

乙酰化淀粉的塑化和性能研究*

姜闻博 乔秀颖 唐忠柱 孙 康**

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030)

摘 要 以乙酰化改性淀粉为基体,甘油为增塑剂,利用哈克旋转流变仪密炼制备热塑性乙酰化淀粉.实验结果表明制备热塑性乙酰化淀粉的甘油/乙酰化淀粉配比应大于 30/100(W/W),且随甘油含量增加,热塑性乙酰化淀粉的脆性降低.动态机械热分析(DMTA)显示热塑性乙酰化淀粉包含富甘油和富淀粉两相,乙酰化淀粉和甘油为部分互溶.流变学分析显示淀粉分子间作用力非常强,表现为类固态行为.同时本文对材料的热稳定性进行了初步研究.

关键词 热塑性, 乙酰化淀粉, DMTA, 流变性能

淀粉塑料凭借其原料来源广泛、价格低廉以及优异的降解性能等优势,已被公认为极具发展潜力的新型生物降解材料的代表.天然淀粉是刚性的颗粒结构,含有大量的羟基极性基团,分子链之间具有较强氢键作用.天然淀粉不具有热塑性,但是可以通过对淀粉接枝改性或加入增塑剂的方法,削弱淀粉分子间氢键的作用,提高分子链的扩散能力,降低材料的玻璃化转变温度,在分解前实现微晶的熔融,从而使淀粉具备热塑性加工的可能性^[1].常用的增塑剂有水、脂肪族聚酯、多元醇、甲酰胺^{[1][2]}等.王佩璋等分别用乙二醇、甘油、山梨醇对天然玉米淀粉增塑,结果表明随着增塑剂碳链数的增大,断裂延伸率呈下降趋势,拉伸强度则递增,其中甘油增塑效果居中,具有较好的综合性能^[1].柳明珠等用水、甘油、尿素复合增塑制备热塑性淀粉^[3],于九皋^[4]、李新法^[5]等也对多元醇增塑制备热塑性天然淀粉进行了研究.天然淀粉增塑体系已做了大量的研究工作,但以乙酰化淀粉作为基体制备热塑性塑料的研究尚少见报道.乙酰化改性淀粉,又叫淀粉醋酸酯,由于引入乙酰化基团,削弱了分子间氢键作用,具有一定的热塑性,热加工性能好于天然淀粉.Sagar 等认为,淀粉酯的取代度越高,侧链越长,热塑性和亲水性的改变就越明显,而且酯基可起内增塑作用^[6].Fringant 等对不同取代度和结构的乙酰化淀粉的性能进行了研究,表明提高乙酰基的取代度(DS)可以降低材料的吸水率,且当 $DS > 1.7$ 时,材料加工性能较好^[7].因此本文选用乙酰化改性淀粉

作为基体,采用甘油作为增塑剂制备热塑性淀粉塑料,并对其性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料

乙酰化淀粉,乙酰取代度为 2,含水量 14%,国民淀粉化学贸易有限公司;甘油,分析纯,分子式为 $C_3H_8O_3$,上海医药集团上海化学试剂公司.

1.2 样品制备

1.2.1 预混 为了使增塑剂能够更为均匀、有效的渗透到淀粉分子间,提前将乙酰化淀粉与甘油以一定配比(见表 1)进行手工搅拌共混,并密封存放 12 h.

Table 1 Formulations of the thermoplastic acetylated starch (W/W)

Formulations	1	2	3	4	5	6	7	8
Acetylated starch	100	100	100	100	100	100	100	100
Glycerol	0	10	20	30	40	50	60	70

1.2.2 塑化 将制备好的预混料置入 Haake (Rheocord 900 型) 转矩流变仪,在转速为 100 r/min、温度为 150℃ 的条件下,熔融加工 10 min,制备热塑性乙酰化淀粉.

1.2.3 制样 将得到的热塑性乙酰化淀粉用平板硫化机、1 mm 厚模具压片,温度 150℃,预热 5 min,热压和冷压各 10 min,得到片材用标准裁刀裁成试验样品待用.

1.3 仪器与测试

1.3.1 拉伸性能 万能材料测试机, Instron

* 2004-08-31 收稿, 2004-11-10 修稿; ** 通讯联系人, ksun@sjtu.edu.cn

4465;参数标距 20 mm,拉伸速率 10 mm/min;测试样品为哑铃型,样品尺寸为 4 mm × 1 mm;5 次实验求平均值。

1.3.2 动态机械热分析 DMTA IV 动态热机械分析仪, Rheometric scientific 公司;单臂悬梁模式进行动态温度扫描,频率 1 Hz,温度范围 -120 ~ 150℃,升温速率 5 K/min;测试样品为矩形,样品尺寸为 10 mm × 4 mm × 1 mm。

1.3.3 流变性能 Ares 高级流变扩展系统, Rheometric scientific 公司;温度 150℃,保温 5 min,分别进行应变扫描和频率扫描;测试样品为圆型,样品尺寸为 Φ 25 mm × 1 mm。

1.3.4 热重分析 TGA2050,美国 TA 公司;常温 ~ 800℃,升温速率 20 K/min,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 淀粉的塑化

经 Haake 密炼后,配方 1、2、3(表 1)乙酰化淀粉因未能成功塑化仍然为粉粒状;配方 4 因为密炼时,搅拌生热,内部温度过高,加上大的剪切力作用下,淀粉已发生部分降解,样品发黄;配方 5、6、7、8 制得了热塑性乙酰化淀粉(简称 TPAS)。

图 1 为热塑性乙酰化淀粉的塑化曲线图。可以看出,配方 5、6、7、8 密炼过程中,扭矩迅速升高,出现了明显的塑化峰,此时淀粉发生凝胶化反应,而后随着塑化的均匀,扭矩逐渐下降,最后达到平衡扭矩。塑化过程中,在高温和大的剪切力作用下,淀粉分子链之间的氢键作用被破坏,同时甘油小分子插入到高分子链中间,起到增塑作用。其作用机理大致可分为两种,一是非极性增塑作用,主要是插入到高分子链之间,增大淀粉分子链间的距离,从而削弱它们之间的范德华力,故用量越

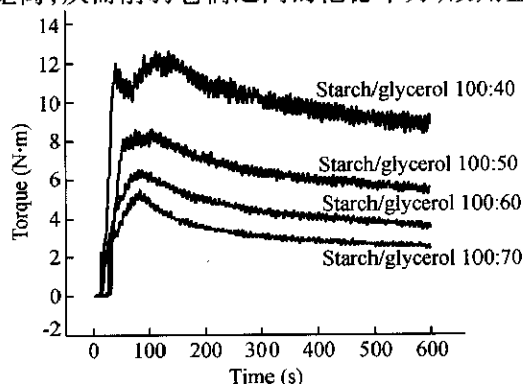


Fig. 1 Plastifying curves of TPAS with different glycerol contents —

多,则隔离作用也越大,而且小分子易活动,易使高聚物粘度降低。二是极性增塑作用,甘油中的羟基与乙酰化淀粉分子中的羟基相互作用,代替了乙酰化淀粉分子间的作用,使聚合物溶胀,同时增塑剂中的非极性部分把聚合物分子的极性屏蔽起来,并增大了大分子之间的距离,从而削弱了高聚物间的范德华力,使大分子链易移动,从而降低了淀粉的熔融温度,得到热塑性淀粉^[1]。从图 1 曲线可知,随着增塑剂甘油含量的增加,扭矩峰值和平衡扭矩数值均呈现递减趋势,这说明随着甘油含量增加,塑化效果增强,热塑性乙酰化淀粉的粘度降低。

2.2 力学性能

图 2 为 TPAS 的力学性能随甘油含量的变化。从图中曲线可以看出,随甘油含量增加,TPAS 的断裂强度降低,断裂延伸率升高,其中甘油含量为 40 份时,断裂强度最高,但发生脆断;含量为 70 份时,断裂延伸率达到 200%,但基本上没有什么强度。由此可见,增塑剂含量增加,虽然塑化效果加强,但会降低材料的强度。在本实验中,甘油含量为 50 份的 TPAS 力学性能较好。

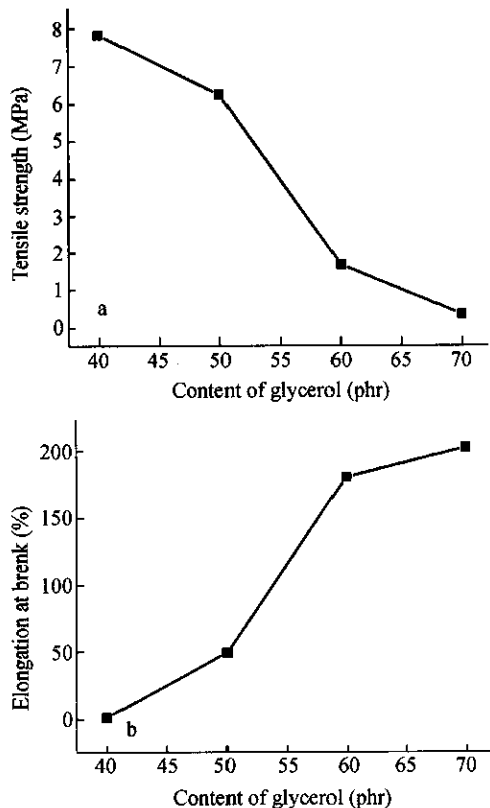


Fig. 2 Variation of mechanical properties of TPAS with different glycerol contents

a) Tensile strength; b) Elongation at break

2.3 动态机械性能

为了表征材料的粘弹特性,研究乙酰化淀粉和甘油的相容性,获得关于材料结构与分子运动的更多信息,我们对材料进行了动力学热分析.

图3为TPAS(100/50)动态温度(-120℃~150℃)扫描曲线.由图中可以看到,该材料损耗因子tanδ曲线有2个明显的转变峰β1(峰值约-40℃)和β2(峰值约56℃).根据Forssell^[8]对天然淀粉DMTA曲线的解释,其中低温β1转变峰对应的是富甘油相的玻璃化转变(Standing在文章中报道,纯甘油的玻璃化转变温度为-78℃^[9]),β2对应的为富乙酰化淀粉相的玻璃化转变,表明乙酰化淀粉和甘油为部分互溶,甘油的加入使乙酰化淀粉的玻璃化转变温度降低.储能模量(E′)曲线在温度高于125℃以后,有小幅升高,由于本试验只扫描到150℃,以后的变化没有观察到.笔者认为,此处储能模量(E′)和损耗模量(E″)同时出现小幅上升,这可能与高温条件下甘油和水分的丢失有关.

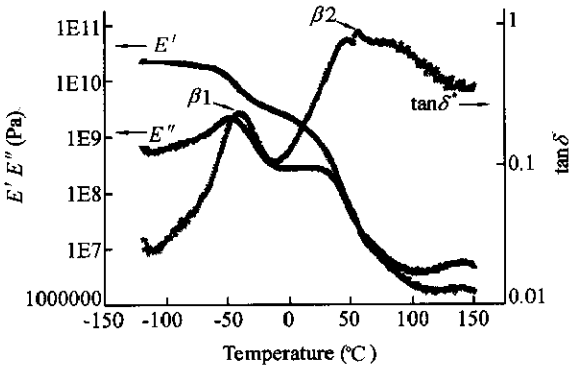


Fig.3 DMTA temperature ramp sweep curves for TPAS (100/50)

2.4 流变性能

流变学是研究物质流动和变形的一门科学,几乎所有的高聚物都是利用粘流态下的流动行为进行加工成型的,因此为了正确有效的进行加工成型,掌握高聚物的粘流温度和粘性流动规律是很重要的.

图4为TPAS的150℃应变扫描曲线.由图4可知,TPAS的粘度(Eta*)和损耗模量(G'')随着甘油含量的增加而降低,这是因为甘油小分子的加入使淀粉分子链柔顺性增加,更容易移动.随着应变的增加,每个样品都先有一个粘度和模量基本保持不变的线性区,当应变增加到一定值时,粘度和模量迅速下降,出现非线性区,表明此时淀粉

分子的结构被剪切力破坏.对比曲线可知,甘油含量对热塑性乙酰化淀粉的线性区大小没有明显影响.

在线性粘弹区,对材料作频率扫描,图5是对不同甘油含量的TPAS的频率扫描结果.同样的,TPAS的储能模量(G′)和粘度(Eta*)都随着甘油含量的增加而降低.同时,随着频率的降低,TPAS的模量降低,粘度升高.对于传统粘弹性行为,在低频末端有 $G' \propto \omega^2$ 、 $G'' \propto \omega^{[10]}$,而在图5对数坐标中,可以看到G′曲线的斜率明显小于2,更是出现了平台区,材料表现为类固态行为($G' \propto \omega^0$ 、 $G'' \propto \omega^0$),说明热塑性乙酰化淀粉分子相互之间的作用力非常强,仍然含有大量氢键作用.对于低频模量出现小幅上翘的现象,在许多复合材料的流变实验中都有报道,原因还不清楚.由于频率扫描实验时间比较长,且温度保持150℃,水分和甘油小分子会挥发,对低频区TPAS模量的升高有一定的影响.

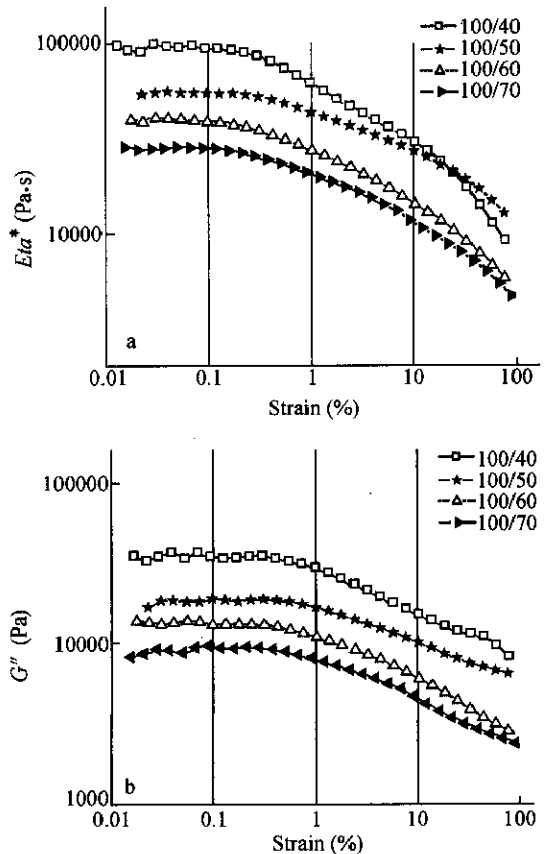


Fig.4 Dynamic strain sweep curves of TPAS with different glycerol contents at 150℃

a) Eta* versus strain; b) G'' versus strain

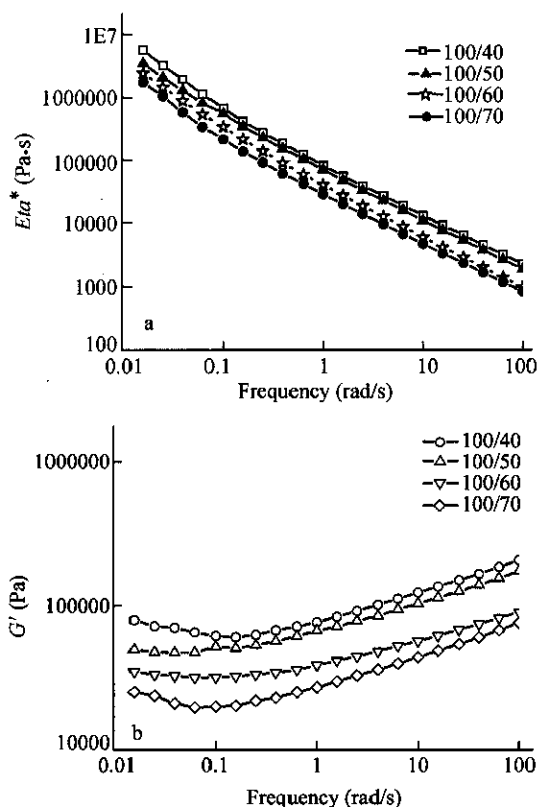


Fig. 5 Dynamic frequency sweep curves of TPAS with different glycerol contents

a) E' versus frequency; b) G'' versus frequency

2.5 热重分析

图 6 为纯乙酰化淀粉和 TPAS(100/50)的热重曲线. 纯乙酰化淀粉的热分解首先是水分的丢失, 120℃左右达到平衡, 重量减少了 14% 左右, 即纯乙酰化淀粉的含水量; 在 280℃附近, 乙酰化淀粉开始热分解, 重量迅速减少. 同样, 热塑性乙酰化淀粉的热分解首先是水分的丢失和甘油的挥发, 然后是乙酰化淀粉的分解, 从图 6(a)可知, 加入甘油后, 在低于 190℃范围内, TPAS 的重量损失比纯淀粉少, 另外, 纯乙酰化淀粉在第一步和第二步之间有一个平台, 质量保持稳定, 而 TPAS 由于甘油的挥发, 使得重量持续下降. 从图 6(b)可以看出 TPAS 的失重峰较纯乙酰化淀粉宽, 但是最大失重温度相差不大. 因此在制备热塑性淀粉时, 要注意适当的加工温度和时间, 一方面防止小分子增塑剂大量流失, 另一方面要避免淀粉分子发生降解.

由于实验中乙酰化淀粉塑化的温度为 150℃, 且 TPAS 中含有增塑剂小分子, 其在 150℃条件下的重量变化规律, 对材料的加工过程及性能有重要的影响. 图 7 是乙酰化淀粉/甘油配比为

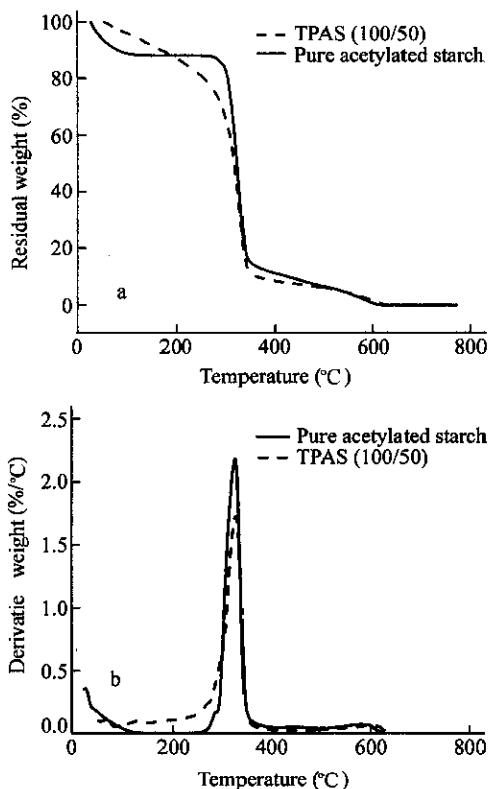


Fig. 6 Thermogravimetric curves of pure acetylated starch and TPAS (100/50)

a) Weight versus temperature; b) Derivative weight versus temperature

100/50 的 TPAS 150℃等温热重曲线. 纯乙酰化淀粉中水分含量约为 14%, 可估算 100/50TPAS 中平衡水分的含量约为

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 100 \times 14\% / 150 = 9.33\%$$

从图 7 看到, 前 10 min, TPAS 重量降低较快, 减少了约 9%, 这主要是 TPAS 中的平衡水分在高温下的丢失. 随着 150℃保温时间的增加, 重量损失趋缓, 对应的为甘油小分子的挥发,

本试验到 90 min 时甘油约减少了 6%, 这也对应了动态频率扫描的低频段, 模量的上升与小分子的丢失有一定的关系. 由于本试验乙酰化淀粉的密炼时间为 10 min, 此过程中甘油的损失还是较少的, 丢失的平衡水分在随后保存的过程中又因吸水而达到平衡.

综上所述, 乙酰化淀粉作为基体加入甘油作为增塑剂制备热塑性淀粉, 随着甘油含量的增加, TPAS 断裂强度降低, 断裂延伸率递增, 其中 100/50 的 TPAS 综合力学性能较好. 在热塑性乙酰化淀粉中, 乙酰化淀粉和甘油部分互溶, 包含富甘油相和富淀粉相, 甘油的加入使乙酰化淀粉的 T_g 降低. 流变学分析表明 150℃条件下, 材料表现为

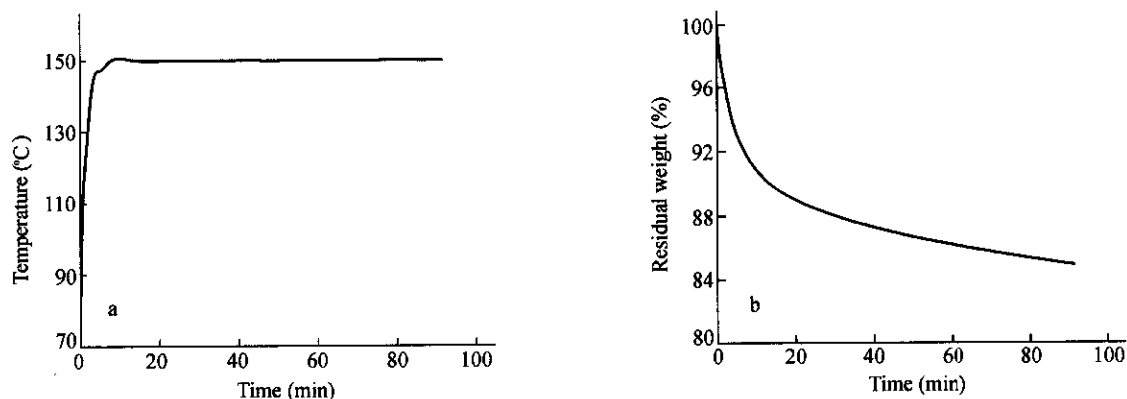


Fig. 7 Isothermal thermogravimetric curves of TPAS (100/50) at 150°C

a) Temperature versus time; b) Residual weight versus time

类固态行为,分子间的作用力仍然非常强.热塑性 剂的挥发,其最大失重温度在 330°C 附近.
乙酰化淀粉热分解首先表现为水分和小分子增塑

REFERENCES

- 1 Wang Peizhang(王佩璋), Wang Lan(王澜), Li Tianhua(李田华). China Plastics(中国塑料), 2002, 4(16): 39 ~ 43
- 2 Ma Xiaofei(马晓飞), Yu Jiugao(于九皋). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2004, (2): 240 ~ 245
- 3 Liu Mingzhu(柳明珠), Liu Zaiman(刘再满), Ding Shenglong(丁生龙). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2004, 21(3): 235 ~ 238
- 4 Yu Jiugao(于九皋), Zheng Huawu(郑华武), Zhang Jie(张捷). Journal of Tianjin University(天津大学学报), 1999, 32(2): 141 ~ 144
- 5 Li Xinfa(李新法), Chen Jinzhou(陈金周), Niu Mingjun(牛明军). China Plastics Industry(塑料工业), 2003, 31(11): 15 ~ 17
- 6 Sagar D A, Merrill W E. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58: 1647 ~ 1656
- 7 Fringant C, Rinaudo M, Foray M F, Bardet M. Carbohydrate Polymers, 1998, 35: 97 ~ 106
- 8 Forssell P M, Mikkila J M, Moates G K, Parker R. Carbohydrate Polymers, 1997, 34: 275 ~ 282
- 9 Standing M, Westling A R, Gatenholm P. Carbohydrate Polymers, 2001, 45: 209 ~ 217
- 10 Kraft M, Meissner J, Kaschta J. Macromolecules, 1999, 32: 751 ~ 757

PREPARATION AND PROPERTIES OF THERMOPLASTIC ACETYLATED STARCH

JIANG Wenbo, QIAO Xiuying, TANG Zhongzhu, SUN Kang

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract Thermoplastic acetylated starch (TPAS) was prepared with acetylated starch as matrix and glycerol as plasticizer by Haake Rheomix. Experimental results showed that the weight ratio of glycerol/acetylated starch should exceed 30/100 for obtaining TPAS, and the brittleness of TPAS decreased with increasing glycerol content. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) indicated that acetylated starch and glycerol were partially miscible with separated acetylated-starch-rich phase and glycerol-rich phase. The rheological properties of TPAS exhibited solid-like behavior, indicating the strong interaction among the acetylated starch molecules. In addition, the thermal stability of TPAS was also investigated in this paper.

Key words Acetylated starch, Glycerol, Thermoplastic starch