

尿素和甲酰胺塑化热塑性淀粉*

马晓飞 于九皋**

(天津大学理学院 天津 300072)

摘 要 用甲酰胺和尿素作为塑化剂制备了热塑性淀粉(TPS).扫描电镜显示甲酰胺和尿素混合物可以使淀粉塑化,形成均一的连续相;根据 FT-IR 谱图可以确定,与甘油相比,甲酰胺可以使热塑性淀粉体系在保存时更稳定,各基团的化学环境变化更小,这是由于甲酰胺可以和淀粉羟基形成更稳定的氢键.X-ray 衍射说明甲酰胺和尿素(重量比为 10%/20%)作为混合塑化剂可以有效抑制淀粉的回生,同时防止尿素结晶析出.在 $RH = 33\%$ 的湿度环境保存 1 周,这种热塑性淀粉有良好的拉伸强度、伸长率和断裂能,分别达到 4.83 MPa, 104.6% 和 2.17 N·m.水含量对热塑性淀粉的力学性能的影响也被研究.另外,热失重实验和吸水实验说明这种热塑性淀粉的热稳定性和耐水性也要优于常用的甘油塑化热塑性淀粉.

关键词 热塑性淀粉,甲酰胺,尿素,回生

进入 21 世纪,社会的可持续发展及其涉及的环境、资源和经济等方面的问题愈来愈成为全社会关注的问题.来源于石油产品的传统塑料正面临石油原料日益枯竭的资源问题和塑料废弃物污染的环境问题.天然聚合物数量巨大、可以生物降解、可以更新,可以用来替代传统塑料.淀粉来源广泛、价格低廉、再生周期短,是最具发展前景的天然生物降解材料之一^[1].淀粉是多羟基聚合物,每个葡萄糖结构单元的 2,3,6 位碳上含有羟基,而且在结构单元内和相邻结构单元间有醚键存在,形成了大量的分子内、分子间氢键,需要加入与淀粉分子可以形成氢键的小分子塑化剂(如水^[2]和多元醇^[3,4])破坏淀粉中的氢键以降低淀粉分子间作用力来制备热塑性淀粉.制约淀粉应用的一个重要方面是淀粉易重结晶.热塑性淀粉大多以多元醇类为塑化剂,其中又以甘油为主,热塑性淀粉在放置过程中容易出现老化变脆现象,失去使用性能,这主要是由淀粉的重结晶造成的,称为回生现象.Kazuo 等^[5,6]研究发现盐酸胍、尿素和硫脲可以促进淀粉凝胶化,抑制淀粉回生;但是尿素塑化的热塑性淀粉材料表现为硬而脆^[7].以前在研究中发现甲酰胺可以抑制淀粉回生,但是力学性能和热稳定性不是很好.为了克服热塑性淀粉的这些缺点,我们用甲酰胺和尿素混合物塑化淀粉,以常用的纯甘油塑化热塑性淀粉为对照物,得到了有较好力学性能、耐水性和热稳定性以

及抑制淀粉回生的热塑性淀粉.

1 实验部分

1.1 材料与设备

玉米淀粉,药用级,含水率 11%~13%,直链淀粉含量 25%,河北省廊坊市淀粉厂;甘油,AR,天津开发区乐泰化工有限公司;甲酰胺,AR,天津市化学试剂三厂;尿素,AR,天津市化学试剂三厂;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;高速混合机,GH-100Y,北京市塑料机械厂.

1.2 材料制备

首先将淀粉与塑化剂,按 1:0.3(质量比)的比例加入到高速混合机中充分混合,尿素和甲酰胺同时用作塑化剂时要进行预混合,经过单螺杆塑料挤出机挤出,得到直径 3 mm 左右的条状物.挤出温度为 120℃~125℃~130℃~110℃(从进料口至出口).

1.3 性能测试

1.3.1 红外(FTIR) 用平板硫化机将 TPS 样品条压成透明的薄片,用透射方法测试,仪器为 Bio-Rad FTS3000 IR Spectrum Scanner.

1.3.2 扫描电镜(SEM) 用 Philips XL-3 型环境扫描电子显微镜(SEM)测试.少量原淀粉样品在丙酮中分散,取 1 滴悬浮液在载玻片上,待丙酮挥发后,喷金;对于 TPS 需将样品在液氮中冷

* 2003-06-16 收稿,2003-08-18 修稿; ** 通讯联系人

冻,折断,断面喷金.在电镜下观察形貌,放大倍数为 500.

1.3.3 X 射线衍射(X-ray) 对于原淀粉,在样品槽内将淀粉粉末压实、压平,待测;对于 TPS,用平板硫化机将 TPS 样品条压成薄片,待测;测试设备:BDX3300 型 X 射线衍射仪,北京大学仪器厂;测试条件, Cu-K α 射线, Ni 滤波,狭缝系统为 DS/RS/SS = 1°/0.16 mm/1°.管压 36 kV,管流 20 mA.扫描速度 4(°)/min,采样步宽 0.02°,扫描方式为连续,重复次数 1.

1.3.4 力学性能(Mechanical Testing) 样品尺寸为 8 cm $\times$ Φ 3 mm 的条状物,进行拉伸强度、断裂伸长率、杨氏模量和断列能的测量,每个样品测量 5 次,测试设备为 Testometric AX M350-10KN Materials Testing Machines,拉伸速率为 10 mm/min.在相对湿度 33% 环境下放置 1 周,然后测量.

1.3.5 含水量测定(Water Contents) 将新制的样品切碎后迅速称量,放入 105℃ 烘箱中干燥 12 h,取出后称量,计算含水率;然后同种样品在不同的相对湿度环境下放置一定时间,取出后立即称重,计算出该相对湿度和放置时间情况下的含水率.

1.3.6 热分析(TG) TG 使用的仪器为 ZRY-ZP 型综合热分析仪,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 FTIR

FTIR 可以反映基团微环境的变化, Kazuo 等^[6]就用红外研究了盐酸胍的加入对淀粉凝胶 FTIR 光谱的影响.由于 TPS 的红外测试使用薄膜样品,无法用加入参比物(如 KBr)进行对照的方法,所以峰强并不能准确反映保存前后 TPS 基团微环境的变化,但是峰形和峰位仍可以表现基团微环境的变化.图 1 说明了新制的甘油塑化 TPS (GTPS)和保存 70 天 GTPS 的 FTIR 谱变化明显,而甲酰胺塑化 TPS(FTPS)70 天后的 FTIR 谱变化不大,这些变化应该与淀粉的回生有关.

GTPS 和 FTPS 在 3300 cm⁻¹附近的氢键特征峰的峰形变化不大,但是 GTPS 峰位变化比 FTPS 大些.2930 cm⁻¹附近的峰是葡萄糖环上亚甲基的 C—H 振动,GTPS(1)图中保存 70 天后 GTPS 在此处的双峰合并成单峰,而且峰位变化较大;FTPS(1)图中此处的峰形和峰位变化相对较小.在保存 70 天的 GTPS 中,1658 cm⁻¹是与淀粉紧密结合的水的特征峰,在原淀粉中也存在^[8],它的出现说明 TPS 中与淀粉紧密结合的甘油在保存过程中不足以阻碍淀粉中原有水分与淀粉重新

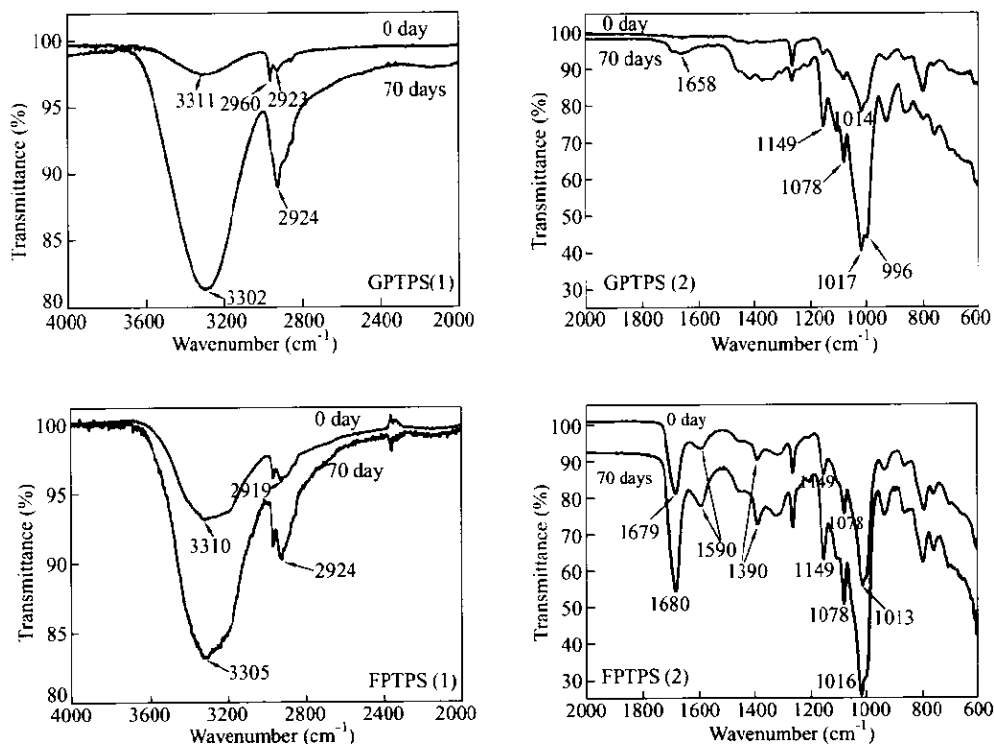


Fig. 1 FTIR spectra for GTPS(stored for 0 and 70 days) and FTPS(stored for 0 and 70 days)

结合,有恢复原淀粉中状态的趋势,认为这种结合与淀粉的回生有关.在 FPTPS(2)中,1680 cm^{-1} 与 —C=O 的伸缩振动有关,1590 cm^{-1} 附近的峰是 —N—H 变形振动吸收峰,1400 cm^{-1} 附近是甲酰胺中 —C—H 摇摆振动,保存 70 天后峰形没有变化和峰位基本不变.从 1016 cm^{-1} 到 1149 cm^{-1} 的 3 个特征峰归因于 C—O 伸缩振动,其中 1016 cm^{-1} 附近为糖苷环上的 C—O 振动,在此范围内, GPTPS 峰形变化明显,在 1017 cm^{-1} 处出现了双峰.通过对比红外谱图,总体来说, GPTPS 的峰形和峰位在保存 70 天前后变化都很大, FPTPS 变化不大. TPS 红外谱的变化反映了淀粉羟基与塑化剂分子相互作用的变化.因为淀粉重结晶的必要条件是淀粉分子内、分子间氢键的形成,在这个回生过程中必然会改变原来 TPS 和塑化剂中各基团的振动频率及强弱,导致红外谱的变化.与甘油相

比,甲酰胺可以有效阻止淀粉分子内、分子间氢键重新形成,所以 FPTPS 的抑制淀粉回生的性能比 GPTPS 好,维持基团微环境更稳定,红外谱的变化小些.

如图 2 列出了在 FPTPS 和 GPTPS 中塑化剂与淀粉羟基最有可能形成的氢键形式.如果氢键的受体是淀粉羟基中的氢,作为给体,甲酰胺中酰胺基团的氧原子(a)电负性比甘油羟基中的氧原子(c)更大,这是因为碳氧双键使氧原子电子云密度更大;如果氢键的给体是淀粉羟基中的氧,作为受体,酰胺基团的氢原子(b)正电性大于甘油羟基中的氢原子(d),这是因为酰胺基团的 $\text{p-}\pi$ 共轭可以稳定分布电荷.所以氢键形成能力顺序为(a) > (c) 和 (b) > (d),即甲酰胺与淀粉分子形成氢键能力大于甘油.同样尿素淀粉分子形成氢键的能力也大于甘油.

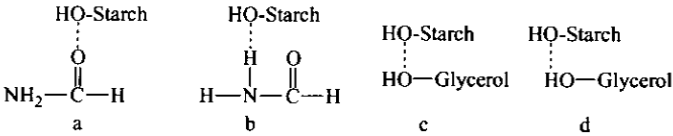


Fig. 2 The styles of the most possible hydrogen bonds in both FPTPS(a,b) and GPTPS(c,d)

2.2 塑化

甲酰胺是尿素的良溶剂,混合后它们可以渗透到淀粉颗粒内部,原淀粉颗粒被破坏;它们与淀粉分子形成氢键,减弱了淀粉的分子间和分子内氢键,在加工温度和剪切力作用下使淀粉塑化形成连续相,如图 3 所示.在这个过程中,原淀粉的结晶也被破坏,成为无定型态. SEM 和 X-ray 衍射图说明甲酰胺和尿素混合物可以较好地使淀粉塑化得到尿素和甲酰胺塑化 TPS(UFPTPS).

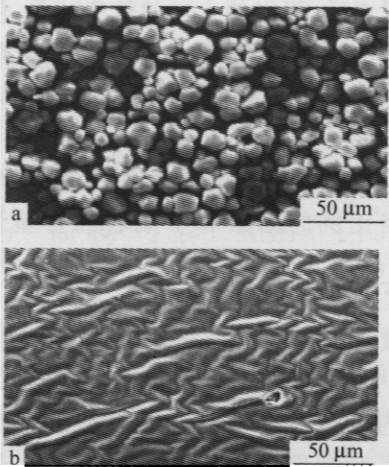


Fig. 3 SEM micrograph of native cornstarch granules(a) and the fracture face of UFPTPS(b)

2.3 回生性能

在加工前,原淀粉以及淀粉与塑化剂混合后放置过夜的 X 衍射图样如图 4(a)所示,在混合后的粉末中,淀粉基本上还保持原淀粉的结晶形态,天然玉米原淀粉为 A 型结晶.虽然 20% 的尿素含量并不能完全地溶解在 10% 的甲酰胺中,但是在 22.3° 的最大尿素结晶峰只在样品 e 和 f 中出现,而样品 d 并没有尿素结晶峰.原淀粉中的水分可以溶解多余的尿素,这就意味着,只要没有大量水分的散失, TPS 在保存时尿素也不会从体系中析出.另一方面,甘油、甲酰胺和尿素在热塑性加工前,并不能使原淀粉结晶融解(样品 b、c、d).图 4 (b)是用利用尿素、甲酰胺和甘油来塑化的 TPS 的 X 射线衍射图,甲酰胺或尿素分子在塑化过程中,同甘油一样,渗透到淀粉中,替代了原来在淀粉间的分子内和分子间的氢键作用力,并且破坏了原淀粉的晶体结构,常温下为固体的尿素此时并没有结晶.当将这些材料放到相对湿度为 50% 的环境下保持 25 天后,除了 GPTPS 外,其它样品都没有明显的结晶峰(图 4(b)). GPTPS 有回生的行为,会出现一个 V_H 型的结晶峰^[9],在图 5 中可以看到这个结晶峰,根据 van Soest^[10],甘油和直链淀

粉混合样品的 V_H 型的结晶峰是一个单螺旋结构的内包含复合体. 尿素和甲酰胺能够抑制回生现象, 因为与甘油相比它们能够和淀粉形成更强而且稳定的氢键, 从而能够阻止淀粉分子的相互作用, 抑制它的回生现象. 同尿素和甲酰胺单一塑化体系一样, 尿素和甲酰胺混合塑化剂也能有效地抑制淀粉的回生现象(图 5, b、c), 在约 22.5° 的结晶峰(图 5, b 和 c)是尿素的结晶. 当甲酰胺和尿素的比例达到 2 时, UFPTPS 将变成一个稳定的体系, 尿素将不会从中分离出来.

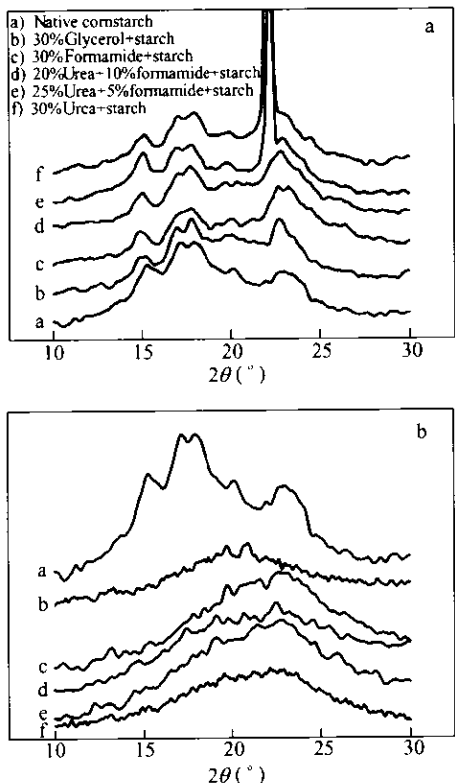


Fig. 4 The diffractograms of the composite before thermoplastic process(a) and after thermoplastic process (b)

2.4 力学性能

尿素、甲酰胺、甘油和尿素与甲酰胺的混合物塑化 TPS 的应力与应变关系曲线如图 6 所示, 样品在 $RH = 33\%$ 的相对湿度环境保存 1 周, 然后进行测试. 根据相关的报道^[11], 除尿素塑化的 TPS (UPTPS) 外, 其余的 TPS 都表现出典型的橡胶态的淀粉塑料的应力与应变关系. 低应变时, 应力应变曲线基本上是线性的, 应变增加后, 关系曲线会偏向 X 轴方向. 在这几种 TPS 中只有 UPTPS 是硬而脆的玻璃态物质. 在热塑化的过程中, 尿素比甲酰胺或甘油都能更有效地破坏淀粉间的相互作用

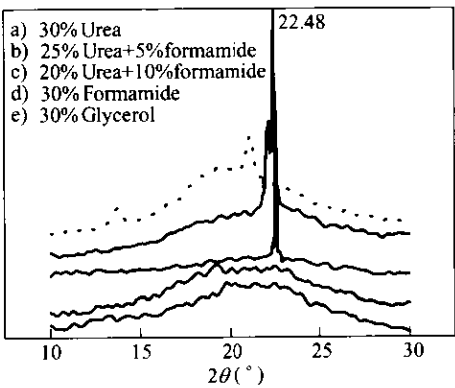


Fig. 5 The diffractograms of five TPS stored at RH 50% for 25 days, which were prepared by the different plasticizers

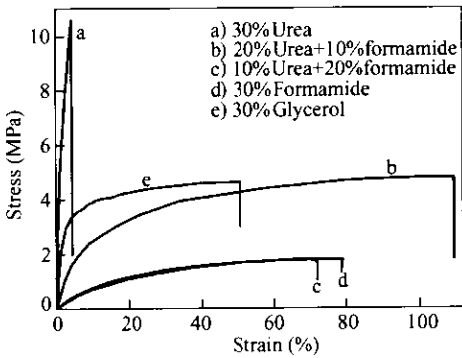


Fig. 6 The stress ~ strain curves of several TPS plasticized with different plasticizers

力, 这时淀粉分子是非常柔软的, 以至于当淀粉分子冷却后, 没有足够的空间使淀粉发生链段运动, 必须施加足够大的外力才能使淀粉分子发生链段运动, 这个力甚至会使 TPS 断裂, 所以 UPTPS 表现出脆性而且具有刚性的特点. 当少量的甲酰胺取代了尿素后, 可以使上述的效应减弱, 使材料表现出柔韧性(图 6b、d), 虽然甲酰胺和尿素都比甘油更能减弱淀粉间结合的氢键, 但是冷却后甲酰胺仍可以使淀粉分子有足够的空间进行链段运动, 所以 FPTPS 有良好的韧性但强度较弱(图 6d). 适当比例的尿素和甲酰胺混合塑化的 TPS (图 7b) 与单一塑化剂塑化的 TPS 相比, 具有更大断裂伸长率和优良的柔韧性.

尿素和甲酰胺的混合配比(混合的总含量为 30%)与 TPS 力学性能的关系如图 6 所示. 只有尿素塑化的 TPS 的最大断裂强度可以达到 10.636 MPa, 但是断裂伸长率和断裂能分别只有 4.31% 和 $0.224 \text{ N} \cdot \text{m}$. 少量的甲酰胺(5%)就可以提高 TPS 的伸长率和断裂能, 但是材料的强度和杨氏

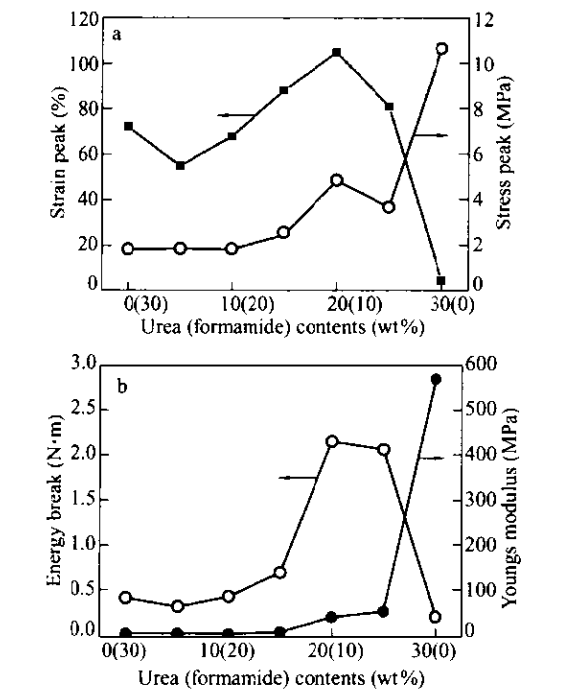


Fig. 7 The effect of the proportion of urea and formamide contents on the mechanical properties of urea and/or formamide-plasticized TPS

模量会有较大的降低.FPTPS 的伸长率可以达到 72.147%,但是杨氏模量和断裂能都很低.如图 7 所示,过量的甲酰胺使 TPS 软化,而过量的尿素使 TPS 变脆并且刚性化.最合适的比例是尿素 20% 和甲酰胺 10% 的混合塑化剂,这种 TPS 表现出最大的强度、断裂能,还具有良好的伸长率和杨氏模量.尿素 20% 和甲酰胺 10% 塑化的 TPS 与只有甘油 30% 塑化的 TPS 的力学参数对比,如表 1 所示.在一定的条件下,除应力屈服和杨氏模量外,前者的其它力学性能参数均优于后者.

Table 1 The mechanical parameters of TPS plasticized by urea (20 wt%) and formamide (10 wt%) (1) and by glycerol (30 wt%) alone (2) stored at RH = 33% for one week

	Stress peak (MPa)	Strain peak (%)	Stress yield (MPa)	Strain yield (%)	Energy break (N·m)	Youngs modulus (MPa)
1	4.829	104.656	3.769	31.529	2.176	44.355
2	4.706	49.857	4.292	20.029	1.012	181.183

尿素 20% 和甲酰胺 10% 塑化的 TPS 的断裂强度和伸长率与含水量的关系,如图 8 所示.随着含水量增加 TPS 强度下降,这是由于水的吸收相当于塑化剂的增加,削弱了淀粉分子间的作用力;含水量为 9% ~ 34% 之间时,TPS 仍保持较好的伸长率(60% 以上).

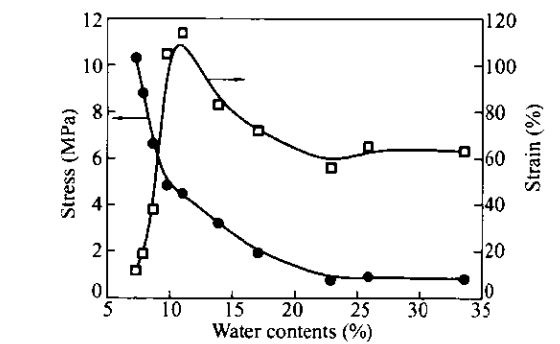


Fig. 8 The effect of water contents on stress and strain of TPS plasticized by urea (20 wt%) and formamide (10 wt%)

2.5 吸水性

两种热塑性 TPS 的含水率随时间变化关系曲线如图 9 所示.在每种不同的相对湿度下,UFPTPS 的含水率变化(饱和与初始之差)都明显要小于 GPTPS.这说明甲酰胺和尿素混合塑化剂可以降低 TPS 在环境中的吸水或失水率,改善了 TPS 的耐水性,这是因为尿素的耐水性要优于甘油,使得 TPS 的耐水性得到改善.

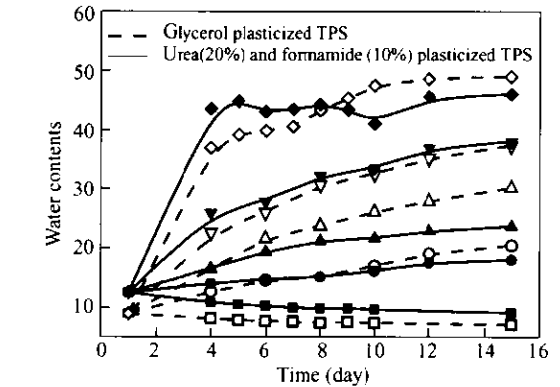


Fig. 9 Water contents of GPTPS and UFPTPS with the storage times at different RHs RH0, 25%, 50%, 75% and 100% for the bottom to the top

2.6 热稳定性

4 种 TPS 的 TG 曲线如图 10 所示,在分解温度之前,FPTPS 的重量损失大约 22%,GPTPS 和 UPTPS 的重量损失大约 16%,UFPTPS 的重量损失只有 15%.甲酰胺比甘油和尿素分子更小,在高温下 Brown 运动更剧烈,使得 FPTPS 的重量损失最大.甲酰胺是尿素的良溶剂,混合塑化剂使得甲酰胺和尿素的挥发下降,同时使得 TPS 分解温度提高,改善了 TPS 的热稳定性.

作为一种新型塑化剂,甲酰胺和尿素有良好的相容性,它们的混合物在热塑性加工过程中可

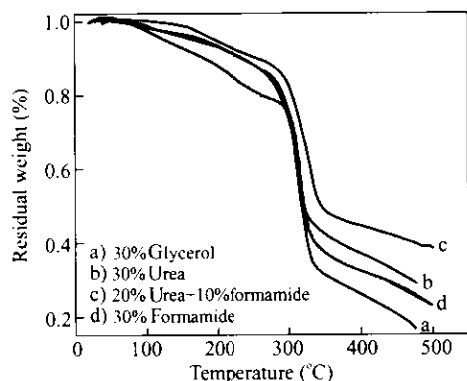


Fig. 10 TG scans for GTPS and FPTPS

以有效地破坏淀粉分子间氢键、结晶,使原淀粉颗粒破碎,得到相连续的TPS;FTIR光谱显示甲酰

胺比甘油对TPS基团的微环境改变要不明显,这是由于酰胺基团与淀粉羟基形成的氢键比甘油羟基更稳定;X-ray衍射说明甲酰胺和尿素(重量比为10%/20%)作为混合塑化剂可以有效抑制淀粉的回生,同时防止尿素结晶析出.甲酰胺和尿素中的酰胺基团与淀粉分子形成氢键能力很强,这使得甲酰胺可以有效地抑制TPS的回生,克服了传统TPS易回生的缺陷.与相同条件下的GTPS相比,UFTPS有良好的拉伸强度、伸长率和断裂能,在 $RH = 33\%$ 的湿度环境保存一周分别达到4.83 MPa、104.6%和2.17 N·m.另外,这种TPS的耐水性和热稳定性要好于常用的GTPS.因此UFTPS的研究对扩大TPS的应用范围是非常有现实和理论意义的.

REFERENCES

- 1 Zhu Changying(朱常英), You Yingcai(由英才), Zhao Fukai(赵幅凯), Diao Huxin(刁虎欣). Acta Polym Sin(高分子学报), 1999, (6): 720 ~ 724
- 2 Ania F, Dunkel M, Bayer R K, Balta-Calleja F J. J Appl Pol Sci, 2002, 85: 1246 ~ 1252
- 3 Wang L, Shogren R L, Carriere C. Polym Engin Sci, 2000, 40: 499 ~ 506
- 4 Yu J, Gao J and Lin T. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1491 ~ 1494
- 5 Kazuo O, Isao Y, Toshiaki Y, Shin O, Seichi R, Yuuko N, Choichiro S. Bull Chem Society of Jap, 1998, 71: 1095 ~ 1100
- 6 Kazuo O, Kenji A, Shin O, Toshiaki Y, Seichi R, Yuuko N, Isao Y, Satoru M, Choichiro S. Bull Chem Society of Jap, 2000, 73: 1283 ~ 1284
- 7 Thomas M S, Richard V G. Starch/Stärke, 1997, 49: 245 ~ 249
- 8 Fang J M, Fowler P A, Tomkinson J, Hill C A S. Carbohydrate Polymer, 2002, 47: 245 ~ 252
- 9 Van Soest J J G, Vliegthart J F G. Trends in Biotechnology, 1997, 15: 208 ~ 213
- 10 Van Soest J J G, Hulleman S H D, de Wit D, Vliegthart J F G. Ind Crop Prod, 1996, 5: 11 ~ 22
- 11 Van Soest J J G, Knooren N. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1411 ~ 1422

THERMOPLASTIC STARCH PLASTICIZED BY THE MIXTURE OF UREA AND FORMAMIDE

MA Xiaofei, YU Jiugao

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

Abstract The main disadvantages of the conventional thermoplastic starch (TPS) are the retrogradation, poor water resistance and unsatisfactory mechanical properties particularly under wet or dry environments. In this paper, formamide and urea were used as a mixed plasticizer to prepare urea/formamide-plasticized TPS (UFPTPS) with both the good mechanical properties and the good retrogradation resistance. FTIR analysis indicated that the micro-environments of the chemical groups in formamide-plasticized TPS (FPTPS) changed less than in glycerolplasticized TPS (GPTPS) during a period of 70 days. This was related to the formation of more stable hydrogen bonds between formamide and starch. By Scanning Electron Microscope (SEM) the native cornstarch granules were proved to transfer to a continuous phase with the destruction of all crystallinity. The effect of water contents on the mechanical properties of UFPTPS was also studied, and UFPTPS had good ductility at water contents of 9% ~ 34%. After being stored for one week at $RH = 33\%$, the tensile strength, elongation and energy at break of this TPS reached 4.83 MPa, 104.6% and 2.17 N·m, respectively. The influence of formamide and urea on the retrogradation of TPS was studied using X-ray diffractometry. It was found that the mixture of formamide and urea could effectively restrain the retrogradation and prevent urea from crystallization. On the other hand, both the thermal stability and water resistance of UFPTPS was better than those of TPS plasticized by each single plasticizer (including glycerol). The TPS properties mentioned in this paper were ameliorated by the mixture of formamide and urea (10%/20% weight based on starch), mainly for it could form more strong and stable hydrogen bonds with starch hydroxy groups than glycerol could. As a novel plasticizer, the mixture of formamide and urea would be potential in extending the application scopes of TPS.

Key words Thermoplastic starch, Formamide, Urea, Retrogradation