

热塑性淀粉/蒙脱石复合材料性能研究*

黄明福 于九皋** 马晓飞

(天津大学理学院 天津 300072)

摘 要 用柠檬酸活化蒙脱石(CMMT),用尿素和甲酰胺塑化热塑性淀粉(UFTPS),制备了热塑性淀粉/蒙脱石(UFTPS/CMMT)复合材料.广角 X-ray 衍射(WAXD)、透射电子显微镜(TEM)表明,UFTPS 和 CMMT 形成复合材料.CMMT 质量分数 2%~10%时,将复合材料在相对湿度 50%(RH=50%)的环境下保存 10 d,力学测试得出,复合材料的最大拉伸应力达到 24.86 MPa,应变为 134.50%,杨氏模量和断裂活化能分别由 UFTPS 的 87.25 MPa,1.87 N·m 上升到复合材料 625.25 MPa,2.45 N·m;可以看出,和纯 UFTPS 相比,复合材料强度明显提高;流变行为研究得出,通过改变加工温度和螺杆挤出机速度可以调整复合材料的流变行为;与传统的甘油体系相比,复合材料很好的抑制了材料长时间放置的结晶行为;并且该材料比纯 UFTPS 具有很好的耐水性能和热稳定性.

关键词 纳米复合材料,热塑性淀粉,蒙脱石,柠檬酸

聚合物/蒙脱石纳米复合材料近 10 年发展非常迅速,利用聚合插层和插层复合的方法解决了聚合物纳米复合材料制备中的分散和界面难题^[1].目前报道的聚合物仅限于聚烯烃、聚酰胺、聚酯等合成聚合物作为纳米复合材料的聚合物基体^[2~4],对天然聚合物研究较少,Laurens 等^[5,6]制备了可塑性淀粉/动物胡须纳米复合材料,动物胡须价格较高,不利于实际应用;Park^[7,8]等制备了甘油塑化热塑性淀粉/粘土杂化材料,对天然高分子聚合物和无机矿物在纳米尺度复合进行了初步探索,所用淀粉、甘油、水质量比为(5:3:2),所得材料力学性能较差;而玉米淀粉作为天然可再生资源,由于其价格优势和易降解特性,制备的材料符合“环境友好”的宗旨^[9~12],逐渐引起人们重视.

本文用柠檬酸活化蒙脱石(CMMT),用尿素和甲酰胺(淀粉:尿素:甲酰胺=10:2:1)塑化热塑性淀粉(UFTPS),采用熔体插层技术制备 UFTPS/CMMT 复合材料.该材料很好抑制了传统甘油塑化热塑性淀粉(GTPS)的重结晶行为,具有较好的力学性能,同时也对复合材料流变性能、吸水性能和热稳定性进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料和设备

玉米淀粉,药用级,含量直链淀粉 25%,含水率 11.5%,河北省廊坊市淀粉厂;柠檬酸,分析

纯,天津市化学试剂三厂;甲酰胺,分析纯,天津市化学试剂三厂;尿素,分析纯,天津市化学试剂三厂;钠-蒙脱石:阳离子交换容量 CEC=90~100 mmol/100 g,800 目,河北省张家口清河化工厂.高速混合机,GH-100Y,北京市塑料机械厂;单螺杆塑料挤出机,SJ-25(S)型,长径比 25:1,北京市塑料工业联合公司.

1.2 蒙脱石的活化

在 700 mL 的 80℃ 水中先后加入 5.04 g 柠檬酸和 2.4 mL 浓硫酸,然后缓慢注入含有 20 g MMT 的悬浮液中,将这种混合溶液在 80℃ 下猛烈搅拌 3 h,然后冷却至室温分离烘干,过筛得 CMMT.

1.3 复合材料制备

UFTPS/CMMT 复合材料制备分两步进行.首先将淀粉质量分数 20% 尿素和 10% 甲酰胺互溶,然后与淀粉在高速混合机(3000 r/min)预混合 2 min,将混合物封闭在塑料袋中放置 48 h,使小分子尿素和甲酰胺完全渗透到淀粉分子中去,用单螺杆塑料挤出机挤出,造粒,得到粒状 UFTPS;再与不同比例的 CMMT 充分混合,经过单螺杆塑料挤出机再次挤出,从进料口至出口挤出温度依次为 105℃~110℃~115℃~120℃,得到直径 3 mm 的条状试样.

1.4 材料表征及性能测试

1.4.1 X-ray 衍射(XRD) 采用 BDX3300 型 X 射线衍射仪,对 UFTPS/CMMT 复合材料、CMMT、

* 2004-07-06 收稿,2004-09-13 修稿;高校博士点专项科研基金资助项目(基金号 200200556018);** 通讯联系人,E-mail:gaojing@tju.edu.cn

MMT 和 GTPS 进行 X-ray 测试,对 Cu 靶, Ni 滤波,狭缝系统为 DS/RS/SS = 1°/0.16 mm/1°,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 2°/min,采样步宽 0.02°,连续扫描,重复 1 次。

1.4.2 透射电镜(TEM) 运用 TEM 对复合材料进行微观形貌表征。TEM 型号为 JEM-1200EX,电压为 80 kV,所测样品需要在液氮中用 Reichert-Jung Ultracut E 超薄切片机做低温冷冻切片,切片厚度约为 80 nm。

1.4.3 力学性能(Mechanical Testing) 根据 GB1040-79 标准,采用 Testometric AX M350-10KN Materials Testing Machines 设备对复合材料进行应力、应变、屈服应力、屈服应变、杨氏模量和断裂能测量,试样尺寸为 80 mm × ϕ 3 mm 的条状物,每个样品测量 5 次,测试设拉伸速率为 10 mm/min。试样在相对湿度(RH)为 50%的环境下放置 10 d,然后测量。

1.4.4 流变性能(Rheology) 采用 XLY-II 型流变仪(吉林大学科教仪器厂),将颗粒样品加入料筒,压实,升温到指定温度(110℃, 120℃, 130℃)后,平衡 15 min,然后进行流变性能的测定。

1.4.5 吸水性能(Water Adsorption) 将条状试样切碎后迅速称量,放入 105℃烘箱中干燥 24 h,取出后迅速称量,按下式计算含水率(K)。

$$K = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100\%$$

其中, w_2 为条状试样的实际质量, g; w_1 为绝干条状试样的质量, g; 然后将同种样品在不同的相对湿度环境下放置一段时间,取出后立即称重,计算出不同相对湿度和放置时间情况下试样的含水率,对复合材料进行吸水性能研究。

1.4.6 热稳定性(TGA) 采用 ZRY-ZP 型综合热分析仪(TGA)对复合材料和 UFTPS 进行热稳定性分析,试样量 5 ~ 10 mg,升温速率 15 K/min,扫描温度范围室温至 500℃。

2 结果与讨论

2.1 X-ray 测试

图 1 为蒙脱石、柠檬酸活化蒙脱石和质量分数 5% 蒙脱石 UFTPS/CMMT 复合材料的广角 X 射线衍射(WAXD)图谱。可以看出,蒙脱石经过柠檬酸活化处理后,其(001)晶面的衍射峰由 8.75°移到 5.71°,根据 Bragg 衍射方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算相应的层间距离 d_{001} 值分别为 1.01 nm 和 1.55 nm,

这表明蒙脱石层间距有所扩张,柠檬酸已经插入其层间,改善了层间微环境,形成 CMMT,有利于和 UFTPS 作用。从 UFTPS/CMMT 复合材料谱图可以看出,材料中 d_{001} 衍射峰消失,这说明蒙脱石晶格结构完全弥散,片层被全部分散在 UFTPS 基体中,和 UFTPS 形成了性能良好的复合材料。

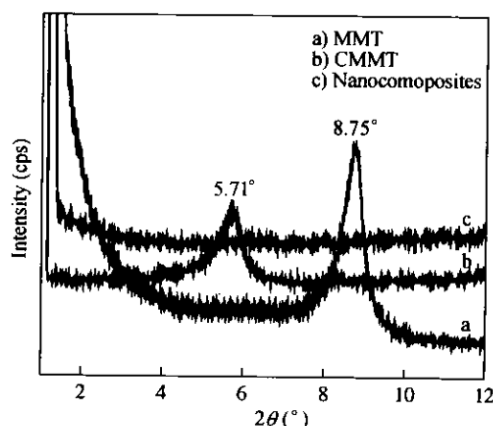


Fig. 1 WAXD patterns of MMT, CMMT and UFTPS/CMMT composites

2.2 微观形貌

图 2 为质量分数 5% CMMT 复合材料放大 1×10^5 倍透射电子显微镜(TEM)照片。可见在单螺杆塑料挤出机剪切力效应、热效应以及柠檬酸和 UFTPS 之间相互作用协同的作用下,熔融 UFTPS 分子链已插入到 CMMT 层间,蒙脱石片层结构被撑开,形成单个片层(图中细小阴影部分),均匀分散在 UFTPS 基体中,这与 WAXD 的观察结果相一致。

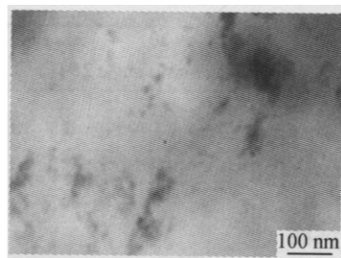


Fig. 2 TEM Micrographs of UFTPS/CMMT composites

2.3 结晶行为

图 3 为质量分数 5% CMMT 复合材料在 RH = 50% 环境中放置 30 天、60 天、90 天后 X-ray 衍射图,图 4 为 GTPS 在 RH = 50% 环境中放置 30 天、60 天、90 天后 X-ray 衍射图。对比两图可以看出,对于 GTPS 在 30 天、60 天和 90 天均出现 V_H 结晶峰,发生重结晶行为,导致材料变脆,不利于实际

应用;而复合材料,放置 90 天后仍没有明显淀粉结晶衍射峰出现.这是由于复合材料中,蒙脱石异相成核效应不是主要影响因素,而是均匀分散的 CMMT 限制 UFTPS 中淀粉分子之间氢键的形成,对淀粉球晶生长有阻碍作用占优势,很好的抑制了复合材料重结晶行为出现^[13],提高了材料使用性能.

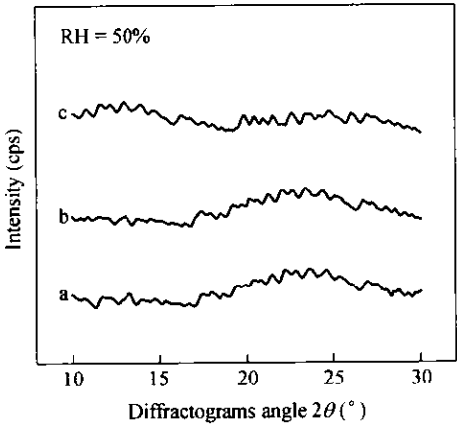


Fig. 3 The diffractograms of composites stored at RH = 50% for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

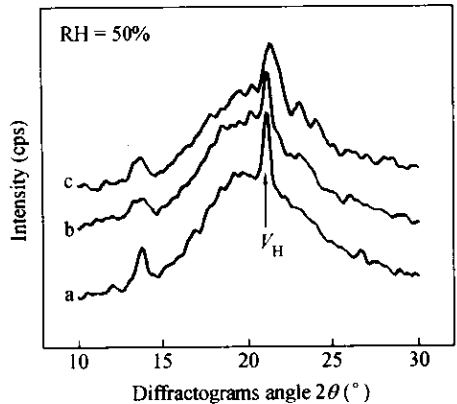


Fig. 4 The diffractograms of GTPS stored at RH = 50% for 30 d (a), 60 d (b) and 90 d (c)

2.4 力学性能

图 5 为 UFTPS/CMMT 复合材料在 RH = 50% 的环境下保存 10 天的应力应变曲线,在复合材料中 CMMT 质量分数为 2%、5%、8%、10% 时,从图 5 中可以看出,UFTPS/CMMT 复合材料是一种典型的硬而韧材料.在低应变时,应力应变曲线基本是线性的;应变增加后,曲线斜率逐渐降低,偏向应变轴方向;随应力增加,CMMT 粒子脱粘,UFTPS 基体产生空洞化损伤,材料达到屈服点,此时在不增加应力的情况下,UFTPS 分子链构象发生改变,

应变继续增大,到达应变软化阶段;之后材料出现细颈,CMMT 阻碍 UFTPS 基体空穴的扩展或钝化,到达高聚物特有的颈缩阶段;然后出现取向硬化,应力在增加,此时 CMMT 粒子和 UFTPS 之间的表面能难以弥补材料屈服和界面脱粘消耗的能量,UFTPS 分子链到达最大承受载荷断裂.整个拉伸过程说明 CMMT 和 UFTPS 有较强的界面结合.由于 CMMT 粒子含量大会导致复合材料内部晶格缺陷增多,材料屈服和界面脱粘消耗能量就大,因此断裂时应变相对较小.

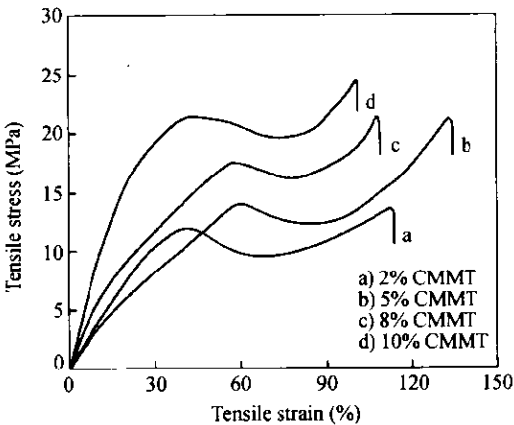


Fig. 5 The stress-strain curves of composites with different mass contents of CMMT

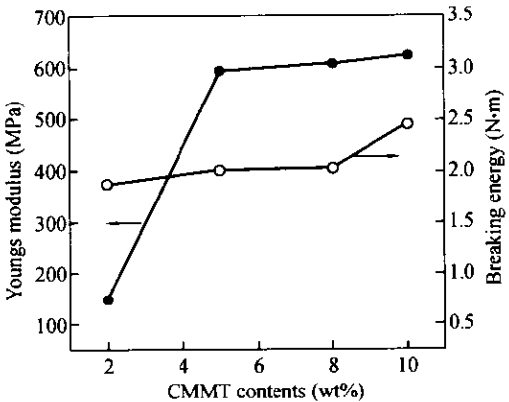


Fig. 6 The effect of the CMMT contents on Youngs modulus and breaking energy of composites

从图 6、7、8 并结合表 1 看出,和纯 UFTPS 相比,CMMT 在 2% ~ 10% 范围内,除屈服应变和应变先上升后下降外,复合材料其它力学性能参数均高于纯的 UFTPS,杨氏模量增加尤为显著,复合材料力学性能有很大改善,这些充分柠檬酸活化蒙脱石已经和 UFTPS 存在良好的界面结合,形成力学性能良好的复合材料.

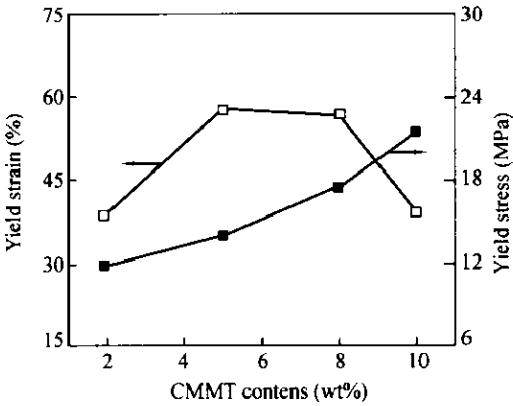


Fig. 7 The effect of the CMMT contents on yield strain and yield stress of composites

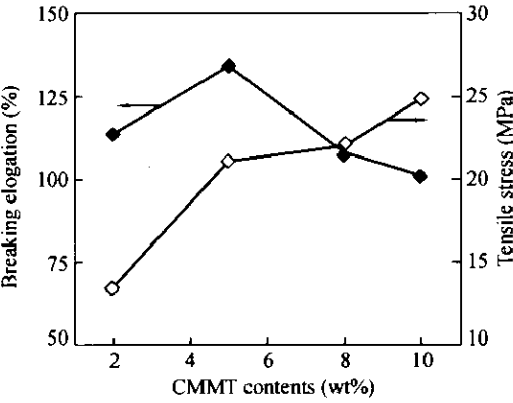


Fig. 8 The effect of the CMMT contents on breaking elongation and tensile stress of composites

Table 1 The mechanical parameters of UFTPS/CMMT composites with different CMMT and pure UFTPS stored at RH = 50% for 10 days

Parameters	UFTPS	Composites (2% CMMT)	Composites (5% CMMT)	Composites (10% CMMT)
Yield Stress (MPa)	3.69	11.89	14.04	21.44
Stress Peak (MPa)	4.53	13.48	21.12	24.86
Yield Strain (%)	13.92	38.92	57.98	39.65
Strain Peak (%)	109.69	113.00	134.50	101.11
Youngs Modulus (MPa)	87.25	148.66	595.10	625.25
Energy Break (N·m)	1.87	1.87	2.01	2.45

2.5 流变行为

高聚物流变行为研究对聚合物加工工艺的改善有一定指导意义.用XYL-II型毛细管流变仪测定了不同蒙脱石含量复合材料在加工温度附近剪切粘度随剪切速率变化关系,绘制图9、10、11.

从图中可以看出,不同质量分数蒙脱石复合材料剪切粘度均随着剪切速率的提高而减小,呈现“切力变稀”行为;这主要是由于复合材料在剪切力的作用下,蒙脱石和UFTPS之间的界面作用力逐渐减弱,淀粉分子链段被破坏;图中还显示蒙

脱石质量分数和加工温度对复合材料的流变行为有一定的影响,在同一剪切速率下,温度越高,剪切粘度越小;根据线性方程可知,相同温度下,蒙脱石质量分数越多,复合材料的剪切粘度就越大.

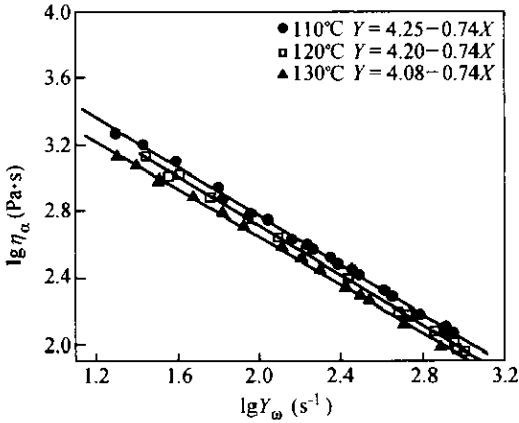


Fig. 9 Shear viscosity related to shear rate in the linear fit for composites with 2 wt% CMMT at different temperatures

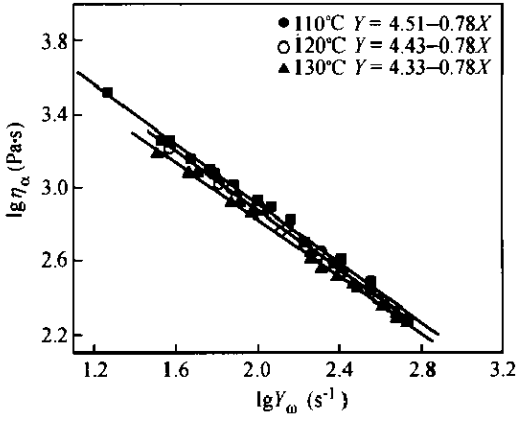


Fig. 10 Shear viscosity related to shear rate in the linear fit for composites with 5 wt% CMMT at different temperatures

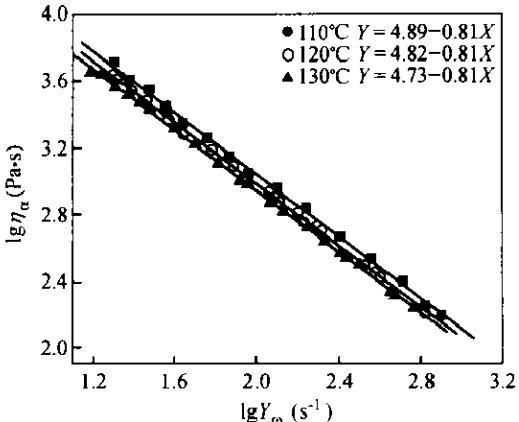


Fig. 11 Shear viscosity related to shear rate in the linear fit for composites with 10 wt% CMMT at different temperatures

表 2 列出了 120℃ 时复合材料的流动活化能 ΔE_f 和流动指数 n , 流动活化能 ΔE_f 描述了温度对复合材料流变行为的影响, 流动活化能越大, 说明复合材流变行为对温度的变化就越敏感; 表中数值显示复合材料流动活化能随蒙脱石质量增加而降低, 并且接近于同等条件下测定 LDPE 的流动活化能 $\Delta E_f = 33.24 \text{ kJ/mol}$; 这说明复合材料流变行为对温度变化比较敏感, 并且敏感性随性蒙脱石含量增加而降低; 因此提高加工温度能很好改善复合材料的流变行为. 不同质量分数蒙脱石复合材料流动指数不同说明剪切粘度和剪切速率不成正比, 属于“非牛顿流体”; 表中流动活化指数数值随蒙脱石含量增加而降低说明材料流动性能变差; 图中 $\lg \eta \sim \lg \dot{\gamma}$ 曲线斜率均大约 0.7, 这说明复合材料流变行为对剪切速率变化敏感; 因此, 在复合材料加工过程中, 可通过改变螺杆挤出机的转速来改善复合材料流变行为.

Table 2 The effect of CMMT mass contents on the vicious flow activation energy and flow index n of composites at 120℃

CMMT mass contents	The flow index n	ΔE_f (kJ/mol)
2%	0.26	36.41
5%	0.23	30.34
10%	0.19	27.31

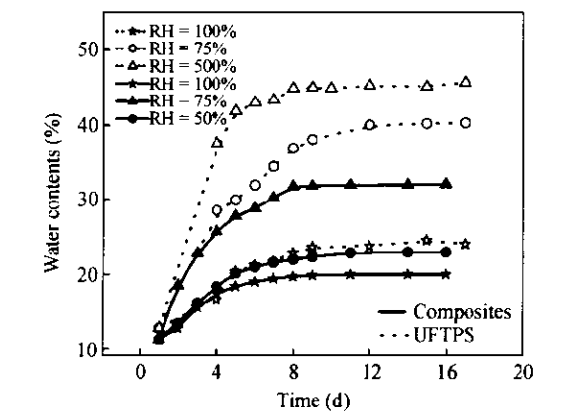


Fig. 12 The water content of composites with the storage times at different RHs

2.6 吸水性能

吸水性能是评价热塑性淀粉性能及应用的一项重要指标. 本实验在 $RH = 50\%$ 、 $RH = 75\%$ 、 $RH = 100\%$ 环境下测试了复合材料和 UFTPS 的吸水性能, 结果见图 12. 从图中可以看出, CMMT 质量分数 5% 复合材料的耐水性能明显好于 UFTPS. 在 $RH = 100\%$ 时, 纯 UFTPS 平衡吸水量大约为 46%, 复合材料平衡吸水量大约为 32%; 在低相对湿度下这种变化更为明显; 这是由于复合材料中 CMMT 和 UFTPS 之间的界面作用对水分子渗透扩散有一定的阻隔作用, 使水分子渗透速率下降, 提高了材料的耐水性能.

2.7 热稳定性

图 13 为复合材料和 UFTPS 热失重曲线对比, 可看出, 在 100℃ 以下两种材料的重量损失主要是水分损失; 100℃ 到初始分解温度的范围内主要是塑化剂的损失; 纯 UFTPS 在分解温度之前, 重量损失为 15.12%, 初始分解温度为 277℃,

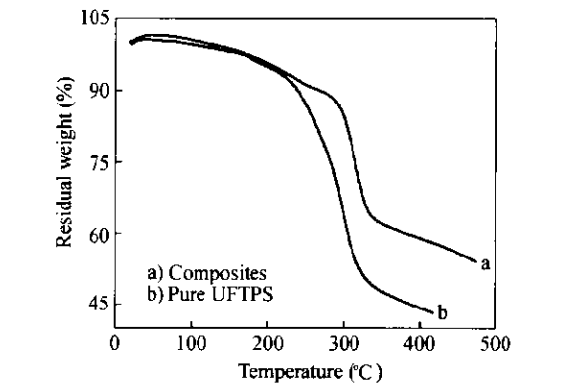


Fig. 13 TG curves for pure UFTPS and composites

终止分解温度为 343℃; UFTPS/CMMT 复合材料的初始分解温度为 284℃, 终止分解温度为 357℃, 重量损失为 14.14%. 可以看出, 复合材料的失重百分率比普通复合材料减小, 这说明材料中引入具有较好的热稳定性和耐热性能 MMT 和 UFTPS 存在良好的界面结合, 很好的提高了材料的稳定性.

REFERENCES

1 Formes T D, Hunter D L, Paul D R. *Polymer*, 2004, 45(7): 2321 ~ 2331
2 Meincke O, Hoffmann B, Friedrich C. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(5-6): 823 ~ 830
3 Bing H, Gending J, Shishan W. *European Polymer*, 2003, 39(8): 1641 ~ 1652
4 Isil I, Ulku Y, Goknur B. *Polymer*, 2003, 44(20): 6371 ~ 6377
5 Laurens C, Ober R, Creton C, Léger L. *Macromolecules*, 2001, 34(9): 2921 ~ 2931
6 Anglès M N, Dufresne A. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8344 ~ 8353

- 7 Park H M, Lee W K, Park C Y, Cho W J, Ha C S. *J Mater Sci*, 2003, 38: 909 ~ 915
- 8 Park H W, Li X C, Jin C Z, Park C Y, Cho W J, Ha C S. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287: 553 ~ 558
- 9 Ova A, Kurokawa Y, Yasuda H. *Journal of Mater Sci*, 2000, 35: 1045 ~ 1053
- 10 Ma Xiaofei(马晓飞), Yu Jiugao(于九皋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (2): 240 ~ 245
- 11 Ma X F, Yu J G. *Chinese Chemical Letter*, 2004, 15(6): 741 ~ 744
- 12 Ma Xiaofei(马晓飞), Yu Jiugao(于九皋). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (4): 483 ~ 489
- 13 Huang M F, Yu J G, Ma X F. *Polymer*, 2004, 45(20): 7017 ~ 7023

STUDIES ON PROPERTIES OF THE THERMOPLASTIC STARCH/MONTMORILLONITE COMPOSITES

HUANG Mingfu, YU Jiugao, MA Xiaofei

(*School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract The composites of thermoplastic starch plasticized by urea and formamide/citric acid-activated montmorillonite (UFTPS/CMMT) were prepared by the method of melt-intercalation. The ratio of urea and formamide used was 2:1. Wide angle X-ray diffraction (WAXD), transmission electron microscope (TEM) studies revealed that UFTPS was intercalated into the layers of CMMT successfully and formed composites with CMMT. When the CMMT content was 2 wt% ~ 10 wt%, after the composites had been stored at a relative humidity of 50% for 10 days, the mechanical testing indicated that the maximum tensile strength of the composites reached 24.86 MPa, and the tensile strain reached 134.50%, Young's modulus increased from 87.25 MPa for pure UFTPS to 625.25 MPa for UFTPS/CMMT composites, and the breaking energy increased from 1.87 N·m to 2.45 N·m, which showed that mechanical properties of composites were evidently better than those of UFTPS. Rheology analysis illustrated that during the process of composite preparation both the extruder screw speed and the processing temperature could effectively adjust the flow behavior of composites. Comparing with traditional GTPS, the composites greatly reduced the recrystallization resulting from long time storing. In contrast to pure UFTPS, the composites had better water resistance and thermal stability.

Key words Thermoplastic starch, Montmorillonite, Composites, Citric acid