

# 氧化热塑性淀粉的制备与性能研究

程文喜 苗 蔚 宋伟强

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450007)

**摘 要** 以玉米淀粉和甘油为主要原料, 过氧化苯甲酰为氧化剂, 将三者按一定比例混合后在单螺杆挤出机中制备氧化热塑性淀粉(TPS)。考查了 TPS 的羧基含量、拉伸性能、微观形貌。结果表明: 随着氧化剂用量的增加, TPS 的羧基含量得到提升, 结晶度降低, 挤出效应减弱, 断裂面从脆性断裂向韧性断裂转变, 拉伸性能得到显著增加。

**关键词** 热塑性淀粉, 氧化, 羧基, 结晶度, 拉伸性能

## Preparation and property of oxidized thermoplastic starch

Cheng Wenxi Miao Wei Song Weiqiang

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007)

**Abstract** Corn starch and glycerol were mixed with benzoyl peroxide as oxidant and then extruded to prepare oxidized thermoplastic starch (TPS) in a single screw extruder. The carboxyl content, mechanical properties and microstructure of TPS were investigated. The results showed that as the oxidant dosage increased, the carboxyl content of TPS was improved, the crystallinity decreased, the formation of E<sub>H</sub> crystal was blocked, the fracture surface changed from brittle fracture to ductile fracture, and the tensile properties were significantly increased.

**Key words** thermoplastic starch, oxidation, carboxyl, crystallinity, tensile property

在过去几十年里, 垃圾填埋场中的石化产品引起了严重的环境问题<sup>[1]</sup>。由淀粉和增塑剂组成的热塑性淀粉(TPS)已成为传统塑料一种有趣且经济上有吸引力的替代品。增塑剂在 TPS 中扮演着不可或缺的角色, 因为他们可与淀粉形成氢键, 以取代淀粉分子内和分子间的氢键强相互作用, 降低淀粉分子的有序性, 使得淀粉分子在分解温度之下熔融, 表现出热塑性<sup>[2]</sup>。

含羟基的小分子化合物, 如甘油、乙二醇、糖醇、山梨醇、木糖醇等, 常用作增塑剂。此外, 还出现了混合增塑剂, 如甘油和水的混合物, 甲酰胺和尿素的混合物, 乙酰胺和尿素的混合物, 甘油和蔗糖的混合物, 柠檬酸和甘油的混合物。反应性 TPS 具有良好的力学性能和较好的抗老化性能。此外, 盐的存在会影响淀粉中的这种排斥作用, 从而导致淀粉理化性质发生一些变化。Fabra 等<sup>[3]</sup>用酪蛋白酸钠和甘油的混合物作为增塑剂制备 TPS 薄膜, 酪蛋白酸钠的加入降低了结晶度, 并抑制了 TPS 的再生

性。近年来, 变性淀粉也被用于研究 TPS。Zhang 等<sup>[4]</sup>在淀粉中加入氧化淀粉和甘油, 制备 TPS 样品, 氧化淀粉的加入提高了 TPS 样品的流变性能和韧性。

本研究以玉米淀粉, 甘油和过氧化苯甲酰(BPO)为原料, 混合后挤出制备氧化 TPS, 在熔融挤出过程中, BPO 能将淀粉或甘油氧化, 从而可能使样品具有独特的表现。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

玉米淀粉(食品级), 河南永昌飞天淀粉糖有限公司; 甘油、过氧化苯甲酰(BPO), 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

高速混合机(SHR10A 型), 东莞市九通机械有限公司; 单螺杆挤出机(SJ25-ZLF03 型), 北京泽岛机械有限公司; 精密注塑机(TW1580 型), 宁波通用塑料机械制造有限公司; 电子万能试验机(CMT4504

**基金项目:** 河南省教育厅自然科学项目(15A430020); 河南工业大学“省属高校基本科研业务费专项资金”项目(2015XTCX08); 河南工业大学教改教研专项(26400059)

**作者简介:** 程文喜(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要研究高分子材料的加工与改性。

型),济南川佰仪器设备有限公司;X-射线衍射仪(XRD,Rigaku D 型),日本理学株式会社;扫描电子显微镜(SEM,INSPECT F50 型),美国 FEI 公司。

## 1.2 试样制备

将玉米淀粉在 60℃ 下干燥 12h,加入一定量甘油,在高速混合机中搅拌 10min,在密封袋中静置 48h,然后按比例加入 BPO(1 份、2 份、3 份和 5 份)并搅拌混合 10min,再经单螺杆挤出机挤出造粒得到 TPS 粒料,料筒温度为 150℃。将样品粒料烘干后用精密注塑机加工成标准试样,密封保存以备进行性能测试。

## 1.3 结构表征与性能测试

羧基含量测定:通过滴定测定<sup>[5]</sup>,将约 2g 样品与 25mL 0.1mol/L 盐酸混合,并用磁力搅拌器搅拌该浆液 30min。然后将浆料小心地转移到 500mL 烧杯中,并用蒸馏水将体积调节至 300mL。将浆液在沸水浴中连续搅拌加热 15min 以确保完全凝胶化。然后用蒸馏水将浆液调节至 450mL,并用 NaOH 溶液滴定至 pH=8.3。同时进行空白测试。将样品消耗的 NaOH 毫摩尔数扣除空白样消耗的 NaOH 毫摩尔数后除以样品干重,即可得到样品的羧基含量(mmol/g)。

XRD 分析:在样品槽内将淀粉粉末压实、压平,待测;将 TPS 压成平板后待测。测试条件:铜辐射  $K\alpha(k=1.5418\text{\AA})$ ,电压 40kV,工作电流 30mA。

断面形貌观察:将试样在液氮中淬断,断面喷金处理,用 SEM 观察断面形貌,扫描电压为 5kV,距离 14mm。结晶度( $X_c$ )采用结晶峰的面积除以结晶峰和非结晶峰的总面积的办法计算<sup>[6]</sup>。

拉伸性能:拉伸性能按 GB/T 1040—2006 测试,拉伸速率 25mm/min,每个样品至少测试 7 个样条。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BPO 用量对 TPS 羧基含量的影响

BPO 用量对 TPS 羧基含量的影响见图 1。由

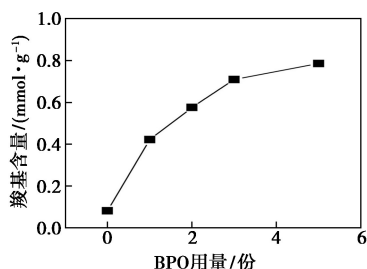


图 1 BPO 用量对 TPS 羧基含量的影响

图可知,未混入 BPO 的 TPS 羧基含量不为零,这可能是由于在熔融挤出期间淀粉或甘油被空气氧化。TPS 中羧基含量随 BPO 用量的增加而增加,但是增加幅度逐步降低,这是因为 BPO 用量高时,其利用率降低。

### 2.2 XRD 分析

图 2 为淀粉和 TPS 的 XRD 谱图。由图可知,淀粉在 15.6°、17.7°和 23.6°位置拥有明显的 2θ 峰,说明淀粉为 A 型结晶。而 TPS 在经过 150℃ 挤压后,在 13.7°和 21.2°生成了新的 2θ 峰,此为 V 型晶体的特征峰。对比添加 BPO 前后 TPS 的 XRD 谱图可以发现,添加 BPO 前,TPS 在 18.5°有一个明显的 2θ 峰,而添加 BPO 后,TPS 在此位置的 2θ 峰基本没有。18.5°为  $E_H$  晶体结构,这是 TPS 在一定温度和湿度下挤压过程中形成的,说明 TPS 原料中加入 BPO 后,显著降低了 TPS 在单螺杆中的挤压效应,从而阻碍了  $E_H$  晶型的生成。淀粉和 TPS 的结晶度列于表 1。由表可知,未添加 BPO 的 TPS 结晶度最高,为 18.7%。而添加 BPO 后,TPS 的结晶度明显降低,分别为 14.3%、13.2%、13.0%和 11.7%。这是因为 BPO 不仅能氧化淀粉分子,而且分解淀粉的分子,因此,结晶度下降。

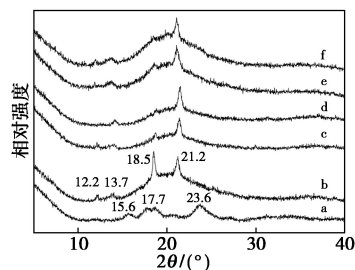


图 2 淀粉(a)和 TPS(b—f)的 XRD 谱图  
(BPO 用量:b:0 份;c:1 份;d:2 份:e:3 份:f:5 份)

表 1 淀粉及 TPS 的结晶度

| 淀粉/甘油/BPO | 淀粉       | 100/35/0 | 100/35/1 |
|-----------|----------|----------|----------|
| 结晶度       | 30.6     | 18.7     | 14.3     |
| 淀粉/甘油/BPO | 100/35/2 | 100/35/3 | 100/35/5 |
| 结晶度       | 13.2     | 13.0     | 11.7     |

### 2.3 拉伸性能分析

TPS 的拉伸曲线见图 3。由图可知,未添加 BPO 的 TPS 拥有最高的拉伸强度和最低的断裂伸长率,分别 5.61MPa 和 43.5%。当 BPO 被加入到淀粉和甘油后,TPS 的拉伸强度逐步降低,分别为

4.93MPa、4.79MPa、4.25MPa 和 3.92MPa,而它们的断裂伸长率得到显著提升,分别提高到 74.6%、124.5%、88.7%和 84.7%。这主要是因为 BPO 加入后,将淀粉或甘油中的羟基氧化成羧基,一方面提高了淀粉和甘油分子间的作用力,另一方面降低了 TPS 的结晶度,从而提高其韧性。但是 BPO 加入后,TPS 的韧性提升幅度不同,其中使用 2 份 BPO 的 TPS 韧性最好,这可能是因为更多的 BPO 加入后,较多的 BPO 将淀粉大分子降解,从而降低了其韧性<sup>[7]</sup>。

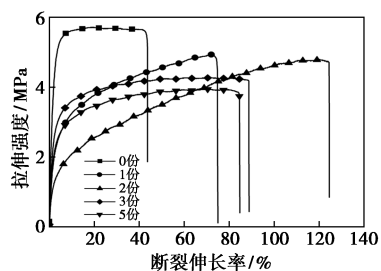


图 3 添加 BPO 前后 TPS 的拉伸曲线图

## 2.4 SEM 分析

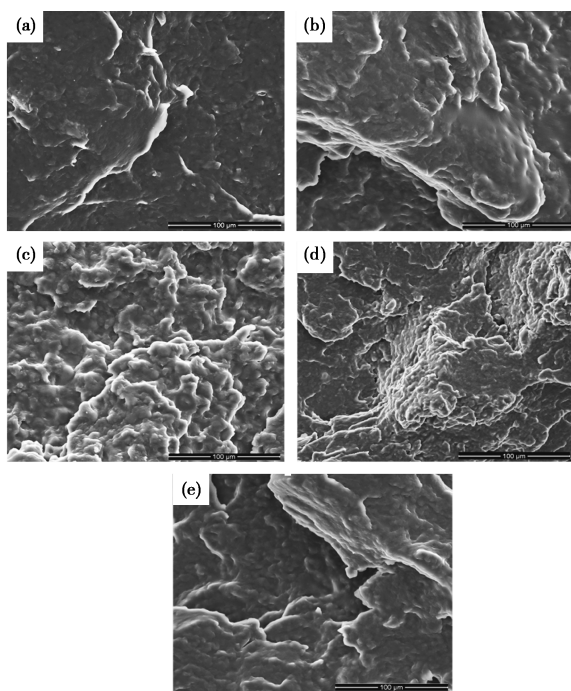


图 4 TPS 的断面 SEM 图

[BPO 用量/份:(a)0;(b)1;(c)2;(d)3;(e)5]

图 4 为 TPS 的断面 SEM 图。由图可知,未使用 BPO 的 TPS 显示斑块形状的脆性断口形貌。加入 BPO 后,TPS 的断面均呈现部分或者明显的韧性断裂特征,尤其是加入 2 份和 3 份 BPO 的 TPS,它们的断面呈现韧性断裂特征的横条纹和韧窝,这进一步说明了 BPO 的加入,提升了 TPS 的韧性。

## 3 结论

将 BPO 加入玉米淀粉和甘油中,采用熔融挤出法制备了 TPS,BPO 的加入对 TPS 结构和性能产生了显著影响。BPO 加入后,TPS 的羧基含量得到提升,结晶度降低,熔融挤出效应显著减弱,TPS 的韧性得到显著提升,断面表现为韧性断裂特征。

## 参考文献

- [1] Lee J, McCarthy S. Biodegradable poly (lactic acid) blends with chemically modified polyhydroxyoctanoate through chain extension[J]. J Polym Environ, 2009, 17: 240-247.
- [2] Yang J, Yu J, Ma X. A novel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch[J]. Chin Chem Lett, 2006, 17: 133-136.
- [3] Fabra M J, Rubio A L, Martín J A, et al. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 261-268.
- [4] Zhang Y, Wang X, Zhao G, et al. Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch [J]. Carbohydr Polym, 2013, 96: 358-364.
- [5] Sánchez-Rivera M M, García-Suárez F J L, Velázquez V M, et al. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite[J]. Carbohydr Polym, 2005, 62: 50-56.
- [6] Köksel H, Sahbaz F, Özboy O. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch[J]. Cereal Chem, 1993, 70: 481-483.
- [7] Samuel L O, Adebawale K O, Ogunsanwo B M, et al. Oxidized and acid thinned starch derivatives of hybrid maize: functional characteristics, wide-angle X-ray diffractometry and thermal properties[J]. Int J of Biol Macromol, 2005, 35: 71-79.

收稿日期: 2017-12-05