

## 新型热塑性淀粉的制备和性能

张坤玉<sup>1,2</sup>, 冉祥海<sup>1,2</sup>, 吴航<sup>1,2</sup>, 姚斌<sup>1</sup>, 韩常玉<sup>1</sup>, 张会良<sup>1</sup>, 庄宇钢<sup>1</sup>, 董丽松<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 以二甲基亚砜(DMSO)为增塑剂, 通过熔融共混法制备了一种新型热塑性淀粉(TPS), 研究不同增塑剂含量对材料结构和性能的影响, 并与甘油及甘油/水复合增塑淀粉体系进行了比较. FTIR 结果显示, DMSO能够与淀粉产生强烈而稳定的氢键相互作用. WAXD 和 SEM 的研究结果表明, DMSO 的加入破坏了淀粉的有序结构, 实现了淀粉的塑化, 形成均一的非晶连续相. 同甘油及甘油/水增塑体系相比, DMSO 与淀粉的羟基形成更为稳定的氢键, 能够有效抑制淀粉的重结晶. 动态力学和拉伸力学性能测试结果表明, 经过 DMSO 的增塑, 有效降低了淀粉的玻璃化转变温度, 改善了材料的韧性, 增塑效率要好于甘油及甘油/水复合增塑体系.

**关键词** 热塑性淀粉; 二甲基亚砜; 氢键

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)08-1662-06

合成高分子材料给人类生活带来了极大方便, 但其不可降解的塑料废弃物也给环境造成不可忽视的负面影响; 同时, 用于合成高分子材料的石油资源正面临着日益枯竭的威胁. 随着人类对生存环境和可持续发展的关注, 开发来源于可再生资源的环境友好材料已成为高分子工业研究热点之一<sup>[1]</sup>. 作为天然大分子, 淀粉具有来源广泛、价格低廉、可完全生物降解及再生周期短等优点, 是最具发展前途的可生物降解材料之一<sup>[2,3]</sup>. 由于淀粉是多糖高分子化合物, 分子中含有大量的羟基, 能够形成大量分子内和分子间氢键, 形成微晶结构的完整颗粒, 导致其熔融加工温度远高于其热分解温度, 因而不具备热塑加工性, 大大限制了淀粉的应用. 然而, 淀粉中加入小分子增塑剂后, 在热和剪切力的作用下可以制备热塑性淀粉(TPS), 从而改善淀粉的加工性能和使用性能, 实现淀粉的广泛应用. 常用的小分子增塑剂一般含有能与淀粉羟基形成氢键的基团, 与淀粉中的羟基形成氢键后, 削弱淀粉分子间氢键作用, 从而提高分子链段的活动能力, 降低其玻璃化转变温度, 使淀粉在热分解前就因增塑作用破坏其内部的结晶和有序结构, 实现淀粉的可热塑加工性. 甘油<sup>[4~6]</sup>等多元醇类、水和小分子糖类<sup>[7]</sup>等是常用的淀粉增塑剂, 但这些小分子增塑剂与淀粉之间相互作用的稳定性较差, 制备的热塑性淀粉易重结晶, 导致材料老化变脆, 而失去其实际应用的价值. TPS 中淀粉和增塑剂间氢键的强弱和稳定性对热塑性淀粉的性能具有决定性影响, 马骁飞等<sup>[8~10]</sup>研究了含酰胺基团小分子塑化热塑性淀粉, 与甘油等增塑剂相比酰胺基团能与淀粉形成更稳定的氢键, 从而更有效地抑制热塑性淀粉的老化.

二甲基亚砜(DMSO)是一种高极性、高沸点的有机溶剂, 与淀粉有良好的相容性, DMSO 能与淀粉分子中的羟基形成较强的氢键, 破坏淀粉分子内和分子间氢键, 从而实现淀粉的溶解<sup>[11]</sup>. Nakamura 等<sup>[12]</sup>研究了直链淀粉在 DMSO 存在条件下的动态黏弹性行为, 发现 DMSO 能够有效地降低直链淀粉的玻璃化转变温度. DMSO 的制备原料来源于造纸工业的可再生过程, 应用后能回收利用, 而且对人体和环境仅具有极低毒性, 常被用于食品和制药工业, 满足人类对安全和环保的要求<sup>[13]</sup>. 本文采用与淀粉相容性较好的二甲基亚砜作为淀粉的小分子增塑剂, 利用熔融共混的方法制备热塑性淀粉, 研究了其结构和性能, 并与甘油及甘油/水复合增塑淀粉体系进行了对比.

收稿日期: 2008-12-15.

基金项目: 中国科学院方向性项目(批准号: KTCX-YW-208)资助.

联系人简介: 董丽松, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物降解高分子材料的研究. E-mail: dongls@ciac.jl.cn

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与样品

玉米淀粉(干燥后使用),支链淀粉含量75%,长春大成玉米淀粉有限公司;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,北京化工厂,分子筛除水后进一步用氯化钙减压蒸馏除水;甘油(Glycerol),分析纯,上海医药集团上海化学试剂公司。

### 1.2 实验过程

将淀粉和增塑剂按比例在密炼机内(Rheomix 600p, Haake, Germany)进行熔融共混。混合条件:温度130℃,转速40 r/min,时间6~8 min。其中二甲基亚砜增塑淀粉体系DMSO占总质量的10%~40%,标记为TPSD10,TPSD20,TPSD30和TPSD40。甘油增塑体系中甘油含量为40%,标记为TPSG40;甘油与水增塑体系中甘油为30%,水为10%,标记为TPSGH40。

### 1.3 仪器及测试条件

采用Bruker VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),配有三醋酸硫酸酯(DTGS)感光器,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,每个样品扫描128次以降低噪音信号,配有衰减全反射棱镜组(ATR)对非薄膜材料进行测试。

Rigaku D/max2500v PC X射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,电压为40 kV,电流为200 mA),扫描速度 $4.00^\circ/\text{min}$ ,步长为 $0.01^\circ$ ,扫描范围 $5.00^\circ\sim 45.00^\circ$ 。

用扫描电子显微镜XL30 ESEM FEG(FEI Company, US)观察断面形貌。在丙酮中分散淀粉样品,取一滴悬浮液在载玻片上挥发后喷金;热塑性淀粉样品在液氮中冷冻脆断,将断面喷金处理,在电镜下观察断面形貌。

在Instron 1211型万能材料试验机上测得样品的拉伸性能,哑铃型样条,尺寸为 $20\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。测试6个样条,取平均值,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行测试。动态力学行为通过Rheometric Scientific DMTA IV动态力学测试仪测定,温度扫描范围 $-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ,氮气氛,拉伸模式,升温速率 $3\text{ K/min}$ ,测量频率 $1\text{ Hz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热塑性淀粉的红外光谱分析

图1(A)为老化30 d以后,淀粉大分子上羟基的伸缩振动峰随共混体系内增塑剂含量增加的变化规律。DMSO中的亚砜基团的氧原子可与淀粉羟基的氢原子形成强烈的氢键,导致红外谱图中羟基特征峰发生明显的变化。淀粉羟基的特征吸收峰在 $3371\text{ cm}^{-1}$ 处,为一个弥散的宽峰,这是由于淀粉分子的游离羟基、分子内缔合羟基和分子间缔合羟基共同振动叠加的结果。随着DMSO的加入,该峰逐渐变窄且逐渐蓝移,并在 $3271\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个肩峰。 $3371\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰变窄并蓝移,这是因为淀粉原有的分子内氢键被DMSO破坏后其化学环境趋于均一化的结果。而在 $3271\text{ cm}^{-1}$ 处出现的肩峰应为

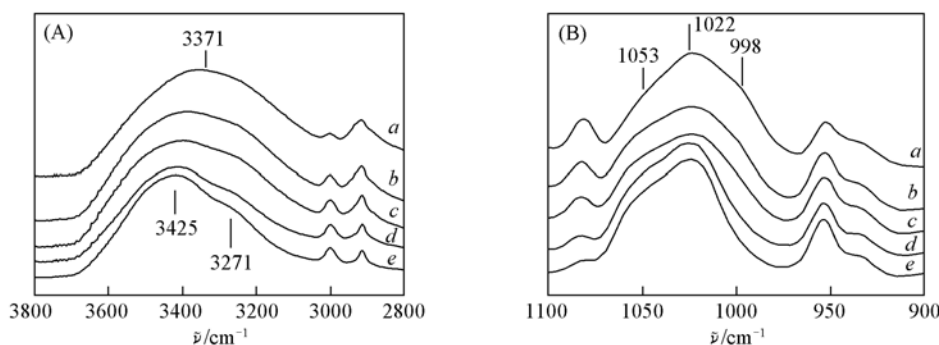


Fig. 1 FTIR spectra for plasticized starch samples with different DMSO content after 30 d aged

(A)  $2800\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ ; (B)  $900\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ . a. Starch; b. TPSD10; c. TPSD20; d. TPSD30; e. TPSD40.

淀粉与 DMSO 之间发生强烈相互作用的羟基的伸缩振动所形成的。通常氢键相互作用会使自由 OH 的吸收峰向低频移动, 并且对应的峰形变宽; 相反, 如果分子间氢键作用减弱, 其红外吸收峰会蓝移, 并且峰形变窄。但淀粉的羟基初始态不是自由 OH, 而是淀粉大分子的分子内氢键, 因此随着 DMSO 的加入, 与淀粉的羟基形成氢键作用, 淀粉分子内氢键被削弱, 导致在  $3271\text{ cm}^{-1}$  处出现肩峰,  $3371\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰变窄并蓝移。

在增塑剂的作用下, 淀粉分子链的聚集态结构发生变化, 这将引起基团微环境的变化, 图 1(B) 为淀粉大分子上脱水葡萄糖环的呼吸振动随着共混体系内 DMSO 含量的增加变化所对应的红外吸收谱图。淀粉在  $1022\text{ cm}^{-1}$  处有一个很宽的吸收峰, 并且在  $1053$  和  $998\text{ cm}^{-1}$  处有 2 个肩峰。  $998\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于淀粉大分子的羟基间所形成的氢键结构, 与淀粉中的短程有序化结构有密切联系;  $1022\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于淀粉大分子的无规线团结构<sup>[12,14]</sup>。随着 DMSO 含量的增加,  $1022\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰逐渐尖锐, 并逐渐蓝移, 表明淀粉的有序结构遭到破坏, 无序化程度增大; 而在  $998\text{ cm}^{-1}$  处对应于羟基有序排列的肩峰逐渐消失, 这可能是由于随着 DMSO 含量的增加, DMSO 与淀粉大分子上羟基形成的氢键结构逐渐取代了淀粉分子内氢键结构, 破坏了淀粉大分子之间的有序化排列的结果。红外光谱结果表明, DMSO 能够与淀粉产生强烈的氢键相互作用, 取代淀粉羟基之间的原有氢键, 从而有效破坏了淀粉羟基之间原有的有序化排列, 而且 DMSO 中的亚砷与淀粉羟基形成的氢键较为稳定, 这使得制备的热塑性淀粉具有良好的耐回生性能。

## 2.2 热塑性淀粉结构分析

原淀粉及二甲基亚砷增塑的热塑性淀粉 (TPSD) 的广角 X 射线衍射表征结果见图 2。从图 2 可见, 天然玉米淀粉的 XRD 谱图有明显的较为尖锐的衍射峰, 表明其具有较为完善的结晶结构, 为 A 型结晶。随着增塑剂 DMSO 含量的增加, 淀粉 X 射线衍射峰的强度逐渐被削弱, 而且衍射峰由尖锐的峰形逐渐变得弥散, 在 DMSO 含量达到 30% 以后, X 射线衍射峰已经基本消失。图 3 为原淀粉和热塑性淀粉的扫描电镜结果。从图 3 可以看出, 原淀粉呈现明显颗粒状态, 而热塑性淀粉中, 在 DMSO 含量为 20% 时, 淀粉的颗粒结构已经基本被破坏, 仅有残留微晶分散在非晶态连续相中; 而 TPSD30 则呈现较为均一的非晶态连续相, 说明增塑剂含量为 30%

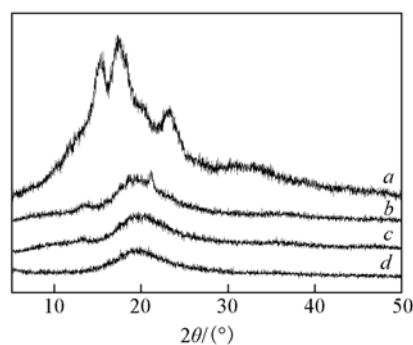


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of native starch and TPS plasticized by DMSO  
a. Starch; b. TPSD20; c. TPSD30; d. TPSD40.

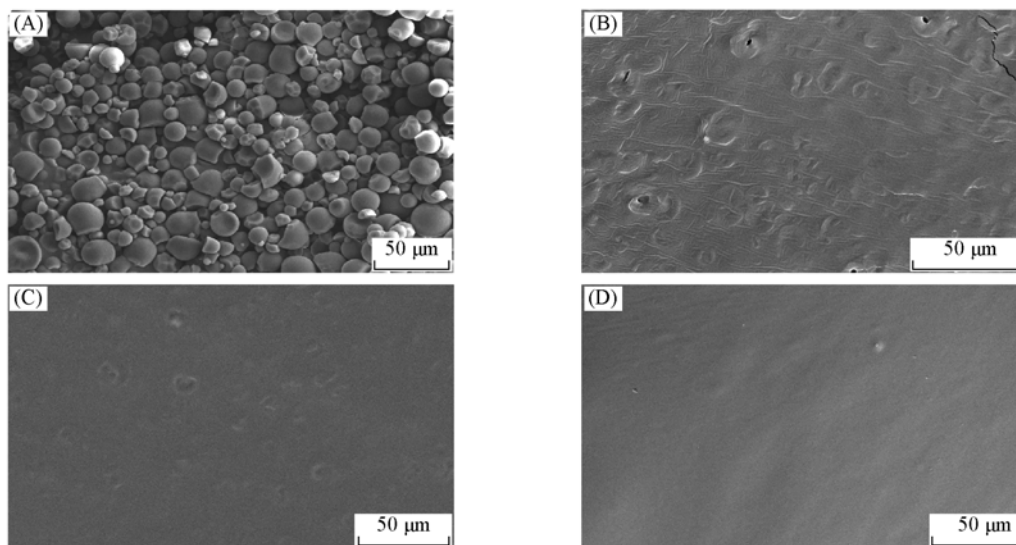


Fig. 3 SEM micrographs of native cornstarch and TPS plasticized by DMSO  
(A) Starch; (B) TPSD20; (C) TPSD30; (D) TPSD40.

时塑化效果较好. X 射线和扫描电镜结果说明, 在热塑性加工过程中, 在高温及大的剪切力作用下, DMSO 小分子可以有效地渗入淀粉分子内部, 与淀粉分子链上的羟基发生氢键缔合作用, 破坏淀粉分子间(内)的氢键, 同时增大分子链间的距离, 削弱其范德华力, 促进淀粉分子链的活动, 有效地破坏了淀粉颗粒的结晶结构和颗粒结构, 实现了淀粉的塑化.

### 2.3 回生性能分析

热塑性淀粉在存放过程中, 由于淀粉的重结晶行为, 易出现淀粉的回生现象, 导致材料老化变脆, 限制热塑性淀粉的应用. 文献[7,8]结果表明, 热塑性淀粉的回生主要取决于增塑剂与淀粉分子的氢键形成能力, 增塑剂与淀粉分子间氢键越强, 越稳定, 淀粉构象越难恢复, 热塑性淀粉的耐老化性能越好. 图 4 为 TPSD40 老化不同时间的 X 射线衍射结果, 热塑性淀粉仍然表现为弥散的衍射峰, 表明二甲基亚砜与淀粉之间的相互作用非常稳定, 能够有效地抑制淀粉的重结晶. 图 5 为二甲基亚砜、甘油和甘油与水复合增塑剂塑化的 TPS 老化 30 和 70 d 的 X 射线衍射图. 从图 5 可以看出, 甘油增塑和甘油与水复合增塑体系老化 30 d 后, 在  $2\theta$  为  $13.5^\circ$  和  $20.8^\circ$  处出现明显的结晶峰, 该峰的形成应为甘油与直链淀粉分子复合形成的 V 型结晶峰. 保存 70 d 的 TPSG40 和 TPSGH40 在出现 V 型结晶峰的同时还呈现出 A 型结晶峰 ( $2\theta = 15.0^\circ, 17.2^\circ, 18.0^\circ, 23.2^\circ$ ) 的特征峰, 表明淀粉分子之间发生重新有序排列, 发生重结晶. 相对于甘油增塑体系 TPSG40, 含水量为 10% 的 TPSGH40 体系的衍射峰更强, 这是由于水的存在稀释了淀粉分子与甘油的相互作用, 淀粉分子束缚更小, 可以单独形成 A 型结晶, 也可以与甘油复合形成 VH 型结晶<sup>[9]</sup>; 而在 DMSO 增塑体系中仍保持弥散的衍射峰, 无明显的结晶衍射峰出现, 表明 DMSO 增塑体系具有更好的耐回生性能. DMSO 中的亚砜基团中的氧原子电子密度较大, 电负性比羟基中的氧原子更大, 使 DMSO 与淀粉分子形成氢键的能力与甘油及水相比更强、更稳定, 从而有效抑制了淀粉分子的回生现象.

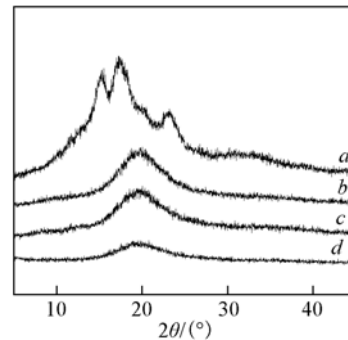


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of native starch (a) and TPSD40 stored for 1 d (b), 30 d (c) and 70 d (d)

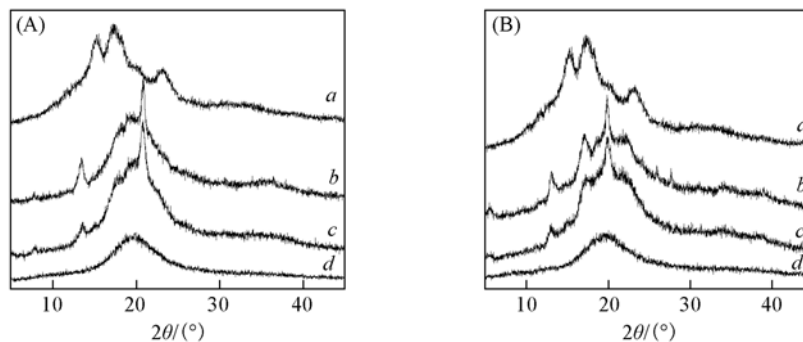


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of native starch and TPS plasticized by different plasticizer after 30 d (A) and 70 d (B)

a. Starch; b. TPSD20; c. TPSD30; d. TPSD40.

### 2.4 热塑性淀粉的力学性质

热塑性淀粉的应力应变曲线如图 6 所示. 当增塑剂 DMSO 的含量低于 20% 时, 材料太脆, 难于对其进行测试. 从图 6 可以看出, 随增塑剂含量的增加, TPS 的拉伸强度降低, 断裂伸长率升高; 在增塑剂含量为 20% 时的应力应变曲线表现为塑料的典型特征. 当增塑剂的含量在 30% 以上时, 材料应力应变曲线上的屈服点逐渐消失, 材料的断裂伸长率增加到了 270% 左右, 拉伸强度和模量迅速降低 1 个数量级左右, 表现出典型的橡胶态的淀粉塑料的性质. 这是由于增塑剂小分子渗入到淀粉分子之间, 破坏了淀粉分子间氢键作用, 从而降低了淀粉分子间的作用力, 使材料的强度降低; 同时增塑剂的加入使淀粉分子链段有足够的自由活动空间, 促进了淀粉的链段乃至整个大分子的运动, 所以断裂伸长

率增大.

图 7 给出了不同增塑剂的热塑性淀粉的应力应变曲线, 结果显示不同增塑剂对淀粉力学性能影响明显不同. TPSG40 的拉伸强度较高, 断裂伸长率较低, 而 TPSD40 的拉伸强度最低, 断裂伸长率较高, TPSGH40 则居中.

图 8 为 DMSO 增塑热塑性淀粉动态力学分析结果. 由图 8 可见, 在  $-40 \sim 50$  °C 之间有一峰值较强的松弛转变峰, 应归属于淀粉大分子链段的玻璃化转变; 随增塑剂 DMSO 含量的增加, 玻璃化转变温度逐渐降低, 这与 Nakamura 等<sup>[12]</sup>的结果一致. DMA 结果表明, DMSO 与淀粉为完全相容体系.

图 9 为 TPSD40 与 TPSGH40 不同增塑体系的动态力学分析结果. 从图 9 可以看出, 甘油和水的增塑体系出现 2 个转变峰, 这是由于甘油与淀粉是部分相容体系, 出现相分离的结果, 其中高温的转变为主转变, 为热塑性淀粉的玻璃化转变, 而低温转变对应于富甘油相的玻璃化转变<sup>[4]</sup>. 而 DMSO 增塑热塑性淀粉曲线上只有一个转变峰, 而且其对应的转变温度低于甘油和水的增塑淀粉体系. 以上结果表明, DMSO 增塑剂的增塑效果优于甘油以及甘油/水增塑体系的, 这与 DMSO 与淀粉分子之间的相互作用较强、相容性更好直接相关.

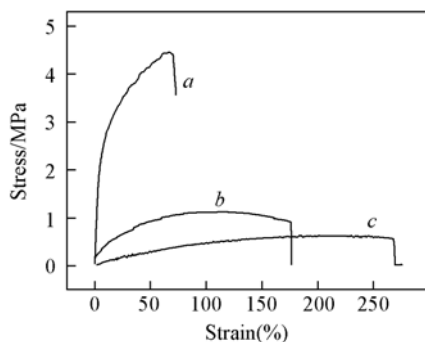


Fig. 6 Stress-strain behavior of TPSD with different DMSO content

a. TPSD20; b. TPSD30; c. TPSD40.

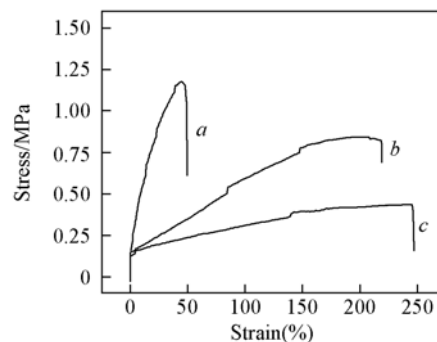


Fig. 7 Stress-strain behavior of thermoplastic starch samples plasticized by different plasticizer

a. TPSD20; b. TPSD30; c. TPSD40.

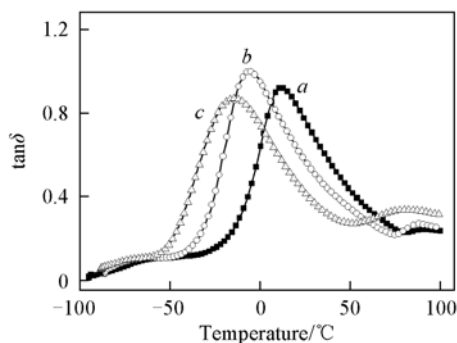


Fig. 8 DMA traces for TPSD with different DMSO content

a. TPSD20; b. TPSD30; c. TPSD40.

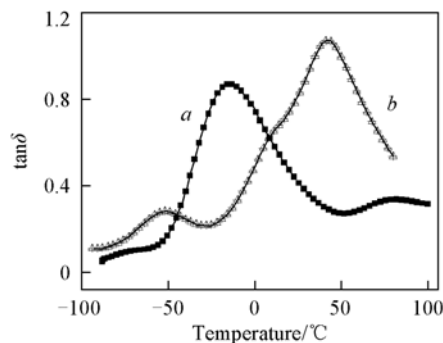


Fig. 9 DMA traces for thermoplastic starch samples plasticized by different plasticizers

a. TPSD40; b. TPSGH40.

综上所述, 二甲基亚砷可以作为淀粉的有效增塑剂, 在热和剪切力的作用下实现淀粉的塑化, 制备热塑性淀粉. X 射线衍射和 SEM 研究表明, 在热塑性加工过程中 DMSO 可以有效地破坏淀粉的微晶结构和颗粒结构, 得到具有非晶连续相结构的热塑性淀粉. FTIR 结果表明, DMSO 能够与淀粉的羟基形成强烈的氢键相互作用, 从而破坏淀粉分子间相互作用. 对热塑性淀粉耐回生性能的研究发现, 这种氢键较甘油和水更为稳定, 使 DMSO 增塑淀粉具有良好的耐回生性能. 力学结果表明, DMSO 提高了淀粉的柔性, 材料的断裂伸长率明显提高, 拉伸强度有所降低; 相对于甘油以及甘油/水增塑体系, DMSO 的增塑效率更高.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Long Yu, Katherine Deana, Lin Li. Prog. Polym. Sci. [J], 2006, **31**: 576—602
- [ 2 ] Karina P., Nielsen P. V., Bertelsen G., *et al.*. Trends in Food Science & Technology[J], 1999, **10**(2): 52—68
- [ 3 ] ZHU Chang-Ying(朱常英), YOU Ying-Cai(由英才), ZHAO Fu-Kai(赵幅凯), *et al.*. Acta Polym. Sin. (高分子学报)[J], 1999, (6): 720—724
- [ 4 ] Forssell P. M., Mikkila J. M., Moates G. K., *et al.*. Carbohydrate Polymer[J], 1997, **34**: 275—282
- [ 5 ] WANG Pei-Zhang(王佩璋), WANG Lan(王澜), LI Tian-Hua(李田华). China Plastic(中国塑料)[J], 2002, **4**(16): 39—43
- [ 6 ] JANG Wen-Bo(姜闻博), QIAO Xiu-Ying(乔秀颖), TANG Zhong-Zhu(唐忠柱), *et al.*. Acta Polym. Sin. (高分子学报)[J], 2006, (1): 97—101
- [ 7 ] Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., van Soest J. J. G., *et al.*. Carbohydrate Polymer[J], 2003, **51**: 417—424
- [ 8 ] Ma Xiao-fei, Yu Jiu-gao. Carbohydrate Polymer[J], 2004, **57**: 197—203
- [ 9 ] MA Xiao-Fei(马晓飞), YU Jiu-Gao(于九皋). Acta Polym. Sin. (高分子学报)[J], 2004, (2): 240—245
- [ 10 ] MA Xiao-Fei(马晓飞), YU Jiu-Gao(于九皋). Acta Polym. Sin. (高分子学报)[J], 2004, (4): 483—489
- [ 11 ] Fang Zhong, Wallace Yokoyama, Wang Qian, *et al.*. J. Agric. Food Chem. [J], 2006, **54**: 2320—2326
- [ 12 ] Joeroen J. G., Hubertus Tournois, Johannes F. G.. Carbohydrate Research[J], 1995, **279**: 201—214
- [ 13 ] Robert Vignes. American Chemical Society Annual Meeting[M], Washington, DC: American Chemical Society, 2000
- [ 14 ] Reginald H., Wilson S.. Carbohydrate Research[J], 1988, **180**: 339—344

## Preparation and Characterization of a Novel Thermoplastic Starch Using Dimethyl Sulfoxide as the Plasticizer

ZHANG Kun-Yu<sup>1,2</sup>, RAN Xiang-Hai<sup>1,2</sup>, WU Hang<sup>1,2</sup>, YAO Bin<sup>1</sup>, HAN Chang-Yu<sup>1</sup>, ZHANG Hui-Liang<sup>1</sup>,  
ZHUANG Yu-Gang<sup>1</sup>, DONG Li-Song<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Changchun 130022, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** A novel thermoplastic starch was prepared by melting processing method using dimethyl sulfoxide (DMSO) as a plasticizer. The effect of the plasticizer was investigated by a combination of FTIR, XRD, SEM, DMA and tensile testing techniques, and was compared with the more conventional plasticizers, glycerol and glycerol/water. FTIR analysis show that DMSO act as a hydrogen bond acceptor and can form stable hydrogen bonds with starch. XRD and SEM results indicate that the crystalline of starch is destructed and the starch granules transferred to a continuous amorphous phase. It was found that the DMSO could more effectively restrain the retrogradation than the plasticizers, glycerol and glycerol/water, due to the stronger hydrogen bonds. The mechanical analysis showed that the effect of the DMSO was better than glycerol and glycerol/water.

**Keywords** Thermoplastic starch; Dimethyl sulfoxide(DMSO); Hydrogen bond

(Ed.: W, Z)