

热塑性淀粉的制备、性质及应用研究进展

杨晋辉, 于九皋^{*}, 马晓飞

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要: 淀粉由于可降解、来源广泛、价格低廉、可再生而被认为是最具发展前景的生物降解材料之一, 因此, 热塑性淀粉材料的研究与开发备受关注。本文综述了近年来热塑性淀粉材料的研究进展情况, 内容主要涉及了热塑性淀粉的制备、性质和应用。

关键词: 热塑性淀粉; 生物降解材料; 制备; 性质; 应用

引言

进入 21 世纪后, 社会的可持续发展及其涉及的环境、资源和经济问题愈来愈受到人们的关注。来源于石油产品的传统塑料正面临石油日益枯竭的资源问题和塑料废弃物对环境的污染问题, 严重时还会影响到地球的生态平衡, 因此可生物降解材料替代传统塑料已经提到日程上来。据估计^[1], 地球上每年可以产生 170×10^9 t 生物质, 但仅有约 3.5% 的生物质被人类所利用, 在所利用生物质中大概有 62% 用于人类的食品, 而用于非食品领域(比如说化工领域)的生物质材料仅占到了 5%。由以上可知, 天然聚合物数量巨大, 可再生且再生周期较短, 但被人类利用有限, 所以对天然聚合物进行的研究开发还有巨大的空间, 对此方面的研究不仅可以缓解资源问题, 而且可以解决环境污染问题, 如此则可实现人类的可持续发展。淀粉是一种来源广泛、价格低廉、再生周期短且可生物降解的生物质, 是最具发展潜力的天然生物可降解材料之一。

1 热塑性淀粉

1.1 热塑性淀粉

淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成, 天然淀粉微观形貌表现为颗粒状。淀粉结构单元上存在大量的分子内和分子间氢键, 因此, 淀粉一般存在有 15%~45% 的结晶, 由于其玻璃化转变温度与分解温度非常接近^[2], 所以淀粉本身不具有可塑性。

向淀粉中加入小分子塑化剂, 淀粉分子间和分子内氢键被塑化剂与淀粉之间较强的氢键作用所取代, 淀粉分子活动能力得到提高, 玻璃化转变温度降低, 淀粉表现出热可塑性, 在高温剪切力(挤出, 模压及注塑等)作用下, 即可制得热塑性淀粉材料。

多种淀粉可以用于热塑性淀粉的制备, 包括天然淀粉和由天然淀粉通过化学反应制备的改性淀粉。由于玉米淀粉价廉易得, 在热塑性淀粉的研究中应用较多。

塑化剂一般含有能与淀粉中羟基形成氢键的基团, 如羟基、氨基或酰胺基。常用塑化剂包括甘油、乙二醇、葡萄糖、山梨醇、木糖醇、乙醇胺、尿素、甲酰胺等。其中以甘油为塑化剂的研究较多。

1.2 热塑性淀粉与原淀粉的区别

淀粉塑化后, 淀粉分子间和分子内氢键减弱, 淀粉颗粒破坏, 结晶形态改变, 以上各种变化可通过红外谱图、扫描电镜谱图以及 X 衍射谱图作出分析判断。

作者简介: 杨晋辉(1977—), 男, 博士生, 主要从事淀粉基生物降解材料的研究;

^{*} 通讯联系人; E-mail: jhhcooi@yahoo.com.cn.

1.2.1 红外谱图分析 淀粉在热塑性过程,塑化剂和淀粉之间强烈的氢键作用取代淀粉分子间和分子内氢键,从而表现在红外谱图上淀粉基团位移的相应变化,即通过共混物的红外光谱分析可以判断塑化剂与淀粉之间氢键的相互作用,研究表明基团红外吸收峰波数向低场移动越多,塑化剂与淀粉间的氢键作用越强。

甘油塑化玉米淀粉(GTPS)和甲酰胺塑化玉米(FTPS)淀粉的红外谱图如图 1 所示,塑化剂与淀粉之间形成了较强的氢键作用,但随着塑化剂含量的增大,其波数经历了一个由大变小再变大的过程,说明过量的塑化剂之间会形成氢键,削弱淀粉与塑化剂之间的作用,所以在塑化过程中,控制塑化剂含量在一定范围,才能得到性能优异的热塑性淀粉材料^[3]。运用红外分析可得出几种塑化剂与淀粉形成氢键的能力为^[4]:尿素>甲酰胺>乙酰胺>甘油。

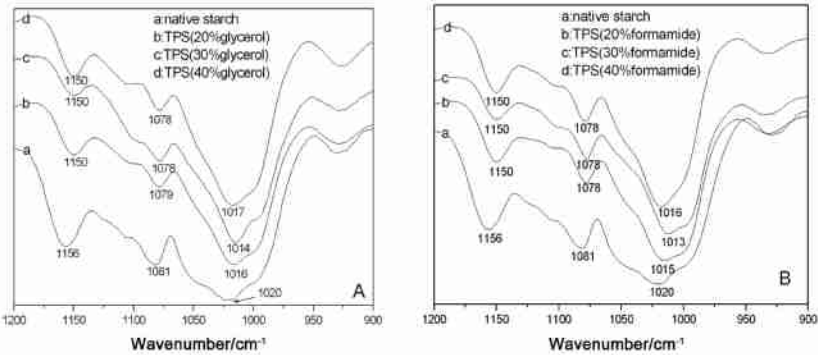


图 1 GTPS 和 FTPS 的红外光谱图
Figure 1 FT-IR spectra of GTPS and FTPS

1.2.2 扫描电镜谱图分析 天然淀粉一般都是以颗粒状态存在,热塑性过程中,淀粉颗粒被破坏,热塑性淀粉呈现为均一的连续相(见图 2)。

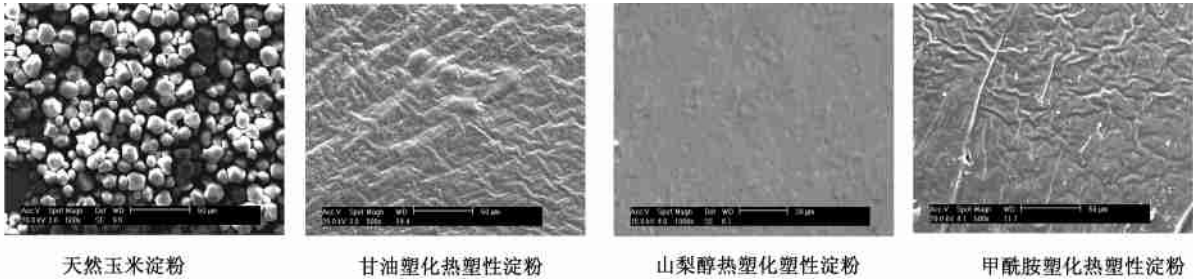


图 2 天然玉米淀粉和热塑性淀粉的微观形貌
Figure 2 SEM micrograph of native cornstarch granules and thermoplasticized starch

1.2.3 X 衍射谱图分析 淀粉塑化后,X 衍射分析证明存在于原淀粉中的结晶峰减弱或消失。在制备过程中受加工条件和塑化剂种类影响,有时会有过程引发结晶出现,包括 V_H 型、V_A 型和 E_H 型。此类结晶是由于直链淀粉的单螺旋结构的快速回晶形成的,增加挤出速度或加入络合剂(如硬脂酸)均可导致其形成^[5];所谓的 V-结构,是淀粉中直链淀粉部分与线性的醇类、碘、脂类以及脂肪酸结合形成的“内包含配合物”单螺旋结构。E_H-型是 V_H-型的亚稳态变体,它是在低湿含量和高温下形成的,在放置过程中,随着材料对水分的吸收,E_H-型逐渐变为稳定的 V_H-型,如图 3 所示^[6]。

1.3 热塑性淀粉的性能影响因素

1.3.1 塑化剂对热塑性淀粉性能的影响 塑化剂种类不同,热塑性淀粉材料的力学性能不同^[7~9]。甘油作为塑化剂时,一般得到较柔软的热塑性淀粉,其伸长率较大,强度较小;而尿素作为塑化剂时,得到的热塑性淀粉表现出硬而脆的性质,其伸长率较小,强度较大。由于含有酰胺基的小分子可以与淀粉形成氢键,使天然淀粉塑化,作者合成了一种新型塑化剂乙二撑二甲酰胺,用其制备的热塑性淀粉材料力学性能

较好,耐水性能得到极大改善^[10]。塑化剂含量不同,热塑性淀粉材料的力学性能呈现规律性变化,一般随着塑化剂含量的增加,拉伸强度降低,伸长率增大。

由于淀粉的再结晶(回生),热塑性淀粉材料在放置过程中易老化变脆,失去使用性能。一般来说,淀粉的结晶速率随着水分含量的增加而提高,而由于塑化剂与淀粉间较强的氢键作用可使淀粉链的活动性和结合水的稳定性降低,塑化剂含量增加可使结晶速率下降。但如果塑化剂具有较高的吸湿性,材料中水分含量相应增加,淀粉的结晶速率反而增大^[6]。

含有酰胺基团的塑化剂如尿素^[11]和甲酰胺^[12]可以抑制淀粉的回生。图4是甲酰胺塑化热塑性淀粉(FPTPS)在RH=50%条件下室温保存0~70天后的X衍射谱图,从图中可以看出在放置过程中没有淀粉的再结晶峰出现,说明FPTPS的耐回生性能良好。研究证明塑化剂与淀粉之间形成氢键能力越强,淀粉的耐回生性能越好。

1.3.2 水对热塑性淀粉性能的影响 淀粉和塑化剂都是亲水性物质,因此热塑性淀粉材料具有一定的吸水性(见图5)。吸水能力的强弱一般与原淀粉的吸水性、塑化剂的吸水性和热塑性淀粉中淀粉与塑化剂之间形成氢键的强弱有关。

水在热塑性淀粉的制备过程中起着重要的作用,由于水亦可作为淀粉的塑化剂,水含量不同对热塑性淀粉材料性能影响较大。对甘油塑化热塑性淀粉研究证明,含水量小于9%时,热塑性淀粉显示为玻璃态;含水量介于9%~15%之间时,热塑性淀粉材料具有较好的韧性和断裂伸长率;含水量大于15%时,材料变得柔软,强度下降^[13]。

1.3.3 淀粉存在形态对热塑性淀粉性能的影响 结晶的增加对材料性能有较大影响。对热塑性土豆淀粉的研究证明,结晶从5%增到30%,可使弹性模量从10MPa增至70MPa,拉伸强度从3MPa增至7MPa,伸长率从105%降至55%;结晶率大于30%时,材料出现龟裂现象,其伸长率有明显降低^[14]。

直链/支链淀粉比例不同将导致热塑性淀粉材料性能的变化,当淀粉中直链淀粉/支链淀粉比例增大,热塑性淀粉材料的玻璃化转变温度降低,低的玻璃化转变温度可导致模量和拉伸强度的降低以及伸长率的增大,即随着直链淀粉比例的增加,可得到柔韧性较好的热塑性淀粉材料^[15]。

直链/支链淀粉比例不同,淀粉的回生性能也不同。研究认为淀粉的回生性能主要受淀粉中直链淀粉比例的影响,但直链淀粉并不是引起淀粉回生的唯一因素,直链淀粉作为一个中心可引发支链淀粉结晶和直链-支链淀粉共结晶,从而导致淀粉的回生^[16]。

1.4 淀粉改性及热塑性改性淀粉材料的性能

为了改善热塑性淀粉材料的力学性能和耐水性能,可对天然淀粉进行疏水改性处理制得淀粉衍生物。淀粉改性一般在溶剂中进行,淀粉与其它反应物充分接触可使反应顺利进行。淀粉酯和淀粉醚是最常见的疏水改性淀粉,此类淀粉衍生物易加工,所得热塑性淀粉材料耐水性改善,力学性能提高,而且当改性淀粉的摩尔取代度(MS)达到一定值时,不需要加入小分子塑化剂便可被塑化。

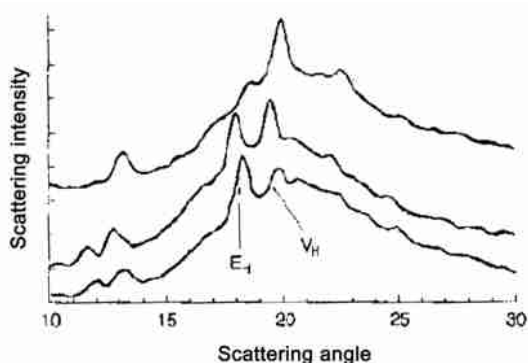


图3 随时间变化和水含量增加(从下到上)
E_H-型向V_H-型转变

Figure 3 Transition of E_H to V_H
with ageing time and water content

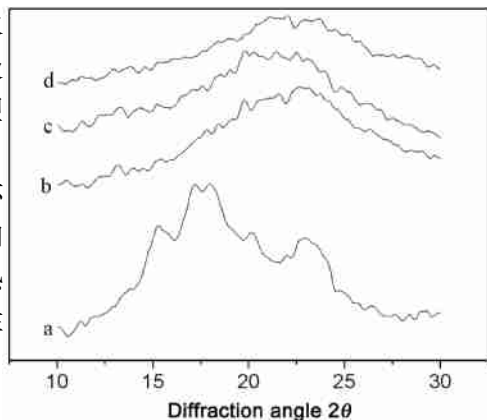


图4 天然淀粉(a)和FPTPS保存0,50,
70天(b,c,d)的X衍射图

Figure 4 X-ray diffraction of native starch (a)
and FPTPS conditioned for 0, 50
and 70 days (b, c and d)

淀粉的醚化可在碱性水溶液中进行,当反应试剂为1,2-环氧烷(C₆-C₁₈)时,反应产率和摩尔取代度主

要随环氧烷链的增长而降低。实验结果表明随着环氧烷链增长,淀粉醚吸水率下降,而取代度的增加和羟烷基链的增长均可使改性淀粉的玻璃化转变温度降低,使淀粉醚的热塑性加工更易进行^[17]。

乙酰化是制备淀粉酯一种有效的手段,高直链淀粉的三乙酸酯皂化可获得不同乙酰取代度的产物,由此可获得高疏水性的淀粉酯^[18],淀粉酯的玻璃化转变温度随取代度的增加而降低,当取代度大于 1.7 时,玻璃化转变温度几乎不再变化,热塑性加工也将容易进行。热塑性淀粉酯材料的耐水性能随淀粉的酯化度的提高而明显增强;对不同比例直链淀粉酯和支链淀粉酯所制备热塑性材料进行强度测试,其拉伸模量变化不大,但断裂伸长率却随着支链程度的提高而明显下降。磷酸化淀粉可用于热塑性淀粉薄膜的制备,这种膜材料比非取代淀粉制备的薄膜材料对热稳定性的 α -直链淀粉细菌酶降解明显,可用于生物降解塑料袋^[19]。

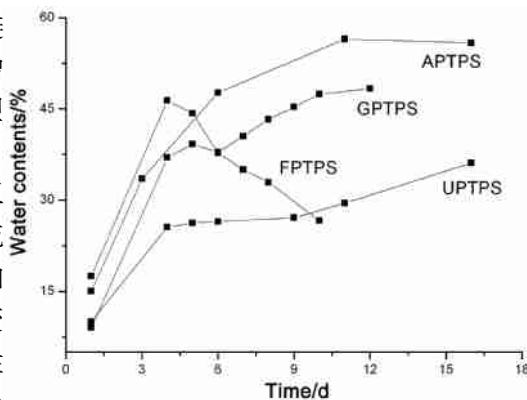


图 5 热塑性淀粉的吸水率曲线(RH=100%)

Figure 5 Water sorption of thermoplasticized starch(RH=100%)

2 热塑性淀粉的增强增韧

加入小分子塑化剂改善了淀粉的加工性能和使用性能,但热塑性淀粉材料的耐水性能和力学性能仍然较差,应用范围有限;用改性淀粉所制备材料耐水性能和力学性能得到改善,但淀粉改性所用有机溶剂可造成产物分离上的困难和热塑性淀粉材料制备成本的增加。近年来的研究表明,天然有机材料(如纤维素)以及天然无机材料(如蒙脱石)增强热塑性淀粉复合材料表现出良好的耐水性能和力学性能。

2.1 纤维素增强热塑性淀粉

纤维素是地球上最丰富的天然聚合物之一,与淀粉具有相类似的结构,葡萄糖重复单元的自由羟基间的分子内和分子间氢键造成的这种结构不能因升温而被破坏^[20],致使纤维素没有热塑性。纤维素由于可再生,价格便宜,且可完全降解成对环境无害的小分子,与一些材料尤其是极性基质材料相容性较好,所以可被用作填料使塑料的性能得到改变。

出于简单和降低成本的角度考虑,可直接将纤维素加入到热塑性淀粉中,共混后,纤维素/淀粉相互作用导致了淀粉运动能力下降,低温断裂后,扫描电镜谱图显示纤维素嵌入淀粉基质中。纤维素增强热塑性淀粉复合物材料模量升高,强度增大,热稳定性提高,玻璃化转变温度向高温偏移,耐老化性能良好^[21]。材料拉伸强度随纤维添加量的增加而增大,当纤维含量达到 40%(wt)时,其拉伸强度是纯热塑性淀粉的 3 倍^[22];另外,复合物材料的增强作用随纤维长度的增长而更加明显^[23]。

通过分子质量分布分析,塑化剂含量的增加可使淀粉降解率降低,而纤维含量增加可使其分解率增大^[24];木质纤维素的加入还可使 PVA/淀粉/木质素复合物材料中 PVA 的降解速率加快,在 30 天内堆肥条件下,降解率可达 50%~80%^[25]。

2.2 蒙脱石增强热塑性淀粉

聚合物/蒙脱石纳米复合材料和传统材料相比具有优良的物理机械性能:高强度、高模量、高热稳定性、高气液阻隔性能等^[26]。热塑性淀粉和蒙脱石在纳米尺度上相复合,可制备性能良好的热塑性淀粉基生物降解材料。

Park 等^[27,28]制备了 TPS/黏土纳米复合物材料,TPS 插层硅酸盐需要大量的塑化剂以提高热塑性淀粉的流动性,使其能够进入硅酸盐层内,但过量的塑化剂使 TPS/黏土纳米复合物材料的力学性能变差;研究还证明将淀粉先行塑化再与粘土共混所制备复合物材料较脆,而将淀粉与粘土共混,再加入塑化剂后所制备复合物材料可呈现出较好的力学性能^[29]。

作者在制备蒙脱石增强 GPTPS 时^[30],发现蒙脱石处于亚微米过渡填充状态,提出了蒙脱石和淀粉分

子之间的“强吸附和氢键协同效应理论”,该理论很好的阐释了蒙脱石增强热塑性材料具有较高力学性能的原因。用乙醇胺和柠檬酸对 MMT 进行活化后^[31,32],通过“熔体插层技术”可制备插层型 FETPS/EMMT、剥离型 UFTPS/CMMT 和剥离型 UETPS/EMMT 三种纳米复合材料。其中质量分数 8%蒙脱石 UETPS/EMMT 纳米复合材料经“液氮低温冷冻”处理后,拉伸应力,断裂伸长率,杨氏模量和断裂能分别达到 29.81MPa、152.14%、734.58 MPa、3.05 N·m,是一种理想的强韧性材料;经微观形貌分析剥离型 UETPS/EMMT 纳米复合材料经液氮低温冷冻处理后具有“网状纤维结构”,从而解释了 UETPS/EMMT 纳米复合材料低温处理后具有较高力学性能的原因;以上复合材料的耐回生性能和耐水性能与纯热塑性淀粉相比均有较大的改善,而将复合材料进行二次加工可得到力学性能更好的复合材料。

2.3 其它天然材料增强热塑性淀粉

其它天然材料包括海藻酸钠^[33]、壳质素^[34]、酪蛋白酸钠^[35]、1,4-反式-聚异戊二烯(TPIP)^[36]、果胶^[37,38]等均可使热塑性淀粉材料的力学性能和耐水性能得到改善。所制备材料可用于食用薄膜和食品包装,其中果胶/淀粉/甘油(PSG)的潜在工业应用包括洗涤剂的杀虫剂的水溶袋状物、冲洗管线和袋子和药物释放系统与装置。另外,汤料和面条调料的可食用袋也可用 PSG 膜。

3 淀粉与可生物降解聚合物共混

淀粉与可生物降解聚合物共混可改善热塑性淀粉的不足:如热塑性淀粉较差的力学性能和耐水性能,淀粉化学改性所涉及到的热塑性淀粉制备成本的增加、有机溶剂的毒性和反应产物的分离等问题^[39];另外,可生物降解聚合物成本比传统塑料高出几倍,淀粉的添加可使其生产成本降低,关于此方面的研究已有综述报道^[40],其中淀粉和聚(乙烯-乙烯醇)(PEVA)共混物具有良好的机械性能,其加工性能可以与 PS、ABS、LDPE 媲美,目前已有商品生产(见表 1),同时还有商品化聚酯/淀粉共混物,其中较成功的品牌是 Novamont 公司的 Mater-Bi 的 Z 类型(见表 2)^[44]。

表 1 商品化的 PVA/淀粉体系产品^[41~43]
Table 1 The commercial PVA/starch products

产品名称	组成	性能或应用	生产公司
Mater-Bi V 型	含量大于 85%的 TPS 与少量水溶性 PVA 等	硬质发泡制品	Novamont (意大利)
Noven	含量大于 90%的糊化淀粉与少量 PVA 等	较好力学性能	Warner-Lamber (美国)
Vinex	聚合度较低的 PVA 与淀粉共混	水溶性、热塑性、生物降解性	Air Product & Chemical (美国)
Econmate AX	含热塑性分子结构的乙烯醇共聚物淀粉基树脂	可在挤塑、吹塑、注塑等工艺下成型	合成化学工业公司(日本)
Mater-Bi A 型	淀粉和乙烯-乙烯醇共聚物	模制品	Novamont (意大利)

以前的研究主要致力于热塑性淀粉与可生物降解聚合物物理共混和复合层改性,这两种方法所得复合材料两相界面相容性较差,淀粉添加量较小,得到的复合材料耐水性能和力学性能较差。近年来的研究发现,淀粉与合成材料可在挤出过程中进行反应,于是提出了反应性挤出方法,这种方法可使淀粉添加量增大,所制备材料具有较好的力学性能,耐水性也有一定提高。反应性挤出一般是将淀粉、塑化剂、可降解聚合物、催化剂混合后共挤出,混合物在挤出过程中高温高压下进行酯交换反应或使淀粉/可降解聚合物材料发生交联或接枝反应从而得到具有两亲性的聚合物,以此提高淀粉和聚合物的相容性和共混物的可加工性^[45,46]。

表 2 商品化淀粉/聚酯 Mater-Bi 的 Z 类型
Table 1 The commercial starch/polyester Mater-Bi :Z Class

Z Class	* 可生物降解、可堆肥、主要用于膜和薄片; * 堆肥条件下降解时间为 20~45 天 * 热塑性淀粉和聚己内酯	
Grade	Technology	Use
ZF03U/A	吹膜	袋、网、农膜、包装膜...
ZF02U/A	吹膜/挤出流延注吹	尿布背片、纸压层...
Z101U	压模	通用、包装膜...
Z101U/T	挤出/研光/注模	热成型和注塑物件...

4 发展趋势

热塑性淀粉由于力学性能和耐水性能较差,其应用范围受到一定限制;改性淀粉使热塑性淀粉性能得到改善,但制备成本相应增加;添加纤维素和蒙脱石可使材料的力学性能得到极大改善,但由于纤维素分子间和分子内强烈的氢键作用使其只能嵌入在热塑性淀粉基质中,其分散性还有待于提高,改性蒙脱石相应的增加了制备成本;热塑性淀粉与可降解聚合物的共混还需要解决两相的相容性问题。如今,由于以上原因,热塑性淀粉材料不能完全替代合成聚合物材料,所以,涉及到热塑性淀粉材料的基础和应用研究方面,仍有许多领域有待开发。

为了提高热塑性淀粉材料的使用性能,降低生产成本,热塑性淀粉材料研究主要应从以下几方面入手:(1) 研究开发新型塑化剂,以使热塑性淀粉性能得到提高;(2) 研究开发新型增容剂或催化剂使淀粉基共混体系的相容性得到解决,在提高性能的基础上降低生产成本;(3) 研究开发新的生产工艺和加工技术,降低生产成本。

参考文献:

- [1] Röper H. Starch/Stärke, 2002, 54: 89~99.
- [2] Bikiaris D, Panayiotou C. J Appl Polym Sci, 1998, 70(8): 1503~1521.
- [3] 马晓飞,于九皋. 化学学报, 2004, 62(12): 1180~1184.
- [4] Ma X F, Yu J G. Carbohydr Polym, 2004, 57: 197~203.
- [5] Van Soest J J G, Hulleman S H D, Wit D, et al. Ind Crops Prod, 1996, 5: 11~12.
- [6] Van Soest J J G, Vliegenthart J F G. Trends in Biotechnol, 1997, 15(6): 208~213.
- [7] Stein T M, Greene R V. Starch/Stärke, 1997, 49(6): 245~249.
- [8] 马晓飞,于九皋. 高分子学报, 2004, 2: 240~245.
- [9] Ma X F, Yu J G. Polym Int, 2004, 53: 1780~1785.
- [10] Yang J H, Yu J G, Ma X F. Carbohydr Polym, 2006, 63(2): 218~223.
- [11] Kazuo O, Kenji A, Shin O, et al. Bull Chem Soc Jp, 2000, 73: 1283~1284.
- [12] Ma X F, Yu J G. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1769~1773.
- [13] Van Soest J J G, Benes K, Wit D. Polymer, 1996, 37(16): 3543~3522.
- [14] Van Soest J J G, Hulleman S H D, Wit D, et al. Carbohydr Polym, 1996, 29: 225~232.
- [15] Graaf R A, Kamman A P, Janssen L P B M. Starch/Stärke, 2003, 55: 80~86.
- [16] Smits A L M, Hulleman S H D, Van Soest J J G, et al. Polym Adv Technol, 1999, 10: 570~573.
- [17] Funke U, Lindhauer M G. Starch/Stärke, 2001, 53: 547~554.
- [18] Fringant C, Desbrières J, Rinaudo M. Polymer, 1996, 37(13): 2663~2673.
- [19] Sitohy M Z, Ramadan M F. Starch/Stärke, 2001, 53: 317~322.
- [20] Simon J, Müller H P, Koch R, et al. Polym Degrad Stabil, 1998, 59(1-3): 107~115.
- [21] Avérous L, Fringant C, Moro L. Starch/Stärke, 2001, 53: 368~371.
- [22] Romhányi G, Karger-Kocsis J, Czifony T. Macromol Mater Eng, 2003, 288: 699~707.
- [23] Aveous L, Fringant C, Moro L. Polymer, 2001, 42: 6565~6572.
- [24] Carvalho A J F, Zambon M D, Curvelo A A S, et al. Polym Degrad Stabil, 2003, 79: 133~138.
- [25] Cinelli P, Chiellini E, Gordon S H, et al. Macromol Symp, 2003, 197: 143~155.
- [26] Ray S S, Bousmina M. Prog Mat Sci, 2005, 50: 962~1079.
- [27] Park H M, Misra M, Drzal L T, et al. Biomacromolecules, 2004, 5(6): 2281~2288.
- [28] Park H M, Lee W K, Park C Y, et al. J Materials Sci, 2003, 38: 909~915.
- [29] Pandey J K, Singh R P. Starch/Stärke, 2005, 57: 8~15.
- [30] Huang M F, Yu J G, Ma X F. Polymer, 2004, 45 (20): 7017~7023.
- [31] Huang M F, Yu J G, Ma X F, et al. Polymer, 2005, 46(9): 3157~3162.
- [32] Huang M F, Yu J G, Ma X F. Carbohydr Polym, 2005, 61(4): 516~522.
- [33] Souza R C R, Andrade C T. J Appl Polym Sci, 2004, 81(12): 421~429.
- [34] Souza R C R, Andrade C T. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 2706~2713.
- [35] Arvanitoyannis I, Biliaderis C G. Food Chem, 1998, 62 (3): 333~342.

- [36] Arvanitoyannis I S. J Macromol Sci-Pol R, 1999, 39(2); 205~271.
- [37] Coffin D R, Fishman M L. USP 5451673, 1995-09-19.
- [38] Coffin D R, Fishman M L. J Appl Polym Sci, 1994, 54(9); 1311~1320.
- [39] Averous L. J Macromol Sci, Part C-Polym R, 2004, C44(3); 231~274.
- [40] 马骁飞, 于九皋. 高分子通报, 2003, 2; 15~22.
- [41] 张钦, 赵裕荣. 化工新型材料, 1999, 27(6); 3~8.
- [42] Bastioli C. Polym Degrad Stabil, 1998, 59(1-3); 263-272.
- [43] 张捷, 于九皋. 中国塑料, 1995, 9(6); 17~24.
- [44] Averous L, Fringant C. Polym Degrad Stabil, 2001, 41(5); 727~734.
- [45] Kalambur S, Rizvi S S H. J Appl Polym Sci, 2005, 96; 1072~1082.
- [46] Vargha V, Truter P. Eur Polym J, 5, 41; 715~726.

Preparation, Properties and Application of Thermoplasticized Starch (TPS)

YANG Jin-hui, YU Jiu-gao, MA Xiao-fei

(School of Science, Tianjin University 300072, China)

Abstract: Starch, a natural material, has caught the worldwide attention because of its biodegradability, reproducibility and low cost. In this paper the development of TPS in recent years is reviewed, and the preparation, mechanical properties and application of TPS are mainly discussed.

Key words: TPS; Biodegradable materials; Preparation; Properties; Application

(上接第 39 页)

参考文献:

- [1] 张立群, 吴友平, 王益庆, 等. 合成橡胶工业, 2000, 23(2); 71~77.
- [2] Usuki A, Tukigase A, Kato M. Polym, 2002, 43; 2185~2189.
- [3] 高小铃, 黄玮, 陈晓军, 等. 化工新型材料, 2006, 34(1); 57~60.
- [4] 彭娅, 傅强. 纳米碳酸钙填充室温硫化硅橡胶性能及其补强机理的研究. 成都: 四川大学, 2004.
- [5] Bazgir S, Kathab A A, Nazockdast H. J Appl Polym Sci, 2004, 92 (3); 2000~2007.
- [6] Choi S S, Nah C, Jo B W. Polym Inter, 2003, 52 (8); 1382~1389.
- [7] 唐孝先. 世界橡胶工业, 2004, 31(3); 5~10.
- [8] 唐讼超, 陆冲, 李学岱, 等. 合成橡胶工业, 2002, 25 (5); 289~292.
- [9] 许云书. 二元乙丙共聚物的辐射交联. 绵阳: 中国工程物理研究院, 1990.
- [10] 胡东红, 吴季怀, 沈振. 华侨大学学报(自然科学版), 1998, 19 (4); 375~379.

Interaction Between Nano-SiO₂ and Radiation-vulcanized EPDM

GAO Xiao-ling, HUANG Wei, CHEN Xiao-jun, WANG He-yi, XU Yun-shu, FU Yi-bei

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyan 621900, China)

Abstract: The interaction between nano-SiO₂ and radiation-vulcanized EPDM rubber has been characterized by Kraus equation, IR and crosslinking density. Kraus curve shows that there was interaction between the filler and EPDM rubber. IR results exhibit that the interactions between the filler and EPDM rubber are chemical adsorption, which is difficult to be destroyed in tetrahydrofuran. The crosslinking density obtained by swelling to balance indicates that there is physical and chemical adsorptions, and the interaction may be mainly composed of physical adsorption.

Key words: Nano-SiO₂; EPDM; Radiation vulcanization; Interaction