

## 淀粉化学品

## 聚乳酸改性糯玉米淀粉的制备及表征

任逸<sup>1,3,4</sup>, 仇丹<sup>1,2\*</sup>, 姚利辉<sup>1\*</sup>, 庞嘉敏<sup>1</sup>, 周坤<sup>4</sup>, 何宇鹏<sup>3,4</sup>

(1. 宁波工程学院 材料与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 天津大学 浙江研究院, 浙江 宁波 315201; 3. 大连理工大学 宁波研究院, 浙江 宁波 315016; 4. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 以糯玉米淀粉为原料、异辛酸亚锡为催化剂, 在丙交酯熔融体系中制备了聚乳酸改性糯玉米淀粉。建立了聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的 <sup>1</sup>HNMR 测试方法, 以取代度为响应值, 反应时间、反应温度、丙交酯添加量为考察因素, 通过单因素和响应面实验优化了聚乳酸改性糯玉米淀粉的合成工艺, 得到最优工艺为: 反应时间 12.46 h, 反应温度 111.75 °C, 丙交酯添加量为淀粉质量的 258%, 预测最大取代度为 0.0253, 通过实际操作条件调整后实际取代度为 0.0238。对最优条件下制备的聚乳酸改性淀粉进行了系列表征, 证实聚乳酸改性糯玉米淀粉的颗粒结构没有被完全破坏, 晶型、相对分子质量等性能优于溶剂法传统技术制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉。

**关键词:** 丙交酯; 聚乳酸改性糯玉米淀粉; 取代度; 响应面实验; 颗粒结构; 淀粉化学品

**中图分类号:** O636.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0679-08

## Preparation and characterization of polylactic acid modified waxy corn starch

REN Yi<sup>1,3,4</sup>, QIU Dan<sup>1,2\*</sup>, YAO Lihui<sup>1\*</sup>, PANG Jiamin<sup>1</sup>, ZHOU Kun<sup>4</sup>, HE Yupeng<sup>3,4</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Research Institute, Tianjin University, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. Ningbo Research Institute, Dalian University of Technology, Ningbo 315016, Zhejiang, China; 4. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** Polylactic acid modified waxy corn starch was prepared in the melting system of lactide using waxy corn starch as raw material and stannous iso-octoate as catalyst. A <sup>1</sup>HNMR method for determining the substitution degree of polylactic acid modified waxy corn starch was established. The optimum process was obtained as follows: reaction time 12.46 h, reaction temperature 111.75 °C, and the addition amount of lactide was 258% of starch mass. The maximum degree of substitution was predicted to be 0.0253 and adjusted by actual operation to be 0.0238. A series of characterization for polylactic acid modified starch obtained under optimal conditions proved that the particle structure was not completely destroyed, with the crystal shape and relative molecular mass better than those prepared by traditional solvent method.

**Key words:** lactide; polylactic acid modified waxy corn starch; substitution degree; response surface experiment; particle structure; starch chemicals

塑料污染是全球普遍关注的环境挑战, 大力发展生物降解材料成为应对该挑战的关键解决方案。生物降解材料在正常情况下能被自然环境代谢分解, 降解为对生物体毒害作用小或者无毒害作用的小分子产物<sup>[1-2]</sup>。作为应用最广泛的生物降解材料,

聚乳酸一般是以乳酸或丙交酯为原料聚合而成<sup>[3]</sup>, 但是由于聚乳酸具有脆性大、生产成本高等缺点<sup>[4]</sup>, 导致其应用领域受限。淀粉是一种亲水性的半结晶聚合物, 具有来源广泛、价格低廉和可降解等特点<sup>[5]</sup>。因此, 聚乳酸/淀粉复合材料受到普遍重视, 但聚乳

收稿日期: 2023-05-20; 定用日期: 2023-07-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230405

基金项目: 宁波市自然科学基金项目 (2021J1142)

作者简介: 任逸 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1216911001@qq.com。联系人: 仇丹 (1981—), 男, 教授, E-mail: qiudan\_zju@163.com; 姚利辉 (1983—), 男, 讲师, E-mail: ylhztzj@163.com。

酸和淀粉因结构差异较大,导致二者结合较为困难,甚至会导致复合材料脆性进一步加剧<sup>[6-7]</sup>。

通过添加相容剂、改变加工工艺等策略可以提高聚乳酸与淀粉之间的相容性。AWALE 等<sup>[8]</sup>利用环氧化棕榈油作为增塑剂,采用溶液浇铸法制备了聚乳酸/淀粉/环氧化棕榈油共混物,随着环氧化棕榈油的添加,共混物在 150 d 内的生物降解率提高 4.01%,具有良好的耐热降解性。目前,大多通过物理方式提高聚乳酸/淀粉复合材料的相容性,因提高程度有限,导致淀粉添加量不高,一般不超过 17%<sup>[9]</sup>。

通过合成聚乳酸改性淀粉,可实现聚乳酸和淀粉之间的化学键合。现有制备方法包括乳酸缩聚法<sup>[10]</sup>、聚乳酸接枝法<sup>[11]</sup>和丙交酯开环聚合<sup>[12]</sup>等。乳酸缩聚法一般将淀粉先除水活化,再将大量乳酸加入其中,在强酸性环境和催化剂作用下缩聚得到聚乳酸淀粉酯<sup>[13-14]</sup>,乳酸缩聚法有糊化过程和乳酸的酸水解作用,淀粉的颗粒结构被完全破坏;聚乳酸接枝法是直接将淀粉与聚乳酸通过化学键连接<sup>[15]</sup>,该法对原料的要求高,需要用到大量有机溶剂,制备工艺复杂;丙交酯开环聚合是先将淀粉进行活化,再与丙交酯催化开环聚合制成聚乳酸改性淀粉<sup>[16]</sup>,该法一般需要有有机溶剂作为溶剂或分散相,制备工艺较复杂且淀粉颗粒结构同样会被破坏。

淀粉颗粒结构具有提高力学性能、耐受消化环境、减少毒副作用、增强药物传递等诸多优点<sup>[17-18]</sup>。另外,聚乳酸复合材料的耐高温、韧性等是最重要的性能指标,保留聚乳酸改性糯玉米淀粉的淀粉颗粒结构,有利于提升聚乳酸复合材料的加工性能和应用价值<sup>[19]</sup>。本文以反应物丙交酯的熔融物代替有机溶剂作为分散相,糯玉米淀粉在无水 and 悬浮状态下发生酯化反应,最大程度上保留天然淀粉的结构和力学性能,通过系统研究反应时间、反应温度、丙交酯的添加量对取代度的影响,优化改性方法,并对聚乳酸改性糯玉米淀粉的结构进行表征。为合成聚乳酸改性淀粉提供理论和应用依据,同时有助于提高聚乳酸改性糯玉米淀粉在可降解材料、药物载体等领域的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

糯玉米淀粉,秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司;丙交酯,工业级,济南岱罡生物工程有限公司;异辛酸亚锡,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;二氯甲烷、二甲基亚砜,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,上海展云化工有限公司;氘代二甲基亚砜,色谱纯,宁波萃英化学

技术有限公司。

Avance III HD500 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司; Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Scientific 公司; D8 Advance X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司; Phenom Pro 扫描电子显微镜,荷兰 Phenom 公司; DAWN 凝胶渗透色谱仪,美国 Wyatt 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 丙交酯的重结晶

参考刘晓宁等<sup>[20]</sup>的方法,将 50 g 丙交酯加入到 150 g 乙酸乙酯中在 60 °C 下加热溶解,溶解完全后转移至 5 °C 冰箱冷藏室重结晶 6 h,过滤后得到晶体并在 60 °C、-30 kPa 的条件下真空干燥 8 h,最终得到重结晶的固体丙交酯。

#### 1.2.2 聚乳酸改性糯玉米淀粉的合成

向 100 mL 三口烧瓶中依次加入预先干燥过夜的糯玉米淀粉(1.0 g)和 3.0 g 重结晶的固体丙交酯充分混匀,再在油浴 110 °C 下减压除水 1 h;待三口烧瓶自然冷却到室温后,加入 1.35 mL 异辛酸亚锡溶液(以 9 倍体积的二氯甲烷溶解),在氮气气氛和 110 °C 条件下反应 12 h;反应结束后,将产物加入至 30 mL 二氯甲烷中充分溶解,然后在 10000 r/min(约 1118 g)条件下离心 5 min,去除上清液,以上操作重复 3 次,得到离心产物(收集得到的上清液通过旋转蒸发,得到重蒸后的二氯甲烷,进行重复使用);将离心产物在 50 °C 烘箱中干燥 2 h,然后加入至 30 mL 去离子水中,再在 10000 r/min(约 1118 g)条件下离心 5 min,去除上清液,以上操作重复 3 次,得到产物;然后将产物在 -15 °C 下预冷 1 h,再冷冻干燥 10 h(冷阱温度 -45 °C),最终得到聚乳酸改性糯玉米淀粉产品。其合成示意图见图 1。

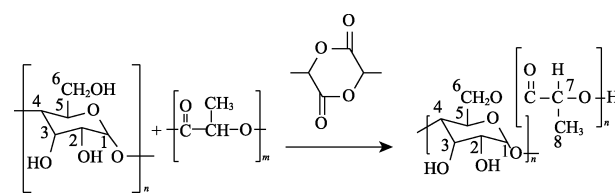


图 1 聚乳酸改性糯玉米淀粉的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis route of polylactic acid modified waxy corn starch

#### 1.2.3 对比样的合成

参考邵俊等<sup>[11]</sup>的方法和本文得到的优化实验条件合成对比样。向 250 mL 三口烧瓶中加入预先在 30 °C 的烘箱中干燥 12 h 的糯玉米淀粉(1.0 g)和重结晶的固体丙交酯(3.0 g),加入 0.45 mL 异辛酸亚锡溶液(以 9 倍体积的二氯甲烷溶解),在 110 °C 下溶于 50 mL 二甲基亚砜中反应 12 h;反应结束后

加入 200 mL 无水乙醇析出固体,再在 10000 r/min (约 1118 g) 下离心 5 min,去除上清液,得到离心产物;然后将离心产物加入至 30 mL 去离子水中,再在 10000 r/min (约 1118 g) 下离心 5 min,去除上清液,然后将产物在 -15 °C 下预冷 1 h,再冷冻干燥 10 h (冷阱温度 -45 °C),最终得到对比样。

#### 1.2.4 取代度测定

酯化淀粉是常见的化学改性淀粉,酯化基团的取代度对改性淀粉的性能影响最大。因此,本文以氘代二甲基亚砜为溶剂,样品完全溶解后检测核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$ NMR),以积分面积计算聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度 (DS)。

$$\text{DS} = \frac{I_{1.4-1.5}/3}{I_{4.8-5.1}} \quad (1)$$

式中:  $I_{1.4-1.5}$  是聚乳酸链乳酸单元中  $-\text{CH}_3$  质子共振峰的积分面积,  $1/3$  的积分面积对应 1 个乳酸单元;  $I_{4.8-5.1}$  是淀粉 H-1 特征质子共振峰的积分面积,积分面积对应 1 个葡萄糖单元,计算得到的 DS 值代表平均每个葡萄糖单元上所取代的乳酸单元数。

#### 1.2.5 单因素实验

以聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度为响应值,依次考察反应温度、反应时间、丙交酯添加量对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响。实验因素条件为:反应时间为 3、6、9、12、15 h;反应温度为 110、120、130、140、150 °C;丙交酯用量为淀粉质量的 100%、200%、300%、400%、500%。

#### 1.2.6 响应面实验

在单因素实验的基础上,参考张馨月等<sup>[21]</sup>的实验设计,设置 3 个独立变量分别为 A (反应时间)、B (反应温度)、C (丙交酯添加量),探究 3 个因素对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响,采用 Box-Behnken 实验设计,采用 Design-Expert 8.0.6 软件确定最佳制备方法,设计方法与因素水平表如表 1 所示。

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		
	A 反应时间/h	B 反应温度/°C	C 丙交酯添加量/%
-1	9	110	200
0	12	120	300
1	15	130	400

### 1.3 表征方法

#### 1.3.1 FTIR 测试

将糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样分别利用溴化钾压片后测试,波数范围 4000~

400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.2 $^1\text{H}$ NMR 测试

称取 50 mg 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样,分别溶于 1 mL 氘代二甲基亚砜中,扫描 32 次。

#### 1.3.3 SEM 测试

通过导电胶将糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样分别放在载物台上,使用空气压缩机吹去黏附的浮粉,真空条件下将样品进行喷金处理,在 15 kV、放大 600 倍条件下观察样品的微观形貌。

#### 1.3.4 XRD 测试

采用 X 射线衍射仪测试样品结晶度, Cu 靶  $K_{\alpha}$  射线,扫描电压和电流分别为 50 kV 和 27 mA,扫描速度 5 (°)/min,扫描范围 5°~35°。

#### 1.3.5 GPC 测试

将糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样分别以 4 g/L 的质量浓度溶解在质量浓度为 7 g/L 溴化锂的二甲基亚砜溶液中,并在沸水中搅拌 2 h。然后,在 85 °C 下进行磁力搅拌 24 h。在注射到凝胶渗透色谱仪之前,将样品溶液通过 0.45  $\mu\text{m}$  的膜过滤掉未溶解的杂质,色谱柱为 PSS GRAM 10000 Å 和 100 Å 串联,以二甲基亚砜作为洗脱液,流速为 0.3 mL/min。以相对分子质量 (简称分子量) 为 4300、9200、60300、214800、515000、970000、1169000 和 2216000 的葡聚糖 (美国聚合物标准公司) 为标样,葡聚糖的标准曲线为  $Y = -0.3234X + 1.638$  (其中: Y 代表葡聚糖分子量的对数值; X 代表时间, min)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $^1\text{H}$ NMR 测定聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度

图 2A 为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉 (反应温度 110 °C、反应 12 h 和丙交酯添加量是淀粉质量的 300%) 和对比样的  $^1\text{H}$ NMR 谱图;图 2B 为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样在  $\delta$  1.60~1.20 的  $^1\text{H}$ NMR 局部放大图;图 2C 为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样在  $\delta$  6.00~4.00 的  $^1\text{H}$ NMR 局部放大图。由图 2 可知,与糯玉米淀粉相比,聚乳酸改性糯玉米淀粉在  $\delta$  1.50 附近的信号峰显著增强,产物中出现聚乳酸内乳酸单元的  $-\text{CH}_3$  特征质子共振峰<sup>[22]</sup>;  $\delta$  5.22 附近为聚乳酸支链上的次甲基质子峰<sup>[23]</sup>;淀粉的信号峰主要集中于  $\delta$  4.50~5.60、 $\delta$  3.20~3.90 之间,其中, H-1 的特征峰位于  $\delta$  4.80~5.10<sup>[24]</sup>,且聚乳酸改性糯玉米淀粉和糯玉米淀粉的信号基本一致;  $\delta$  2.55 附近为氘代二甲基亚砜的信号峰;对比样由于在制备过程中用到大量二甲基亚砜和乙醇,导致在  $\delta$  1.05 附近

存在很强的乙醇信号峰, 同时在  $\delta$  1.50 附近也有较强的溶剂峰干扰。另外, 由于淀粉颗粒结构受到破坏, 导致对比样 H-1 的特征峰与糯玉米淀粉有显著差异。

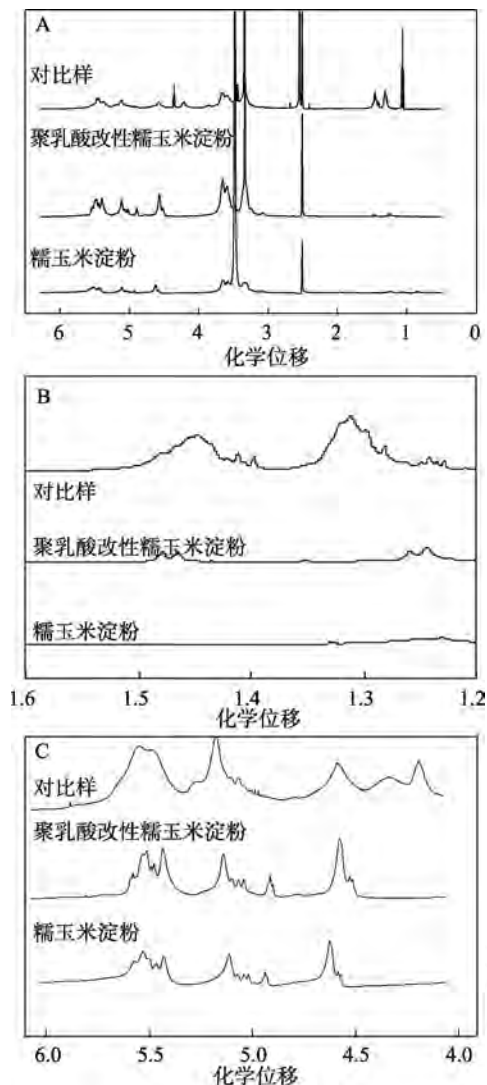


图 2 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$ NMR spectra of waxy corn starch, poly(lactic acid) modified waxy corn starch and contrast sample

淀粉中存在大量羟基, 丙交酯开环自聚过程中, 打开的羧酸键有可能会与有效接触的淀粉羟基发生酯化反应 (见反应路线图)。由于对比样是通过二甲基亚砷将淀粉和丙交酯完全溶解后再反应制备的, 此时淀粉颗粒结构被完全破坏, 分子链中的绝大部分羟基都可能与丙交酯分子在均相中接触、碰撞, 实现酯化, 因此是一个均相酯化反应, 淀粉分子中的羟基具有相似的反应活性。本文是以淀粉颗粒悬浮于丙交酯熔融液中发生酯化反应, 淀粉颗粒表面是唯一的反应区域, 其中颗粒表面的无定形区因结

晶度低可能会优先发生酯化, 由于是固液两相界面发生的酯化反应, 因此本文得到的聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度可能会低于对比样, 但全部发生在颗粒表面, 且淀粉的分子结构和颗粒结构可能得到了较好的保留, 后文将从形貌、晶型、分子量等不同表征来印证这一推论。

根据反应路线图中的原子序号, 本文对图 2 中的信号峰做了化学位移归属 (表 2)。由于本文制备得到的聚乳酸改性糯玉米淀粉在  $\delta$  1.50 处没有干扰峰, 且淀粉的 H-1 特征峰与糯玉米淀粉基本一致, 因此根据图 2 按式 (1) 计算得到该聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度为 0.0238, 而对比样无法准确计算取代度。相比于 YANG 等<sup>[22]</sup>采用  $^{13}\text{C}$ NMR 计算聚乳酸改性淀粉的取代度, 本文方法样品用量少、灵敏度高、积分误差小, 有效避免了耦合现象和屏蔽常数的影响, 具有简洁且高效的优点<sup>[25]</sup>。

表 2 聚乳酸改性糯玉米淀粉的化学位移

Table 2 Chemical shift of polylactic acid modified waxy corn starch

H信号	化学位移
H1, <i>n</i>	5.02
H1(1-4)	5.11
H1(1-6)	4.89
H2	3.36
OH-2	5.39
H3	3.66
OH-3	5.53
H4	3.48
H5	3.25
H6	3.66~3.60
OH-6	4.57
H7 (聚乳酸支链上的次甲基质子峰)	5.22
H8 (乳酸单元的甲基质子峰)	1.50

注: H 信号位置如图 1 所示。

## 2.2 单因素实验结果

### 2.2.1 反应时间对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

图 3 为在不同反应时间下所制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉 (温度 110 °C、丙交酯添加量是淀粉质量的 100%) 的取代度。从图 3 可以看出, 取代度随着反应时间的增大呈现先增大后减小的趋势; 随着反应时间从 3 h 增大到 12 h, 聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度从 0.0043 增大到 0.0231, 但反应时间达到 15 h, 聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度下降到 0.0088。这可能是因为反应时间过短, 淀粉的羟基未能完全引发丙交酯开环聚合; 随着反应时间的加长, 淀粉的羟基逐渐活化并与开环的丙交酯实现酯

化,因此取代度逐渐增大;随着时间的延长,取代基团的乳酸单元数逐渐增加,体系黏度显著增大,并在反应体系中聚乳酸自聚形成均聚物,从而抑制了聚乳酸改性糯玉米淀粉的生成。所以,淀粉与丙交酯的酯化反应和丙交酯的自聚反应是相互竞争的,只有在一定时间范围内才能得到较优的取代度。

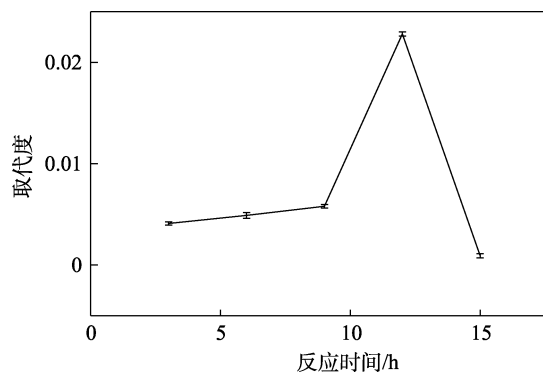


图3 反应时间对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on substitution degree of polylactic acid modified waxy corn starch

### 2.2.2 反应温度对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

图4为不同反应温度下所制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉(丙交酯添加量是淀粉质量的100%、反应时间为12 h)的取代度。

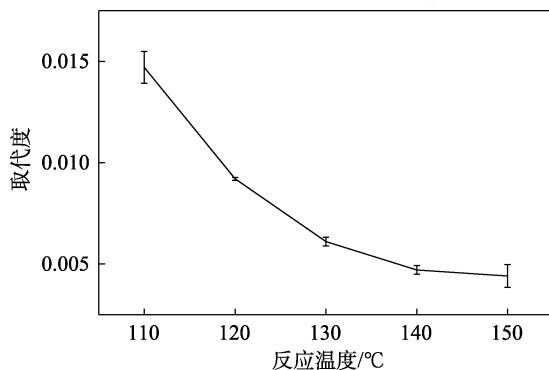


图4 反应温度对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on substitution degree of polylactic acid modified waxy corn starch

从图4可以看出,取代度随着反应温度的升高呈现下降趋势。反应温度从110℃增大到150℃,聚乳酸改性糯玉米淀粉的取代度从0.0147降低到0.0044。这可能是因为随着反应温度的升高,丙交酯的自聚合速度要大于淀粉羟基引发丙交酯开环聚合速度,其自聚物的增多导致取代度逐渐下降。由于丙交酯的熔点接近100℃,因此,未考察更低的反应温度。所以,淀粉与丙交酯的酯化反应在低温

下更有利。

### 2.2.3 丙交酯添加量对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

图5为不同丙交酯添加量下所制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉(温度110℃、反应时间为12 h)的取代度。从图5可以看出,取代度随着丙交酯添加量的增大呈现出先增大后减小并趋于稳定的趋势。丙交酯添加量从100%增大到300%时,取代度从0.00606增大到0.01310;丙交酯添加量增大到500%时,取代度降到0.00462左右。这可能是因为当丙交酯用量较低时,丙交酯开环形成的聚乳酸较少,导致取代度较低,随着丙交酯添加量逐渐增大,催化剂会更多地溶于丙交酯相,导致自聚反应增强,抑制了酯化反应。所以,淀粉与丙交酯的酯化反应只有在一定丙交酯添加量范围内才能得到较优的取代度。

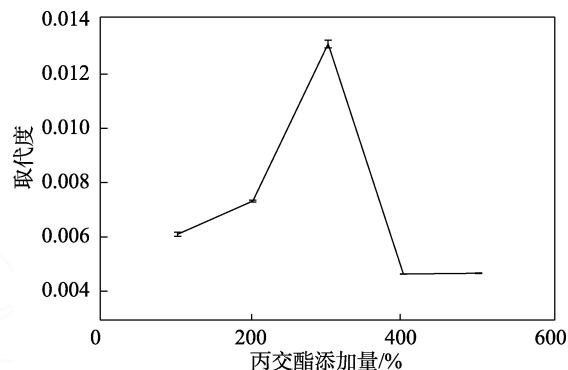


图5 丙交酯添加量对聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的影响

Fig. 5 Effect of lactide addition amount on substitution degree of polylactic acid modified waxy corn starch

## 2.3 响应面实验结果

### 2.3.1 多元二次方程的建立

在单因素实验结果的基础上,选择反应时间(A)、反应温度(B)、丙交酯添加量(C)三因素为自变量,取代度(Y)为响应值,采用响应面法对合成方法进行进一步优化,实验设计及结果如表3所示。

根据Design-Expert 8.0.6软件进行线性拟合,得到二元多次回归方程为:

$$Y = 0.022 + 1.275 \times 10^{-3}A - 3.562 \times 10^{-3}B - 1.388 \times 10^{-3}C + 0.31 \times 10^{-4}AB - 1.5 \times 10^{-4}AC + 1.852 \times 10^{-3}BC - 4.188 \times 10^{-3}A^2 + 1.875 \times 10^{-4}B^2 - 8.962 \times 10^{-3}C^2$$

对上述结果进行显著性与方差分析,结果如表4所示。模型中的P值为0.0007, <0.01,表明上述方程模型达到了极显著的水平;  $R^2=0.9540$ 表明模型可以解释95.4%的实验数据。在一次项中B(P=0.0015)对于Y值有显著影响,通过分析,3个因素

对于  $Y$  的影响主次顺序为  $B > C > A$ 。

表 3 Box-Behnken 实验设计结果  
Table 3 Box-Behnken design and results

实验号	A/h	B/°C	C/%	Y
1	12	120	300	0.0223±0.0004
2	9	120	200	0.0085±0.0003
3	12	110	400	0.0115±0.0003
4	12	120	300	0.0219±0.0002
5	12	130	400	0.0109±0.0005
6	9	120	400	0.0083±0.0004
7	12	120	300	0.0225±0.0003
8	12	110	200	0.0202±0.0007
9	15	130	300	0.0151±0.0005
10	15	120	400	0.0099±0.0012
11	15	120	200	0.0107±0.0008
12	12	120	300	0.0215±0.0003
13	15	110	300	0.0232±0.0004
14	12	130	200	0.0123±0.0011
15	9	130	300	0.0119±0.0009
16	12	120	300	0.0225±0.0004
17	9	110	300	0.0219±0.0002

表 4 回归模型的方差分析  
Table 4 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	$5.745 \times 10^{-4}$	9	$6.383 \times 10^{-5}$	16.11	0.0007	**
A	$1.300 \times 10^{-5}$	1	$1.300 \times 10^{-5}$	3.28	0.1129	
B	$1.015 \times 10^{-4}$	1	$1.015 \times 10^{-4}$	25.63	0.0015	**
C	$1.540 \times 10^{-5}$	1	$1.540 \times 10^{-5}$	3.89	0.0892	
AB	0	1	0	0	1.0000	
AC	$9.000 \times 10^{-8}$	1	$9.000 \times 10^{-8}$	0.023	0.8844	
BC	$1.332 \times 10^{-5}$	1	$1.332 \times 10^{-5}$	3.36	0.1093	
A <sup>2</sup>	$7.383 \times 10^{-5}$	1	$7.383 \times 10^{-5}$	18.64	0.0035	**
B <sup>2</sup>	$1.480 \times 10^{-5}$	1	$1.480 \times 10^{-5}$	0.037	0.8522	
C <sup>2</sup>	$3.382 \times 10^{-5}$	1	$3.382 \times 10^{-5}$	85.39	<0.0001	**
残余项	$2.773 \times 10^{-5}$	7	$3.961 \times 10^{-6}$	—	—	
失拟项	$2.773 \times 10^{-5}$	3	$9.242 \times 10^{-6}$	—	—	
纯误差	$1.945 \times 10^{-5}$	4	$4.101 \times 10^{-6}$	—	—	

注：“\*\*”代表差异极显著 ( $P < 0.01$ )；“\*”代表差异显著 ( $P < 0.05$ )。

### 2.3.2 响应面立体图分析及优化验证

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 3、表 4 中的数据进行响应面分析，绘制的响应面立体图如图 6、7、8 所示。通过软件进一步优化，得到的最佳工艺条件为：反应时间 12.46 h、反应温度 111.75 °C、丙交酯添加量为糯玉米淀粉质量的 258%。在此条件下，通过软件模拟得出聚乳酸改性糯玉米淀粉理论取代度为 0.0253。实际操作对反应进行调整，反应

时间为 12.5 h、反应温度为 112 °C、丙交酯添加量是淀粉质量的 260%，优化后产物的取代度为 0.0238，实验值与模型值近似，说明此模型可靠。后文均以此优化条件制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉进行对比表征。

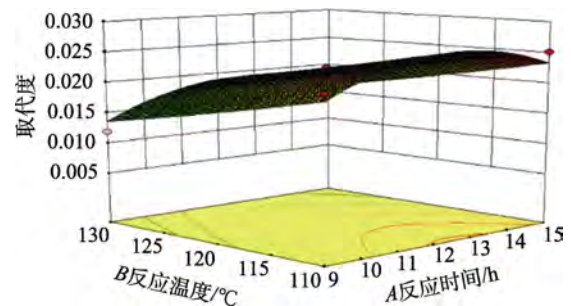


图 6 反应时间、反应温度对取代度影响的响应面图  
Fig. 6 Response surface diagram of reaction time and reaction temperature to substitution degree

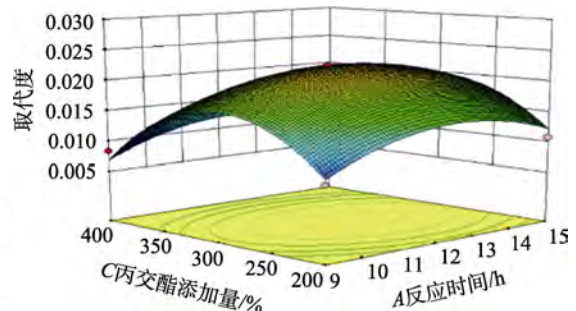


图 7 反应时间、丙交酯添加量对取代度影响的响应面图  
Fig. 7 Response surface diagram of reaction time and lactide addition amount to substitution degree

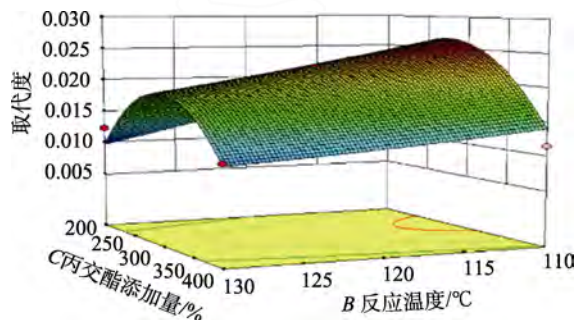


图 8 反应温度、丙交酯添加量对取代度影响的响应面图  
Fig. 8 Response surface diagram of reaction temperature and lactide addition amount to substitution degree

## 2.4 结构表征

### 2.4.1 SEM 分析

图 9 为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样的形貌。从图 9 可以看出，聚乳酸改性糯玉米淀粉仍保留着淀粉的颗粒结构，但是聚乳酸改性糯玉米淀粉的表面相对粗糙，表明糯玉米淀粉和丙交酯的酯化反应对淀粉的形貌有一定影响，淀粉颗粒表面被部分侵蚀，同时产生少量小颗粒；对比样



则为黏稠状产物,已不存在颗粒结构,说明高温下二甲基亚砷的溶解完全破坏了淀粉的颗粒结构。

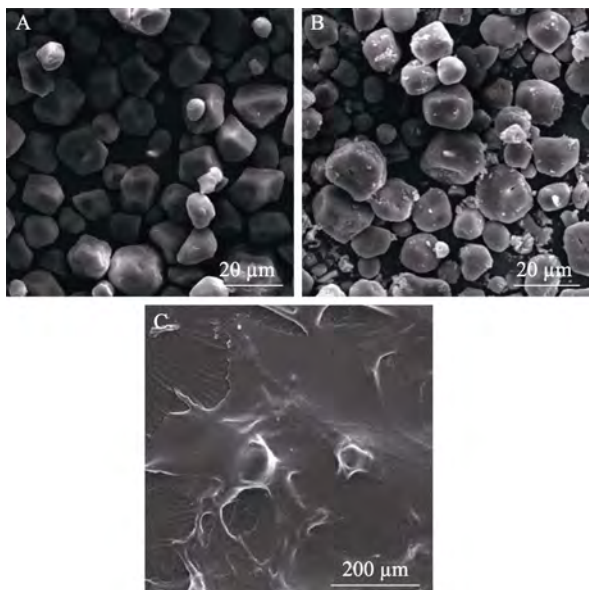


图9 糯玉米淀粉(A)、聚乳酸改性糯玉米淀粉(B)、对比样(C)的SEM图

Fig. 9 SEM images of waxy corn starch (A), poly(lactic acid) modified waxy corn starch (B) and contrast sample (C)

#### 2.4.2 FTIR 分析

将糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样分别进行FTIR测试,结果见图10。图10显示,3000~3900  $\text{cm}^{-1}$ 处为糯玉米淀粉上游离羟基和缔合羟基的吸收峰,2940  $\text{cm}^{-1}$ 处为碳氢单键的伸缩振动峰,1650  $\text{cm}^{-1}$ 处为糯玉米淀粉所具有的特征吸收峰<sup>[26]</sup>,1410  $\text{cm}^{-1}$ 处为糯玉米淀粉中碳氧双键的弯曲振动峰,980~1150  $\text{cm}^{-1}$ 处为碳氧单键的伸缩振动峰。经对比发现,聚乳酸改性糯玉米淀粉和对比样的红外光谱图均在2970  $\text{cm}^{-1}$ 处出现甲基吸收峰,在1760  $\text{cm}^{-1}$ 处出现聚乳酸特征羰基吸收峰<sup>[24]</sup>,说明聚乳酸改性淀粉和对比样均发生了酯化反应;对比样2370  $\text{cm}^{-1}$ 附近为残留溶剂二甲基亚砷的干扰峰。

#### 2.4.3 XRD 分析

图11为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的XRD谱图。从图11可以看出,聚乳酸改性糯玉米淀粉在 $2\theta=16.4^\circ$ 和 $18.7^\circ$ 处有结晶特征峰,这是聚乳酸的 $\alpha$ 结晶;淀粉常见的结构有A型结构和B型结构,糯玉米淀粉属于A型结构,该类型的晶体特征衍射峰位于 $2\theta=23.0^\circ$ ,图11显示聚乳酸改性糯玉米淀粉在 $2\theta=22.3^\circ$ 和 $15.0^\circ$ 处有结晶峰,这是糯玉米淀粉的典型结晶峰<sup>[27]</sup>,说明聚乳酸改性糯玉米淀粉仍保留着淀粉结构,而对比样的淀粉结构被破坏;糯玉米淀粉在 $2\theta=22.3^\circ$ 处的结晶度为37.84%,

聚乳酸改性糯玉米淀粉在 $2\theta=23.1^\circ$ 的结晶度为28.62%,而对比样无结晶度。说明原淀粉和聚乳酸反应时由于淀粉链段对聚乳酸结晶区规整性的影响,改变了聚乳酸大分子的结晶区和无定形界面自由能,从而使得聚乳酸改性糯玉米淀粉的结晶度有所下降,但溶剂溶解过程则完全破坏了淀粉的结晶区。

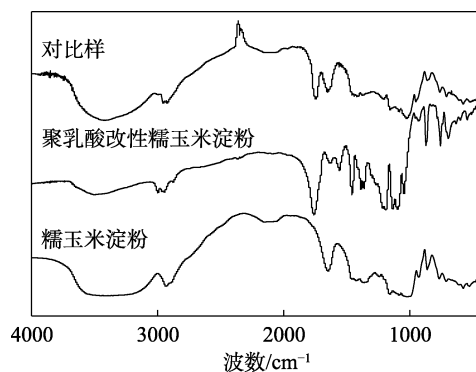


图10 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的FTIR谱图

Fig. 10 FTIR spectra of waxy corn starch, poly(lactic acid) modified waxy corn starch and contrast sample

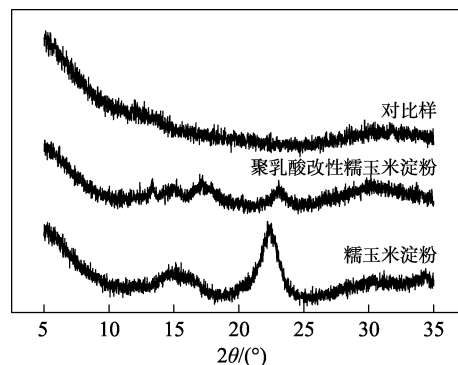


图11 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的XRD谱图

Fig. 11 XRD patterns of waxy corn starch, poly(lactic acid) modified waxy corn starch and contrast sample

#### 2.4.4 GPC 分析

图12显示了糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的相对分子质量分布。表5为糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的GPC数据。经计算(表5),糯玉米淀粉的 $M_w$ (重均相对分子质量)和分散系数[PDI,为 $M_w$ 和数均相对分子质量( $M_n$ )的比值]分别为 $4.910 \times 10^7$ 和1.165,聚乳酸改性糯玉米淀粉的 $M_w$ 和PDI分别是 $5.618 \times 10^6$ 和1.604,对比样的 $M_w$ 和PDI分别是 $6.559 \times 10^5$ 和2.203。显然,与对比样和糯玉米淀粉相比,经过酯化反应后聚乳酸改性糯玉米淀粉的 $M_w$ 均发生了不同程度的下降,但聚乳酸改性糯玉米淀粉的 $M_w$ 是

对比样的 8.6 倍,且分子量分布更为集中。这说明本文工艺中熔融态的丙交酯对淀粉表面有侵蚀作用,导致淀粉分子会有一定降解,但分子量分布仍较集中;而传统的溶剂法工艺不仅使淀粉分子完全溶解,同时高温处理会使淀粉分子发生显著降解,且降解程度不可逆,导致分子量更低且分布更宽。以上结论与图 9 观察的形貌相符。

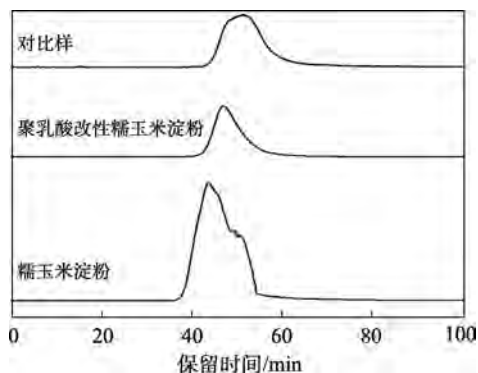


图 12 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的相对分子质量分布图

Fig. 12 Relative molecular mass distribution of waxy corn starch, polylactic acid modified waxy corn starch and contrast sample

表 5 糯玉米淀粉、聚乳酸改性糯玉米淀粉、对比样的 GPC 数据

Table 5 GPC data of waxy corn starch, polylactic acid modified waxy corn starch and contrast samples

	糯玉米淀粉	聚乳酸改性糯玉米淀粉	对比样
$M_n$	$4.214 \times 10^7$	$3.502 \times 10^6$	$2.977 \times 10^5$
$M_w$	$4.910 \times 10^7$	$5.618 \times 10^6$	$6.559 \times 10^5$
PDI	1.165	1.604	2.203

### 3 结论

本文在丙交酯熔融体系中制备得到聚乳酸改性糯玉米淀粉,由于规避了有机溶剂的使用,所以分子结构简单、核磁信号干扰少,从而首次建立了聚乳酸改性糯玉米淀粉取代度的  $^1\text{H}$ NMR 测试方法,较传统方法更为精确高效。

以取代度为响应值,反应时间、反应温度、丙交酯添加量为考察因素,通过单因素和响应面实验优化了聚乳酸改性糯玉米淀粉的合成工艺,得到最优工艺为:反应时间 12.46 h,反应温度 111.75  $^{\circ}\text{C}$ ,丙交酯添加量为淀粉质量的 258%。预测最大取代度为 0.0253,条件优化后实际取代度为 0.0238,实际取代度与预测值基本一致。

通过 SEM、FTIR、XRD 和 GPC 分析表征,证实本文制备的聚乳酸改性糯玉米淀粉的颗粒结构没有被完全破坏,在成功实现酯化改性的同时更好地

保留了天然淀粉的原始结构,晶型完整、分子量较大且分子量分布较集中,相比溶剂法制备的对比样具有显著优势,使其在可降解材料、药物载体等领域具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] LI Y J (李元君), LI L (李丽). Development and application of biodegradable materials in medical operating room[J]. Aging and Application of Synthetic Materials (合成材料老化与应用), 2022, 51(5): 158-160.
- [2] THULASISINGH A, KUMAR K, YAMUNADEVI B, *et al.* Biodegradable packaging materials[J]. Polymer Bulletin, 2021, 79(7): 4467-4496.
- [3] LI G, ZHAO M, XU F, *et al.* Synthesis and biological application of polylactic acid[J]. Molecules, 2020, 25(21): 5023-5041.
- [4] AADITHYA M, KIRUBAKAR V K, AAKASH T, *et al.* Investigation of the tensile and flexural behavior of polylactic acid based jute fiber bio composite[J]. Key Engineering Materials, 2020, 841: 283-287.
- [5] SYLVIA C A, MARIA C A A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources[J]. Food Science and Technology, 2015, 35: 215-236.
- [6] MARTINS P C, LATORRES J M, MACHADO A V, *et al.* Enhancement of polylactic acid films properties by incorporation of starch nanocrystals[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(21/22): 1-12.
- [7] MURILLO E A. *In situ* compatibilization of thermoplastic starch/polylactic acid blends using citric acid[J]. Macromolecular Research, 2023, 31: 157-169.
- [8] AWALE R J, ALI F B, AZMI A S, *et al.* Enhanced flexibility of biodegradable polylactic acid/starch blends using epoxidized palm oil as plasticizer[J]. Polymers, 2018, 10(9): 977-999.
- [9] YANG J Z (杨静泽), HU S (胡珊), ZHANG J (张俊). Effect of PLA-g-ST on properties of polylactic acid/thermoplastic starch blends[J]. Plastics Industry (塑料工业), 2014(6): 104-107.
- [10] YU Q Y (余巧莺), TONG Y J (童跃进), GUAN H M (关怀民). Microwave modification of starch and its effect on graft copolymerization[J]. Journal of Fujian Institute of Engineering (福建工程学院学报), 2011, 9(6): 526-530.
- [11] SHAO J (邵俊), ZHAO Y M (赵耀明). Study and application of polylactic acid graft starch copolymer synthesized by *in-situ* method[J]. Chinese Plastics (中国塑料), 2009, 23(10): 15-20.
- [12] SHAO J, ZHAO J Y, ZHAO Y M, *et al.* A facile way to synthesize polylactide grafted starch: Anionic swollen polymerization[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70: 59-70.
- [13] SALIMI K, ŞEN S C, ERSAN H Y, *et al.* Fabrication of starch-g-poly(L-lactic acid) biocomposite films: Effects of the shear-mixing and reactive-extrusion conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(13): 1-11.
- [14] DEL ROSARIO, CAMPO-ERAZO S D, VILLADA-CASTILLO H S, *et al.* Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 129: 442-447.
- [15] GARCIA N L, LAMANNA M, ACCORSO N D, *et al.* Biodegradable materials from grafting of modified PLA onto starch nanocrystals[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 2021-2026.
- [16] NOIVOIL N, YOKSAN R G. Oligo(lactic acid)-grafted starch: A compatibilizer for poly(lactic acid)/thermoplastic starch blend[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 160: 506-517.
- [17] LIU Y, YANG G, JIN S, *et al.* Development of high-drug-loading nanoparticles[J]. ChemPlusChem, 2020, 85(9): 2143-2157.
- [18] LI H N, LIU J, CUI Y N, *et al.* Reduction breakable cholesteryl pullulan nanoparticles for targeted hepatocellular carcinoma chemotherapy[J]. Journal of Materials Chemistry, B. Materials for Biology and Medicine, 2014, 2: 3500-3510.
- [19] WANG Z G (王志刚), HU G (胡广), REN J (任杰). Preparation and application of polylactic acid-based biodegradable blends[J]. Plastic (塑料), 2017, 46(2): 125-129.
- [20] LIU X N (刘晓宁), WEI R Q (魏荣卿), WEI J (魏军). A method for recrystallization of lactide: CN100343246C[P]. 2007-10-17.



- 146(9): 1808-1818.
- [18] LI B, YAN R Y, WANG L *et al.* Synthesis of methyl methacrylate by aldol condensation of methyl propionate with formaldehyde over acid-base bifunctional catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(8): 829-838.
- [19] WANG H (王红), QIN Y C (秦玉才), FAN Y C (范跃超), *et al.* Preparation of CuHY zeolites adsorbent by impregnation method and its desulfurization performance[J]. *Journal of Petrochemical University (石油化工高等学校学报)*, 2014, 27(3): 11-15
- [20] GUO Z J (郭志军). Study of Cs-P based catalysts for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2020.
- [21] LAI C W (赖崇伟), LI J (李洁), XIONG G Y (熊国焱), *et al.* Study on Cs/SiO<sub>2</sub> catalysts for synthesis of methyl methacrylate from methyl propionate and formaldehyde[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2014, 39(6): 1-4, 20.
- [22] DÍEZ V K, APESTEGUÍA C R, COSIMO J I. Acid-base properties and active site requirements for elimination reactions on alkali-promoted MgO catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, 63(1): 53-62.
- [23] ZHAO H, ZUO C C, YANG D, *et al.* Effects of support for vanadium phosphorus oxide catalysts on vapor-phase aldol condensation of methyl acetate with formaldehyde[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(50): 12693-12702.
- [24] KIM M, CHO I, PARK J, *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> and CO on H-zeolites with different framework topologies and chemical compositions and a correlation to probing protonic sites using NH<sub>3</sub> adsorption[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 23(2): 291-299.
- [25] KATADA N, NIWA M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia[J]. *ChemInform*, 2004, 35(51): 161-170.
- [26] FENG X Z (丰秀珍). Preparation and properties of industrial catalysts for dimethyl ether synthesis from methanol dehydration[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2016.
- [27] SAUNDERS R H, MURRAY M J. The aldol condensation. III. aldol-aldehyde addition products and their derivatives[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, 66(2): 206-208.
- (上接第 665 页)
- [35] GUO F, CAI Y, GUAN W S, *et al.* Graphite carbon nitride/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic performance for degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 370-378.
- [36] GUO F, SHI C L, SUN W, *et al.* Pomelo biochar as an electron acceptor to modify graphitic carbon nitride for boosting visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 48: 1-11.
- [37] SHAN J Y, WU X L, LI C F, *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/rGO magnetic nanocomposite mechanism: Modeling and optimization[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2023, 30(3): 8098-8109.
- [38] XU F H, AN N, LAI C, *et al.* Nitrogen-doping coupled with cerium oxide loading co-modified graphitic carbon nitride for highly enhanced photocatalytic degradation of tetracycline under visible light[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133648.
- [39] YAN L, HOU J Y, LI T T, *et al.* Tremella-like integrated carbon nitride with polyvinylimine-doped for enhancing photocatalytic degradation and hydrogen evolution performances[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119766.
- [40] YE Q J, XU L, XIA Y, *et al.* Zinc oxide quantum dots/graphitic carbon nitride nanosheets based visible-light photocatalyst for efficient tetracycline hydrochloride degradation[J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(2): 571-581.
- [41] ZHOU T Y, LI T T, HOU J Y, *et al.* Tailoring boron doped intramolecular donor-acceptor integrated carbon nitride skeleton with propelling photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136643.
- [42] ZHOU T Y, SHI J M, LI G J, *et al.* Advancing  $n-\pi^*$  electron transition of carbon nitride *via* distorted structure and nitrogen heterocycle for efficient photodegradation: Performance, mechanism and toxicity insight[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 632: 285-298.
- [43] WANG Q R, SHI Y X, LV S Y, *et al.* Peroxymonosulfate activation by tea residue biochar loaded with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of tetracycline hydrochloride: Performance and reaction mechanism[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2021, 11(30): 18525-18538.
- [44] WANG X Y, JIANG J J, MA Y H, *et al.* Tetracycline hydrochloride degradation over manganese cobaltate (MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) modified ultrathin graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanosheet through the highly efficient activation of peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 449-462.
- [45] CUI X L, LIU X, LIN C Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate using drinking water treatment residuals modified by hydrothermal treatment for imidacloprid degradation[J]. *Chemosphere*, 2020, 254: 126820.
- [46] TAN J, LI Z F, LI J, *et al.* Visible-light-assisted peroxymonosulfate activation by metal-free bifunctional oxygen-doped graphitic carbon nitride for enhanced degradation of imidacloprid: Role of non-photochemical and photocatalytic activation pathway[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 423(Part B): 127048.
- [47] GAO H H, YANG H C, XU J Z, *et al.* Strongly coupled g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quantum dots as 2D/0D heterostructure composite for peroxymonosulfate activation[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801353.
- [48] SHE X J, WU J J, XU H, *et al.* High efficiency photocatalytic water splitting using 2D  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Z-scheme catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700025.
- [49] CHEN C, MA T F, SHANG Y N, *et al.* *In-situ* pyrolysis of enteromorpha as carbocatalyst for catalytic removal of organic contaminants: Considering the intrinsic N/Fe in enteromorpha and non-radical reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 250: 382-395.
- [50] YU J G, DAI G P, HUANG B B. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 16394-16401.

(上接第 686 页)

- [21] ZHANG X Y (张馨月), QIU D (仇丹), WANG Y J (王亚娟), *et al.* Modification of water-soluble octenylsuccinate starch ester with sodium trimetaphosphate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 656-664.
- [22] YANG S, MA H, CHEN Y, *et al.* Optimization of processing parameters in poly(lactic acid)-reinforced acetylated starch composite films by response surface methodology[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2023, 32: 251-261.
- [23] SHI H F (石海峰), HU J R (胡金蕊). Synthesis and characterization of polylactic acid grafted with cellulose diacetate[J]. *Journal of Tianjin University of Technology (天津理工大学学报)*, 2021, 40(6): 41-46.
- [24] GONG Q X (龚晴霞), TU K H (涂克华), WANG L Q (王利群). *In-situ* preparation of starch grafted polylactic acid[J]. *Journal of High Molecules (高分子学报)*, 2006, 37(9): 1045-1049.
- [25] CHEN X L (陈兴利), ZHAO M L (赵美丽). Instrumental analysis technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2016.
- [26] REN J (任静), LIU G (刘刚), OU Q H (欧全宏), *et al.* Identification of starch from six different plant sources using FTIR combined with DWT[J]. *Hubei Agricultural Sciences (湖北农业科学)*, 2016, 55(5): 1277-1280.
- [27] HUANG C G (黄承刚), LI J Y (李津源), XU R Y (徐任园), *et al.* Effect of amylose content on the formation and physicochemical properties of starch fatty acid complex[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(13): 49-55.