

塑化淀粉分子结构变化对生物质复合材料力学性能的影响

张传伟 李方义* 李剑峰 谢麒 徐婕 陈帅
(山东大学机械工程学院 高效洁净机械制造教育部重点实验室, 济南 250061)

摘要: 植物纤维与淀粉结合制得用于包装领域的新型植物纤维淀粉基生物质复合材料, 淀粉塑化改善了植物纤维淀粉基生物质复合材料制品性能。为揭示塑化过程促使淀粉理化性能发生变化的深层机制, 对塑化后淀粉的分子结构变化展开研究。利用红外光谱分析(FT-IR)和X射线衍射分析(XRD)对热塑性淀粉内部分子之间的氢键变化和结晶度进行分析表征, 以研究塑化过程中淀粉分子官能团以及结晶结构的变化。结果表明: 塑化过程中淀粉结晶结构发生变化, 结晶区A型结晶遭到破坏; 塑化剂与淀粉分子中的羟基之间形成了新的氢键, 淀粉分子羟基官能团被削弱。力学性能测试表明, 塑化使淀粉分子结构发生变化后, 由其制备的植物纤维淀粉基生物质复合材料的抗拉、抗压强度得到明显提升, 防水性得到改善。淀粉结晶区被打破, 无定形区增多, 淀粉更加紧密地附着在植物纤维表面, 因此复合材料的抗拉等力学性能得到了明显提升。防水性得到提高的原因在于塑化后淀粉链中亲水的羟基被削弱, 淀粉的红外光谱分析中塑化淀粉的羟基伸缩振动峰减弱验证了此结论。

关键词: 生物质复合材料; 塑化淀粉; 分子结构; 结晶结构; 力学性能

中图分类号: TB34; TB332 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.05.003

引言

在材料领域, 基于可持续发展和环境保护两方面的考虑, 利用可再生的天然高分子材料为原料制备新型全降解绿色材料面临着重要的发展机遇。植物纤维淀粉基生物质复合材料是以植物纤维、淀粉为主要原料, 加入少量添加剂, 经一次模压发泡工艺制备而成^[1-2], 因其原料可再生、制品可降解等优点, 成为国内外相关领域的研究热点^[3-4]。作为植物纤维淀粉基生物质复合材料的主要原料, 淀粉基质一直是学者们研究的重点。天然玉米淀粉中含有15%~45%的结晶结构, 在结晶结构中分子有序排列, 结构致密稳定, 难以与植物纤维等增强体形成有效的结合^[5]。要使淀粉能与植物纤维形成稳定的结构, 须对淀粉进行塑化改性处理。研究表明, 塑化后的热塑性淀粉与植物纤维能够紧密结合, 淀粉与植物纤维等增强体具有较好的相容性, 界面结合良好^[6-8]。不同的塑化手段和不同的塑化条件会对制

备的植物纤维淀粉基生物质复合材料的抗拉强度和断裂伸长率等力学性能产生影响^[9]。由于淀粉中存在大量的亲水羟基, 导致植物纤维淀粉基生物质复合材料的防水性能不佳^[10], 而淀粉塑化使得复合材料的防水性能得到提高^[11-12]。目前, 在淀粉基材料制备过程中, 就淀粉塑化的研究多集中在淀粉塑化过程对植物纤维淀粉基生物质复合材料的降解性、综合力学性能及防水性影响方面, 对淀粉塑化过程促使植物纤维淀粉基生物质复合材料的力学性能及结合面发生变化的深层机制研究较少。本文采用红外光谱分析(FT-IR)、X射线衍射分析(XRD)等实验方法对热塑性淀粉的分子结构及结晶体进行了系统性研究, 讨论了塑化前后淀粉内部颗粒的微观结构及结晶体变化, 分析了塑化剂与淀粉分子羟基之间的氢键结合以及淀粉分子结构变化对复合材料宏观力学性能的影响规律, 旨在为淀粉塑化改性制备性能优良的植物纤维淀粉基生物质复合材料提供一定的理论借鉴。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

玉米淀粉, 试剂级, 平均粒子直径70 nm, 河北淀粉糖有限公司; 剑麻纤维, 长度5~15 mm, 广西龙

收稿日期: 2016-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(51275278)

第一作者: 男, 1990年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: lifangyi@sdu.edu.cn

州强力麻业有限公司; NaOH 粉末, 硬脂酸, 发泡剂, 甘油, 乙二醇, 天津市富宇精细化工有限公司。

DIAMOND DSC 型差示扫描量热分析仪, 日本日立公司; D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, VERTEX-70 型红外光谱仪, 德国布鲁克公司; JJ-1 型精密电动搅拌机, 常州市博远实验分析仪器厂; H 型双立柱模压机, 实验室自制。

1.2 制备方法

1.2.1 热塑性淀粉

将 HHS-2 电子恒温水浴锅(上海康路仪器设备有限公司)的温度设定为 85 °C, 取玉米淀粉 100 g, 淀粉与蒸馏水按照质量比 1:2 混合, 放入恒温水浴

锅内; 然后将质量比为 2:1 的甘油、乙二醇混合制备的塑化剂 10 g 放入淀粉与水的混合物中, 用搅拌器搅拌 25 min, 得到热塑性淀粉。

1.2.2 热塑性植物纤维淀粉基生物质复合材料

将剑麻纤维放入质量分数 5% 的 NaOH 溶液中浸泡 4 h, 水洗 3~4 次, 放入烘干机在 85 °C 温度下烘干。将塑化淀粉 330 g 与碱化后的剑麻纤维 40 g 放入海氏 HM750 和面机(宁波宜德电器有限公司)并充分搅拌均匀, 得到复合浆料; 利用双立柱单工位机械热压成型机在高温高压下对复合浆料进行模压发泡成型, 制备剑麻纤维复合材料。工艺流程图如图 1 所示。

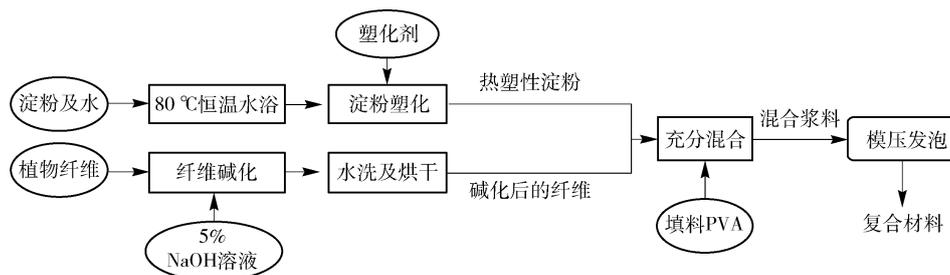


图 1 植物纤维淀粉基生物质复合材料制备流程图

Fig. 1 The preparation process of the starch-based composites

1.3 塑化淀粉的微观分子表征

1.3.1 X 射线衍射分析(XRD)

将 1.2.1 节制备的塑化淀粉放在 100 °C 恒温箱中干燥 24 h, 烘干并研磨成粉末, 选取天然玉米淀粉作为对比试样。将烘干研磨好的塑化淀粉(TPS)粉末及天然玉米淀粉用 200 μm 筛筛选做样。取 1 g 样品放入玻璃架的样品槽中, 将样品压平压实, 使样品的表面与玻璃架的表面在同一个平面上。

测试设置: Cu-K α 射线, Ni 滤波, 夹缝系统设置 DS/RS /SS 为 1°/0.16mm/1°; 管电压 35 kV, 管电流 25 mA, 扫描速度 5(°)/min。

1.3.2 红外光谱分析(FT-IR)

取烘干后无水塑化淀粉和天然玉米淀粉 1 g, 与 150 mg 左右的 KBr 粉末混合后充分研磨直至颗粒直径小于 2.5 μm, 研磨后的混合物移到压片模具中, 施加 12~14 MPa 左右的压力, 压成透明或半透明薄片。将薄片放入红外光谱仪支架上, 设置采样频率在 400~4000 cm⁻¹。

1.3.3 差示扫描量热分析(DSC)

将 1.2.1 节制备的热塑性淀粉及天然玉米淀粉放入烘干机烘干后, 用玛瑙研钵充分研磨成粉末状, 取 5~10 mg 作为样本; 将试样置于样品皿中, 使用

分析天平称量精确至 0.1 mg, 称取样品 5~10 mg, 将制备好的样品放入差示扫描量热分析仪中进行数据采集, 温升速率控制在 30 °C/min, 温度范围 0~400 °C。

1.4 植物纤维淀粉基生物质复合材料的性能表征

1.4.1 抗压、抗拉性能测试

根据 GB/T 8168—2008 制备压缩试验标准试样(100 mm × 100 mm × 5 mm)。采用标准中方法 A 规定, 使用 XYD-45K 抗压试验机(上海精宏实验设备有限公司)压板以 12 mm/min 的速度沿着厚度方向对试样逐渐增加载荷, 预加载荷设定为 5 N。根据 GB/T 9641—1988 制作标准试样, 在试样中标明标距, 采用 GX9002S 拉伸试验机(上海精宏实验设备有限公司)以 (5 ± 1) mm/min 的移动速度沿着试样长度方向对试样逐渐增加载荷。

1.4.2 防水性能表征

将试样置于鼓风干燥箱内干燥 4 h, 温度设置为 80 °C, 然后将试样冷却至 20 °C 立即称重(m_a)。将试样放在相对湿度为 100% 的环境中, 温度设置为 (20 ± 1) °C, 直到获得恒重, 再次称重(m_b)^[13]。100% 的相对湿度通过使用密闭容器得到, 试样吸水率 W 计算公式为

$$W = (m_b - m_a) / m_a \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析结果

材料分子内部羟基基团之间非常容易形成氢键,当化合物分子中的羟基基团形成分子内或分子间氢键时,羟基伸缩振动频率向低频移动。羟基基团之间形成的氢键作用越强,羟基伸缩振动向低频位移越多。塑化淀粉是淀粉分子与塑化剂分子之间有较强氢键连接的均相体,氢键结合情况可以通过红外光谱进行分析验证。根据谐波振荡模型,可以通过公式(1)、(2)计算出氢键力的变化量^[14]。

$$\Delta f = f_p - f_{np} = \frac{\mu(v_{np}^2 - v_p^2)}{4\pi^2} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2)$$

式中 Δf 为氢键力的变化量, m_1 与 m_2 为化学键连接的相邻原子的质量, M_1 与 M_2 为 m_1 、 m_2 对应的相对原子质量, ν 为分子振荡频率, ν_{np} 与 ν_p 分别为塑化后及塑化前淀粉的分子振荡频率。分子间的相互作用力与分子振动的频率有关, Δf 值越大,表明分子间结合力增强越多^[15]。

由图 2 得到天然玉米淀粉与塑化淀粉中 O—H 伸缩振动吸收峰峰值曲线。从图中曲线可知,淀粉塑化过程中,塑化剂将天然玉米淀粉中 O—H 吸收峰频率从 3457.54 cm^{-1} 降为 3444.52 cm^{-1} 。根据公式(1)、(2),可计算出天然玉米淀粉与塑化淀粉的 Δf 值如表 1。由计算结果可知,塑化改变了淀粉分子内羟基间分子力,塑化剂分子与淀粉分子间形成了新的氢键,同时改变了淀粉分子内部氢键之间的结合力,塑化剂分子与淀粉分子之间形成的氢键部分代替了原淀粉分子中相互的氢键连接。塑化淀粉

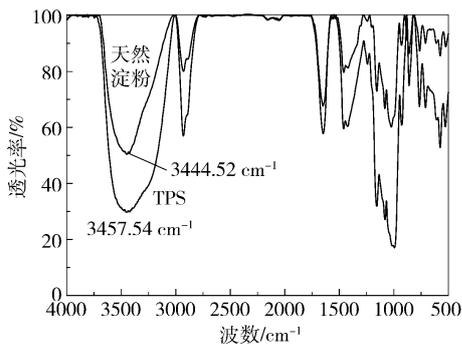


图 2 天然玉米淀粉及塑化淀粉的红外光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of native corn starch and TPS

分子联接模型见图 3。淀粉塑化改变了其内部的分子链结构,晶体结构遭到破坏,淀粉可塑性增强。

表 1 淀粉分子中羟基间氢键结合力变化值 (Δf)

Table 1 Wavenumbers of hydrogen bonds in the FT-IR spectrum and the change of force (Δf)

材料	羟基振动频率/ cm^{-1}	$\Delta f/10^{-21} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$
天然玉米淀粉	3457.54	-
塑化淀粉	3444.52	-3.6

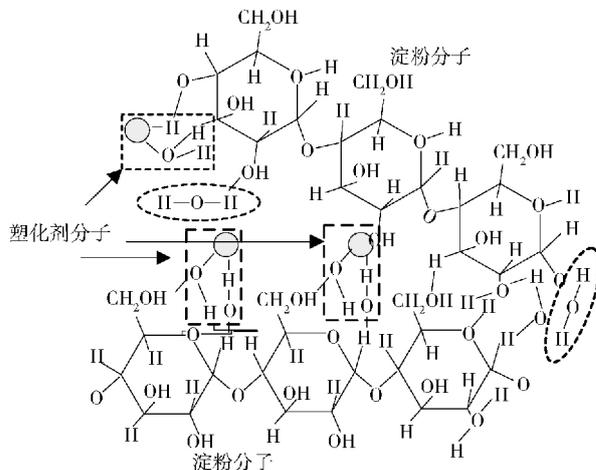


图 3 塑化淀粉分子联接模型

Fig. 3 Molecular linking model of TPS

2.2 X 射线衍射图谱分析结果

天然玉米淀粉及塑化淀粉的 X 射线衍射分析图谱如图 4 所示。从图谱中的数据得出,淀粉塑化前后淀粉的结晶结构发生了显著变化。天然玉米淀粉的图谱曲线显示在 $2\theta = 15^\circ, 18^\circ, 23^\circ$ 处有较强的衍射峰,此衍射峰为 A 型结晶结构表征。塑化淀粉的图谱曲线显示,塑化剂对天然玉米淀粉的衍射峰有较明显的削弱作用,塑化过程改变了淀粉

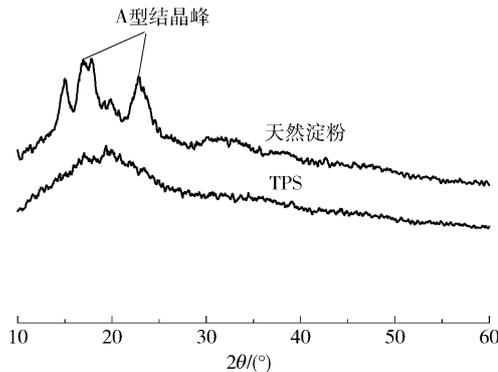


图 4 天然玉米淀粉及塑化淀粉 X 射线衍射图谱
Fig. 4 Diffraction patterns of native corn starch and TPS

的结晶结构。甘油-乙二醇塑化剂分子结构在 80 °C 下改变了淀粉分子间的氢键结合,塑化剂分子与淀粉分子之间形成了新的稳定的氢键结构,重塑了淀粉的结晶结构。此结论与红外光谱分析结果相互印证。

2.3 差示扫描量热分析结果

图 5 所示为天然玉米淀粉及热塑性淀粉的 DSC 图谱。由图可知,在 20 °C ~ 139 °C 温度区间内,DSC 曲线表现为向下倾斜的趋势,这是由于淀粉中的少部分葡萄糖基在此温升过程中开始脱水并发生了解聚反应吸热导致的。139 °C ~ 187 °C 温度区间是淀粉热裂解的主要阶段,天然玉米淀粉的链水熔融温度位于此吸收峰的顶部(145.2 °C)。相比于天然玉米淀粉,热塑性淀粉热裂解的主要阶段明显向右偏移,链水熔融温度变为 199.8 °C。天然玉米淀粉颗粒具有半晶结构,结晶度为 20% ~ 45%,淀粉的塑化反应使结晶结构遭到了破坏,链段结晶结构的破坏改变了淀粉的熔融温度。此结论与 2.2 节中 XRD 分析结论相互印证。

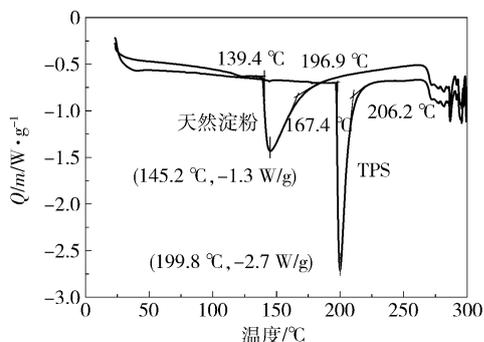


图 5 天然淀粉及塑化淀粉的 DSC 图谱

Fig. 5 DSC traces of the native corn starch and TPS

2.4 植物纤维淀粉基生物质复合材料的力学性能及防水性能

3 种淀粉类型的复合材料的抗拉强度和抗压强度的测试结果如图 6 所示,TPS1 和 TPS2 类型的复合材料分别是淀粉与塑化剂的质量比为 10:1,10:1.5 时制备的复合材料。测试结果表明,无论塑化与否,复合材料的抗压强度大于抗拉强度;同时,基于塑化淀粉的复合材料的抗拉、抗压力学性能均优于天然玉米淀粉制备的复合材料。相较于天然淀粉复合材料,TPS2 复合材料的拉伸强度从 2.52 MPa 增大到 4.27 MPa,抗压强度从 4.89 MPa 增大至 6.48 MPa。造成这种现象的分子层面的深层原因是塑化剂分子与淀粉分子之间形成了新的氢键结构,塑化

剂分子与淀粉分子之间的相互作用改变了淀粉内部的晶体结构,淀粉结晶区被打破,无定形区增多,淀粉更加均匀、紧密地附着在植物纤维表面,使其结合力得到了提高。

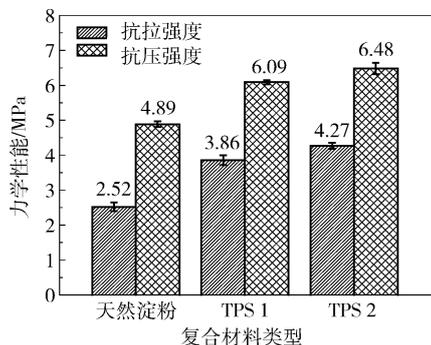


图 6 植物纤维淀粉基生物质复合材料力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of the biomass composites

淀粉分子中分布着大量的亲水羟基,因此极易吸水,从而导致淀粉基生物质复合材料的力学性能急剧下降。本节讨论了基于天然玉米淀粉及塑化淀粉制备的复合材料水分含量对抗拉强度的影响,结果如图 7 所示。可以看出,随着水分含量的增加,拉伸强度呈下降趋势,水分的质量分数低于 8% 时,天然玉米植物纤维淀粉基生物质复合材料抗拉强度的下降趋势更加明显,由 2.55 MPa 下降至 1.48 MPa;而塑化植物纤维淀粉基生物质复合材料的抗拉强度稳步下降,水分的质量分数增至 8% 时,抗拉强度由 3.76 MPa 降至 3.41 MPa,下降程度明显低于天然玉米植物纤维淀粉基生物质复合材料。究其原因,是因为塑化使得淀粉分子中羟基之间形成新的氢键,淀粉链中亲水的羟基被削弱,图 2 天然淀粉与塑化淀粉的红外光谱中羟基伸缩振动峰的对比可验证此结论。

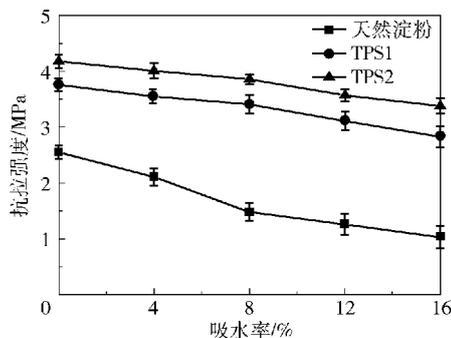


图 7 含水量对植物纤维淀粉基生物质复合材料抗拉强度的影响

Fig. 7 Effect of water content on tensile strength

3 结 论

(1) 通过植物纤维与淀粉结合制得用于包装领域的新型植物纤维淀粉基生物质复合材料。塑化过程使得淀粉结晶结构发生变化, 结晶区 A 型结晶遭到破坏。塑化改变了淀粉分子内羟基间氢键结构, 塑化剂分子与淀粉分子之间形成了新的氢键。

(2) 塑化使淀粉的分子结构发生变化后, 由其制备的植物纤维淀粉基生物质复合材料的抗拉、抗压强度得到明显提升, 防水性得到改善。力学性能得到提高的原因在于淀粉结晶区被打破, 无定形区增多, 淀粉更加紧密地附着在植物纤维表面, 结合力增加, 材料的抗拉等力学性能得到明显提升。防水性得到提高的原因在于塑化后淀粉链中亲水的羟基被削弱, 淀粉的红外光谱分析中塑化淀粉的羟基伸缩振动峰减弱验证了此结论。

参考文献:

- [1] Carlotta D. A literature review of poly (lactic acid) [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9(2): 63–84.
- [2] Plackett D, Andersen T L, Pedersen W B, et al. Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibers [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 63(9): 1287–1296.
- [3] 王玉忠, 汪秀丽, 宋飞. 淀粉基新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 8–19.
Wang Y Z, Wang X L, Song F. *Starch based materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 8–19. (in Chinese)
- [4] Thunwall M, Boldizar A, Rigdahl M. Compression molding and tensile properties of thermoplastic potato starch materials [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(3): 981–986.
- [5] Kunanopparat T, Menut P, Morel M H, et al. Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: from mechanical improvement to deplasticizing effect [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2008, 39(5): 777–785.
- [6] Rosa M F, Chiou B S, Medeiros E S, et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5196–5202.
- [7] Rutiaga M O, Galan L J, Morales L H, et al. Mechanical property and biodegradability of cast films prepared from blends of oppositely charged biopolymers [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13(2): 185–191.
- [8] Shey J, Imam S H, Glenn G M, et al. Properties of baked starch foam with natural rubber latex [J]. *Industrial Crops and Products*, 2006, 24(1): 34–40.
- [9] Ludvik C N, Glenn G M, Klamczynski A P, et al. Cellulose fiber/bentonite clay/biodegradable thermoplastic composites [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, 15(15): 251–257.
- [10] Espigulé E, Puigvert X, Vilaseca F, et al. Thermoplastic starch-based composites reinforced with rape fibers: water uptake and thermomechanical properties [J]. *Bioresources*, 2013, 8(2): 2620–2630.
- [11] Zhang Y R, Zhang S D, Wang X L, et al. Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(1): 157–161.
- [12] 陈涛, 周鹏, 吴智华. 热塑性淀粉塑料吸水性研究 [J]. *塑料科技*, 2007, 35(2): 34–38.
Chen T, Zhou P, Wu Z H. Study on water absorption of thermoplastic starch plastics [J]. *Plastics Science & Technology*, 2007, 35(2): 34–38. (in Chinese)
- [13] 廖瑞金, 巩晶, 桑福敏, 等. 利用 TGA 及 DSC 研究变压器油浸绝缘纸的老化 [J]. *高电压技术*, 2010, 36(3): 572–577.
Liao R J, Gong J, Sang F M, et al. Experimental study on the aging of transformer oil-immersed paper using TGA and DSC [J]. *High Voltage Engineering*, 2010, 36(3): 572–577. (in Chinese)
- [14] Pawlak A, Mucha M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends [J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 396(1): 153–166.
- [15] Naka K, Yamashita R, Nakamura T, et al. Chitin-graft-poly(2-methyl-2-oxazoline) enhanced solubility and activity of catalase in organic solvent [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1998, 23(4): 259–262.

Influence of changes in the molecular structure of starch on the mechanical properties of biomass composites

ZHANG ChuanWei LI FangYi* LI JianFeng XIE Qi XU Jie CHEN Shuai

(Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Ministry of Education,
School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: New biomass composites that can be used in the field of packaging were prepared using starch and plant fiber. The plasticization of starch improved the mechanical properties of the starch-based biomass composites. In order to further reveal the mechanism underlying the effects, the changes in the molecular structure of starch before and after plasticization were investigated, with the aim of understanding their influence on the physicochemical properties. The changes in crystal structure were analyzed by X-ray diffraction. Changes in intermolecular hydroxyl group interactions were studied by infrared spectroscopy. It was found that the crystalline structure of starch was changed during the plasticizing process, and the type A crystalline region was destroyed. New hydrogen bonds between plasticizer and starch molecules were formed. It was shown by mechanical properties testing that the tensile strength, compressive strength and waterproofing properties of the TPS-based composites improved significantly. The starch crystallinity was reduced, the amorphous region of starch increased, it became more closely attached on the surface of the plant fiber, the adhesion strength increased, and the tensile mechanical properties improved significantly. Waterproof properties also improved due to the plasticization of starch chain as the hydrophilic hydroxyl groups become less available, and the decrease in the starch hydroxyl stretching vibration peak in the infrared spectrum of plasticized starch validates this conclusion.

Key words: biomass composites; plasticization of starch; molecular structure; crystal structure; mechanical properties

(责任编辑: 吴万玲)