

# 热塑性淀粉的制备及其结构与性能

柳明珠<sup>a\*</sup> 刘再满<sup>a</sup> 奎龙<sup>a</sup> 刘 锴<sup>a</sup> 李社青<sup>b</sup> 张立基<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>兰州大学化学化工学院, 应用有机化学国家重点实验室 兰州 730000; <sup>b</sup>中国石油兰州石化公司化工研究院 兰州)

**摘 要** 在甘油、尿素和水存在下, 玉米淀粉在密炼机中可加工成热塑性淀粉。研究了甘油及尿素的用量对淀粉塑化性能的影响, 用 X 射线衍射仪对热塑性淀粉的结晶性能进行了研究。结果表明, 在甘油、尿素及水的作用下, 高温、剪切力使淀粉微晶结构受到了破坏, 转变为易加工的热塑性淀粉。尿素用量越大, 淀粉微晶结构被破坏程度越高; 甘油用量越大, 热塑性淀粉的拉伸强度越小, 断裂伸长率越大。在甘油/淀粉质量比为 0.20~0.40 时, 热塑性淀粉均表现为假塑性流体, 且甘油用量越大, 表观粘度越小, 流动性越好。热塑性淀粉的生物降解速度比新闻纸快, 将其和聚乙烯共混可加工成透明薄膜。

**关键词** 热塑性淀粉, 制备, 流变性能, 生物降解

中图分类号: O636.1; TQ 325.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)03-0235-04

研究开发可生物降解塑料是治理塑料废弃物造成的“白色污染”的一条可行途径。淀粉具有良好的生物降解性能, 且来源丰富, 价格低廉, 可用于制备生物降解塑料。但由于淀粉分子中含有大量的羟基, 具有较大的极性和亲水性, 能与水分子形成较强的氢键, 使淀粉呈现出刚性的颗粒结构<sup>[1~3]</sup>。为了改善淀粉的加工性能, 必须将淀粉分子结构无序化, 使之具有热塑性。这类研究目前已受到人们越来越多的关注<sup>[4~6]</sup>。已有多家外国公司研制出热塑性淀粉, 并将其用于制造一次性餐具、包装容器、薄膜和垃圾袋<sup>[7]</sup>, 国内也进行了研究开发<sup>[2, 3, 8]</sup>。将热塑性淀粉与聚乙烯共混可制备光-生物双降解塑料薄膜, 纯聚乙烯在淀粉等生物降解体系中具有一定的生物降解性能<sup>[9]</sup>; 在光敏剂的作用下, 聚乙烯可以光降解。此外热塑性淀粉与聚乙烯共混材料的成本比可完全降解的热塑性淀粉与聚己内酯等共混物低得多<sup>[10]</sup>。本文在以往工作基础上<sup>[11, 12]</sup>, 采用密炼工艺制得了热塑性玉米淀粉, 考察了尿素及甘油对热塑性淀粉结晶结构的影响、甘油用量对材料力学性能及流变性能的影响, 并对热塑性淀粉的降解性能及其与聚乙烯的共混性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

玉米淀粉(甘肃临泽雪晶淀粉厂), 工业级, 粒径约 0.12 mm; 低密度聚乙烯(LDPE)(中国石油兰州石化公司), 工业级, 熔融指数 0.2 g/min; 甘油, 工业级; 尿素(天津市化学试剂厂), 分析纯; 乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)(Dow 化学公司, 美国); 偶联剂  $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(AKK)(南京大学)。GH-10 型高速混合机(北京塑料机械厂), 最大容量 10 L, 转速 750~3 000 r/min; XSM/20-80 型橡塑试验密炼机(上海轻工机械模具厂), 最大容量 1 L, 转速比 1:1.24; 25 t 平板硫化机(烟台橡胶机械厂); 双辊筒炼塑机(上海橡胶机械厂), 转速 20~80 r/min; 单螺杆挤出吹膜机(日本现代机械公司), 螺杆直径 50 mm, 长径比 22:1; XLY-II 型流变仪(吉林大学科教仪器厂), 毛细管直径 1 mm, 长径比 20:1; 测试温度 160 °C; D/max-RA 型 X 射线衍射仪(日本理学), CuK $\alpha$  靶, 40 kV, 20 mA, 4°/min。

### 1.2 热塑性淀粉制备及其生物降解性能测定

将天然玉米淀粉按不同配方与水、甘油、尿素在高速混合机中混合, 然后置于密炼机中密炼一定时间(转速 50 r/min, 温度 120~150 °C), 再用双辊筒炼塑机在 150 °C 开炼、压片, 冷却后粉碎成颗粒。

2003-06-06 收稿, 2003-11-03 修回

国家自然科学基金(29810760155)资助项目

通讯联系人: 柳明珠, 男, 1953 年生, 教授, 博士生导师; E-mail: m-zliu@163.com; 研究方向: 功能高分子材料

将热塑性淀粉热压成  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$  的薄片, 在户外自然条件下降解, 按下式计算生物降解速率: 生物降解速率 = (初始样品面积 - 剩余样品面积) / 初始样品面积。用相同面积的新闻纸在同样条件下进行对比实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 尿素对淀粉塑化的影响

在固定淀粉、甘油和水的用量, 只改变尿素用量时, 可得到不同塑化程度的淀粉。图 1 是尿素用量对热塑性淀粉结晶度的影响。图中可见, 尿素用量越多, 热塑性淀粉结晶度越小。当其质量分数大于 9% 时, 热塑性淀粉的结晶度几乎为零。可见尿素可破坏淀粉分子中部分氢键。由于尿素高温下易分解产生氨气, 当其加入量大于 5 g 时, 会使淀粉发泡, 形成多孔状物质。因此, 尿素用量不宜过高。密炼温度过高和时间过长也会使尿素大量分解产生气泡, 因此, 密炼较佳温度为  $120 \sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 时间为 20 min。

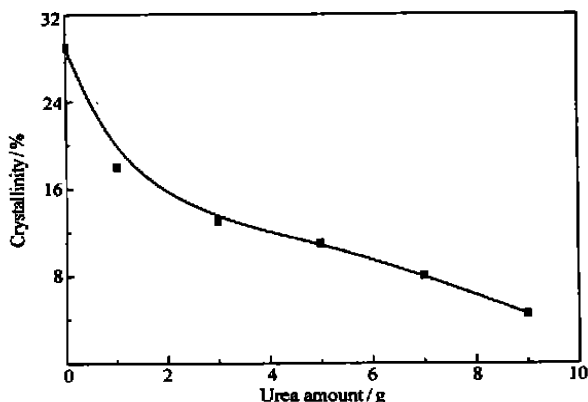


图 1 尿素用量对热塑性淀粉结晶度的影响

Fig. 1 Effect of urea content on the crystallinity of thermoplastic starch

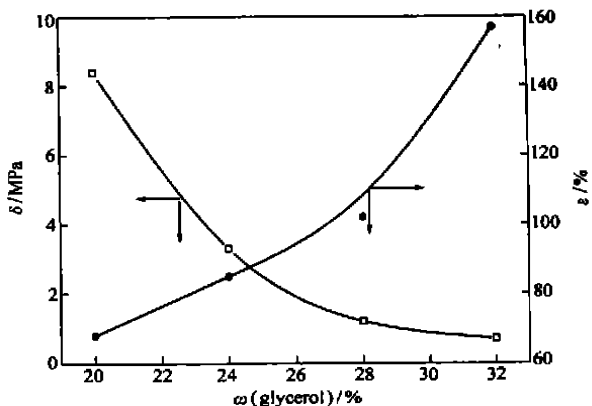


图 2 甘油用量对热塑性淀粉拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 2 Effect of glycerol content on the tensile stress ( $\delta$ ) and elongation at break ( $\epsilon$ ) of thermoplastic starch

### 2.2 甘油对热塑性淀粉力学性能和流变性能的影响

甘油用量对热塑性淀粉力学性能的影响如图 2 所示。随着甘油用量增加, 热塑性淀粉的拉伸强度逐渐下降, 而断裂伸长率则逐渐增大。这是因为原淀粉分子间的羟基相互作用力很强, 具有较高的结晶度, 使其具有较高的拉伸强度和较低的断裂伸长率。由于甘油的增塑作用, 甘油小分子进入到淀粉分子链间, 使淀粉溶胀, 甘油中羟基与淀粉中羟基相互作用, 削弱了淀粉分子间的氢键作用, 使材料的拉伸强度降低, 同时甘油小分子的增塑作用使材料的断裂伸长率增加<sup>[4]</sup>。

甘油用量对热塑性淀粉的流变性能的影响如图 3 和图 4 所示。剪切速率均随剪切应力增大而增大; 在相同剪切应力下, 甘油用量越大则剪切速率越大。试样的表观粘度亦均随剪切应力增大而下降, 表现出剪切变稀行为; 在相同剪切应力下, 甘油用量越大则表观粘度越小, 说明增塑剂用量越大则流动性能越好。由此说明, 以甘油为增塑剂的热塑性淀粉其熔体均为假塑性流体, 在不同增塑剂用量下具有不同的表观粘度, 通过改变剪切速率可调节熔体的表观粘度, 从而获得适宜的加工性能。

### 2.3 热塑性淀粉结构分析及其生物降解性能

在光学显微镜下观察到原淀粉以颗粒状态存在, 每个颗粒构成一个完整的球晶, 经过挤出塑化后, 淀粉颗粒状结构变小甚至消失, 淀粉的球晶结构受到破坏, 只剩下少数晶片分散在非晶态连续相中<sup>[2, 3]</sup>。从原玉米淀粉和热塑性淀粉的 X 射线衍射图(图略)可知, 原玉米淀粉含有 3 个强而尖的结晶峰, 而热塑性淀粉的结晶峰强度明显下降, 只含有 1 个弱而宽的结晶峰。这说明甘油及尿素的加入不但起到塑化作用, 使淀粉结晶结构受到破坏、结晶度下降, 而且这种从晶态结构到非晶态结构的转变不可逆<sup>[2]</sup>。

表 1 是热塑性淀粉与新闻纸的生物降解性能对比。随着降解时间延长, 热塑性淀粉的降解速率几

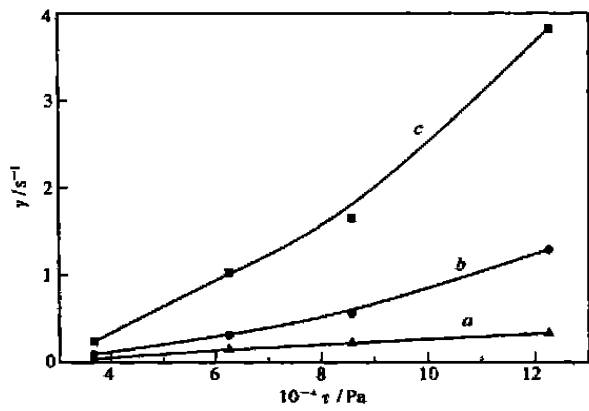


图 3 热塑性淀粉的剪切速率-剪切应力关系曲线  
Fig. 3 Plots of shear rate( $\gamma$ ) vs shear stress( $\tau$ )  
for thermoplastic starch  
 $m(\text{glycerol})/m(\text{starch})$ : a. 2:1; b. 3:1; c. 4:1

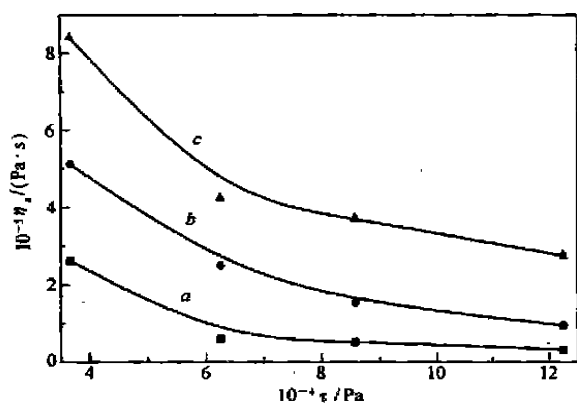


图 4 热塑性淀粉的表观粘度-剪切应力关系曲线  
Fig. 4 Plots of apparent viscosity( $\eta_a$ ) vs  
shear stress( $\tau$ ) for thermoplastic starch  
 $m(\text{glycerol})/m(\text{starch})$ : a. 4:1; b. 3:1; c. 2:1

乎呈直线上升,而新闻纸初期降解亦较快,60 d 后降解速率变慢,这可能是由于新闻纸降解到后期的主要残余物为纤维素大分子骨架结构。在相同时间内,热塑性淀粉的降解速率较新闻纸的快,说明该热塑性淀粉具有良好的生物降解性能。

表 1 热塑性淀粉与新闻纸的生物降解性能对比

Table 1 Biodegradation rate( $R_{bi}$ ) of thermoplastic starch(TPS) and news paper(%)

| Time/d     | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| TPS        | 4  | 9  | 15 | 27 | 43 | 58 | 70 | 77 | 87 | 95  |
| News paper | 3  | 5  | 11 | 22 | 35 | 45 | 50 | 56 | 62 | 70  |

2.4 热塑性淀粉与 LDPE 共混性能

由于热塑性淀粉单独使用时力学性能较差,因此将其与 LDPE 共混可提高其力学性能。图 5 和图 6 分别是热塑性淀粉(TPS)含量对 TPS/LDPE、TPS/LDPE/EAA(质量分数 5%)、TPS/LDPE/AKK(质量分数 1%)共混物的拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图可知,随着 TPS 含量增大,这 3 种共混物的拉伸强度和断裂伸长率均连续下降,但不同共混物之间有一定的差别:当 TPS 质量分数小于 20%时,TPS/LDPE 的拉伸强度略高于 TPS/LDPE/EAA,但前者的断裂伸长率明显较小;当 TPS 质量分数大于 20%后,TPS/LDPE/EAA 的拉伸强度明显高于 TPS/LDPE,且其断裂伸长率也较后者高。这说明在热

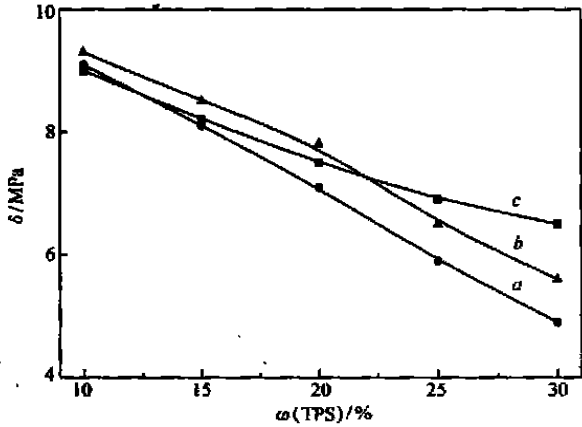


图 5 热塑性淀粉(TPS)/LDPE 共混物的拉伸强度  
Fig. 5 Tensile strength of thermoplastic of starch/ LDPE blends  
a. TPS/LDPE/AKK(1%); b. TPS/LDPE; c. TPS/LDPE/EAA(15%)  
AKK: coupling agent; EAA: poly(ethylene-co-acrylic acid)

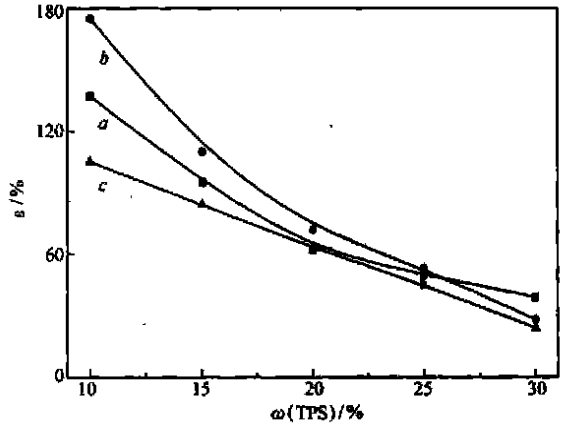


图 6 热塑性淀粉(TPS)/LDPE 共混物的断裂伸长率  
Fig. 6 Break elongation of thermoplastic starch/ LDPE blends  
a. TPS/LDPE/EAA(15%); b. TPS/LDPE/AKK(1%); c. TPS/LDPE

塑性淀粉与 PE 共混时加入 EAA 作为相容剂,可以改善二者的相容性,提高共混物的拉伸强度和断裂伸长率,尤其是热塑性淀粉含量较高时其作用更为明显。由上述两图还可知,TPS/LDPE 的拉伸强度大于 TPS/LDPE/AKK,而断裂伸长率却明显低于 TPS/LDPE/AKK,说明偶联剂可以改善共混物的伸长性能。

实验证明,热塑性淀粉与 PE 的相容性差,二者直接共混时共混物明显处于分相状态,热塑性淀粉以大颗粒存在于 PE 基体中,共混材料的力学性能较差,几乎不能吹塑成膜。将热塑性淀粉、LDPE、EAA 混合后,可在 150~170 °C 下挤出吹塑成薄膜,其中热塑性淀粉质量分数可达 30%,薄膜外观透明性好于原淀粉填充 PE 薄膜。在光学显微镜下基本观察不到淀粉微晶颗粒,拉伸撕裂时不易发生应力发白及两相分离现象。这说明热塑性淀粉较原淀粉具有更好的加工性能和物理性能。

### 参 考 文 献

- 1 Pierre N S, Favis B D, Ramsay B A, *et al.* *Polymer*[ J ], 1997, **38**(3): 647
- 2 GAO Jian-Ping(高建平), YU Jiu-Gao(于九皋), WANG Wei(王为). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[ J ], 1999, **15**(3): 93
- 3 WANG Pei-Zhang(王佩璋), WANG Lan(王澜), LI Tian-Hua(李田华). *China Plastics*(中国塑料)[ J ], 2002, **10**(4): 39
- 4 Lourdin D, Coignard L, Bizot H, *et al.* *Polymer*[ J ], 1997, **38**(21): 5 401
- 5 Walia P S, Lawton J W, Shogren R L. *J Appl Polym Sci*[ J ], 2002, **84**(1): 121
- 6 Angles M N, Dufresne A. *Macromolecules*[ J ], 2001, **34**(9): 2 921
- 7 QIU Wei-Yang(邱威扬), WANG Fei-Di(王飞镒), QIU Xian-Hua(邱贤华), *et al.* *Polym Bull*(高分子通报)[ J ], 2000, (4): 77
- 8 WU Jun(吴俊), XIE Bi-Jun(谢笔钧). *China Plastics Ind*(塑料工业)[ J ], 2002, **30**(6): 22
- 9 Dave H, Rao P V C, Desai J D. *World J Microbio Biotech*[ J ], 1997, **13**: 655
- 10 LU Jiang(鲁江), XU Jing-Wen(许静文), LI Hua-Xing(丽华兴). *Plastic Sci Techn*(塑料科技)[ J ], 2000, (6): 47
- 11 LIU Ming-Zhu(柳明珠), LIU Kai(刘锴). *Chemistry*(Online)(化学通报(网络版))[ J ], 1999, (13): C99 116
- 12 LIU Ming-Zhu(柳明珠), GUO Hong-Ming(郭宏明). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[ J ], 2002, **18**(6): 62

## Preparation, Property and Morphology of Thermoplastic Starch

LIU Ming-Zhu<sup>a\*</sup>, LIU Zai-Man<sup>a</sup>, DING Sheng-Long<sup>a</sup>, LIU Kai<sup>a</sup>, LI She-Qing<sup>b</sup>, ZHANG Li-Ji<sup>b</sup>

<sup>(a)</sup>*State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, College of Chemistry and Chemical*

*Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000;*

*Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation, PetroChina, Lanzhou)*

**Abstract** Thermoplastic starch was prepared from corn-starch in a batch-mixer in the presence of glycerol, urea and water. The effects of glycerol and urea amounts on the plasticity of thermoplastic starch were studied. The crystallinity change of starch samples was studied by XRD. The results showed that the crystalline structure of the starch was destroyed during processing, and an easy processing thermoplastic starch was obtained. The crystallinity of thermoplastic starch decreased with the increase of urea amount. Increasing glycerol amount results in the loss of tensile strength, but the enhancement of elongation at break of the product. When the mass ratio of glycerol to starch was 0.20~0.40, the apparent viscosity decreased with increase in glycerol amount, and all of the thermoplastic starches become pseudoplastic fluids. The thermoplastic starch exhibited better biodegradability than news paper. The thermoplastic starch/polyethylene blends can be blown into transparent films.

**Keywords** thermoplastic starch, preparation, rheology, biodegradability