

单一/复合塑化剂制备复合材料中热塑性淀粉基质的研究^{*}

刘 鹏,李方义,李剑峰,管凯凯,王成钊

(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: 为了促进淀粉基复合材料中淀粉基质与预处理纤维表面更好的结合,解决热塑性淀粉的再结晶问题,分别采用甲酰胺、尿素、甘油、乙二醇按照 10:2、10:2.5、10:3、10:3.5、10:4 的比例对天然玉米淀粉进行了塑化,同时研究了甲酰胺-尿素复合塑化淀粉和甘油-乙二醇复合塑化淀粉。通过解读红外光谱图谱,塑化剂主要通过和淀粉分子中的羟基形成氢键对淀粉进行塑化,破坏淀粉的晶体结构,最佳塑化比为 $m(\text{淀粉}):m(\text{塑化剂})=10:3$,其中甲酰胺与淀粉形成的氢键最强,塑化效果最好。X 射线衍射曲线的研究表明,甲酰胺-尿素复合塑化淀粉的结晶度最低,小于 1.5%,且复合塑化剂的最佳配比为 $m(\text{甲酰胺}):m(\text{尿素})=2:1$ 。纤维-淀粉分子搭接模型的建立显示了热塑性淀粉与纤维间氢键结合的机理,塑化效果越好,淀粉塑化克服了纤维与淀粉的表面不相容的缺陷,淀粉基质均匀地覆盖在纤维表面。

关键词: 热塑性淀粉;塑化剂;复合塑化剂;复合材料
中图分类号: TB34 **文献标识码:** A
DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2014.14.027

1 引 言

随着环境污染的加重及不可再生资源的日益紧缺,淀粉基复合材料成为国内外学者的研究热点。天然淀粉一般有 15%~45% 的结晶,其分解温度与玻璃化转变温度非常接近,直接加热没有熔融过程。要使淀粉具有热塑加工性能须使其分子结构无序化,加入增塑剂进行塑化,降低其玻璃化转变温度,淀粉就具备了较好的热可塑性。塑化效果越好,热塑性淀粉(TPS)耐回生性越好,更好地与植物纤维结合,提升材料的综合性能。

Hamdy Ibrahim 等^[1]使用甘油塑化 TPS 与枣椰纤维和亚麻纤维混合制备了淀粉基生物降解复合材料,发现纤维与 GTPS 基质间产生良好的粘结,且当枣椰纤维含量为 25%、亚麻纤维含量为 25%时,复合材料的抗拉强度达到 43MPa。J. L. Guimaraes 和 F. Wypych 通过研究淀粉基复合材料,对比了香蕉纤维和蔗渣纤维分别与 GTPS 基质的表面结合性,结果

表明 GTPS 更好地覆盖在蔗渣纤维表面^[2]。可以看出,塑化淀粉增强了纤维与淀粉基质的表面粘结性,对复合材料的力学性能有显著的提高作用,目前常用的淀粉塑化剂有甲酰胺、尿素、甘油、乙二醇等^[3-5],近年来研究表明,复合塑化剂对淀粉的塑化效果要好于单一塑化剂,比如甲酰胺-尿素复合塑化剂^[6]、甲酰胺-尿素-甘油复合塑化剂^[7]、甘油-乙二醇复合塑化剂等^[8]。但是,国内外缺少常见的塑化剂塑化效果的横向对比,同时对于淀粉基质在复合材料中与预处理纤维^[9-10]的相互作用的研究也不够深入。

本文通过近红外光谱试验^[11]探究了甲酰胺、尿素、甘油、乙二醇 4 种塑化剂制备 TPS 的氢键变化机理,X 射线衍射图谱的分析和拟合则是从 TPS 结晶度的角度分析了复合塑化剂塑化淀粉的效果,最后通过水桥分子搭接模型和 SEM 观察实验分析了纤维与 TPS 基质的表面粘结性,得到均匀的立体网状结构。

2 实验方法

2.1 材料与设备

玉米淀粉,试剂级,平均粒子直径 70 nm,河北华辰淀粉有限公司;甘油,乙二醇,AR,纯度 $\geq 99.0\%$,天津市富宇精细化工有限公司;甲酰胺,尿素,AR,纯度 $\geq 99.0\%$,国药集团化学试剂有限公司。

HHS-2 电子恒温水浴锅,上海康路仪器设备有限公司;JJ-1 精密增力搅拌器,常州市博远实验分析仪器有限公司;电子天平,2 000 g/0.01 g,上海花潮电器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;X 射线粉末衍射仪,D8 Advance,德国布鲁克公司。红外光谱仪,BRUKER VERTEX-70,德国布鲁克公司。

2.2 热塑性淀粉的制备

设定恒温水浴 75~85℃,将玉米淀粉与蒸馏水按质量比 1:3 在恒温水浴中混合,待搅拌均匀后,分别按照 $m(\text{淀粉}):m(\text{单一塑化剂})$ 为 10:2、10:2.5、10:3、10:3.5、10:4 和复合塑化剂 1:1、1:2、2:1 (淀粉为 10) 的配比加入备好的塑化剂,在恒温水浴中高速搅拌 30 min,即可得到热塑性淀粉(TPS)。其中,

^{*} 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51275278);山东大学交叉学科培育资助项目(2012JC004)

收到初稿日期:2013-12-16

收到修改稿日期:2014-02-07

通讯作者:李方义, E-mail: lifangyi2006@qq.com

作者简介:刘 鹏 (1989—),男,山东青岛人,在读硕士,师承李剑峰教授,主要研究方向为生物质缓冲包装材料。

蒸馏水在淀粉凝胶化过程中起着重要作用,淀粉凝胶化是水中淀粉粒在加热过程中,淀粉颗粒内部结构由有序状态转变为无序状态的过程^[12]。

2.3 热塑性淀粉红外光谱分析

将 TPS 放在 100 ℃ 恒温箱中干燥 24 h 后,得到无水 TPS,取 1 mg 左右样品和 150 mg 左右 KBr 粉末混合后充分研磨,研磨至颗粒直径小于 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,压成透明或半透明的薄片。将薄片放入红外光谱仪的支架上,设置采样频率在 400~4 000 cm⁻¹,运行程序扫描样品,打印并保存谱图,分析峰形归属。

2.4 热塑性淀粉结晶度测试

将 TPS 放在 100 ℃ 恒温干燥箱中干燥 24 h,使用玛瑙研钵进行充分研磨,最后用 200 目筛进行筛选备用;取 1 g 样品放入玻璃架样品槽内,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内。

测试设置:Cu-Kα 射线,Ni 滤波,狭缝系统为 DS/RS/SS=1°/0.16mm/1°。管压 35 kV,管流 25 mA,扫描速度 5°/min,采样步宽 0.01°,扫描方式:连续,重复一次。

3 结果与分析

3.1 红外光谱分析

在 TPS 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 3 645~3 300 cm⁻¹ 附近,是由于淀粉分子中大量的 OH 基团与塑化剂分子容易形成氢键 H—O…H;氢键效应使 O—H 的振动频率发生明显变化,氢键越强,O—H 和 N—H 的振动谱带变得越宽,谱带向低频位移得越多^[13]。图 1 为 4 种单一塑化剂 TPS 红外光谱图。

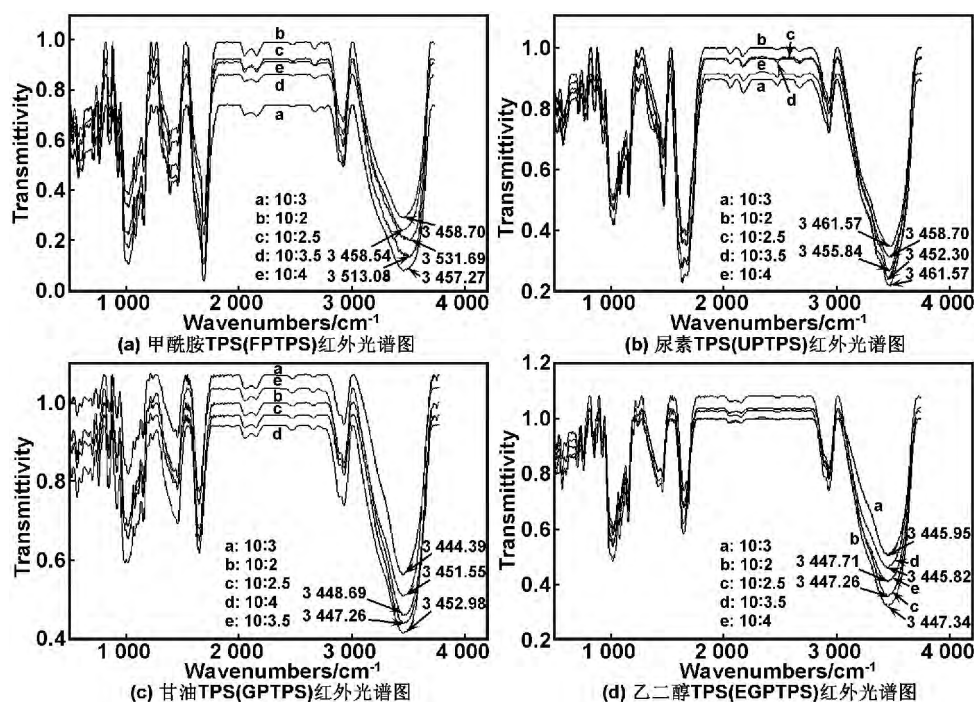


图 1 4 种单一塑化剂 TPS 红外光谱图

Fig 1 FT-IR spectra for four kinds of TPSs

由图 1 中各图峰值得到 O—H 伸缩振动吸收峰峰值变化曲线。由图 2 可见,当淀粉与塑化剂的比例由 10:2 增加到 10:3 时,4 种 TPS 的 O—H 基团吸收峰均向低频位移,说明塑化剂分子破坏了淀粉内部的分子内氢键,淀粉与塑化剂形成了更强的分子间氢键。其中,FPTPS 的峰值变化最大,说明甲酰胺分子与淀粉分子形成的分子间氢键 C=O…H—O 最强,最大程度地破坏了淀粉内部分子的有序化。当淀粉与塑化剂的比例由 10:3 增加到 10:4 时,相比于 10:2~10:3 时向低频的位移量,FPTPS 的 O—H 吸收峰向高频位移得最小,然后依次是 UPTPS 和 GTPPS,表明当塑化剂添加过量时,塑化剂自身会破坏已经形成的淀粉和塑化剂之间的较强的分子间氢键,向高频的位移量越大,这种破坏作用越强,则 TPS 的耐回生性能

越差,因此 FPTPS 的耐回生性最好。

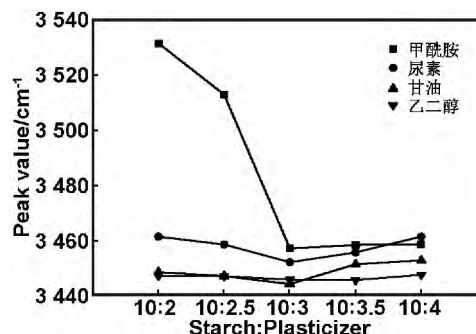


图 2 O—H 振动吸收峰峰值变化曲线

Fig 2 O—H absorbing peaks and peak-value change

同时,4 种 TPS 的 O—H 吸收峰均出现了先向低频后向高频位移的规律,说明适量的塑化剂可以与淀粉形成更强的氢键,破坏其晶体结构,起到良好的塑化

效果,但是过量的塑化剂会导致塑化剂自身形成分子内氢键,削弱其与淀粉之间的氢键结合,降低塑化效果,致使TPS出现再结晶现象。当淀粉与塑化剂的配比为10:3附近时,4种TPS的—OH基团吸收峰值均处于最小频率,表明此时塑化剂用量适中,形成大量较强分子间氢键,塑化效果最好。其中,FPTPS先向低频的位移量最大,后向高频的位移量相对较小,一方面说明甲酰胺与淀粉生成的分子间氢键最强,塑化效果最好;另一方面还说明过量的甲酰胺对于分子间氢键的影响最小,能够克服淀粉自身的再结晶,耐回生性能最好。

此外由于甲酰胺、尿素分子中的基团—NH₂也能与淀粉分子醚键形成较强的氢键N—H...O,因此能够进一步增强淀粉的塑化效果,但是在红外光谱图谱中表现不明显,此处不再赘述。

3.2 X射线衍射图谱分析

采用MDI jade5.0软件,在外推边界条件下以11点对XRD曲线进行平滑,平滑的目的是消除原始XRD数据中来源于X射线强度的测量误差,平滑后的XRD曲线如图3-5所示。从图3可以看出,原淀粉在 $2\theta=15.1, 18$ 和 23.1° 处有较强的衍射峰,当淀粉与塑化剂的质量比为10:3时,所用塑化剂对天然玉米淀粉的衍射峰都有较为显著的削弱作用,可较大程度地破坏淀粉分子的结晶结构。其中,FPTPS的衍射峰强度最低,说明其塑化效果最好。

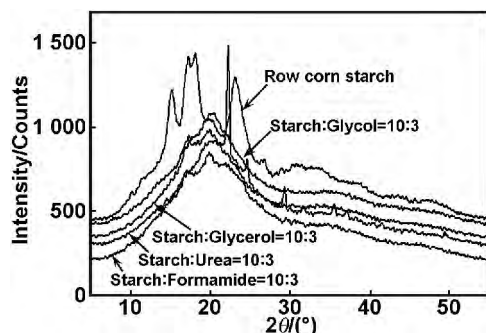


图3 $m(\text{淀粉}) : m(\text{塑化剂}) = 10 : 3$ 时X射线衍射图谱

Fig 3 The diffractograms when starch : plasticizer = 10 : 3

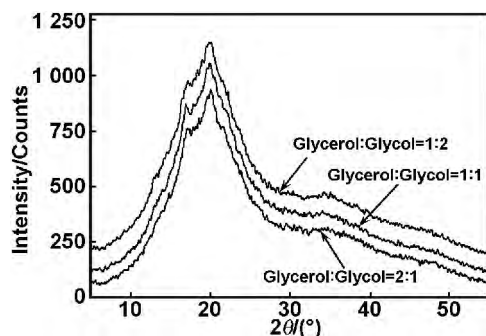


图4 GGPTPS的X射线衍射图谱

Fig 4 The diffractograms of glycerol-glycol plasticized TPS

如图4、5所示,通过XRD试验分别得到了甘油-乙二醇复合塑化TPS(GGPTPS)和甲酰胺-尿素复合塑化TPS(FUPTPS)在不同比例下的XRD曲线。明显可以看出,FUPTPS的XRD曲线衍射峰强度普遍低于GGPTPS,并且当 $m(\text{甲酰胺}) : m(\text{尿素}) = 2 : 1$ 时的峰值低于此前单一的FPTPS,说明FUPTPS的塑化效果最好,最大程度地破坏了淀粉分子之间的晶体结构,产生更多的游离羟基与塑化剂分子形成氢键。

通过峰形拟合,计算样品的结晶度,定量分析淀粉晶体结构被破坏的程度,MDI jade采用公式

$$\text{结晶度} = \frac{\text{衍射峰强度}}{\text{总强度}} \times 100\% \quad (1)$$

得到各个样品结晶度^[14]

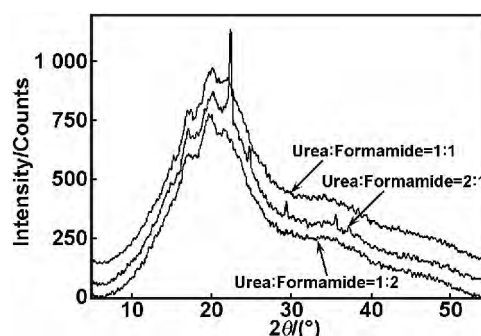
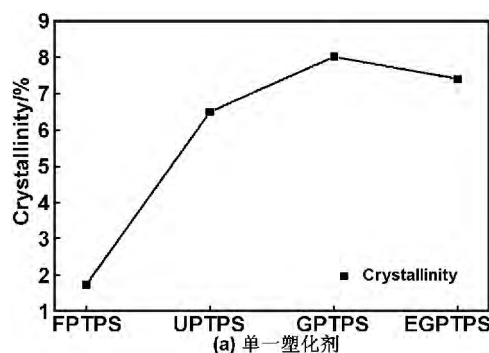


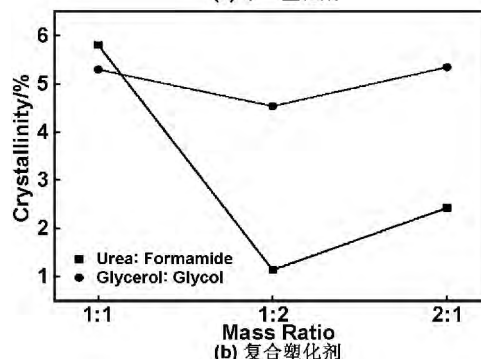
图5 FUPTPS的X射线衍射图谱

Fig 5 The diffractograms of formamide-urea plasticized TPS

经拟合计算,实验所用的天然玉米淀粉结晶度为19.93%,如图6所示,塑化后的淀粉结晶度大为降低。



(a) 单一塑化剂



(b) 复合塑化剂

图6 结晶度比较

Fig 6 Comparison of crystallinity

由图6(a),甲酰胺和尿素的塑化效果较甘油和乙二醇更好,原因是甲酰胺和尿素中含有的C=O双键电负性更强,能够使氧原子的电子云密度更大,使得淀

粉分子中的氢原子更易和其结合形成氢键,虽然甘油和乙二醇分子链上含有更多的羟基,但是和淀粉的羟基结合能力较甲酰胺和尿素弱,不易形成比较稳定的氢键。

分析图 6(b),根据表 1 中配比制备的复合塑化 TPS 比单一塑化 TPS 的结晶度下降更多,说明复合塑化 TPS 的塑化效果和耐回生性能更好。在 FUPTPS 和 GGPTPS 的对比中,FUPTPS 的结晶度低于 GGPTPS,而且当 $m(\text{尿素}):m(\text{甲酰胺})$ 为 1:2 时结晶度最小值小于 1.5%,说明其塑化效果和耐回生性更好。

3.3 TPS 与植物纤维的水桥分子搭接模型

按照前期工艺,将塑化剂改进为甲酰胺-尿素复合塑化剂,制备了植物纤维增强的淀粉基复合材料^[15]。

在制备过程中,原料混合后的湿料从化学上来讲是固-液两相流体,属于纤维悬浮体。在纤维悬浮液中,水桥联结力是影响纤维淀粉组合分布状态的关键因素^[16]。

塑化淀粉的目的就是降低天然淀粉的结晶度,阻碍淀粉回生,图 7(a)所示为浆料中的分子搭接模型,塑化好的 TPS 本身不再形成氢键,主要与塑化剂形成氢键,只有少部分羟基与纤维形成氢键。在热模压成型过程中(上模 180 °C,下模 190 °C)^[17],随着排气过程中水分子极性作用力的牵引,纤维大分子链的裸露基团将互相吸引,以氢键搭接的形式构建一种立体网状结构。同时由于塑化剂受热分解或蒸发,TPS 游离的大部分羟基转而与纤维形成氢键,如图 7(b)所示,克服了纤维与淀粉的表面不相容性。

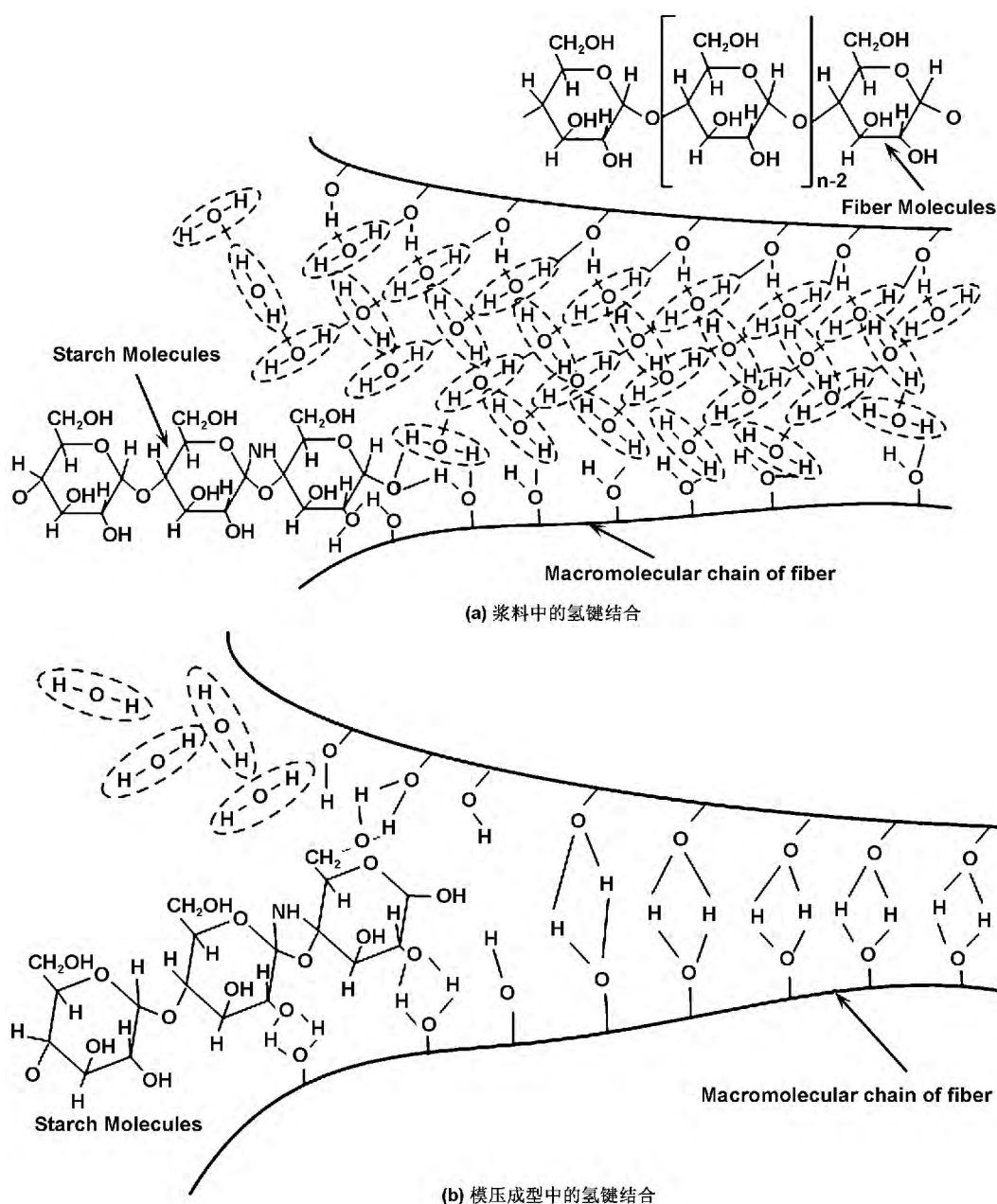
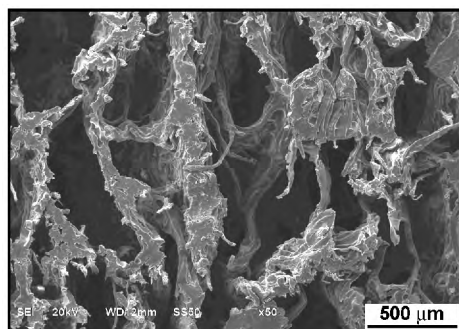


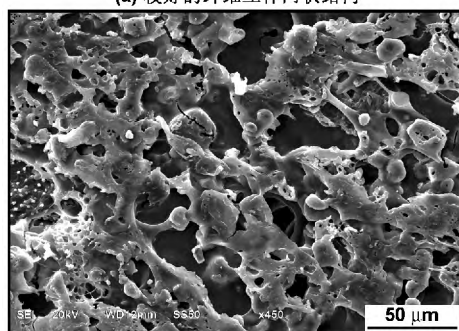
图 7 复合材料的水桥分子搭接模型

Fig 7 Schematic of water's bridge-connection of the composites

通过 SEM 观察实验,如图 8 所示,克服表面不相容性以后,TPS 基质通过氢键结合均匀地覆盖在纤维表面,促进纤维的互搭,起一定的粘结作用。在发泡成型过程中,形成的较好的立体网状结构,有利于发泡成型过程中气泡的生长和稳定,推进该材料的进一步研究。



(a) 较好的纤维立体网状结构



(b) 纤维与淀粉基质较好的表面粘结

图 8 复合材料横断面的 SEM 图像

Fig 8 The cross section SEM investigation of the composites

4 结 论

通过红外光谱和 X 射线衍射实验研究了甲酰胺、尿素、甘油、乙二醇 4 种常用试剂塑化淀粉的机理,得到了淀粉与塑化剂的最佳配比,当淀粉与塑化剂的质量比为 10:3 时,塑化效果最好。

在单一塑化剂中,甲酰胺与淀粉形成的氢键 $H-O\cdots H-N$ 最强,因而塑化效果最好;甲酰胺塑化 TPS 的结晶度最小值低于 2%,耐回生性也最好。

在复合塑化剂中,FUPTPS 的结晶度低于 GG-PTPS,且当 $m(\text{尿素}):m(\text{甲酰胺})$ 为 1:2 时结晶度小于 1.5%,说明甲酰胺-尿素复合塑化剂的塑化效果好于单一塑化剂和甘油-乙二醇复合塑化剂。

通过水桥分子搭接模型和 SEM 观察实验,淀粉塑化克服了纤维与淀粉的表面不兼容性,TPS 基质均匀地覆盖在纤维表面,形成好的立体网状结构。

参考文献:

[1] Hamdy Ibrahim, Mahmoud Farag, Hassan Megahed, et al. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 11-19.

[2] Guimaraes J L, Wypych F, Saul C K, et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 130-138.

[3] Mats Thunwall, Antal Boldizar, Mikael Rigdahl. Compression and tensile properties of thermoplastic potato starch materials[J]. Biomacromolecules, 2006, 7: 981-986.

[4] Maria E Vallejos, Aprigio A S Curvelo, Eliangela M Teixeira, et al. Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse[J]. Industrial Crops and Products, 2011, 33: 739-746.

[5] Wang Jiali, Cheng Fei, Zhu Puxin. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 1109-1115.

[6] Ma Xiaofei, Yu Jiugao. Thermoplastic starch plasticized by the mixture of urea and formamide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004-8, 4: 483-489.

[7] Zuo Yingfeng, Gu Jiyong, Tan Haiyan, et al. Effect of composite plasticizer types on plasticization properties of corn starch[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 09 (44): 1365-1368.

[8] Li Gang. Slurry rheological properties and buffering characteristics of biomass cushion packaging products [D]. Shandong University, 2013.

[9] Feng Yanhong, Zhang Yeqing, Qu Jinping, et al. Research progress in surface modification of fibers in biodegradable plastics/plant fiber composites[J]. China Plastics, 2011-10, 25(10): 50-54.

[10] Wang Yuyin, Liu Minrong, Gao Zidong, et al. Influence of alkali solution on mechanical property of plant fiber gypsum composites[J]. Wall Materials Innovation & Energy Saving in Buildings, 2009, 11:38-41.

[11] Wheeler D A, Newhouse R J, et al. Optical properties and persistent spectral hole burning of near infrared-absorbing hollow gold nanospheres[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(42): 18126-18133.

[12] Fu Zongqiang, Wang Lijun, Zou Hui, et al. Studies on the starch-water interactions between partially gelatinized corn starch and water during gelatinization[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 727-732.

[13] Weng Shifu. Fourier transform infrared spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.

[14] Jin Yong, Sun Xiaosong, Xue Qi. X-ray diffraction (XRD) analysis technique [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.

[15] LI Gang, LI Fangyi, GUAN Kaikai, et al. Preparation and properties of biomass cushion packaging material [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44 (13): 1969-1973.

(下转第 14149 页)

Preparation of multilayers on the surface of medical NiTi alloy and properties of friction /wear and corrosion resistance

SHAO Hong-hong, PENG Yu-ting, JIANG Xiu-ying, LIU Xue-li, CHEN Cheng, ZHU Zi-hong
(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: In this paper, the TiO_2 film and Ti/TiN/ TiO_2 multilayers were prepared by anodic oxidation and RF magnetron sputtering technology on surface of NiTi shape memory alloy, respectively. The structure and surface morphology of films were systematically studied by X ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM); friction/wear and corrosion resistance properties were researched by friction and wear spectrometer and electrochemical workstation. The result showed that, the friction /wear and corrosion resistance properties were improved in varying degrees after surface treatment. And the multilayers which was deposited on NiTi alloy by RF reactive magnetron sputtering after the method of constant voltage anodization had optimal friction /wear and corrosion resistance properties.

Key words: NiTi alloy; anodic oxidation; RF magnetron sputtering; friction and wear; corrosion resistance

(上接第 14144 页)

[16] Zhang Yuting, Lv Tong. Colloid and interface chemistry

[M]. Beijing: China Textile Press, 2008.

[17] Li Gang, Li Fangyi, Xie Na, et al. The composition of

biomass cushion packaging material and the study of its influence on product performance[J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752: 1239-1243.

Thermoplastic starch matrix plasticized by single/compound plasticizer in starch-based composites

LIU Peng, LI Fang-yi, LI Jian-feng, GUAN Kai-kai, WANG Cheng-zhao
(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 promote the combination of the starch matrix and fiber pretreated in the composites and solve the problem of the recrystallization of thermoplastic starch, this paper respectively takes formamide, urea, glycerol and glycol as the plasticizer by the proportion of 10 : 2, 10 : 3, 10 : 4. From FT-IR spectra, the plasticizer plasticized starch mainly through the intermolecular hydrogen bonding with —OH in starch molecules, and the optimal rate of starch: plasticizer is 10 : 3. And the hydrogen bonding between formamide and starch was strongest and the plasticizing effect was the best. X-ray diffraction curves have shown that the crystallinity of formamide-urea compound plasticizing TPS is lowest and less than 1.5%. And the optimal formula of compound plasticizer is formamide : urea = 2 : 1. Fiber-starch schematic of water's bridge-connection showed good adhesion between TPS matrix and fibers.

Key words: thermoplastic starch; plasticizer; compound plasticizer; composites