http://pmse.scu.edu.cn

热塑性淀粉的制备及在聚乳酸复合材料中的应用

李 鹏[1,2]，邵 娜[1]，路 丹，卢光明[1]，汤兆宾[1]

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所，浙江 宁波 315201；2. 汕头市三马塑胶制品有限公司，广东 汕头 515000)

摘要：通过糠基缩水甘油醚(FGE)的化学接枝改性，成功制得具有优异熔融加工性能的热塑性淀粉。红外光谱和核磁共振氢谱分析表明，通过马来酸酐的桥接作用，FGE成功接枝到淀粉分子上。X射线衍射分析发现，FGE的接枝能有效破坏淀粉的晶体结构，从而赋予FGE接枝淀粉(FGE-*g*-St)优异的热塑性加工性能。动态接触角测试发现，FGE-*g*-St的接触角从原淀粉(N-St)的30°左右提高至65°左右，表现出极其优异的疏水性能，从而显著改善了FGE-*g*-St与聚乳酸的界面相容性。相对于PLA/N-St复合材料，PLA/FGE-*g*-St复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率均得到显著提高，这得益于其优异的界面相容性。

关键词：接枝改性；热塑性淀粉；疏水性；界面相容性；复合材料

中图分类号： **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2022)06-000

近年来，石油基高分子材料得到飞速的发展，这不仅加剧了石油资源的消耗，并且造成严峻的白色污染和微塑料等问题，严重危害地球生态系统和人类的安全健康[1]。在此背景下，生物基可降解高分子材料应运而生。其中，聚乳酸(PLA)具有高透明度、高模量/强度和高产能的优势，被认为是最具发展前景的新型绿色环保材料[2, 3]。目前，PLA已被广泛应用于一次性餐具、易耗品、包装产品、3D打印产品和农用地膜等领域。然而，PLA存在成本高和脆性大的先天缺陷，这大大削弱了其应用领域和市场竞争力。淀粉、竹纤维、纤维素、苎麻纤维等生物质常被广泛用于填充改性PLA，以降低PLA的生产成本[4, 5]，这不仅可以完全保持PLA的生物来源性，还可以不牺牲PLA的生物降解性。

淀粉(Starch)广泛存在于各种植物的根、茎、果实、叶等组织中，具有来源广泛、价格低廉和完全生物降解性等优点[6]。可见，淀粉是一种理想的生物质填充物。然而，淀粉是一种亲水性材料，而PLA具有疏水性，这导致两者界面相容性差，表现为热力学不相容性，以至于PLA/Starch共混物的力学性能较差，甚至会进一步加剧PLA的脆性[7]。

马来酸酐、异氰酸酯和柠檬酸等反应性化合物常被用于改善PLA与淀粉的界面相容性[7, 8]。其中，马来酸酐具有高反应活性，得到最为广泛的应用。近年来，环氧大豆油、桐油酸酐、腰果酚等植物油衍生物被用作绿色环保相容剂以改善PLA与淀粉的界面相容性[4, 9]。然而，由于植物油的添加量较大，使PLA/Starch复合材料的强度明显下降。可见，如何在不牺牲PLA/Starch复合材料高强度的前提下，改善PLA与淀粉的界面相容性成为该领域的研究重点。

本文采用糠基缩水甘油醚(FGE)对原淀粉(N-St)进行化学接枝改性得到热塑性FGE接枝淀粉(FGE-*g*-St)，系统研究了FGE接枝改性对淀粉的化学结构、晶体结构、热塑性、颗粒形貌以及疏水性的影响。另外，采用连续挤出技术制得PLA/Starch 80/20复合材料，详细研究了PLA/Starch复合材料的界面相容性和力学性能。研究表明，FGE-*g*-St与PLA表现出优异的界面相容性，从而显著改善了PLA复合材料的综合力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0113
收稿日期：2021-11-06
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0309300)；浙江省万人计划“青年拔尖”人才项目
通讯联系人：邵娜，主要从事生物降解材料的研究，E-mail：18326629756@163.com；
汤兆宾，主要从事生物降解材料和高性能化尼龙的研究，E-Mail：Tangzb04@nimte.ac.cn

PLA：牌号为4032D，购自美国NatureWorks公司，使用前在80 ℃真空烘箱中干燥8 h；N-St：购自山东诸城兴贸玉米开发有限公司，使用前在100 ℃真空烘箱中干燥12 h；二甲基亚砜（DMSO）、马来酸酐（MA）、四丁基溴化铵（TBAB）、糠醛（FA）、环氧氯丙烷（ECH）、氢氧化钠和无水硫酸镁：购于上海阿拉丁试剂有限公司，乙醇购于中国国药集团。上述助剂及溶剂在使用前均未经任何处理。

1.2 制备过程

1.2.1 糠基缩水甘油醚的制备：FGE的合成路线如Fig. 1所示。取40 g FA、380 g ECH和13 g TBAB加入到装有磁力搅拌器和冷凝装置的三颈圆底烧瓶中，加热至75 ℃，反应5 h，冷却至室温，30 min后加入54 g氢氧化钠溶液（氢氧化钠质量分数为30%），常温反应3 h。反应完全后，用去离子水洗涤至溶液呈中性。将所得产物用无水硫酸镁干燥12 h，然后在75 ℃真空条件下减压旋蒸去除残余的环氧氯丙烷，所得产物即为FGE。

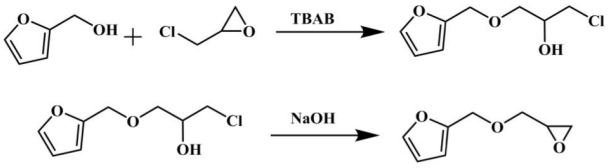


Fig. 1 Synthetic route of furfuryl glycidyl ether (FGE)

1.2.2 热塑性淀粉的制备：Fig. 2展示了马来酸酐接枝淀粉（MA-*g*-St）和FGE-*g*-St的制备过程。MA-*g*-St的制备过程如下：首先，将干燥后的N-St和MA按摩尔比2:1加入到三口烧瓶中，以DMSO作为反应溶剂，在110 ℃下反应6 h，得到淡黄色透明溶液。然后，将所得溶液缓慢倒入无水乙醇中进行沉降，

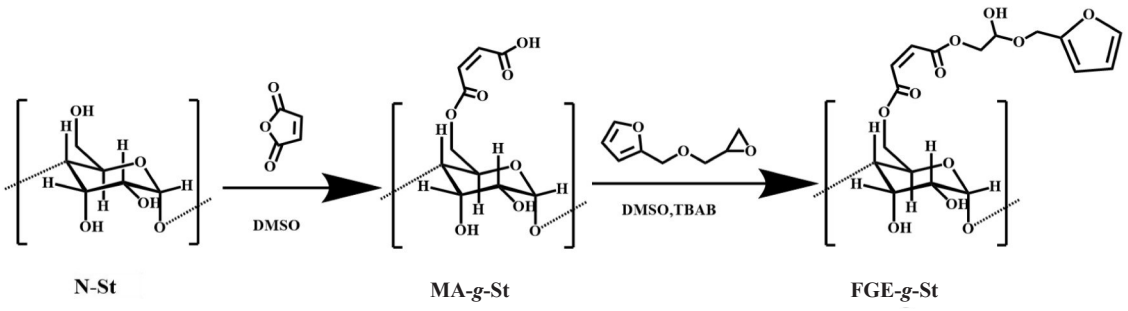


Fig.2 Synthetic route of maleic anhydride grafted starch (MA-*g*-St) and furfuryl glycidyl ether grafted starch (FGE-*g*-St)

将所得固体进行充分洗涤，以去除残留杂质，最终得到淡黄色固体粉末，即为MA-*g*-St。随后将MA-*g*-St在110 ℃真空烘箱中干燥12 h。采用酸碱反滴定法测得MA-*g*-St的取代度为0.33[10]。FGE-*g*-St的制备过程如下：首先，将100 g MA-*g*-St，65 g FGE，2 g TBAB和300 mL DMSO加入到500 mL三口烧瓶中，在110 ℃反应5 h后得到黄色溶液。将反应溶液缓慢倒入无水乙醇中进行沉降，将所得沉淀物进行充分洗涤，以除去反应残留的DMSO和FGE，得到淡黄色固体粉末，即为FGE-*g*-St。然后将FGE-*g*-St置于110 ℃真空烘箱中干燥12 h。

1.2.3 热压成型实验：采用平板硫化机（XLB 50-D型，湖州双力自动化科技装备有限公司）将所有淀粉进行热压成型。将N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St分别均匀地铺展到5 cm×5 cm×0.05 cm模具中，在130 ℃和10 MPa下热压20 min，得到淀粉样品。

1.2.4 聚乳酸/淀粉复合材料的制备：通过微型双螺杆挤出机（WLG10G型，上海新硕精密机械有限公司）制得PLA/Starch复合材料。先将PLA分别与N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St按质量比80:20均匀混合，然后采用双螺杆挤出机进行熔融挤出、拉条和切粒，分别得到PLA/N-St，PLA/MA-*g*-St和PLA/FGE-*g*-St复合材料。双螺杆挤出机从加料口到模头的温度均为175 ℃，螺杆转速为40 r/min。

1.3 测试与表征

1.3.1 改性淀粉化学结构表征：采用显微红外光谱（Cary660+620型，美国Agilent公司）和核磁共振谱仪（AVANCE III 400型，瑞士BRUKER公司）对FGE，N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St的化学结构进行分析。在核磁共振氢谱测试过程中，采用氘代氯仿（$CDCl_3$）作为ECH，FA和FGE的溶剂，采用氘代二甲亚砜（DMSO-D6）作为N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St的溶剂。

1.3.2 扫描电子显微镜（SEM）分析：采用大腔扫描电子显微镜（SEM，EVO18型，德国ZEISS公司）对N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St粉末及其热压成型样品的

形貌和所有PLA/Starch复合材料的微观相形态进行观察，加速电压为20 kV。首先，将PLA/Starch复合材料在液氮中充分冷冻并淬断。然后，将N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St粉末及其热压成型样品的表面和PLA/Starch复合材料的断面进行喷金处理。

1.3.3 动态接触角测试：采用接触角测定仪（OCA20型，德国Dataphysics公司）对N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St粉末的动态接触角进行测试，观察它们在1 min内接触角的变化。测试液体为蒸馏水，每个样品至少重复5次实验。测试之前，采用红外压片机将充分干燥的N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St粉末压制成型为表面光滑的薄片。

1.3.4 X射线衍射分析：采用X射线衍射仪（D8 ADVANCE型，德国BRUKER公司）对N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St粉末的晶型进行测试。测量电压为40 kV，测量电流为40 mA，扫描范围为3°~50°，扫描速率为1(°)/min。

1.3.5 力学性能测试：采用微型注塑机（WZS10D型，上海新硕精密机械有限公司）将所有PLA/Starch复合材料注射成型为标准拉伸样条和弯曲样条。其中，注塑温度为180 ℃，模具温度为25 ℃，注塑压力为2 MPa，成型周期为5 s。将所有标准样条在室温条件下放置48 h后，采用万能试验机（5567型，美国Instron公司）对所有PLA/Starch复合材料标准样条的拉伸性能和弯曲性能进行测试。测试标准为GB/T 1040.1-2006，拉伸速率为20 mm/min，弯曲速率为2 mm/min。每组样品进行5次测试取平均值。

2 结果与讨论

2.1 糠基缩水甘油醚的结构表征

Fig.3展示了FA，ECH和FGE的红外谱图。FGE在857 cm^{-1}，1082 cm^{-1}，1500 cm^{-1}，3000 cm^{-1}，3132 cm^{-1}和3483 cm^{-1}处表现出特征吸收峰。其中，3132 cm^{-1}处吸收峰是呋喃环中C—H伸缩振动峰，1500 cm^{-1}处吸收峰是呋喃环中—C=C—骨架的伸缩振动峰，1082 cm^{-1}处吸收峰是呋喃环中—C—O—C—基团的特征峰，3000 cm^{-1}处吸收峰归属于亚甲基—CH_2—的伸缩振动峰，857 cm^{-1}处吸收峰是环氧基团特征峰[11, 12]。另外，FA的羟基在3325 cm^{-1}处表现出极强的特征吸收峰，而FGE在3483 cm^{-1}处表现出较弱的特征吸收峰，表明糠醇中大量羟基发生化学反应。以上结果表明，成功制得糠基缩水甘油醚。

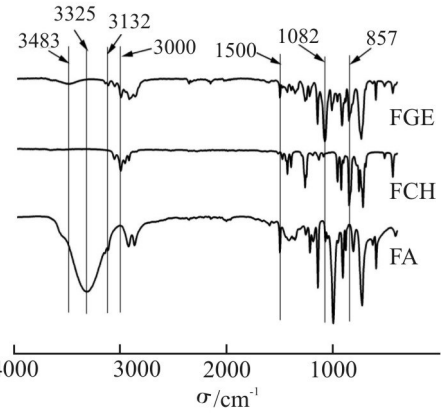


Fig.3 FT-IR spectra of furfuryl alcohol (FA), epichlorohydrin (ECH) and FGE

进一步采用核磁共振仪测得FGE的核磁共振氢谱图，如Fig.4所示。从图中可以看出，δ6.3和δ7.4处的峰可归为呋喃环中的质子2，3和1的共振吸收峰，δ4.5处的峰为与呋喃环相连的—OCH_2的质子4的共振吸收峰。δ2.65和δ2.75处的峰为环氧乙烷环中质子7的共振吸收峰，δ3.22处的峰为与环氧乙烷环相邻—CH的质子6的共振吸收峰，δ3.42和δ3.85处的峰为连接环氧乙烷环处—CH_2的质子5的共振吸收峰[12, 13]。上述结果表明，缩水甘油醚基团成功连接到呋喃环上。综上所述，红外光谱和核磁共振氢谱分析结果表明，成功合成了糠基缩水甘油醚。

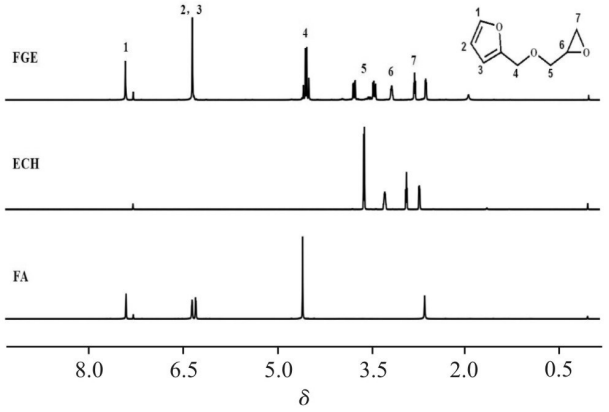


Fig.4 ^{1}H-NMR spectra of FA, ECH and FGE

2.2 改性淀粉的结构表征

采用红外光谱和核磁共振技术研究了改性淀粉的化学结构。Fig.5(a)显示了N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St的红外谱图。与N-St相比，MA-*g*-St和FGE-*g*-St在1720 cm^{-1}处出现新的吸收峰，这是羰基的特征吸收峰[10]，表明马来酸酐成功接枝到淀粉分子上。FGE-*g*-St在1500 cm^{-1}处出现新的吸收峰，这是呋喃环中—C=C—骨架的特征吸收峰[11]，表明糠

基缩水甘油醚成功接枝到淀粉分子上。Fig.5(b)显示了N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St的^{1}H-NMR。与N-St相比，MA-*g*-St在δ13处出现羧基（—COOH）的H质子峰，在δ6.2~6.6范围内出现了对应于双键（—CH=CH—）的H质子峰，这表明MA通过酯化反应接枝到淀粉分子上[14]。与MA-*g*-St相比，FGE-*g*-St在δ6.7~7.2范围内出现了对应于FGE中呋喃环的H质子峰[13]，并且在δ13处没有显示出对应羧基的H质子峰，这表明通过与MA-*g*-St分子中的羧基反应，FGE成功接枝到了淀粉分子上。综上所述，红外和核磁分析结果表明，淀粉通过其羟基与马来酸酐发生化学反应，从而获得MA-*g*-St；FGE进一步与MA-*g*-St的羧基进行化学反应，成功制得FGE-*g*-St。

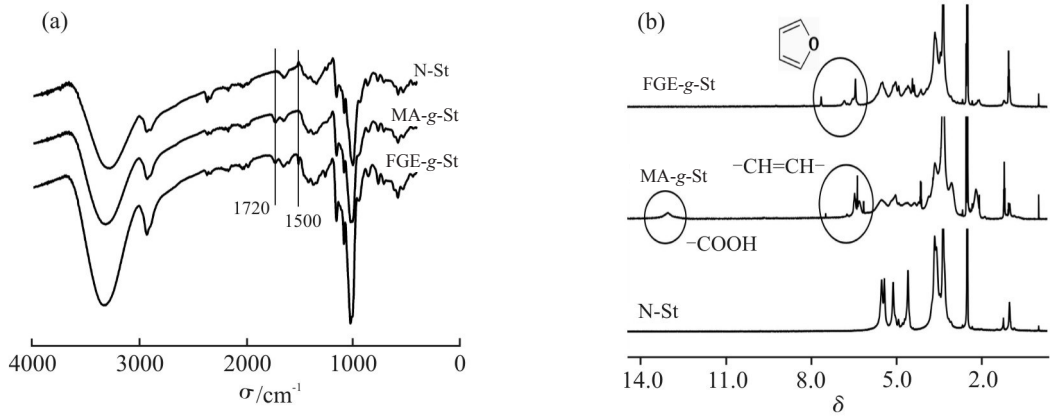


Fig.5 (a)FT-IR and (b)^{1}H-NMR spectra of native starch N-St, MA-*g*-St and FGE-*g*-St

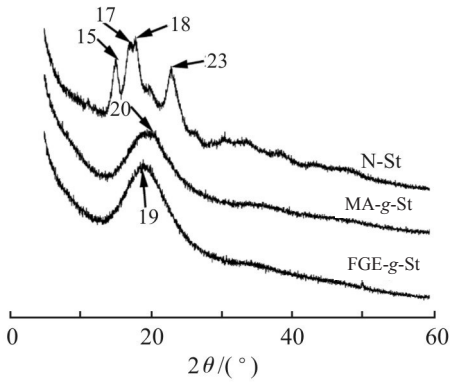


Fig.6 XRD patterns of N-St, MA-*g*-St and FGE-*g*-St

2.3 改性淀粉的晶体结构

采用XRD研究N-St,MA-*g*-St和FGE-*g*-St的晶体结构。Fig.6显示了所有淀粉的XRD图谱。N-St在2θ为15°，17°，18°和23°处显示出尖锐的强衍射峰，属于典型的A-型结晶结构[10]。MA-*g*-St和FGE-*g*-St分别在2θ为20°和19°处显示出较宽的弥散衍射峰，属于典型的非晶结构[6, 15]。这归因于淀粉分子中的部分羟基被马来酸酐取代，削弱了淀粉分子内和分子间的强氢键作用，并且糠基缩水甘油醚的接枝可以进一步增加FGE-*g*-St的分子间距离，从而有效破坏淀粉的晶体结构，最终MA-*g*-St和FGE-*g*-St表现为无定形结构[6, 15]。

2.4 改性淀粉及其热压成型样品的形貌

采用SEM表征了N-St，MA-*g*-St和FGE-*g*-St颗粒及其热压成型样品的微观形貌，如Fig.7所示。N-St颗粒表现为形状规整的球形结构（Fig.7(a)），经热压成型之后，N-St表现为排列紧密的球形状态，并且颗粒之间存在明显的界线（Fig.7(a′)），这是因为N-St分子内及分子间的强氢键作用导致其热塑性加工性能差。MA-*g*-St和FGE-*g*-St颗粒表现为不规则结构，经热压成型之后，MA-*g*-St和FGE-*g*-St表现为均一的连续结构。这归因于马来酸酐和糠基缩水甘油醚的接枝改性有效的破坏淀粉的晶体结构（如Fig. 6所示），从而赋予改性淀粉（MA-*g*-St和FGE-*g*-St）优异的热塑性加工性能[14]。

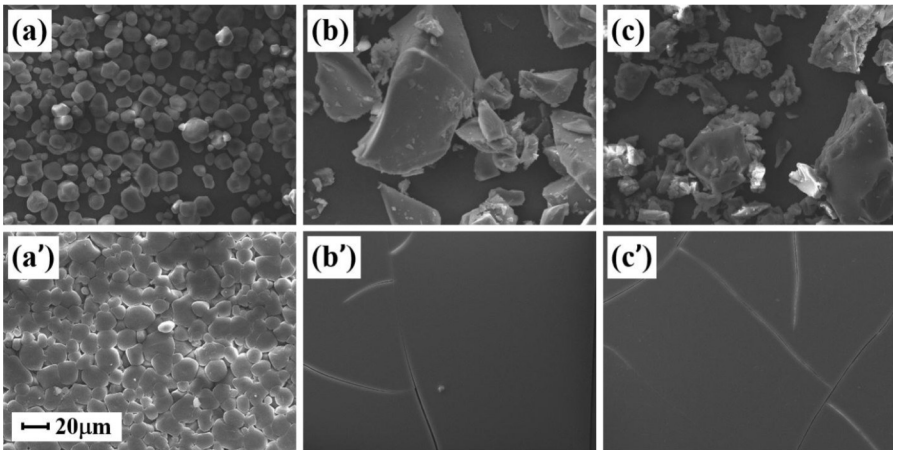


Fig.7 Photographs of starch particles of (a) native starch N-St, (b) MA-*g*-St and (c) FGE-*g*-St, and SEM micrographs of hot-pressed starch particles of (a') N-St, (b') MA-*g*-starch and (c') FGE-*g*-St

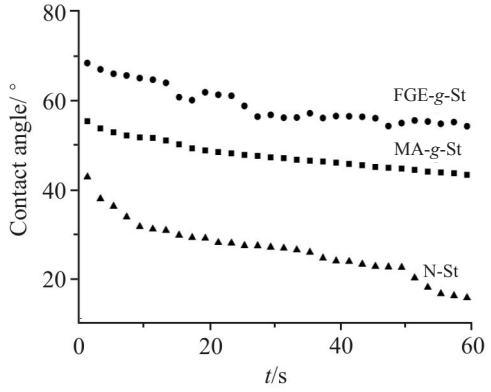


Fig.8 Dynamic contact angle of N-St, MA-*g*-St and FGE-*g*-St

2.5 改性淀粉的动态接触角分析

采用接触角测定仪研究了改性淀粉的水接触角的变化。Fig. 8 显示了 N-St，MA-*g*-St 和 FGE-*g*-St 在 60 s 内的动态接触角变化曲线。N-St 的接触角在 60 s 内从 43º快速下降到 15º，这是由于 N-St 表面大量羟基导致其具有较强的亲水性。相对于 N-St，MA-*g*-St 具有较高的接触角，其接触角在 60 s 内从 55º缓慢的降至 43º，表明马来酸酐接枝改性显著降低淀粉的亲水性[14]。FGE-*g*-St 的接触角进一步升高，其接触角在 60 s 内从 68º逐渐降至 56º，表明糠基缩水甘油醚的接枝改性进一步降低淀粉的亲水性，这归因于呋喃环具有更强的疏水性。

2.6 改性淀粉与聚乳酸的相容性

采用 SEM 考察了改性淀粉（质量分数 20%）与聚乳酸相容性。Fig.9 展示了所有 PLA/Starch 复合材料的微观形态。N-St 以分散相形态分布在 PLA 基体中，并存在一定的脱落现象，并且 N-St 和 PLA 之间存在明显的相界面，这归因于亲水淀粉与疏水 PLA 具有较差的界面相容性。相对于 N-St，MA-*g*-St 以不规则的形态分散性分布于 PLA 基体中，表明 MA-*g*-St 在加工过程中具有热塑性（如 Fig.7 所示），并且 MA-*g*-St 与 PLA 基体的相界面变得模糊，表明两者之间相容性得到改善，这归因于马来酸酐接枝改性改善淀粉的疏水性（如 Fig.8 所示）。与 PLA/N-St 和 PLA/MA-*g*-St 复合材料相比，PLA/FGE-*g*-St 复合材料的断面更加平滑，并且几乎难以发现 FGE-*g*-St 与 PLA 基体之间的相界面，表明两者具有极其优异的界面相容性，这归因于 FGE-*g*-St 的高疏水性（如 Fig.8 所示）。

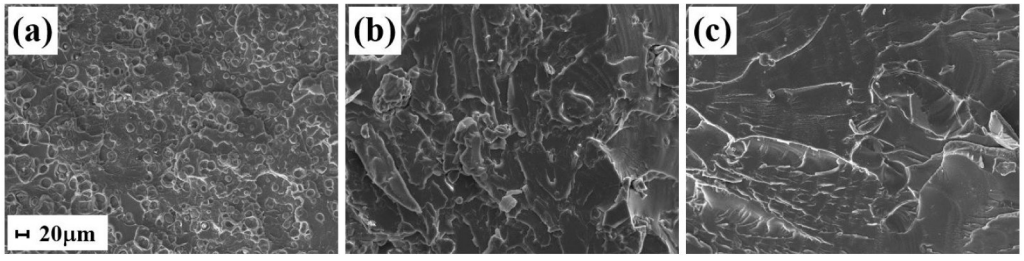


Fig.9 SEM micrographs of PLA/starch 80/20 blends
(a): PLA/N-St; (b): PLA/MA-*g*-St; (c): PLA/FGE-*g*-St

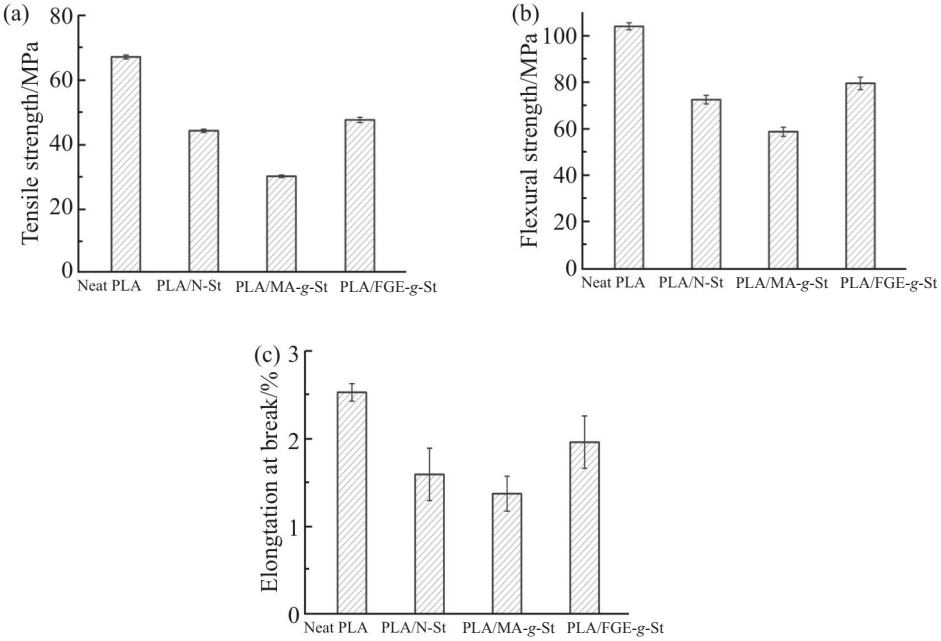


Fig.10 Mechanical properties of neat PLA, PLA/N-St, PLA/MA-*g*-St and PLA/FGE-*g*-St blends (80/20)

2.7 聚乳酸/淀粉复合材料的力学性能

Fig.10 显示了纯 PLA 和 PLA/Starch 复合材料的力学性能。与纯 PLA 相比，3 种 PLA/Starch 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率均显著降低，这归因于淀粉与聚乳酸为不相容体系[14]。相对于 PLA/N-St 复合材料，PLA/MA-*g*-St 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率均明显下降，这是因为 MA-*g*-St 表面的羧基诱导 PLA 发生降解。相对于 PLA/N-St 和 PLA/MA-*g*-St 复合材料，PLA/FGE-*g*-St 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率均显著增加，这归因于糠基缩水甘油醚的接枝改性有效改善了淀粉与聚乳酸的界面相容性（如 Fig.9 所示）[7, 9, 14]。

3 结论

本文报道了一种接枝呋喃环的热塑性淀粉，其具有优异的热塑性加工性能和较高的疏水性。该热塑性淀粉与 PLA 具有较好的界面相容性，通过熔融混合技术制得具有优异综合力学性能的 PLA 复合材料。因此，本文为制备热塑性淀粉提供了一种新途径，并且该热塑性淀粉在制备完全生物降解的绿色环保材料中具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Kane I A, Clare M A, Miramontes E, *et al*. Seafloor microplastic hotspots controlled by deep- sea circulation[J]. Science, 2020, 368: 1140-1145.

[2] Schneiderman D K, Hillmyer M A. 50th anniversary perspective: there is a great future in sustainable polymers [J]. Macromolecules, 2017, 50: 3733-3749.

[3] 陈学思, 陈国强, 陶友华,等. 生态环境高分子的研究进展[J].高分子学报, 2019, 50(10): 1068-1082.
Chen X S, Chen G Q, Tao Y H, *et al*. Research progress in eco-polymers [J]. Acta Polymerica Sinaca, 2019, 50(10): 1068-1082.

[4] Xiong Z, Yang Y, Feng J X,*et al*. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92: 810-816.

[5] Tokoro R, Vu D M, Okubo K, *et al*. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers[J]. Journal of Materials Science, 2008 43: 775-787.

[6] 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.

[7] Zhang J F, Sun X Z. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride [J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 1446-1451.

[8] Wang H, Sun X Z, Seib P. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84: 1257-1262.

[9] Xiong Z, Ma S Q, Fan L B, *et al*. Surface hydrophobic modification of starch with bio- based epoxy resins to fabricate high- performance

polylactide composite materials [J]. Composites Science and Technology,2014, 94: 16-22.

[10] Zuo Y F, Gu J Y, Yang L, *et al*. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62: 241-247.

[11] Song C W, Wang T H, Jiang H W, *et al*. Gas separation performance of C/CMS membranes derived from poly(furfuryl alcohol) (PFA) with different chemical structure [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 361: 22-27.

[12] Dai X Y, Xiong Z, Ma S Q,*et al*. Fabricating highly reactive bio-based compatibilizers of epoxidized citric acid to improve the flexural properties of polylactide/microcrystalline cellulose blends [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 3806-3812.

[13] Ribeiro B O, Valério V S, Gandini A, *et al*. Copolymers of xylan-derived furfuryl alcohol and natural oligomeric tung oil derivatives [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 2497-2511.

[14] Yang Y, Tang Z B, Xiong Z, *et al*. Preparation and characterization of thermoplastic starches and their blends with poly(lactic acid) [J]. International Journal of Biological Macromolecules,2015, 77: 273-279.

[15] Bogracheva T Y, Wang Y L, Wang T L, *et al*. Structural studies of starches with different water contents [J]. Biopolymers, 2002, 64: 268-281.

Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch and Its Application in Polylactide Composite

Peng Li[1,2], Na Shao[1], Dan Lu[1], Guangming Lu[1], Zhaobin Tang[1]

(1. *Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;2. Shantou Samma Plastic Industry Co., Ltd, Shantou 515000, China*)

ABSTRACT: A thermoplastic starch is achieved by the grafting modification of furfuryl glycidyl ether (FGE). The FT-IR and ^{1}H-NMR analyses demonstrate that the furan rings are successfully grafted onto starch molecules through the bridging effect of maleic anhydride. XRD results show that the crystal structures of starch are effectively destroyed by the grafting modification of FGE, then endowing starch with excellent thermoplastic processing properties. In addition, the FGE-grafted starch (FGE-*g*-St) displays extremely excellent hydrophobicity, which is demonstrated that the contact angle is increased from about 30° for native starch (N-St) to about 65°. This results in the significantly improved interface compatibility between FGE-*g*-St and polylactide (PLA), reflected by the almost detectable phase interface in the PLA/FGE-*g*-St composite. Compared with the PLA/N-St composite, the tensile strength, flexural strength and elongation at break of the PLA/FGE-*g*-St composite are increased comprehensively, which is attributed to the significantly improved interface compatibility.

Keywords: grafting modification; thermoplastic starch; hydrophobicity; compatibility; composite