

高速搅拌对淀粉/聚乙烯醇共混物溶液成膜性能的影响*

曾祥成 刘白玲** 李坤福

(四川联合大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 淀粉与聚乙烯醇(PVA)溶液在高速搅拌下共混,可大大改善淀粉/PVA共混薄膜的力学性能、透明性与耐水性,对其生物降解性有明显的影响.淀粉/PVA共混体系在高速搅拌前后的光谱分析、显微观察、分子量及流变性能的测定表明,这些变化起因于高速搅拌增加了淀粉中直链淀粉的含量,同时提高了淀粉与PVA共混溶液的稳定性,改善了淀粉/PVA共混物薄膜的使用性能.

关键词 淀粉,聚乙烯醇,高速搅拌,共混

聚乙烯醇(PVA)可被土壤中的细菌分解,其结构又与淀粉有一定的相似性,两者共混是制备兼具良好使用性能与可生物降解的材料的有效途径之一.高速搅拌是实现淀粉与PVA溶液共混的良好方法,可明显提高淀粉/PVA共混薄膜的力学性能、透明性、耐水性及生物降解性^[1,2].共混薄膜性能的改善来源于高速搅拌对淀粉及PVA分子链结构的改变,从而引起成膜前共混溶液性能的改变.本实验探讨了高速搅拌对淀粉糊化液、PVA溶液及淀粉/PVA共混溶液性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

PVA(聚合度1700,醇解度99%)由四川维尼纶厂生产,将PVA在90℃水中溶解,配制成4%的水溶液;玉米淀粉(市售),在80℃下糊化35min.

1.2 共混物的高速搅拌

采用多用高速组织捣碎机(功率300W;定额连续转速20000转/min).

1.3 测试与表征

1.3.1 PVA粘均分子量的测定 采用乌式粘度计于 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定流出时间,用下式计算分子量:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

其中 $K = 6.62 \times 10^{-2}$; $\alpha = 0.64^{[3]}$.

1.3.2 紫外分光光度分析 采用 Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计,测定与碘发生

* 1997-12-14 收稿, 1998-03-28 修稿;国家自然科学基金项目“水溶性高分子材料的可生物降解研究”(基金号 29574172);国家自然科学基金重点项目“高分子材料反应性加工及体系流变学研究”(基金号 59333080);

** 通讯联系人

显色反应后的淀粉糊化液的吸光度。

1.3.3 淀粉/PVA 共混溶液粘度的表征 用涂料 4[#] 杯测定共混溶液的流出时间。

1.3.4 层化曲线的测定 PVA 溶液与淀粉糊化液混合均匀, 倒入试管中静置, 混合溶液将出现明显分层现象, 测定试管中上层清液的高度随放置时间变化的趋势^[4]。

1.3.5 流变性能测试 采用 NXE-1 型锥板粘度计测定不同剪切速率下液体的表观粘度。

2 结果与讨论

2.1 高速搅拌的力化学作用

高速搅拌可明显改善淀粉/PVA 共混物薄膜的物理机械性能与生物降解性能。首先探讨了高速搅拌对 PVA、淀粉及共混体系的作用。

2.1.1 高速搅拌对 PVA 的力降解 高速搅拌是剪切力对聚合物的作用, 力作用的结果可表现为力降解、力结构化、力合成及力化学流动等^[5]。对纯 PVA 而言, 首先是力的降解作用。图 1 是在力的不同作用时间下 PVA 粘均分子量的变化曲线。

如图 1 所示, 高速搅拌对 PVA 的力降解行为符合常规的力降解规律, 即力作用初期, PVA 分子量下降较快, 然后下降缓慢, 最后趋于—极限分子量。在室温下以 20000 rpm 的速度搅拌 10min, PVA(1799) 的极限粘均分子量为 4.49×10^4 。

2.1.2 高速搅拌对淀粉的力降解 将淀粉溶于 0.5mol/L 的 NaOH 中, 溶液特性粘数的变化可以表征淀粉分子量的变化。图 2 是不同时间高速搅拌后, 淀粉溶液的特性粘数曲线。可见 80℃ 糊化后的淀粉悬浮液在高速搅拌作用下, 分子量几乎线性下降。与 PVA 相比, 淀粉更易于被力作用所降解。

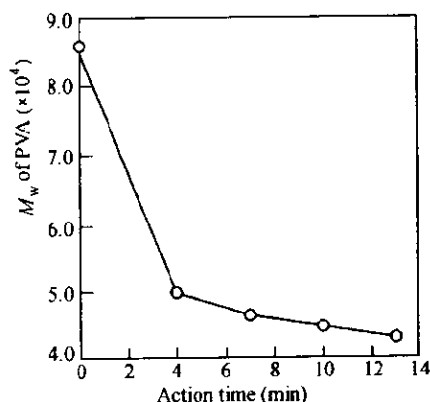


Fig. 1 Effect of high speed stirring on the molecular weight of PVA

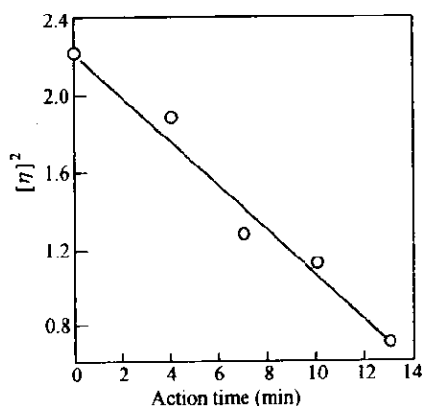


Fig. 2 Effect of high speed stirring on the intrinsic viscosity of starch

2.1.3 高速搅拌对淀粉链结构的作用 淀粉对碘有吸附作用, 淀粉分子可以形成螺旋状结构, 每 6 个葡萄糖残基形成一个螺圈, 其中恰好能够容纳一个碘分子。淀粉分子链的长短不同, 吸附碘分子的数量不同, 产生的颜色不同, 在扫描光谱中最大吸收峰位置会随之

改变. 因而碘比色法可以反映直链淀粉分子链的不同分布. 此外, 支链淀粉分子中, 多糖链较短, 吸附碘呈现红紫色; 而直链淀粉遇碘呈蓝色. 因而, 碘比色法也可用于区别直链淀粉和支链淀粉^[6].

实验对比了未经高速搅拌、搅拌 7min、搅拌 13min 后淀粉溶液的扫描光谱曲线. 如图 3 所示, 随着力作用时间的增加, 吸收强度增加, 而最大吸收位置不变. 显然, 这不是因为淀粉分子量分布改变造成的, 而是直链淀粉含量增加所引起的. 可以认为, 高速搅拌主要截断支链淀粉, 增加了直链淀粉含量. 这也正是淀粉在 80℃ 糊化以后力降解作用才比较明显的原因. 因为此时淀粉颗粒崩解, 结晶被破坏, 而淀粉微晶束的骨架正是支链淀粉.

2.2 高速搅拌对共混体系的作用

2.2.1 共混溶液稳定性的变化

PVA 溶液与淀粉糊化液混合均匀, 倒入试管中静置, 混合溶液将出现明显的分层现象. 但高速搅拌后的混合溶液分层缓慢, 甚至长期放置而不分层. 实验测定了试管中体系分层高度随放置时间的变化.

图 4 是高速搅拌前(图中—○—)与高速搅拌后(图中—△—)混合溶液的层化曲线. 如图所示, 高速搅拌后淀粉/PVA 共混体系的稳定性明显高于未经高速搅拌的混合体系.

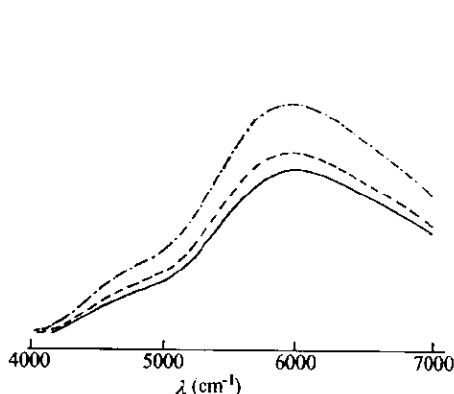


Fig. 3 UV-Vis spectra of starch- I_2 after high speed stirring

— Control; - - - High speed stirring for 7 min;
- · - High speed stirring for 13 min

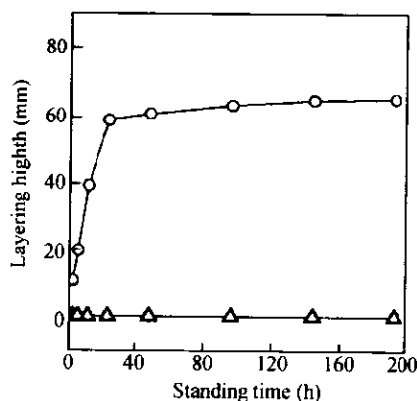


Fig. 4 Comparison of the stability of starch/PVA blend system before and after high speed stirring

—○— PVA/starch solutions mixing without high speed stirring;
—△— PVA/starch solutions mixing with high speed stirring

PVA 溶液与淀粉糊化液分别经高速搅拌降解后, 体系的稳定性大大高于未经高速搅拌的普通共混体系, 先混合后再高速搅拌的共混溶液稳定性最好.

图 5 是搅拌 7min 再共混的溶液的层化曲线(图中—○—)与混合在一起再高速搅拌 7min 的溶液的层化曲线(图中—△—). 可见, 高速搅拌的力化学作用增加了淀粉与 PVA 两相的相容性, 使体系的稳定性增强.

实验还发现, 淀粉降解与 PVA 降解对共混体系稳定性的贡献不同. 图 6 是搅拌 10min 的 PVA 溶液与未搅拌淀粉糊化液混合后的层化曲线(图中—○—)同搅拌 10min 的淀粉糊化液与未搅拌 PVA 溶液混合后的层化曲线(图中—△—)的比较. 如图 6 所示,

PVA 的降解对于体系的稳定作用大于淀粉降解的作用. 可以推测, 降低 PVA 的分子量将有利于提高其与淀粉的相容性.

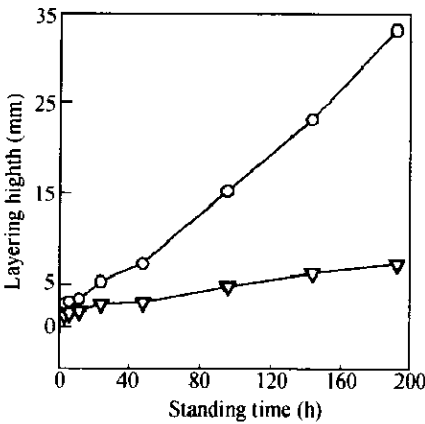


Fig. 5 Effect of highh speed stirring on the stability of starch/PVA blend system

—○— Mixing after high speed stirring;
—△— High speed stirring after mixing

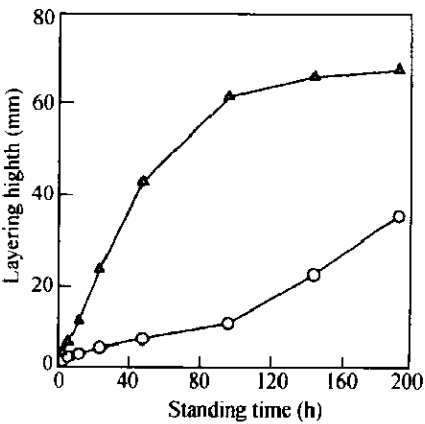


Fig. 6 Respective effects of degradation of starch and PVA on the stability of starch/PVA blend system

—○— Mixture of starch with high speed stirred PVA solution; —△— Mixture of PVA with high speed stirred starch solution

2.2.2 其混体系的粘度变化 高速搅拌是一种力化学反应, 同样包含力合成与力降解过程. 将重量比相同的淀粉/PVA 混合液经高速搅拌后, 用涂料 4# 杯测定不同搅拌时间下共混溶液的流出时间, 结果如图 7 所示.

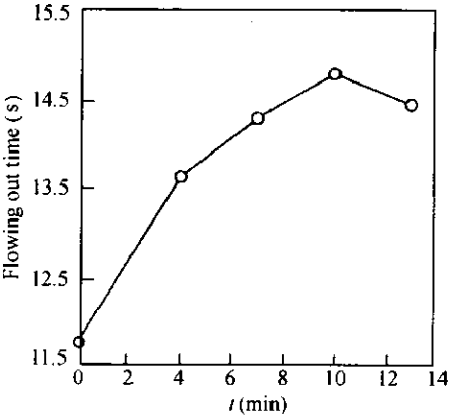


Fig. 7 Effect of high speed stirring on the viscosity of starch/PVA blend system

可见, 搅拌时间低于 10min 时, 体系粘度随力作用时间增加而增加. 这一方面是支链淀粉被打断, 所产生的淀粉链段溶于水而使粘度增加. 另一方面是高速搅拌大大改善了淀粉在 PVA 中的分散状态, 增加了两相的相互作用, 从而增加了共混体系的粘度. 其后若

继续延长力作用时间,则因淀粉与 PVA 降解剧烈而使体系粘度下降。

2.2.3 共混溶液流变性能的变化 淀粉/PVA 共混溶液流变性能的变化反映了 PVA 与淀粉分子结构及淀粉溶解性的变化. 图 8 是高速搅拌前后共混溶液(图中—△—与—○—)及各自高速搅拌后再混合在一起的共混溶液(图中—×—)的流变曲线. 如图所示,未经高速搅拌的共混体系具有明显的牛顿流体特征,且粘度较低;共混体系经高速搅拌后,体系粘度大大增加,且成为假塑性流体. 这是因为高速搅拌虽然使体系中淀粉和 PVA 的分子量降低而可能导致粘度降低,但高速搅拌也使淀粉直链分子增加,直链淀粉溶于水则大大增加了体系粘度;同时,溶液中淀粉与 PVA 浓度的增加,大分子相互缠结,足以在溶液流动时取向,从而使体系成为假塑性流体. 先各自搅拌再混合在一起的共混溶液的粘度低于共混后再高速搅拌的混合体系,其原因是后者淀粉在 PVA 中的分散状态得到大大改善,使淀粉与 PVA 相互作用增强,体系流动体积增大所致。

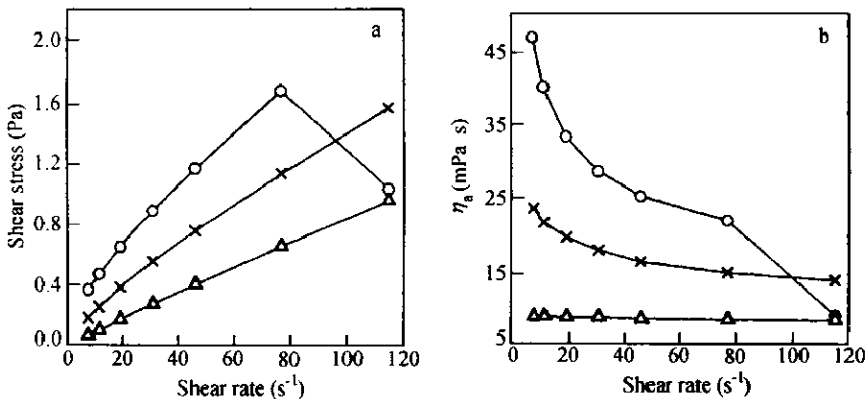


Fig. 8 Effect of high speed stirring on the rheologic property of starch/PVA blend system

- PVA/starch solutions mixing with high speed stirring;
- △— PVA/starch solutions mixing without high speed stirring;
- ×— Mixture of high speed stirred PVA and high speed stirred starch

可见,高速搅拌的力作用使 PVA 与淀粉都发生的明显的力降解.对淀粉而言,主要是打断了支链淀粉,增加了直链淀粉的含量;对共混体系而言,淀粉在 PVA 中的分散状态得到大大改善,使淀粉与 PVA 相互作用增强,这都有利于淀粉/PVA 共混薄膜的力学性能、透明度与耐水性的提高。

REFERENCES

- 1 Loomis G L, Kopkins A R, Gergre E R. Starch-Based Materials. In: Ching C. Kaplan D, Thomas E eds. Biodegradable Polymers and Packaging. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1993. 43~51
- 2 Zeng Xiangcheng(曾祥成), Liu bailing(刘白玲). Polymer Materials Science and Technology, 1998, in press
- 3 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook(3th ed) VI/12. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- 4 Research Institute of Beijing Organic Chemical Factory(北京有机化工厂研究所). Property and Application of Polyvinyl Alcohol. Beijing: Textile Industry Press, 1979. 36
- 5 БарамбоиHK, Translated by Jiang Wanlan(江婉兰). Mechno-Chemistry of Polymer. Beijing: Chemical Industry Press,

1982. 7~10

6 She Gangzhe(余纲哲). Biochemistry of Grain. Beijing: Chinese Business Press, 1987. 100~101

EFFECT OF HIGH SPEED STIRRING ON THE PROPERTIES OF STARCH/PVA BLEND SOLUTION

ZENG Xiangcheng, LIU Bailing, LI Kunfu

(State Key Laboratory of Polymer Material Engineering,

Polymer Research Institute of Sichuan Union University, Chengdu 610065)

Abstract Polyvinyl alcohol (PVA) can be degraded by bacteria from various soil sources and its structure is somewhat similar to that of starch. It is an available way of blending polyvinyl alcohol (PVA) with starch to develop biodegradable materials. The high speed stirring is a suitable method while blending of PVA and starch to prepare the biodegradable materials with better properties required. The effect of high speed stirring on the properties of starch/PVA blend solution was studied by means of spectrophotometry, microscopy, molecule weight analysis and rheometry etc. The experimental results indicate that changes are found on the chains of PVA and starch after conducting high speed stirring, which causes a modification in the properties of starch/PVA blend solution. The degrading effect of high speed stirring on starch and PVA agrees to the common mechano-chemical degrading feature. The high speed stirring breaks the side chain of starch and eventually increases the amylose content in starch solution. The high speed stirring also lowers the M_w and widens the M_w distribution of PVA. The dispersion of starch in PVA is improved by high speed stirring and the interaction between starch and PVA is strengthened, resulting in an improvement of the mechanical properties, transparency and water-repellence of starch/PVA blend film.

Key words Polyvinyl alcohol, Starch blend solution, High speed stirring