

改性超细高岭土填充淀粉壳聚糖复合薄膜的制备及性能研究

张枝健¹ 葛 鑫^{1*} 邢瑞光¹ 张邦文^{1,2*}

(1.内蒙古科技大学材料与冶金学院,包头 014010;2.内蒙古科技大学分析测试中心,包头 014010)

摘 要 选用辛基三甲氧基硅烷(OTMS),通过一步法制备了改性超细高岭土(FK)。以淀粉-壳聚糖(SCS)为基体,使用溶液插层法制备了超细高岭土-淀粉-壳聚糖复合薄膜(SCSFK)。经红外光谱仪和 X 射线衍射仪探究了偶联剂改性机理,高扫描电镜结果表明填料与基体界面明显改善,热分析结果表明 FK 对复合材料热稳定性提升效果最佳,热机械分析检测 SCSFK 的玻璃转化温度(T_g)较 SCS 降低了 77℃,拉伸实验表明 SCSFK 拉伸强度较 SCS 提升了 330%,断裂伸长率提升了 200%,耐水性实验表明 SCSFK 疏水性明显增强。

关键词 淀粉,壳聚糖,超细高岭土,硅烷偶联剂

Preparation and property of starch-chitosan-modified superfine kaolin composite film

Zhang Zhijian¹ Ge Xin¹ Xing Ruiguang¹ Zhang Bangwen^{1,2}

(1.School of Materials and Metallurgy,Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;2.Instrumental Analysis Center,Inner Mongolia University of Science and Technology,Baotou 014010)

Abstract Octyltrimethoxysilane (OTMS) was used to modify superfine kaolin (K,FK) by a one-step method. Herein,starch-chitosan was treated as matrix while superfine kaolin-starch-chitosan composite films (SCSK,SCSFK) were prepared by solution intercalation method.The modification mechanism were explored by results of FT-IR and XRD.FESEM images showed that the interface between filler and matrix was improved obviously.The results of thermal analysis attested that FK had the best effect on enhancing the thermal stability of composites.The glass transition temperature (T_g) of SCSFK was decreased by 77℃ compared with SCS by results of DMA.The tensile strength and elongation of SCSFK were improved by 330% and 200% than that of SCS respectively.The hydrophobicity of SCSFK was enhanced.

Key words starch,chitosan,superfine kaolin,silane coupling agent

近年来,环境友好型材料正在逐渐取代传统石油化工材料,生物基材料概念的提出使其在绿色包装、医学和柔性电子等领域显示了广泛的应用前景^[1]。淀粉是具有生物相容性的天然多糖,但其薄膜耐水性和回弹性差以及脆性高^[2]。壳聚糖是一种常见的生物多糖,分子量低于淀粉,分子链中有大量羟基以及氨基,易于改性和交联,因此常用做淀粉基薄膜的增塑剂及补强剂^[3],共混后,可削弱或破坏淀粉分子内原有的氢键,形成分子间氢键从而降低结晶度^[4]。

将无机填料插入聚合物内部,使其颗粒破碎,进一步削弱或破坏分子间及分子内氢键作用,从而使复合材料结晶度下降,同时也提升了其机械性能^[5]。作为应用广泛的无机填料之一,经表面改性的超细

基金项目:国家自然科学基金(51164026);内蒙古科技大学创新基金(2016qdl-B20)

作者简介:张枝健(1993-),男,硕士研究生,主要从事天然高分子复合材料研究。

联系人:葛鑫(1984-),男,讲师,主要从事高分子材料研究。

张邦文(1973-),男,教授,主要从事新能源材料研究。

高岭土通常是极佳的选择^[6]。通过表面或层间接枝官能团,从而使超细高岭土表面性质发生变化,增强与基体之间的相容性^[7]。

本研究以淀粉壳聚糖共混溶液为基体,选用超细高岭土作为无机填料,经一步法对超细高岭土进行表面改性,选用辛基三甲氧基硅烷是因为其含有烷氧基,经水解变成一种同时具有亲水基团(Si—OH)和疏水基团(Si—O—Si)的两性物质,亲水基团可与填料表面基团产生化学反应,形成共价键和氢键,而疏水基团则可与聚合物相互缠绕生成更稳固的化学键,从而达到改性的目的^[8]。以增强无机填料与聚合物基体结合的界面能,进而提升复合材料的力学性能及耐水性。通过一系列结构表征对改性及增强机理进行探究,并对复合材料进行拉伸实验及耐水性实验从而评估改性填料对其机械强度的影响。

1 实验部分

1.1 材料

马铃薯淀粉(S,直链淀粉)、壳聚糖(CS,黏度<200mPa·s,脱乙酰度80%)、超细高岭土(K,最细颗粒度 $\leq 2.5\mu\text{m}$)、辛基三甲氧基硅烷(OTMS,97%)、冰乙酸(AR,99.5%),上海阿拉丁生化科技有限公司;聚氨酯脱模剂,上海美树生物科技有限公司。

1.2 一步法改性超细高岭土

将0.1g超细高岭土分散于10mL去离子水中,超声处理1h使其均匀分散,之后滴入醋酸,调节pH至4,加入硅烷偶联剂,并在65℃下水浴搅拌1h,将分散液真空干燥获得经改性后的超细高岭土。

1.3 复合材料的制备

首先,将1g S在65℃水浴搅拌条件下溶解于30mL去离子水中制得淀粉水溶液并冷却至室温,将10mL淀粉水溶液倒入模具中于75℃真空干燥10h获得S薄膜;其次,将1g CS在搅拌条件下溶解于30mL 98%醋酸水溶液中,将10mL壳聚糖醋酸溶液倒入模具中于75℃真空干燥10h获得CS薄膜;将20mL淀粉溶液及20mL壳聚糖溶液共混后使用超声机处理1h获得基体溶液,其中10mL倒入模具中于75℃真空干燥10h获得淀粉壳聚糖复合薄膜(SCS)。然后,将0.17g超细高岭土加入10mL淀粉壳聚糖基体溶液中,超声处理1h后倒入模具,

于75℃下真空干燥10h获得超细高岭土复合薄膜(SCSK);另取0.34g超细高岭土,加入辛基三甲氧基硅烷2mL及去离子水10mL后,于75℃下真空干燥获得改性超细高岭土(FK);取其中0.17g FK加入到淀粉壳聚糖基体溶液中,其余备用,将混合溶液在恒温摇床中震荡1h,倒入模具中,于75℃下真空干燥10h,获得改性超细高岭土复合薄膜(SCSFK);上述模具为经聚氨酯脱模剂表面涂覆后的聚四氟乙烯模具。

1.4 测试与表征

经红外光谱仪(FT-IR,RX1型,Burke公司)以ATR模式记录样品的FT-IR谱图,分辨率为 4cm^{-1} ;通过带CuK α 靶的X射线衍射仪(XRD,D8型,Bruker公司)分析样品在 $2\theta=5\sim 30^\circ$ 范围内的晶体结构,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$;使用配有能谱仪(EDX)的场发射扫描电镜(FESEM,S-800型,Hitachi公司)观察薄膜断面形貌,薄膜样品经液氮淬冷及表面喷金后获得;采用综合热分析仪(DSC/TG-DTG,STA449C型,NETZSCH公司)分析样品在 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内的热力学性能(其中,DSC的温度范围为 $25\sim 350^\circ\text{C}$),升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;利用动态热机械分析仪(DMA,DMA8000型,PerkinElmer公司)对样品在 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内进行热机械分析[其中静态蠕变测试(TMA)温度范围为 $30\sim 40^\circ\text{C}$],薄膜尺寸 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.1\text{mm}$,频率1.5Hz,静态载荷0.5N,动态载荷0.2N;根据ASTM标准方法,使用电子万能试验机(MTS)在1mm/min拉速下测试哑铃型薄膜的拉伸性能,尺寸 $10\text{mm}\times 0.1\text{m}$;利用接触角测量仪(Harke型,Peking公司),将 $5\mu\text{L}$ 水滴到0.1mm厚的薄膜表面并拍照,以基线圆法分析照片,计算润湿角;根据GB 1037—1988的称重法测定样品的水蒸汽透过量(WVT),按式(1)计算水蒸汽透过率(WVP)。

$$\text{WVP} = \Delta m \times \Delta t \times d / A \times \Delta P \quad (1)$$

式中, Δm 为称重法所测得失水质量,g; Δt 为24h; d 为薄膜厚度,统一为0.1mm; A 为薄膜面积,统一为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$; ΔP 为称重法时烧杯内外气压差 $3.167\times 10^3\text{Pa}$ ^[9]。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

图1为K、FK、SCS、SCSK和SCSFK的FT-IR谱图。

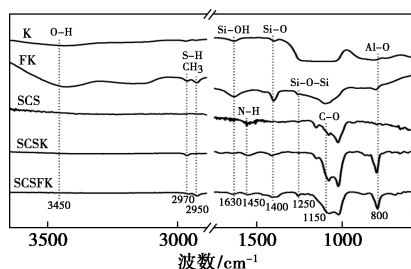


图1 K、FK、SCS、SCSK 和 SCSFK 的 FT-IR 谱图

由图可见,经 OTMS 改性后,FK 在保持原有特征峰的基础上出现了属于 CH_3 (2950cm^{-1}) 的特征峰,同时, S-H (2970cm^{-1}) 的出现表明疏基官能团成功负载至 K 的表面或层间, Si-O-Si (1250cm^{-1}) 的出现表明偶联剂水解后产生的 Si-OH 成功与 K 结合。由于基体 SCS 由淀粉及壳聚糖共混而得,经填充后的 SCSK 及 SCSFK 中出现了对应填料的特征峰。由于接枝官能团与基体之间的相互作用影响基体的固有振动特性,导致 SCSFK 的 FT-IR 谱图中没有出现叔醇的特征峰,这些现象表明 K 和 FK 均与基体结合成功。

图 2 为 K、FK、SCS、SCSK 和 SCSFK 的 XRD 谱图。

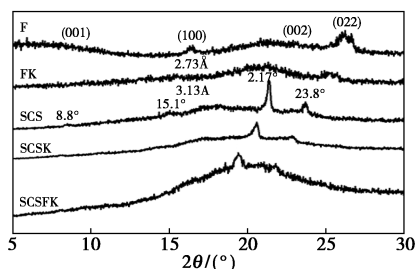


图2 K、FK、SCS、SCSK 和 SCSFK 的 XRD 谱图

由图可见,FK 并没有呈现出位于 001 晶面的衍射峰且其余晶面的特征峰强度均有所减弱。同时,对应于 100 晶面的晶面间距明显增大,表明经 OTMS 改性后,分子链有序程度降低但其主体结构并未发生显著变化,改性同时发生在表面及层间。由于淀粉及壳聚糖都是部分结晶^[10],SCS 的衍射峰位于 $2\theta=8.8^\circ$ 、 15.1° 、 21.7° 和 23.8° 。经 K 填充后,SCSK 的衍射峰角度明显变小,强度减弱,与淀粉和壳聚糖相比,K 的分子较小,插层进入基体后降低结晶程度。而经 FSK 填充后,与 SCSK 相比,SCSFK 的衍射峰角度更小且强度更弱,这表明由于 FSK 表面及层间均接枝官能团,对基体结晶的抑制效果更为明显。

图 3 为 K、FK、SCS、SCSK 和 SCSFK 的 SEM 图。

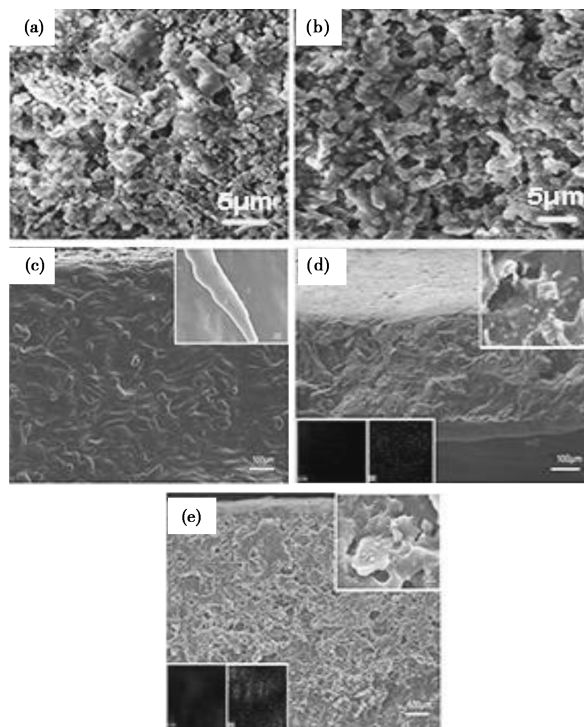


图3 K(a)、FK(b)、SCS(c)、SCSK(d)和 SCSFK(e)的 FESEM 图
(右上角插图为局部放大图,左下角插图为 Al 及 Si 元素面扫描能谱图)

由图可见,FK 的层间距大于 K,改性后高岭土的层间距增大。由图 3(c)插图可见,淀粉分子纤维状的局部结构,且其上面的凸起来自共混后的游离基团,为基体与填料的结合提供了有利条件。由图 3(d)可以观察到明显的结构变化,SCSFK 薄膜呈现致密的絮状结构,微观结构的显著增强将会提升材料的机械性能,由图 3(d)插图可见明显的片层状 FK,且其表面存在明显的凸起,表明 OTMS 改性成功。

2.2 材料的热性能分析

SCS、SCSK 和 SCSFK 的 DSC 曲线见图 4,相关数据见表 1。

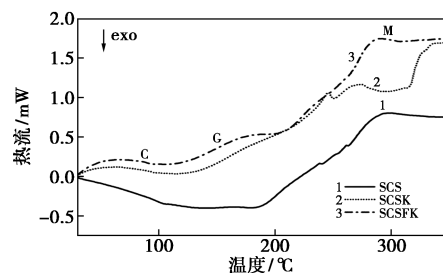


图4 SCS、SCSK 和 SCSFK 的 DSC 曲线图

表 1 DSC 曲线数据

样品	玻璃转化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	脱水温度/ $^\circ\text{C}$	分解温度/ $^\circ\text{C}$	降解温度/ $^\circ\text{C}$
SCS	214	125	219	250
SCSK	175	126	210	279
SCSFK	137	122	188	287

由图可见,每条曲线存在 3 个峰:玻璃化热流值峰(G)、吸热峰(M)和放热峰(C)^[11]。由于淀粉和壳聚糖都是部分结晶,在形成复合材料后交联密度高且分子结构中刚性结构多,发生玻璃化转变时的热效应并不明显,因此 DSC 中的 G 峰不仅能反映分子链秩序的变化,其对应的温度还能表示 T_g 。由图 4 及表 1 可见,G 峰的峰值及 T_g 均是 SCSFK 最低,这表明 FK 能够显著地抑制基体结晶。由表 1 可见,复合材料的脱水温度变化不同,这是由于 K 中所含有的自由水以及层间水导致复合材料的脱水过程延长,而 FSK 由于接枝官能团将层间水挤出,基体结合后所形成的絮状结构促使在固化过程中水汽大量排出。此外,复合材料中填料的存在成功延缓了样品的降解过程,所以复合材料的降解温度都有所提高,热稳定性增强。

热重分析可进一步探究 K 及 FK 对复合材料热稳定性的增强机理,SCS、SCSK 和 SCSFK 的 TG/DTG 曲线见图 5。

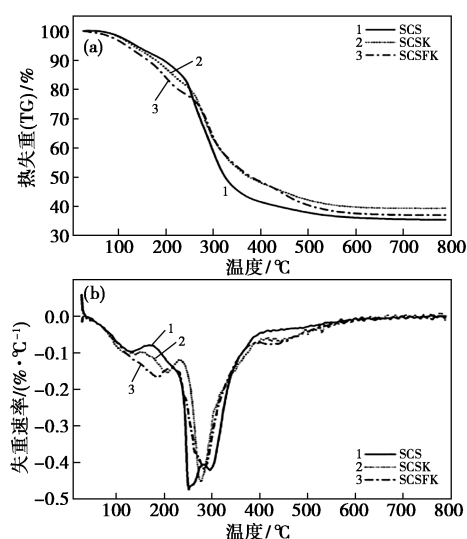


图 5 SCS、SCSK 和 SCSFK 的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

如图 5(a)所示,复合材料的失重分为 3 个阶段,分别为水的失重、基体的失重和填料的失重。由于 SCS 中含有大量的自由水,经填充后基体分子链

被打断,水汽流失速度变快。复合材料的结构由 K 或 FK 的脱落/剥离作用所主导,在固化过程中,大量分子间及内部的水分被挤出到表面,而填料所形成的“屏障作用”抑制了表面水分的流失,热稳定性得到了提高^[12]。在本次实验中,失重最大温度($T_{\max}$)是失重速率最快时对应的温度^[13]。在图 5(b)中,SCS、SCSK 和 SCSFK 的 $T_{\max}$ 依次增加,但失重速率依次递减。这表明填料形成的“屏障作用”对热稳定性的提高十分显著。

2.3 DMA 分析

SCS、SCSK 和 SCSFK 在 30~250 $^\circ\text{C}$ 范围内的 DMA 曲线见图 6。

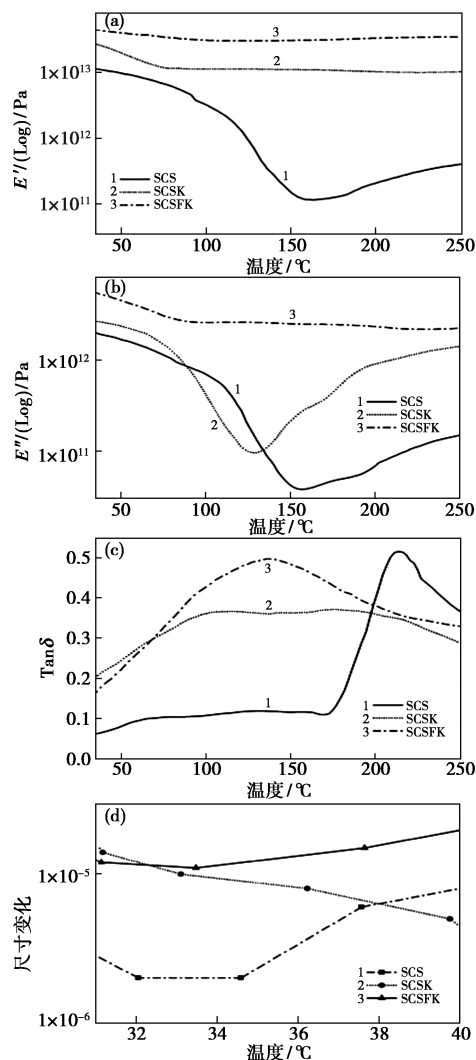


图 6 SCS、SCSK 和 SCSFK 的 DMA 曲线图

[(a)储能模量;(b)损耗模量;(c)损耗正切;(d)静态蠕变]

储能模量可以反映材料的弹性大小。由图 6(a)可见,SCS 的储能模量在温度升高的过程中产生了快速下降后再升高的现象,在受热过程中,部分分

子链发生了团聚导致局部热应力集中。SCSFK 的储能模量最高,由于 FK 具有较大的径厚比,与基体接触的界面面积大,官能团与基体相互作用形成氢键,使交联密度提升,从而使被施加的外力由基体转移至具有较高模量的 FK 上。损耗模量反映了材料的黏性大小。由图可见,SCS 和 SCSK 均发生了损耗模量快速下降然后再上升的现象,填料在基体中的分散及其界面能对损耗模量影响较大。损耗正切是损耗模量与储能模量的比值,峰值的对应温度反映材料的 T_g 。由图 6(c)可见,SCS、SCSK 和 SCSFK 的 T_g 依次为 214°C 、 175°C 及 137°C ,最大差值为 77°C 。 T_g 的降低归因于填料官能团促使基体交联点之间的距离减小,基体的交联程度被抑制。此外,插入填料后,基体的有效体积减小,产生了“体积效应”^[14]。由于在常温下 SCS 的损耗模量高于 SCSK,因此对常温状态下的复合材料进行 TMA 测试以进一步探究模量和形变的关系^[15]。由图 6(d)可见,静态蠕变曲线具有阶梯式变化,这种变化反映了加热过程中薄膜柔软度的变化。SCSFK 的形变在整个温度范围内最大,其内部不仅有新形成的大量氢键,官能团的存在还吸附了基体中游离的胶束,对形变的阻力更大,即弹性模量更大,所以其弹性最佳。

2.4 力学性能分析

SCS、SCSK 和 SCSFK 的力学性能数据见表 2。

表 2 材料的力学性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)
SCS	13.9	0.7	17.3
SCSK	34.6	1.1	34.5
SCSFK	60.3	1.4	48.6

由表 2 可见,SCSFK 拉伸强度较 SCS 提升 330%,断裂伸长率提升 200%。SCSK 的力学性能虽然有一定提高,但是未经改进的填料与基体的结合力较弱。SCSFK 力学性能显著增强是由于 FK 携带的官能团不仅提高了界面能,还提供了新的化学交联点,从而弥补了界面缺陷,在受到外加拉力时,延缓了分子链的断裂,并且均匀地降低了应力集中程度。

2.5 耐水性分析

相同材料的接触角大小取决于材料极性,极性越弱,疏水性越强,角度越大^[16]。当角度小于 90° 时材料表面亲水,当角度大于 90° 时材料表面疏水^[17]。

图 7 为 SCS、SCSK 和 SCSFK 的接触角图。

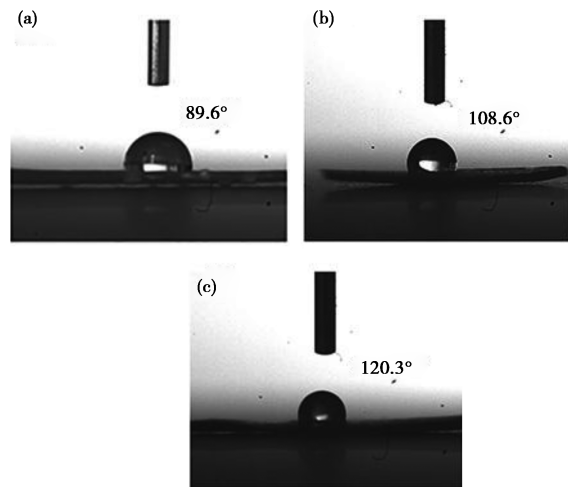


图 7 SCS(a)、SCSK(b)和 SCSFK(c)的接触角图

由图可见,SCS、SCSK 和 SCSFK 的接触角依次为 89.6° 、 108.6° 和 120.3° ,表明复合材料的疏水性增强。当 K 插入基体时,延缓了基体分子链的长链运动,片层状填料在与基体结合后产生新的交联点,所形成的致密结构产生了阻隔作用,阻断水滴与基体中极性基团的接触。经 OTMS 水解后的长链烷基成功接枝在 FSK 上,由于低极性烷基的存在,抑制了填料的极性,进一步提升了填料的阻隔作用。

为了进一步评估薄膜的耐水性,对样品进行了 24h 的耐水性实验,结果见图 8。

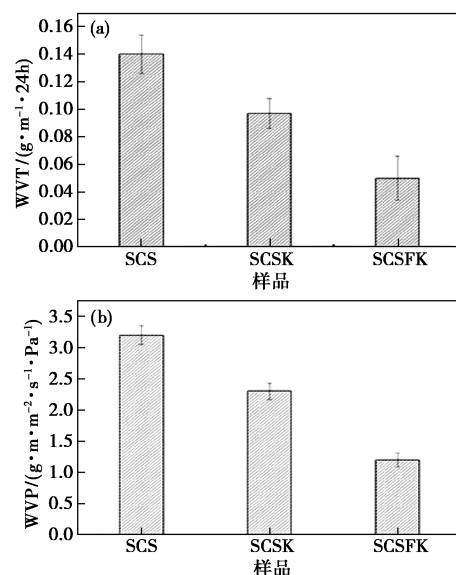


图 8 SCS、SCSK 和 SCSFK 的 WVT(a)和 WVP(b)变化趋势图

由图可见,SCSK 的 WVT 值较 SCS 有明显降低,填料与基体结合后,提高了表面耐水性和内部耐水性,当水蒸汽由表面渗透接触到材料内部结构时,

由于填料的阻隔作用,阻碍了水蒸汽通过,进而降低了 WVT 值。同时,通过计算 WVP 可以更精确地表明复合材料的耐水性。未经改性的 K 与基体的界面能低,当填充量提高后,容易形成团聚,富集的填料会导致复合材料内部形成较大的空隙,从而使水蒸汽顺利通过,导致材料的耐水性降低。FK 避免了团聚的出现,长链烷基的存在使水蒸汽透过路径再次延长,复合材料的耐水性进一步提升。

3 结论

成功使用一步法改性超细高岭土,并通过溶液插层法及浇铸法制备复合材料。未经改性的超细高岭土对基体的微观结构及机械性能有一定提升,表明超细高岭土对淀粉壳聚糖基体具有明显的增强作用。辛基三甲氧基硅烷经水解后的不同官能团接枝在超细高岭土表面和层间,经插层进入基体后,在不破坏分子结构的前提下改变了分子构型,填料与基体以氢键和离子键成功结合,有效地降低了复合材料的结晶程度,提升了复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和耐水性。因此,改性无机填料对提高天然高分子聚合物机械性能具有良好的效果。

参考文献

- [1] Flores-Hernández C, Colin-Cruz A, Velasco-Santos C, et al. All green composites from fully renewable biopolymers; chitosan-starch reinforced with keratin from feathers[J]. *Polymers*, 2014, 6(5): 686-705.
- [2] Mendes J F, Paschoalin R T, Carmona V B, et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 452-458.
- [3] Yusof Y M, Shukur M F, Illias H A, et al. Conductivity and electrical properties of corn starch-chitosan blend biopolymer electrolyte incorporated with ammonium iodide[J]. *Physica Scripta*, 2014, 89(3): 35-37.
- [4] Clasen S H, Muller C M O, Parize A L, et al. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 348.
- [5] Mende M, Schwarz D, Steinbach C, et al. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan-investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis[J]. *Colloids and Surface A*, 2016, 510(5): 275-282.
- [6] Kaewtatip K, Tanrattanakul V, Phetrat W. Preparation and characterization of kaolin/starch foam[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 80-81: 413-416.
- [7] Diaz M, Villa-García M A, Duarte-Silva R, et al. Preparation of organo-modified kaolinite sorbents; the effect of surface functionalization on protein adsorption performance[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2017, 530(5): 181-190.
- [8] Ferreira B F, Ciuffi K J, Nassar E J, et al. Kaolinite-polymer compounds by grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate and 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146(15): 526-534.
- [9] Douglas M, Helen P, Ineke T, et al. Novel polymer clay-based nanocomposites; films with remarkable optical and water vapor barrier properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(7): 836-845.
- [10] Cyras V P, Manfredi L B, Ton-That M T, et al. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73(1): 55-63.
- [11] Taubert A, Palivan C, Casse O, et al. Ionic liquid-crystal precursors (ILCPs) for CuCl platelets; the origin of the exothermic peak in the DSC curves[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11): 4077-4082.
- [12] Ayana B, Supratim S, Khatua B B. Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch(TPS)/poly(lactic acid)(PLA)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110(38): 430-439.
- [13] Aimé-Mbey J, Hoppe S, Thomas F, Cassava starch-kaolinite composite films, thermal and mechanical properties related to filler-matrix interactions[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(1): 184-191.
- [14] Homer S, Kelly M, Day L. Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content-a comparison of DSC and TMA[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 108(1): 1-9.
- [15] Jin Z, Pramoda K P, Guo X, et al. Dynamic mechanical behavior of melt-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 337(1-3): 43-47.
- [16] Samyn P. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(19): 6455-6498.
- [17] Gao W, Dong H, Hou H, et al. Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch-clay nanocomposites by film blowing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(1): 321-328.

收稿日期: 2018-12-11

修稿日期: 2019-02-12