

热塑性微细化淀粉的制备及其结构性能研究

吴俊¹, 张志华², 谢笔钧³

(1. 中国人民解放军军事经济学院营养食品研究所, 武汉 430035; 2. 中国人民解放军海军工程大学文理学院, 武汉 430033; 3. 华中农业大学食品科技学院, 武汉 430070)

摘要: 为提高淀粉的热塑性能, 优化其加工工艺, 以超音速气流粉碎机制备微细化淀粉, 确定微细化淀粉的最佳塑化条件, 并利用扫描电镜、力学测试和示差扫描量热仪表征热塑性微细化淀粉。结果表明, 微细化淀粉的热塑化最佳条件为: 丙三醇与聚乙烯醇体积比为 5 : 1, 微细化淀粉含量 80%, 共混温度 160 °C, 单螺杆转速 40 r/min。热塑性微细化淀粉呈现均匀的微观形貌, 其拉伸强度为 17.36 MPa, 断裂伸长率 138.29%, 于 130~155 °C 温度下熔融, 加工性能良好。

关键词: 微细化淀粉; 热塑性; 结构; 性能

中图分类号: TS236; TQ320.4; TQ320.66

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)05-0086-03

0 引言

淀粉的热塑化研究一直是降解塑料领域的一个重要课题。淀粉塑化的机理是: 应用一定的增塑体系, 在高温搅拌的条件下, 使增塑剂充分渗入淀粉分子链间, 削弱淀粉分子间作用力, 淀粉分子链由此得以良好伸展, 打断了分子链间的有序和定向排列。此外, 增塑剂破坏淀粉的结晶结构, 使之成为无规线团状, 导致淀粉的微晶熔融温度低于其分解温度, 有利于热塑化和加工成型^[1-3]。增加增塑剂的添加量虽然可以改善淀粉的伸展性, 但另一方面会降低塑化淀粉的强度, 使其拉伸强度下降, 因此需要从这两个指标进行综合考虑。本课题前期研究结果以及相关文献报导^[4,5], 机械研磨使淀粉粒度降低的同时, 其结晶度也下降, 分子内作用力减弱, 增塑剂因而能够更好地渗入淀粉颗粒内部, 从而使淀粉的塑化性能得到改善; 另据报导^[1], 低级多元醇与相对分子质量大的增塑剂按一定比例联合使用, 可以使热塑性淀粉的力学性能得到增强。本章以玉米淀粉为原料, 应用超音速气流粉碎机物理法制备微细化淀粉, 并选择复合增塑剂对淀粉进行热塑化, 以期得出微细化淀粉的最优塑化条件及工艺参数, 并应用现代分析手段对所得微细化淀粉的结构性能进行了测定。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

玉米淀粉: 工业一级品 (GB 12309-90), 武汉淀粉厂; 丙三醇: 化学纯, 上海化学试剂一厂; 聚乙烯醇 (PVA): 聚合度 1700 ± 50, 醇解度 99, 北京有机化工厂; 超音速冲击板式气流粉碎机, PJM-1-5 型, 日本; Zeta PALS Zeta 粒度分析仪: 90PLU S, Brookhaven 公司, 美国; 精密电动搅拌器: JJ-1 型, 深圳国华仪器公司; 单螺杆挤出机: TE-34 型, 江苏科亚化工装备有限公司; 扫描电镜: HITACHI X-650, 日本; 示差扫描量热仪:

DSC-7, Perkin Elmer, 德国。

1.2 微细化淀粉的制备及其粒度表征

应用超音速冲击板式气流粉碎机于气流速度 60 m³/min 以及分级机转速 2800 r/min 下, 制备微细化淀粉 (Micronized Starch, MST), 应用粒度分析仪测定 MST 的粒径及其分布。

1.3 微细化淀粉的塑化

称取一定量 MST, 室温下添加由丙三醇和聚乙烯醇配制成的复合增塑剂, 于高速搅拌机中混匀, 加入少量固体石蜡作为润滑剂, 投入单螺杆挤出机中于一定温度下共混挤出, 出料口温度为 120 °C。挤出后剪切成直径 5 mm 长度 5 mm 的粒料, 室温下平衡 3 d, 备用。

1.4 热塑性微细化淀粉的结构和性能

将塑化后的 MST 切片, 横断面喷金, 于扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 下观察其微观形貌; 按照 GB 1040-79 塑料力学试验方法总则测定热塑性 MST 的力学性能; 采用示差扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 研究 MST 塑化后的热特性。加热速度 10 °C/min, 测试范围 30~300 °C。取样量 10 mg。

2 结果与分析

2.1 微细化淀粉的粒度

微细化淀粉 (MST) 的粒度及其分布见图 1。

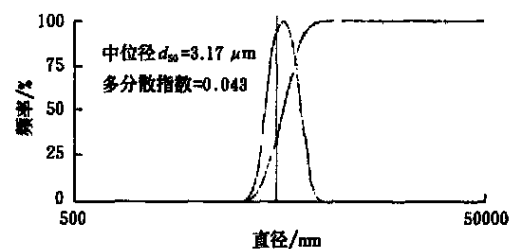


图 1 微细化淀粉粒度及分布

Fig. 1 Granularity and distribution of micronized starch (MST)

由图 1 可见, 微细化淀粉的粒径呈正态分布, 且正态分布曲线峰窄, 说明粒度分布相对集中。图 1 中的累积曲线显示微细化淀粉的中位径 $d_{50} = 3.17 \mu\text{m}$, 多分

收稿日期: 2004-01-12 修订日期: 2004-06-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2002AA 6Z3181); 湖北省自然科学基金项目 (2003ABA 102)

作者简介: 吴俊 (1971-), 女, 博士, 研究方向: 天然产物化学。湖北武汉 中国人民解放军军事经济学院营养食品研究所, 430035

散指数是表示粉体粒径分布宽度的指标, 试验测试结果显示, 微细化淀粉粒径的多分散指数仅为 0.043, 表明相对于原玉米淀粉 ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$, 多分散指数 = 0.079), 微细化淀粉粒径明显降低, 且粒度分布较窄, 实现了淀粉的良好微细化。

2.2 微细化淀粉塑化条件的优化

MST 塑化效果的主要影响因素有增塑剂组成及其添加量, 共混温度和单螺杆转速。以增塑剂组成, 淀粉含量, 共混温度以及单螺杆转速作为影响因子, 以热塑性 MST 的力学性能作为评价指标, MST 的塑化正交试验设计^[6,7]及结果见表 1 和表 2。

表 1 试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of the experiment

	A 丙三醇/聚乙烯醇(PVA) (体积比)	B MST 含量 /%	C 共混温度 /	D 螺杆转速 /r · min ⁻¹
1	3 1	70	150	30
2	4 1	75	160	40
3	5 1	80	170	50
4	6 1	85	180	60

表 2 热塑性 MST L₁₆(4⁵) 正交试验设计及结果

Table 2 Design and results of the L₁₆(4⁵) orthogonal experiment of the moplastic MST

试验 序号	A	B	C	D	E (空列)	X ₁ (拉伸强度) /MPa	X ₂ (断裂伸长率) /%	X (综合指标)
1	1	1	1	1	1	13.30	103.17	211.905
2	1	2	2	2	2	17.94	125.16	271.829
3	1	3	3	3	3	20.68	115.05	284.120
4	1	4	4	4	4	19.08	112.77	268.759
5	2	1	2	3	4	14.90	143.35	265.165
6	2	2	1	4	3	13.55	132.87	243.648
7	2	3	4	1	2	14.31	125.11	242.102
8	2	4	3	2	1	14.85	120.24	241.647
9	3	1	3	4	2	15.51	136.92	263.722
10	3	2	4	3	1	16.62	138.66	274.537
11	3	3	1	2	4	15.02	134.23	257.026
12	3	4	2	1	3	15.04	110.06	233.020
13	4	1	4	2	3	15.31	147.05	272.217
14	4	2	3	1	4	13.09	131.32	238.338
15	4	3	2	4	1	16.30	142.71	275.971
16	4	4	1	3	2	13.63	118.10	229.532

只考虑产品指标 X₁ 的情况下, 采用方差分析, 得出因素 A 最显著 (P < 0.01), C、D 显著 (P < 0.05), 而 B 不显著, 最优方案为: A₁B₃C₄D₃。

只考虑产品指标 X₂ 的情况下, 采用方差分析, 得出 A、B、D 均显著 (P < 0.05), 而因素 C 不显著, 最优方案为: A₄B₁C₄D₂。

本正交试验采用了 X₁ 和 X₂ 两个指标用于试验结果的评价, 因此必须综合考虑试验条件对这 2 个指标的影响。根据实践经验以及产品要求, 指标 X₁ 和 X₂ 具有同等重要性。应用模糊数学^[8] 中的综合评价法以及正交试验对多指标正交试验结果进行方差分析的方法, 采

用加权的措施对结果进行分析。由于数据 X₁ 和 X₂ 是不同计量单位的数据, 为了表示其在方差分析中的作用相同, 采用平均和的方法确定其比例。即

$$w = \frac{\sum_{i=1}^{16} X_{2i}}{\sum_{i=1}^{16} X_{1i}} = 8.17553$$

利用上述比例, 可对每次试验所得到的结果进行综合, 所得到的综合指标 X 列于表 2。

进行方差分析, 得出因素 A 不显著, 而 B、C、D 均显著 (P < 0.05), 最优方案为: A₁B₃C₄D₃, 与以 X₁ 为指标进行评价的结论相一致。

由单指标和综合指标分析结果可以看出, A、B、C、D 4 个因素对产品性能均有较显著的影响, 并得到不同的最优方案, 因此, 对所得到的最优方案必须进行综合考虑, 为了比较这些方案的优劣, 首先建立方差效应分析模型。

对于指标 X₁, X₂, 其值均由 4 个因素的平均效应值, 4 个因素在各水平上的响应值以及随机误差所决定, 其方差效应分析模型为假定均值为零, 方差为 σ² 的正态分布。从而可以建立 X₁, X₂ 的方差效应分析模型, 由方差效应分析模型对各方案结果进行预测, 经比较即可得到最优组合方案及其指标预测。将预测值与实际试验值相对照, 结果见表 3。

表 3 最优方案预测与试验对照

Table 3 Estimate results of optimum scheme contrast with experimental results

	拉伸强度 X ₁ /MPa		断裂伸长率 X ₂ /%	
	估计值	实测值	估计值	实测值
A ₁ B ₃ C ₄ D ₃	20.4031	21.03	121.107	120.56
A ₄ B ₁ C ₄ D ₂	15.4131	15.67	148.090	148.11
A ₃ B ₃ C ₄ D ₂	18.2003	15.53	137.035	132.33
A ₃ B ₃ C ₂ D ₂	17.2381	17.36	139.337	138.29

由表 3 可见, 综合考虑 X₁, X₂ 双指标, 得出 A₃B₃C₄D₂ 最优, 而实际制备中, 则出现较大出入, 这主要是因为高温处理下, 淀粉出现了一定程度上的分解所造成的。综合考虑双指标, 并保证淀粉质量分数高及能耗低的前提下, 本论文选择 A₃B₃C₄D₂ 方案, 经检验, 与实际情况接近。

3.2 热塑性微细化淀粉的结构和性能

3.2.1 微观形貌

天然淀粉由于含有大量球晶, 因此呈现出颗粒状态, 即使经过机械微细化处理, 由于存在粉碎极限, 也不可能使其完全无序化, 而图 2 中 SEM 照片显示塑化后的 MST 已看不到明显的淀粉颗粒。由于螺杆挤出应力的作用, 其结构变为纵向排列的线条状, 说明所制备的热塑性淀粉无序化程度很高。

3.2.2 力学性能

热塑性 MST 呈乳白色半透明外观, 拉伸强度为 17.36MPa, 断裂伸长率为 138.29%。由此可见, 以微细

化淀粉为原料制备的热塑性淀粉达到了淀粉含量高(80%),力学性能良好的要求。



图2 热塑性淀粉的微观形貌

Fig. 2 Microscopic appearance of the thermoplastic M ST

3.2.3 热特性

热塑性M ST的DSC曲线见图3。

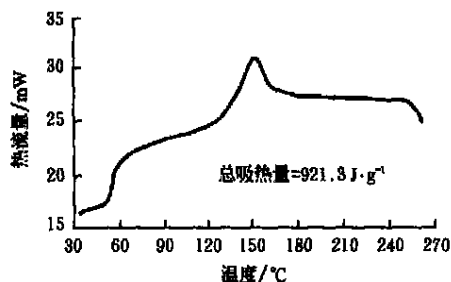


图3 热塑性M ST的DSC图

Fig. 3 DSC curve of the thermoplastic M ST

由图3可见,热塑性M ST的DSC曲线中有两个吸热峰,一个峰表征淀粉中链水微晶熔融及水分受热蒸发吸热峰;另一个峰为热塑性M ST熔融吸热峰,其温度区间为130~155,而热塑性M ST热分解温度为

255,总吸热量为 $921.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可见,热塑性M ST在其分解温度以下,并于常规塑料加工温度段内实现了熔融,加工性能良好。

4 结论与讨论

1) 通过对天然淀粉的微细化处理可以使其塑化性能得到改善。综合考虑材料性能以及经济因素,本研究中微细化淀粉的最优塑化条件为:丙三醇/聚乙烯醇(V/V)=5/1,微细化淀粉含量80%,共混温度160,单螺杆转速40 r/min。

2) 热塑性M ST的微观形貌呈线条状,体系均匀,力学性能良好(拉伸强度为17.36 MPa,断裂伸长率为138.29%),于130~155 熔融,255 下分解,具有良好的加工性能。

3) 热塑性M ST的熔体流变特性是指导其加工成型的关键因素之一,有关这方面的工作有待进一步深入研究。

[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,2002,16(4):39-43
- [2] Van J G Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch [J] Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61: 1927- 1937.
- [3] 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
- [4] Delton L M. The rule of starch in biodegradation thermoplastic material[J] Starch, 1999, 86: 141- 145
- [5] 吴 俊,谢笔钧,熊汉国 淀粉粒度对热塑性淀粉性能的影响研究[J] 农业工程学报,2003,19(3):37-40
- [6] 余家林 农业多元试验统计[M] 北京:北京农业大学出版社,1994
- [7] 胡秉明,张全德 农业实验统计分析方法[M] 杭州:浙江科技出版社,1985
- [8] 谢季坚 农业科学中的模糊数学方法[M] 武汉:华中理工大学出版社,1993

Preparation and characterization of thermoplastic micronized starch

Wu Jun¹, Zhang Zhihua², Xie Bijun³

(1. Institute of Nutrition and Food Science, Military Economic College, Wuhan 430035, China;

2 Arts and Science College, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

3 Food Science and Technology College, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract Micronized starch (M ST) was prepared by using supersonic blast air current pulverizer, and the optimized plasticization condition of micronized starch was confirmed. At the same time, the structure and properties of thermoplastic micronized starch were characterized by using scanning electron microscopy, mechanical test and differential scanning calorimetry. The best plasticization condition of micronized starch was: glycerol/PVA (Polyvinyl Alcohol) (V/V)=5/1, 80% M ST, blending temperature 160 and screw speed 40 r/min. Scanning electron microscopy (SEM) photograph showed that the surface of thermoplastic micronized starch sheet was smooth and its tensile strength and breaking elongation are 17.36 MPa and 138.29% respectively. Differential scanning calorimetry (DSC) curve indicated that thermoplastic micronized starch melt at 130~155 and its mechanic properties were excellent.

Key words: micronized starch; thermoplastic; structure; property