

Investigation on Flame Retardancy of Starch Modified with Metal Ions

Miao Yang, Tianzhen Chen, Liwen Tan, Quan Ji*

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong
Email: jjquan@qdu.edu.cn

Received: Jan. 29th, 2019; accepted: Feb. 7th, 2019; published: Feb. 14th, 2019

Abstract

In order to improve the flame retardancy of starch, modified starch containing different metal ions (Na^+ , K^+ , Li^+) was prepared in the alcohol phase by using the corn starch as raw material. The structure and properties were characterized by Fourier transform infrared, limiting oxygen index, inductively coupled plasma-emission spectroscopy and thermogravimetric analysis. The FTIR shows that the native starch was successfully reacted with metal ions; the LOI and ICP results show that the LOI values of the modified starch were higher than the native starch, and the higher the metal ion content, the higher the LOI values of the modified starch; the results from TGA indicate that the presence of alkali metal ion greatly increases the residual amount of the sample, and the residue of the modified starch in the combustion process can constitute an expanded carbon layer and catalyze the formation of a stable substance in the thermal cracking of the starch. It can be seen that the introduction of metal ions has a certain improvement on the flame retardancy of the native starch.

Keywords

Starch, Metal Ion, Flame Retardancy

金属离子阻燃改性淀粉研究

杨 苗, 陈天真, 谭利文, 纪 全*

青岛大学材料科学与工程学院, 山东 青岛
Email: jjquan@qdu.edu.cn

收稿日期: 2019年1月29日; 录用日期: 2019年2月7日; 发布日期: 2019年2月14日

摘 要

为提高淀粉的阻燃性能, 以玉米淀粉为原料, 无水乙醇为溶剂, 用溶媒法制备出了含有不同碱金属离子
*通讯作者。

(Na⁺、K⁺、Li⁺)的改性淀粉。利用红外光谱仪、氧指数测试仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、热重分析仪对其结构和性能进行表征和分析。通过红外谱图(FTIR)的分析可以证明改性后的淀粉分子链上成功接枝了金属离子。极限氧指数(LOI)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP)的测试结果表明,与改性前淀粉相比,改性后淀粉的极限氧指数得到明显提高,且金属离子含量越高,改性淀粉的极限氧指数也越高。利用热重分析(TGA)对改性淀粉的热性能进行分析,其结果表明钠离子、钾离子、锂离子的存在都能使样品残碳量大大增加,改性淀粉在燃烧过程中的残碳可以构成膨胀炭层,并且金属离子可以催化淀粉在热解时形成稳定的物质减少可燃物的生成。

关键词

淀粉, 金属离子, 阻燃性

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

淀粉是自然界中普遍存在的一种天然生物多糖,具有优异的生物相容性、可生物降解性、抗菌性及无毒性等性能。淀粉因其优异的性能而被广泛应用,除食用外,工业上常被用于制作糊精、葡萄糖、酒精、麦芽糖等,也被用于调制印花浆、纸张的上胶、纺织品的上浆、药物片剂的压制等[1][2]。淀粉可以看作是葡萄糖的高聚体,其含有大量的C、H、O元素[3],因此淀粉极易燃烧,纯淀粉的极限氧指数仅为20,达不到阻燃材料的标准,因此对淀粉的阻燃改性是必要的。

阻燃剂,赋予易燃聚合物难燃性的功能性助剂,主要是针对高分子材料的阻燃设计的。阻燃剂有多种类型,按使用方法分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂[4][5]。国际上对于高分子类材料的阻燃开发,最初是使用无机盐及金属氧化物作为材料表面处理阻燃剂,之后又出现卤素类的阻燃剂、磷系有机和无机阻燃剂、有机高分子阻燃剂等[6]。近几年来,高分子材料阻燃性能的研究进入了一个新的领域,金属离子或金属盐类的引入,对高分子材料的阻燃性能、燃烧性能都带来了一定的影响[7]。国内外在研究生物质的裂解行为时发现,生物质含有的微量金属离子(如:Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等)对生物质自身的阻燃性产生了一定的影响,它能够改变生物质的裂解途径,增加生成的残碳量,减少可燃性气体的释放和油分的产量[8]。Geoffrey N. Richards等[9]研究了不同的金属离子(如钾离子、锂离子和钙离子)对棉纤维阻燃性能和热裂解的影响。Din Mohammad等[10]研究了过渡金属元素盐对聚甲基丙烯酸甲酯热降解的影响。本文通过溶媒法,利用醚化反应成功的在淀粉分子链上接上了金属离子,使淀粉的阻燃性得到提高,并通过红外光谱仪、氧指数测试仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、热重分析对其结构和阻燃性能进行了表征和分析,研究了Na⁺、K⁺、Li⁺对淀粉阻燃性能的影响,为淀粉阻燃提供了一种新思路和新方法。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

玉米淀粉,上海煜涛实业有限公司;氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;95%的乙醇,莱阳市铁塔化工制品厂;电子天平:Mettler Toledo;恒速机械搅拌器:无锡申科仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6050):上海圣科仪器有限公司。

2.2. 改性淀粉的制备

在锥形瓶中依次加入一定量的淀粉(8.1 g)和无水乙醇(30 mL), 利用磁力搅拌机使淀粉充分分散, 然后分别加入一定量的氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂(淀粉与氢氧化物的摩尔比分别为 1:0.75、1:1、1:1.25、1:1.5, 分别用 1#、2#、3#、4#表示), 在 50℃ 的温度下进行反应, 反应时间为 30 min, 然后加入一定量的氯乙酸乙醇溶液(淀粉与氯乙酸的摩尔比为 1:1), 继续反应 4 h 即可得到不同金属离子含量的改性淀粉。将得到的改性淀粉用 95% 的乙醇洗涤 5~6 次, 然后置于真空干燥箱中干燥 5 h, 得到目标样品。

2.3. 测试仪器与测试条件

傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5 700); 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Avio™200); 极限氧指数测试仪(HC-2); 热重分析仪(Mettler-Toledo TGA/SDTA8591e), 样品在氩气气氛中以 10℃/min 的速率从室温升至 600℃。

3. 实验结果分析与讨论

3.1. 改性淀粉的结构分析

图 1 为淀粉(St, 下文图表中出现的淀粉均用此代替)与不同钠离子含量的羧甲基淀粉-钠(CMS-Na, 下文出现的羧甲基淀粉-钠均用此代替)的红外谱图。从图 1 中可以看出, 淀粉在 3289.1 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为-OH 的伸缩振动吸收峰, 在 2937.4 cm^{-1} 和 1152.2 cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别为 C-H 和 C-O 的不对称伸缩振动吸收峰[11], 在 1640.6 cm^{-1} 附近出现的特征峰为-OH 的弯曲振动吸收峰, 在 1081.8 cm^{-1} 出现了 C-O 的伸缩振动特征吸收峰。而在 CMS-Na 的红外谱图中, C-H 和-OH 的特征吸收峰因改性淀粉中金属离子含量的不同出现了不同程度的减弱, 造成这种现象的原因可能是淀粉中 C-H 或-OH 受到金属离子的影响使其特征吸收峰的强度减弱; 在 1245.3 cm^{-1} 和 1604.6 cm^{-1} 附近出现的吸收峰都属于羧基上 C-O 的振动吸收峰[12], 这三个峰为羧酸盐的特征吸收峰。从图 1 还可以看出, 随着金属离子的加入, 淀粉的特征峰被减弱, 而改性淀粉中因为醚化反应而产生的羧酸盐的特征吸收峰逐渐增强, 证明了金属离子被成功的接枝在了淀粉上。羧甲基淀粉-钾(CMS-K, 下文出现的羧甲基淀粉-钾均用此代替)和羧甲基淀粉-锂(CMS-Li, 下文出现的羧甲基淀粉-锂均用此代替)与 CMS-Na 的红外图基本一致, 同理可分析钾离子和锂离子对淀粉结构影响的红外图谱。

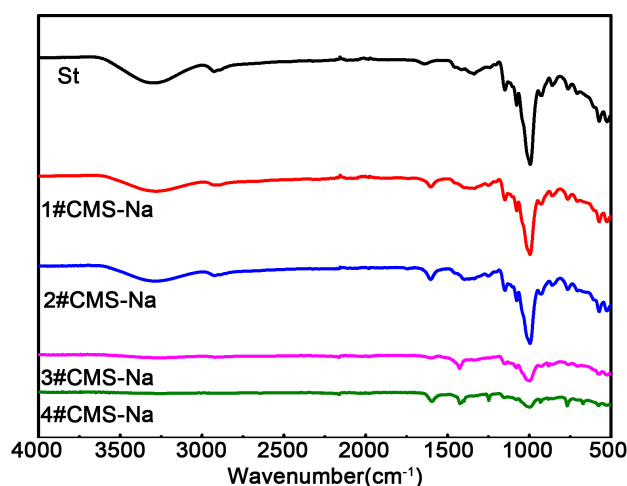


Figure 1. FTIR spectra of native starch and CMS-Na
图 1. 淀粉与羧甲基淀粉-钠的红外谱图

3.2. 改性淀粉的金属离子含量

表 1、表 2 和表 3 分别为 CMS-Na、CMS-K 和 CMS-Li 中钠、钾和锂离子的含量。从表 1 可以看出，4 种 CMS-Na 样品中钠离子含量分别为 1.53%，2.46%，4.95%，7.03%；从表 2 可以看出 4 种 CMS-K 淀粉样品中钾离子含量分别为 3.06%，3.99%，5.37%，5.64%；从表 3 可以看出 4 种 CMS-Li 淀粉样品中锂离子含量分别为 0.08%，0.19%，0.50%，1.03%。从表 1、表 2 和表 3 中我们可以得知改性淀粉中的三种金属离子含量都存在一定的梯度差，可以作为研究不同金属离子含量对淀粉阻燃性的影响的对象；相对于其他两种改性淀粉来说，CMS-Li 中锂离子含量较低，可能是因为在制备的过程中，淀粉在氢氧化钠和氢氧化钾溶液中的润胀率大于在氢氧化锂溶液中的润胀率，使得淀粉对钠离子和钾离子的吸收大于对锂离子的吸收，从而导致样品中锂离子的含量相对较低。

Table 1. Sodium ion content in CMS-Na

表 1. 羧甲基淀粉 - 钠样品中钠离子含量

样品	St	1#CMS-Na	2#CMS-Na	3#CMS-Na	4#CMS-Na
Na ⁺ 含量/wt%	0	1.53	2.46	4.95	7.03

Table 2. Potassium ion content in CMS-K

表 2. 羧甲基淀粉 - 钾样品中钾离子含量

样品	St	1#CMS-K	2#CMS-K	3#CMS-K	4#CMS-K
K ⁺ 含量/wt%	0	3.06	3.99	5.37	5.64

Table 3. Lithium ion content in CMS-Li

表 3. 羧甲基淀粉 - 锂样品中锂离子含量

样品	St	1#CMS-Li	2#CMS-Li	3#CMS-Li	4#CMS-Li
Li ⁺ 含量/wt%	0	0.08	0.19	0.50	1.03

3.3. 改性淀粉的极限氧指数

极限氧指数(LOI)是指在规定的条件下，材料在氧氮混合气流中进行燃烧所需要的最低氧浓度，以氧气所占的体积百分数的数值来表示。图 2、图 3 和图 4 分别为三种改性淀粉的极限氧指数图。从图中可以看出，三种金属离子的加入都不同程度的提高了淀粉的极限氧指数值，普通淀粉的 LOI 值为 20%，而钠离子改性淀粉的 LOI 值可以达到 32% (图 2)，使得淀粉在空气中很难燃烧；钾离子与锂离子的引入，能使淀粉的 LOI 值分别提高到 26 和 28 (图 3、图 4)，使淀粉材料在离火后可以自熄；说明三种金属离子的存在使淀粉具有了一定的阻燃效果，且金属离子含量越高，改性淀粉的 LOI 值越高，阻燃性越好。

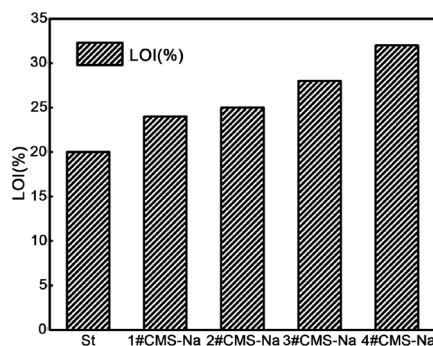


Figure 2. LOI values of native starch and CMS-Na

图 2. 淀粉与羧甲基淀粉 - 钠的极限氧指数图

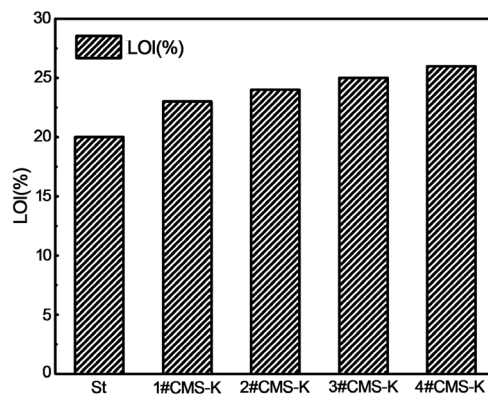


Figure 3. LOI values of native starch and CMS-K
图 3. 淀粉与羧甲基淀粉 - 钾的极限氧指数图

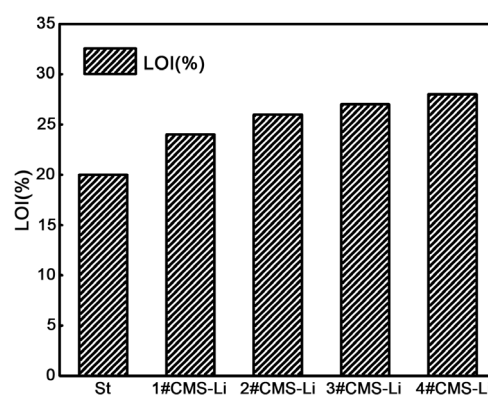


Figure 4. LOI values of native starch and CMS-Li
图 4. 淀粉与羧甲基淀粉 - 锂的极限氧指数图

3.4. 改性淀粉的热重分析

热重分析(TGA)是指在程序控制温度下测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术,用来研究材料的热稳定性。图 5 和图 6 分别为淀粉和三种改性淀粉的 TG 和 DTG 曲线。从图中可以看出,淀粉、4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 的热降解过程主要分为三个阶段,对应 TG/DTG 曲线上的三个失重阶段[13]。淀粉热解第一个阶段大约发生在 30℃~280℃,而 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 在这一阶段的热降解在 30℃~230℃发生,这一阶段的失重主要是由样品中结晶水的损失造成的。

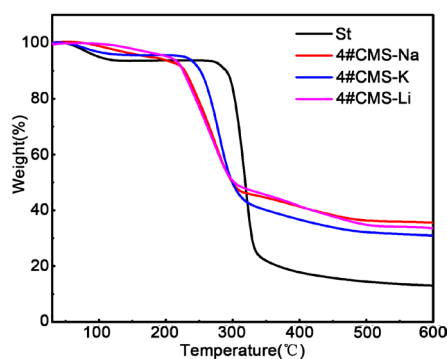


Figure 5. TG plots curves of native starch and modified starch
图 5. 淀粉与改性淀粉的 TG 曲线

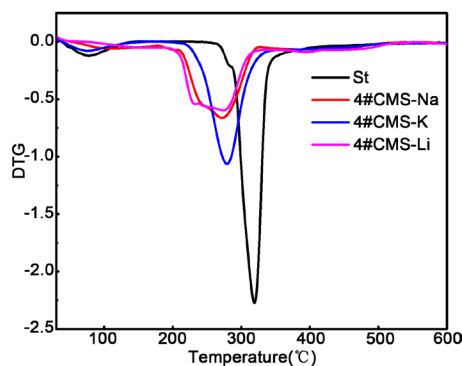


Figure 6. DTG plots curves of native starch and modified starch

图 6. 淀粉与改性淀粉的 DTG 曲线

样品的质量损失主要发生在第二阶段, 该阶段主要是淀粉中糖苷键和醚键的断裂, 其中包括 C-C-H、C-O 和 C-C 键及主链的断裂[14], 生成 CO、CO₂ 和 H₂O 等小分子的物质。淀粉热解的第二个阶段发生在 280°C~360°C, 而改性淀粉第二阶段的热解在 230°C~320°C 发生, 从图中可以看出, 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 进入焦炭形成阶段的温度比淀粉要低, 主要降解阶段结束的温度也比淀粉低, 这说明改性淀粉在较低温度下分解出可燃气体, 可燃气体还没达到着火点可能就逸出到空气中, 所以在达到着火点时的可燃物相对较少。而且钠、钾、锂离子在燃烧的过程中形成了一种碱性环境, 改性淀粉中的羧基可以在碱性环境条件下发生脱羧的化学反应, 产生大量的二氧化碳, 聚集在淀粉周围起到了一定隔绝作用, 阻碍了可燃气体的溢出以及与空气的接触, 达到了阻燃的效果, 从而使改性淀粉进入焦炭形成阶段的温度和主要降解阶段结束的温度均比淀粉要低。淀粉、4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 的在这一阶段的质量损失分别为 69.76%、44.56%、49.98%、45.62%, 由数据可以看出淀粉在这一阶段的质量损失要高于改性淀粉, 从而可以推断钠离子、钾离子、锂离子能够促进淀粉热解成碳。研究发现, 生物多糖类物质热解过程中的脱水反应会产生的一些酮、醛之类的基团, 随着热解过程的进行将进一步发生脱水反应生成烯酮类物质, 该物质性质活泼, 在温度不太高的条件下倾向于发生交联形成焦炭, 这可能也是改性淀粉失重率较小的原因之一[14] [15]。

360°C~600°C 为淀粉第三阶段降解的温度范围, 320°C~600°C 为 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 第三阶段降解的温度范围。这一阶段, 主要是样品第二阶段降解生成的中间产物的进一步高温碳化以及氧化。淀粉在 600°C 的残留量仅为 12.94%, 而 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 在 600°C 的残留量可达到 35.52%、30.95%、33.49%, 由此可见, 淀粉在 600°C 的残留量明显比改性后的淀粉低, 据此可以推断, Na⁺、K⁺、Li⁺ 可以影响淀粉的热解, 催化其在主要降解阶段生成更加稳定的中间产物, 产生了更多焦炭, 提高残炭率, 降低失重率, 从而使 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 的最终残碳量高于淀粉, 提高了淀粉的阻燃性能[16]。

4. 结论

本文通过对淀粉的接枝改性, 得到不同金属离子含量的淀粉, 并对它们的阻燃性进行表征与分析。

1) LOI 和 ICP 的结果表明, Na⁺、K⁺、Li⁺ 的存在提高了淀粉的极限氧指数, 且 LOI 值随金属离子含量的增加而增大; CMS-Na 和 CMS-K 中的金属离子含量相对较高, CMS-Li 中 Li⁺ 含量相对较少。由此可以推断, Na⁺ 容易接枝, 同时 CMS-Na 的 LOI 值最高, 说明 Na⁺ 阻燃效果较好; K⁺ 虽然容易接枝, 但 CMS-K 的 LOI 值最低, 说明 K⁺ 阻燃效果相对较差; Li⁺ 不容易接枝, 但是 CMS-Li 的 LOI 值相对较高, 说明 Li⁺ 阻燃效果也较好。综合来讲, Na⁺ 是淀粉阻燃改性较好的选择。

2) TGA 结果表明, 4#CMS-Na、4#CMS-K 和 4#CMS-Li 在 600℃ 的残留量高于淀粉, 其中 4#CMS-Na 的残留量最高, 4#CMS-K 的残留量最少, 残留量越高对形成阻隔层越有利。改性淀粉中金属离子的存在可以催化淀粉分子链在热解过程中形成更稳定的中间产物, 产生更多的残碳, 在样品表面构成一层阻隔层, 可以抑制可燃性气体的挥发和氧气的进入, 阻止了淀粉的分解, 提高了其阻燃性。

基金项目

泰山学者工程专项经费资助。

参考文献

- [1] Gang, Z., Zhigang, L. and Xiong, F. (2014) Preparation of Starch Nanoparticles in a Water-in-Ionic Liquid Micro-emulsion System and Their Drug Loading and Releasing Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**, 8214-8220. <https://doi.org/10.1021/jf5018725>
- [2] Angellier, H., Molina-Boisseau, S., et al. (2005) Surface Chemical Modification of Waxy Maize Starch Nanocrystals. *Langmuir*, **21**, 2425-2433. <https://doi.org/10.1021/la047530j>
- [3] Patil, N.V. and Netravali, A.N. (2016) Non-Edible Starch Based 'Green' Thermoset Resin Obtained via Esterification Using a Novel Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **4**, 1756-1764. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01740>
- [4] 柯文昌, 李国朝, 杨涛. 阻燃剂对 PVA/松木锯末复合材料的性能影响[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(19): 5712-5714.
- [5] 谢聪, 周文蓉, 张光学. 两种 DOPO 阻燃环氧树脂固化剂的室温合成及性能[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(16): 241-246.
- [6] Sekiguchi, Y. and Shafizadeh, F. (2010) The Effect of Inorganic Additives on the Formation, Composition, and Combustion of Cellulosic Char. *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 1267-1286. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290421>
- [7] Zhang, J., Wang, F., Tan, L., et al. (2012) Effects of Divalent Metal Ions on the Flame Retardancy and Pyrolysis Products of Alginate Fibres. *Polymer Degradation & Stability*, **97**, 1034-1040. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2012.03.004>
- [8] Shi, R., Tan, L., Zong, L., et al. (2017) Influence of Na⁺ and Ca²⁺ on Flame Retardancy, Thermal Degradation, and Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers. *Carbohydrate Polymers*, **157**, 1594-1603. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.034>
- [9] Richards, G.N. and Zheng, G. (1991) Influence of Metal Ions and of Salts on Products from Pyrolysis of Wood: Applications to Thermochemical Processing of Newsprint and Biomass. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **21**, 133-146. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(91\)80021-Y](https://doi.org/10.1016/0165-2370(91)80021-Y)
- [10] Zulfiqar, M., Hussain, R., Zulfiqar, S., et al. (1994) Thermal Degradation of Some Transition Metal (Cobalt, Nickel and Copper) Salts of Poly (Methacrylic Acid). *Polymer Degradation and Stability*, **45**, 115-120. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90186-4)
- [11] Oliveira, N.R.D., Fornaciari, B., Mali, S., et al. (2018) Acetylated Starch-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Studies of Interaction with Antioxidants. *Starch-Stärke*, **70**, Article ID: 1700170. <https://doi.org/10.1002/star.201700170>
- [12] 任静, 刘刚, 欧全宏, 等. FTIR 结合 DWT 鉴别研究六种不同植物来源的淀粉[J]. 湖北农业科学, 2016(5): 1277-1280.
- [13] Liu, L., Zhang, Y., Yu, S., et al. (2018) pH- and Amylase-Responsive Carboxymethyl Starch/Poly(2-Isobutyl-Acrylic Acid) Hybrid Microgels as Effective Enteric Carriers for Oral Insulin Delivery. *Biomacromolecules*, **19**, 2123-2136. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b00215>
- [14] Coats, A.A.W. and Redfern J.P. (1964) Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, **201**, 68-69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
- [15] Arseneau, D.F. (1971) Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose. *Canadian Journal of Chemistry*, **49**, 632-638. <https://doi.org/10.1139/v71-101>
- [16] Ping, Z., Sui, S., Bing, W., et al. (2004) A Study of Pyrolysis and Pyrolysis Products of Flame-Retardant Cotton Fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **71**, 645-655. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.09.005>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org