

马来酸酐改性玉米淀粉/聚乳酸 复合材料的制备和性能

吴静怡^{1,2}, 姚利辉^{2*}, 李传莹¹, 仇丹^{2*}

(1. 浙江理工大学 化学与化工学院, 浙江 杭州 310018; 2. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 玉米淀粉经碳酸钠预处理后, 在马来酸酐熔融体系中制备了马来酸酐改性玉米淀粉, 其与聚乳酸复合制备了复合材料马来酸酐改性玉米淀粉/聚乳酸。建立了马来酸酐改性玉米淀粉取代度的¹HNMR 测试方法, 并以取代度为响应值, 通过单因素和响应面实验进行了优化。采用 SEM、FTIR、XRD、DSC 对马来酸酐改性玉米淀粉进行了微观形貌、结构组成和热性能表征, 使用万能试验机和接触角测定仪测试了马来酸酐改性玉米淀粉/聚乳酸的力学性能和疏水性能。结果表明, 最优玉米淀粉预处理工艺为: 碳酸钠溶液浓度 0.970 mol/L、混合时间 51.50 min、100 mL 碳酸钠溶液中淀粉质量 2.5 g。制备的马来酸酐改性玉米淀粉 (MA-ST-1) 取代度为 0.790, 较传统技术制备的改性淀粉的取代度 (0.412) 提升了 91.7%, 证实碳酸钠预处理工艺有效提升了酯化反应转化率。MA-ST-1 具有更小的结晶度 (22.79%) 和更低的熔融温度 (98.9 °C), MA-ST-1/聚乳酸的抗拉强度和断裂伸长率分别为(47.771±0.675) MPa 和 13.728%±1.369%, 水接触角为 75.86°±1.19°。在 MA-ST-1/聚乳酸中, 马来酸酐的水解产物丁烯二酸在玉米淀粉和聚乳酸之间充当桥接作用, 提升了复合材料的力学性能和界面相容性。

关键词: 马来酸酐; 马来酸酐改性玉米淀粉; 取代度; 复合材料; 抗拉强度; 断裂伸长率; 淀粉化学品

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1350-09

Preparation and properties of maleic anhydride-modified corn starch/polylactic acid composites

WU Jingyi^{1,2}, YAO Lihui^{2*}, LI Chuanying¹, QIU Dan^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China;
2. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

Abstract: Maleic anhydride-modified corn starch was prepared in maleic anhydride melting system with the corn starch pretreated with sodium carbonate, and further combined with polylactic acid to obtain maleic anhydride-modified corn starch/polylactic acid composite material. A ¹HNMR test method for the substitution degree of maleic anhydride-modified corn starch was established and optimized by single factor and response surface experiments using degree of substitution as response value. The micro-morphology, structural composition and thermal properties of maleic anhydride-modified corn starch were characterized by SEM, FTIR, XRD and DSC, while the mechanical and hydrophobic properties of the maleic anhydride-modified corn starch/polylactic acid were analyzed by universal testing machine and contact angle measuring instrument. The results showed that under the optimal corn starch pretreatment process of sodium carbonate solution concentration 0.970 mol/L, mixing time 51.50 min, and 2.5 g starch in 100 mL sodium carbonate solution, the substitution degree of maleic anhydride-modified corn starch (MA-ST-1) reached 0.790, 91.7% higher than that of modified starch prepared with the traditional technique (0.412). It was confirmed that the sodium carbonate pretreatment process effectively enhanced the conversion rate of

收稿日期: 2024-05-06; 定用日期: 2024-06-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240365

基金项目: 2023 年度镇海区“十四五”技术攻关重大专项计划

作者简介: 吴静怡 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2608595701@qq.com。联系人: 姚利辉 (1983—), 男, 讲师, E-mail: ylhztzj@163.com; 仇丹 (1981—), 男, 教授, E-mail: qiudan_zju@163.com。

esterification reaction. MA-ST-1 exhibited smaller crystallinity (22.79%) and lower melting temperature (98.9 °C), with the tensile strength and elongation at break of MA-ST-1/poly(lactic acid) (47.771±0.675) MPa and 13.728%±1.369%, respectively, and the water contact angle 75.86°±1.19°. In the MA-ST-1/poly(lactic acid) composite, butenedioic acid, the hydrolyzed product of maleic anhydride, acted as a bridge between corn starch and poly(lactic acid), leading to improvement in the mechanical properties and interfacial compatibility of the composite.

Key words: maleic anhydride; maleic anhydride-modified corn starch; degree of substitution; composite materials; tensile strength; elongation at break; starch chemicals

淀粉是一种天然可生物降解聚合物, 广泛存在于农作物中^[1], 具有来源广泛、价格低廉、可生物降解和可再生等优点^[2-3], 因用量大、成本低而在工业生产中具有广阔的应用前景。近年来, 淀粉/聚合物复合材料的研究取得了积极进展, 通过淀粉复合不仅能降低成本, 而且可提升部分性能。常用与淀粉共混的聚合物包括聚乙烯^[4-6]、聚氯乙烯^[7]、聚乳酸^[8]、聚氨酯^[9]、聚己内酯^[10]和聚碳酸亚丙酯^[11-12]等。

然而, 淀粉分子中存在大量羟基, 相互之间会产生较强的氢键作用力, 导致淀粉与聚合物的相容性差, 因此, 需要对其进行不同的结构改性以增加两者的相容性^[13]。酯化是淀粉改性最常见的方法, 其能极大地改变淀粉分子链结构, 将部分羟基转化为酯基后, 淀粉与聚合物的相容性得到不同程度的提升^[14-17]。SANTAYANON 等^[9]采用丙酸酐对木薯淀粉进行酯化改性, 再与聚氨酯共混, 结果发现, 酯化淀粉在增强增韧方面的性能优于纯淀粉, 还能明显改善界面相容性; 刘岩等^[18]使用溶剂挥发成膜法制得淀粉醋酸酯/聚乳酸复合薄膜材料, 相对于原淀粉/聚乳酸薄膜材料, 其各组分的相容性均提高, 且薄膜的断裂伸长率得到了增长。马来酸酐又称顺丁烯二酸酐, 是一种二元羧酸酐, 在工业上广泛用于生产不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、杀虫剂等。马来酸酐也是聚乳酸与淀粉复合过程中常见的增容剂, 在一定条件下, 其可与淀粉上的羟基发生反应, 也会与聚乳酸上的自由基产生反应, 在淀粉和聚乳酸之间形成一种桥接作用。因此, 可显著改善两者的相容性。目前, 马来酸酐对淀粉进行酯化改性有湿法^[19]、有机溶剂法^[20]、反应挤出法^[21]以及微波辅助法^[22-23]等工艺。湿法是直接将淀粉与蒸馏水进行共混配制一定质量分数的淀粉乳液, 再向反应体系中滴加酸酐溶液, 同时需要通过酸碱调节保持反应体系中 pH 的恒定。反应体系中水的存在会使反应过程中存在大量酸酐水解副反应; 有机溶剂法是将淀粉和马来酸酐分别溶解在有机溶剂中进行酯化反应得到马来酸酐淀粉酯, 其缺点是对环境污染较大、生产成本高; 反应挤出法是先将干淀粉与马来酸酐进行均匀混合, 再利用双螺杆挤出机在挤出过程中进

行酯化反应, 但在挤出过程中会破坏淀粉的颗粒结构, 影响淀粉的应用; 微波辅助法是将玉米淀粉与马来酸酐在坩埚中进行混合, 再在高功率的微波炉中进行反应, 该法能耗大, 且淀粉羟基取代度(DS)低。综上所述, 现有马来酸酐淀粉酯的制备工艺较复杂, 且得到的马来酸酐改性淀粉一般羟基取代度不高, 难以明显提升热塑性、相容性等重要应用性能, 从而严重限制了其在可降解材料、复合材料等多个领域的应用。

本文拟以马来酸酐的熔融物为分散相, 与玉米淀粉在无水和悬浮状态下发生酯化反应, 并对马来酸酐改性玉米淀粉的结构进行表征。通过系统研究预处理中碳酸钠溶液浓度、玉米淀粉与碳酸钠溶液混合时间及混合比例对玉米淀粉羟基取代度的影响, 优化改性工艺。以期制备马来酸酐改性玉米淀粉提供理论和应用依据, 提高其在复合材料领域的潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

玉米淀粉〔直链淀粉质量分数 28.99%^[24]; 相对分子质量(M_w)=1.304×10⁶, 通过 GPC 测定; 玉米淀粉以 5 g/L 的质量浓度溶解在二甲基亚砜(DMSO)中, 过滤后注入样品(25 μL, 5 g/L), 流动相为 DMSO, 流速为 0.5 mL/min, 色谱柱(79911GF-MAX)和检测器(示差折光检测器)温度保持在 25 °C], 上海源叶生物科技有限公司。

无水碳酸钠, 分析纯, 天津博迪化工有限公司; 马来酸酐, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 聚乳酸, 东莞市华创新塑胶有限公司; 氘代 DMSO(DMSO- d_6), 色谱纯, 宁波萃英化学技术有限公司; 二氯甲烷, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、Phenom Pro 型扫描电子显微镜(SEM)、Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、MiniLab II 双螺杆挤出机, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; AVANCE III HD 500 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR), 德国

Bruker 公司; DSC-Q2000 差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; CTM2500 型万能试验机, 上海协强仪器制造有限公司; XLB-D350×350 型平板硫化机, 宁波千普机械制造有限公司; OCA15EC 型接触角测定仪, 德国 Dataphysics 公司。

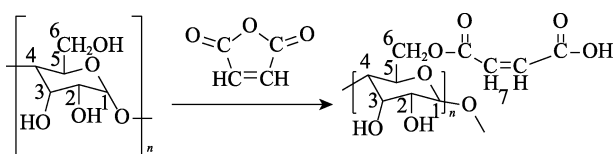
1.2 方法

1.2.1 玉米淀粉的预处理

取 10.3 g 无水碳酸钠溶于水中, 配制成 100 mL 浓度为 0.970 mol/L 的碳酸钠溶液, 加入 2.5 g 干燥玉米淀粉, 混合 51.50 min 后过滤, 滤饼在 50 °C 下干燥 12 h, 得到预处理玉米淀粉。

1.2.2 马来酸酐改性玉米淀粉的合成

参照文献[25]方法, 将 5.00 g 马来酸酐置于 50 mL 单口圆底烧瓶中, 并在 80 °C 水浴中加热, 待马来酸酐熔融成液体后, 加入 1.00 g 预处理玉米淀粉, 在此温度下搅拌 (500 r/min) 反应 3 h, 得到反应液。趁热过滤反应液, 分离得到酯化后的淀粉, 用二氯甲烷充分洗涤 4 次, 洗去酯化后的淀粉表面残留的马来酸酐, 抽滤, 滤饼在 50 °C 下干燥 12 h, 得到白色马来酸酐酯化淀粉粉末固体 0.76 g, 记为 MA-ST, 其合成路线如下所示。



固定上述步骤和条件, 将预处理玉米淀粉替换为相同质量 (1.00 g) 干燥的天然玉米淀粉, 制得了白色粉末固体 0.88 g, 记为对比样。

1.2.3 复合材料的制备

按照 $m(\text{MA-ST}) : m(\text{聚乳酸}) = 1 : 9$, 取 2.00 g MA-ST 与 18.00 g 聚乳酸均匀混合, 通过微型双螺杆挤出机将混合物熔融挤出、拉条和切粒。双螺杆挤出机从加料口到模头的温度均为 170 °C, 螺杆转速为 5 r/min。接着, 用平板硫化机将粒状复合材料进行热压成型, 平板硫化机上下加热板温度均为 170 °C, 制得复合材料, 记为 MA-ST/聚乳酸。

固定上述步骤和条件, 将 MA-ST 分别用玉米淀粉和对比样替换, 制备得到的复合材料分别记为玉米淀粉/聚乳酸和对比样/聚乳酸。

为进一步对比马来酸酐直接添加和 MA-ST 的性能差异, 根据 MA-ST 的取代度换算为马来酸酐的质量, 再进行混合制样, 制备得到的复合材料记为 ST/MA/聚乳酸。

1.3 MA-ST 制备单因素实验

按照 1.2.2 节中 MA-ST 的制备方法, 依次考察玉米淀粉预处理中碳酸钠溶液浓度 (0.25、0.50、0.75、

1.00、1.25 mol/L)、玉米淀粉和碳酸钠溶液混合时间 (20、30、40、50、60 min)、碳酸钠溶液体积与玉米淀粉的质量之比 [液料比 (mL : g), 8 : 1、10 : 1、40 : 3、20 : 1、40 : 1] 对 MA-ST 的取代度的影响。

1.4 MA-ST 制备响应面实验

根据单因素实验结果, 参照文献[26]的实验设计, 以碳酸钠溶液浓度 (A)、混合时间 (B)、液料比 (C) 为自变量, 探究 3 个因素对 MA-ST 取代度的影响, 相关实验方案和因素水平数据见表 1。

表 1 Box-Behnken 实验因素水平设计
Table 1 Factors and level used in Box-Behnken

水平	因素		
	碳酸钠溶液浓度 (A) / (mol/L)	混合时间 (B) / min	液料比 (C) / (mL : g)
-1	0.75	40	20 : 1
0	1.00	50	30 : 1
1	1.25	60	40 : 1

1.5 表征与测试

1.5.1 MA-ST 的表征

二维核磁共振谱 (2D-HSQC) 测试: 称取 40 mg 玉米淀粉溶于 1 mL DMSO- d_6 中, 再用 NMR 进行扫描和检测, 扫描 32 次。¹HNMR 测试: 称取 10 mg 玉米淀粉、MA-ST、对比样溶于 DMSO- d_6 中, 再用 NMR 进行扫描和检测, 扫描 1024 次。SEM 测试: 加速电压 15 kV, 测试样品通过导电胶粘在圆形铝桩上, 在真空环境中进行喷金处理。FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。XRD 测试: Cu 靶 K_{α} 射线, 扫描电压和电流分别为 50 kV 和 27 mA, 扫描速率 5 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 $2\theta = 10^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。DSC 测试: 将玉米淀粉、MA-ST 和对比样 (7.5 mg, 干重) 装入铝制锅中, 样品密封, 放入 DSC 中加热, 使用空铝锅作为参考进行校准, 样品锅以 5 °C/min 的速率从 30 °C 加热至 180 °C。

1.5.2 MA-ST 取代度的测定

1.5.2.1 ¹HNMR 法

以 DMSO- d_6 为溶剂, 样品完全溶解后检测 ¹HNMR, 按照式 (1) 计算 MA-ST 的取代度:

$$DS = (S_{6.10-6.50} / 2) / S_{4.90-5.25} \quad (1)$$

式中: $S_{6.10-6.50}$ 为两个马来酸酐单元—CH=CH—质子峰的积分面积; $S_{4.90-5.25}$ 为每个葡萄糖单元结构中 H-1 特征质子峰对应的积分面积。

1.5.2.2 化学滴定法

参照文献[27], 称取 1.00 g 干燥的样品于锥形瓶 (250 mL) 中, 再加入 10 mL 体积分数为 75% 的乙醇 (溶剂为蒸馏水) 和 10 mL 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 在 30 °C 恒温下搅拌 30 min, 用浓度为 0.5 mol/L

的盐酸反滴定锥形瓶中过量的碱, 直到锥形瓶中甲基红指示剂由黄色变为橙红色, 用等质量的原玉米淀粉进行空白滴定。根据式 (2) 和 (3) 计算 MA-ST 的取代度:

$$C_{MA}/\% = 98 \times c \times (V_0 - V_1) / (1000 \times 2m) \times 100 \quad (2)$$

$$DS = 162 \times C_{MA} / [98 \times 100 \times (1 - C_{MA})] \quad (3)$$

式中: C_{MA} 为马来酸酐取代基含量, %; m 为样品的质量, g; c 为盐酸浓度, mol/L; V_0 为空白消耗盐酸体积, mL; V_1 为样品消耗盐酸体积, mL。

1.5.3 复合材料的性能测试

力学性能测试: 将所有复合材料裁剪为长为 8 cm、宽度为 2 cm、厚度为 0.1 mm 标准拉伸样条, 用万能试验机对复合材料进行抗拉强度和断裂伸长率的测试, 每组样品进行 5 次测试, 结果取平均值。
水接触角测试: 采用接触角测定仪对复合材料进行接触角测试, 测试所用的液体为蒸馏水, 每组样品进行 5 次测试取平均值。

2 结果与讨论

2.1 MA-ST 的表征

2.1.1 2D-HSQC 分析

图 1 为玉米淀粉的 2D-HSQC 谱图。

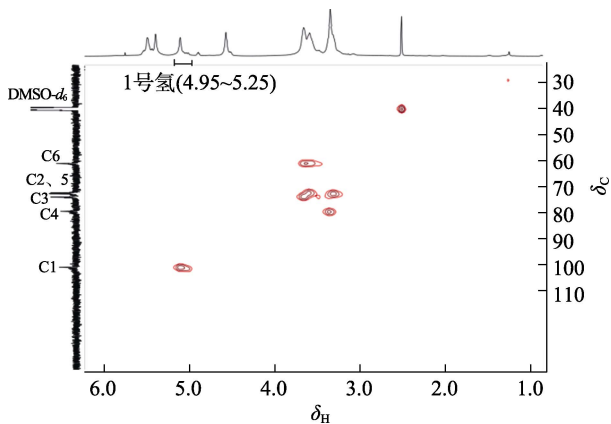


图 1 玉米淀粉的 2D-HSQC 谱图

Fig. 1 2D-HSQC spectrum of corn starch

从图 1 可以看出, 在图左侧玉米淀粉对应的 ^{13}C NMR 谱图中, 其葡萄糖单元 6 个位置的碳为 δ 100.0、72.5、73.1、78.7、71.6、60.5; 在图上侧玉米淀粉对应的 1H NMR 谱图中, 与葡萄糖单元上 C1 相连的 H-1 的特征峰位于 δ 4.95~5.25^[28], δ 2.55 附近为 DMSO- d_6 的信号峰。

2.1.2 MA-ST 的取代度分析

图 2 为玉米淀粉、MA-ST [预处理碳酸钠浓度 0.75 mol/L、混合时间 30 min、液料比 (mL : g) 40 : 3] 和对比样的 1H NMR 谱图; 表 2 为 MA-ST 结构中基团 NMR 峰的归属数据。

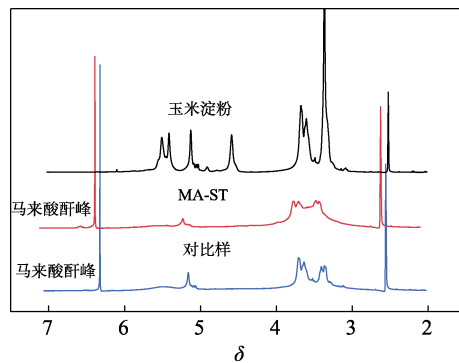


图 2 玉米淀粉、MA-ST、对比样的 1H NMR 谱图
Fig. 2 1H NMR spectra of corn starch, MA-ST and comparison sample

表 2 MA-ST 的 NMR 峰归属
Table 2 NMR peak attribution of MA-ST

^{13}C NMR		1H NMR	
归属	δ	归属	δ
C1	99.9	H1	4.95~5.25
C2	72.5	H2	3.36
		OH-2	5.39
C3	73.1	H3	3.64
		OH-3	5.53
C4	78.7	H4	3.48
C5	71.6	H5	3.25
C6	60.5	H6	3.69~3.61
		OH-6	4.57
		H7 (马来酸酐烯烃质子峰)	6.10~6.50

从图 2 可以看出, MA-ST 在 δ 6.30 附近出现了信号峰, 归属于马来酸酐单元—CH=CH—特征质子信号峰, 表明马来酸酐成功与玉米淀粉发生酯化反应, 玉米淀粉的信号峰主要集中于 δ 4.50~5.60、3.20~3.90, 其中, H-1 的特征峰位于 δ 4.95~5.25, δ 2.55 附近为 DMSO- d_6 的信号峰。

表 3 为 MA-ST、对比样通过 1H NMR 和化学滴定法测定并计算的取代度结果。

表 3 MA-ST、对比样由 1H NMR 和化学滴定法测定的 DS
Table 3 DS of MA-ST and comparison sample determined by 1H NMR and chemical titration results

样品	DS	
	1H NMR 法	化学滴定法
对比样	0.390±0.018	0.412±0.062
MA-ST	0.637±0.028	0.648±0.069

从表 3 可以看出, MA-ST 的取代度经 1H NMR 法测定并计算为 0.637±0.028, 化学滴定法为 0.648±0.069; 对比样的取代度经 1H NMR 法测定并计算为 0.390±0.018; 化学滴定法为 0.412±0.062。与传统的化学滴定法计算 MA-ST 的取代度相比, 本文采用的

^1H NMR 法样品用量少、灵敏度高、积分误差小,具有简洁且高效的优点^[29]。

另外, MA-ST 的取代度 (0.637 ± 0.028) 明显高于对比样 (0.390 ± 0.018), 其原因可能是, 玉米淀粉通过碳酸钠溶液混合进行预处理后, 其表面附着的大量碳酸钠分子促进了马来酸酐与淀粉羟基发生酯化反应。

2.2 单因素实验分析

2.2.1 碳酸钠溶液浓度的影响

图 3 为预处理碳酸钠溶液浓度对制备的 MA-ST [混合时间 40 min、液料比 (mL : g) 40 : 3] 取代度的影响。

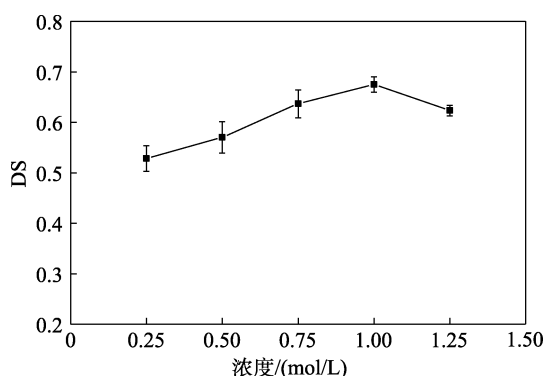


图 3 碳酸钠溶液浓度对 MA-ST 取代度的影响

Fig. 3 Effect of sodium carbonate solution concentration on DS of MA-ST

从图 3 可以看出, 取代度随着碳酸钠溶液浓度的增大呈先增大后减小的趋势。随着碳酸钠溶液浓度从 0.25 mol/L 增至 1.00 mol/L, MA-ST 的取代度从 0.528 增大到 0.675。这可能是因为, 淀粉的羟基逐渐活化并与开环的马来酸酐实现酯化, 随着酯化反应中碳酸钠浓度的增加, 碳酸钠对酯化反应的促进效果更加显著, 因此, 取代度逐渐增大。但碳酸钠溶液浓度达到 1.25 mol/L 时, MA-ST 的取代度降至 0.620。这可能是因为, 随着碳酸钠浓度的进一步增加, 碳酸钠也会直接与水解的马来酸酐发生反应, 从而抑制了 MA-ST 的生成。所以, 玉米淀粉与马来酸酐的酯化反应和碳酸钠与马来酸酐的反应可能是相互竞争的, 碳酸钠溶液浓度只有在一定范围内才能得到较优的取代度。因此, 碳酸钠溶液的最佳浓度为 1.00 mol/L。

2.2.2 混合时间的影响

图 4 为混合时间对制备的 MA-ST [碳酸钠溶液浓度 0.75 mol/L、液料比 (mL : g) 40 : 3] 取代度的影响。

从图 4 可以看出, 随着混合时间的延长, 取代度呈先增加后降低的趋势。当混合时间从 20 min 至 50 min, MA-ST 的取代度从 0.565 增至 0.754。

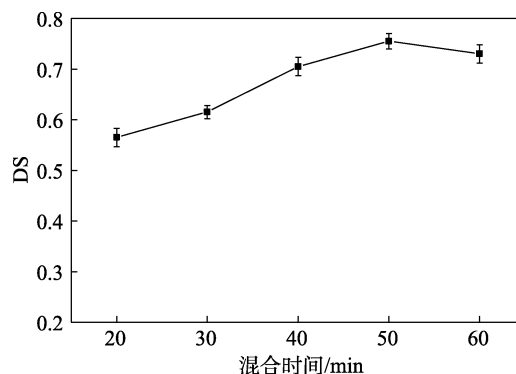


图 4 混合时间对 MA-ST 取代度的影响

Fig. 4 Effect of mixing time on DS of MA-ST

这可能是因为, 随着混合时间的延长, 玉米淀粉表面附着的碳酸钠量增加, 碳酸钠对酯化反应的促进效果更加显著, 因此, 取代度逐渐增大。但混合时间达到 60 min 时, MA-ST 的取代度降至 0.731。这可能是因为, 混合时间进一步增加使玉米淀粉表面附着的碳酸钠达到一定量, 碳酸钠与马来酸酐反应的速率要大于淀粉羟基与马来酸酐酯化反应的速率, 导致取代度逐渐下降。预处理玉米淀粉只有在一定混合时间内才能得到较优的取代度, 因此, 最佳混合时间为 50 min。

2.2.3 液料比的影响

图 5 为液料比 (mL : g) 对 MA-ST (碳酸钠溶液浓度 0.75 mol/L、混合时间 40 min) 取代度的影响。

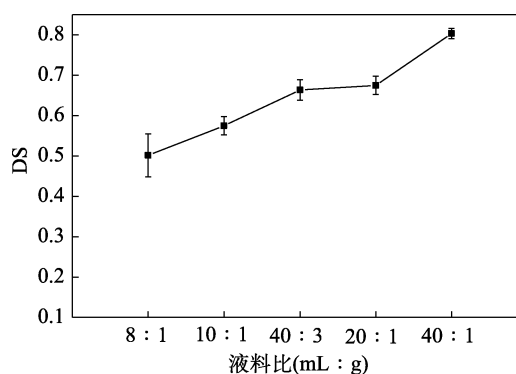


图 5 液料比 (mL : g) 对 MA-ST 取代度的影响

Fig. 5 Effect of liquid to material ratio (mL : g) on DS of MA-ST

从图 5 可以看出, 随着液料比 (mL : g) 的增加, MA-ST 的取代度不断增加。当液料比 (mL : g) (mL : g) 从 8 : 1 增至 40 : 1 时, MA-ST 的取代度从 0.502 提高到 0.803。这可能是因为, 随着液料比 (mL : g) 的增加, 玉米淀粉质量占比会相对减小, 玉米淀粉表面附着的碳酸钠的量会相对增加, 导致酯化反应中碳酸钠的促进作用提升, 因此, 取代度逐渐增大。表明玉米淀粉用量越低, 对后续的

马来酸酐酯化玉米淀粉的反应越有利。由于考虑到后续酯化反应中玉米淀粉的用量问题, 因此, 未考察更高的液料比 (mL : g)。

2.3 响应面实验分析

2.3.1 多元二次方程的建立

根据 Design-Expert 软件对表 4 中的数据进行线性拟合, 得到回归方程为: $Y=0.8050+0.0003A-0.0011B-0.0015C+6.25\times 10^{-6}AB+0.0002BC-0.00420A^2+0.0187B^2-5.921\times 10^{-7}C^2$ ($P<0.01, R^2=0.9511$)。

表 5 为方差分析结果。

表 4 Box-Behnken 实验设计结果
Table 4 Box-Behnken design and results

No.	A/(mol/L)	B/min	C/(mL : g)	DS
1	0.75	40	30 : 1	0.685±0.014
2	1.00	40	20 : 1	0.690±0.064
3	1.00	50	30 : 1	0.780±0.042
4	1.00	60	20 : 1	0.710±0.014
5	1.25	50	20 : 1	0.735±0.014
6	1.00	60	40 : 1	0.755±0.007
7	1.25	40	30 : 1	0.670±0.028
8	1.00	50	30 : 1	0.775±0.014
9	0.75	50	20 : 1	0.740±0.057
10	1.25	50	40 : 1	0.755±0.050
11	1.00	50	30 : 1	0.790±0.043
12	0.75	60	30 : 1	0.695±0.028
13	0.75	50	40 : 1	0.770±0.025
14	1.00	50	30 : 1	0.760±0.007
15	1.00	40	40 : 1	0.705±0.029
16	1.00	50	30 : 1	0.805±0.021
17	1.25	60	30 : 1	0.685±0.057

表 5 回归模型的方差分析
Table 5 Variance analysis of regression model

方差源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.0272	9	0.0030	15.12	0.0008	**
A	0.0003	1	0.0003	1.27	0.2975	
B	0.0011	1	0.0011	5.65	0.0492	*
C	0.0015	1	0.0015	7.57	0.0285	*
AB	6.25×10^{-6}	1	6.25×10^{-6}	0.0313	0.8646	
AC	0.0000	1	0.0000	0.1251	0.7340	
BC	0.0002	1	0.0002	1.13	0.3239	
A ²	0.0042	1	0.0042	21.07	0.0025	**
B ²	0.0187	1	0.0187	93.53	<0.0001	**
C ²	5.921×10^{-7}	1	5.921×10^{-7}	0.0030	0.9581	
残余项	0.0014	7	0.0002	—	—	
失拟项	0.0003	3	0.0001	0.3171	0.8137	
纯误差	0.0011	4	0.0003	—	—	

注: **表示差异极显著 ($P<0.01$); *表示差异显著 ($P<0.05$)。

从表 5 可以看出, 该方程模型极显著 ($P<0.01$), 失拟项 ($P=0.8137$) 不显著, 模型与实验拟合良好 ($R^2=0.9511$), 表明该模型可反映取代度的预测和分析。从表 5 还可以看出, 自变量对响应值的影响程度中, 因素 B、C 对取代度影响均为显著水平 ($P<0.05$), 影响大小顺序为 $C>B>A$ 。

2.3.2 响应面分析及优化验证

图 6 为碳酸钠溶液浓度、混合时间、液料比 (mL : g) 和取代度之间的响应面立体图。

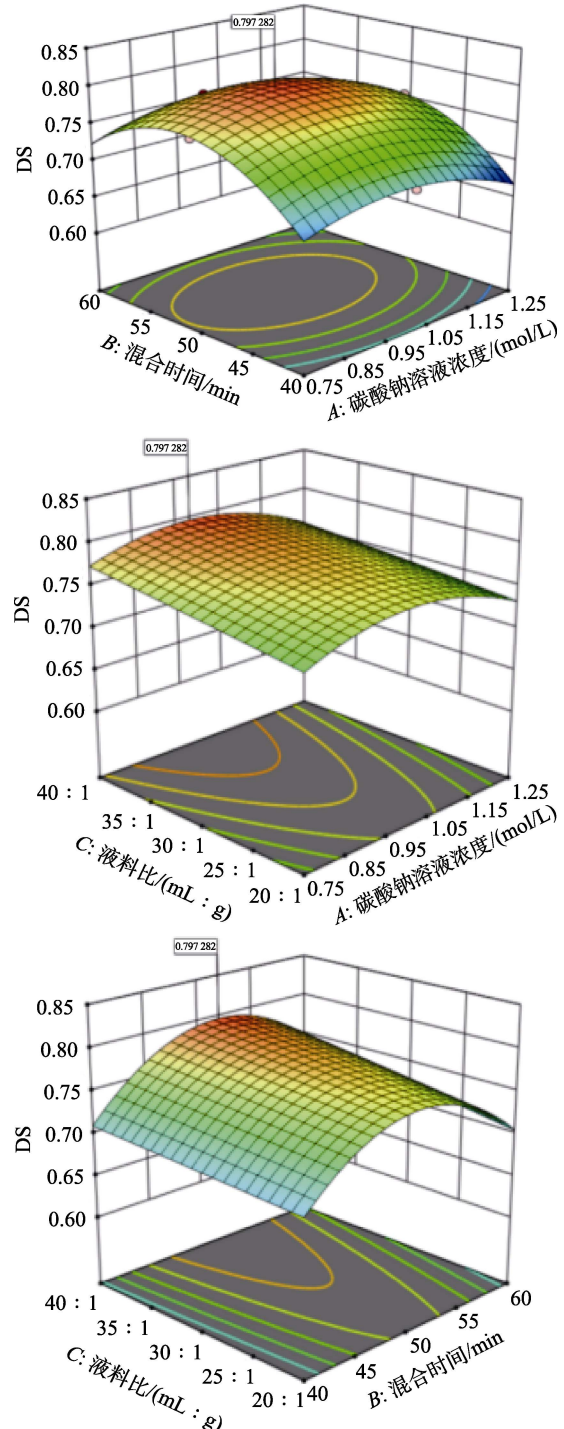


图 6 各因素对取代度影响的响应面图

Fig. 6 Response surface plots of effects of factors on DS

利用 Design-Expert 软件进行优化,最终得到的预处理最佳工艺条件为:碳酸钠溶液浓度 0.968 mol/L、混合时间 51.46 min、液料比 (mL : g) 40 : 1。在此条件下, MA-ST 的取代度预测值为 0.797。结合实际反应条件对反应参数进行调整,碳酸钠溶液浓度 0.970 mol/L、混合时间 51.50 min、液料比 (mL : g) 40 : 1,经验证实验获得 MA-ST 的取代度为 0.790,与预测值 (0.797) 近似,表明该模型可靠。

对比可知, MA-ST 取代度 (0.790) 比传统方法 (0.412) 提升了 91.7%。后文均以此优化条件制备的 MA-ST 样品 (以下简称 MA-ST-1) 进行系统对比表征。

2.4 MA-ST 结构表征与形貌分析

2.4.1 SEM 分析

图 7 为玉米淀粉、MA-ST-1 和对比样的 SEM 图。

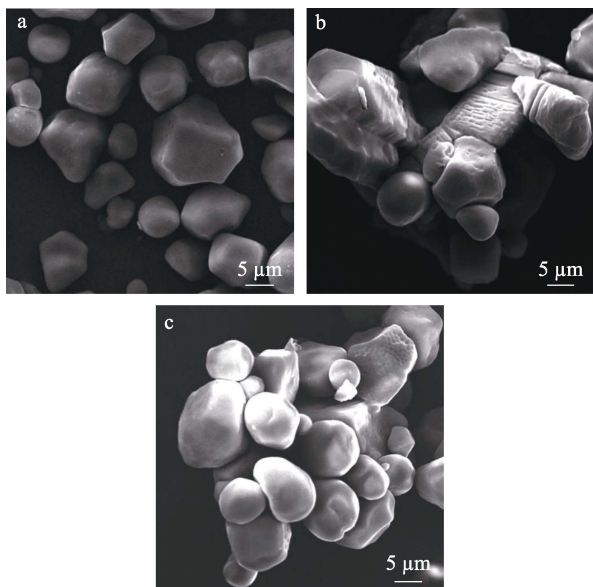


图 7 玉米淀粉 (a)、MA-ST-1 (b)、对比样 (c) 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of corn starch (a), MA-ST-1 (b) and comparison samples (c)

从图 7 可以看出,天然玉米淀粉颗粒为实心圆形或椭圆,表面和边缘均光滑(图 7a); MA-ST-1 (图 7b) 和对比样(图 7c) 表面形貌发生变化,淀粉颗粒表面被破坏,呈现出凹坑、褶皱与裂痕,同时出现了团聚的现象。其中, MA-ST-1 的表面破坏和粗糙程度大于对比样,说明酯化反应主要发生在淀粉颗粒表面^[30],导致酯化淀粉表面呈现出不规则形状。

2.4.2 FTIR 分析

图 8 为玉米淀粉、MA-ST-1、对比样的 FTIR 谱图。

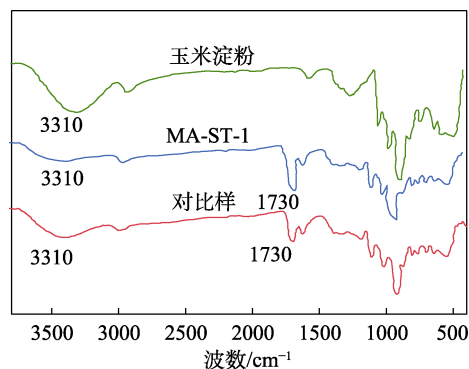


图 8 玉米淀粉、MA-ST-1、对比样的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of corn starch, MA-ST-1 and comparison sample

从图 8 可以看出,对于玉米淀粉, 3310 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 O—H 的拉伸振动及氢键缔合; 2920 cm⁻¹ 处吸收峰为 C—H 的不对称拉伸振动; 1620 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 O—H 的弯曲振动; 1150 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 C—O—C 的不对称拉伸振动; 相邻的 1090 cm⁻¹ 处吸收峰归属于 D-葡萄糖吡喃糖和羟基连接的碳氧键的拉伸振动; 950 cm⁻¹ 处吸收峰为糖苷键振动。在 MA-ST-1 和对比样的 FTIR 谱图中, 1730 cm⁻¹ 处为羰基的特征峰, 根据出现的位置可确定羰基来自酯化淀粉, 而 3310 cm⁻¹ 处 O—H 的特征峰强度降低^[31], 表明 O—H 参与了反应, 验证了玉米淀粉与马来酸酐发生了酯化反应。MA-ST-1 酯基的吸收峰透过率高于对比样, O—H 吸收峰透过率低于对比样, 进一步证实 MA-ST-1 的取代度高于对比样。

2.4.3 XRD 分析

图 9 为玉米淀粉、MA-ST-1 和对比样的 XRD 谱图。

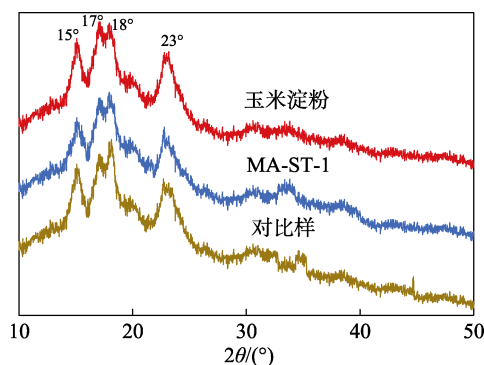


图 9 玉米淀粉、MA-ST-1、对比样的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of corn starch, MA-ST-1 and comparison sample

从图 9 可以看出,玉米淀粉的衍射峰分别位于 $2\theta=15^\circ$ 、 17° 、 18° 和 23° ^[32], 表明天然玉米淀粉属于 A 型结晶; MA-ST-1 和对比样在酯化后衍射峰位置

基本没有改变, 说明改性前后淀粉的结晶类型没有发生变化, 酯化反应仅发生在淀粉的无定形区。

通过计算可以得出, 玉米淀粉的结晶度为 29.90%, 对比样的结晶度 24.09%, 而 MA-ST-1 的结晶度为 22.79%, 较对比样的结晶度下降了 5.4%, 即随着酯化程度的增加, 酯化淀粉的结晶度降低。这是因为, 淀粉酯化反应会在淀粉分子主链上引入酯基支链结构, 在一定程度上降低了淀粉结晶的能力; 同时也会削弱分子间的氢键, 增加淀粉的热塑性等^[33]。

2.4.4 DSC 分析

图 10 为玉米淀粉、MA-ST-1 和对比样的 DSC 曲线。

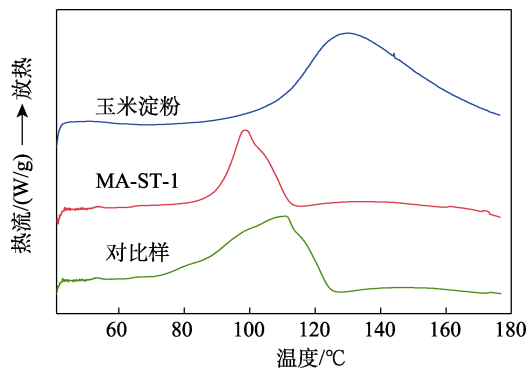


图 10 玉米淀粉、MA-ST-1、对比样的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC profiles of corn starch, MA-ST-1 and comparison sample

从图 10 可以看出, 玉米淀粉、对比样和 MA-ST-1 熔融温度 (T_p) 分别为 129.5、110.5、98.9 °C, MA-ST-1 和对比样的 T_p 均小于玉米淀粉。对比 MA-ST-1 和对比样可以发现, T_p 随着酯化程度的增加而减小, MA-ST-1 相较于对比样的 T_p 下降了 10.5%。从 DSC 熔融峰面积来看, 玉米淀粉、对比样和 MA-ST-1 放热峰面积依次减小, 由于熔融焓与放热峰面积呈正相关, 因此, 玉米淀粉、对比样和 MA-ST-1 的熔融焓 (ΔH) 也依次减小。LIU 等^[34]报道, ΔH 与熔化的淀粉分子有序数量呈正相关, 能反映热力学变化过程中淀粉晶体区域被破坏所需要的能量。这表明, 酯化改性破坏了原生玉米淀粉的晶体结构和结晶度, 导致后者降低。

2.5 复合材料的性能分析

2.5.1 力学性能分析

图 11 为 4 种复合材料的抗拉强度和断裂伸长率。

从图 11 可以看出, 玉米淀粉/聚乳酸、对比样/聚乳酸、MA-ST-1/聚乳酸、ST/MA/聚乳酸的抗拉强度分别为(38.013±1.486)、(41.315±1.415)、(47.771±0.675)、(44.647±1.499) MPa; 断裂伸长率分别为

5.596%±0.292%、7.499%±0.312%、13.728%±1.369%、10.087%±1.049%。

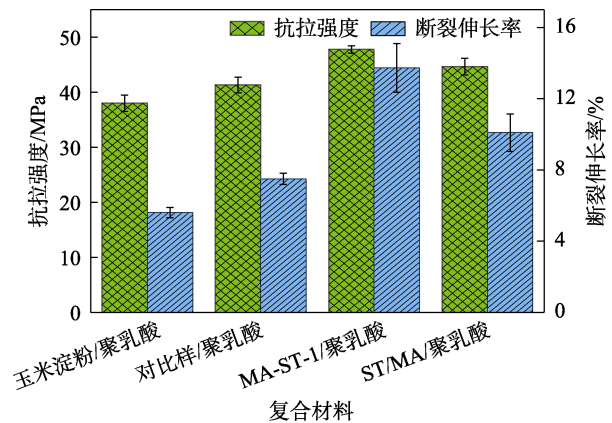


图 11 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 11 Tensile strength and elongation at break of composites

MA-ST-1/聚乳酸较玉米淀粉/聚乳酸、对比样/聚乳酸、ST/MA/聚乳酸的抗拉强度分别提升了 25.67%、15.63%和 7.00%, 断裂伸长率分别提升了 145.32%、83.06%和 36.10%。这是因为, 马来酸酐与玉米淀粉上的羟基发生反应, 生成 MA-ST, 在与聚乳酸复合过程中, 马来酸酐水解后的丁烯二酸另一端会与聚乳酸上的自由基产生反应, 相当于丁烯二酸可以在聚乳酸和玉米淀粉之间形成一种桥接作用。MA-ST-1 具有高取代度 (0.790), 相同质量的改性淀粉中含有更多的马来酸酐, 对聚乳酸和淀粉的复合促进作用更加显著; 此外, 高取代度的酯化淀粉有更多的羟基转化为酯基, 玉米淀粉与聚合物的相容性可以得到进一步的提升, 因此, MA-ST-1/聚乳酸在力学性能方面能够得到提升。

2.5.2 疏水性能分析

图 12 为聚乳酸和 4 种复合材料的水接触角。

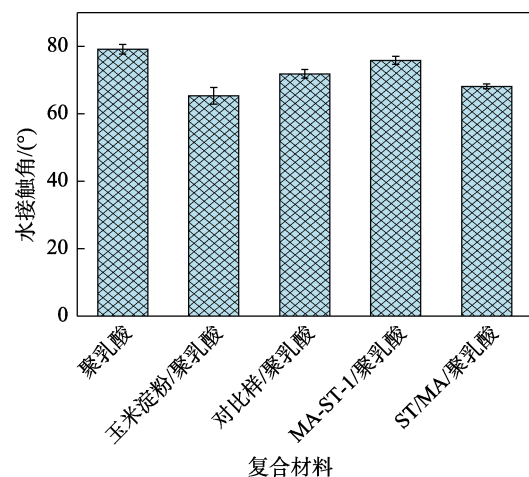


图 12 聚乳酸和复合材料的水接触角

Fig. 12 Water contact angle of PLA and composites

从图 12 可以看出, 聚乳酸、玉米淀粉/聚乳酸、对比样/聚乳酸、MA-ST-1/聚乳酸、ST/MA/聚乳酸的水接触角分别为 $79.12^{\circ} \pm 1.44^{\circ}$ 、 $65.32^{\circ} \pm 2.45^{\circ}$ 、 $71.86^{\circ} \pm 1.26^{\circ}$ 、 $75.86^{\circ} \pm 1.19^{\circ}$ 、 $68.14^{\circ} \pm 0.72^{\circ}$ 。相比于其他 3 种复合材料(玉米淀粉/聚乳酸、对比样/聚乳酸、ST/MA/聚乳酸), MA-ST-1/聚乳酸的水接触角最大, 表现出更强的疏水性, 但低于聚乳酸的水接触角 ($79.12^{\circ} \pm 1.44^{\circ}$), 即疏水能力降低, 这是因为, 玉米淀粉分子表面存在大量亲水性的羟基, 当向聚乳酸中添加玉米淀粉时, 会降低复合材料玉米淀粉/聚乳酸的整体疏水性能; 当向聚乳酸添加对比样和经过酯化改性后的玉米淀粉(MA-ST-1)时, 对比样/聚乳酸、MA-ST-1/聚乳酸的接触角比玉米淀粉/聚乳酸进一步增大, 说明经过酯化改性后的玉米淀粉可提高复合材料的疏水性能, 更接近聚乳酸。这可能是因为, 酯化改性过程中消耗了淀粉表面存在的亲水性羟基, 新生成的酯化基团与聚乳酸分子有更好的亲和性, 导致复合材料的疏水性较玉米淀粉/聚乳酸有显著优势。

3 结论

本文在马来酸酐熔融体系中制备了 MA-ST, 其与聚乳酸复合制备了复合材料 MA-ST/聚乳酸。建立了 MA-ST 取代度的 ^1H NMR 测试方法, 该法比传统的化学滴定方法更为精确高效。以取代度为响应值, 在单因素实验的基础上, 利用响应面实验优化了 MA-ST 的合成工艺。并测试了 MA-ST/聚乳酸的力学性能和疏水性能。

(1) MA-ST 最优的预处理工艺为: 碳酸钠溶液浓度 0.970 mol/L 、混合时间 51.50 min 、液料比 ($\text{mL} : \text{g}$) $40 : 1$ 。在此条件下, 制备的 MA-ST (MA-ST-1) 的取代度为 0.790 。

(2) MA-ST-1 的取代度比传统技术制备的改性淀粉 DS (0.412) 提升了 91.7% , 证实碳酸钠预处理工艺有效提升了酯化反应转化率。

(3) MA-ST-1 具有更小的结晶度 (22.79%) 和更低的熔融温度 ($98.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

(4) MA-ST-1/聚乳酸的抗拉强度和断裂伸长率分别为 (47.771 ± 0.675) MPa 和 $13.728\% \pm 1.369\%$, 水接触角为 $75.86^{\circ} \pm 1.19^{\circ}$ 。

本文制备的 MA-ST-1 在复合材料领域具有巨大的应用潜力。

参考文献:

[1] LEBEDEV S M, GEFLE O S, AMITOV E T, *et al.* Mechanical properties of PLA-based composites for fused deposition modeling technology[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 97: 511-518.

[2] CAZÓN P, VELAZQUEZ G, RAMÍREZ J A, *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review[J]. *Food*

Hydrocolloids, 2016, 68: 136-148.

[3] WAHEED A Z, YU D. Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 15319-15339.

[4] CHENG W X (程文喜), MIAO W (苗蔚), BAI S A (白深奥), *et al.* Preparation and performance study of mixed starch/polyvinyl alcohol composite film[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2024, 52(3): 91-94.

[5] CHEN Y (陈玉), LIU C Y (刘超颖). Preparation of polyvinyl alcohol/starch composite film and its effect on fresh flower preservation[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2023, 37(5): 69-75.

[6] CHEN Y (陈玉), CHEN S S (陈珊珊). Preparation and performance study of nitric acid modified starch/polyvinyl alcohol composite film[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2022, 50(16): 39-42.

[7] POURRAHIMI A M, MOHAMMADI N, JAVADI A. The toughness amplification map of poly(vinyl chloride) and its cellulose acetate-compatible starch alloys containing core/shell rubber particles: Possible transition to super-toughening[J]. *Journal of Polymer Science*, 2011, 49(5): 327-332.

[8] WANG X K (王晓珂), FENG B T (冯冰涛), MA J S (马劲松), *et al.* Research progress on low-cost polylactic acid based biodegradable composite materials[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2022, 50(7): 154-159.

[9] SANTAYANON R, WOOTHIKANOKKHAN J. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 51(1): 17-24.

[10] CHANG J H (常加禾), WU J Z (吴建臻), TANG Y L (唐玉露), *et al.* Electrospinning of polycaprolactone/starch nanocrystalline composite system[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2019, 48(7): 29-31.

[11] BIAN J J (边俊甲), XU M Z (徐明智), HAN C Y (韩常玉), *et al.* Preparation of polypropylene carbonate/starch blends by water-assisted processing[J]. *Applied Chemistry (应用化学)*, 2017, 34(8): 885-890.

[12] JIANG G, XU J H, ZHAO N, *et al.* Influence of starch oxidization and modification on interfacial interaction, rheological behavior, and properties of poly(propylene carbonate)/starch blends[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(10): 1084-1095.

[13] LIU H S, XIE F W, YU L, *et al.* Thermal processing of starch-based polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(12): 1348-1368.

[14] SUN Y J, HU Q E, QIAN J G, *et al.* Preparation and properties of thermoplastic poly(caprolactone) composites containing high amount of esterified starch without plasticizer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 139: 28-34.

[15] WU X S. Effect of glycerin and starch crosslinking on molecular compatibility of biodegradable poly(lactic acid)-starch composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(4): 912-917.

[16] DON T M, CHUNG C Y, LAI S M, *et al.* Preparation and properties of blends from poly(3-hydroxybutyrate) with poly(vinyl acetate)-modified starch[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2010, 50(4): 709-718.

[17] WANG J W, ZHAI W T, ZHENG W G. Poly(ethylene glycol) grafted starch introducing a novel interphase in poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol)/starch ternary composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(2): 528-539.

[18] LIU Y (刘岩), YAO J M (姚菊明), LIU Y J (刘羿君). Studies on the preparation and properties of poly(lactic acid)/acetylated starch composite films[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学学报)*, 2011, 28(3): 333-337.

[19] XU L X (徐丽霞), ZHOU C H (周春海), XU Z K (徐正康), *et al.* Preparation and viscosity analysis of octenyl succinate starch esters[J]. *Food and Feed Industry (粮食与饲料工业)*, 2011(7): 38-40.

[20] HUANG L, XIAO C M, CHEN B X. A novel starch-based adsorbent for removing toxic Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2): 832-836.

[21] MOAD G. Chemical modification of starch by reactive extrusion[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(2): 218-237.

[22] XING G X, ZHANG S F, JU B Z, *et al.* Microwave-assisted synthesis of starch maleate by dry method[J]. *Starch/Starke*, 2006, 58(9): 464-467.