http://pmse.scu.edu.cn

氯化锂/丙三醇改性玉米淀粉/聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯复合材料的结构与性能

杜云婷，王妤鑫，邹金成，杨贞旋，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：为制备具有良好综合性能的淀粉(CS)/聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)共混材料，以氯化锂(LiCl)和丙三醇(Gly)构建新型复合改性剂，提出了一步共混制备改性CS/PBAT共混材料的新方法。通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)、力学性能测试等考察了复合改性剂中LiCl对淀粉的作用效果，探究了复合改性剂对CS/PBAT共混材料结构和性能的影响。结果表明，Gly/LiCl复合改性剂中LiCl的引入能够增强改性剂与淀粉羟基和PBAT酯基之间的电子相互作用，进一步破坏淀粉的氢键和颗粒结构，从而降低CS/PBAT的结晶度，改善淀粉与PBAT的相容性，提高共混材料的韧性、耐水性和降解性能，表现出比单纯丙三醇改性更好的作用效果。采用Gly和LiCl质量比10:1的复合改性剂，在CS和PBAT质量比为50:75时改性CS/PBAT共混材料具有优良的力学性能，其断裂伸长率从改性前的21.9%提高到了271.7%，拉伸强度从改性前的13.4 MPa变为10.8 MPa，下降不大，显示出良好的改性作用。

关键词：淀粉；聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯；共混材料；氯化锂；丙三醇；复合改性
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0043-09

传统塑料因其化学稳定性好、易加工、质量轻等优点而被广泛应用。然而，传统塑料的生产消耗了有限的石油资源，而且大量塑料制品难以降解和回收利用，造成了塑料废物污染和资源浪费[1]。生物降解塑料可以克服传统合成塑料对环境的污染，因而受到人们的高度重视。

聚对苯二甲酸-己二酸-丁二醇酯(PBAT)是一种合成的可生物降解热塑性共聚物，由己二酸、对苯二甲酸与1.4-丁二醇无规共聚而得，其中对苯二甲酸丁二醇(BT)链节贡献刚性，己二酸丁二醇(BA)链节贡献柔性[2]。PBAT具有与低密度聚乙烯相当的力学和热性能，其分子链中含氧官能团两侧的化学键是水解、光降解或微生物进攻的位点[3]，因而具有良好的生物降解性。La Fuente[4]等研究表明，PBAT在酶解或堆肥降解的条件下，当聚酯中芳香族摩尔含量低于50%时，可完全被生物降解，因此被认为是一种环保材料，可替代不可生物降解的热塑性塑料薄膜用于包装、农业等领域。然而，PBAT的高成本限制了其广泛应用。加入廉价易得的淀粉与PBAT共混，是降低PBAT成本的有效途径。淀粉分子中较多的羟基官能团赋予了淀粉高亲水性，导致其与亲油性聚酯相容性较差。直接将淀粉与PBAT共混，得到的共混材料力学性能相比纯PBAT会大大下降。

为了获得性能良好的淀粉/PBAT共混材料，人们围绕淀粉的增塑与增容改性开展了大量的研究工作，采用的改性剂主要包括水、丙三醇[5]、乙二醇[6]、山梨醇[7]、木糖醇[8]、麦芽糖[6]醇等多元醇，尿素[9]、甲酰胺[10]、乙醇胺[11]等含氮化合物，马来酸酐[12]、柠檬酸[9]、苹果酸[13]和酒石酸[3]等有机酸，马来酸化热塑性淀粉（MTPS）[14]、马来酸酐接枝PBAT（PBAT-*g*-MA）等接

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0128
收稿日期：2024-02-29
基金项目：高分子材料工程国家重点实验室自主课题（sklpme2022-2-13）；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

枝共聚物[15]。在所研究的改性剂中，淀粉或PBAT的接枝共聚物（MTPS和PBAT-*g*-MA）可有效提高共混物的相容性，但制作成本高，未反应的有机酸需要去除，且反应转化率难以调控[3]；最常使用的丙三醇具有无毒、价低、易进入淀粉分子链等优点[5, 16]，但改性效果有限，制备的共混材料中淀粉含量一般仅能达到30%[2]。此外，制备此类共混材料的方法通常为两步共混法，即先制备热塑性淀粉，再与聚酯共混，存在工艺路线较长且耗时多的问题[17, 18]。为了提高丙三醇对淀粉/PBAT共混物的改性作用和共混材料的制备效率，本文在丙三醇中引入可溶性无机盐——氯化锂(LiCl)构建制备CS/PBAT共混材料的复合改性剂（Gly/LiCl），采用一步共混法（将含有复合改性剂的淀粉直接与PBAT共混）制备改性CS/PBAT，研究了该复合改性剂对CS/PBAT结构与性能的影响，获得了比单纯丙三醇更好的改性作用效果和简便的CS/PBAT共混材料制备方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯：熔体流动速率（MFR，190 ℃，2.16 kg）和熔体体积速率（MVR，190 ℃，2.16 kg）分别为2.7~4.9和2.5~4.5，巴斯夫（中国）有限公司（上海）；玉米淀粉（CS）：上海阿拉丁生化科技有限公司；丙三醇：分析纯，成都市科隆化工试剂厂；LiCl、二甲基亚砜：纯度99%，上海泰坦科技股份有限公司。

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

1.2 改性淀粉／PBAT的制备

将PBAT（30 g）和CS（20 g）在80 ℃的烘箱中干燥8 h。将复合改性剂（定量的丙三醇和不同质量的LiCl）在75 ℃水浴中混合2 h，然后加入干燥好的淀粉充分搅拌。在密封下室温储存12 h得到预增塑淀粉。（丙三醇与CS质量比为60:100；*m*(LiCl)/*m*(CS)分别为4%，5%，6%和7%。）

将PBAT与纯淀粉或预增塑淀粉在Rheomix OS扭矩流变仪（Rheocard System 40，德国HAAKE）中进行熔融共混，共混温度130 ℃，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样条（2 mm×10 mm×75 mm）用于力学性能等测试，注塑压力500 MPa，温度160 ℃，保压压力350 MPa，模具温度45 ℃；采用半自动压力成型机(HPD-63(D)，上海)制备平板样品（1 mm×100 mm×100 mm）用于流变性能等测试，温度150 ℃，压力5 MPa。获得的样品分别命名为CP，CPG，CPGCl-1，CPGCl-2，CPGCl-3和CPGCl-4。样品配方见Tab. 1。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析： 将改性淀粉/PBAT共混材料试样置于80 ℃的干燥箱中烘8 h，用Nicolet is50型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，美国Thermo Fisher公司）进行红外光谱分析，扫描范围400~4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}。

1.3.2 热重分析： 将淀粉/PBAT共混材料于80 ℃烘箱中烘干8 h，采用TGA 209 F1 热重分析仪（TGA，德国Netzsch公司）在N_2气氛中以10 ℃/min从30 ℃升温到600 ℃，获取热失重曲线。

1.3.3 X射线衍射分析： 将微型注塑机制得的淀粉/PBAT样条剪裁成1 cm×1 cm块状固体，于80 ℃烘箱中烘干8 h，以CuKα为辐射源，在加速电压40 kV、电流40 mA的条件下，使用日本Rigaku公司Ultima IV型X射线衍射仪（XRD）分析共混材料的结晶结

Tab. 1 Proportions of materials used for the preparation of CS/PBAT samples

Samples	*m*(Starch)/g	*m*(PBAT)/g	*m*(Glycerol)/g	*m*(LiCl)/g
CP	20.0	30.0	0.0	0.0
CPG	20.0	30.0	12.0	0.0
CPGCl-1	20.0	30.0	12.0	0.8
CPGCl-2	20.0	30.0	12.0	1.0
CPGCl-3	20.0	30.0	12.0	1.2
CPGCl-4	20.0	30.0	12.0	1.4

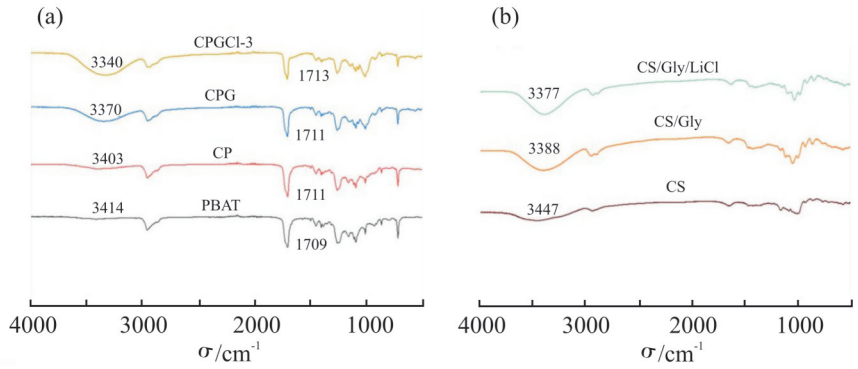


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) PBAT, CP and modified CS/PBAT blends, (b) CS and modified CS blends

构。扫描范围为5°~50°,步长0.026°。

1.3.4 *差示扫描量热分析*:将淀粉/PBAT共混材料于80 ℃烘箱中烘干8 h,采用DSC 8500型差示扫描量热仪(DSC,美国TA Instruments公司)在N_2气氛中以50 ℃/min的升温速率从室温升到180 ℃,保温5 min,以消除热历史;再以10 ℃/min降温至0 ℃,保温5 min;最后以10 ℃/min升温至180 ℃,获取降温曲线和二次升温曲线。

1.3.5 *扫描电镜表征*:将淀粉/PBAT共混材料经注塑机制成的样条分成相同的2组,将它们全部在液氮冷冻30 min后脆断,并用二甲基亚砜(DMSO)处理一组以去除分散的淀粉颗粒,再进行真空喷金处理,用美国Thermo Fisher Scientific公司Apreo S HiVac型扫描电子显微镜(SEM)观察样品断面的微观形貌,加速电压为15 kV。

1.3.6 *水接触角测试*:使用光学接触角分析仪(DSA30,德国KRUSS)测试样品的水接触角(CA)。使用微型注射器将4 μL蒸馏水滴在哑铃样条表面,并通过DSA注册版程序控制立即拍摄图像。

1.3.7 *力学性能测试*:按照国标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。

1.3.8 *生物降解性试验*:本文通过降重率来测试薄膜的生物降解性,降解实验在自然土壤中进行。将薄膜样品剪裁成30 mm×30 mm的正方形,埋入装满土壤的托盘中(40 cm×30 cm×5 cm),定期补充水分。每隔1周取出样品,用乙醇洗涤后在85 ℃的真空烘箱中干燥2 h以控干水分。最后在数字天平上测量样品的质量并记录。样品的降重率用于表示土壤埋藏试验的降解率,该降重率(W)通过式(1)计算

$$W=\frac{m_0-m_1}{m_0} \quad (1)$$

式中:m_0——初始质量,g;m_1——真空干燥后薄膜的质量,g。

2　结果与讨论

2.1　氯化锂/丙三醇改性淀粉/PBAT的红外吸收特性

红外光谱图中基团的振动吸收峰的位移变化能够反映出复合改性剂与CS和PBAT的相互作用。Fig.1为CS,PBAT和CS/PBAT经丙三醇与复合改性剂Gly/LiCl改性前后的红外光谱。在PBAT的红外谱图中,2958 cm^{-1}附近为亚甲基(—CH_2—)的伸缩振动峰,1650~1750 cm^{-1}为酯基的伸缩振动峰(C=O)[1];在CS的红外吸收光谱曲线中,3435 cm^{-1}附近为葡萄糖单元中的羟基(—OH)伸缩振动峰[19]。CS与PBAT共混后的红外谱图为两组分的叠加,聚酯基体和改性材料的光谱中并未出现原有峰的消失和新峰的出现,说明CS与PBAT之间没有发生化学反应,也意味着二者作用较弱,相容性不好。

从Fig.1(a)可见,与未改性的CS/PBAT相比,丙三醇改性CS/PBAT(CPG)中—OH伸缩振动峰向低波数方向红移,红移的原因可能是丙三醇的塑化作用打破了淀粉分子原有的分子内和分子间氢键,在高温共混过程中,丙三醇在淀粉和聚酯基体之间重新形成了新的相互作用,使得羟基吸收峰向低波数移动。在丙三醇中加入LiCl后(CPGCl-3),改性CS/PBAT的—OH峰进一步发生红移,由3370 cm^{-1}处移

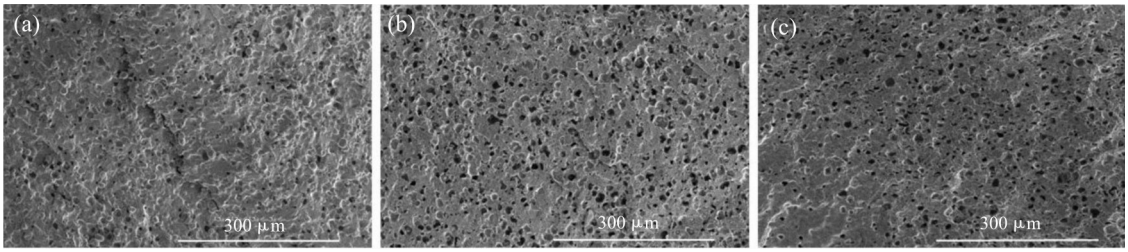


Fig. 2 Etched SEM micrographs for (a) CP, (b) CPG and (c) CPGCl-3

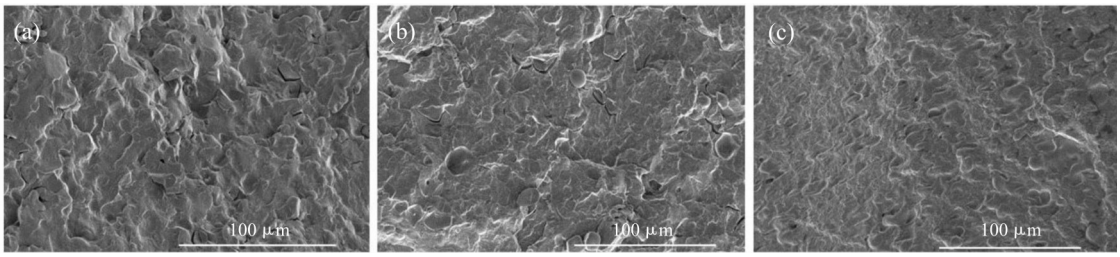


Fig. 3 SEM micrographs for (a) CP, (b) CPG and (c) CPGCl-3

动至3340 cm^{-1}处，且吸收峰的强度增强。造成这种现象的原因可能是：在丙三醇对淀粉塑化的基础上，LiCl的引入为体系提供了更多的自由离子，Li^+与淀粉羟基氧、Cl^-与羟基氢发生了相互作用，充分破坏了原有的氢键结构，进一步塑化了淀粉，促进了淀粉-淀粉相互作用向淀粉-复合改性剂-聚酯相互作用的转化，使偶极矩变化加大，吸收强度增加，振动谱带变宽。分别采用丙三醇、Gly/LiCl对单一淀粉改性所得红外谱图(Fig.1(b))中羟基峰的变化规律与此相同，引入LiCl后的淀粉羟基峰移动幅度比CS/PBAT体系更为明显。这表明LiCl引入后，复合改性剂对淀粉的作用强度在丙三醇的基础上有明显提升。1710 cm^{-1}附近的C=O伸缩振动峰主要来自于PBAT的酯基，加入丙三醇后该峰位置没有变化，Gly/LiCl改性后该峰对应波数稍有增大(Fig.1(a))，这说明PABT的酯基与丙三醇作用微弱，与复合改性剂Gly/LiCl中的Li^+有一定相互作用。上述红外谱图结果表明，在丙三醇中引入LiCl形成了新的电子相互作用，使淀粉塑化程度增加，增强了复合改性剂与淀粉羟基和PBAT酯基的相互作用。

2.2 氯化锂/丙三醇改性淀粉/PBAT的微观结构

采用SEM观察了CS/PBAT改性前后经DMSO刻蚀及未刻蚀的断面形貌，分别见Fig.2和Fig.3。从刻蚀SEM电镜照片（Fig.2）可见，未改性共混物的断面(Fig.2(a))具有明显的海岛结构，淀粉颗粒和PBAT分别形成分散相和连续相，其中淀粉颗粒尺寸大，刻蚀后形成了凹槽和孔隙，这说明淀粉与PBAT的界面附着力较弱、相容性差。丙三醇塑化后两相相容性得到了改善(Fig.2(b))，淀粉颗粒形成的凹槽减少，但尺寸大且不均匀，对材料性能的提升十分不利。Gly/ LiCl复合改性后得到的断面(Fig.2(c))刻蚀孔洞明显减小，且分布更加均匀。未刻蚀试样的SEM电镜照片（Fig.3）显示，未改性CS/PBAT共混物（CP）淀粉颗粒尺寸大，两相界面清晰，显示出淀粉颗粒存在脆性脱落；加入丙三醇后两相界面变模糊、淀粉颗粒脆性脱落程度降低，相容性有所改善；进一步引入LiCl后两相界面(Fig.3(c))明显模糊，分散相颗粒减小，海岛结构不清晰，说明LiCl较好地提升了两相相容性。结合上述红外谱图与SEM照片，说明在丙三醇的基础上引入LiCl充分破坏了淀粉原有的氢键作用，并与淀粉羟基和PBAT酯基产生了电子相互作用，改变了淀粉的聚集态结构，使其无法团聚成较大的颗粒，分散相在连续相中更加精细、均匀，两相相容性提高。

2.3 氯化锂/丙三醇复合改性剂对淀粉/PBAT热稳定性的影响

CS和CS/PBAT共混物改性前后的TG和DTG曲线见Fig.4，Tab.2为相应的热分解数据。TG和DTG曲线显示，CS/PBAT共混物热失重共有3个阶段：0~100 ℃对应水的挥发；200~300 ℃左右对应淀

Tab. 2 Thermal stability parameters of PBAT, CS/PBAT blends, CS and modified CS

Samples	T_{d1}/℃	T_{d2}/℃	Residue at 600 ℃/%
PBAT		393	5.5
CP	296	390	4.2
CPG	295	389	3.1
CPGCl-3	250	389	6.4
CS	307		7.6
CS/Gly	306		14.4
CS/Gly/LiCl	260		18.1

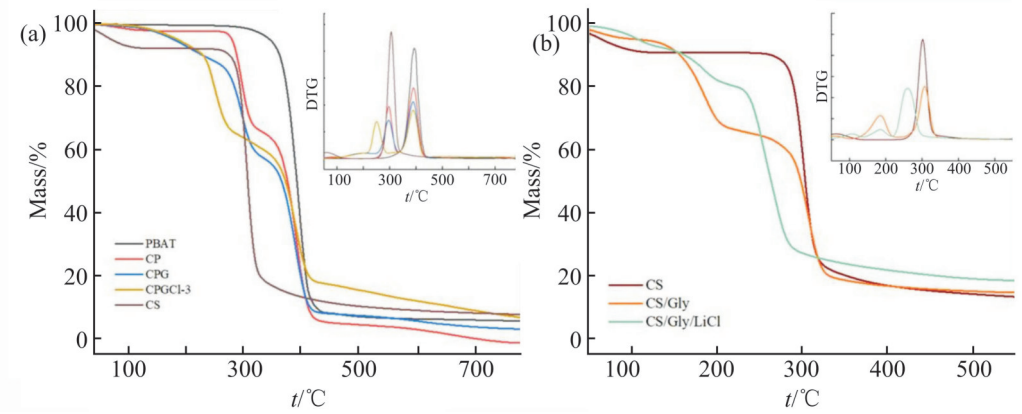


Fig. 4 TGA results of (a) PBAT, CP and modified CS/PBAT blends, (b) CS and modified CS

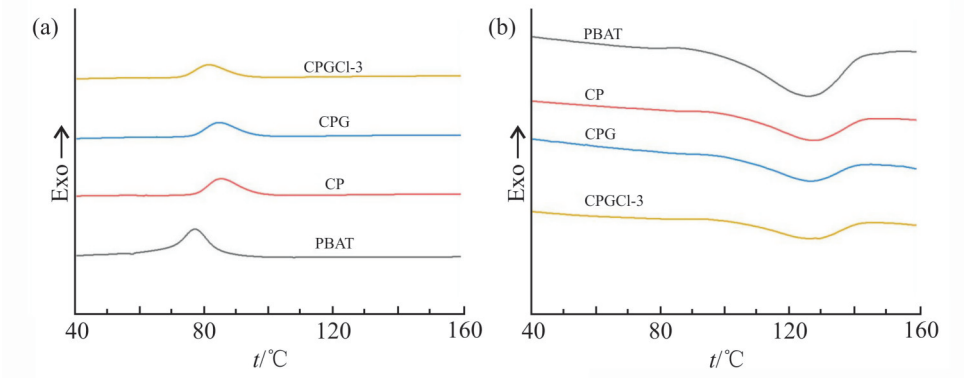


Fig. 5 DSC curves of PBAT, CP and modified CS/PBAT blends
(a): the first cooling; (b): the second heating

粉的热分解（T_{d1}）；300~400 ℃对应PBAT的热分解（T_{d2}）。淀粉和PBAT分别在301℃和393 ℃发生分解。CP的T_{d1}和T_{d2}分别与纯淀粉和PBAT的分解温度相差甚微，说明它们之间没有发生化学反应，只是简单的物理共混。

与未改性的CP样品相比，CPG的T_{d1}和T_{d2}均无显著变化(Fig.4(a))；引入LiCl后，相应改性CS/PBAT的T_{d1}降至250 ℃，T_{d2}几乎不变。这表明LiCl的引入会使共混材料中淀粉的热稳定性降低，但对PBAT的热稳定性影响不大。在Fig.4(b)中，改性淀粉热稳定性的变化规律与改性CS/PBAT共混物一致，丙三醇改性后T_{d1}无明显变化，LiCl引入后T_{d1}明显降低，说明改性作用主要发生在淀粉内部。可能的原因是，LiCl通过破坏淀粉原有的氢键、与淀粉分子链上的羟基形成电子相互作用，使其热稳定性下降，除此之外，共混过程中的高温和剪切力也会进一步破坏淀

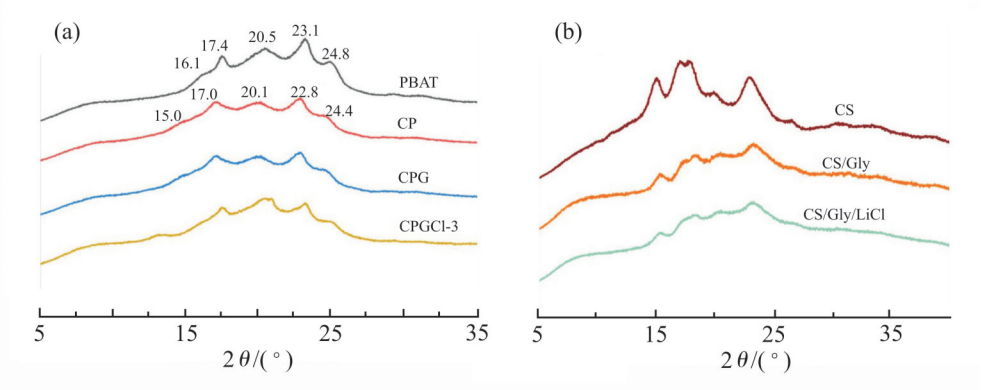


Fig. 6 XRD patterns of (a) PBAT, CP and modified CS/PBAT blends;(b) CS and modified CS

Tab. 3 DSC data of PBAT and modified CS/PBAT blends

Samples	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	T_m/℃	$X_{C\text{-}DSC}$/%
PBAT	15.0	77.3	126.2	30.6
CP	6.7	85.3	127.4	22.8
CPG	5.4	84.8	126.2	22.6
CPGCl-3	4.9	81.4	126.2	21.2

Tab. 4 Contact angle(CA) of PBAT and modified CS/PBAT blends

Samples	PBAT	CP	CPG	CPGCl-3
Contact angle/(°)	100.5±0.9	82.7±1.7	89.5±0.5	93.4±2.0

粉结构，最终使淀粉热分解温度大幅度降低。

2.4 氯化锂/丙三醇复合改性剂对淀粉/PBAT结晶结构的影响

Fig.5给出了第1次降温和第2次升温过程的DSC测试结果，Tab.3列出了相应的熔融焓（ΔH_m）、结晶度（X_c）、结晶温度（T_c）和熔融温度（T_m）等数据。由Tab.3数据可知，PBAT与所有共混物的T_m无明显差异，但T_c和X_c发生了变化，说明改性前后共混物的结晶结构变化明显。CP的X_c明显低于PBAT，这是由于淀粉与PBAT共混后，PBAT链段运动受阻，体系结晶度下降。丙三醇改性后T_c和X_c发生了小幅度的下降，说明丙三醇对PBAT的结晶过程产生了轻微的阻碍作用；在丙三醇中加入LiCl后，改性共混材料的X_c进一步降低，这是由于复合改性剂中的Li^+与羟基和酯基氧、Cl^-与羟基氢产生的相互作用破坏了淀粉的分子内和分子间氢键，导致淀粉塑化程度提升、淀粉-复合改性剂-PBAT作用强度增强，从而阻碍了PBAT链段排入晶格，降低了共混材料的X_c。

采用XRD进一步测试了共混物的结晶结构，结果如Fig.6所示。PBAT主要的2θ衍射峰位于16.2°，17.4°，20.5°，23.1°和24.8°，淀粉的2θ衍射峰位于15.0°，17.0°，18.0°和23.0°，是典型的A型结晶图谱[20]。与PBAT相比，衍射峰位置几乎相同，但强度都有所下降，表明PBAT基体的结晶度有所降低，这是由于在结晶过程中淀粉分子链阻碍了PBAT链段的运动，使其难以排入晶格。CP经丙三醇改性后，CPG衍射峰位置依旧没有变化，峰强略微减小，表明单一丙三醇对共混物的结晶度产生的影响较小。引入LiCl得到复合改性剂Gly/LiCl，衍射峰位置不变，说明共混物没有形成新的晶体，但峰的强度明显减弱，证明复合改性剂LiCl的引入会明显降低改性CS/PBAT的结晶度，且并未产生新的结晶结构。单一淀粉经丙三醇、复合改性剂改性后的XRD衍射峰变化规律与CS/PBAT一致(Fig.6(b))：加入丙三醇后改性

淀粉衍射峰位置没有明显变化,但峰强减弱;引入LiCl后,改性淀粉衍射峰强度进一步减弱,这是由于Li^+和Cl^-分别与淀粉分子链上的氧和氢发生相互作用,进一步提升了淀粉塑化程度,使整个改性淀粉体系结晶度下降。上述结果与DSC的测试结果一致。

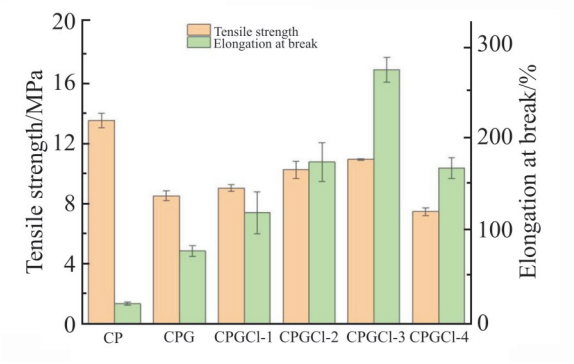


Fig. 7 Mechanical test results of modified CS/PBAT blends

2.5 氯化锂/丙三醇改性淀粉/PBAT的亲疏水性能

采用水接触角测试方法表征了共混材料的亲疏水性能,结果如Tab.4所示。PBAT的CA为100.5°,说明PBAT作为疏水性树脂具有较强的耐水性,与亲水性的淀粉混合后,CA降低至82.7°,亲水性增加。CS/PBAT共混材料经丙三醇改性后,淀粉与PBAT的相容性有所改善,减弱了水分子与淀粉的相互作用,亲水性有所降低,因此CA增至89.5°。在丙三醇中引入LiCl后,相应改性共混材料的CA上升到93.4°,这可能是因为强电负性的Cl^-与淀粉分子链上的羟基氢、Li^+与羟基和酯基氧相互作用,使得游离羟基数量变少,与水分子结合的氢键点位也随之减少,疏水性得到提升,水接触角变大。

2.6 氯化锂/丙三醇改性淀粉/PBAT的力学性能

采用不同组成的改性剂改性的CS/PBAT共混材料的力学性能见Fig.7和Tab.5。由于淀粉与PBAT的相容性较差,CP的拉伸强度和断裂伸长率分别为13.4 MPa和21.9%。

Tab. 5 Tensile test of CP and modified CS/PBAT blends

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
CP	13.4±0.5	21.9±1.8
CPG	8.4±0.3	78.0±6.0
CPGCl-1	8.9±0.2	118.9±22.6
CPGCl-2	10.1±0.6	173.0±20.5
CPGCl-3	10.8±0.04	271.7±13.3
CPGCl-4	7.4±0.3	166.6±11.1

CPG的断裂伸长率明显提升,拉伸强度降低,表明单一丙三醇可改善淀粉与PBAT相容性,提高共混物的韧性,但对共混物的强度不利。在丙三醇中加入LiCl,随着LiCl加量的上升,相应的断裂伸长率和拉伸强度也随之上升,在m(LiCl)/m(CS)=6%时达到顶峰,分别为10.8 MPa和271.7%。这是由于随着复合改性剂中LiCl含量的增加,LiCl与CS,PBAT的相互作用增强,改性作用变强,因此改性材料的断裂伸长率和拉伸强度逐渐升高;进一步增加LiCl的含量(CPGCl-4),丙三醇无法溶解过量的LiCl,部分LiCl只能以颗粒的形态存在于体系中,导致断裂伸长率和拉伸强度降低。综合考虑,在m(LiCl)/m(CS)为6%时,可制备出相容性好,力学性能优良的改性CS/

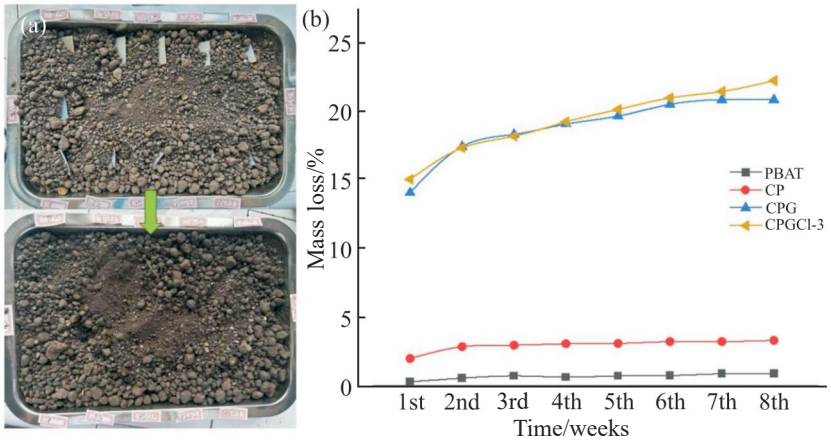


Fig. 8 Biodegradability test of PBAT, CP and CS/PBAT films
(a): soil burial condition; (b): mass loss

PBAT共混材料。

2.7 氯化锂/丙三醇改性淀粉/PBAT的降解性能

采用失重率表征共混材料在自然土壤中的降解性能。PBAT，CS/PBAT和改性CS/PBAT样品的失重情况如Fig.8所示。前4周所有样品的质量迅速下降，4周后，质量下降趋势变缓，降解过程缓慢进行，直到剩余的营养物质被微生物消耗，绝大部分碳都转化为二氧化碳。PBAT的失重率最低，CP的失重率随着淀粉的加入而增加，说明天然淀粉可以提高共混物的降解性能。丙三醇改性后，CPG的失重率明显提高，其原因可能是，丙三醇的塑化效果破坏了淀粉内部的分子间作用力，使淀粉更易与土壤中的微生物反应发生降解。对比CPG和CPGCl-3的失重曲线可以发现，LiCl的引入对共混材料前4周的失重率影响不大，4周后Gly/LiCl改性的共混材料CPGCl-3的失重率高于CPG，这可能是因为引入LiCl会加重对淀粉内部氢键结构的破坏，使淀粉的塑化程度变大，更容易被各类微生物分解。

3 结论

Gly/LiCl复合改性剂对CS/PBAT的改性效果显著优于单一丙三醇。在丙三醇中引入LiCl后，复合改性剂中的阳离子与淀粉羟基氧和PBAT酯基氧、阴离子与淀粉羟基氢之间的相互作用逐渐取代了淀粉羟基氧和羟基氢之间的氢键作用，破坏了淀粉原有的结晶结构，改变了淀粉的分子结构，使淀粉进一步塑化，从而改善了淀粉与PBAT的相容性，提高了共混材料的力学性能、耐水性和可降解性。采用一步熔融共混工艺，能在LiCl加量较低的条件下(m(Gly):m(LiCl) =10:1)制备出拉伸强度较未改性CS/PBAT(CP)共混物下降较少，断裂伸长率远高于CS/PBAT（超过270%）的改性淀粉/PBAT共混材料。本文提供了一种简便快捷、低能耗制备可降解共混材料的新策略。

参考文献：

[1] Katekhong W, Wongphan P, Klinmalai P, *et al*. Thermoplastic starch blown films functionalized by plasticized nitrite blended with PBAT for superior oxygen barrier and active biodegradable meat packaging[J]. Food Chemistry, 2022, 374L 131709.

[2] Li C, Chen F, Lin B, *et al*. High content corn starch/poly (butylene adipate- co- terephthalate) composites with high-performance by physical – chemical dual compatibilization[J]. European Polymer Journal, 2021, 159: 110737.

[3] Wei D, Wang H, Xiao H, *et al*. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate- co- terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate- co- terephthalate) [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123: 275-282.

[4] La Fuente C I A, Maniglia B C, Tadini C C. Biodegradable polymers: a review about biodegradation and its implications and applications[J]. Packaging Technology and Science, 2023, 36: 81-95.

[5] Wang H H, Zhou S J, Xiong S J, *et al.* High- performance thermoplastic starch/poly(butylene adipate- co- terephthalate) blends through synergistic plasticization of epoxidized soybean oil and glycerol[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242: 124716.

[6] Ma C, Tao H, Tan C, *et al.* Effects of polyols with different hydroxyl numbers on the structure and properties of starch straws [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 321: 121297.

[7] Perumal N, Sreekantan S, Hamid Z A A, *et al*. Effect of plasticizer and compatibilizer on properties of polybutylene adipate- co- terephthalate (PBAT) with acetylated starch[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32: 289-302.

[8] Qiao X, Tang Z, Sun K. Plasticization of corn starch by polyol mixtures[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 659-664.

[9] Ivanič F, Kováčová M, Chodák I. The effect of plasticizer selection on properties of blends poly(butylene adipate- co-terephthalate) with thermoplastic starch[J]. European Polymer Journal, 2019, 116: 99-105.

[10] Baran A, Vrábel P, Kovaľaková M, *et al.* Effects of sorbitol and formamide plasticizers on molecular motion in corn starch studied using NMR and DMTA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48964.

[11] Wani R, Chaudhari H K. Sulfated starch: a highly efficient catalyst for transamidation of primary and secondary amines with formamide and acetamide[J]. Organic Preparations and Procedures International, 2024, 56: 277-288.

[12] Dammak M, Fourati Y, Tarrés Q, *et al.* Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability [J]. Industrial Crops and Products, 2020, 144: 112061.

[13] Fahrngruber B, Siakkou E, Wimmer R, *et al.* Malic acid: a novel processing aid for thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) compounding and blown film extrusion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45539.

[14] Stagner J A, Alves V D, Narayan R. Application and performance

of maleated thermoplastic starch – poly(butylene adipate- co-terephthalate) blends for films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126: E135-E42.

[15] Fourati Y, Tarrés Q, Delgado- Aguilar M, *et al.* Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: mechanical and rheological properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 267-275.

[16] 陈彦霏, 丁康, 杨召杰, 等. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 40-45.
Chen Y F, Ding K, Yang Z J, *et al*. Structure and properties of glycerol/ionic liquid modified cornstarch/polybutylene succinate blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (6): 40-45.

[17] Bai J, Pei H, Zhou X, *et al*. Reactive compatibilization and properties of low- cost and high- performance PBAT/ thermoplastic starch blends[J]. European Polymer Journal, 2021, 143: 110198.

[18] 丁康, 杜云婷, 程楚楚, 等. 锂盐/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[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 41-47.
Ding K, Du Y T, Cheng C C, *et al.* Structure and properties of lithium salt/glycerol/1- butyl- 3- methylimidazole chloride salt modified cornstarch/polybutylene succinate blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 41-47.

[19] Xu J, Chen Y, Tian Y, *et al*. Effect of ionic liquid 1- buyl- 3-methylimidazolium halide on the structure and tensile property of PBS/corn starch blends [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 172: 170-177.

[20] Pawlak A, Mucha M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends[J]. Thermochimica Acta, 2003, 396: 153-166.

Structure and Properties of Lithium Chloride/Glycerol Modified Corn Starch/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composite Material

Yunting Du, Yuxin Wang, Jincheng Zou, Zhenxuan Yang, Xi Zhang

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

ABSTRACT: In order to prepare starch (CS)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend materials with good comprehensive properties, a new composite modifier was constructed from lithium chloride (LiCl) and glycerol (Gly), and the modified CS/PBAT blend material was prepared by one-step blending method. The effect of LiCl on starch was investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and mechanical properties test, and the effect of LICL on the structure and properties of CS/PBAT blend was investigated. The results show that the introduction of LiCl in Gly/LiCl could enhance the electronic interaction between the modifier and starch hydroxyl group and PBAT ester group, further destroy the hydrogen bonds and particle structure of starch, thereby reducing the crystallinity of CS/PBAT and improving the compatibility of starch and PBAT. The toughness, water resistance and degradation properties of the blend material are improved, and the effect is better than that of pure glycerol modification. The modified CS/PBAT blend prepared by one- step blending method with *m*(Gly):*m*(LiCl) =10:1 and *m*(CS):*m*(PBAT) =50:75 has excellent mechanical properties, and its elongation at break is increased from 21.9% to 271.7% . The tensile strength decreases little from 13.4 MPa to 10.8 MPa, showing a good modification effect.

Keywords: corn starch; poly (butylene adipate- co- terephthalate); blend material; lithium chloride; glycerol; composite modification