

甲酰胺塑化热塑性淀粉的性能研究

马晓飞 于九皋**

(天津大学理学院 天津 300072)

摘 要 用甲酰胺作为塑化剂制备了热塑性淀粉(TPS),扫描电镜显示甲酰胺可以使淀粉塑化,形成均一的连续相;流变性能说明在加工温度范围内,甲酰胺塑化淀粉(FPTPS)的剪切应力对温度变化敏感性要小于甘油塑化淀粉(GPTPS);用热重和 DSC 研究了热稳定性和玻璃化转变;FPTPS 在 13%~23% 的水含量时有较好的力学性能,水含量为 13% 时, FPTPS 有最大的断裂强度 3.9 MPa;水含量为 17% 时, FPTPS 最大的伸长率为 95%;与 GPTPS 相比,在 RH(Relative humidity) = 0.50% and 100% 环境下, FPTPS 有良好的耐回生性能,这主要是因为甲酰胺可以和淀粉羟基形成更稳定的氢键。

关键词 热塑性淀粉, 甲酰胺, 塑化剂, 回生

天然聚合物数量巨大、可以生物降解、可以更新,是一个取之不尽、用之不竭的宝库.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].直链淀粉和支链淀粉是天然淀粉颗粒的两种主要组分^[2],直链淀粉相当于一个链状分子,其中包含有数百个 α -1,4 连接的 D-吡喃葡萄糖单元;支链淀粉是一种高度支化的分子,由短链多糖(10~50 残基)通过 1~6 支化点(总链段的 5%~6%)连接到一起,是一种树形结构.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(如水和多元醇)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^[3,4]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].为了克服热塑性淀粉的这些缺点,用甲酰胺塑化淀粉得到了有较好力学性能和耐回生性能优异的热塑性淀粉,并且对这种热塑性淀粉的流变行为和热行为进行了研究.

值得提到的是,尽管甲酰胺是低毒性的,但是

作为塑化剂在热塑性淀粉降解后,在环境中含量会很低,而且土壤中大量常见的细菌中含有甲酰胺酶可以迅速将甲酰胺分解^[8~10],所以不会对环境造成新的污染.

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;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

首先将淀粉与甲酰胺(或甘油)按 1:0.3(质量比)的比例加入到高速混合机中混合,充分混合后,经单螺杆塑料挤出机挤出,得到直径 3 mm 左右的丝条.挤出温度为 130℃~135℃~140℃~120℃(从进料口至出口).

1.3 性能测试

1.3.1 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,取一滴悬浮液在载玻片上,待丙酮挥发后,喷金;对于热塑性淀粉需将样品在液氮中冷冻,折断,断面喷金.在电镜下观察形貌,放大倍数为 500.

1.3.2 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℃、130℃、150℃)后,平衡 15 min,然后进行流变性能的测定。

1.3.3 热分析(TG DSC) 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℃。

差示扫描量热(DSC)使用的仪器为 NETZSCH DSC 204 型,试样量 100 mg 左右,升温速率 10 K/min,扫描温度范围 -100℃至 100℃。

1.3.4 含水量测定 将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。

1.3.5 力学性能(Mechanical Testing) 根据 GB1040-79 进行拉伸强度、断裂伸长率的测量。每个样品测量 5 次。测试设备为电子万能试验机(长春市第二试验机厂),拉伸速率为 10 mm/min。

1.3.6 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;对于热塑性淀粉,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-Kα 射线,Ni 滤波,狭缝系统为 DS/RS/SS = 1°/0.16mm/1°。压管 36 kV,管流 20 mA。扫描速度 4°/min,采样步宽 0.02°,扫描方式连续,重复次数 1。

2 结果与讨论

2.1 塑化

甲酰胺对玉米淀粉的塑化行为可以由扫描电镜照片反映,如图 1 所示,经过甲酰胺塑化加工后,原淀粉颗粒被破坏,而成为均一的连续相。甲酰胺可以渗透到淀粉颗粒内部,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。在这个过程中,原淀粉的结晶也被破坏,成为无定形态,原淀粉加工前后的 X-ray 衍射图(见耐回生性能)表现了这一变化。SEM 和 X-ray 衍射图说明甲酰胺可以较好地使淀粉塑化来制备热塑性淀粉。



Fig. 1 SEM micrograph of native cornstarch granules(a) and the fracture face of FPTPS(b)

甘油是最常用的淀粉塑化剂,以甘油体系作为参照物来评判甲酰胺体系。甘油和甲酰胺与淀粉分子形成氢键能力是不同的,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 p-π 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。

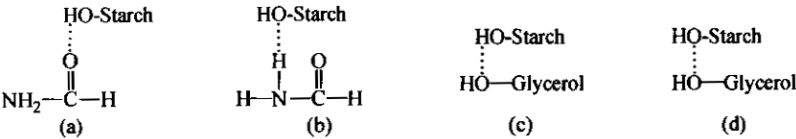


Fig. 2 The styles of the most possible hydrogen bonds in both FPTPS (a,b) and GPTPS (c,d)

2.2 流变性能

如图 3 所示,在 110℃、130℃和 150℃时 30% 塑化剂含量的 GPTPS 和 FPTPS 都表现出切力变

稀的流动行为,即随着剪切速率 γ_w 的增加,曲线的斜率逐渐降低,这主要是部分淀粉分子间相互作用被逐渐破坏的结果。在图 3 中,FPTPS 在不同

温度下的 3 条流变曲线位于 GTPS 在 110℃ 和 150℃ 这两条曲线之间. 这说明在相同的剪切速率 γ_w 下, 110℃ 时 GTPS 的剪切应力最大, 而 150℃ 时, GTPS 的剪切应力最小, 也就是说, 在加工温度范围内 FPTPS 的剪切应力对温度变化的敏感性要小于 GTPS. 在低的加工温度 (110℃) 下, FPTPS 中淀粉分子间的作用较弱于 GTPS, 这是由于甲酰胺可以和淀粉分子形成更强的氢键, 削弱了淀粉分子间的作用力, 导致 F110℃ 的 $\tau_w \sim \gamma_w$ 曲线在 G110℃ 下方. 随着温度升高, 分子的活动能力提高, 会导致两种效应, 对于淀粉分子活动能力提高, 有利于降低体系的流动阻力, 表现为在相同 γ_w 下, GTPS 和 FPTPS 的剪切应力都随着温度的升高而降低; 对于塑化剂热运动能力的提高, 却不利于淀粉与塑化剂之间的氢键稳定, 由于甲酰胺分子比甘油小, 它的热运动更显著, 使得 FPTPS 中淀粉分子间作用更大, 表现为在相同 γ_w 下, F130℃ 和 F150℃ 的流动阻力分别大于 G130℃ 和 G150℃.

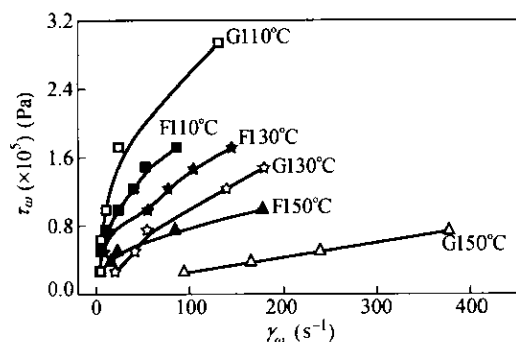


Fig. 3 The τ_w versus γ_w curves of GTPS (G) and FPTPS (F) with 30% plasticizer contents at 110℃, 130℃ and 150℃

2.3 热分析

两种热塑性淀粉的 TG 曲线如图 4 所示, 在分解温度前 FPTPS 的重量损失大约 22%, GTPS 的重量损失大约 15%. 甲酰胺比甘油分子小, 在高温下 Brown 运动更剧烈是造成这个差距的主要原因. FPTPS 和 GTPS 的分解初始温度 TE 分别为 292℃ 和 312℃, 分解终止温度分别为 324℃ 和 326℃. 所以 GTPS 的热稳定性要比 FPTPS 好些.

DSC 曲线如图 5 所示, 两种热塑性淀粉的 DSC 曲线非常相似, 而且都有两种转变, GTPS 的转变在 28℃ 和 -55℃, GTPS 的转变略微低些分别在 25℃ 和 -57℃. 高温转变是热塑性淀粉的玻璃化转变^[11], 低温转变是更小尺寸的运动单元

(如淀粉分子主链上的短链段、侧基、支链、侧基上的某些基团等)的运动, 被称为次级转变. Lourdin 等^[12]认为热塑性淀粉在低温的转变(如 -55℃ 和 -57℃)与塑化剂含量关系不大, 主要与塑化剂的种类有关. FPTPS 的玻璃化转变和次级转变略低是由于甲酰胺与淀粉氢键结合更强, 淀粉分子间作用力小, 自由体积大些.

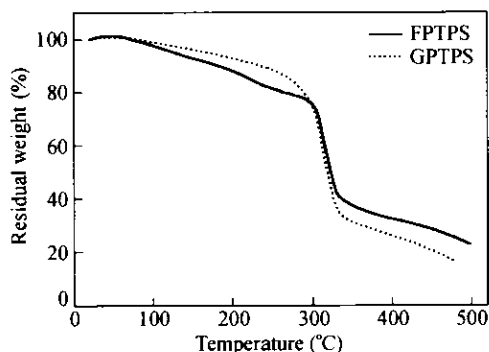


Fig. 4 TG scans for GTPS and FPTPS

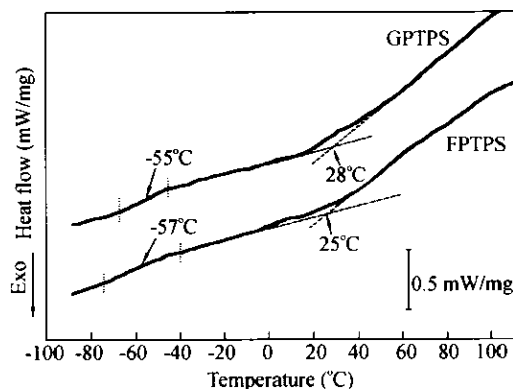


Fig. 5 DSC scans for GTPS and FPTPS

2.4 力学性能

一般来说, 热塑性淀粉的力学性能对水份比较敏感, 我们研究了水含量对 FPTPS 力学性能的影响. 图 6 显示了热塑性淀粉水含量对 FPTPS 和 GTPS 的影响. 随着水含量的增加(在 5% ~ 50% 范围内), 拉伸强度和断裂伸长率曲线都是先升后降. 过低或过高含量的水都会使热塑性淀粉的力学性能变差, 过低时, 淀粉分子间作用力加强, 材料变脆; 过高水含量时, 淀粉分子间作用力变弱, 尽管材料柔软但是强度很低, 伸长率也下降. 在低水含量 (< 15%) 时, GTPS 的断裂强度和断裂伸长率都大于 FPTPS; 在水含量 15% ~ 38% 范围内, FPTPS 有更好的伸长率, 在 15% ~ 31% 内, FPTPS 的断裂强度略大; 在更高的水含量时, GTPS 的力

学性能稍好于 FPTPS. 总体来讲, FPTPS 的柔顺性较好, 同样含有酰胺基团的尿素作为塑化剂的热塑性淀粉则表现为硬而脆^[7]; FPTPS 在 13% ~ 23% 的水含量时有较好的力学性能, 水含量在 13% ~ 35% 范围内, 有良好的延展性. 在研究范围内, 水含量为 13% 时, FPTPS 有最大的断裂强度 3.9 MPa; 水含量为 17% 时, FPTPS 最大的伸长率为 95%.

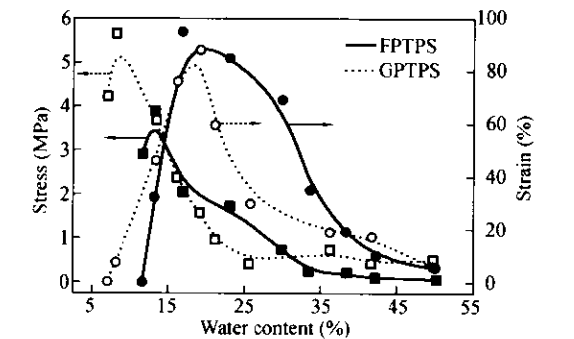


Fig. 6 The effect of water contents on the mechanical properties of FPTPS and GPTPS

2.5 耐回生性能

天然玉米原淀粉为 A 型结晶(图 7 和图 8 中 a). 在 GPTPS 中淀粉的大部分结晶被破坏(图 7 中 b); 只有一小部分不明显的 V_H 型结晶, 是由淀粉热塑性加工过程中诱导形成的^[13]. 对于 FPTPS, 加工后则没有结晶出现(图 8 中 b), 这是由于与甘油相比, 甲酰胺可以和淀粉形成更强的氢键, 淀粉分子间作用力小, 淀粉分子更柔顺, 不容易在加工过程中留有残余应力而产生诱导结晶.

甘油和甲酰胺对热塑性淀粉的回生影响是明显不同的. 保存在 RH = 50% 下 25 天(图 7 中 c)和 70 天(图 7 中 d)GPTPS 有明显的 V_H 型结晶峰; 但是相同条件下的 FPTPS 却没有明显的结晶衍射峰(图 8 中 c 和 d).

在干燥条件(RH = 0)下, 保存 70 天(图 9 中 a)GPTPS 有明显的 V_H 结晶, 但是 FPTPS(图 9 中 b)没有衍射结晶峰出现. 在高湿度条件(RH = 100%)下, 保存 70 天(图 10 中 a)的 GPTPS 表现出 A 和 V_H 型两种结晶的混合, 在高水含量时, 水份稀释了淀粉分子与甘油的相互作用, 淀粉分子束缚更小, 可以单独形成 A 型结晶, 也可以与甘油复合形成 V_H 型结晶; 但是在相同保存条件下的 FPTPS(图 10 中 b)中, 淀粉分子不能和甲酰胺形成 V_H 型结晶, 而且 A 型结晶也不明显, 这是因为

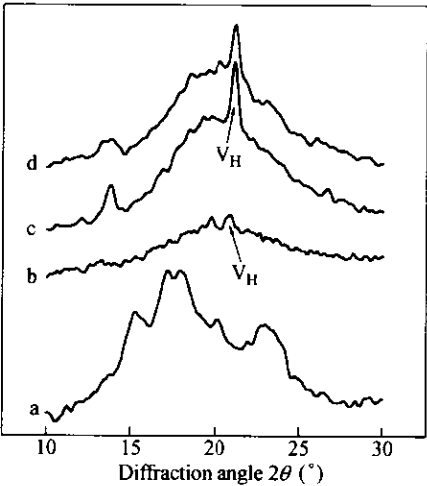


Fig. 7 The diffractograms of native starch (a) and GPTPS stored at RH = 50% for 0 day (b), 25 days (c) and 70 days (d)

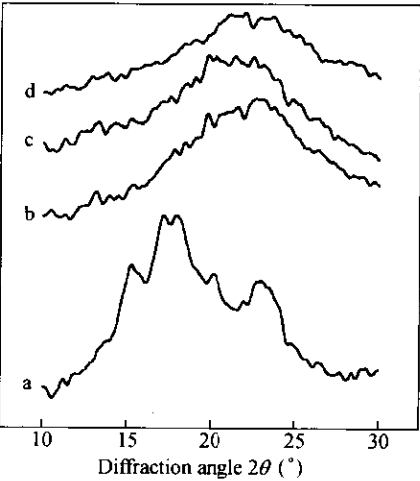


Fig. 8 The diffractograms of native starch (a) and FPTPS stored at RH = 50% for 0 day (b), 25 days (c) and 70 days (d)

甲酰胺与淀粉间形成氢键能力强, 抑制淀粉分子间相互作用, 阻止淀粉分子排入晶格.

对比图 9 与图 10 中 b, 水份增加减弱了甲酰胺与淀粉间的作用, 使 FPTPS 的结晶度略有增加; 水份对 GPTPS 回生性能的影响趋势与 FPTPS 基本相同, 但是程度不同, GPTPS 结晶度增加明显, 并出现新的类型结晶衍射峰(对比图 9 与图 10 中 a). 这种现象还是与甘油、甲酰胺和淀粉分子形成氢键能力的强弱有关.

总之, 甲酰胺与淀粉分子间可以形成更稳定的氢键, 这是甲酰胺可以有效抑制热塑性淀粉回生的主要原因.

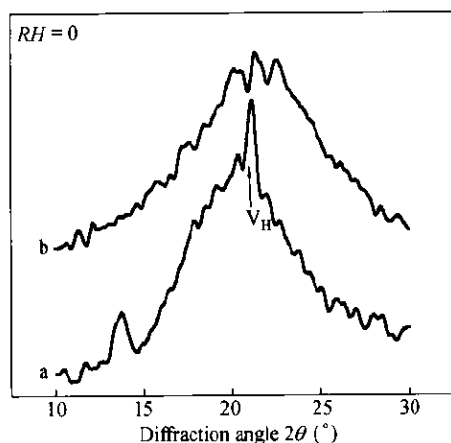


Fig. 9 The diffractograms of GPTPS (a) and FPTPS (b) stored at $RH = 0$ for 70 days

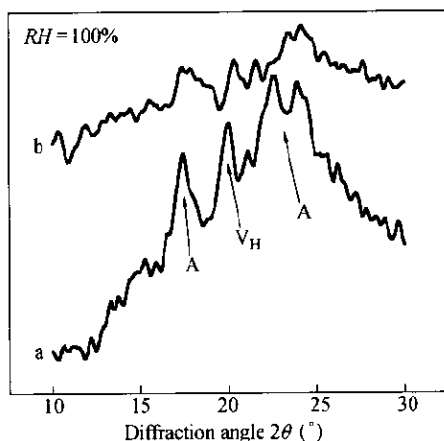


Fig. 10 The diffractograms of GPTPS (a) and FPTPS (b) stored at $RH = 100\%$ for 70 days

综上所述,作为一种新型塑化剂,甲酰胺在热塑性加工过程中可以有效地破坏淀粉分子间氢键、结晶,使原淀粉颗粒破碎,得到相连续的热塑性淀粉;流变性能研究发现 FPTPS 在加工温度范围内对温度的敏感性小于 GPTPS;FPTPS 的热稳定性比 GPTPS 差,但是玻璃化转变温度(25°C)略低于 GPTPS(28°C);FPTPS 在 13% ~ 23% 的水含量时有较好的力学性能,在较广泛的水含量 13%

~ 35% 范围内,有良好的延展性,FPTPS 最大断裂强度和伸长率分别为 3.9 MPa 和 95%;甲酰胺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热塑性淀粉的回生,克服了热塑性淀粉耐回生性能差的缺陷.因此对甲酰胺体系热塑性淀粉进一步深入研究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(赵福凯), Diao Huxin(刁虎欣). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (6): 720 ~ 724
- 2 Leloup V M, Colonna P, Ring S G. *Biotechnology and Bioengineering*, 1991, 38: 127 ~ 134
- 3 Wang L, Shogren R L, Carriere C. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40: 499 ~ 506
- 4 Yu J, Gao J, Lin T. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 1491 ~ 1494
- 5 Kazuo O, Isao Y, Toshiaki Y, Shin O, Seichi R, Yuuko N, Choichiro S. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1998, 71: 1095 ~ 1100
- 6 Kazuo O, Kenji A, Shin O, Toshiaki Y, Seichi R, Yuuko N, Isao Y, Satoru M, Choichiro S. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 2000, 73: 1283 ~ 1284
- 7 Thomas M S, Richard V G. *Starch/Stärke*, 1997, 49: 245 ~ 249
- 8 Frankenberger W T, Tabatabai M A. *Soil Biol Biochem*, 1985, 3: 303 ~ 308
- 9 Wyborn N R, Mills J, Williams S G, Jones C W. *Eur J Biochem*, 1996, 240: 314 ~ 322
- 10 Miller M, Nielson T H, Bonde T, Sørensen J. *Appl Soil Ecology*, 2001, 16: 159 ~ 167
- 11 Curvelo A A S, De Carvalho A J F, Agnelli J A M. *Carbohydrate Polymers*, 2001, 45: 183 ~ 188
- 12 Lourdin D, Bizot H, Colonna P. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 1047 ~ 1053
- 13 Van Soest J J G. *Industrial Crops Production*, 1996, 5: 11 ~ 22

STUDIES ON THE PROPERTIES OF FORMAMIDE PLASTICIZED-THERMOPLASTIC STARCH

MA Xiaofei, YU Jiugao

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

Abstract The main disadvantages of thermoplastic starch (TPS) are their retrogradation and unsatisfactory mechanical properties particularly under wet or dry environments. Formamide was used as an individual plasticizer to prepare thermoplastic starch (TPS) to overcome the facile retrogradation of polyols-plasticized TPS with good mechanical properties or the poor mechanical properties of urea-plasticized TPS with good retrogradation resistance. By using scanning electron microscope (SEM) the native cornstarch granules were proved to transfer to a continuous phase with out crystallinity after plasticization with formamide. By rheology tests, it was shown that formamide made TPS less temperature sensitive than glycerol did in the processing temperature range of formamide-plasticized TPS (FPTPS) from 110°C to 150°C. Thermal analysis reveals that glycerol-plasticized TPS (GPTPS) exhibits better thermal stability and FPTPS has a slightly lower glass transition temperature. The effect of water contents on the mechanical properties of FPTPS and GPTPS was also studied, and FPTPS showed good ductility at water contents of 13% ~ 35%. The maximal failure stress and strain were 3.9 MPa and 95%, respectively. At three typical environment conditions of RH = 0, 50% and 100%, the influence of formamide and glycerol on the retrogradation of TPS was studied using X-ray diffractometry. It was found that compared to glycerol, formamide could effectively restrain the retrogradation at various humidities. The property improvement of TPS by using formamide was ascribed to the formation of more stable hydrogen bonds between plasticizer molecules and the hydroxy groups of the starch.

Key words Thermoplastic starch, Formamide, Plasticizer, Retrogradation