

氯化镁/氯化 1-丁基-3-甲基咪唑改性淀粉/ 聚丁二酸丁二醇酯共混材料的 结构与性能

杨召杰, 雷 蓓, 杜文浩, 张 熙

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要 用氯化镁/氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)复合增塑剂改性淀粉/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共混材料,采用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热分析(DSC)、X射线衍射分析(XRD)及力学性能测试等方法研究了氯化镁/[BMIM]Cl改性淀粉/PBS共混材料的结构和性能.结果表明,氯化镁能与淀粉及PBS形成较强的相互作用,从而破坏淀粉及PBS原有的氢键,导致淀粉/PBS共混体系结构和性能的改变.与[BMIM]Cl改性体系相比,氯化镁/[BMIM]Cl改性体系能进一步增强淀粉与PBS的界面结合力,提高共混体系的相容性;使淀粉/PBS的熔融焓、结晶度及结晶温度降低,冷结晶温度升高;提高共混体系的力学强度和断裂伸长率,抑制[BMIM]Cl因高效增塑产生的强度降低作用.采用氯化镁/[BMIM]Cl改性淀粉/PBS可制备出具有良好力学性能的淀粉/PBS共混材料.

关键词 聚丁二酸丁二醇酯;改性淀粉;离子液体;氯化镁

中图分类号 O636; TQ321.2

文献标志码 A

开发可生物降解高分子材料是解决塑料“白色污染”问题的有效方法.在包括聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)及聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)在内的可生物降解脂肪族聚酯中,聚丁二酸丁二醇酯(PBS)由于具有优异的综合性能及良好的工业化前景,成为发展最快的品种之一^[1~4].相比于其它的可降解聚酯,PBS在生物降解性、可加工性、热性能和化学稳定性等方面具有优异的性能^[1,2,4],可通过非石油路线制备,是新型环保材料^[5].PBS具有优良的力学性能、耐热性能和加工性能,但存在成本较高、结晶度高及脆性大等问题^[2,4].淀粉是自然界来源最丰富的天然高分子化合物,可完全生物降解,已成为主要的绿色化工基础原材料^[6,7].淀粉生物降解性好,但强度低、耐水性差、热稳定性低、缺乏熔融流动性,难以单独作为高分子材料使用^[8].将淀粉与PBS共混并经适当改性,可望获得性能良好的环境友好材料,这已成为研制可完全生物降解材料的热点^[9~12].但PBS与淀粉相容性差,需通过改性才能获得具有良好性能的淀粉/PBS共混材料^[9,10,13].改善淀粉/PBS共混物性能的常用方法是加入增塑剂,使淀粉结构无序化而成为热塑性淀粉,以提高淀粉与PBS的相容性.目前使用的增塑剂包括乙二醇、甘油及山梨醇等多元醇^[14,15];尿素、甲酰胺及乙醇胺等含氮化合物^[16,17];糠醛、二甲亚砜及以羟基增塑剂、氨基增塑剂为主体的复合剂^[18]或柠檬酸^[19]等含羟基或羧基的有机化合物及其复配物等.上述物质通过氢键与淀粉作用可以改变聚合物聚集态结构,改善淀粉与PBS的相容性,提高淀粉/PBS共混物的性能.但目前采用的增塑剂改性效果有限,增塑剂易从淀粉基体中迁移,相应体系中淀粉与PBS的相容性有限、共混材料性能不理想^[13,20].

雷蓓等^[21]用离子液体(氯化 1-丁基-3-甲基咪唑,[BMIM]Cl)增塑改性淀粉/PBS共混材料,显著提高了淀粉与PBS的相容性及共混材料的韧性,但改性淀粉/PBS存在强度下降较大的问题.为了获得

收稿日期: 2017-08-31. 网络出版日期: 2018-06-05.

基金项目: 四川省应用基础研究项目(批准号: 17YYJC0702)资助.

联系人简介: 张 熙,男,博士,教授,博士生导师,主要从事水溶性和功能高分子材料研究. E-mail: zhangxi6352@ 163.com

淀粉/PBS 的性能调控方法,制备力学性能良好的淀粉/PBS 共混材料,本文考察了氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 结构与性能的影响,利用氯化镁中阴阳离子与淀粉和 PBS 中氢、氧原子的强电子相互作用,改变淀粉/PBS 体系的聚集态结构,调控淀粉及淀粉/PBS 中“大分子-改性剂-大分子”结合强度,协同提高淀粉/PBS 共混复合体系的相容性,抑制[BMIM]Cl 因高效增塑带来的材料强度的降低.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丁二酸丁二醇酯(PBS),注塑级,安庆和兴化工有限责任公司;玉米淀粉,食用级,西安下店玉米开发实业有限公司;氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)离子液体,纯度 97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化镁,分析纯,成都市科龙化工试剂厂.

HAAKE Rheomix OS 型转矩流变仪,德国哈克公司;HAAKE MiniJet 型微型注塑机,德国哈克公司;Nicolet560 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,美国 Nicolet 公司,扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ;JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司;PerkinElmer DSC8500 型差示扫描量热(DSC)仪,美国珀金埃尔默公司;X'PertProMPD 型 X 射线衍射(XRD)仪,荷兰 Philips Analytical 公司;Instron5567 型万能材料试验机,美国 Instron 公司.

1.2 改性淀粉/PBS 的制备及表征

将淀粉和 PBS 置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 5 h 以烘干水分.按淀粉与 PBS 质量比为 4:6 称取 16 g 淀粉及 24 g PBS,加入 4 g [BMIM]Cl 和氯化镁于转矩流变仪中进行熔融共混.共混条件:温度 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$,共混转子转速 70 r/min ,共混时间 10 min.采用微型注塑机将样品制备成 4 mm 宽的哑铃型,用于力学性能测试,注塑条件:注塑压力 40 MPa,注塑温度 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$,保压压力 40 MPa,模具温度 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,夹具间距 40 mm,拉伸速率 50 mm/min .氯化镁的用量分别为 0, 0.4, 0.8, 1.2 和 1.6 g,氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 试样分别标记为 TSP, TSPM1, TSPM2, TSPM3 和 TSPM4.

将改性淀粉/PBS 共混材料样品置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中烘 5 h 后用粉碎机打碎成粉末,用溴化钾压片,进行红外光谱分析,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} .

将改性淀粉/PBS 共混材料经液氮冷冻 0.5 h 后淬断,截面真空喷金处理后观察 SEM 形貌,加速电压为 10 kV;将改性淀粉/PBS 共混材料经 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h,测定其热性能.在 N_2 气氛下以 $50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率从室温升到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 3 min,以消除热历史;再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 降温至室温,保温 2 min;最后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,获取降温曲线和第二次升温曲线;测定改性淀粉/PBS 共混材料的结晶结构,以 Cu $K\alpha$ 为镍滤波片,加速电压 50 kV,电流 35 mA,在 2θ 为 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 范围内进行连续扫描.

2 结果与讨论

2.1 氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 的红外吸收特性

根据雷蓓等^[21]报道,在淀粉/PBS 中加入 10%的[BMIM]Cl 后,淀粉的羟基吸收峰蓝移,PBS 的酯基也有轻微蓝移,说明[BMIM]Cl 能与淀粉/PBS 基体发生较强的相互作用,削弱体系中原有的氢键作用.图 1 给出了不同氯化镁含量的氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 的 FTIR 谱图.在图 1 谱线 a 中, 3411 cm^{-1} 为淀粉的羟基伸缩振动吸收峰, 1084 cm^{-1} 为淀粉分子中 C—O—H 基团的 C—O 的伸缩振动峰, 1028 cm^{-1} 为淀粉分子链上葡萄糖六元环中 C—O—C 基团的 C—O 的伸缩振动峰; 1723 cm^{-1} 为 PBS 分子中酯基 C=O 的振动吸收峰^[11].加入氯化镁后,淀粉的—OH 吸收峰发生蓝移,PBS 中的酯基吸收峰也有轻微的蓝

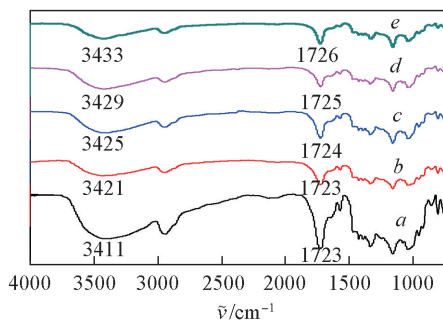


Fig.1 FTIR spectra of [BMIM]Cl modified PBS/starch blends with various magnesium chloride content
a. TSP; b. TSPM1; c. TSPM2; d. TSPM3; e. TSPM4.

移,且氯化镁加入量越多,蓝移越显著.这与 Jiang 等^[22]研究的氯化镁对淀粉/聚乙烯醇的改性效果类似,表明氯化镁与淀粉和 PBS 发生了较强的相互作用, Mg^{2+} 能和淀粉中的羟基和 PBS 酯基中供电子的氧原子形成电子相互作用; Cl^- 能与淀粉和 PBS 分子中的羟基氢原子发生电子相互作用,从而进一步削弱淀粉和 PBS 分子中原有的氢键,使淀粉与 PBS 之间的相互作用更强.说明氯化镁中的阴、阳离子与淀粉和 PBS 发生了电子相互作用,导致淀粉/PBS 共混体系聚集态结构和性能的变化.

2.2 氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 形态结构的影响

图 2 给出了淀粉/PBS 及改性淀粉/PBS 的 SEM 照片.未改性淀粉/PBS 共混体系[图 2(A)]中淀粉和 PBS 两相界面清晰,淀粉以颗粒状不均匀地分散在 PBS 基体中,形成海岛结构,两相界面附着力很低,相容性很差;淀粉颗粒状明显,断面有淀粉颗粒脱落,形成的凹槽较多,脆性明显.与图 2(A)相比,[BMIM]Cl 改性的淀粉/PBS[图 2(B)]中淀粉和 PBS 两相界面变得模糊,淀粉的颗粒状变得不明显,断面淀粉颗粒脱落减少,形成的凹槽变少,材料脆性降低,但淀粉与 PBS 的相容性依然不理想.与 [BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 相比,氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS[图 2(C),(D)]两相分离现象进一步减弱,淀粉从 PBS 基体脱落的凹槽减少,相容性得到显著改善,其中氯化镁添加量为 4% 的改性效果比氯化镁添加量为 1% 的好,体系界面已变得非常模糊.这是因为氯化镁中除了 Mg^{2+} 能与淀粉中的羟基和 PBS 酯基中供电子的氧原子形成电子相互作用外,其 Cl^- 也能与羟基的氢原子、淀粉和 PBS 分子中的氢原子形成电子相互作用,使淀粉与 PBS 两者间的相互作用更强,进而增强了体系的相容性.

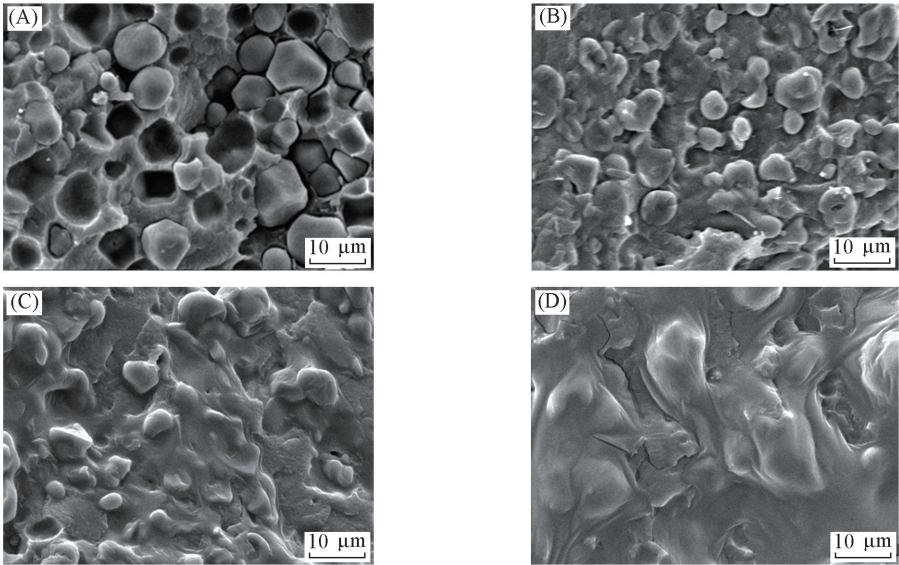


Fig.2 SEM images of starch/PBS without plasticizer(A) , TPS(B) , TSPM1(C) and TSPM4(D)

2.3 氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 热性能的影响

图 3 给出不同氯化镁含量的氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混材料的 DSC 曲线.图 3(A)为熔融过程,图 3(B)为结晶过程.相应的熔融焓(ΔH_m)、结晶度(X_c)、结晶温度(T_c)及冷结晶温度(T_{cc})数据列于表 1. X_c 通过下式计算:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times w_1} \times 100\%$$

式中: ΔH_m 为相应试样的实际熔融焓, ΔH_m^0 为 100%结晶 PBS 的熔融焓,取值 110.3 J/g, w_1 为 PBS 在复合材料中所占的质量分数.

从图 3 和表 1 可以看出,随着氯化镁含量的增加,[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 复合材料的 ΔH_m , X_c 及 T_c 均降低, T_m 和 T_{cc} 均升高. T_m 升高是因为氯化镁与淀粉和 PBS 的分子链均产生了较强的相互作用,这种电子相互作用比氢键作用强,导致其熔融时所需的能量升高,熔融温度升高; T_{cc} 升高是因为氯化镁与淀粉和 PBS 的分子链均产生了较强的相互作用,导致其重排时所需要的能量升高,冷结晶温度增

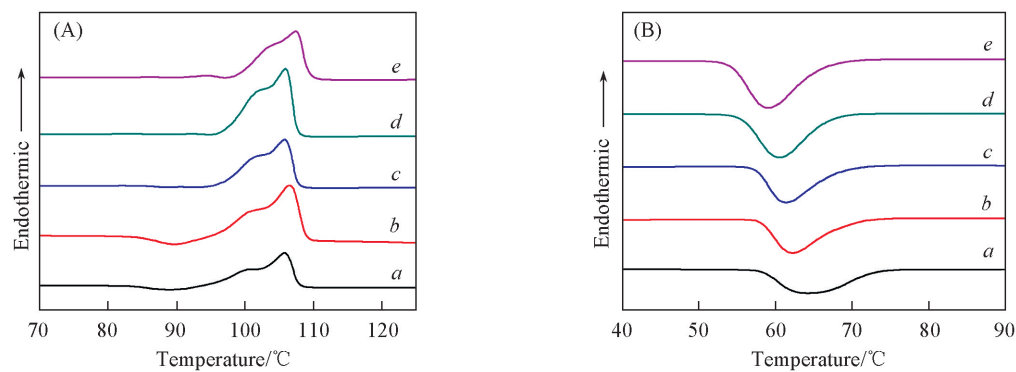


Fig.3 DSC curves of [BMIM]Cl modified starch/PBS blends with various magnesium chloride content

(A) Melting process; (B) curve of crystallization. *a.* TPS; *b.* TSPM1; *c.* TSPM2; *d.* TSPM3; *e.* TSPM4.

高；氯化镁的加入增强了体系淀粉与 PBS 两者间的相互作用，因此相对地阻碍了 PBS 晶区链段的有序排列，破坏了体系的结晶完善度，故 ΔH_m 及相应的 X_c 均降低；同时 PBS 结晶时链段更不易有序堆砌，需要更大的驱动力，故结晶温度降低.

Table 1 DSC data of [BMIM]Cl modified starch/PBS blends with various magnesium chloride content

Sample	$\Delta H_m / (J \cdot g^{-1})$	$X_c (\%)$	$T_c / ^\circ C$	$T_{cc} / ^\circ C$
TSP	28.63	47.59	64.22	88.33
TSPM1	25.07	42.05	62.18	89.01
TSPM2	24.43	41.34	61.40	89.68
TSPM3	23.03	39.32	60.36	90.13
TSPM4	21.97	37.84	59.19	91.71

2.4 氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 结晶性能的影响

图 4 给出不同氯化镁含量的氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混材料的 XRD 谱图. 在 $2\theta = 19.5^\circ$, 21.5° 和 22.5° 处出现 PBS 的 3 个衍射峰，分别对应 (020), (021) 和 (110) 晶面^[23,24]. 由图 4 可见，随着氯化镁加量的增加，[BMIM]Cl 及氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混材料的衍射峰位置并未发生移动，但结晶衍射峰强度逐步减弱. 这说明氯化镁的加入没有改变 PBS 的结晶形态，但由于氯化镁与淀粉和 PBS 产生了较强的电子相互作用，导致体系结晶度降低. 此外，图 4 中无氯化镁晶体的衍射峰，表明没有氯化镁晶体存在于淀粉/PBS 中，也进一步证明了氯化镁和淀粉、PBS 发生了相互作用.

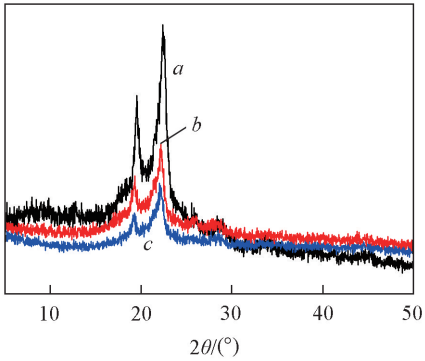


Fig.4 XRD patterns of [BMIM]Cl modified starch/PBS blends with various magnesium chloride content

a. TPS; *b.* TSPM1; *c.* TSPM4.

2.5 氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 力学性能的影响

表 2 给出氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混材料的力学性能数据. 从表 2 可以看出，与 [BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 相比，氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 具有更好的力学性能，共混材料的拉伸强度及断裂伸长率随氯化镁加入量的增加而增大. 说明氯化镁能与共混体系形成电子相互作用，可弥补因 [BMIM]Cl 增塑造成的力学强度的损失，达到增强效果. 氯化镁的添加量为 4% 时，拉伸强度及断裂伸长率比未加时分别提高了 46.43% 和 38.48%，说明在氯化镁/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混体系中，氯化镁可提高共混材料的强度和韧性，这是由于氯化镁的加入进一步破坏了淀粉和 PBS 分子中的氢键，使淀粉与 PBS 的相容性进一步提高，从而使淀粉/PBS 复合材料的韧性增强，断裂伸长率提高；而氯化镁又能与淀粉和 PBS 发生强的电子相互作用，这种电子间的相互作用比氢键

作用要强，淀粉/PBS 复合材料断裂时需要克服的作用力更大，从而使淀粉/PBS 复合材料的断裂强度提高。

Table 2 Mechanical properties of [BMIM]Cl modified starch/PBS blends with various magnesium chloride content

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break(%)
TSP	10. 79	14. 06
TSPM1	13. 34	15. 90
TSPM2	14. 05	17. 70
TSPM3	15. 17	18. 36
TSPM4	15. 80	19. 47

3 结 论

氯化镁/[BMIM]Cl 对淀粉/PBS 具有良好的改性作用效果. 氯化镁中的 Mg^{2+} 与淀粉—OH 及 PBS 酯基中的氧原子可产生电子相互作用， Cl^{-} 则可与体系中的氢原子形成相互作用，从而破坏淀粉和 PBS 原有氢键与结晶结构，导致淀粉/PBS 共混体系聚集态结构和性能的改变. 与[BMIM]Cl 改性体系相比，氯化镁/[BMIM]Cl 改性体系能进一步增强淀粉与 PBS 的界面结合力，提高淀粉/PBS 共混体系的相容性；使淀粉/PBS 的熔融焓、结晶度及结晶温度降低，冷结晶温度升高；提高共混体系的力学强度和断裂伸长率，抑制[BMIM]Cl 因高效增塑产生的强度降低作用，赋予材料良好的力学性能。

参 考 文 献

[1] Zhang C. H., Zhao X., Huang J. T., *Plastics*, **2008**, 37(3), 8—10(张昌辉, 赵霞, 黄继涛. 塑料, **2008**, 37(3), 8—10)

[2] Wang G. L., Xu J., Guo B. H., *Polymer Bulletin*, **2011**, (4), 99—109(王国利, 徐军, 郭宝华. 高分子通报, **2011**, (4), 99—109)

[3] Liu X. Y., Tu Z. G., Zhao S. F. *Plastics Science and Technology*, **2014**, 42(4), 92—13(刘晓燕, 涂志刚, 赵素芳. 塑料科技, **2014**, 42(4), 92—13)

[4] Liu J., Ji J. H., Zhang W., Wang X. W., Zhao J. *New Chemical Materials*, **2013**, 41(8), 1—3(刘军, 季君晖, 张维, 王小威, 赵剑. 化工新型材料, **2013**, 41(8), 1—3)

[5] Zhang W., Ji J. H., Zhao J., Wang X. W., Xu Y., Yang B., Wang L. P., *New Chemical Materials*, **2010**, (7), 1—5(张维, 季君晖, 赵剑, 王小威, 许颖, 杨冰, 王萍丽. 化工新型材料, **2010**, (7), 1—5)

[6] Averous L., *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, **2004**, 44(3), 231—274

[7] Li J. W., Luo X. G., Lin X. Y. *Starch*, **2013**, 65, 831—839

[8] Wang X. L., Zhang Y. R., Wang Y. Z. *Macromolecule Materials*, **2011**, (1), 24—37(汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 高分子学报, **2011**, (1), 24—37)

[9] Shi Y. F., Chen L. S., Jeng R. J., *Polymer*, **2008**, 49, 4602—4611

[10] Zeng J. B., Jiao L., Li Y. D., Srinivasan M., *Carbohydrate Polymer*, **2011**, 83, 762—768

[11] Dean K., Yu L., Bateman S., Wu D. Y., *Polymer*, **2007**, 103, 802—811

[12] Boonprasith P., Wootthikanokkhan J., Nimitsiriwat N., *Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 130(2), 1114—1123

[13] Cui Y. S., Wang X. Q., Ning Z. Y. *Chinese Plastics*, **2014**, 28(8), 1—6(崔永生, 王训遵, 宁卓远. 中国塑料, **2014**, 28(8), 1—6)

[14] Lai S. M., Huang C. K., Shen H. F., *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 97(1), 257—264

[15] Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., Van Soet J. J. G., *Carbohydrate Polymers*, **2003**, 53(4), 409—416

[16] Liu B., Lv Q., Fang R., *Advanced Materials Research*, **2011**, 306/307, 1717—1721

[17] Huang M., Yu J., Ma X., *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90(3), 501—507

[18] Xing X., Zhang X. Z., Zhang Y., *Chinese Plastics*, **2013**, 27(7), 1—7(邢潇, 张须臻, 张勇. 中国塑料, **2013**, 27(7), 1—7)

[19] Xie F., Halley P. J., Avérous L., *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37(4), 595—623

[20] Xie F., Pollet E., Halley P. J., *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38, 1590—1628

[21] Lei B., Luo H., Shi M. K., Zhang X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(9), 1722—1727(雷蓓, 罗辉, 石孟可, 张熙. 高等学校化学学报, **2016**, 37(9), 1722—1727)

[22] Jiang X. C., Li H. M., Luo Y., *International Journal of Biological Macromolecules*, **2016**, 82, 223—230

[23] Liu G. M., Zheng L. C., Zhang X. Q., Li C. C., *Macromolecules*, **2012**, 45, 5487—5493

[24] Zeng J. B., Li Y. D., Zhu Q. Y., Yang K. K., Wang X. L., Wang Y. Z., *Polymer*, **2009**, 50, 1178—1186

Structure and Properties of Starch/Polybutylene Succinate Blends Modified by Magnesium Chloride/ 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride[†]

YANG Zhaojie, LEI Bei, DU Wenhao, ZHANG Xi*

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract The starch/poly(butylene succinate) (PBS) blends were modified by magnesium chloride/1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) compound plasticizing agent. The structure and performance of magnesium chloride/[BMIM]Cl modified starch/PBS blends were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) analysis, X-ray diffraction (XRD) and mechanical properties test. The research results showed that magnesium chloride could form strong interaction with starch and PBS to destroy the original hydrogen bond, which led to the structure and properties of starch/PBS blends change. Compared with the [BMIM]Cl modified system, the magnesium chloride/[BMIM]Cl modified system could further enhance the interfacial adhesion of starch to PBS and improve the compatibility of the blends. The melting enthalpy, crystallinity and the crystallization temperature of starch/PBS were decreased, and the cold crystallization temperature were increased. The mechanical strength and elongation at break of the blends were improved and the strength reduction due to high efficiency plasticization of [BMIM]Cl was inhibited. The starch/PBS blends with good mechanical properties could be prepared by magnesium chloride/[BMIM]Cl modified system.

Keywords Poly(butylene succinate); Modified starch; Ionic liquid; Magnesium chloride

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Applied Basic Research Project of Sichuan Province, China (No.17YYJC0702).