

# 再生资源基热塑性橡胶淀粉/聚己内酯复合材料的制备及红外光谱分析

李守海<sup>1</sup>, 庄晓伟<sup>1, 2</sup>, 王春鹏<sup>1</sup>, 储富祥<sup>1\*</sup>

1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室,

国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042

2. 浙江省林业科学研究院森林资源生物与化学利用重点实验室, 浙江 杭州 310023

**摘要** 以橡胶淀粉为主要原料, 采用熔融挤出法制备了热塑性橡胶淀粉(TPAS)和热塑性橡胶淀粉(TPAS)/聚己内酯(PCL)二元复合材料。通过对样品 FTIR 和 XRD 的分析, 研究了乙二醇、丙三醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺五种不同增塑剂对样品的分子结构的影响, 亦研究了不同增塑体系对复合材料分子结构和力学性能的影响。结果表明: 五种增塑剂的添加均能改变淀粉分子间的结构, 且丙三醇基的 TPAS/PCL 复合材料具有优异的力学性能。

**关键词** 增塑剂; 热塑性橡胶淀粉; 复合材料; 红外光谱分析

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0992-05

## 引言

研究开发淀粉基完全可生物降解塑料是治理塑料废弃物污染的一条可行途径, 现已研究开发的淀粉基可生物降解材料多采用粮食类改性淀粉与聚己内酯(PCL)<sup>[1]</sup>、聚乳酸(PLA)<sup>[2, 3]</sup>、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)<sup>[4]</sup>、聚β-羟基丁酸酯(PHB)<sup>[5]</sup>等聚酯共混复合后制得。PCL是一种完全可生物降解聚酯, 具有优良的力学性能及生物相容性<sup>[6]</sup>。淀粉热塑性改性是指利用小分子增塑剂<sup>[7-9]</sup>削弱破坏淀粉分子间的氢键体系并使其具备热塑性加工性能。

橡胶淀粉是最重要的林业淀粉资源, 我国每年可利用的橡胶淀粉总量在300万吨以上, 但橡胶淀粉由于其自身缺陷, 如淀粉支链度高难以消化吸收以及含有较多单宁不易除净等, 致使丰富的橡胶资源未能得到有效利用。基于对粮食资源的安全保障考虑, 以非粮淀粉资源为原料的生物质高分子材料的开发已愈来愈受到重视。研究开发非粮淀粉塑料不仅能节约大量的粮食资源, 还可降低塑料工业对石油资源的依赖, 缓解环境污染问题。文中采用小分子醇胺类作为橡胶淀粉的增塑剂在国内外研究中尚未多见。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

橡胶淀粉, 食品级, 水含量10.98%, 单宁含量6.18%, 粗脂肪含量1.23%, 蛋白质含量3.84%, 直链淀粉含量32.90%, 支链淀粉含量44.87%, 秦皇岛燕韩食品有限公司; 玉米淀粉, 食品级; 乙二醇, AR; 丙三醇, AR; 乙醇胺, AR; 二乙醇胺, AR; 三乙醇胺, AR; PCL, 工业级,  $[M_n] = 76\,500$ ,  $[M_w] = 142\,000$ , 日本大赛璐化学工业株式会社。

### 1.2 TPAS和复合材料的制备

首先将30份的增塑剂与70份的橡胶淀粉用高速机械混合均匀, 收料密封, 室温保存24h, 然后将预混后的混合物加到Coperion(中国)CET-20同向双螺杆配混挤出机中挤出造粒, 挤出机各段温度设置为: 加料段100℃, 输料预热段125℃, 混合段135℃, 塑化段132℃, 机头挤出段130℃; 螺杆转速为300 r·min<sup>-1</sup>; 加料速度约为15 g·min<sup>-1</sup>; 加工后得到的样条经切粒后制得热塑性橡胶淀粉(TPAS)颗粒。将制得的TPAS颗粒与PCL颗粒按一定比例混合均匀后加到双螺杆配混挤出机中挤出造粒, 挤出机设置条件同上, 最终制得TPAS/PCL复合材料颗粒。制备工艺流程图如图1

收稿日期: 2010-07-26, 修订日期: 2010-12-11

基金项目: 林业公益性行业专项(201101004), 国家(863计划)项目(2007AA100704)和浙江森林资源生物与化学利用重点实验室开放课题资助

作者简介: 李守海, 1979年生, 中国林业科学研究院林产化学工业研究所助理工程师 e-mail: lishouhai1979@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: chufuxiang@caf.ac.cn

所示。

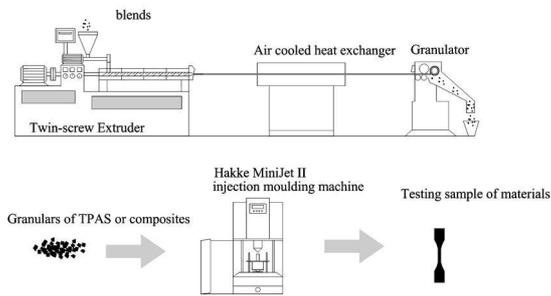


Fig 1 Diagram of machining process for preparing TPAS and composites

### 1.3 TPAS和复合材料的性能与表征

采用 Nicolet(美国) IS10 型 FTIR-ATR 红外分析仪, 衰减全反射测试样品得红外谱图; 采用 BRUKER(德国) D8 型 X 射线粉末多晶衍射仪测试样品得 X 衍射谱图; 将材料样品在 HAAKE(德国) MiniJet II 中注射成哑铃型, 采用 ASTM D638 Type V 模具, 熔融温度 135 °C, 模具温度 40 °C, 注射压力 65 MPa 注塑成型; 采用新三思力学性能测试仪测定材料的拉伸性能, 拉伸测试速度为 10 mm · min<sup>-1</sup>, 测试温度为 25 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 橡实淀粉和玉米淀粉的红外光谱分析

图 2 为橡实淀粉和玉米淀粉的红外谱图, 两种淀粉的红外谱图基本相似。两种淀粉在 3 300 cm<sup>-1</sup> 附近存在一弥散的宽峰, 这是由于淀粉分子的游离羟基、分子内缔合羟基、分子间缔合羟基和淀粉分子与其他组分相互缔合共同振动叠加的结果。橡实淀粉较玉米淀粉相比此处的吸收峰略微增强, 说明橡实淀粉分子单元之间存在某种更高强度的氢键, 其原因可能是橡实淀粉中不易除去的单宁与淀粉分子之间形成了较强的氢键体系, 其氢键可能的结合方式如图 3 所示。

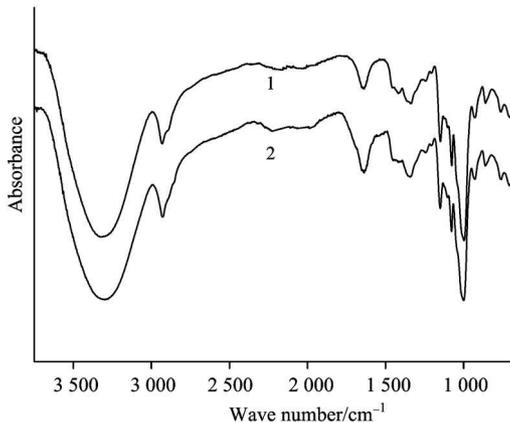


Fig 2 IR spectra of acorn starch and corn starch

1: Corn starch; 2: Acorn starch

峰, 亦有报道<sup>[10]</sup>称该峰是与淀粉紧密结合的水的特征峰, 从 1 020~1 150 cm<sup>-1</sup> 的 3 个特征峰归因于 C—O 伸缩振动, 其中 1 020 cm<sup>-1</sup> 附近为糖苷环上的 C—O 伸缩振动, 1 150 和 1 080 cm<sup>-1</sup> 附近为 C—O—H 基 C—O 的伸缩振动, 在 1 480~1 340 cm<sup>-1</sup> 处有几处较弱的一CHOH—中 C—H 的变角、扭曲和摇摆振动峰, 在 860~700 cm<sup>-1</sup> 出现几处 C—H 摇摆振动吸收峰。

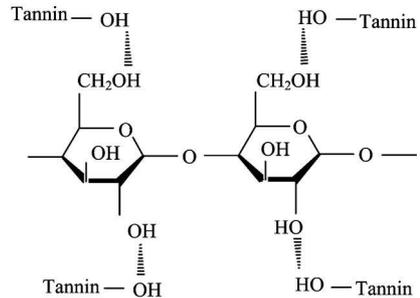


Fig 3 Possible binding manners between tannin molecule and starch molecular chain

### 2.2 TPAS 的红外光谱分析

图 4 为不同增塑体系的 TPAS 红外谱图, 不同增塑剂制备的 TPAS 在 3 300 cm<sup>-1</sup> 附近的峰形变化不大, 但不同增塑剂峰位变化略微不同, 此吸收峰是由于淀粉分子的游离羟基、分子内缔合羟基、分子间缔合羟基和增塑剂羟基或胺基之间相互缔合共同振动叠加的结果。乙二醇增塑体系在此处变为双峰, 是淀粉羟基与 N—H 之间发生强烈相互作用的伸缩振动的结果, 但在二乙醇胺增塑体系中未出现双峰, 其原因可能是—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 的空间位阻效应导致—NH 在氢键构建体系中未有明显体现。增塑体系在此处吸收峰较橡实淀粉相比会发生蓝移现象, 说明淀粉分子间氢键作用存在一定程度的减弱。几种增塑剂与淀粉分子形成氢键能力和结合方式是不同的, 图 5 中列出了五种增塑剂与淀粉羟基形成氢键可能结合方式。由于此五种增塑剂分子中本身亦带有亚甲基, 故橡实淀粉在增塑后 2 930 cm<sup>-1</sup> 附近的 C—H 伸缩振动峰由单峰变为双峰, 在 2 880 cm<sup>-1</sup> 附近出现新的 C—H 伸缩振动峰。增塑体系中 1 656 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰的存在说明增塑剂不足以阻碍淀粉中原有水分与淀粉结合。醇胺类增塑体

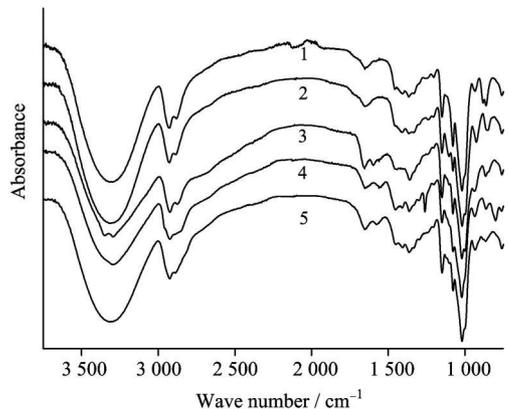


Fig 4 IR spectra of TPAS plasticized by different plasticizers

1: ETPAS; 2: GTPAS; 3: MTPAS; 4: ITPAS; 5: TTPAS

2 930 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是葡萄糖环上亚甲基的 C—H 伸缩振动峰, 1 656 cm<sup>-1</sup> 附近的峰是由羟基弯曲振动产生的吸收

系中在  $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$  附近出现 N—H 弯曲振动吸收峰。

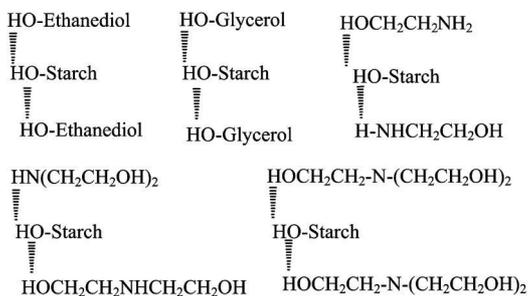


Fig 5 Possible binding manners between starch molecular chain and different plasticizers

### 2.3 TPAS/PCL 复合材料的红外光谱分析

由图 6 所示的红外谱图可知, 随 PCL 含量的增加,  $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$  附近的 C—H 伸缩振动峰逐渐增强,  $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$  附近的  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动峰亦开始出现并逐渐增强。复合材料在  $1\ 724\ \text{cm}^{-1}$  处出现了较强的羰基 C=O 伸缩振动峰, 峰强度随 PCL 含量的升高逐渐增强,  $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰随 PCL 含量的升高逐渐减弱。随 PCL 含量的升高,  $1\ 420 \sim 1\ 340\ \text{cm}^{-1}$  范围内几处  $\text{CH}_2$  键的摇摆振动峰逐渐增强,  $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$  附近酯基 C—O—C 键的反对称伸缩振动和  $1\ 150\ \text{cm}^{-1}$  附近酯基 C—O—C 键的对称伸缩振动峰亦逐渐增强。 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  附近的特征吸收峰随 PCL 含量的升高, 峰位蓝移现象愈明显, 这可能由于 PCL 酯基的强电负性破坏了 TPAS 的氢键体系, 使增塑剂从增塑体系中游离出来, 随 PCL 含量的增加, 更多的增塑剂从增塑体系中游离出来导致该吸收峰蓝移现象愈来愈明显; 橡实淀粉单元上 C—H ( $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ ) 和糖苷键 C—O—C 基团 ( $1\ 018\ \text{cm}^{-1}$ ) 的伸缩振动峰亦存在不同程度的蓝移现象, 这可能亦是 PCL 酯基的强电子吸引效应降低其电子云密度所致。在相同配比条件下, 较丙三醇基增塑复合体系相比, 醇胺基增塑复合材料的红外谱图在某些吸收峰峰位和峰强上略微有所不同。

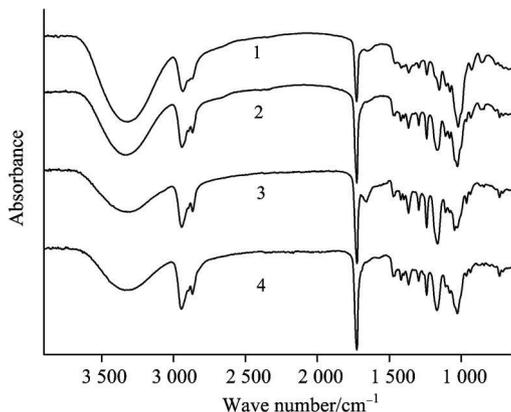


Fig 6 IR spectra of TPAS/PCL composites with different mixing proportions

- 1: GTPAS 70/PCL 30; 2: GTPAS 50/PCL 50;  
3: MTPAS 50/PCL 50; 4: TTPAS 50/PCL 50

### 2.4 TPAS 及 TPAS/PCL 复合材料的 X 射线衍射分析

由图 7 可知, 天然橡实淀粉具有典型的 A 型结晶峰 ( $2\theta$

$= 15^\circ, 17^\circ, 18^\circ, 23^\circ$ )。A 型结晶是一种分子链排列较紧密的双螺旋结构<sup>[11]</sup>。双螺杆捏合过程结束后, 丙三醇、乙醇胺和三乙醇胺三种典型增塑体系的样品中均无残留的 A 型结晶出现, X 衍射图谱均呈现出典型的 V 型结晶衍射峰, 其中以  $2\theta$  为  $13.5^\circ$  和  $20.8^\circ$  两处的峰最为明显。X 衍射分析表明, 在高温高剪切条件下, 三种增塑剂的添加均能削弱并破坏淀粉分子间的氢键作用, 分子链的扩散能力得到提高, 次价键断裂, 天然橡实淀粉的 A 型结晶结构向无定形态发生转变, 最终实现其在分解温度前微晶的熔融。TPAS/PCL 复合材料在  $2\theta$  为  $21.4^\circ$  和  $23.7^\circ$  处的衍射峰峰位与纯 PCL 基本相近<sup>[12]</sup>, 所不同的只是峰强的变化, 说明复合材料的衍射行为主要由 PCL 的衍射特征引起, 这表明复合体系中 PCL 结晶晶型没有改变, TPAS 的存在不会影响 PCL 的结晶结构。在丙三醇基复合增塑体系中, 随 PCL 含量的降低, 相应结晶峰的峰位并没有改变, 但峰强度相应减小; 在相同 PCL 含量条件下, 较丙三醇增塑体系相比, 醇胺增塑体系会对 PCL 的结晶起到明显的限制或破坏作用, 使共混物的结晶度下降。这可能是由于加工过程中游离出的醇胺增塑剂较丙三醇相比能明显限制 PCL 分子链的运动, 同时也限制了 PCL 结晶部分的微晶进一步长成完善的片晶结构, 从而使 PCL 的宏观结晶度明显下降。

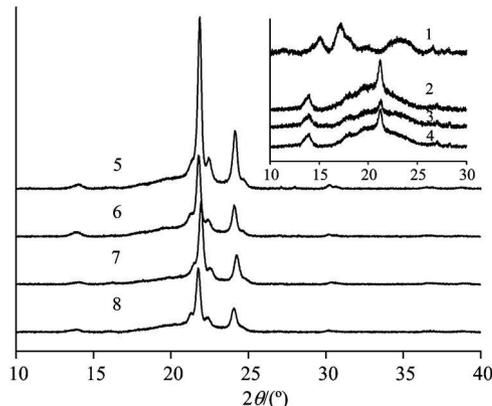


Fig 7 XRD spectra of acorn-starch and TPAS plasticized by different plasticizers

- 1: Acorn starch; 2: GTPAS; 3: MTPAS;  
4: TTPAS; 5: GTPAS 50/PCL 50; 6: GTPAS 70/PCL 30;  
7: TTPAS 50/PCL 50; 8: MTPAS 50/PCL 50

### 2.5 TPAS/PCL 复合材料的力学性能及吸湿性分析

实验测得实验原材料纯 PCL 的拉伸强度为  $26.04\ \text{MPa}$ , 断裂伸长率为  $2.032\ 01\%$ 。本研究中 TPAS 二次加工挤出后, 复合体系中 TPAS 的水分含量保持在  $5.10\% \sim 5.25\%$ , 考虑到水分含量对复合材料力学性能的敏感性, 将复合材料放置 30 d 充分吸湿后测其拉伸力学性能, 图 8 所示即为丙三醇、乙醇胺和三乙醇胺三种典型的增塑体系与 PCL 复合后制得材料的力学性能。由图 8 可知, 对 TPAS 而言, 不同增塑体系的力学性能相差不大。较丙三醇基增塑复合体系相比, 醇胺基增塑复合材料的力学性能相对较差, 吸湿性较强。复合体系的吸湿率均随 TPAS 含量的增加而增加; 在 PCL 含量  $\leq 30\%$  时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率较

TPAS 相比相差不大; 在 PCL 含量  $\geq 40\%$  时, 丙三醇基复合材料的拉伸强度和断裂伸长率迅速提高, 此时复合材料表现出优异的力学性能, 而醇胺基复合材料仅拉伸强度有所增加, 断裂伸长率则呈下降趋势; 对丙三醇基增塑复合体系而言, PCL 含量达到 50% 时, 复合材料的断裂伸长率已经接近纯 PCL, 拉伸强度亦达到 14 MPa, 复合材料为存在明显应力屈服点的韧性材料。较丙三醇基增塑复合体系相比, 醇胺基增塑复合材料的力学性能相对较差, 这可能是由于醇胺类增塑体系与 PCL 的相容性较差, 而 GTPAS 体系与 PCL 的相容性较好, 当 PCL 含量  $\geq 40\%$  时, PCL 在丙三醇基增塑复合体系的连续相中出现并随其含量的增加逐步成为连续相的主体, 复合材料从而呈现出接近 PCL 的力学性能。

### 3 结论

FTIR 光谱分析研究结果表明, 在高温高剪切条件下, 此五种增塑剂的添加不同程度上改变了橡胶淀粉分子间的缔合方式, 原淀粉颗粒被破坏, 成为均一的连续相; XRD 分析表明橡胶淀粉的晶态结构亦发生了转变; 当 PCL 含量  $\geq 40\%$  时, GTPAS/PCL 复合材料具有相当优异的力学性能, 此种 GTPAS/PCL 复合材料可广泛应用于制造塑料薄膜、垃

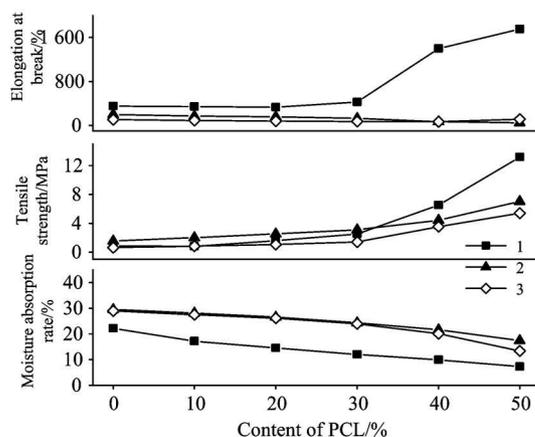


Fig 8 Moisture absorption rate and mechanical properties of composites with different mixing proportions after 30 days

1: GTPAS/PCL; 2: TTPAS/PCL; 3: MTPAS/PCL

圾袋、堆肥袋、化妆品容器、园林苗皿等一次性使用塑料制品, 是一种具有实际应用价值的可完全生物降解的复合材料。

### References

- [ 1 ] Matzinos P, Tserki V, Kontoyiannis A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(1): 17.
- [ 2 ] Garlotta D, Doane W, Shogren R, et al. *Applied Polymer Science*, 2003, 88(7): 1775.
- [ 3 ] Ren Jie, Fu U Hongye, Ren Tianbin, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(3): 576.
- [ 4 ] Ratto J A, Stenhouse P J, Auerbach M, et al. *Polymer*, 1999, 40(24): 6777.
- [ 5 ] Ran Xianghai, Deng Pengyang, Dong Lisong, et al. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2003, 19(1): 107.
- [ 6 ] Ikada Y, Tsuji H. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21(3): 117.
- [ 7 ] Zobel H F. *Starch/Särke*, 1988, 40(2): 44.
- [ 8 ] Avérous L, Halley P J. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2009, 3(3): 329.
- [ 9 ] Wang N, Yu J G, Chang P R, et al. *Starch/Särke*, 2007, 59(9): 409.
- [ 10 ] MA Xiao-fei, YU Jiu-gao (马晓飞, 于九皋). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2004, (4): 483.
- [ 11 ] Yu J G, Gao J, Lin T. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(9): 1491.
- [ 12 ] JIANG Shi-chun, JI Xiang-ling, AN Li-jia, et al (蒋世春, 姬相玲, 安立佳, 等). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (4): 452.

# Renewable Resource-Based Composites of Thermoplastic Acorn Starch and Polycaprolactone: Preparation and FTIR Spectrum Analysis

LI Shou-hai<sup>1</sup>, ZHUANG Xia-wei<sup>1, 2</sup>, WANG Chun-peng<sup>1</sup>, CHU Fu-xiang<sup>1\*</sup>

1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry, National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab on Forest Chemical Engineering, Nanjing 210042, China

2. Key Laboratory for Biological and Chemical Utilizing of Forest Resources of Zhejiang, Hangzhou 310023, China

**Abstract** Acorn starch was used as the main material. Thermoplastic acorn starch (TPAS) and binary composites of thermoplastic acorn starch (TPAS)/ Polycaprolactone (PCL) were prepared by hot-melt extrusion method. The effects of different plasticizers such as ethylene glycol, glycerol, monoethanolamine, iminobisethanol and triethanolamine on molecular structure of samples were studied by FTIR and XRD analysis. In addition, the effects of different plasticizing system on molecular structure and mechanical properties of composites were also studied. The results showed that the addition of plasticizers changed the inter-molecular structure, and glycerol-based TPAS/PCL composites showed favorable mechanical properties.

**Keywords** Plasticizer; Thermoplastic acorn starch; Composites; IR spectrum analysis

(Received Jul. 26, 2010; accepted Dec. 11, 2010)

\* Corresponding author