

# 高淀粉含量玉米淀粉膜的制备及 结构性能研究

李凤红<sup>1</sup>, 吴全才<sup>1</sup>, 赵文凯<sup>1</sup>, 杨旭鹏<sup>1</sup>, 汪志香<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003;

2. 中国石油辽阳石化分公司技术规划处, 辽宁 辽阳 111003)

**摘要:**为改善原淀粉膜的脆性和成膜性,以甘油为增塑剂、采用高速搅拌及流延法制备了高淀粉含量的玉米淀粉膜。研究了甘油增塑前后玉米淀粉膜的热性能、显微观察及结晶结构,以及甘油的添加量对淀粉糊的流变性及淀粉膜的机械性能影响。结果表明甘油塑化玉米淀粉膜的 $\alpha$ 型结晶结构被破坏,并随甘油量的增加玉米淀粉膜的结晶度下降;甘油塑化的淀粉糊为假塑性流体,其黏度随剪切速率的增加而降低。当淀粉/水质量比为 0.06 时,甘油加入量为淀粉质量的 40% 时,甘油塑化淀粉膜的综合力学性能较好。

**关键词:**玉米淀粉膜;甘油;高淀粉含量;结构;性能

中图分类号:O636.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)12-0043-03

## Preparation of corn starch film with high solid content of starch and its structure and properties

LI Feng-hong<sup>1</sup>, WU Quan-cai<sup>1</sup>, ZHAO Wen-kai<sup>1</sup>, YANG Xu-peng<sup>1</sup>, WANG Zhi-xiang<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Department of Technological Planning, Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China)

**Abstract:** High solid content of starch films are prepared with glycerol as plasticizer by high speed stirring and casting method to improve the film-forming capacity and brittleness. The thermal properties, crystal structure of corn starch film before and after plasticized with glycerol are characterized, and the different effects of weight ratio of glycerol on the rheological property of starch aqueous solution and mechanical properties of starch film are studied. The results indicate that the  $\alpha$ -crystalline structure of glycerol-plasticized starch film is disrupted, and the crystallinity decreases with increasing the weight ratio of glycerol. The glycerol-plasticized starch aqueous solution is a kind of pseudoplastic fluid. The viscosity decreases with the increase of the shear ratio. The overall performance of glycerol-plasticized starch film is optimal when the starch/water mass ratio is 0.06 and the weight ratio of glycerol is 40% of the mass of starch.

**Key words:** corn starch film; glycerol; high solid content of starch; structure; property

以淀粉为基材的可食性包装膜具有成本低、透明度高、可降解等优点,已用于部分或全部替代塑料产品。淀粉是一个刚性较大又带有许多支链的天然大分子,在淀粉中直链淀粉和支链淀粉通过氢键缔合形成结晶胶束区,直链淀粉赋予淀粉的成膜性<sup>[1]</sup>,普通玉米淀粉中的直链淀粉含量高于其他淀粉(约占 28%,质量分数),结晶度较大(一般为 39%),因此纯淀粉膜脆性大,使其应用受到限制,因此必须加入增塑剂对其进行塑化<sup>[2]</sup>。目前采用甘油等增塑剂制备淀粉膜、研究增塑剂对淀粉膜的分子结构、机械性能等的影响已有报道<sup>[3-4]</sup>。由于淀粉糊黏度很大,致使目前制备的淀粉改性膜中淀粉糊的质量分

数小于 5%。笔者采用高速剪切乳化机对淀粉糊进行搅拌,制备了淀粉含量较高(6%~10%,质量分数)的甘油增塑玉米淀粉膜,并用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术、偏光显微镜(POM)、X 射线衍射仪(XRD)及差示扫描量热仪(DSC)研究增塑剂对玉米淀粉分子结构及膜性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和仪器

玉米淀粉,辽宁省军区宁官农场淀粉厂;丙三醇、无水氯化钙,均为分析纯。美国 Nicolet 公司

收稿日期:2009-09-12

作者简介:李凤红(1969-),女,博士,副教授,主要从事天然高分子的改性、生物降解功能高分子材料的研究,0419-5319252,lfhy@yahoo.com.cn。

傅里叶变换红外光谱仪 Nexus 470 型、衰减全反射 (ATR)附件(基底材料为锗)、OMNI 采样器;荷兰帕纳科公司的 X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$ ; 瑞士梅特勒-托利多公司 DSC822e 型差示扫描量热分析仪;德国 Leica 公司的 DMRX 型偏光显微镜,配有英国 Linkam 公司的 THMSE-600 热台。

## 1.2 甘油增塑玉米淀粉膜的制备和性能测试

以玉米淀粉为主料,采用 BME 型高速剪切混合乳化机(上海威宇机械电子有限公司)分别配制成淀粉/水质量比 0.04、0.05、0.06、0.09、0.10 的淀粉溶液,以甘油为增塑剂,甘油用量分别为淀粉质量的 30% 和 40%。淀粉在糊化过程中加入甘油,最后将改性后的淀粉溶液定容放入 PET 盘中,使其均匀平铺于盘底,放入干燥箱中,烘干成膜。取出后将其从盘底取下,放入相对湿度为 50% (质量分数 37% 的氯化钙溶液)的干燥器中平衡即可。实验配比见表 1。

表 1 甘油增塑淀粉膜配方

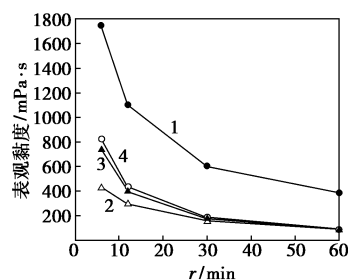
样品	淀粉/水质量比	甘油与淀粉质量比
1 <sup>#</sup>	0.04	0.30(1.20 g)
2 <sup>#</sup>	0.04	0.40(1.60 g)
3 <sup>#</sup>	0.05	0.30(1.50 g)
4 <sup>#</sup>	0.06	0.40(2.40 g)
5 <sup>#</sup>	0.10	0.40(4.00 g)

淀粉糊流变性测试采用 NDJ-1 型旋转黏度计(上海仪器厂),测定不同剪切速率下淀粉糊的表观黏度。膜力学性能测试采用万能试验机(SANS CMT6104,深圳新三思公司)进行单轴拉伸性能测试。设定试样厚度为 0.2 mm,试样宽度 10 mm,拉伸速度为 25 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玉米淀粉糊的流变性能

不同温度及不同甘油含量的淀粉糊的流变性能如图 1 所示。高含量淀粉水溶液(曲线 1)在 90℃ 糊化时的黏度高于低含量淀粉水溶液(曲线 3),且随剪切速率的增加,其溶液黏度逐渐变小,显示高含量淀粉水溶液是一种假塑性流体。另外,加入甘油并将其冷却后用不同转速测定其黏度得知,随剪切速率的增加,其溶液黏度逐渐变小,仍为假塑性流体(曲线 2、曲线 4),这是由于加入甘油后对淀粉起到了增塑作用,大分子链与链之间滑移容易,黏度下降。

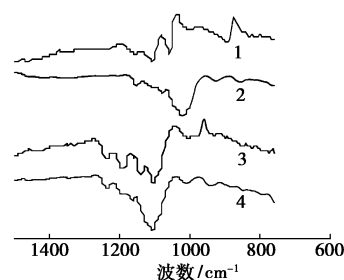


1—5<sup>#</sup>, 90℃; 2—5<sup>#</sup>, 甘油, 25℃; 3—1<sup>#</sup>, 90℃; 4—1<sup>#</sup>, 甘油, 25℃

图 1 淀粉糊及甘油增塑淀粉水溶液的表观黏度与剪切速率的关系

### 2.2 玉米淀粉膜的红外谱图分析

不同淀粉及甘油含量的淀粉膜的红外谱图见图 2。1 150、1 124、1 103  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O—C 的伸缩振动和 C—C、C—H 的骨架振动;而 1 080  $\text{cm}^{-1}$  是 C—O 的伸缩振动和 C—C 的骨架振动的复合表现;1 047  $\text{cm}^{-1}$  是淀粉结晶区的结构特征,对应于淀粉聚集态结构中的有序结构;1 022  $\text{cm}^{-1}$  是淀粉非晶区的特征峰,对应于淀粉大分子的无规线团结构<sup>[5]</sup>。谱线 1 于 1 047  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰较大,而在 1 022  $\text{cm}^{-1}$  很小,说明原淀粉结晶度很大。当加入甘油后(谱线 2) 1 047  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰消失,而在 1 022  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰增大。谱线 3、4 显示当在甘油量一定时,随着淀粉含量的增加,在 1 022  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰逐渐减小。甘油改变了淀粉的结晶结构,减弱了淀粉分子间的氢键作用,起到了增塑作用。当淀粉含量高时其增塑作用减少。



1—淀粉; 2—1<sup>#</sup>; 3—4<sup>#</sup>; 4—5<sup>#</sup>

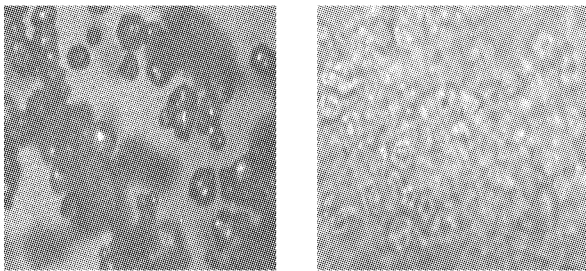
图 2 淀粉及甘油增塑淀粉膜的红外谱图

### 2.3 增塑玉米淀粉膜的结晶结构变化

#### 2.3.1 偏光显微镜研究

图 3 显示了用偏光显微镜观察原淀粉及增塑后淀粉膜的形貌。原玉米淀粉颗粒大小不一,以不同的聚集状态存在,在偏光显微镜下能够观察到双折射现象。当用甘油增塑制得的淀粉膜后,膜的表面无颗粒状的特征,表面致密,同时能够看到玉米淀粉的脐状结构及双折射现象。淀粉颗粒内部淀粉分子

链有序排列的结晶结构受到破坏,甘油分子已和淀粉分子形成了氢键作用。



(a)原淀粉颗粒 (b)甘油增塑后的淀粉膜

图3 淀粉及甘油增塑淀粉膜的偏光照片  
(放大200倍)

2.3.2 玉米淀粉膜的X衍射分析

淀粉及不同甘油含量的淀粉膜的XRD见图4。玉米淀粉为典型的 $\alpha$ 型结构<sup>[6-8]</sup>,分别在 $2\theta$ 为 $15.5^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $23.1^\circ$ 处有明显的吸收,所对应的面间距分别为0.573、0.509、0.482、0.385 nm,在 $2\theta$ 为 $17^\circ$ 和 $23^\circ$ 出现较强吸收,可见天然玉米淀粉分子为结晶度较高的高分子,具有一定的刚性。而增塑后淀粉膜的XRD及结晶度相对于原淀粉发生了显著的变化,随着甘油增塑化程度的增加,不同增塑化程度的淀粉膜均在 $2\theta$ 为 $17.0^\circ$ 、 $20.0^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $24.3^\circ$ 处有特征吸收,且在 $23.1^\circ$ 、 $33.6^\circ$ 左右的峰强逐渐变小,说明物理法的增塑化处理改变了淀粉的晶体结构,随着增塑化程度的增加,淀粉的结晶度降低。XRD与POM、IR的结论是一致的。

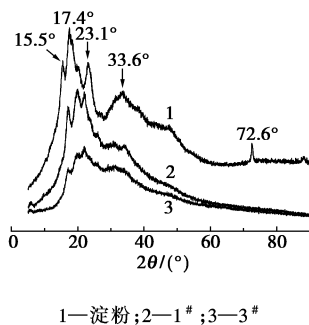
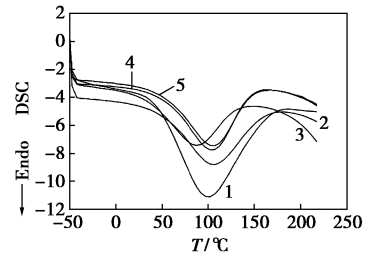


图4 淀粉及甘油增塑淀粉膜的XRD

2.4 玉米淀粉膜的热性能分析

加热淀粉的过程一般会出现3个明显的吸热过程,第1个是淀粉糊化由多晶态向非晶态转化所造成的链水微晶熔融,第2个是由于淀粉中的水分挥发引起的,第3个则是淀粉链的结晶在较高温度下熔融,随后即伴随淀粉的焦化即热分解过程<sup>[9]</sup>。不同淀粉含量及甘油含量对淀粉膜热性能的影响见图5。原淀粉在 $43.5 \sim 161^\circ\text{C}$ 有一很宽吸热峰,此为

热稳定性较差的淀粉链水微晶熔融并且水分蒸发二过程合并而成的吸热宽峰。而甘油塑化淀粉膜的DSC图上此宽峰面积明显减小,吸热峰趋于平缓,即吸收峰的焓值逐渐减少,表明塑化处理可破坏淀粉粒中的淀粉与水分子形成的结晶、水分子和淀粉分子间的氢键作用力减弱,水分更易于从淀粉粒中挥发出来,削弱了淀粉分子间的氢键作用,在一定程度上改变了其热性能。

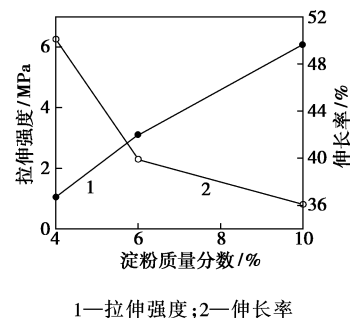


1—淀粉;2—1#;3—3#;4—4#;5—5#

图5 淀粉及甘油塑化淀粉膜的DSC曲线

2.5 玉米淀粉膜的力学性能

共混膜中淀粉含量的变化对于膜的力学性能的影响见图6。甘油改变了原淀粉膜的脆性,使其具有一定的韧性和强度,并且当甘油含量一定时,随淀粉浓度的增加伸长率逐渐降低,其拉伸强度逐渐增大。当淀粉浓度较高(淀粉/水质量比0.10)时,其拉伸强度较大,为6.08 MPa。这说明甘油的分子量小且易于运动,可以渗透到淀粉的大分子链间,破坏淀粉分子间的作用力,并以氢键方式结合形成相对牢固的均匀体系,改变甘油的添加量,可改善材料的柔软性和强度,甘油对淀粉起到了增塑作用,淀粉膜的强度来源于淀粉分子的刚性。



1—拉伸强度;2—伸长率

图6 淀粉质量分数对增塑淀粉膜力学性能的影响

3 结语

本文提供了采用甘油作为增塑剂制备高淀粉含量的玉米淀粉可食性包装膜的一种方法。从分子

(下转第47页)

的交联剂  $N,N$ -亚甲基双丙烯酰胺溶液, 搅拌混合均匀, 通氮, 以 1 滴/s 的速度分别依次滴加引发剂过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶液入油相中, 在 55℃ 下, 搅拌时间为 30 min 后, 升温至一定温度, 反应 4 h, 加入防粘剂液体石蜡, 降至室温, 快速过滤分离, 用无水乙醇洗涤数次, 置于真空恒温箱中干燥数小时, 得小颗粒聚合物, 测其吸水率和吸水速率。

实验所用环己烷、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酰胺、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、Span-80、氯化钠、无水乙醇、水氯化钙为分析纯,  $N,N$ -亚甲基双丙烯酰胺为化学纯, 液体石蜡为色谱纯。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应条件对吸水率的影响

实验中以下条件均为恒定: 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 6.75 g、丙烯酰胺 2.25 g、中和度 80%、环己烷 100 g、蒸馏水 20 g、石蜡 0.5 g、反应 4 h (搅拌速率为 400 r/min), 进行单因素实验考察其他因素的影响。

(1) 温度: 恒定分散剂为单体质量 0.8% (质量分数, 下同), 引发剂为单体质量的 0.6%, 交联剂为单体质量的 0.08%, 在反应温度 60~72℃ 范围内变化。结果显示, 随着温度的升高, 吸水率也越高, 最佳温度为 70℃。

(2) 分散剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 引发剂为单体质量的 0.6%, 交联剂为单体质量的 0.08%, 分散剂 Span 80 用量变化范围为单体质量的 0.3%~0.9%。结果是最佳用量为单体质量的 0.8%。分散剂用量太少时不能形成稳定的悬浮体

系, 而用量增加使反应液滴表面形成的吸附膜的保护作用增强, 同时使介质的黏度增大, 阻碍液滴的粘附, 而使树脂的粒径变小。

(3) 引发剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 分散剂为单体质量的 0.8%, 交联剂与单体质量之比为 0.08%, 引发剂用量范围为单体质量的 0.3%~0.8%。引发剂为过硫酸铵与亚硫酸氢钠 (质量比 2.5:1), 在用量为单体总量的 0.4% 时产品吸水率最高。引发剂用量偏少或者偏多, 将导致产生分子量小的聚合物, 网状包络结构弱小, 吸水能力低。

(4) 交联剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 分散剂为单体质量的 0.8%, 引发剂用量为单体质量的 0.4%, 交联剂用量变化范围为单体质量的 0.04%~0.14%, 进行实验, 得最佳交联剂质量为单体的 0.08%。当交联剂用量超过 0.08% 时, 树脂中交联点太多, 聚合物网络不易扩张, 能容纳的液体量有限。

### 2.2 搅拌速率对产品粒径的影响

从表 1 中可以看出, 实验搅拌速率范围宜为 350~400 r/min, 全部形成颗粒球状, 不会出现粘壁和结块现象。

表 1 搅拌速率对粒径的影响

搅拌速率/r·min <sup>-1</sup>	平均粒径/mm	产物外形
200	—	结块
250	2.5	部分产品结块
300	1.5	部分颗粒粘附壁
350	0.7	较均匀颗粒球状
400	0.4	较均匀颗粒球状
450	2.2	部分产品结块

(上接第 45 页)

结构角度揭示了甘油的加入削弱了淀粉分子间的氢键作用, 从而使淀粉分子链的紧密堆砌程度下降, 表现为结晶度下降, 从而改善了原淀粉膜的脆性, 赋予其一定的韧性和强度, 当淀粉/水质量比为 0.06, 甘油用量为淀粉质量的 40% 时, 膜的综合性能较好。

### 参考文献

- [1] Mathew S, Brahmakumar M, Abraham T E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films[J]. *Biopolymers*, 2006, 82(2): 176-187.
- [2] 王佩璋, 王澜, 李田华. 淀粉的热塑性研究[J]. *中国塑料*, 2002, 16(4): 39-43.
- [3] Laohakunjit N, Noomhorm A. Effect of plasticizers on mechanical and

barrier properties of rice starch film[J]. *Starch/Stärke*, 2004, 56(8): 348-356.

- [4] Pushpadass H A, Marx D B, Hanna M A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films[J]. *Starch/Stärke*, 2008, 60(10): 527-538.
- [5] 李玥, 钟芳, 麻建国, 等. 大米淀粉糊化过程的光谱分析[J]. *高分子学报*, 2008(7): 720-724.
- [6] 石锐, 丁涛, 刘全涌, 等. 甘油含量对热塑性淀粉结构及性能的影响[J]. *塑料*, 2006, 35(1): 44-49.
- [7] Kim Dae-Hyun, Na Seong-Ki, Park Jong-Shin. Preparation and characterization of modified starch-based plastic film reinforced with short pulp fiber: I. Structural properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(8): 2100-2107.
- [8] Van Soest J J G, Hulleman S H D, De Wit D, et al. Crystallinity in starch bioplastics[J]. *Industrial Crops and Products*, 1996, 5(1): 11-22.
- [9] 吴俊. 淀粉的粒度效应与微细化淀粉降解材料研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2003. ■