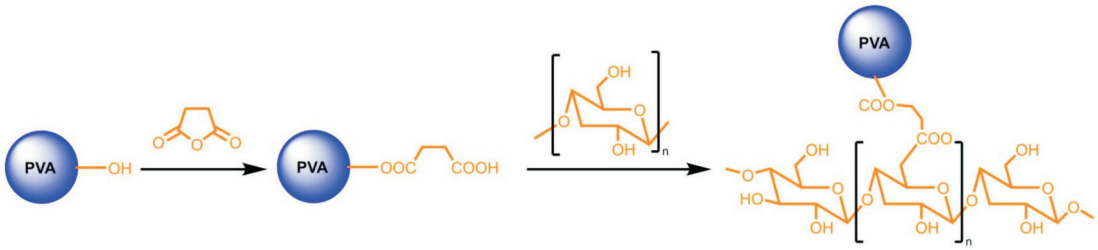


Fig. 1 Preparation of succinic acid anhydride modified PVAMS/TPS composite

啶、甘油、丁二酸酐：国药集团化学试剂有限公司；玉米淀粉：食用级，山东恒仁工贸有限公司。

1.2 PVAMS的制备及改性

1.2.1 PVAMS的制备：先制备5%聚乙烯醇溶液（95 ℃）；在三口烧瓶中加入40 mL正庚烷和0.5 g Span 60，混合搅拌后升温至65 ℃；缓慢滴加20 mL 5%聚乙烯醇和2 mL盐酸，1 h后滴加5 mL戊二醛，在65 ℃保温2 h；将所得微球反复用乙醇、去离子水清洗后烘干。详细制备方法见本课题组之前的工作[6]。

1.2.2 PVAMS的改性：称取烘干的聚乙烯醇微球5 g置于含有75 mL乙酸乙酯的烧杯中，并分别将0 g，0.25 g，0.5 g，0.75 g和1 g SAA和0.1 g 4-二甲氨基吡啶加入烧杯中，随后将其置于80 ℃的恒温水浴锅中，恒温搅拌3 h，将反应后的微球反复用乙醇、去离子水清洗，直至微球无乙酸乙酯的香味，最后放入真空烘箱（50 ℃）烘干待用。丁二酸酐改性PVAMS/TPS制备过程原理见Fig.1[17,18]。

首先用微型混合机将1%的改性PVAMS与450 g淀粉和150 g甘油混合均匀，经SHJ-20型双螺杆挤出机（南京杰恩特)挤出造粒，各区温度为116 ℃，120 ℃，120 ℃，118 ℃，转速为200 r/min。再将粒料在CWI-90BV型注塑机(上海纪威)中注塑成各种标准样条，注塑机的温度为120~135 ℃，注塑压力为65 MPa。

1.3 测试与表征

1.3.1 转矩流变分析：用RTOI-55/20型转矩流变仪（广州普同）测定材料的转矩流变行为。前中后板的温度均设定为125 ℃，转子转速为20 r/min。

1.3.2 力学性能测试：根据国标GB/T1040-2006，用E44.304型电子万能试验机（美斯特MTS）测量拉伸强度和断裂伸长率，拉伸速率为20 mm/min。根据国标GB/T1043.1-2008，用PIT501J型摆锤式冲击试验机（深圳万测）进行冲击性能测试，冲击能量为7.5 J，冲击速率为3.8 m/s。

1.3.3 动态力学热分析：用242E型动态热力学分析仪（德国耐驰）测量样品的储能模量和损耗因子。三点弯曲模式，频率5 Hz，扫描温度范围为-120~120 ℃。

1.3.4 热稳定性分析：用TG209 F1型热重分析仪（德国耐驰）以20 ℃/min的升温速度在30~600 ℃进行分析，吹扫和保护气体N_2流速均为20 mL/min。

1.3.5 接触角测定：用DSA100型接触角测量仪（德国KRÜSS），将去离子水滴在样品表面15 s后测得表面接触角。

1.3.6 吸水性能测试：将粒料在烘箱中105 ℃干燥12 h后，每种分别取2 g左右记为m_0，再分别放置于湿度为50%(RH)的密闭容器中，每过48 h取出称量（记为m_t）。根据吸水率公式可得到吸水率（w）[19]，

$$w = \frac{m_t - m_0}{m_0} \tag{1}$$

2 结果与讨论

2.1 转矩流变性能

转矩值大小与熔体的黏度和消耗的功率相对应，可判断是否容易加工成型[20]。如Fig.2和Tab.1所示，对平衡扭矩而言，未改性和经SAA改性的PVAMS制备的PVAMS/TPS复合材料均高于纯TPS，且随着SAA添加量的增加，呈现先上升再下降的趋势，当SAA质量分数为10%时，SAA-PVAMS/TPS复合材料的平衡扭矩最大（11.73 N·m），相较于TPS的平衡扭矩（4.11 N·m）提高了约2.9倍，表明此时物料的黏度和消耗的功率较大，不利于加工。对峰值扭矩而言，SAA质量分数为10%和20%的SAA-

Tab. 1 Rheological data for TPS and SAA-PVAMS/TPS composites

Sample	TPS	0%	5%	10%	15%	20%
Peak torque/ (N·m)	28.44	26.12	20.82	38.34	26.35	46.36
Equilibrium torque/ (N·m)	4.11	5.19	9.50	11.73	10.51	10.31

PVAMS/TPS 复合材料较大，分别为 38.34 N·m 和 46.43 N·m，均高于纯 TPS，表明加工过程中物料的最大瞬时黏度和消耗的功率。综合 2 个扭矩值考虑，当 SAA 质量分数为 15%时，SAA-PVAMS/TPS 复合材料的平衡扭矩（10.51 N·m）和峰值扭矩（26.35 N·m）比较适中，其原因可能在于，此时 PVAMS 表面的羧基含量适中，能与淀粉有效发生酯化交联反应，提高了其与淀粉之间的相互作用力，从而使物料的黏度和消耗功率适中，有利于加工成型。

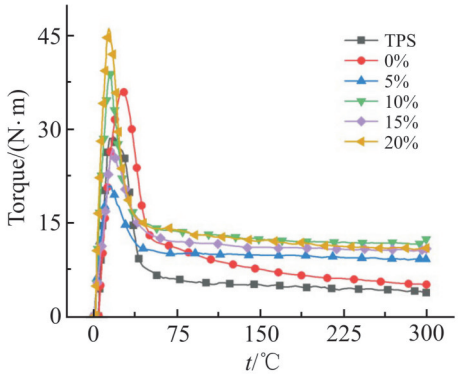


Fig. 2 Rheological curves for TPS and SAA-PVAMS/TPS composites

2.2 力学性能

Fig.3(a)为不同 SAA 添加量的 SAA-PVAMS/TPS 样条的拉伸性能。由图可知，SAA-PVAMS/TPS 的拉伸强度和断裂伸长率均高于纯 TPS，这表明 SAA-PVAMS 的添加有效改善了 TPS 的拉伸性能。同时，SAA-PVAMS/TPS 复合材料的拉伸强度随着 SAA 添加量的增加而增大，当 SAA 质量分数为 20%时，拉伸强度最大值为 5.35 MPa，相较于纯 TPS 的 2.02 MPa 提升了约 1.6 倍，与之前研究中 PVAMS/TPS 复合材料的 3.5 MPa 的拉伸强度相比，也有较大的提升[6]。这是由于随着 SAA 添加量的增加，SAA-PVAMS 表面羧基含量增大，与淀粉分子之间的酯化交联程度提高，提升了界面的结合力，从而有利于体系拉伸强度的改善。而断裂伸长率则是随着 SAA 添加量的增加，出现先上升后下降的趋势，这是由于随着 SAA-PVAMS 表面羧基含量增多，淀粉与微球之间的酯化交联度增大，提高了体系的刚性，从而使材料的断裂韧性降低。其中，当 SAA 质量分数为 10%时，复合材料的断裂伸长率最大（74.4%），相比于未改性 PVAMS/TPS 复合材料的 71.73%也略有提高[6]。

Fig.3(b)为不同 SAA 添加量的 SAA-PVAMS/TPS 样条的冲击性能，纯 TPS 的冲击强度最小，而经 SAA 改性后的 SAA-PVAMS/TPS 的冲击强度最大为 36.24 kJ/m^2，较纯 TPS 的 18.52 kJ/m^2 提升了将近 1 倍，比未改性 PVAMS/TPS 的 33.4 kJ/m^2 也略有提高[6]。此外，随着 SAA 添加量的增加，SAA-PVAMS/TPS 的冲击强度变化不大，这表明不同添加量 SAA 改性 PVAMS 对复合材料整体的冲击韧性影响并不

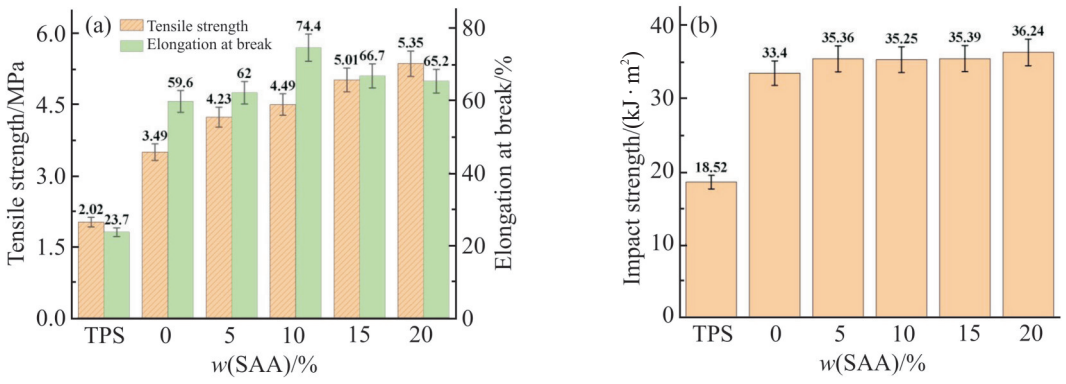


Fig. 3 Mechanical performance of TPS and SAA-PVAMS/TPS composites with different contents of SAA: (a) tensile strength and elongation at break; (b) impact strength

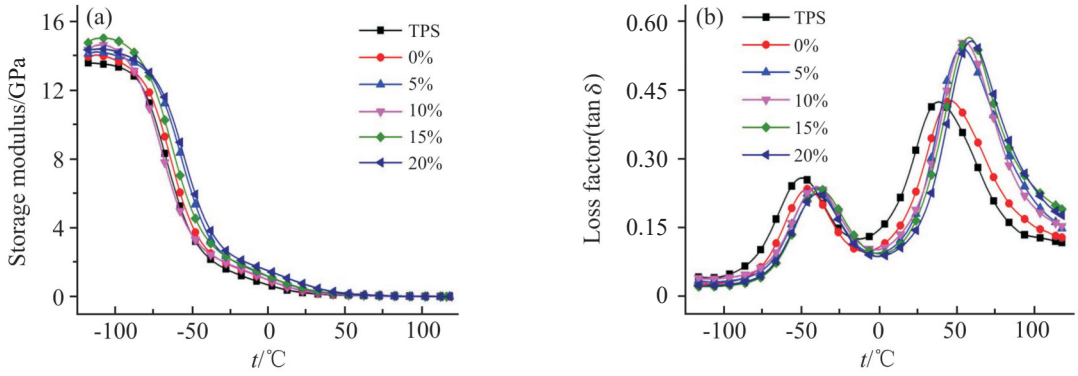


Fig. 4 DMA curves of TPS and the different PVAMS/TPS (frequency: 5 Hz): (a) storage modulus; (b) loss factor

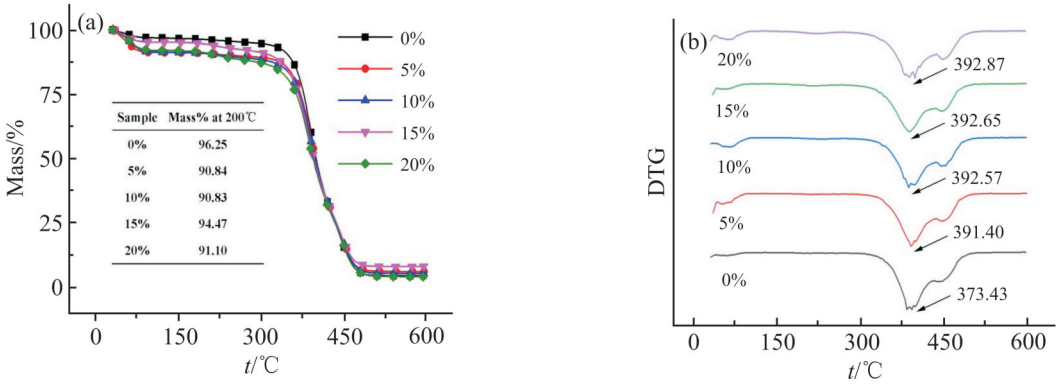


Fig. 5 TG and DTG curves of SAA-PVAMS:(a) TG; (b) DTG

Tab. 2 Transition temperature of TPS and the different PVAMS/TPS (frequency: 5 Hz)

	TPS	0%	5%	10%	15%	20%
T_β/℃	−51.44	−46.73	−41.09	−40.53	−39.99	−39.84
T_α/℃	36.79	46.17	53.69	54.82	56.70	60.65

大，这可能是由于微球在复合材料中的含量较少，而能有效吸收冲击载荷的主要是TPS基体。

2.3　动态力学性能

Fig.4为不同SAA添加量的SAA-PVAMS/TPS复合材料及TPS的动态热力学分析曲线,Fig.4(a)为储能模量曲线，可以看出，复合材料的储能模量整体大于TPS的储能模量，SAA质量分数为15%的SAA-PVAMS/TPS复合材料的储能模量最大，这说明SAA-PVAMS的加入，能够通过酯化交联提高体系的刚性。在低温时复合材料为玻璃态，大分子的链段运动被冻结，只有键角和键长改变，故力学损耗小，储能模量较高。而随着温度升高，链段开始运动，故复合材料的储能模量逐渐下降[9]。

Fig.4(b)为损耗因子曲线，Tab.2为不同样品的相转变温度。Fig.5(b)中所有样品都有2个明显的峰，在-50 ℃附近的低温峰（T_β）为淀粉的次级松弛，与甘油富集区的次级转变对应，而在50 ℃附近的高温峰（T_α）则是TPS中淀粉富集区的主要转变温度[21]。随着SAA添加量的增加，SAA-PVAMS/TPS的转变温度提高，复合材料的T_β，T_α分别从TPS的-51.44 ℃，36.79 ℃上升至20%的-39.84 ℃，60.65 ℃。这归因于PVAMS表面存在大量的羟基，随着SAA添加量的增加，其表面引入较多的羧基基团，增大了与淀粉大分子的交联程度，阻碍了SAA-PVAMS/TPS复合材料中淀粉大分子链的运动，使分子链柔性变差，导致其转变温度升高。

2.4　热稳定性分析

Fig.5为不同SAA添加量改性的SAA-PVAMS

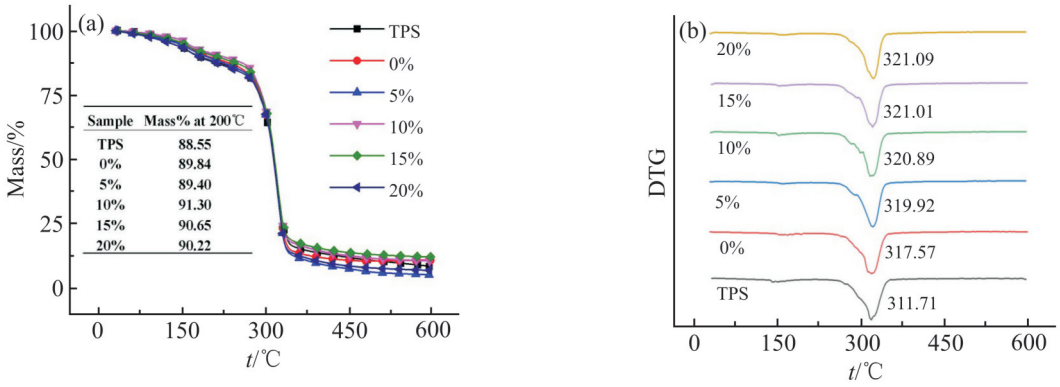


Fig. 6 TG and DTG curves of TPS and SAA-PVAMS/TPS composites:(a) TG; (b) DTG

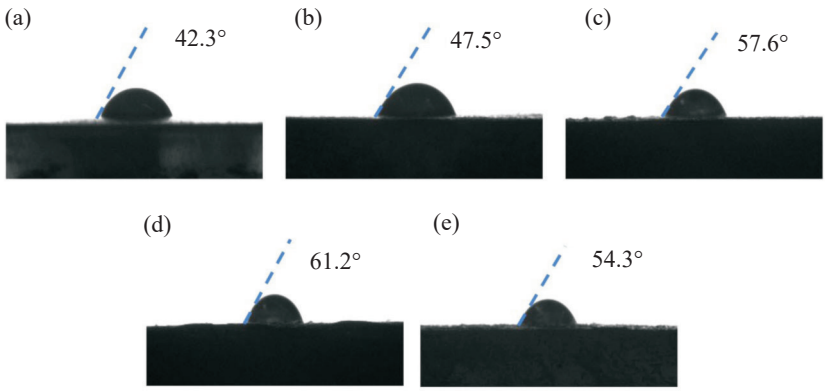


Fig. 7 Contact angles of TPS and SAA-PVAMS/TPS composites:(a) TPS; (b) 5% SAA-PVAMS/TPS; (c) 10% SAA-PVAMS/TPS; (d) 15% SAA-PVAMS/TPS; (e) 20% SAA-PVAMS/TPS

的TG及DTG曲线。如Fig.5所示，SAA-PVAMS的最大热分解速率对应的温度（T_p）显著高于未改性的PVAMS（0%），PVAMS的T_p为373.43 ℃，而SAA质量分数为20%的SAA-PVAMS的T_p为392.89 ℃，且T_p随着SAA添加量的增加逐步提高[22]；但在300 ℃以下，SAA-PVAMS的热稳定性明显低于PVAMS，如Fig.5(a)中的表格，200 ℃时未改性PVAMS的质量保留率为96.25%，而20%SAA改性的SAA-PVAMS的质量保留率为91.10%，可能的原因是低温时反应不完全的酸酐基团会逐步分解，而在高温时生成的酯键使T_p逐步提高。

Fig.6为SAA-PVAMS/TPS的TG及DTG曲线。随着SAA添加量的增加，SAA-PVAMS/TPS的热稳定性也略有提高，当添加20%的SAA时，SAA-PVAMS/TPS的T_p较纯TPS提高了近10 ℃。原因在于，一方面增强体SAA-PVAMS的热稳定性明显高于TPS，另一方面PVAMS表面的羧基含量增大，提高了其与淀粉之间的交联程度，增强了二者之间的相互作用。然而，在200 ℃以下的TG曲线变化并不大，如Fig.6(a)中的表格，200 ℃时不同样品的质量保留率也变化不大，这是由于PVAMS的质量分数仅为1%，对该温度范围的热稳定性的影响并不大。

2.5 表面疏水性能

如Fig.7所示，PVAMS经SAA改性后制备的SAA-PVAMS/TPS复合材料的表面接触角明显高于纯TPS，表明SAA-PVAMS能有效提高SAA-PVAMS/TPS的表面疏水性能，且复合材料接触角的变化随着SAA含量的增大呈现先增加再减小的趋势，从47.5°增加到61.2°，再减小至54.3°。这是由于随着SAA添加量提高，微球表面羧基含量增加，微球与淀粉之间生成了疏水的酯键，故提高了表面的疏水性能。当添加15%的SAA时，接触角达到最大61.2°，表明此时羧基含量适中，具有最佳的疏水性。但当SAA质量分数进一步增加为20%时，表面接触角下降为54.3°，这可能是因为过量的羧基不能完全与淀粉反应，而羧基具有亲水性，故表面疏水性能又

有所下降[23]。

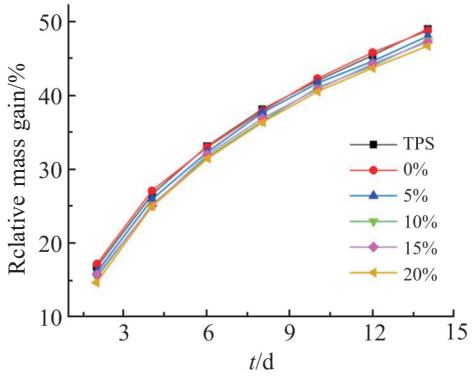


Fig. 8 Moisture absorption curves of TPS and SAA-PVAMS/TPS with different contents of SAA at the humidity of 50%

2.6 吸水性能

如Fig.8为样品在50%的相对湿度下放置2~14 d吸水率的变化曲线。纯TPS的吸水率从16.80%增加至49.01%，未经SAA改性的PVAMS/TPS的吸水率从17.22%增加到48.75%，二者的变化不大，表明未经SAA改性的PVAMS对PVAMS/TPS复合材料的吸水率影响较小。而随着SAA添加量增加，SAA-PVAMS/TPS的吸水率明显下降，当SAA质量分数为20%时，SAA-PVAMS/TPS复合材料的吸水率从14.68%增加至46.70%，这归因于微球表面的羧基与TPS之间的强界面作用降低了SAA-PVAMS/TPS的吸水率[24]。

3 结论

丁二酸酐改性PVAMS后制备SAA-PVAMS/TPS复合材料，可以有效提高复合材料的力学和耐水等性能。当SAA质量分数为15%时，拉伸强度和断裂伸长率分别为5.01 MPa和66.7%；转变温度（T_β，T_α）和热稳定性均有提高；表面接触角达到最大61.2°，且吸水率下降；此外，平衡扭矩和峰值扭矩分别为10.51 N·m和26.35 N·m，相对比较适中，具有较好的可加工性。因此，经15%SAA改性的SAA-PVAMS/TPS复合材料具有最佳的综合性能。

参考文献：

[1] Surendren A, Mohanty A K, Liu Q, *et al.* A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives[J]. Green Chemistry, 2022, 24: 8606-8636.

[2] 查东东, 郭斌, 李本刚, 等. 热塑性淀粉耐水性的化学与物理作用机制[J]. 化学进展, 2019, 31(1): 156-166.
Zha D D, Guo B, Li B G, *et al.* Chemical and physical mechanism of water resistance of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(1): 156-166.

[3] 查东东, 周文, 郭斌, 等. 热塑性淀粉力学性能的提升途径及作用机理[J]. 化学进展, 2019, 31(7): 1042-1053.
Zha D D, Zhou W, Guo B, *et al.* Improvement ways and mechanism of mechanical properties of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(7): 1042-1053.

[4] 张世豪, 杜俊威, 胡园园, 等. 聚乙烯醇/淀粉挤出发泡材料的泡孔结构调控及压缩特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 88-95.
Zhang S H, Du J W, Hu Y Y, *et al.* Cell structure control and compression properties of polyvinyl alcohol/starch extrusion foams[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023,39(3): 88-95.

[5] 石孟可, 雷蓓, 罗辉, 等. 氯化镁/甘油改性羧甲基淀粉/聚乙烯醇共混材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 61-65.
Shi M K, Lei B, Luo H, *et al.* Structure and properties of magnesium chloride/glycerol modified carboxymethyl starch/polyvinyl alcohol blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(5): 61-65.

[6] Guo B, Zha D D, Li B G, *et al.* Polyvinyl alcohol microspheres reinforced thermoplastic starch composites[J]. Material, 2018, 11: 640.

[7] Zhou W, Zha D, Zhang X, *et al.* Ordered long polyvinyl alcohol fiber- reinforced thermoplastic starch composite having comparable mechanical properties with polyethylene and polypropylene[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116913.

[8] 银鹏, 马宏鹏, 郭斌, 等. 聚乳酸纤维/聚乙烯醇纤维协同增强热塑性淀粉复合材料[J]. 中国塑料, 2021, 35(12): 16-20.
Yin P, Ma H P, Guo B, *et al.* Polylactic acid fiber/polyvinyl alcohol fiber synergistically reinforced thermoplastic starch composite[J]. China Plastics, 2021, 35(12): 16-20.

[9] 马宏鹏, 秦文博, 张博辉, 等. 六偏磷酸钠表面处理聚乙烯醇纤维对淀粉塑料性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(12): 120-124.
Ma H P, Qin W B, Zhang B H, *et al.* Effect of surface treatment of

polyvinyl alcohol fiber with sodium hexametaphosphate on the properties of starch plastics[J]. China Plastics Industry, 2020, 48 (12): 120-124.

[10] Duan J L, Zhang H M, Wang C C, *et al.* Preparation and characterization of fouling-resistant composite membranes based on layer-by-layer self-assembly technique[J]. Water Science and Technology, 2011, 64: 2223-2229.

[11] Chao C, Guan H J, Zhang J, *et al.* Immobilization of laccase onto porous polyvinyl alcohol/halloysite hybrid beads for dye removal [J]. Water Science and Technology, 2018, 77: 809-818.

[12] Louis L, Chee B S, Louis N, *et al.* Novel polyvinyl- alcohol microsphere for everolimus delivery for subependymal giant cell astrocytoma[J]. Journal of Drug Delivery Science and Technology, 2023, 81: 104204.

[13] Chen Q J, Ding Q M, Li W, *et al.* Enhanced treatment of organic matters in starch wastewater through Bacillus subtilis strain with polyethylene glycol-modified polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel microspheres [J]. Bioresource Technology, 2022, 347: 126741.

[14] Mandegari M, Ghasemi- Mobarakeh L, Zamani, M, *et al.* Manipulating the degradation rate of PVA nanoparticles by a novel chemical- free method[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30: 2381-2391.

[15] 朱春山, 杨俊杰. 淀粉/PVA微球的制备与表征[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 1-7.

Zhu C S, Yang J J. Preparation and characterization of starch/ PVA microspheres[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 39(3): 1-7.

[16] Qiu S, Ge N J, Sun D K, *et al*. Synthesis and characterization of magnetic polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel microspheres for the embolization of blood vessel[J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2016, 63: 730-736.

[17] 胡杨, 林海, 但卫华, 等. 胶原基复合水凝胶的制备与表征(I)——力学性能的响应曲面分析[J]. 中国皮革, 2014, 43(7): 30-31.

Hu Y, Lin H, Dan W H, *et al.* Preparation and characterization of collagen based composite hydrogels (I) -- response surface analysis of mechanical properties[J]. China Leather, 2014, 43(7): 30-31.

[18] 袁晓芸, 杨波, 杨光. 丁二酸酐酯化改性糯米淀粉的研究[J]. 包装工程, 2022, 43(5): 47-55.

Yuan X Y, Yang B, Yang G. Study on the esterification and modification of glutinous rice starch with succinic anhydride[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(5): 47-55.

[19] Yang N, Gao W, Zou F X, *et al.* The relationship between molecular structure and film-forming properties of thermoplastic starches from different botanical sources[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 230: 123114.

[20] Marinho V A D, Sousa F M, Vinhas G M, *et al*. Influence of the content of corn thermoplastic starches (TPS) prepared with different plasticizers on the rheological and mechanical properties of PCL/TPS blends[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80: 1-14.

[21] Thongmeepech A, Koda T, Nishioka A. Effect of shear and heat milling of starch on the properties of tapioca starch/cellulose nanofiber composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 306: 120618.

[22] Taharuddin N H, Jumaidin R, Ilyas R A, *et al*. Effect of agar on the mechanical, thermal, and moisture absorption properties of thermoplastic sago starch composites[J]. Materials, 2022, 15: 8954.

[23] Zhang J Y, Zou F X, Tao H T, *et al*. Effects of different sources of cellulose on mechanical and barrier properties of thermoplastic sweet potato starch films[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 194: 116358.

[24] 李本刚, 曹绪芝, 夏天宇, 等. 聚乙烯醇/改性纳米纤维素晶体纳米复合薄膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 152-156.

Li B G, Cao X Z, Xia T Y, Preparation and properties of polyvinyl alcohol/modified nano cellulose crystal nanocomposite films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(7): 152-156.

Effect of Polyvinyl Alcohol Microspheres Modified by Succinic Acid Anhydride on Properties of Thermoplastic Starch

Ruihang Zheng[1], Lei Wang[1], Bin Guo [1,2,3], Panxin Li[2,3]

(*1.College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Agricultural and Forest Products Processing Academician Workstation of Henan Province, Luohe 462600, China; 3.Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe 462600, China*)

ABSTRACT: In order to improve the mechanical properties and water resistance of thermoplastic starch (TPS), and expand its application. in this work, polyvinyl alcohol microspheres (PVAMS) modified with succinic acid anhydride (SAA) were mixed with corn starch and glycerol to prepare composite materials. The effects of PVAMS modified with different SAA additions on the mechanical properties, thermal properties, water resistance and processing properties of TPS were studied. The results show that the tensile strength and elongation at break of SAA-PVAMS/TPS are 5.01 MPa and 66.7%, and the impact strength is 35.39 kJ/m^2, respectively, when the SAA mass fraction is 15%. The transition temperature and thermal stability are slightly improved. The water absorption rate decreases, the surface hydrophobicity increases, and the maximum contact angle is 61.2°. The balance and peak torque are 10.51 N·m and 26.35 N·m respectively, which are relatively moderate and easy to process. Therefore, using SAA modified PVAMS to enhance TPS can effectively improve the properties of composite materials.

Keywords: thermoplastic starch; polyvinyl alcohol microsphere; succinic acid anhydride; modification