

氧化淀粉基复合材料的制备及力学性能

陈 帅, 李方义, 李剑峰, 张传伟, 谢 麒, 徐 婕

(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 山东 济南 250061)

摘要: 为提高淀粉基复合材料的力学性能, 采用对原生淀粉进行氧化改性, 通过模压发泡工艺制备了氧化淀粉基复合材料(OS 复合材料)。力学测试结果表明, OS 复合材料在力学性能方面有很大程度的提升, 且最佳氧化比为 $m(\text{淀粉}) : m(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 : 1.5$ 。此时拉伸强度为 3.05 MPa, 压缩强度 6.724 MPa, 与原生淀粉基复合材料相比分别提高 21.03%、14.65%。缓冲性能最佳; 其压缩强度明显优于聚苯乙烯发泡塑料(EPS), 缓冲系数与 EPS 接近。为揭示性能变化的内在机理, 通过红外光谱分析发现, 氧化过程使得淀粉内部官能基团改变, 形成更强的氢键, 与剑麻纤维的结合更紧密; 通过 X 射线衍射分析得到, 淀粉氧化改性后, 结晶度降低, 内部形成更均匀的相, 裸露的支链增多, 其与剑麻纤维结合得更好。为探究复合材料的界面结合情况, 采用扫描电镜观察, 图像显示 OS 复合材料内部生成了较好的泡孔结构, 并且其淀粉基质均匀地附着在纤维的表面, 淀粉和纤维形成了很好的结合。

关键词: 氧化淀粉基复合材料; 氧化淀粉; 力学性能; 氢键; 结晶度; 泡孔结构

中图分类号: TQ327.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2017)09-0177-07

淀粉基复合材料是一类以植物纤维为骨架, 淀粉作为粘结剂的可生物降解的缓冲包装材料。由于纤维和淀粉具有原料可再生、来源范围广和可生物降解等特点, 其复合材料作为包装材料, 既能有效地缓解“白色污染”问题, 又能使得生物资源得到充分的利用, 所以淀粉基复合材料现如今已成为国内外研究的一大热点^[1-3]。

纤维和淀粉作为复合材料的主要成分, 国内外学者对其进行了大量的研究。Zhang^[4]等发现原生淀粉在天然状态下内部出现了大量羟基和部分结晶微观颗粒相连的情况, 淀粉的结晶度很高, 很难与其他聚合物形成有效的结合, 致使原生淀粉基复合材料的力学性能较差。李刚^[5-6]等研究了淀粉基复合材料各组成成分对产品力学性能的影响, 研究结果表明, 淀粉改性后, 复合材料的力学性能得到了提高。综上, 由于原生淀粉不相容的性质, 很大程度地影响了淀粉基复合材料的力学性能, 但可以通过对淀粉等进行改性的方法在一定程度上解决原生淀粉基复合材料力学性能较差的问题。

近年来, 许多学者对淀粉的改性进行了研究^[7-8]。Averous^[9-11]等人研究了淀粉塑化改性的作用机理, 发

现增塑剂通常是低相对分子质量物质, 它们能够更容易地纳入聚合物基质, 在淀粉中能够更容易地破坏分子间和分子内的氢键, 从而增加分子链和分子聚合物之间的自由体积, 因而塑化淀粉基复合材料的韧性和热加工性与原生淀粉基复合材料相比得到了显著提高, 并用热塑性糯米淀粉制备出纳米复合材料; Walter^[12, 13]等发现淀粉经过塑化改性后, 其流变性能大大提高; 刘鹏、张传伟^[14, 15]等提出用剑麻纤维来增强热塑性淀粉复合材料的方法, 发现与纸浆纤维、稻草纤维等相比, 经过剑麻纤维增强的热塑性淀粉复合材料有最好的拉伸、压缩强度; Zhang^[16, 17]等研究了高羧基含量氧化淀粉的制备以及氧化淀粉对热塑性淀粉性能的影响。综上所述, 目前国内外学者对纤维和淀粉的研究主要集中在淀粉的塑化改性、热塑性淀粉复合材料的制备与性能研究、淀粉的氧化改性等方面, 而对氧化淀粉基复合材料及性能研究还很少。

本文以氧化淀粉与剑麻纤维为主料, 在一定温度、压力环境下通过模压发泡制备氧化淀粉基复合材料。通过拉伸、压缩测试试验, 得到复合材料的拉伸、压缩强度和缓冲系数曲线, 探究了复合材料的力学性能变化规律。红外光谱分析得出了淀粉的氧化改性过程破

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.09.030

收稿日期: 2017-05-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51775318)

通讯联系人: 李方义, 主要从事生物质缓冲包装材料、产品全生命周期评价、再制造研究, E-mail: lifangyi@sdu.edu.cn

坏了内部的官能基团,形成更强的氢键,氧化淀粉与剑麻纤维结合得更紧密;X射线衍射分析揭示了淀粉结晶度的改变,进而证明红外光谱结论的正确性,探究了淀粉改性对复合材料力学性能的影响。扫描电镜观察,显示了氧化淀粉和剑麻纤维能够实现很好的结合,形成了一种比较好的泡孔结构。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

剑麻纤维:广西龙州强力麻业有限公司;玉米淀粉:平均粒子直径 70 nm,河北糖厂; H_2O_2 :分析级 99.5%,成都科龙化工试剂有限公司;滑石粉:天津市富宇精细化工有限公司;发泡剂:AC,济南新伟业有限公司;聚乙烯醇(PVA):济南裕兴化工有限公司;其它试剂:NaOH 颗粒;蒸馏水等。

HHS-2 型电子恒温水浴锅:深圳路康设备仪器有限公司;JJ-1 型精密增力搅拌器:常州市博远实验分析仪器场;FZ102 型微型植物粉碎机:黄骅市科仪实验仪器公司;恒温烘干箱:上海精宏实验设备有限公司;HM750 型和面机:长春海氏和面机有限公司;双立柱单工位机械热压成型机:自制;XYD-45K 型压缩试验机:济南市鑫光试验机制造有限公司;XLW(L)-PC 型智能电子拉力机:济南市兰光机电技术有限公司;BDX2000 型石墨弯晶单色器:北京青鸟天桥仪器设备有限责任公司;YS20B 型镍铜过滤辐射器:台州意顺阀门有限公司;FEG250 型扫描电镜:北京 FEI 公司。

1.2 氧化淀粉(OS)的制备

首先在 5 个 500 mL 的圆底烧杯中分别放入 50 g 的淀粉,加入 175 mL 的蒸馏水,搅拌均匀后,在电子恒温水浴锅 80 °C 的环境下,加入 10 g 发泡剂 AC,搅拌 10 min,得到糊化淀粉并分成 1~5 组,然后将电子恒温水浴锅中水的温度降至 20 °C 并保证其反应环境的 pH 值为 7,向 5 组烧杯中分别按照 $m(\text{淀粉}):m(H_2O_2)$ 为 10:0、10:0.5、10:1、10:1.5、10:2 的配比加入 H_2O_2 ,混合物反应 20 min,在氧化过程中,为了确保 H_2O_2 能够均匀地分散在糊化淀粉中,设定精密增力搅拌器转速为 80 r/min,对 5 组混合物快速搅拌,反应结束后,得到混合淀粉。将电子恒温水浴锅中的水温重新升至 80 °C,设定精密增力搅拌器转速为 60 r/min,进行搅拌,并在搅拌过程中向每组烧杯中加入 20 g 滑石粉和 5 g PVA,直至搅拌均匀,得到 1 组原生淀粉和 4 组氧化淀粉,并编号为 NS、OS1、OS2、OS3、OS4,如 Tab. 1 所示。

Tab. 1 Design of starch

Mass ratio	10: 0.0	10: 0.5	10: 1.0	10: 1.5	10: 2.0
Category of starch	NS	OS1	OS2	OS3	OS4

1.3 纤维预处理

在微型植物粉碎机中对剑麻纤维进行剪切处理,得到 5~10 mm 的剑麻纤维,将所得纤维浸泡在 5% 的 NaOH 水溶液中 5 h,然后用蒸馏水对纤维进行清洗,直至纤维 pH 值为 7。最后,将剑麻纤维置于 80 °C 的恒温烘干箱中烘干 1 h。

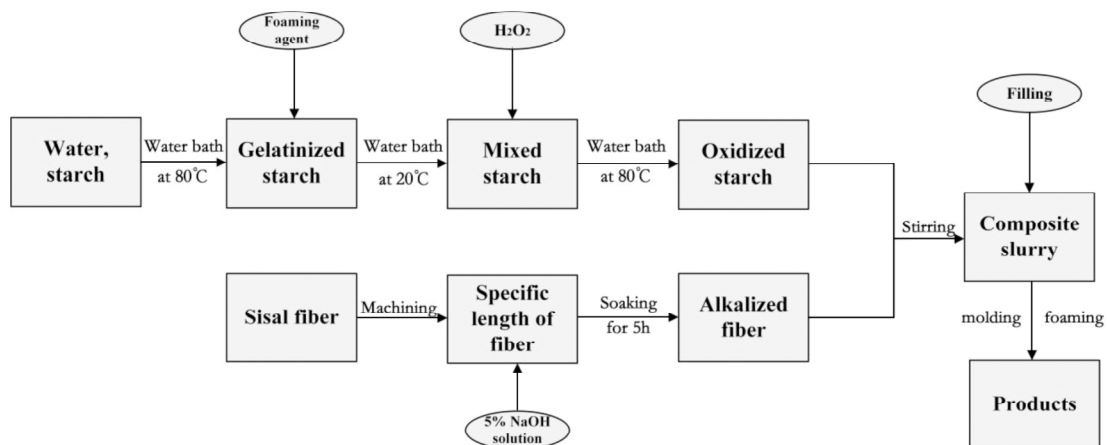


Fig. 1 Preparation process of starch-based composites

1.4 淀粉基复合材料的制备与模压成型

将制备的 5 组淀粉分别和处理过的剑麻纤维按照质量分数 5:3 的比例进行混合,放入到和面机中进行

搅拌,搅拌 20 min,得到 5 组淀粉基复合浆料。然后,把得到的 5 组复合浆料用保鲜膜包裹起来,并对应淀粉种类标记为 NS 复合浆料,OS1 复合浆料,OS2 复合

浆料, OS3 复合浆料, OS4 复合浆料。

将5组复合浆料分别称量放入双立柱单工位机械热压成型机中, 设定模具上模温度为200℃, 模具下模温度为200℃, 模压设定为3 MPa, 然后合模加压30 s, 干燥60 s, 取出样品。

1.5 性能测试

1.5.1 压缩强度测试: 测试样品(100 mm×100 mm×25 mm)(根据GB/T 8168-2008《包装用缓冲材料静态压缩试验方法》中的样品标准尺寸制得)使用国标中的标准方法, 用压缩试验机施加5 kN的力, 压板以10 mm/min±2 mm/min的速度对测试样品沿板厚方向增加载荷, 设定该试验机的速度为12 mm/min, 直至压溃试样。测试样品的厚度被认为原始厚度。

1.5.2 拉伸强度测试: 测试样品(100 mm×100 mm×5 mm)(根据GB/T 9641-1988《硬质泡沫塑料拉伸性能试验方法》中的样品标准尺寸制得)使用国标中的标准方法, 用智能电子拉力机以25 mm/min的速度拉伸试样, 进行拉伸强度的测试。

所有的试验均采用5个样品进行测量, 取所得数据的平均结果。

1.5.3 缓冲性能测试: 通过压缩强度测试得出的试验数据, 测绘出试样的应力应变曲线, 以此来计算施加不同应力情况下试样单位体积的变形增量, 进而得到缓冲系数。从而, 绘制出缓冲系数-应力曲线($C-\delta$ 曲线)。

测定缓冲系数(C)及绘制 $C-\delta$ 曲线的基本步骤如下:

(1) 把应力-应变曲线下的面积分成若干小区域, 将区域划分得越小, 得到的数据精度就越高。

(2) 读取应力-应变曲线上的各分位点 δ_i 和 ε_i 的值(其中 $i=1, 2, 3, \dots$)。

(3) 求取各应力区段的应变能增量, 即计算各划分区域的面积

$$\Delta u_i = \frac{1}{2} \times (\delta_i + \delta_{i-1}) \times (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}) \quad (1)$$

(4) 计算各应力 δ_i 所对应的应变能(u_i)

$$u_i = \sum \Delta u_k \quad (2)$$

(5) 计算各应力 δ_i 所对应的缓冲系数

$$C = \frac{\delta_i}{u_i} \quad (3)$$

(6) 以缓冲系数 C 为纵坐标, 应力 δ 为横坐标, 绘制出缓冲系数(C)-应力(δ)曲线。

1.6 淀粉基复合材料微观表征

1.6.1 红外光谱分析: 取糊化后的原生淀粉(NS)和

第3组氧化淀粉(OS3)各10 g置于80℃的恒温烘箱中进行干燥, 直至得到无水淀粉为止。将2组无水淀粉各取出5 g与300 mg的KBr粉末混合进行充分研磨, 直至颗粒直径小于2.5 μm , 将研磨后的混合物移到压片模具中, 施加压力12 MPa, 压成半透明薄片。将薄片放到红外光谱仪支架上, 采样频率设置为400~4000 cm^{-1} 。

1.6.2 X射线衍射试验: 将红外光谱试验剩余的5 g NS和5 g OS3用玛瑙研磨皿研磨, 直至粒子尺寸为195 mesh。在室温下用石墨弯晶单色器和镍铜过滤辐射器进行测试。样品测试过程中一定要保证样品和玻璃框架平齐, 并且要保证样品平整。夹缝系统的各项指标为 $\text{DS/RS/SS}=1^\circ/0.16\text{ mm}/1^\circ$ 。试验采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线, Ni滤波, 管压设置为35 kV, 管流设置为25 mA, 扫描速度为5($^\circ$)/min。

1.6.3 扫描电镜观察: 所有样品用碳带装在铝存根上, 并且在样品表面溅射金水涂层, 使其能够导热导电, 然后使用扫描电镜观察NS复合材料浆料和OS3复合材料浆料。电镜需带有10 kV的加速电压。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能分析

原生淀粉基复合材料(NS复合材料)和氧化淀粉基复合材料(OS复合材料)的拉伸和压缩强度测试结果如图2所示。

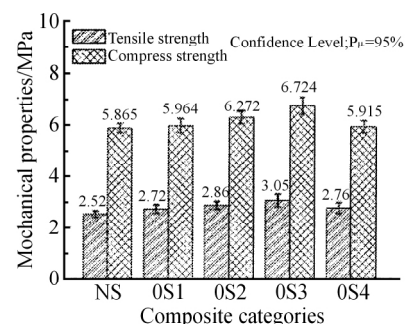


Fig. 2 Mechanical properties of native strain-based and oxidized-strain-based fiber composites

结果表明, 复合材料的压缩强度全部大于其拉伸强度, 并且OS复合材料与NS基纤维复合材料相比, 有着更好的力学性能, 且第3组氧化淀粉基复合材料(OS3复合材料)的力学性能最佳。NS复合材料样品的压缩强度为5.865 MPa, OS3复合材料为6.724 MPa, 提高了14.65%; NS复合材料的拉伸强度为2.52 MPa, OS3复合材料为3.05 MPa, 提高了21.03%。另外, Fig. 2实验数据显示, OS1, OS2, OS3复合材料的拉

伸、压缩强度逐渐增大,这是因为随着氧化剂剂量的增加,原生淀粉内部结构被破坏得更完全,裸露在外面的支链越多,氧化淀粉越容易与剑麻纤维进行有效的结合,复合材料的力学性能越好。但 OS4 复合材料的拉伸、压缩强度有所下降,这是因为,氧化剂达到最佳含量后,再次添加氧化剂会使得氧化剂分子自身进行氢键结合,削弱其与淀粉分子之间的结合,降低氧化效果,进而影响氧化淀粉与剑麻纤维的结合,降低复合材料的力学性能。

Fig. 3, Fig. 4 分别显示了 4 组氧化淀粉基复合材料(OS 复合材料)的应力应变曲线图和缓冲系数与应力曲线图。研究表明,复合材料的缓冲系数随着施加外力的增大,先逐渐减小,后趋于稳定。4 组材料的最小缓冲系数稳定在 6~7 范围内。其中,第 3 组氧化淀粉基复合材料(OS3 复合材料)的缓冲系数最小,缓冲性能最好。

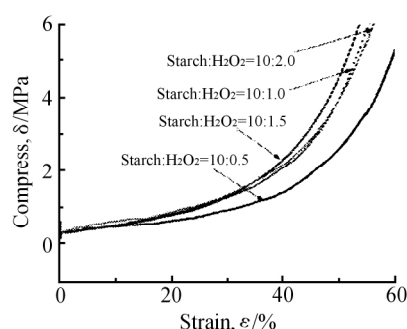


Fig. 3 Stress-strain (δ - ϵ) curves of oxidized starch-based fiber composites

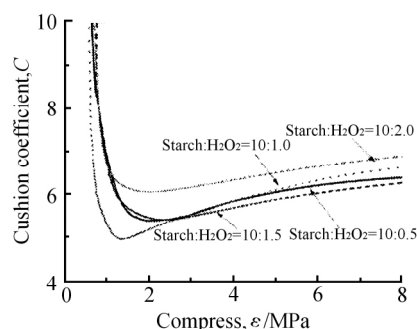


Fig. 4 Cushion coefficient-strain (C - δ) curves of oxidized starch-based fiber composites

根据 Fig. 2 中 OS 复合材料的力学特性所示,OS 复合材料的压缩极限强度最小为 5.964 MPa, Fig. 4 中 OS 复合材料的缓冲系数-应力(C - δ)曲线显示 OS 的缓冲系数稳定在 6~7 范围内。徐婕^[18]等研究了聚苯乙烯发泡塑料(EPS)的压缩应力-应变(δ - ϵ)曲线,研究表明,EPS 材料的压缩应力极限在 0.3 MPa 左右,缓冲

系数稳定在 4~5 范围内。本试验中的 OS 复合材料与 EPS 材料的最小缓冲系数较为接近,但能够承受更大的压缩应力。且 OS3 复合材料有着最好的力学性能和最优良的缓冲性能,其力学性能与 NS 复合材料相比,得到很大程度的提高。

与原生淀粉基复合材料(NS 复合材料)相比,氧化淀粉基复合材料(OS 复合材料)的拉伸、压缩强度都得到了较大程度的提高,为了探究 OS 复合材料与 NS 复合材料力学性能差异的微观机理,下面选取力学性能最好的 OS3 复合材料来与 NS 复合材料进行对比分析。

2.2 红外光谱分析

在原生淀粉(NS)和第 3 组氧化淀粉(OS3)的红外光谱分析中,重点研究 O-H 伸缩振动吸收峰,吸收峰位于 3300~3600 cm^{-1} 附近。由于淀粉分子中含有大量的羟基基团,羟基容易与氧化剂分子形成氢键 $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H}$; 氢键的形成使羟基的振动频率明显改变,且氢键越强,羟基基团的振动谱带越宽^[19]。

Fig. 5 显示了 NS 和 OS3 的红外光谱图。结果表明,OS3 羟基基团的振动谱带明显宽于 NS 的羟基基团,说明原生淀粉经氧化改性后,淀粉内部结构被破坏,内部官能团基团被打破,形成了更强的氢键,与剑麻纤维结合更紧密,进而提升了复合材料的力学性能。从化学角度, H_2O_2 的强氧化性使原淀粉中的 H 被氧化,形成了高极性的 H^+ 离子,那么淀粉中的电负性离子如 O^{2-} 等,可以更容易接近这些高极性 H^+ 离子,在 H^+ 周围形成一个相当强大的领域,进而形成更强的氢键,从而说明了红外光谱测试的准确性。

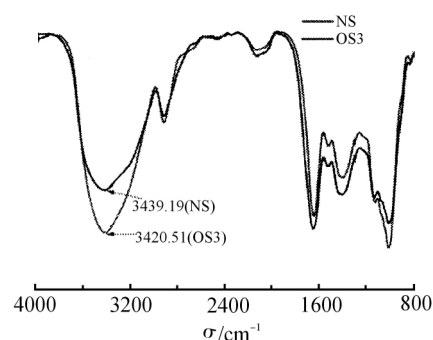


Fig. 5 FT-IR spectra of native starch and oxidized starch

2.3 X 射线衍射分析

Fig. 6 显示了原生淀粉(NS)和氧化淀粉(OS3)的 X 射线衍射分析图。从分析图可以看出,原生淀粉有 3 组衍射峰,其分别位于 $2\theta = 15.65^\circ/17.91^\circ/22.82^\circ$ 。氧化淀粉只有 1 组衍射峰,其位于 $2\theta = 20.24^\circ$,显然,

氧化淀粉的结晶类型不同于原生淀粉。

用 MDI Jade 软件对数据进行处理和拟合计算, 得出原生淀粉的结晶度指数为 19.89%, 而氧化淀粉的结晶度指数为 10.92%。这说明, 淀粉的氧化改性过程降低了原生淀粉的结晶度, 原生淀粉固有的结晶结构被破坏, 结晶区与无定形区界限变少, 形成了更均匀的相, 这进一步证明了红外光谱分析关于淀粉内部结构被破坏的准确性, 氧化淀粉裸露在外面的支链变多, 与剑麻纤维结合得更好, 使得淀粉基复合材料拥有更好的拉伸和压缩强度。

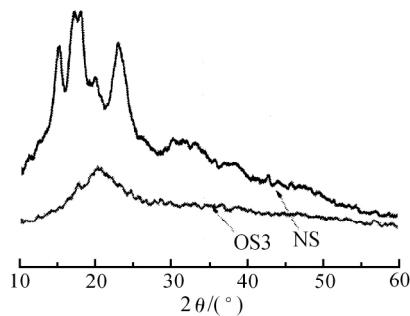
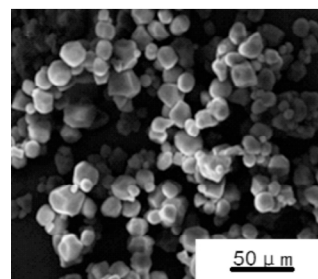


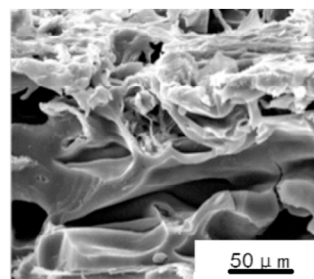
Fig. 6 X-ray diffraction curves of native starch and oxidized starch

2.4 扫描电镜图像(SEM) 分析

Fig. 7, Fig. 8 显示了淀粉和复合材料浆料的 SEM 图像。如 Fig. 7(a) 所示, 原生淀粉(NS) 由一系列的胶状分子紧紧地粘结在一起, 形成相对封闭的内部结构。Fig. 8(a) 显示, 原生淀粉基复合材料(NS 复合材料) 内部出现淀粉单独凝聚且与纤维不相容的现象, 没有形成泡孔结构。由于 NS 内部结构的封闭性, NS 与植物纤维基本不相容, 复合材料很难形成均匀的泡孔结构, 进而导致 NS 复合材料有着较差的力学性能。而 Fig. 7(b) 显示, 第 3 组氧化淀粉(OS3) 的部分颗粒遭到了破坏, 导致其淀粉的内部结构出现了变化, 裸露的支链增多。Fig. 8(b) 显示, OS3 分子均匀地附着在纤维的表面, 复合材料内部形成了泡孔直径在 400 ~ 600 μm 范围内, 泡孔分布率约为 80% 的较为均匀的泡孔结构。淀粉经过氧化改性后, 内部结构被破坏, 淀粉裸露在外面的支链增多, 更容易与剑麻纤维有效结合。OS3 复合材料内部的淀粉分子不再单独凝聚, OS3 与剑麻纤维形成较好的结合, 形成很好的泡孔结构, 使得 OS3 复合材料有着较好的力学性能。

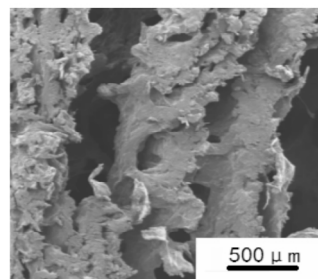


(a) native starch

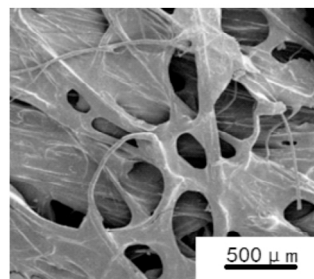


(b) oxidized starch

Fig. 7 SEM images of starch



(a) native starch-based composites



(b) oxidized starch-based composites

Fig. 8 SEM images of composites

3 结论

(1) 淀粉基复合材料的压缩强度优于其拉伸强度, 与淀粉改性无关。氧化淀粉基复合材料(OS 复合

材料) 与原生淀粉基纤维复合材料(NS 复合材料) 相比, 其拉伸、压缩强度都得到了很大程度的提高, 且当 $m(\text{淀粉}) : m(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 : 1.5$ 时, 复合材料的氧化效果最好, 此时拉伸强度达到了 3.05 MPa, 与 NS 复合材

料相比提高了21.03%;压缩强度达到了6.724 MPa,与NS复合材料相比提高了14.65%;缓冲性能也最佳。OS复合材料的压缩强度明显优于聚苯乙烯发泡塑料(EPS),其缓冲性能与EPS接近,可成为EPS的理想替代材料。

(2) 红外光谱分析表明,氧化改性过程破坏了淀粉的内部结构,内部的官能基团被改变,淀粉内部形成了更强的氢键,氧化淀粉与剑麻纤维结合得更紧密;X射线衍射分析显示,与原生淀粉相比,氧化淀粉的结晶度出现了很大程度的下降,淀粉裸露在外面的支链增多,有利于与剑麻纤维更好的结合,OS复合材料的拉伸、压缩强度得到一定程度的提高。

(3) 扫描电镜图像表明,在OS复合材料的某些局部形成了比较好的泡孔结构,由于泡孔具有减震作用,使得材料的缓冲性能得到提高,并且淀粉基底均匀地附着在剑麻纤维的表面,进一步说明,氧化淀粉和剑麻纤维之间形成了较好的结合,优化了复合材料的力学性能。

参考文献:

- [1] 姜生. 中空纤维增强橡胶基吸声复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 73-77.
Jiang S. Effect of carbon black on the fatigue crack growth in filled natural rubber[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2015, 31(12): 73-77.
- [2] 唐忠柱. 全降解型淀粉基复合材料的制备与高性能化[D]. 上海: 上海交通大学, 2005.
Tang Z Z. Preparation and high-performance of fully degradable starch-based composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2005.
- [3] Wang C, Li F, Wang L, et al. Research on thermoplastic starch and different fiber reinforced biomass composites[J]. Rsc Adv., 2015, 5: 49824-49830.
- [4] Zhang C W, Li F Y, Li J F, et al. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers[J]. Mater. Des., 2017, 120: 222-229.
- [5] 李刚, 李方义, 管凯凯, 等. 生物质缓冲包装材料制备及性能实验研究[J]. 功能材料, 2013, 44(13): 1969-1973.
Li G, Li F Y, Guan K K, et al. Preparation and properties of biomass cushion packaging material[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(13): 1969-1973.
- [6] Li F Y, Guan K K, Peng L, et al. Effect of fiber treatment/starch plasticization on structure and mechanical properties of biomass cushion packaging material[J]. Adv. Mater. Res., 2013, 873: 669-675.
- [7] 郭安福, 李剑峰, 李方义, 等. 生物质缓冲包装制品成形工艺优化及其性能研究[J]. 机械工程学报, 2013, 49(9): 178-183.
Guo A F, Li J F, Li F Y, et al. Process optimization of biomass cushion packaging products and its properties[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(9): 178-183.
- [8] 王昌银, 段焕德, 张纯, 等. 纤维对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 131-136.
Wang C Y, Duan H D, Zhang C, et al. Effects of the fiber on the foaming behavior of micro-foamed PP/fiber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(1): 131-136.
- [9] Averous L, Boquillon N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. [J]. Carbohydr. Polym., 2004, 56: 111-122.
- [10] Angellier H, Molinaboisseau S, Dole P, et al. Thermoplastic starch waxy maize starch nanocrystals nanocomposites[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 531-539.
- [11] 刘鹏, 李方义, 李剑峰, 等. 单一/复合塑化剂制备复合材料中热塑性淀粉基质的研究[J]. 功能材料, 2014, 47(14): 14140-14144.
Liu P, Li F Y, Li J F, et al. Thermoplastic starch matrix plasticized by single/compound plasticizer in starch-based composites[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 47(14): 14140-14144.
- [12] Aichholzer W, Fritz H. Rheological characterization of thermoplastic starch materials[J]. Starch-Stärke, 2015, 50: 77-83.
- [13] Valle G D, Vergnes B, Lourdin D. Viscous properties of thermoplastic starches from different botanical origin [J]. Int. Polym. Process. J. Polym. Process Soc., 2007, 22: 471-479.
- [14] 刘鹏, 李方义, 李剑峰, 等. 植物纤维增强的生物质复合材料微观机理及力学性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(11): 11017-11020.
Liu P, Li F Y, Li J F, et al. Conductive mechanism analysis of carbon nanotube cement-based composites based on numerical simulation[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(11): 11017-11020.
- [15] 张传伟, 李方义, 刘鹏, 等. 剑麻纤维增强热塑性淀粉复合材料的制备及性能研究[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(6): 1-5.
Zhang C W, Li F Y, Liu P, et al. Preparation and properties of thermoplastic starch composites reinforced with sisal fiber[J]. Biomass Chemical Engineering, 2015, 49(6): 1-5.
- [16] Zhang S D, Zhang Y R, Wang X L, et al. High carbonyl content oxidized starch prepared by hydrogen peroxide and its thermoplastic application[J]. Starch - Stärke, 2009, 61: 646-655.
- [17] Zhang Y R, Wang X L, Zhao G M, et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch [J]. Carbohydr. Polym., 2013, 96: 358.
- [18] 徐婕, 郭安福, 李剑峰, 等. 热塑性淀粉基复合材料力学性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(9): 9138-9142.
Xu J, Guo A F, Li J F, et al. Research on the mechanical properties of thermoplastic starch-based composite[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(9): 9138-9142.
- [19] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

Preparation and Mechanical Properties of Oxidized Starch-Based Composites

Shuai Chen , Fangyi Li , Jianfeng Li , Chuanwei Zhang , Qi Xie , Jie Xu

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

ABSTRACT: In order to improve the mechanical properties of the starch-based composites ,the native starch was oxidized and the oxidized starch-based composites(OS composites) were prepared by molding foam. The mechanical test shows that the mechanical properties of OS composites are greatly improved ,and the optimum oxidation ratio is $m(\text{starch}) : m(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 : 1.5$. At this point , the tensile strength is 3.05 MPa , the compressive strength is 6.724 MPa , which is 21.03% and 14.65% higher than those of the native starch-based composites respectively. At this time , cushion performance is the best. The compressive strength of composites is better than that of EPS. And the cushion coefficient is close to EPS. In order to reveal internal mechanism on the changes of performance , the FT-IR was done. It is found that the oxidization process changes the internal functional groups of native starch and new stronger hydrogen bonds are formed. The new hydrogen bonds strengthen the connection of starch and fiber. The XRD analysis shows that the crystallinity of starch decreases after oxidization modification. The more homogeneous phase is formed and the bare branch increases. The combination with sisal fiber is better. In order to explore the interfacial bonding of the composites ,the images of the composites were observed by SEM. The images shows that OS composites have a good cell structure inside. Its starch matrix is uniformly attached to the surface of sisal fiber. The combination of starch and fiber is very good.

Keywords: oxidized starch-based composites; oxidized starch; mechanical properties; hydrogen bonds; crystallinity; cell structure

(上接第 176 页。continued from p. 176)

Dual Modification of Poly(vinylidene fluoride) for Improvement of Hemocompatibility

Yuanyuan Li¹ , Rui Xu¹ , Yiping Zhao¹ , Li Chen^{1 2}

(1. School of Material Science and Engineering ,Tianjin Polytechnic University ,Tianjin 300387 , China;

2. School of Material Science and Engineering , Tianjin University of Technology , Tianjin 300384 , China)

ABSTRACT: Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) was modified with acryloylmorpholine (ACMO) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) by the method of free-radical polymerization in solution , and the copolymers were characterized by FT-IR and ¹H-NMR. PACMO was introduced to improve the hydrophilicity , and PAMPS was used to imitate the molecular structure and anti-coagulation property of heparin. The membranes were prepared via immersion phase inversion. The result of X-ray photoelectron spectroscopy proves the surface macrosegregation of PACMO and PAMPS. The SEM analysis result of the modified membrane shows PACMO and PAMPS can act as the poring-agent. After dual modification , the hydrophilicity of the membrane is improved. Few of platelet or red blood cell adhere on the surface of the dual modified membrane. Contrasted with PVDF membrane , activated partial thromboplastin time and prothrombin time of the dual modified membrane were prolonged by 7.80 s and 2.83 s and the fibrinogen concentration decreases from 0.897 g/L to 0.818 g/L. All results indicate that PACMO and PAMPS have endowed the membrane with well hydrophilicity and excellent blood compatibility.

Keywords: poly(vinylidene fluoride) ; acryloylmorpholine; blood compatibility; hydrophilicity; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid