

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.004

正硅酸乙酯原位聚合改性淀粉膜的制备和性能

吴佳伟,常瑶,林群芳,周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:采用正硅酸乙酯 (TEOS) 原位聚合改性制备了淀粉膜,研究了其性能。当 TEOS 用量为淀粉的 25% 时,膜的力学性能最好,拉伸强度和断裂伸长率分别为 16.91 MPa 和 24.88%。此外,还进行了电子能谱仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射和降解性测试。结果表明,淀粉膜中 Si 元素含量与添加量吻合,硅羟基与淀粉分子中的羟基发生了脱水缩合反应;淀粉膜表面均一平整,结晶度低,热塑性、降解性良好,是一种可完全生物降解的环保材料。

关键词:淀粉材料;正硅酸乙酯;纳米二氧化硅;力学性能;完全降解

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0013-04

Preparation and Characteration of Starch Film Modified by Situ Polymerization with Tetraethoxysilane

Wu Jiawei, Chang Yao, Lin Qunfang, Zhou Xiaodong

(National Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : Starch film was prepared by situ polymerization with tetraethoxysilane (TEOS), and its properties were studied. When the usage of TEOS is 25% of the starch, the mechanical properties of the film are best, and the tensile strength and elongation at break are 16.91 MPa and 24.88%, respectively. In addition, EDS, SEM, XRD and degradation tests were performed. The results show that the content of Si in starch film is consistent with the amount of addition, and the silica hydroxyl and starch hydroxyl reacts by dehydration condensation. The starch film has flat surface, low crystallinity, good thermoplasticity and high degradability, which is a kind of environmentally friendly material.

Keywords : starch material ; tetraethoxysilane ; nano-silicon dioxide ; mechanical property ; completely degradable

随着经济的不断发展,科学技术不断取得突破,各种各样的材料被研制出来,并投入生产应用。塑料凭借其优异的性能,如良好的力学性能、突出的耐久性和耐候性,得到了越来越广泛的应用。然而,传统塑料的原料几乎都来自于石油产品,石油资源日渐枯竭,且传统塑料难以降解,会对环境造成很大的污染。

淀粉作为一种可再生资源,具有产量高、来源广泛、价格低廉等优点,且废弃后可经过微生物作用而降解,是一种环境友好型的原料^[1]。随着人们环保意识的不断提高,淀粉塑料作为传统塑料制品的替代品,得到了各国学者的持续关注和研究^[1]。

近年来,研究者们将淀粉与其它可降解高分子共混,如聚乙烯醇 (PVA)^[2-3]、聚乳酸 (PLA)^[4-5] 和聚己内酯 (PCL)^[6] 等,制备出了淀粉基塑料制品。这类共混材料的优点在于力学性能、热塑性较好,但较高的原料价格导致生产成本较高,难以大规模生产应用。因此,有较多研究者^[7-9] 正致力于全淀粉塑料的研究,以提高其力学性能和耐水性,且取得了一系列进展。

纳米 SiO₂ 作为一种无毒无味、污染小、抗菌性好、与高分子聚合物相容性好的无机填料,被大量应用于提高淀粉塑料的力学性能^[2,3,5]。但纳米 SiO₂ 容易团聚^[10],对力学性能的提高程度有限,为此将

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金项目

通讯作者: 周晓东,教授,主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料研究

E-mail: xdzhou@ecust.edu.cn

收稿日期: 2017-11-15

引用格式: 吴佳伟,常瑶,林群芳,等. 正硅酸乙酯原位聚合改性淀粉膜的制备和性能 [J]. 工程塑料应用,2017,46(1):13-16.

Wu Jiawei, Chang Yao, Lin Qunfang, et al. Preparation and characteration of starch film modified by situ polymerization with tetraethoxysilane[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 13-16.

纳米 SiO_2 的前驱体正硅酸乙酯直接加入淀粉乳液中进行原位改性,研究了淀粉膜的制备及其性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉:食品级,中粮黄龙公司;

正硅酸乙酯 (TEOS), K_2CO_3 : 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

甘油:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器和设备

分析天平:CP114型,上海奥豪斯仪器有限公司;

水浴锅:HH-S型,金坛市恒丰仪器制造有限公司;

搅拌器:EUROSTAR 20 digital,德国 IKA 公司;

鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海一恒科学仪器有限公司;

万能试验机:CMT4204型,深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):NOVA Nano SEM 450型,美国 FEI 公司;

光电子能谱 (EDS) 仪:GENESIS型,美国 EDAX 公司;

X射线衍射 (XRD) 仪:RINT2000型,日本理学仪器公司。

1.3 淀粉膜的制备

将玉米淀粉干燥一段时间至恒重,准确称取 10.0 g 淀粉倒入 250 mL 三口烧瓶中,加入 150 mL 去离子水;插入搅拌棒将其搅匀,然后置于水浴锅中,接上回流冷凝管,在 350 r/min 的搅拌速度下,加热糊化 40 min,水浴锅初始温度为 50℃,设定温度为 90℃;将搅拌速度调为 500 r/min,准确称取一定量的 TEOS,由恒压滴液漏斗缓缓滴入烧瓶中,并继续反应至 3.5 h;将搅拌速度调回 350 r/min,加入 3.5 g 甘油,继续加热搅拌 15 min;去掉三口烧瓶上的冷凝管和空心塞,使之敞口,继续加热搅拌 15 min;最后将得到的混合乳液倒在玻璃板上流延成膜,12 h 后乳液不再流动时,放入 40℃ 鼓风干燥箱干燥成膜,揭膜并放入相对湿度为 44% (K_2CO_3 饱和溶液) 的恒湿干燥器中待用。

1.4 性能测试及表征

淀粉膜力学性能按照 GB/T 27868-2011 测试。取制好的淀粉膜,按照标准中的 1B 型试样尺寸,用

美工刀截取试样,然后用万能试验机测试其力学性能,拉伸速率为 50 mm/min,得到样品的拉伸强度和断裂伸长率,每组样品测 5 次,取平均值。

取干燥平整洁净的淀粉膜,对其表面喷铂,利用 SEM 观察其表面的形貌和结构,利用 EDS 仪对淀粉膜表面进行元素分析。

利用 XRD 仪对淀粉膜进行 XRD 测试,加速电压为 40 kV/100 mA,衍射角范围为 5°~60°,衍射步长为 0.02°。

将淀粉膜剪成 25 mm×25 mm×0.2 mm 的方片,称重后埋于 10 cm 深处的土壤中,定期挖出,洗净烘干至恒重再称重,计算淀粉膜的降解率。每个点重复测量 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 改性原理

滴入淀粉乳液的 TEOS 先在水的作用下水解产生硅醇,而硅醇很不稳定,会脱水发生自聚反应;同时,硅羟基与淀粉分子中的羟基也会受氢键的作用相互靠近,并进一步脱水缩合生成 C—O—Si 的结构而连接在一起,从而形成以 Si 为交联点的网状结构。最终,TEOS 以 SiO_2 的形式留在淀粉中,与直接添加纳米 SiO_2 相比,这种 SiO_2 不易团聚,尺寸更小,能均匀地分散在淀粉中。

2.2 TEOS 添加量对淀粉膜力学性能的影响

通过单因素实验得到了除 TEOS 用量之外其它条件的最优值(实验步骤中已列出),笔者研究 TEOS 用量对淀粉膜力学性能的影响,结果如图 1 所示。

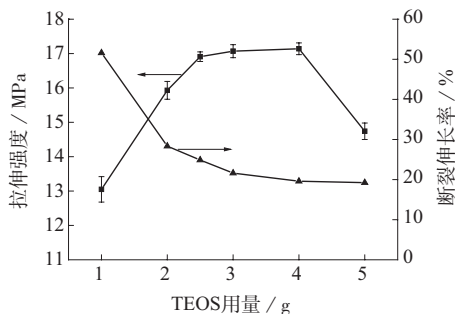


图 1 淀粉膜力学性能随 TEOS 用量的变化图

由图 1 可知,随着 TEOS 用量的增加,淀粉膜的拉伸强度先增大,再趋于稳定,后降低,而断裂伸长率则逐渐降低。这是由于增加 TEOS 的用量会使淀粉膜的交联程度提高,从而使拉伸强度提高、断裂伸长率降低;但当 TEOS 使用过多时,淀粉膜变得不密实,厚度有所增大,肉眼可以明显看到淀粉膜中存在一定的孔隙和缺陷,其表面也会由原来的光滑

逐渐变得粗糙,从微观上看,使用过多的 TEOS 会造成 SiO_2 团聚,使两者的相容性变差,淀粉膜不再均匀致密,局部应力增大,导致拉伸强度大幅降低。根据实验结果,TEOS 的最优用量为 2.5 g (即 TEOS 的用量为淀粉质量的 25%;折算成 SiO_2 约为淀粉的 7.0%),该条件下得到的淀粉膜的拉伸强度为 16.91 MPa,断裂伸长率为 24.88%。

2.3 元素分析

为了定量分析淀粉膜中的元素含量,使用 EDS 仪对其进行了测试,结果如表 1 所示。

表 1 淀粉膜中的元素及其含量

项目	元素			
	C	O	Si	H
理论值 ¹⁾ /%	40.95	50.20	2.34	6.51
实测值/%	46.82	50.64	2.55	
校正值/%	40.95	44.29	2.23	
相对偏差/%		11.77	3.85	

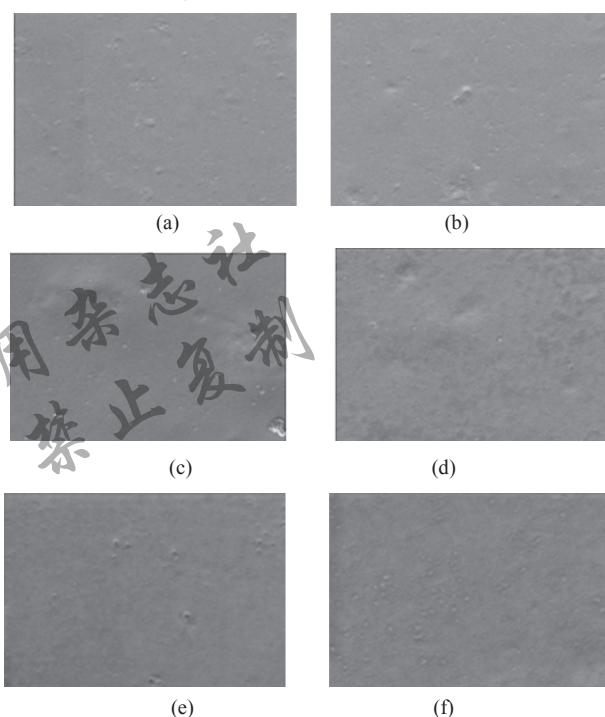
注:1)理论值是根据淀粉膜的配方直接计算所得。

由表 1 可知,淀粉膜中确实存在一定量的硅元素,但 EDS 仪测试结果只给出了 C, O, Si 三者的相对含量,而绝对值并不知晓。由于 C 元素来自于淀粉和甘油,很稳定,反应前后基本不会变化,因此这里以 C 为基准对 O 和 Si 的测试结果进行校正(所得结果仍为相对值),以判断它们与理论值的相对关系。由表 1 可知, Si 元素含量与理论值基本一致,仅略低于理论值,这表明 TEOS 完全反应并留在了淀粉膜中。Si 比理论值低 3.85%,主要有两个原因:一是在滴加反应的过程中有少量残留在恒压滴液漏斗中;二是反应过程中有少量挥发损失。对于 O 元素,烘干的淀粉膜中仍含有少量水分,应该高于理论值,而 O 元素的校正值却低于理论值 11.77%,这说明 TEOS 水解产生的硅醇确实与淀粉发生了交联反应,使淀粉因脱水而失去 O 元素,且反应率较高。正因如此,淀粉膜的拉伸强度才有较大的提高。

2.4 淀粉膜的表面形貌

不同 TEOS 用量制备的淀粉膜表面形貌照片如图 2 所示。图 2a~图 2d 为最优条件制得的淀粉膜在不同放大倍数下的照片,图 2e 和图 2f 分别为 TEOS 用量为 1 g 和 2 g 时放大 10 000 倍的照片。由图 2 可知,最优条件制备出的淀粉膜非常均匀,即使放大 10 000 倍也看不出明显的颗粒,随着放大倍数的增大只是稍稍看到一些细微的白色颗粒,根据比例尺粗略估计最大颗粒直径不到 100 nm,而许多研究者制得的产品仅放大 3 000 倍^[11-12],甚至 1 000

倍,就能明显地看到凹凸不平的淀粉颗粒。这表明,采用 TEOS 原位聚合法能使产生的纳米 SiO_2 尺寸更小,且用量较多时仍能分布均匀,与淀粉的相容性好,这也是制备的淀粉膜拉伸强度高于其它淀粉膜的主要原因之一^[8]。由图 2d,图 2e,图 2f 发现,随着 TEOS 添加量的增加,白色颗粒逐渐变大变明显。可以推测,若继续增加 TEOS 添加量,白色颗粒会更大,导致淀粉膜不均匀,局部应力集中,所以 TEOS 用量增加至 5 g 时淀粉膜强度大幅度下降。

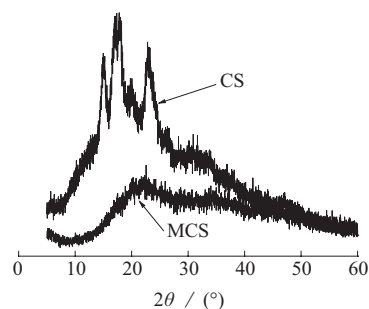


a—最优 $\times 500$; b—最优 $\times 1000$; c—最优 $\times 5000$;
d—最优 $\times 10000$; e—1 g $\times 10000$; f—2 g $\times 10000$

图 2 淀粉膜表面形貌照片

2.5 结晶行为

通过 XRD 衍射实验得到的玉米淀粉及改性后玉米淀粉膜的结果如图 3 所示。



CS—玉米淀粉; MCS—改性后的玉米淀粉膜

图 3 玉米淀粉及改性后的玉米淀粉膜的 XRD 图

由图 3 可知,原玉米淀粉在 2θ 为 $15^\circ, 17.1^\circ$,

18°, 20° 和 23° 附近有 5 处衍射峰,通过对衍射峰峰面积的积分,计算得到其结晶度为 32.93%。将淀粉制成改性淀粉膜后,衍射峰强度大幅减弱,结晶度降低,积分计算值约为 4.87%,但衍射峰的位置基本没有变,即结晶的结构没有发生变化^[13]。结果表明,改性后的淀粉膜结晶度大幅度降低,热塑性大大改善^[1,13]。

2.6 降解性

采用不同 TEOS 用量制得的淀粉膜降解曲线如图 4 所示。

由图 4 可知,在降解的起始阶段,质量损失率快速升至 20% 以上,这是因为淀粉膜中含有水溶性的增塑剂甘油,淀粉膜埋于泥土后,淀粉膜吸收水分,膜内的甘油迅速扩散进入泥土中,当挖出洗涤时也会洗去淀粉膜中剩余的少量甘油,从而导致质量损失率迅速上升,这与配方中甘油的含量大致相符。随着降解时间的延长,淀粉膜的质量损失率先缓慢上升,然后速度逐渐加快,直至最后完全降解。不同的 TEOS 添加量制得的淀粉膜的降解速率几乎一致,说明交联程度的差异不足以对淀粉膜的降解性造成显著的影响。总之,该淀粉膜降解性良好,可以在微生物的作用下快速完全降解,是一种环境友好型材料。

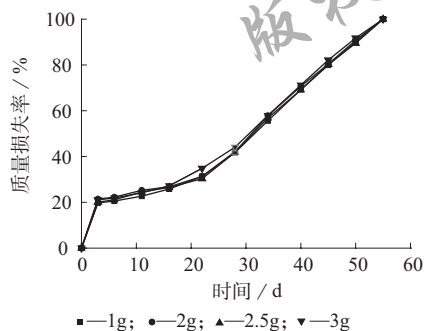


图 4 不同 TEOS 用量淀粉膜的降解图

3 结论

(1) 采用 TEOS 原位聚合法制备了改性淀粉膜,研究了 TEOS 的用量对淀粉膜性能的影响,当 TEOS 用量为淀粉的 25% 时,淀粉膜性能最优,拉伸强度为 16.91 MPa,断裂伸长率为 24.88% ;

(2) Si 元素基本都留在淀粉膜中,且硅羟基与淀粉分子中的羟基发生了脱水缩合反应;

(3) 淀粉膜的表面均匀平整,结晶度为 4.87%,热塑性良好;

(4) 淀粉膜的降解性良好,是一种可完全生物降解的环保材料。

参考文献

- [1] 刘娅梅,周贵凤,李超,等. 淀粉材料的改性与应用[J]. 材料导报, 2015,29(17):73-78.
Liu Yamei, Zhou Guifeng, Li Chao, et al. Modification and application of starch materials[J]. Materials Review, 2015, 29(9):73-78.
- [2] Yao K H, Cai J, Liu M, et al. Structure and properties of starch / PVA / nano-SiO₂ hybrid films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86:1 784-1 789.
- [3] Tang S W, Zou P, Xiong H G, et al. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch / polyvinyl alcohol blend films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72:521-526.
- [4] 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, 110:430-439.
- [5] 马修钰,王建清,王玉峰,等. 聚乳酸 / 淀粉挤出片材的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(4):255-263.
Ma Xiuyu, Wang Jianqing, Wang Yufeng, et al. Preparation and properties of polylactic acid / starch extruded sheet[J]. Plastics Industry, 2016, 44 (4):255-263.
- [6] Mahieu A, Terrie C, Youssef B. Thermoplastic starch films and thermoplastic starch / polycaprolactone blends with oxygen-scavenging properties: Influence of water content[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 72:192-199.
- [7] 刘钰馨,盛家荣,莫美忠,等. 二氧化硅粒子对热塑性木薯淀粉稳定性能的影响[J]. 弹性体, 2014, 24(6):55-58.
Liu Yuxin, Sheng Jiarong, Mo Xianzhong, et al. Effects of silica particles on the stability of thermoplastic tapioca starch[J]. Elastomers, 2014, 24(6):55-58.
- [8] Luca C, Jose A H, Silvia D, et al. Robust and biodegradable elastomers based on corn starch and polydimethylsiloxane (PDMS) [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:3 742-3 753.
- [9] Orreza A, Nafchi M, Karim A, et al. Mechanical, barrier, physicochemical, and heat seal properties of starch films filled with nanoparticles[J]. Journal of Nano Research, 2013, 25:90-100.
- [10] 任小明,赵辉,朱妍娇,等. 纳米二氧化硅粒子的改性研究[J]. 湖北大学学报:自然科学版, 2016, 38(6):522-526.
Ren Xiaoming, Zhao Hui, Zhu Yanjiao, et al. Study on modification of nano-silica particles[J]. Journal of Hubei University :Natural Science Edition, 2016, 38(6):522-526.
- [11] Frost K, Barthes J, Kaminski D, et al. Thermoplastic starch-silica-polyvinyl alcohol composites by reactive extrusion[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84:343-350.
- [12] Xiong Hanguo, Tang Shangwen, Tang Huali, et al. The structure and properties of a starch-based biodegradable film[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71:263-268.
- [13] Ornanong S K, Nisit K. Preparation and physicommechanical properties of co-precipitated rice starch-colloidal silicon dioxide[J]. Powder Technology, 2012, 217:377-382.