纳米粒子对酯化淀粉基膜材多层次结构及热性能的影响

张书艳，刘宇佳，朱杰，李琳

（东莞理工学院化学工程与能源技术学院，广东东莞 523808）

摘要：本文以高取代度 G50 酯化淀粉为原料、三乙酸甘油酯为增塑剂、有机改性蒙脱土（Dellite 72T）为纳米填料，经流延法制备酯化淀粉基纳米复合膜材。借助扫描电子显微镜（SEM）、透射电子显微镜（TEM）观察膜材断面及纳米粒子的分布，利用傅里叶红外光谱仪（FTIR）、小角 X-射线散射仪（SAXS）、X-射线衍射仪（XRD）分析纳米粒子对膜材的分子结构、微区结构和结晶结构的影响，并借助热失重分析仪（TG）分析纳米粒子对膜材热稳定性的影响。结果表明，纳米粒子与酯化淀粉分子相互作用弱化增塑剂塑化作用，促进淀粉分子链间聚集程度增大，形成颗粒状凸起或褶皱；加入纳米粒子后，膜材内可观察到不同厚度的层状结构（d≈12.57 nm、19.68 nm），而膜材的结晶结构与纳米粒子层状结构均未被破坏，此时纳米粒子与淀粉分子间的相互作用促进形成插层型结构，从而提高淀粉基膜材的热稳定性。以上结果可从结构调控角度为扩大新型淀粉基纳米复合膜材在食品包装中的应用提供理论参考。

关键词：酯化淀粉基膜材；纳米粒子；相互作用；多层次结构

文章篇号：1673-9078(2018)12-53-57 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.12.009

Characterization of Nanofiller on Multi-scale Structures and Thermal Property of Starch Ester Film

ZHANG Shu-yan, LIU Yu-jia, ZHU Jie, LI Lin

(School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: The starch-based film was prepared by solvent-casting method. G50 starch ester with high degree of substitution was plasticized by triacetin and composited with organically modified montmorillonite (Dellite 72T). The features of fractured surface of the nanocomposites and the dispersion of nanofiller were analyzed by SEM and TEM. FTIR, SAXS and XRD techniques were used to characterize the molecular structures, ordered aggregation region and crystalline structures. The thermal property of starch ester film was detected by TG technology. The results indicated that some wrinkles of macromolecular aggregation were developed after the nanofiller addition, which was caused by the increasing interaction between nanofillerand G50 starch ester. The layered structures with different thickness (d≈12.57 nm, 19.68 nm) were observed in the nanocomposite，while the crystalline structures of film and the layered structures of nanofiller were scarcely changed, and simultaneously, partly intercalated structures were formed. Therefore, the thermal stability of nanocomposite was improved due to these featured aggregation structures. These findings could be helpful to the further application of starch-based materials in food packaging industry *via* the structural modification of starch.

Key words: starch ester film; nanofiller; interaction; multi-scale structure

随着人们环境保护意识的增强，以生物基原料制备环境友好型食品包装材料已成为食品工业发展趋势[1]。如淀粉、纤维素、树脂、壳聚糖及果胶等可广泛应用于食品包装材料中[2]。其中，价格低廉、来源丰富的淀粉成为制备生物基食品包装材料的重要原材料之一[3]。然而，淀粉的高亲水性导致淀粉基膜材的机械性能、阻隔性能较差等缺点[4]。为满足食品包装材料的性能要求，淀粉可经过酯化、氧化、醚化等化学改性拓展淀粉在食品包装材料领域中的应用[5,6]。

近年来，纳米技术在包装材料中得到快速发展，纳米粒子的比表面积显著，能够与高分子材料基体之

收稿日期：2018-08-30

基金项目：国家重点研发计划项目(2016YFD0400205)

作者简介：张书艳(1990-)，女，实验员，多糖功能材料结构修饰

通讯作者：朱杰(1986-)，男，讲师，多糖功能材料结构修饰；李琳(1962-)，男，教授，生物化工分离、碳水化合物修饰及多糖生物安全

间形成更大的界面相或边界区域，促使分子的运动性增强，材料的机械性能和阻隔性能得到提高[7]。研究表明，纳米粒子可提高包装材料在食品加工、运输和储存过程中的机械性能[8]，有效降低材料与食品体系相互作用，提高包装材料阻气、阻光性，降低后续包装垃圾，减缓温室效应[9,10]，故淀粉基纳米复合材料是一种具有广阔发展前景的材料。作者前期研究发现，三乙酸甘油酯作为增塑剂增强与酯化淀粉分子中 C-O 键的作用力，可促进微晶结构形成，从而提高了淀粉基膜材的热性能和机械性能[11]。随着淀粉基材料和纳米粒子在食品包装中的应用不断加深[12]，需进一步探讨纳米粒子与淀粉分子、增塑剂间的相互作用导致的材料结构和性能的变化规律。因此，本论文在前期研究基础上[11,13]，以 G50 玉米淀粉为原料，通过高取代度酯化改性获得酯化淀粉，选用有机改性蒙脱土 Dellite72T 为纳米填料，探讨纳米粒子对酯化淀粉基膜材多层次结构及热性能的影响，以期从结构角度为拓展淀粉基食品包装材料的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料：G50 玉米淀粉（直链淀粉含量为 50%），澳大利亚 Penford 公司；酯化淀粉，实验室自制[13]：酯化 G50 玉米淀粉 DS=2.40±0.02，三乙酸甘油酯，上海阿拉丁试剂；丙酮，国药集团化学试剂有限公司；有机改性蒙脱土（Dellite 72T，由烷基铵盐阳离子交换蒙脱土中的阳离子制得），意大利 LAVIOSA 公司。

1.2 主要仪器设备

扫描电子显微镜（EVO18 型），德国 ZEISS 公司；场发射透射电子显微镜（JEM-2100F 型），日本电子株式会社；冷冻超薄切片机（UC6-FC6 型），德国 Leica 公司；X-射线衍射仪（X'Pert PRO 型），荷兰 Panlytical 公司；小角 X 射线散射系统（SAXSess 型），奥利地 Anton Paar 公司；分子磷屏成像系统（Cyclone 型），美国 Perkin Elmer 公司；同步热分析仪（STA449 F3 型），德国 NETZSCH/耐驰公司。

1.3 实验方法

1.3.1 酯化淀粉基纳米复合膜材的制备

按酯化淀粉质量的 4%（*W/W*）称取 Dellite 72 T，以丙酮为溶剂，搅拌 2 h 充分分散后加入 1.00 g 酯化淀粉，继续搅拌 2 h，按酯化淀粉质量的 30%（*W/W*）加入三乙酸甘油酯，充分搅拌后，倒入 5×10 cm^2 模具内，于 45 ℃烘干成膜。

1.3.2 纳米粒子对酯化淀粉基膜材断面形貌的影响

样品于液氮中冷却并脆断后，断面朝上并利用双面胶将其固定在金属样品台上，真空喷金处理 200 s 后，在扫描电子显微镜下观察其断面形貌，工作电压 20 kV。

1.3.3 纳米粒子在酯化淀粉基膜材中的分布

将样品裁剪成 1×2 mm^2 的细条，用环氧树脂进行包埋固化呈塑料块，在-100 ℃下进行低温冷冻切片，切片能依次相互连接形成切片并置于敷有碳支持膜的铜金属载网上，厚度小于 70 μm，干燥后于真空条件下观察纳米粒子在膜材中的分散状态，加速电压 200 kV。

1.3.4 纳米粒子对酯化淀粉基膜材分子结构的影响

将 G50 酯化淀粉基膜材置于傅里叶红外光谱的 ATR 附件上，利用压头压紧，使之与晶体表面紧密接触。以空气为背景，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描范围为 600~4000 cm^{-1}，扫描 32 次。

1.3.5 纳米粒子对酯化淀粉基膜材结晶结构的影响

将样品平铺于玻璃样品板上，并置于 X-射线衍射仪的载物台上，以 Cu-Kα 为射线源（λ=0.1542 nm），测试电压 40 kV，电流 40 mA，测试 2θ 范围为 5°~60°，扫描步长为 0.03°，扫描速度 0.4°/s。

1.3.6 纳米粒子对酯化淀粉基膜材聚集态结构的影响

将样品裁剪成 1×0.8 cm^2 的尺寸，固定样品并置于带有控温装置的样品室中，采用 Cu-Kα 为光源（λ=0.1542 nm），工作电压 40 kV、电流 50 mA，测试时间为 10 min。经归一化和消模糊处理后，利用 SAXSquent 3.0 软件将二维信号积分转换为关于散射矢量的模 q 的一维函数 I(q)，从而得到 I(q)~q 散射图谱（2θ 为散射角）。q 定义为：

$$q=|\vec{q}|=(4\pi\sin\theta)/\lambda$$

1.3.7 纳米粒子对酯化淀粉基膜材热稳定性的影响

取一定量的样品置于样品盘中，设置升温程序为：30~510 ℃，10 ℃/min，吹扫气体为氮气，流速 20 mL/min。将所得的 TG 曲线进行一阶求导得到 DTG 曲线，并利用软件标示热失重速率曲线的 Peak 温度。

2 结果与讨论

2.1 断面形貌

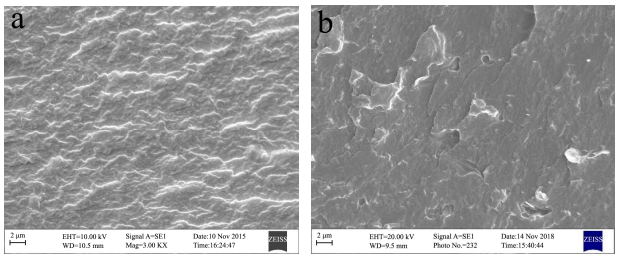
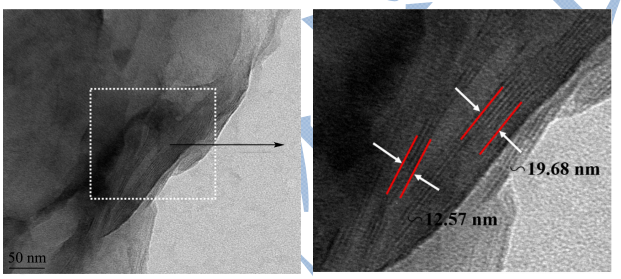


图 1 加入纳米粒子前（a）后（b）酯化淀粉基膜材的扫描电镜图谱

Fig.1 Micrographs of the fractured surface of starch ester film before (a) and after (b) nanofiller addition (×3000)

图 1 为加入纳米粒子前后，酯化淀粉基膜材放大 3000 倍后的断面形貌。由图可知，未加纳米粒子时，膜材断面存在褶皱，但膜材的断面较均匀；加入纳米粒子后，膜材断面的粗糙度增加，形成更多褶皱，同时出现部分凸起结构。有研究表明，若复合材料呈现均相断面，则表明纳米粒子在材料基体中分散程度较高，纳米粒子与淀粉基体间形成了相互作用[14]；在膜材中加入纳米粒子后，形成淀粉-增塑剂、增塑剂-纳米填料和淀粉-纳米填料相互作用的竞争体系[15]，因此，纳米粒子与增塑剂的相互作用减弱了增塑剂与淀粉分子间的相互作用，导致酯化淀粉分子链间聚集程度增大，因而在膜材脆断后更容易观察到颗粒状凸起或褶皱形貌。

2.2 纳米粒子的分布



（左） （右）

图 2 酯化淀粉基纳米复合膜材的透射电镜图

Fig.2 TEM images for starch ester nanocomposites

注：×50000，右图为局部放大。

图 2 为加入纳米粒子后酯化淀粉基膜材的透射电镜图谱。其中，灰色背景为膜材基体，黑色的丝状部分为纳米粒子。从右图可以看出，纳米粒子呈现趋向均一的分散状态，纳米粒子在酯化淀粉基膜材基体中并未出现明显的聚集体，另外，还可观察到厚度 d≈12.57 nm、19.68 nm 的层状结构。有研究表明，纳米粒子呈现定向分散时，主要形成了插层型结构，部分形成剥离型结构[16]。在酯化淀粉基膜材中，纳米粒子与淀粉分子、增塑剂相互作用促使纳米粒子层状结构排列规整，促进了插层型结构的形成。

2.3 分子结构变化

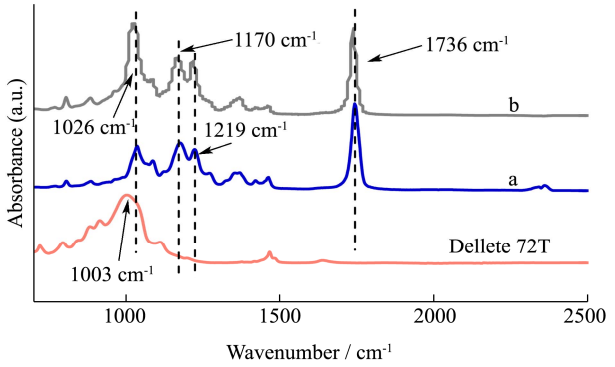


图 3 加入纳米粒子前（a）后（b）酯化淀粉基膜材的红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of starch ester film before (a) and after (b) nanofiller addition

图 3 为衰减全反射（ATR）模式下，酯化淀粉基膜材在添加纳米粒子前后的红外光谱图。图中 1003 cm^{-1} 处为纳米粒子中 Si-O-Si 键在纳米层间（in-plane）的伸缩振动，以形成纳米粒子四面体层状结晶结构[17,18]，1026 cm^{-1} 处为葡萄糖环中 C-O-C 键的伸缩振动峰，1170 cm^{-1} 处为酯化淀粉中 C-O 键的伸缩振动，1219 cm^{-1} 为增塑剂三乙酸甘油酯中 C-O 键的伸缩振动[19]，1736 cm^{-1} 处为酯化反应过程引入酰基中 C=O 键的伸缩振动[20,21]。由图 3 可知，加入纳米粒子后，酯化淀粉基膜材中很难观察纳米粒子的特征峰，一方面由于纳米粒子的添加量较少（4%），另一方面，葡萄糖环 C-O-C 键的伸缩振动（1025.96 cm^{-1}）对 Si-O-Si 基团伸缩振动产生影响。另外，葡萄糖环 C-O-C 键伸缩振动峰、三乙酸甘油酯中 C-O 键的伸缩振动峰峰强均呈增大趋势，表明加入纳米粒子后，淀粉、增塑剂与纳米粒子间形成分子间相互作用。

2.4 结晶结构变化

由图 4 可知，纳米粒子本身在 2θ=6.85°（12.89 Å）、19.87°（4.47 Å）和 22.01°（4.06 Å）存在较强衍射峰。未加纳米粒子时，酯化淀粉基膜材在 2θ=6.35°、7.66°、8.69°及 20.02°附近呈现明显衍射峰，这与前期研究结果一致[22]；加入纳米粒子后，膜材衍射图谱中保留了淀粉基膜材原有的特征衍射峰，且特征衍射峰位置左移至 2θ=6.26°（6.35°）、8.44°（8.69°）及 19.46°（20.02°），对应层间距呈增大趋势，说明在酯化淀粉基膜材中，纳米粒子与淀粉分子、增塑剂相互作用形成了插层，此时纳米粒子层状结构和膜材结晶结构均未被破坏。

有研究表明，线性淀粉分子链与纳米粒子相互作用的自由能高，链-链间的相互作用大，易形成致密的网络结构[23]。因此，本研究中纳米粒子加入后，对酯化淀粉基膜材中原本存在的微晶结构并没有产生显著的破坏。

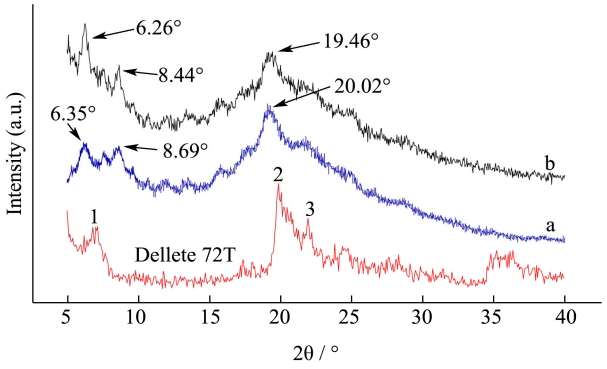


图 4 加入纳米粒子前（a）后（b）酯化淀粉基膜材的 X-射线图谱

Fig.4 XRD data of starch ester film before (a) and after (b) nanofiller addition

注：图谱经过垂直平移。

2.5 微区结构变化

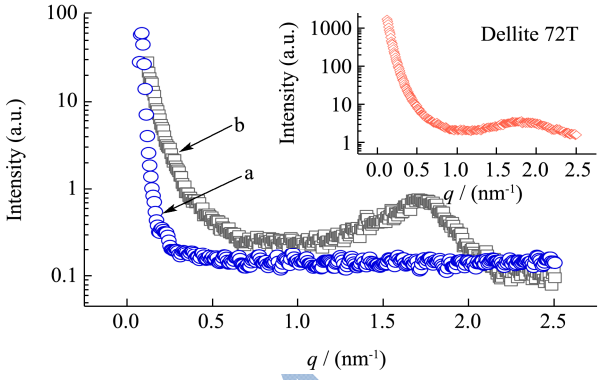


图 5 加入纳米粒子前（a）后（b）酯化淀粉基膜材的小角 X-射线散射（SAXS）图谱

Fig.5 SAXS plots of starch ester film before (a) and after (b) nanofiller addition

图 5 为酯化淀粉基膜材在加入纳米粒子前后的小角 X-射线散射图谱。其中，纳米粒子的散射图谱（红色谱线）在 q=1.81 nm^{-1} 处呈现散射峰，根据 Wolf-Bragg 公式 $d=2\pi/q$[24]，表明存在厚度 d=3.47 nm 的周期性结构。由图可知，加入纳米粒子后，酯化淀粉基膜材在 q=1.75 nm^{-1} 处观察到明显的散射峰（图谱 b），对应的层状厚度为 3.59 nm，表明在酯化淀粉基膜材中纳米粒子层间距略增大，但幅度不大，这说明酯化淀粉分子与纳米粒子相互作用导致部分分子链段插入纳米填料内部，形成一定的插层型结构[25]。另外，加入纳米粒子后，酯化淀粉基膜材在 q<0.75 nm^{-1} 范围散射信号强度明显增强，也是因为纳米粒子层状结构在膜材中保持相对完整，从而增大膜材中电子云密度导致。

2.6 热稳定差异

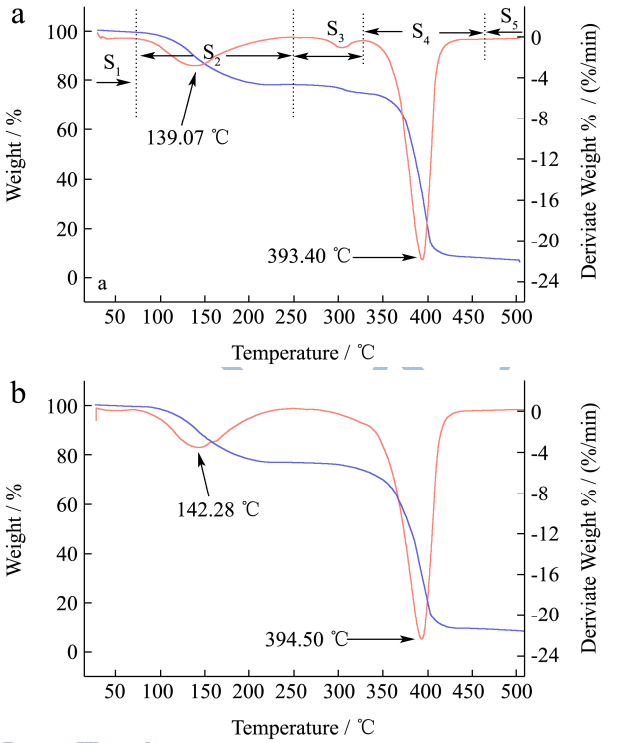


图 6 加入纳米粒子前（a）后（b）酯化淀粉基膜材的热失重曲线和失重速率曲线

Fig.6 TGA and DTG curves of starch ester film before (a) and after (b) nanofiller addition

由图 6 可知，酯化淀粉基膜材在加入纳米粒子前后均呈现 5 个质量损失阶段，第一阶段为少量粘附水的质量损失；第二阶段为增塑剂三乙酸甘油酯的热逸散；第四阶段为酯化淀粉分子的热裂解过程（第三阶段中少量酯化淀粉分子裂解）；最后阶段表征碳分子燃烧后剩余的灰分[27]。

对比图 a 和图 b 可知，加入纳米粒子后，增塑剂分子的热逸散峰值温度由 139.07 ℃升高至 142.28 ℃、淀粉分子的裂解峰值温度从 393.40 ℃升高至 394.50 ℃，即纳米粒子的加入促进了两种分子峰值温度的升高。有研究表明，纳米粒子层状结构在材料基体中可充当热屏障作用，阻碍材料基体中增塑剂分子和多糖分子链的运动[16,28]；另一方面，加入纳米粒子后，材料表面形成 C-Si 形成了“桥联”[29]，从而纳米粒子与酯化淀粉分子相互作用形成的聚集态结构，对增塑剂的热逸散和淀粉分子的热裂解行为都存在一定的限制作用。

3 结论

淀粉基纳米复合材料中存在纳米粒子-淀粉、纳米粒子-增塑剂以及增塑剂-淀粉三种相互作用力，纳米粒子与酯化淀粉分子的作用减弱增塑剂对淀粉的增塑作用，膜材断面的粗糙度增加，形成更多凸起或褶皱；酯化淀粉分子、纳米粒子和增塑剂间的相互作用促使纳米粒子在酯化淀粉基膜材中形成插层，纳米粒子呈均一取向分布，纳米粒子的层状结构、酯化淀粉基膜材的结晶结构均保留完整。此相互作用促使增塑剂分子、酯化淀粉分子的热稳定性提高。以上结果可为调控淀粉基膜材结构，扩大淀粉基膜材在食品包装中的应用提供更多理论参考。

参考文献

[1] Huang Y Z, Yu E, Li Y K, et al. Novel branched poly (E-caprolactone) as a nonmigrating plasticizer in flexible PVC: Synthesis and characterization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 46542: 1-10

[2] Souza V G L, Fernando A L. Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2016, 8: 63-70

[3] Xiong H G, Tang S W, Tang H L, et al. The structure and properties of a starch-based biodegradable film [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 263-268

[4] Zeppa C, Gouanvé F, and Espuche E. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites: Thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(4): 2044-2056

[5] López O V, Castillo L A, García M A, et al. Food packaging bags based on thermoplastic corn starch reinforced with talc nanoparticles [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 18-24

[6] Rhim J W, Park H M, Ha C S. Bio-nanocomposites for food packaging applications [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11): 1629-1652

[7] Azeredo H M C. Nanocomposites in food packaging-a review [J]. Intech, 2011: 57-78

[8] Wu D, Xu H, Hakkarainen M. From starch to polylactide and nano-graphene oxide: fully starch derived high performance composites [J]. RSC Adv, 2016, 6:54336-54345

[9] Brody A L. Packaging by the numbers [M]. Food Technology, 2008

[10] Azeredo H M C. Nanocomposites for food packaging applications [J]. Food Research International, 2009, 42(9): 1240-1253

[11] Zhu J, Li X X, Huang C, et al. Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film [J]. Carbohydrate Polymer, 2013, 94(2): 874-881

[12] Liu S Y, Li X X, Chen L, et al. Tunable d-limonene permeability in starch-based nanocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals [J]. Journal Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(4): 979-987

[13] Zhu J, Zhang S Y, Zhang B J, et al. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylase / amylopectin ratio [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 97: 123-130

[14] Karimi S, Dufresne A, Tahir P M, et al. Biodegradable starch-based composites: effect of micro and nano reinforcements on composite properties [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(13): 4513-4521

[15] Liu H H, Chaudhary D, Roberts J, et al. The interaction in sorbitol-plasticized starch bionanocomposites *via* positron annihilation lifetime spectroscopy and small angle X-ray scattering [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1172-1176

[16] Saha N R, Sarkar G, Roy I, et al. Nanocomposite films based on cellulose acetate/ polyethylene glycol/ modified montmorillonite as nontoxic active packaging material [J]. RSC Advance, 2016, 6(95): 92569-92578

[17] Yilmaz O, Cheaburu C N, Durraccio D, et al. Preparation of stable acrylate / montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types [J]. Applied Clay Science, 2010, 49(3): 288-297

[18] Totaro G, Marchese P, Sisti L, et al. Use of ionic liquids based on phosphonium salts for preparing biocomposites by in situ polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 42467: 1-9

[19] Zhu J, Li X X, Huang C, et al. Structural changes and triacetin migration of starch acetate film contacting with distilled water as food stimulant [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 104: 1-7

[20] 张书艳,李琳,李冰等.不同酰基改性淀粉结构及热稳定性研究[J].现代食品科技,2017,33(5):129-134
ZHANG Shu-yan, LI Lin, LI Bing, et al. Multi-scale structural features and thermal property discrepancies of acylated starch with different acyl groups [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(5): 129-134

[21] Winkler H, Vorwerg W, Wetzel H. Synthesis and properties of fatty acid starch esters [J]. Carbohydrate Polymer, 2013, 98(1): 208-216

[22] Fu L L, Zhu J, Zhang S Y, et al. Hierarchical structure and

thermal behavior of hydrophobic starch-based films with different amylose contents [J]. Carbohydrate Polymer, 2018, 181: 528-535

[23] Analí V, Viviana P C, Vera A A, et al. Starch Clay Nano-Biocomposites [M]. 2012

[24] Zhang, B J, Chen L, Zhao Y, et al. Structure and enzymatic resistivity of debranched high temperature–pressure treated high-amylose corn starch [J]. Journal of Cereal Science, 2013, 57: 348-355

[25] Eğri Ő, Salimi K, Eğri S, et al. Fabrication and characterization of novel starch-grafted poly L-lactic acid / montmorillonite organoclay nanocomposites [J]. Carbohydrate Polymer, 2016, 137: 111-118

[26] Xie F W, Pollet E, Halley P J, et al. Advanced nano-biocomposites based on starch [J]. Progress in Polymer Science, 2015, 1467-1553

[27] Cai Y X, Qi H J, Liu Y J, et al. Sorption/Desorption behavior and mechanism of NH4(+) by biochar as a nitrogen fertilizer sustained-release material [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(24): 4958-4964

[28] Olivato J B, Marini J, Pollet E, et al. Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay [J]. Carbohydrate Polymer, 2015, 118: 250-256

[29] Maio L D, Scarfato P, Milana M R, et al. Bionanocomposite polylactic acid/organoclay films: Functional properties and measurement of total and lactic acid specific migration [J]. Packaging Technology and Science, 2014, 27(7): 535-547

现代食品科技