

# 淀粉粒度对热塑性淀粉性能的影响研究

吴 俊<sup>1,2</sup>, 谢笔钧<sup>1</sup>, 熊汉国<sup>1</sup>

(1. 华中农业大学食品科技系, 武汉 430070; 2 中国人民解放军军事经济学院军需系, 武汉 430035)

**摘 要:** 研究了微细化淀粉结晶度的变化以及淀粉粒度对热塑性淀粉性能的影响, 结果表明, 淀粉粒度降低的同时, 其颗粒团聚作用明显。机械研磨作用能够明显地破坏淀粉分子的结晶结构, 导致其结晶度降低, 而无序化程度增加。淀粉粒度的适度降低对热塑性淀粉性能有显著改善作用, 以中位径  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  附近的微细化淀粉为原料制备热塑性淀粉, 其力学性能、熔体流变性以及生物降解性均较为理想, 抗拉强度为  $21.7 \text{ MPa}$ , 断裂伸长率为  $138.3\%$ ,  $28 \text{ d}$  土壤生物降解失重率近  $60\%$ 。

**关键词:** 粒度; 微细化; 热塑性淀粉; 流变特性

**中图分类号:** S121; TS201.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2003)03-0037-04

## 1 引言

天然淀粉以其丰富的资源, 优良的高分子特性和完全生物降解性能而广泛应用于降解塑料的研究。在此领域对淀粉的研究着重于解决两个方面的问题, 一是淀粉表面疏水亲酯化处理; 另一个就是淀粉的塑化, 即热塑性淀粉(Themoplastic starch, TPS)的研究。热塑性淀粉熔体在  $150 \sim 230$  之间表现出在通常加工方法的时间范围内的化学与流变学稳定性<sup>[1]</sup>, 并具有优良的完全生物降解性能, 因此一直是降解塑料领域的重点研究对象。热塑性淀粉普遍存在着力学强度差的缺点, 使其开发和应用受到了一定地限制。文献报道<sup>[2]</sup>, 对天然淀粉进行微细化处理, 由于机械力的强研磨作用, 不仅可使淀粉颗粒形状发生较大变化, 而且淀粉的许多物性也随之改变, 如比表面积增加、分子整体结构松弛、结晶度下降、分子量降低等, 从而使淀粉的无序化程度增加, 反应活性提高、填充性能和生物降解性均得到改善, 体现出淀粉微细化后应用于生物降解材料更为明显的优越性。目前, 国内外已有微细化淀粉对聚乙烯增容作用的报道, 叶斯奕指出微细化淀粉应用于填充型降解塑料能够显著改善材料的力学和降解性能<sup>[3]</sup>。Delton 认为机械法微细化淀粉的高度无序性以及变得松弛的分子结构, 使得小分子增塑剂易于渗入淀粉分子内部, 从而提高增塑剂的塑化性能<sup>[4]</sup>。基于此, 本研究以物理法制备不同粒度微细化淀粉, 并采用复合多元醇增塑剂对微细化淀粉塑化改性, 探讨了淀粉粒度对改性产物力学特性、热特性、生物降解性能的影响。旨在为改善热塑性淀粉性能, 研制强度较高的全生物降解热塑性淀粉提供依据。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 原料与仪器

玉米淀粉: 工业一级品, 武汉淀粉厂。

复合多元醇增塑剂: 实验室自配, 主要组分为丙三

醇与乙二醇 TE-34 单螺杆挤出机: 江苏科亚化工装备有限公司。

Zeta PAL S Zeta 粒度分析仪, 美国 BROOKHAVEN 公司。

D/max-RA 型 X-射线衍射仪: 日本理学公司。

XL Y-II 型毛细管流变仪: 吉林大学科教仪器厂。

DSC-7 型差示扫描量热仪: Perkin Elmer 公司。

### 2.2 样品制备及测试

中位径  $d_{50} = 15.73 \mu\text{m}$  的原淀粉于一定介质下分别球磨 4 h, 6 h, 8 h, 干燥后得到不同粒度的微细化淀粉, 激光光散射粒度分析仪测得其  $d_{50}$  分别为  $6.35$ 、 $4.23$ 、 $3.11 \mu\text{m}$ , 显微镜观察其形貌, 并应用 X-射线衍射仪测试不同粒度微细化淀粉的结晶情况。将原淀粉及所得微细化淀粉分别与复合增塑剂于高速混合机中搅拌  $15 \text{ min}$ ,  $w$  (复合增塑剂) =  $20\%$ , 喂入单螺杆挤出机, 共混温度  $140 \sim 145$ , 挤出口温度  $120$ , 挤出后切成  $\phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  条状热塑性淀粉样品, 室温下平衡  $3 \text{ d}$  后, 按照国标对其进行力学性能、流变性以及生物降解性能测试。均分别取 8 个样品进行试验, 取平均值, 利用标准偏差验证所得数据的可靠度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微细化淀粉的微观形貌

图 1 和图 2 分别为  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  和  $d_{50} = 3.11 \mu\text{m}$  微细化淀粉的显微镜照片(无水乙醇分散)。可以看出,  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  微细化淀粉比  $d_{50} = 3.11 \mu\text{m}$  微细化淀粉分散性好, 颗粒间的团聚作用小。当淀粉颗粒细化到一定程度时, 由于表面能的增加, 颗粒间相互吸引力随之增大, 造成颗粒间的重新聚集对团, 这种微粒间的再团聚直接影响着热塑性微细化淀粉的制备和应用。

### 3.2 微细化淀粉的 X-射线衍射分析

天然淀粉是具有一定刚度的高分子, 分子结构存在一定的结晶度, 强烈的机械研磨作用使天然淀粉颗粒破碎, 产生晶格缺陷及结晶度降低。理论上讲, 如果达到粉碎极限, 淀粉应呈现完全非晶态, 结晶度为零, 但实际操作中是不可能达到这种理想状态的<sup>[5]</sup>。应用 X-射线衍

收稿日期: 2002-06-11

作者简介: 吴 俊(1971-), 女, 博士生, 武汉市 华中农业大学食品科技系, 430070。Email: wj308@x263.net

射仪对原淀粉及  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  的微细化淀粉结晶特征进行分析, 结果见图 3。

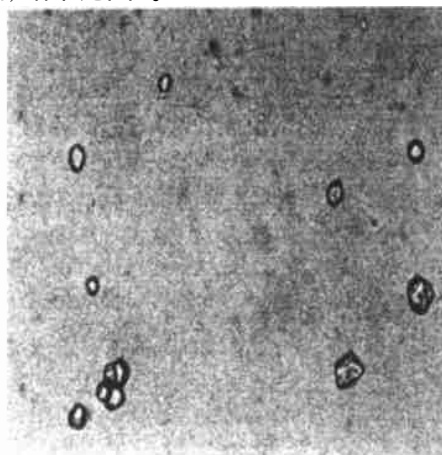


图 1  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  微细化淀粉显微照片 ( $\times 1000$ )

Fig 1 Microscopic photo of micronized starch at the particle size of  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$

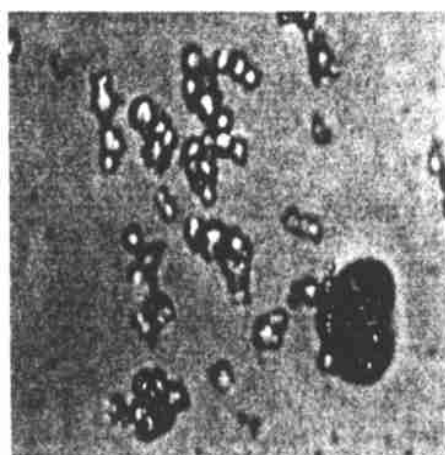


图 2  $d_{50} = 3.11 \mu\text{m}$  微细化淀粉显微照片 ( $\times 1000$ )

Fig 2 Microscopic photo of micronized starch at the particle size of  $d_{50} = 3.11 \mu\text{m}$

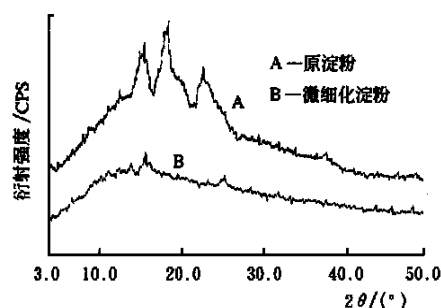


图 3 原淀粉与微细化淀粉的 X-射线衍射图

Fig 3 X-diffraction spectrum of crude starch and micronized starch

图 3 中, 原淀粉 X-射线衍射峰呈现典型“A”峰, 峰形尖锐, 说明天然淀粉具有较高的结晶度。而微细化淀粉的 X-射线衍射图呈现无定形态, 表明其结晶结构受到了破坏, 原因是强烈机械作用导致淀粉的层状结构

的层间质点结合力减弱, 致使结晶度降低, 形成非晶态层, 使其无定形区增加, 结构趋于无序化<sup>[6]</sup>, 有利于淀粉的塑化。

### 3.3 淀粉粒度对热塑性淀粉力学性能影响

多元醇对淀粉具有明显的增塑作用, 本研究采用以多元醇为主要成分的复合增塑剂对不同粒度淀粉进行塑化改性<sup>[7,8]</sup>, 测定塑化淀粉力学性能, 结果见表 1。

表 1 淀粉粒度对热塑性淀粉力学性能影响

Table 1 Effect of particle size of starch on the mechanical properties of thermoplastic starch

中位径 $d_{50}/\mu\text{m}$	抗拉强度/M Pa	断裂伸长率/%
15.73	6.7	91.2
6.35	16.4	103.5
4.23	21.7	138.3
3.11	15.6	115.7

由表 1 可知, 随着淀粉粒度的降低, 热塑性淀粉抗拉强度和断裂伸长率均呈明显增加趋势, 但当粒度降至一定程度时, 该变化趋势就不存在了。此现象原因如下, 由于机械力的作用, 淀粉分子链被打断, 分子整体结构变得松弛, 使小分子多元醇更易渗入到淀粉分子内部, 提供更多羟基与淀粉分子羟基结合, 多元醇与淀粉间的作用力增强, 从而使热塑性淀粉的力学性能得到改善。但当机械力作用过强时, 淀粉分子破碎过大, 高分子链间作用力减弱, 淀粉的刚度降低过多, 反而会降低热塑性淀粉的力学性能。故实际生产过程中以  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$  的微细化淀粉为原料较适宜。

### 3.2 淀粉粒度对热塑性淀粉熔体流变性影响

160 条件下, 采用毛细管流变仪分别测试不同粒度淀粉制备的热塑性淀粉熔体流变性, 结果见图 4。

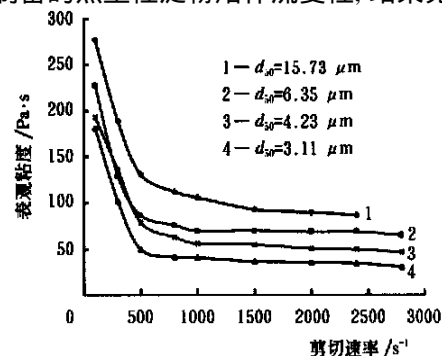


图 4 淀粉粒度对热塑性淀粉熔体流变性的影响

Fig 4 Effect of particle size of starch on the rheological property of thermoplastic starch in melting state

图 4 中, 热塑性淀粉熔体粘度随着剪切速率的增大而明显下降, 呈现“剪切变稀”现象, 而且, 淀粉粒度对于熔体流变性有着明显的影响, 其规律为淀粉粒度越小, 熔体粘度降低越显著, 说明淀粉粒度的降低对热塑性淀粉的流动性有促进作用。另外从图中也可以看出, 淀粉粒度过低,  $d_{50} = 3.11 \mu\text{m}$  时, 对增加熔体流动性不再明显, 相反熔体粘度略有上升。推测原因在于淀粉粒度的过低使其颗粒表面能增加过多, 超细颗粒间相互吸附聚

集成团,使多元醇难于渗透,塑化作用被削弱,导致共混物流动性下降。进一步证明,取中位径  $d_{50} = 4.23$  附近的淀粉粒度为宜。

### 3.4 淀粉粒度对热塑性淀粉热行为影响

绝干淀粉是脆性材料,不具有热塑性,玻璃化温度 ( $180^\circ\text{C}$ ) 过高,使其机械加工成型性能受到限制,而多元醇的加入可有效降低淀粉的玻璃化温度,能够在常规塑料加工温度段 ( $145\sim 180^\circ\text{C}$ ) 进行加工成型<sup>[9]</sup>。应用差示扫描量热仪 (DSC) 测定不同粒度淀粉制备的热塑性淀粉热特性,结果见图 5 和表 2。

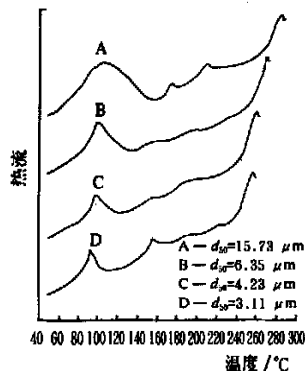


图 5 热塑性微细化淀粉 DSC 图

Fig. 5 Diagram of differential scanning calorimeter of thermoplastic micronized starch

表 2 淀粉粒度对热塑性淀粉热特性的影响

Table 2 Effect of particle size of starch on the thermal properties of thermoplastic starch

$d_{50}/\mu\text{m}$	分解温度/ $^\circ\text{C}$	吸热峰数	$T_g/^\circ\text{C}$
15.73	289	3	77~91
6.35	241	1	68~79
4.23	233	1	63~77
3.11	230	2	62~75

由图 5 和表 2 看出,原淀粉制备的热塑性淀粉 DSC 分析中出现 3 个吸热峰,说明体系均匀程度低,而以  $d_{50}$  分别为  $6.35\mu\text{m}$  和  $4.23\mu\text{m}$  的淀粉为原料制备的热塑性淀粉 DSC 吸热峰各只有 1 个,表明淀粉粒度的降低有利于热塑性淀粉均匀体系的形成,其原理在于复合增塑剂小分子能更均匀地渗入微细化淀粉链间,形成更多的氢键联合。但也可看出,  $d_{50} = 3.11\mu\text{m}$  的淀粉制备的热塑性淀粉有 2 个吸热峰,显示了体系的不均匀性,这也与前面所提及的粉体团聚有关。另外,由表 2 还可看出,淀粉粒度下降对热塑性淀粉玻璃化温度的变化也有明显影响,总体趋势是玻璃化温度降低,热加工性能得到改善。

### 3.5 淀粉粒度对热塑性淀粉生物降解性能影响

文献报道<sup>[10]</sup>,由于机械研磨作用,微细化淀粉颗粒形态发生较大变化,由相对光滑的近球形变为表面粗糙、极不规则的多角型,比表面积急剧增加,因此微生物与淀粉颗粒接触的面积也随之增大,导致淀粉的生物降解率提高;此外,高强度的研磨会降低淀粉的分子量,并使淀粉中支链淀粉与直链淀粉的相互缠绕变得松弛,促

进淀粉的生物降解,因此可以通过改变淀粉粒度来实现热塑性淀粉的可控生物降解。在本研究中,分别将不同粒度淀粉制备的热塑性淀粉压延成大小为  $300\text{mm} \times 100\text{mm}$ ,厚度为  $0.5\text{mm}$  的片材。水平埋入土壤下  $10\text{cm}$  处进行生物降解试验,试验场地条件为典型亚热带春夏湿润气候,平均温度  $25\sim 28^\circ\text{C}$ ,平均相对湿度  $65\%\sim 70\%$ 。片材降解前的质量为  $m_1$ ,降解过程中片材洗涤、干燥后称取质量为  $m_2$ ,以质量损失率为指标,质量损失率  $= ((m_1 - m_2)/m_1) \times 100\%$ 。记录并对比的各种片材生物降解情况,结果见图 6。

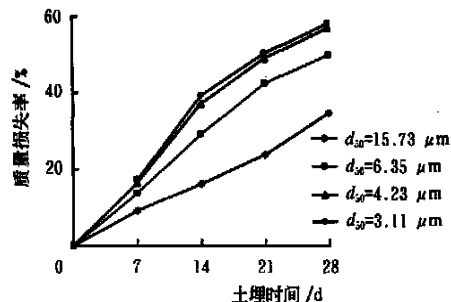


图 6 淀粉粒度对热塑性淀粉生物降解质量损失率的影响

Fig. 6 Effect of particle size of starch on biodegradation ratio of thermoplastic starch

图 6 表明,在 4 周的土埋生物降解过程中各种热塑性淀粉片材均有不同程度的损失,而淀粉粒度对损失影响尤为明显,粒度越低,损失越迅速,中位径  $d_{50}$  低于  $4.23\mu\text{m}$  的微细化淀粉片材在 4 周内的生物降解损失率接近  $60\%$ ,显示出优良的生物降解性能。当粒度降至一定程度后,对片材的损失影响不明显,这是微细化淀粉的团聚作用的结果。

## 4 结 论

1) 机械研磨使淀粉结晶度降低,颗粒形态发生变化,分子内作用力下降,使复合多元醇增塑剂更好地渗入淀粉颗粒内部,从而明显改善热塑性淀粉的力学性能、热特性、生物降解性能,有利于对其热加工成型。

2) 对于制备热塑性淀粉材料,并不是原料淀粉粒度越低,其塑化性能越好,原因主要是微细粉体间的吸附团聚作用,因此,控制淀粉中位径  $d_{50} = 4\sim 5\mu\text{m}$  较为适宜。

3) 可通过改变原料淀粉粒度来调节热塑性淀粉生物降解速率,实现可控生物降解,这有待进一步研究。

### [参 考 文 献]

- [1] 王佩章,王 澜,李田华 淀粉的热塑性研究[J]. 中国塑料,2002,4: 39~43
- [2] 胡 飞,陈 玲,温其标等 淀粉微细化国内外研究概况与展望[J]. 郑州工程学院学报,2001,22(2): 74~77
- [3] 叶斯奕 淀粉粒度对可生物降解聚乙烯膜性能的影响[J]. 中国塑料,2000,5: 82~86
- [4] Delton L M. The rule of starch in biodegradation thermoplastic material[J]. Starch, 1999, (86): 141~145
- [5] Austin L G Experimental for grinding studies on starch

- in laboratory mills[J]. Powder Technology, 1992, 5: 261 ~ 264
- [6] 二国二郎[日]. 淀粉科学手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1990, 307~ 317.
- [7] 于九皋, 郑华武, 张捷等. 淀粉与多元醇共混物性能的研究[J]. 天津大学学报, 1999, 2: 141: 143
- [8] 吴俊, 谢笔钧. 淀粉基热塑性生物降解塑料的研制[J]. 精细化工, 2001, 7: 423~ 425
- [9] 邱威扬, 邱贤华, 王飞镝. 淀粉塑料-降解塑料研究与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 172~ 180
- [10] Jane J. Preparation and properties of small-particle corn starch[J]. Cereal Chemistry, 1992, 3: 280~ 283

## Effect of particle size of starch on the properties of thermoplastic starch

Wu Jun<sup>1,2</sup>, Xie Bijun<sup>1</sup>, Xiong Hanguo<sup>1</sup>

(1. Food Science Department, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Military Supplies Department, Military Economic Academy of the PLA, Wuhan 430035, China)

**Abstract** The crystallinity of micronized starch and the effect of particle size of starch on the properties of thermoplastic starch were studied. It was found that the starch was destroyed by mechanical treatment. However, starch particles join more easily as the size of starch decreases. It was found that when the particle size of starch was suitable, the properties of thermoplastic starch were improved. The thermoplastic starch was prepared by micronized starch of  $d_{50} = 4.23 \mu\text{m}$ . Its mechanical property, rheological property and degradation were excellent. Its tensile strength was 21.7 MPa, and the breaking elongation was 138.3%. It was also concluded that its biodegradation ratio was close to 60% in the soil after 28 days.

**Key words:** particle size; micronization; thermoplastic starch; rheological property