

4 种不同表面性质纳米 SiO₂ 改性热塑性木薯淀粉的性能研究

刘钰馨*, 梁泽升, 廖梁燕, 梁家能

(南宁师范大学化学与材料学院, 广西天然高分子化学与物理重点实验室, 广西 南宁 530001)

摘要:以木薯淀粉为研究对象, 添加不同表面性质的纳米二氧化硅(SiO₂), 通过熔融共混法制备热塑性木薯淀粉(TPS)/SiO₂ 复合材料, 研究复合材料的塑化性能、力学性能、耐水性和稳定性。研究表明, 疏水 SiO₂ 能较好地促进淀粉的塑化, 且添加疏水纳米 SiO₂ 的淀粉复合材料 TPS-L12 塑化时间最短、拉伸强度最高; 添加疏水纳米 SiO₂ 的淀粉复合材料的透光率低于添加亲水纳米 SiO₂, 但耐水性有所提高; 添加疏水纳米 SiO₂ 的淀粉复合材料的热分解温度高于添加亲水纳米 SiO₂, 其中 TPS-L12 的热降解温度最高。

关键词:木薯淀粉; 可降解塑料; 表面性质; 二氧化硅; 性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0179-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.036

Study on properties of thermoplastic cassava starch modified by four kinds of nano silica with different surface properties

LIU Yu-xin*, LIANG Ze-sheng, LIAO Liang-yan, LIANG Jia-neng

(Guangxi Key Laboratory of Natural Polymer Chemistry and Physics, College of Chemistry and Materials,
Nanning Normal University, Nanning 530001, China)

Abstract: Thermoplastic cassava starch (TPS)/SiO₂ composites are prepared through melt blending method by using cassava starch as research object and adding nano-SiO₂ with different surface properties. The plasticizing properties, mechanical properties, water resistance and stability of the composites are explored. It is shown that hydrophobic SiO₂ can promote the plasticization of starch. The starch composite added with hydrophobic TPS-L12 nano-SiO₂ needs the shortest plasticization time and represents the highest tensile strength. The tensile strength of the sample added with hydrophilic TPS-H10 is the lowest. The starch composites added with hydrophobic nano-SiO₂ show lower light transmittance, higher water assistance and higher thermal decomposition temperature than that added with hydrophilic SiO₂. The starch composites added with hydrophobic TPS-L12 nano SiO₂ exhibits the highest thermal degradation temperature.

Key words: cassava starch; degradable plastics; surface properties; silica; properties

随着可持续发展和生态环境保护要求的提高, 人们越来越意识到不可降解塑料带来的“白色污染”问题, 2020 年《关于进一步加强塑料污染治理的意见》^[1] 里进一步限制不可再生和不可降解塑料制品的生产、销售和使用。很多研究者尝试研制能够降解且性能优良的可降解塑料来代替传统的塑料。淀粉具有来源广泛、价格低廉和可再生等优点, 近些年来研究和开发的淀粉材料和制品在包装、农业、医药等领域获得应用。但淀粉具有塑化加工困难、力学性能欠佳、吸水性大等不足, 限制了淀粉材料的广泛应用^[2]。纳米二氧化硅(SiO₂) 在改善高分子材

料的性能方面具有重要作用。Lee 等^[3] 研究表明纳米 SiO₂ 能提高淀粉材料的力学性能。Tang 等^[4] 研究发现纳米 SiO₂ 可提高淀粉材料的拉伸强度和断裂伸长率。Liu 等^[5] 研究发现纳米 SiO₂ 能改善热塑性木薯淀粉力学性能, 并对淀粉的回生行为产生影响。由于纳米 SiO₂ 本身含有大量的羟基而呈现亲水性, 在分子基体中容易发生团聚, 因此本研究采用亲水 SiO₂、不同类型表面疏水改性 SiO₂ 来改性热塑性木薯淀粉复合材料, 并研究其塑化性能、力学性能、亲水性及热稳定性变化规律, 为自然降解材料的研究与应用、生态环境的保护提供理论依据。

收稿日期: 2021-02-01; 修回日期: 2021-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51663002); 广西自然科学基金(2020GXNSFAA159113)

作者简介: 刘钰馨(1979-), 女, 博士, 教授, 主要从事高分子材料的加工与改性、结构与性能研究, 通讯联系人, liuyuxin889@126.com。

1 实验

1.1 原料和仪器设备

木薯淀粉(TPS,直链含量 17.4%,广西农垦明阳生化集团股份有限公司);甘油(分析纯,江苏省强盛功能化学公司);纳米 SiO₂(粒径 20 nm,亲水型牌号为 TSP-H10,疏水型牌号分别为 TSP-L12、TSP-L15、TSP-L17,南京天行新材料公司);转矩流变仪(LB-100,上海思尔达科学仪器有限公司);平板硫化机(XLB25-D,湖北双力自动化科技装备有限公司);热重仪(Discovery,美国 TA 公司);接触角仪器(JC2000,上海中晨数字技术设备有限公司);万能力学试验机(AGS-X,岛津公司);光电雾度仪(WGW,上海珊科仪器厂)。

1.2 试样制备

将木薯淀粉、甘油分别与亲水纳米 SiO₂ TSP-H10 和疏水纳米 SiO₂ TSP-L12、TSP-L15、TSP-L17 按质量比 100:40:5 称量,经混合均匀后溶胀 24 h;放入到转矩流变仪中,在温度 140℃ 以转速 45 r/min 进行熔融塑化,试样分别命名为 TPS-H10、TPS-L12、TPS-L15、TPS-L17。

将密炼好的物料放置在平板硫化仪上压板制样,条件为 160℃、压力 14 MPa、热压 15 min。

1.3 表征方法

(1) 塑化实验

利用转矩流变仪对共混物进行塑化混炼,温度为 140℃,混炼 8 min,记录并保存数据。

(2) 拉伸性能测试

将薄膜试样裁成尺寸 115 mm×6 mm×2 mm 哑铃型样条,以拉伸速率 50 mm/min 进行拉伸实验,记录并保存数据。

(3) 接触角测试

截取尺寸 10 mm×10 mm 试样置于试样放置处,滴下水滴,记录下图片并用量角法计算接触角角度。

(4) 热重(TG)分析

称取试样约 5 mg,在 25 mL 气流量的氮气氛围中以 20℃/min 速率从 40℃ 升温至 600℃,记录并保存升温曲线和数据。

(5) 透光测试

从薄膜截取尺寸 30 mm×30 mm 试样置于光电雾度仪,用式(1)计算试样的透光率:

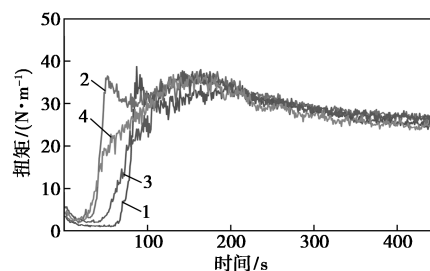
$$T_i = (T_2/T_1) \times 100\% \quad (1)$$

其中: T_i 为透过率; T_2 为透射光; T_1 为入射光。

2 结果与讨论

2.1 塑化性能

TPS/SiO₂ 复合材料的塑化曲线和数据如图 1 和表 1 所示。淀粉的塑化与氢键断裂引起的淀粉分子运动有关。塑化时间与淀粉分子开始塑性流动有关,可以反映塑化的速度。塑化扭矩可以反映材料达到塑化状态所需的能量。研究发现,添加疏水纳米 SiO₂ 的 TPS 塑化时间比添加亲水 SiO₂ 的 TPS 短,且 TPS-L12 试样的塑化时间最短。TSP-H10 为亲水纳米 SiO₂;TSP-L12 为亲水纳米 SiO₂ 经过六甲基二硅氮烷改性后的疏水 SiO₂,其作用机理是以硅氮键与硅羟基缩合;TSP-L15 为亲水纳米 SiO₂ 经过硅烷偶联剂六甲基二硅胺烷(KH550)改性后的疏水纳米 SiO₂;TPS-L17 为硅烷偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)改性后的疏水纳米 SiO₂。通过表面改性剂活性基团与纳米 SiO₂ 表面的羟基发生反应,从而实现纳米 SiO₂ 表面的疏水改性。疏水纳米 SiO₂ 能更好地促进淀粉的塑化,淀粉的塑化是淀粉分子的塑性运动过程,与自由体积有很大关系。纳米 SiO₂ 的加入会影响淀粉分子的自由体积。纳米 SiO₂ 的表面由亲水性转变为疏水性,有利于纳米 SiO₂ 更好地分散,增加淀粉分子的自由体积。因此,淀粉分子运动的增加会促进淀粉的塑化。



1—TPS-H10;2—TPS-L12;3—TPS-L15;4—TPS-L17

图 1 纳米 SiO₂ 表面性质对 TPS 塑化曲线的影响

表 1 对 TPS 复合材料的塑化数据

样品	塑化时间/s	塑化扭矩/(N·m ⁻¹)
TPS-H10	85	29.5
TPS-L12	52	28.6
TPS-L15	75	28.4
TPS-L17	55	27.4

2.2 拉伸强度

添加不同表面性质纳米 SiO₂ 的 TPS 拉伸强度

如图2所示。TPS-L12试样的拉伸强度高与其他试样,而TPS-H10试样的拉伸强度最低。纳米颗粒在基体中的分散对复合材料的力学性能起着重要作用。Ryu等^[6]研究发现SiO₂表面与丁苯橡胶形成网络状态有利于复合材料性能的提高。亲水性纳米SiO₂易团聚,导致TPS材料分散不均匀,从而使得材料力学性能下降。疏水处理后的纳米SiO₂表面具有疏水性,能较好地在基体中均匀分散,有利于提高材料的拉伸性能。而且疏水纳米SiO₂均匀分散能更好地发挥异相成核作用,使得淀粉回生程度增加从而有利于拉伸强度提高。

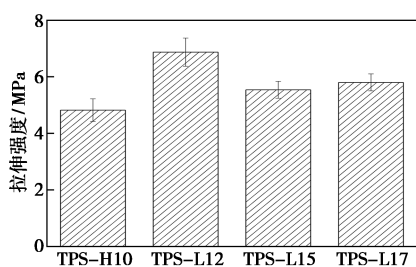


图2 添加不同表面性质纳米SiO₂的TPS拉伸强度

2.3 透光率

添加不同表面性质纳米SiO₂的TPS透光率如图3所示。添加疏水SiO₂的TPS试样的透光率低于添加亲水SiO₂的TPS,且TPS-L12试样的透光率最低。试样的透光率与样品的结晶度和球晶尺寸有关。亲水性SiO₂表面的大量羟基与淀粉的羟基反应形成氢键,破坏了淀粉分子的氢键结构,从而降低了淀粉的结晶。亲水性SiO₂表面经疏水处理后羟基减少,与淀粉分子上羟基发生反应的几率降低。而且疏水性SiO₂可以均匀分散在淀粉基体中,更好地发挥异相成核作用,促进淀粉的结晶。TSP-L12型纳米SiO₂相对其他疏水SiO₂分散效果最好,因此能更好发挥异相成核作用,形成的球晶更多、结晶程度最高,使得复合材料的透光率降低。

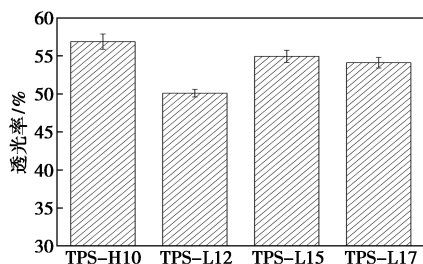


图3 添加不同表面性质纳米SiO₂的TPS透光率

2.4 接触角

TPS/SiO₂复合材料的接触角如图4所示。从

图中可以发现,TPS-H10复合材料的接触角最小;添加疏水纳米SiO₂后淀粉材料接触角增加,且TPS-L12复合材料的接触角最大,说明疏水SiO₂可提高淀粉材料的疏水性。Chu等^[7]发现4种表面修饰方法都会使环氧纳米SiO₂复合材料表现出不同程度的吸水性。由于亲水纳米SiO₂表面有大量羟基容易吸水,亲水纳米SiO₂表面经疏水处理后羟基减少。而且,疏水纳米SiO₂可以较均匀地分散在淀粉基体中,较少团聚,有利于纳米SiO₂更好地发挥异相成核作用,提高淀粉的回生程度,使得材料更加规整致密从而提高淀粉材料的耐水性。

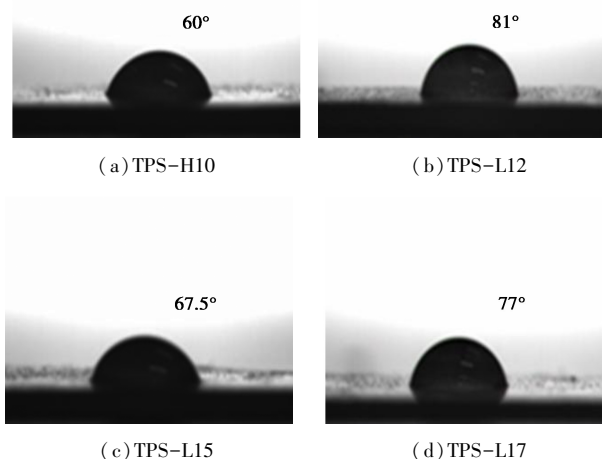
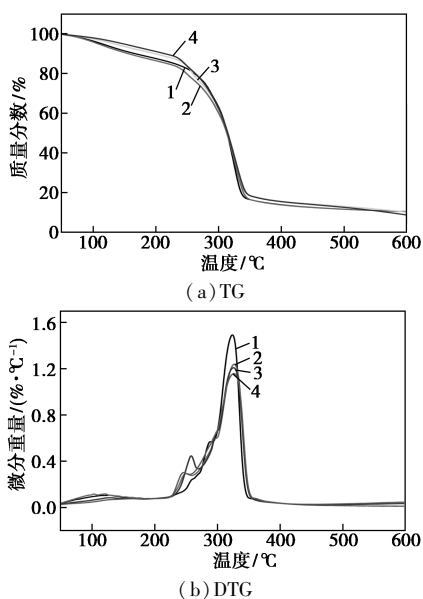


图4 添加不同表面性质纳米SiO₂的TPS接触角图

2.5 TG分析

纳米SiO₂的不同表面性质对TPS/SiO₂复合材料热分解的影响如图5和表2所示。TPS/SiO₂复合材料的热分解分为3个阶段:第一阶段是TPS/SiO₂复合材料中水分的蒸发;第二阶段是残余甘油的挥发;第三阶段是淀粉分子的热分解。可以发现,添加疏水SiO₂的淀粉的热分解温度高于添加亲水SiO₂,且TPS-L12试样的外延起始分解温度(T_{id})、质量损失5%和50%时对应的温度、外延终止分解温度(T_{td})和最大分解速率温度(T_{max})均高于其他试样。热分解温度与结构的稳定性有关,由于亲水纳米SiO₂表面有大量的羟基(如图6所示),部分羟基在加热过程中容易脱水;另一方面,SiO₂与淀粉之间通过淀粉羟基形成氢键,在高温下容易断裂;此外,纳米SiO₂的分散性以及纳米SiO₂与淀粉的界面结合力也影响着复合材料结构的稳定性。如果颗粒能均匀分散在基体中,则纳米SiO₂与淀粉分子发



1—TPS-H10;2—TPS-L12;3—TPS-L15;4—TPS-L17

图 5 添加不同表面性质纳米 SiO₂ 的 TPS 热降解曲线

表 2 添加不同表面性质纳米 SiO₂ 的 TPS 热降解数据

样品	TPS-H10	TPS-L12	TPS-L15	TPS-L17
$T_{id}/^{\circ}\text{C}$	261.51	265.31	263.19	264.02
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	113.13	137.96	131.88	146.60
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	313.66	314.86	314.60	314.49
$T_{td}/^{\circ}\text{C}$	337.21	343.78	342.43	343.37
$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	323.98	326.82	325.76	326.48

注: T_{id} 为起始分解温度; $T_{5\%}$ 为质量损失 5%时的温度; $T_{50\%}$ 为质量损失 50%时的温度; T_{td} 为外延终止分解温度; T_{max} 为最大分解速率温度。

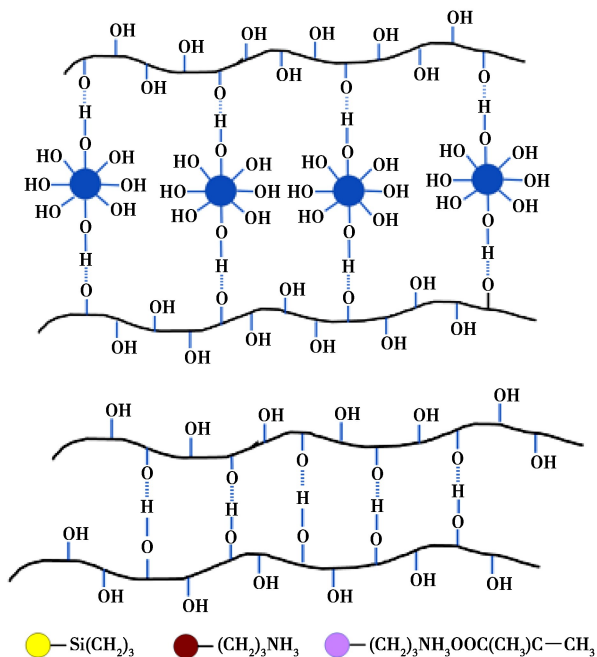


图 6 添加不同表面性质纳米 SiO₂ 的淀粉复合材料分子结构示意图

生氢键反应的可能性较大。另外,纳米 SiO₂ 的均匀分散可以更好地发挥无机粒子的作用,提高淀粉材料的热稳定性能。

3 结论

以木薯淀粉为研究对象,添加不同表面性质的纳米 SiO₂,通过熔融共混法制备复合材料,研究复合材料的塑化性能、力学性能、耐水性和稳定性。结果表明,疏水纳米 SiO₂ 能促进淀粉的塑化,且 TPS-L12 复合材料的塑化时间最短;添加疏水纳米 SiO₂ 后 TPS-L12 复合材料的拉伸强度最高,添加亲水纳米 SiO₂ 的 TPS-H10 复合材料的拉伸强度最低;添加疏水型纳米 SiO₂ 的 TPS-L12 淀粉复合材料的透光率低于添加亲水 SiO₂,但耐水性有所提高;添加疏水纳米 SiO₂ 的淀粉复合材料的热分解温度高于添加亲水纳米 SiO₂,且 TPS-L12 复合材料的起始分解温度、质量损失 5%和 50%时的温度、终止分解温度和最大分解速率温度最高。

参考文献

- [1] 国家发展改革委,生态环境部.关于进一步加强塑料污染治理的意见(发改环资〔2020〕80号)[EB/OL].[2020-01-19].
<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1656133694234049159&wfr=spider&for=pc>.
- [2] Dou G, Wang X, Zhao B, et al. The transformation and outcome of traditional cassava starch processing in Guangxi, China[J]. Environmental Technology, 2020, 1:1-10.
- [3] Lee Dong Won, Yoo Bok Ryul. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 38(25):1-12.
- [4] Tang S, Zou P, Xiong H, et al. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3):521-526.
- [5] Liu Y X, Fan L L, Xiong J M, et al. Effect of different particle size of silica on structure, morphology and properties of thermoplastic cassava starch[J]. Polymers and Polymer Composites, 2020, DOI: 10.1177/0967391120939664.
- [6] Ryu C, Yang J K, Park W, et al. Reinforcement of styrene-butadiene/polybutadiene rubber compounds by modified silicas with different surface and networked states[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(22), DOI: 10.1002/app.44893.
- [7] Chu P F, Zhang H, Zhao J, et al. On the volume resistivity of silica nanoparticle filled epoxy with different surface modifications[J]. Composites Parts A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 99: 139-148. ■