

http://pmse.scu.edu.cn

甘油/1-丁基-3-甲基咪唑氯盐改性玉米淀粉/聚丁二酸丁二醇酯共混材料的结构与性能

陈彦霏, 丁 康, 杨召杰, 张 熙

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要:为提高淀粉/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共混材料的相容性和力学性能,以甘油和1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)复配作为改性剂,通过熔融共混法制备了玉米淀粉/PBS共混材料;采用红外光谱、X射线衍射分析、扫描电镜、差示扫描量热法及力学性能测试等方法研究了复配改性剂对淀粉/PBS共混材料结构和性能的影响。结果表明,该复配增塑剂对玉米淀粉/PBS有良好的改性作用,改性效果与组成配比有关,随着改性剂中[BMIM]Cl含量的增加,改性淀粉/PBS的断裂伸长率逐渐增大,当[BMIM]Cl与甘油的质量比为9:1时,共混材料的断裂伸长率最高,表现出比甘油或[BMIM]Cl更强的改性作用。甘油/[BMIM]Cl主要通过改变羟基的氢键、增强淀粉-改性剂-PBS分子间的作用实现改性,能提高淀粉与PBS的相容性,降低共混材料的结晶度,可在共混材料拉伸强度变化不大的条件下,显著提高共混材料的断裂伸长率。以甘油/[BMIM]Cl(质量比9:1,加量为淀粉质量35%)为改性剂制备的淀粉/PBS共混材料(淀粉占淀粉与PBS的总质量的40%)的拉伸强度为17.53 MPa、断裂伸长率可达211.50%。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 玉米淀粉; 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐; 甘油; 共混材料

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

开发绿色、环境友好的可降解材料是解决塑料“白色污染”问题的有效途径之一,有利于社会经济可持续发展^[1,2]。在包括聚乳酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚(3-羟基丁酸酯)等可生物降解脂肪族聚酯中,PBS在可加工性、热性能、力学性能和化学稳定性等方面具有优良的性能,是我国目前形成工业化生产规模的主流合成可降解高分子材料,但由于PBS价格较高,推广应用受限^[3,4]。淀粉作为天然可降解高分子,来源广、价格低,但力学性能与耐水性差、热稳定性低、缺乏熔融流动性,难以单独作为高分子材料使用^[5,6]。将淀粉与PBS共混可望制备出一种性能良好、价格低于PBS的可降解材料。淀粉与PBS相容性差,直接共混无法得到性能良好的材料。前人的研究表明,对淀粉进行增塑改性可提高淀粉/PBS共混材料的相容性^[7]。常用的增塑剂包括丙三醇等多元醇类、酰胺类等含氨基的小分子或柠檬酸等含羟基或羧基的有机化合物及其复配物等^[8-10]。但上述小分子增塑剂的作用效

果有限,易从材料基体中迁移,相应改性材料存在“回生”、耐久性差等问题,因此需要发展新的增塑改性剂。雷蓓等研究了用离子液体对淀粉/PBS共混材料的作用效果,采用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)能显著改善淀粉与PBS的相容性,大幅度提高了共混材料的断裂伸长率,同时也使材料强度显著降低^[11,12]。离子液体具有蒸气压极低、难挥发、对水和空气稳定等特性,被称为“绿色溶剂”,但价格较高^[11]。为了获得性能优良且价格低于离子液体的改性剂,制备出具有良好性能的淀粉/PBS共混材料,本文将甘油与[BMIM]Cl复配作为淀粉/PBS的新型改性剂,研究了甘油[BMIM]Cl复合物对淀粉/PBS共混材料结构与性能的影响,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丁二酸丁二醇酯(PBS): 注塑级,相对分子质

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0137

收稿日期: 2022-03-20

基金项目: 高分子材料工程国家重点实验室自主课题(sk1pme2022-2-13); 四川省应用基础研究项目(2017JY0247)

通讯联系人: 张熙,主要从事水溶性及功能高分子材料研究, E-mail: zhangxi6352@163.com

量为 1×10^5 , 安庆和兴化工有限责任公司; 玉米淀粉 (S): 上海阿拉丁生化科技有限公司; 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([BMIM]Cl): 纯度 97%, 中国科学院兰州化学物理研究所; 甘油: 分析纯, 成都市科隆化工试剂厂;

HAAKE Rheomix OS 转矩流变仪、HAAKE MiniJet 微型注塑机: 德国哈克公司。

1.2 改性淀粉 / PBS 的制备

将淀粉和 PBS 置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 8 h 以烘干水分。按淀粉与 PBS 质量比 2:3 称取 20 g 淀粉及 30 g PBS, 加入不同含量甘油和 [BMIM]Cl 于转矩流变仪中进行熔融共混。共混温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、转子转速 60 r/min、时间 15 min。采用微型注塑机将样品制备成哑铃型 ($2\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 75\text{ mm}$) 样条, 用于力学性能测试, 注塑压力 350 MPa、温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、保压压力 350 MPa、模具温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。未改性淀粉/PBS 试样和改性淀粉/PBS 试样分别标记为 SP 与 TSP。实验用共混材料的组成与样品代号见 Tab.1。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析: 将改性淀粉/PBS 共混材料样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中烘 8 h 后, 在扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分辨率为 4 cm^{-1} 的

条件下使用 Nicolet is50 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司) 对其进行红外光谱分析。

1.3.2 X 射线衍射 (XRD) 分析: 将微注制得的淀粉/PBS 样条剪裁成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 块状固体, 并于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 8 h, 以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源, 在加速电压 40 kV、电流 40 mA 条件下, 使用日本 Rigaku 公司 Ultima IV 型 X 射线衍射仪测定共混材料的结晶结构。扫描范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$, 步长 0.0026° 。

1.3.3 扫描电镜 (SEM) 表征: 将淀粉/PBS 共混材料经注塑机制成的样条在液氮中冷冻 0.5 h 后淬断, 断面真空喷金, 用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Apreo S HiVoc 型扫描电子显微镜观察样品断面的微观形貌, 加速电压为 15.0 kV。

1.3.4 差示扫描量热 (DSC) 分析: 将淀粉/PBS 共混材料于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 8 h, 采用 DSC8500 型差示扫描量热仪 (美国 TA Instruments 公司) 在 N_2 气氛下以 $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升到 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 min, 以消除热历史; 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 min; 最后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 获取降温曲线和二次升温曲线。

1.3.5 力学性能测试: 按照 GB13022-91, 使用微型注塑机将共混材料制成哑铃型标准样条, 采用美国

Tab. 1 Composition of modified starch/PBS blends with various contents of glycerol/[BMIM]Cl

| Sample | $m([\text{BMIM}]\text{Cl})/m(\text{glycerol})$ | Glycerol-[BMIM]Cl/TSP/% |
|--------|--|-------------------------|
| SP | 0 | 0 |
| TSP1-0 | 0/10 | 30 |
| TSP1-1 | 3/7 | 30 |
| TSP1-2 | 6/4 | 30 |
| TSP1-3 | 9/1 | 30 |
| TSP1-4 | 10/0 | 30 |
| TSP2-0 | 0/10 | 35 |
| TSP2-1 | 3/7 | 35 |
| TSP2-2 | 6/4 | 35 |
| TSP2-3 | 9/1 | 35 |
| TSP2-4 | 10/0 | 35 |
| TSP3-0 | 0/10 | 40 |
| TSP3-1 | 3/7 | 40 |
| TSP3-2 | 6/4 | 40 |
| TSP3-3 | 9/1 | 40 |
| TSP3-4 | 10/0 | 40 |

Instron 公司 Instron5966 型万能材料试验机对其进行力学性能测定。拉伸速率为 50 mm/min、夹具间距为 40 mm。

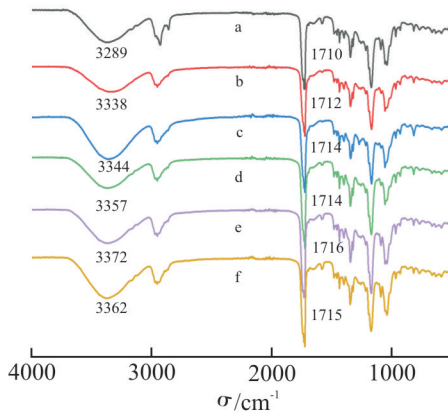


Fig. 1 FT-IR spectra of modified starch/PBS blends with glycerol/[BMIM]Cl [BMIM]Cl/glycerol
a: 0/0; b: 0/10; c: 3/7; d: 6/4; e: 9/1; f: 10/0

2 结果与讨论

2.1 甘油/[BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 的红外吸收特性

在甘油和[BMIM]Cl的总加量为35%的条件下,改变甘油与[BMIM]Cl配比,制备淀粉/PBS共混材料, Fig.1给出了相应共混材料的FT-IR谱图。在淀粉/PBS共混物的红外光谱图中, 3289 cm^{-1} 处对应未改性淀粉的羟基伸缩振动峰, 1710 cm^{-1} 处对应的是PBS中酯基C=O的振动吸收峰。与未改性淀粉/PBS共混材料相比,改性淀粉/PBS共混体系中—OH伸缩振动吸收峰均向高波数方向发生了明显移动, PBS中的酯基吸收峰变化不大。这说明甘油、[BMIM]Cl、甘油/[BMIM]Cl主要是通过其与淀粉羟基的氢键作用实现改性的。由 Fig.1 还可看出, [BMIM]Cl 改性引起的—OH峰移动幅度比甘油的大,说明[BMIM]Cl的改性作用强于甘油。在甘油中加入[BMIM]Cl后,随着改性剂中[BMIM]Cl含量的增加,—OH的伸缩振动峰向高波数方向移动,其中[BMIM]Cl与甘油质量比为9:1时,—OH的伸缩振动峰移至3372 cm^{-1} ,较加入单一[BMIM]Cl移动幅度更大。这说明甘油与[BMIM]Cl具有复合效应,使甘油/[BMIM]Cl复合体系在使—OH峰移动方面具有强于任一单一组分的能力,也预示着甘油/[BMIM]Cl复配改性剂能与淀粉/PBS发生较强的相互作用,获得比甘油或[BMIM]Cl更好的改性效果。甘油和[BMIM]Cl的总量为30%和40%的甘油/[BMIM]Cl复

配增塑剂改性淀粉/PBS共混材料的FT-IR谱图与上述规律类似。

2.2 甘油/[BMIM]Cl 复配增塑剂对淀粉/PBS 结晶性能的影响

Fig.2为PBS和采用甘油与[BMIM]Cl配比不同的复配改性剂(总加量为淀粉质量35%)改性淀粉/PBS共混材料的X射线衍射图谱。PBS在 2θ 为 19.5° , 21.5° 和 22.5° 处出现了衍射峰,分别对应着(020), (021), (110)晶面^[13]。分别采用甘油、[BMIM]Cl、甘油/[BMIM]Cl改性淀粉/PBS共混材料衍射峰的位置没有发生变化,但峰强度下降,说明PBS结晶的晶型没有发生改变,但结晶度下降。从图中还可看出, [BMIM]Cl 改性引起的峰强降低幅度比甘油大,说明[BMIM]Cl的改性作用较甘油强。在甘油中加入[BMIM]Cl后,随着复配增塑剂中[BMIM]Cl含量的增加,衍射峰强度的降低幅度增大,其中当[BMIM]Cl与甘油的质量比为9:1时,衍射峰强度降低最为明显,较单一[BMIM]Cl降低幅度更大。这是因为甘油、[BMIM]Cl及其复配改性剂加入后,增强了PBS与其他组分间的相互作用,阻碍了PBS分子链的有序排列,不利于形成结晶,从而降低了PBS的结晶度。改性剂对改性淀粉/PBS X射线衍射强度降低的影响规律与2.1节中的羟基红外吸收峰移动规律一致,说明改性剂降低淀粉/PBS结晶度的作用主要由改性剂与淀粉/PBS相互作用强度决定,通过甘油与[BMIM]Cl复配可获得强于任一单一组分的改性能力。

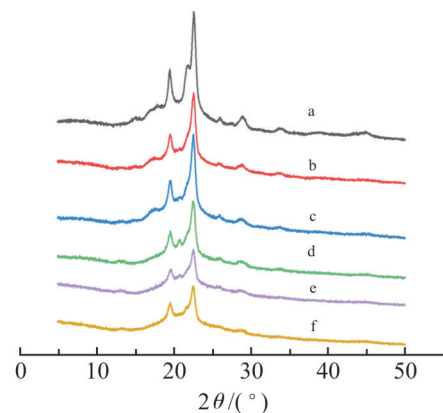


Fig. 2 XRD patterns of (a) PBS and (b-f) modified starch/PBS blends with glycerol/[BMIM]Cl (b:0/10; c:3/7; d:6/4; e:9/1; f:10/0)

2.3 甘油/[BMIM]Cl对淀粉/PBS微观结构的影响

通过扫描电镜观测了未改性淀粉/PBS和采用不同甘油与[BMIM]Cl配比的复配改性剂(总加量为

淀粉质量的 35%)改性的淀粉/PBS 共混材料的微观结构,结果如图 Fig.3 所示。未改性淀粉/PBS 共混材料断面非常粗糙,断面上有明显的淀粉颗粒及淀粉颗粒脱落后形成的凹槽,这是因为,简单的机械共混制备的共混材料淀粉与 PBS 间的相容性差,两相界面间的黏着力低(Fig.3(a))。用甘油改性后的淀粉/PBS 共混材料的断面变得较为平整(Fig.3(b)),但用 [BMIM]Cl 改性的共混材料呈均相状态(Fig.3(f)),说明 [BMIM]Cl 比甘油能更好地提高共混材料的相容性,改性作用较甘油强。在甘油中加入 [BMIM]Cl 后,随着改性剂中 [BMIM]Cl 含量的增加,淀粉/PBS 共混材料两相界面变得越来越模糊,直到两相分离现象消失(Fig.3(c~e))。当 [BMIM]Cl 与甘油的质量比为 9:1 时(Fig.3(e)),呈现出与单一 [BMIM]Cl 改性的淀粉/PBS 共混材料(Fig.3(f))类似的效果,这表明采用甘油与 [BMIM]Cl 复配能有效改善淀粉与 PBS 的相容性,作用效果优于甘油,可达到单一 [BMIM]

Cl 的水平。

2.4 甘油/[BMIM]Cl 复配改性剂对淀粉/PBS 热性能的影响

Fig.4 为不同甘油与 [BMIM]Cl 配比的复配改性剂(总加量为淀粉质量的 35%)改性的淀粉/PBS 共混材料的 DSC 图,对应的熔融焓(ΔH_m)、结晶度(X_c)、熔点(T_m)和结晶温度(T_c)列入 Tab.2 中。Fig.4 (A) 对应共混材料的熔融过程,其中出现了 2 个熔融峰,较低温度的峰为共混材料中比较不完善的晶体的熔融峰,在缓慢的熔融过程中再结晶成比较完善的晶体,在较高温度下出现较完善晶体的熔融峰。与未改性淀粉/PBS 共混材料相比,甘油、[BMIM]Cl、甘油/[BMIM]Cl 复配改性淀粉/PBS 共混材料的 T_m 和 T_c 升高, X_c 降低。从图表中的数据还可看出, [BMIM]Cl 改性淀粉/PBS 共混材料 X_c 的变化较甘油明显,这说明 [BMIM]Cl 的改性作用强于甘油。在甘油中加入 [BMIM]Cl 后,随着复配增塑剂中 [BMIM]

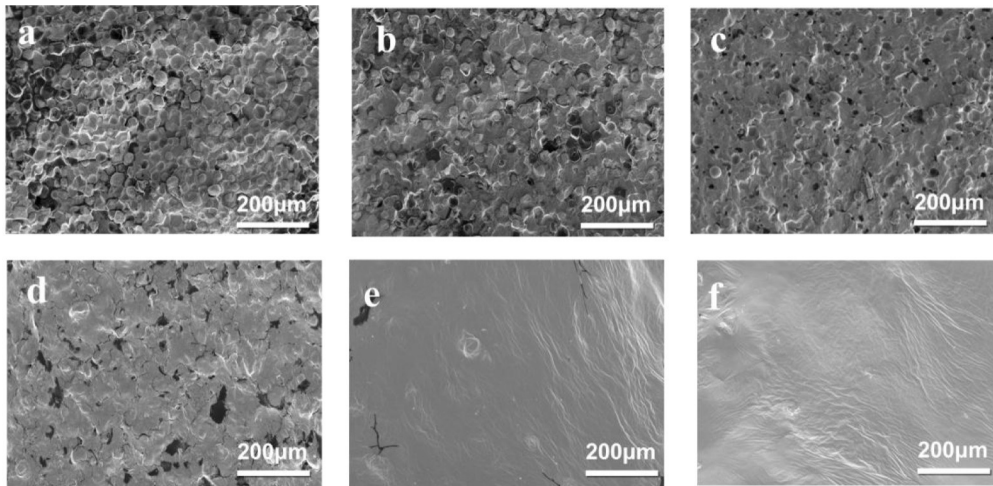


Fig.3 SEM images of (a) starch/PBS and (b~f)modified starch/PBS blends with glycerol/[BMIM]Cl(b:0/10; c:3/7;d:6/4; e:9/1;f:10/0)

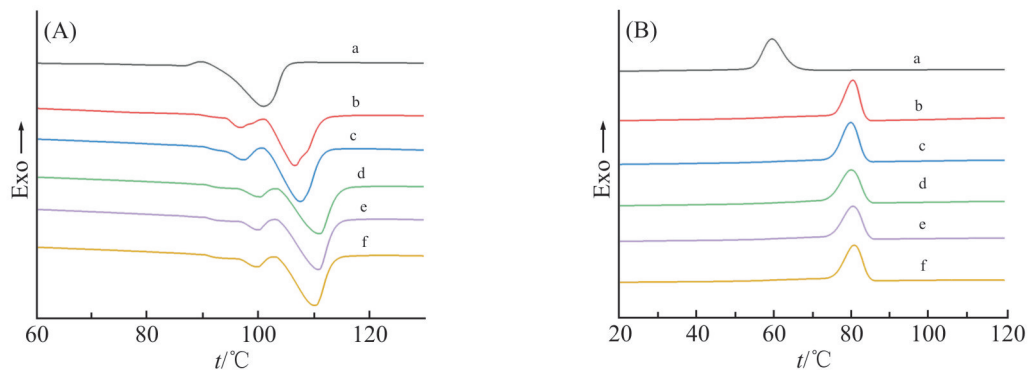


Fig.4 DSC (A)melting and (B)crystallization curves of starch/PBS (a) and modified starch/PBS blends with glycerol/[BMIM]Cl (b:0/10; c:3/7;d:6/4; e:9/1;f:10/0)

Tab. 2 DSC data of PBS/CS modified starch/PBS blends with glycerol/[BMIM]Cl

| $m(\text{[BMIM]Cl})/m(\text{glycerol})$ | $\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $X_c/\%$ | $T_m/^\circ\text{C}$ | $T_g/^\circ\text{C}$ |
|---|---|----------|----------------------|----------------------|
| 0/0 | 34.2 | 51.7 | 100.2 | 58.7 |
| 0/10 | 32.9 | 50.5 | 106.8 | 80.3 |
| 3/7 | 31.1 | 47.7 | 107.8 | 79.9 |
| 6/4 | 30.6 | 47.0 | 110.1 | 79.8 |
| 9/1 | 29.0 | 44.5 | 111.3 | 79.6 |
| 10/0 | 29.4 | 45.1 | 110.6 | 79.5 |

Tab.3 Mechanical properties of modified starch/PBS blends with various glycerol/[BMIM]Cl

| Samples | Glycerol-[BMIM]Cl/ TPS/% | $m(\text{[BMIM]Cl})/m(\text{glycerol})$ | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% |
|---------|-----------------------------|---|----------------------|--------------------------|
| SP | 0 | 0 | 14.0±0.1 | 7.3±0.1 |
| TSP1-0 | 30 | 0/10 | 16.7±0.2 | 7.5±0.2 |
| TSP1-1 | 30 | 3/7 | 18.3±1.2 | 12.2±0.7 |
| TSP1-2 | 30 | 6/4 | 14.9±0.1 | 16.1±0.1 |
| TSP1-3 | 30 | 9/1 | 16.1±1.3 | 60.3±4.1 |
| TSP1-4 | 30 | 10/0 | 16.9±0.4 | 32.6±1.7 |
| TSP2-0 | 35 | 0/10 | 13.1±0.1 | 8.2±0.3 |
| TSP2-1 | 35 | 3/7 | 13.7±0.4 | 13.2±1.0 |
| TSP2-2 | 35 | 6/4 | 15.0±0.5 | 32.0±5.2 |
| TSP2-3 | 35 | 9/1 | 17.5±0.6 | 211.5±9.5 |
| TSP2-4 | 35 | 10/0 | 19.9±0.8 | 172.0±7.7 |
| TSP3-0 | 40 | 0/10 | 10.8±0.3 | 10.0±0.7 |
| TSP3-1 | 40 | 3/7 | 14.3±0.3 | 18.4±1.0 |
| TSP3-2 | 40 | 6/4 | 15.4±0.8 | 113.3±6.2 |
| TSP3-3 | 40 | 9/1 | 15.9±0.5 | 176.0±4.0 |
| TSP3-4 | 40 | 10/0 | 18.1±0.8 | 229.3±7.8 |

Cl含量的增加, X_c 和 T_m 变化幅度增大,其中当[BMIM]Cl与甘油的质量比为9:1时的变化最为显著,较单一[BMIM]Cl更明显。复配改性剂中离子液体的离子基团一方面与甘油的羟基会产生电性相互作用,使复配改性剂的体积增大,破坏淀粉颗粒结构的能力增强;另一方面还会与淀粉/PBS中的羟基和氧原子产生相互作用,上述效应使共混材料中淀粉-改性剂-PBS分子间的作用增强,大分子运动能力减弱,因而熔融所需的能量升高(T_m 升高),共混材料结晶变得困难(X_c 降低),表现出比单一组分更好的改性效果。

2.5 甘油/[BMIM]Cl对淀粉/PBS力学性能的影响

Tab.3给出了甘油/[BMIM]Cl复配增塑剂加量分别为30%,35%和40%时,改性淀粉/PBS共混材料的力学性能随复配增塑剂中[BMIM]Cl含量变化情况。从表中可以看出,当甘油/[BMIM]Cl复配增塑体系加量为30%或35%时,随着增塑体系中[BMIM]Cl含量的增加,共混材料的断裂伸长率先增加后降低,当[BMIM]Cl与甘油的质量比为9:1时,淀粉/PBS共混材料的断裂伸长率最高,分别达到60.26%和211.5%,比相同加量的单一甘油或单一[BMIM]Cl改性淀粉/PBS共混材料都要高,表现出良好的改性效果,其原因如2.4节相同。当甘油/[BMIM]Cl复配改性剂加量为40%时,随着其中[BMIM]Cl含量的增

加,共混材料的断裂伸长率持续增加,这是因为共混体系中加量大,[BMIM]Cl与甘油复合产生的体积效应被大量加入的[BMIM]Cl改性效应所掩盖不能表现出复配效应。

3 结论

(1)由于甘油、[BMIM]Cl及聚合物极性基团间存在协同相互作用,采用甘油与[BMIM]Cl复配对玉米淀粉/PBS进行改性,可获得优于任一单一组分的改性效果。该复配改性剂可作为性能优良且价格低于离子液体的淀粉/PBS新型改性剂。

(2)甘油/[BMIM]Cl主要通过改变羟基的氢键、增强淀粉-改性剂-PBS分子间的作用实现改性,能提高淀粉与PBS的相容性,降低共混材料的结晶度,可在共混材料拉伸强度变化不大的条件下,显著提高共混材料的断裂伸长率。以甘油/[BMIM]Cl(质量比9:1,加量为淀粉质量35%)为改性剂制备的淀粉/PBS共混材料(淀粉占淀粉与PBS总质量的40%)性能优良,其拉伸强度为17.5MPa、断裂伸长率可达211.5%。

参考文献:

- [1] Guo C Y, Guo H G. Progress in the degradability of biodegradable film materials for packaging[J]. *Membranes* 2022, 12:500.
- [2] 陈龙,程昊,王谊,等. 淀粉基可降解材料及其在食品工业中的应用[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(1):364-375.
Chen L, Cheng Hao, Wang Y, *et al.* Starch-based degradable materials and it's application in food industry [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(1): 364-375.
- [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 Sinica*, 2019,50(10):1068-1082.
- [4] Chen S, Peng X, Geng L, *et al.* The effect of polytetrafluoroethylene particle size on the properties of biodegradable poly(butylene succinate)-based composites[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11:1-14.
- [5] 朱建,陈慧,卢凯,等. 淀粉基生物可降解材料的研究新进展[J]. *高分子学报*, 2020,51(9):983-995.
- Zhu J, Chen H, Lu K, *et al.* Recent progress on starch-based biodegradable materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2020,51(9): 983-995..
- [6] Yun I S, Hwang S W, Shim J K, *et al.* A study on the thermal and mechanical properties of poly (butylene succinate)/thermoplastic starch binary blends[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing- Green Technology*, 2016, 3:289-296.
- [7] Ivanic F, Jochec- Moskova D, Janigova I, *et al.* Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 93:843-849.
- [8] Lai S M, Huang C K, Shen H F. Preparation and properties of biodegradable poly(butylene succinate)/starch blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 97:257-264.
- [9] Liu B, Lu Q, Fang R, *et al.* Preparation and properties of enzymatic hydrolysis lignin modified thermoplastic starch composites [J]. *Advanced Materials Research*, 2011,306-307: 1717-1721.
- [10] Singha A S, Kapoor H. Effects of plasticizer/cross-linker on the mechanical and thermal properties of starch/PVA blends[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2014, 23:655-662.
- [11] 雷蓓,罗辉,石孟可,等. 离子液体增塑改性玉米淀粉/聚丁二酸丁二醇酯共混材料的结构与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(9):1722-1727.
Lei B, Luo H, Shi M K, *et al.* Structure and properties of starch/poly(butylene succinate) blends plasticized by [BMIM] Cl [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(9): 1722-1727.
- [12] Xu J, Chen Y, Tian Y, *et al.* Effect of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium halide on the structure and tensile property of PBS/corn starch blends[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172:170-177.
- [13] Zeng J B, Li Y D, Zhu Q Y, *et al.* A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate)blocks[J]. *Polymer*, 2009, 50:1178-1186.

Structure and Properties of Glycerol/Ionic Liquid Modified Cornstarch/ Polybutylene Succinate Blends

Yanfei Chen, Kang Ding, Zhaojie Yang, Xi Zhang

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Institute of Polymer Research, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: In order to improve the compatibility and mechanical properties of starch/polybutylene succinate (PBS) blends, using glycerol and 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) as modifier, the corn starch/PBS blend materials were prepared by melt blending method, and the effects of compound modification on the structure and properties of starch/PBS blends were studied by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and mechanical test. The results show that the compound plasticizer has well modification effect on corn starch/PBS blends, and the modification effect is related to the composition ratio. With the increase of [BMIM]Cl content in the modifier, the elongation at break of the modified starch/PBS gradually increases, when the mass ratio of [BMIM]Cl to glycerol is 9:1, the elongation at break of the blend is the highest, showing a stronger modification effect than glycerol or [BMIM]Cl. Glycerol/[BMIM]Cl modifies starch/PBS mainly by changing the hydrogen bonds of hydroxyl groups and enhancing the interaction between starch-modifier-PBS molecules, which can improve the compatibility of starch and PBS, and reduce the crystallinity of blended materials. Under the condition that the tensile strength of the blended material does not change much, the elongation at break of the blended material is significantly improved. Stretching of starch/PBS blends (starch accounts for 40% of the total mass of starch and PBS) prepared with glycerol/[BMIM]Cl (mass ratio 9:1, adding 35% starch mass) as modifier, the strength is 17.53 MPa and the elongation at break can reach 211.50%.

Keywords: polybutylene succinate; corn starch; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; glycerin; blends