http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯醇改性热塑性淀粉及其与聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯复合膜的结构与性能

袁刘培志[1]，李燕[1]，阿不来提·阿不力米提[1]，姜伊桐[1]，刘民[1,2],买买提江·依米提[1]
（1. 新疆大学 化工学院，新疆 乌鲁木齐 830046；2. 大连理工大学 化工学院，辽宁 大连 116024）

摘要：聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBAT）是一种生物可降解塑料，成膜与加工性能优异，但力学性能差、成本高，限制其在包装领域的应用。本研究首先通过熔融挤出复配增塑剂、聚乙烯醇（PVA）和淀粉制备热塑性淀粉（PTPS），再与 PBAT 共混吹塑制备 PBAT/PTPS 复合膜。采用红外光谱、X 射线衍射和差示扫描量热分析等方法分析塑化淀粉的结构以及复合膜的性能。结果表明，复配增塑剂与淀粉之间形成更稳定的氢键，拉伸强度和断裂伸长率分别为 2.59 MPa 和 76.67%；加入 5% PVA 后，与不含 PVA 的热塑性淀粉相比，PTPS 的拉伸强度显著提升 32.43%，断裂伸长率略微降低了 7.96%；当 PTPS 添加量为 6%时，复合膜拉伸强度和断裂伸长率较纯 PBAT 膜分别提高了 5.45%和 21.82%，结晶度提高了 2.21%，水的滚动角降幅为 21.65%，且紫外阻隔在 400 nm 处下降了 40.32%。研究表明，PTPS 的引入不仅使 PBAT 的力学性能和结晶度得到提升，水的滚动角明显降低，同时还降低了 PBAT 的使用成本。

关键词：聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯；热塑性淀粉；增塑剂；聚乙烯醇

我国是包装材料的生产和使用大国，而塑料在包装行业中占据主导地位。大多数塑料包装制品主要由石油基的聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）等塑料薄膜制成，并且塑料薄膜的使用量仍在持续增长[1]。然而大量使用传统塑料薄膜不仅会导致石油能源的枯竭，还造成环境的“白色污染”，并且其产生的微塑料也危害人类健康[2]。为了从根源解决塑料污染，我国制定了《GB/T 38082-2019 生物降解塑料购物袋》等一系列标准，限制部分传统塑料使用，大力推广生物可降解塑料的发展。因此开发生物可降解塑料薄膜逐渐成为研究热点，目前具有代表性的生物降解塑料薄膜有聚乳酸（PLA）、聚己内酯（PCL）、聚乙烯醇（PVA）、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBAT）等。其中 PBAT 由己二酸、1，4-丁二醇、对苯二甲酸组成的无规则共聚物，有着良好的延展性、耐热性和抗冲击性，成为目前市面上使用较为广泛的生物降解塑料之一[3]。但与传统塑料相比，PBAT 的机械性能较差，且由于分子链中苯环和酯键的存在，分子间距离大，结晶度较低[4]，而采用可生物降解聚合物（PLA、PCL 等）共混增强 PBAT，则会提高 PBAT 的使用成本。

淀粉是一种来源广泛、储量丰富的天然多糖，作为可再生资源，具有成本低、能全生物降解的优点[5]。然而，由于淀粉分子内和分子间羟基氢键的相互作用，导致其与聚合物共混时往往表现出脆性大、加工性低、相容性差等问题[6]。为此，实际应用中常需添加塑化剂对淀粉进行改性处理，

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0099
收稿日期：2025-07-01
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22465032）；新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2022D01C384)
通讯联系人：买买提江 •依米提，主要从事高分子材料在干热环境中老化与服役寿命规律研究，E-mail: mmtj10@sina.com；刘民，主要从事环境友好催化和清洁能源研究，E-mail: lium@xju.edu.cn

所得材料即为热塑性淀粉（TPS）。Zhang 等[7]用过氧化氢氧化天然玉米淀粉，在甘油增塑下制备了热塑性氧化淀粉。因为热塑性氧化淀粉拥有较多的酮基和醛基，所以其具有较好的耐水性和力学性能，但淀粉的氧化导致淀粉分子链分解，分子量减小，热稳定性下降。Cai 等[8]通过挤出制备了可交联的热塑性淀粉，并与 PBAT 共混吹塑成膜。所制备的复合膜表现出良好的加工和降解性能，由于交联限制了分子链的相对滑动，导致断裂伸长率较低。Kiattichai Wadaugsor 等[9]使用羟丙基木薯淀粉与 PBAT 共混提高了薄膜的透明度，以及柔韧性，但薄膜变得更加亲水，并且与纯 PBAT 相比拉伸强度大幅度下降。当前研究较少考察 PVA 和复配增塑剂对淀粉的作用，以及热塑性淀粉对 PBAT 基复合材料结构与性能的影响。因此，本研究采用来源更为广泛的天然玉米淀粉，首先经过甘油、乙二醇、柠檬酸等增塑剂的复配，再加入 PVA，最后熔融挤出制得塑化后的淀粉，筛选出力学性能最佳的配比，利用 XRD，FTIR 分析氢键作用力，TG、DSC 分析其热性能，SEM 观察颗粒表面形貌。并探究制备的热塑性淀粉对 PBAT 力学性能和静态、滚动接触角的影响，制备出具有高韧性，良好疏水性的复合膜，为 PBAT 在包装领域的应用提供了新的技术途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PBAT，新疆蓝山屯河（牌号 TH801，熔融指数：≤8 g/10min(190℃，2.16kg),密度：1.25 g/cm^3, 熔点：130 ℃）；玉米淀粉(CS)，食品级，新疆世强调味食品有限公司；甘油，分析纯，天津致远化学试剂有限公司；乙二醇，分析纯，天津致远化学试剂有限公司；柠檬酸，分析纯，天津鑫铂特化工有限公司；聚乙烯醇（PVA），粉状 1788 型，醇解度 87%~89%，山东优索化工科技有限公司。

真空干燥箱：DZF-6020，上海齐欣科学仪器有限公司；微型双螺杆挤出机：SJZS-10A，武汉瑞鸣；双螺杆挤出机：SZS-20，武汉瑞鸣；单螺杆吹膜机：SCM-20，武汉瑞鸣。

1.2 实验过程

1.2.1 热塑性淀粉的制备：将 CS 置于 70℃鼓风烘箱干燥 4h，通过单因素实验保证淀粉塑化成型的效果，再经过正交实验以力学性能为指标最终确定甘油 22%、乙二醇 13%、柠檬酸 1%（基于 CS 的质量分数）的配比按顺序依次加入到淀粉中（试样记为 TPS），并且每加入一种增塑剂都需要机械搅拌使其混合均匀，加入增塑剂后再添加 1%、3%、5%、7%（占 TPS 含量）比例的聚乙烯醇，并将试样记为 P_1TPS、P_3TPS、P_5TPS、P_7TPS，完成后放入密封袋中静置 24h，使增塑剂渗透进淀粉颗粒和 PVA 中；然后将塑化好的淀粉通过微型双螺杆挤出机挤出造粒（微型双螺杆挤出机的工艺条件见 Tab.1），最终得到不同配比的热塑性淀粉（PTPS）。

1.2.2 PBAT/PTPS 复合膜的制备：通过力学性能筛选出最佳的 PVA 添加量，再按 Tab.2 的比例制备 PBAT 与 PTPS 复合材料（如 PT_3 中“PT”代表复合膜，“3”则代表 PTPS 的添加量）。将 PTPS 和 PBAT 放入双螺杆挤出机（双螺杆挤出机的工艺条件见 Tab.3）中进行挤出、造粒，将得到的颗粒静置 24 h，去除表面水分，然后通过单螺杆吹膜机（吹膜机工艺条件见 Tab.4）吹膜，并使用万能拉伸机测试其机械性能。

Tab. 1　Micro twin-screw extruder process parameters

Zone 1 temperature /℃	Zone 2 temperature /℃	Zone 3 temperature /℃	Feed speed /r·min^{-1}	Main engine speed /r·min^{-1}
160	165	170	35	30

Tab. 2 Mixing ratio of PBAT with thermoplastic starch

Sample	PBAT(wt%)	Thermoplastic starch(wt%)	Total
PBAT	100		100
PT_3	97	3	100
PT_6	94	6	100
PT_9	91	9	100
PT_{12}	88	12	100

Tab. 3 Twin screw extruder process parameters

Zone 1 temperature /℃	Zone 2 temperature /℃	Zone 3 temperature /℃	Zone 4 temperature /℃	Head temperature /℃	Feed speed /r·min^{-1}	Main engine speed /r·min^{-1}
140	150	155	160	160	60	50

Tab. 4 Process parameters of blown film machine

Barrel zone 1 temperature /℃	Barrel zone 2 temperature /℃	Barrel zone 3 temperature /℃	Temperature of Mold Zone 1 /℃	Temperature of Mold Zone 2/℃	Host speed /r·min^{-1}	Traction speed /r·min^{-1}
170	175	160	145	145	500	450

1.3 测试与表征

1.3.1 X 射线衍射分析：使用 X 射线衍射仪（XRD，型号 D8 advance，德国布鲁克）对热塑性淀粉进行结构分析。管电压：40 KV，管电流：100 mA，Cu、Ka 辐射(λ= 0.15418 Å)，扫描范围：10°-80°。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析：利用傅立叶变换红外光谱仪（型号 INVENIO R，德国布鲁克）对材料进行 ATR-FTIR 分析，测试光谱范围为 500~4000 cm^{-1}，分辨率为 0.4 cm^{-1}，扫描次数 32 次。

1.3.3 扫描电子显微镜分析：采用德国蔡司 Sigma 300 扫描电镜（SEM）对不同样品进行形貌观察。将其粘到导电胶上，之后进行喷金处理，测试电压为 15 kV。

1.3.4 熔体流动速率测试：采用熔体流动速率仪（型号 MFI-2322S，承德精密试验机有限公司）测试不同配方样品的熔体流动速率，选择标准载荷为 2.16 kg，测试温度为 190 ℃，每次加料 3~5 g，设定剪切时间为 10 s/次，切割样品段数为 5，称量 5 段样品条的质量，并根据式（1）计算熔体流动速率（MFR，单位 g/10 min）

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{600 \times m}{t} \quad (1)$$

式中：θ为实验温度，单位 ℃；m_{nom}为负荷质量，单位 kg；m 为取样条质量的平均值，单位 g；t 为切取样时间间隔，单位 s。

1.3.5 力学性能测试：将薄膜根据 GB/T 1040.1-2006 制成标准样条，在通过万能材料试验机（型号

ETM104B，深圳万测试验设备有限公司）进行拉伸性能测试。每批次样条至少测量 8 次，取其中重复性较好的 5 次，并记录平均值。初始标线距离：50 mm，拉伸速率：500 mm/min。

1.3.6 热重分析：采用热重分析仪（TG，型号 Q600，美国 TA-SDT ）对不同样品进行热重分析。测试条件：氮气气氛（25 mL/min），以 10 ℃/min 加热速率从 25 ℃~ 600 ℃。

1.3.7 差示扫描量热分析：对不同薄膜样品使用差示扫描量热仪（DSC，型号 Q2500，美国 TA）进行热分析。取 5-10 mg 样品，置于铝制坩埚中加盖并密封。在 N_2 气氛中，先以 10 ℃/min 升温速率从 25 ℃升温至 200 ℃，保温 5 min，再以 10 ℃/min 降温速率降温到-40 ℃，最后再升温到 200 ℃。总结晶度用 X_c 表示，按式（2）计算

$$X_c = \frac{\triangle H_m}{k * \triangle H^0} \times 100\% \tag{2}$$

式中：$\triangle H_m$为 PBAT 的熔融焓，单位 J/g；$\triangle H^0$ 为 PBAT 100 %结晶时的标准熔融焓，为 114 J/g；k 为样品中 PBAT 的质量分数。

1.3.8 透过率测试：使用紫外分光光度计（型号 UV-6100S，上海元析仪器有限公司）在 190-1100 nm 范围内测试不同热塑性淀粉含量的薄膜紫外-可见光谱。

1.3.9 接触角测试：使用接触角仪（型号 OCA 25，德国奥德利诺），确定水在材料表面的静态接触角，固定体积为 $4\mu l$的水滴落在样品表面，滚动角则需 $20\mu l$，接触角仪自动拍摄屏幕截图，每个样品测量 3 次。

2 结果与讨论

2.1 淀粉增塑剂含量的选择

2.1.1 单因素实验：改变甘油、乙二醇、柠檬酸含量，宏观上塑化后淀粉呈现由脆到韧的转变。初期塑化时，淀粉并不易成型，为了使塑化后淀粉与 PBAT 共混后有良好的加工性能，塑化后的淀粉 MFR 值也很重要，MFR 值越高，表明材料的流动性越好，更易成型加工，同时也便于后续测试，因此选用 MFR 值作为单因素指标，但每种增塑剂含量过多同时也影响 MFR 值。因此最终选择甘油含量 22%，乙二醇含量 12%，柠檬酸含量 1% 作为正交实验因素的基础。

Tab. 5 Single-factor experimental results of glycerol content

Number	Starch	Glycerol	Citric acid	Ethylene	Melt flow	Toughness/	Figure

				glycol	rate	brittleness	
1	69	18	1	12	4.46±0.08	Brittleness	
2	67	20			5.46±0.07	Brittleness, toughness	
3	65	22			6.33±0.26	Toughness, tenacity	
4	63	24			6.07±0.13	Toughness, insoluble matter(few)	
5	61	26			5.09±0.21	Toughness, insoluble matter(few)	

Tab. 6 Single-factor experimental results of ethylene glycol content

Number	Starch	Glycerol	Citric acid	Ethylene glycol	Melt flow rate	Toughness/ brittleness	Figure
1	71	22	1	6	3.71±0.06	Brittleness	
2	69			8	3.99±0.14	Brittleness, toughness	
3	67			10	4.68±0.09	Brittleness, toughness	
4	65			12	6.33±0.26	Toughness, tenacity	
5	63			14	5.55±0.21	Toughness, insoluble matter(many)	

Tab. 7 Single-factor experimental results of citric acid content

Number	Starch	Glycerol	Citric	Ethylene	Melt flow	Toughness/	Figure

			acid	glycol	rate	brittleness	
1	65	22	1	12	6.33±0.26	Toughness, tenacity	
2	64		2		6.13±0.14	Brittleness, toughness	
3	63		3		5.79±0.11	Toughness, insoluble matter (many)	
4	62		4		5.02±0.05	Toughness, insoluble matter (many), break	
5	61		5		4.55±0.13	Toughness, insoluble matter (many), break	

2.1.2 正交实验：选取三种增塑剂含量为考察因素，以拉伸强度为指标再次细致优化。经过正交实验各因素对拉伸强度的影响依次为 B（乙二醇含量）> A（甘油含量）> C（柠檬酸含量），最佳组合为 $A_2B_3C_2$。通过方差分析可知 B 因素 $P<0.05$，说明乙二醇含量具有显著性影响。因此最佳增塑剂配比为甘油 22%，乙二醇 13%，柠檬酸 1%，此条件下塑化的淀粉试样为 TPS，并在后续热塑性淀粉表征中与未塑化淀粉对比分析 XRD 晶型转变、FTIR 氢键强弱，机械强度、形貌及外观的改变、热性能及接触角的变化等。

Tab. 8　Orthogonal experimental factor level

Level	A(Glycerol content /%)	B(Ethylene glycol content /%)	C(Citric acid content /%)
1	21	11	0.5
2	22	12	1.0
3	23	13	1.5

Tab. 9　Orthogonal experiment results

Number	A(Glycerol content /%)	B(Ethylene glycol	C(Citric acid content /%)	Tensile

		content /%)		strength /MPa
1	21	11	0.5	2.165
2	21	12	1.0	2.242
3	21	13	1.5	2.423
4	22	11	1.0	2.609
5	22	12	1.5	2.217
6	22	13	0.5	2.539
7	23	11	1.5	2.166
8	23	12	0.5	2.015
9	23	13	1.0	2.477
K1	6.830	6.940	6.719	
K2	7.365	6.474	7.328	
K3	6.658	7.439	6.806	
R	0.535	0.965	0.522	
SSj	0.091	0.155	0.072	

Tab. 10 Analysis of variance table

Source of difference	SS	df	MS	F	P-value	Significance
B	0.15526	2	0.07763	26.32199	0.03660	*
C	0.07233	2	0.03616	12.26141	0.07541	
A	0.09063	2	0.04531	15.36426	0.06111	
Error	0.00590	2	0.00295			

SS: sum of squares; df: sum of squares；MS: mean square；F: F-test statistic；P-value: factor significance，0.01＜P-value≤0.05 means significant effect of factor on response

2.2 热塑性淀粉的表征

2.2.1 XRD 分析：从 Fig.1(a)可以看出，与天然的 CS 相比，使用甘油、乙二醇、柠檬酸等增塑剂塑化后的淀粉晶体结构发生了很大改变。未增塑 CS 在 XRD 图谱中显示出关于 A 型晶体结构的特征(15.5°、17.4°和 23.4°)，而在 TPS 中，观察到 13.8°、19.3°和 21.1°角处的 V 型晶体，V 型晶体是由直链淀粉在挤压或冷却过程中，以单螺旋形式快速结晶而引起的[10]。这说明增塑剂小分子进入淀粉颗粒，取代淀粉分子间和分子内氢键的相互作用力，破坏淀粉的结晶性。因此，天然 CS 的 A 型晶体结构也被破坏。Fig.1(b)是 PVA 和 PTPS 的 XRD 图，与 TPS 类似，在共混物中也未观察到 A 型晶体结构，取代的是 V 型晶体结构。PVA 的晶体结构特征峰在 11.5 °、19.7°角处，但在共混物的晶体结构中并未观察到 PVA 的特征峰，这表明 PVA 在共混物中不是独立形成的，而是与淀粉形成共晶结构，淀粉链和 PVA 形成新的结晶相[11]。通过 Tab.11 可知，TPS 和 PTPS 的结晶度均小于天然 CS，并更靠近增塑后的淀粉，表明淀粉塑化的成功。

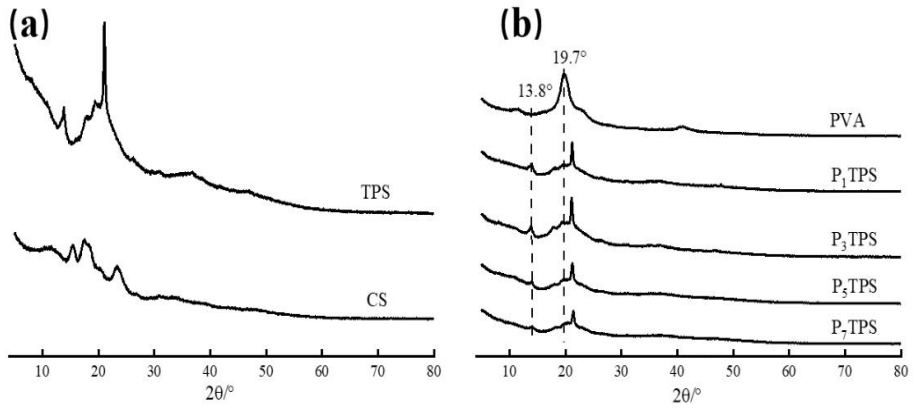


Fig. 1　X-ray diffraction before and after plasticization of starch: (a) starch and thermoplastic starch; (b) thermoplastic starch with different PVA additions

Tab. 11　Relative crystallinity of different samples

Sample	Relative crystallinity (%)
CS	27.59
TPS	9.25
P_1TPS	9.63
P_3TPS	12.83
P_5TPS	10.30
P_7TPS	11.07
PVA	34.59

2.2.2 FTIR 分析：Fig.2(a)与(b)均为 CS，TPS 以及 PTPS 的 FTIR 图谱。在 CS 转化为 TPS、PTPS 的过程中，增塑剂小分子通过与淀粉分子之间形成新的氢键来削弱淀粉分子内本身由羟基引起的强相互作用力，而 FTIR 是分析分子间氢键作用力强弱的合适方法。由图可知，3000 cm^{-1} ~3500 cm^{-1} 处的宽吸收峰为-OH 的伸缩振动；2800 cm^{-1} ~3000 cm^{-1} 处的吸收峰与 C-H 键伸缩振动有关；1640 cm^{-1} 附近为 H-O 的弯曲振动峰；1060 cm^{-1} ~1180 cm^{-1} 和 990 cm^{-1}~1050 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 CS C-O-H 基团中 C-O 键和脱水葡萄糖环中 C-O-C 基团的 C-O 键的伸缩振动。新生成的 1600 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 特征峰分别是结合水的典型吸收和单取代乙烯基的-C-H 拉伸[12]。1731 cm^{-1} 处被人认为是酯基的伸缩振动，因为当柠檬酸用作 CS 的增塑剂时，在挤出塑化过程中柠檬酸分子上的羧基（-COOH）会发生脱水反应形成酸酐，形成的酸酐可与淀粉分子链上的-OH 发生酯化反应，进而通过化学方式将柠檬酸小分子固定在淀粉分子链上，当 PVA 加入后 PVA 的羟基与淀粉的羟基形成氢键，从而进一步削弱淀粉分子内由羟基引起的氢键作用力，更加有利于淀粉的塑化[13]，此过程的反应机理如 Fig.3(a, b)所示。进一步观察-OH 的宽吸收峰可以发现，与 TPS，PTPS 相比 CS 的伸缩振动峰从 3367 cm^{-1} 分别降低至 3344 cm^{-1} 和 3342 cm^{-1}，宽峰也明显变窄，通过 Fig.2(c, d, e)峰拟合得知氢键有强、中、弱 3 种强度[14]，在淀粉中存在最多的是中等强度氢键，这 3 种氢键的峰面积在塑化后均呈现减小的趋势，表明淀粉分子间和分子内由羟基引起的氢键作用被极大程度的削减，且其与增塑剂小分

子形成更稳定的氢键，即红移现象。同时塑化后的淀粉在 998 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 附近出现双峰，而不是 CS 1010 cm^{-1} 的单峰，证实了淀粉的 C-O-H 基团和脱水葡萄糖环上的氧与增塑剂小分子形成新的分子间相互作用和更稳定的氢键[11]。

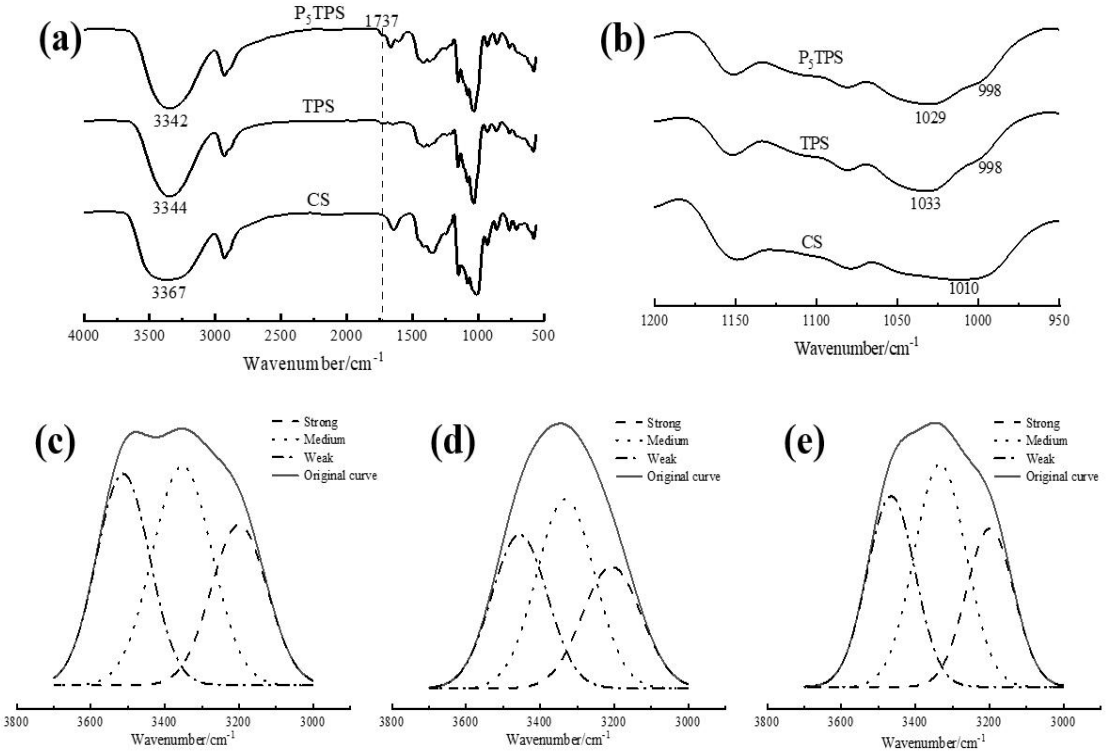


Fig. 2　FT-IR spectra of plasticized and unplasticized starch: (a) infrared map of starch and thermoplastic starch; (b) partial enlarged view of starch and thermoplastic starch; (c) CS hydroxyl region fitting; (d) TPS hydroxyl region fitting; (e) P_5TPS hydroxyl region fitting

Tab. 12　Summary of fitted peak areas

Sample	Strong regional area（3100~3300 cm^{-1}）	Medium regional area（3300~3500 cm^{-1}）	Weak regional area（3500~3700 cm^{-1}）
CS	63.03	91.94	79.36
TPS	58.28	89.17	69.62
P_5TPS	56.84	87.58	69.28

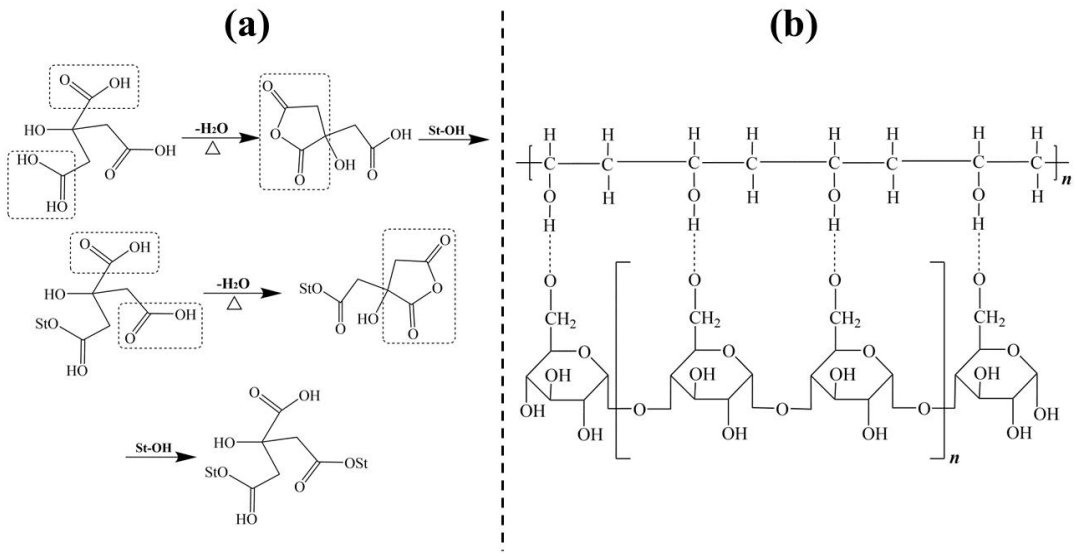


Fig. 3　Diagram of the reaction mechanism: (a) esterification of citric acid with starch; (b) reaction between starch and PVA to form hydrogen bonds

2.2.3 *力学性能分析*：CS 与增塑剂、PVA 机械混合后，需再经过挤出机热和剪切的作用，最终塑化成型，再测试力学性能。如 Fig.4 所示，拉伸强度随着 PVA 含量的增加而增加，PVA 添加量 1%时断裂伸长率最高，其余添加量均呈现下降趋势。P_1TPS、P_3TPS、P_5TPS、P_7TPS 的拉伸强度相较于 TPS 分别提高了 13.84%、15.81%、32.38%、44.72%。这是一方面由于 PVA 与 CS 分子中的羟基形成新的氢键，使 TPS 具有可塑性的同时提高了 TPS 的拉伸强度；另一方面是因为二者之间良好的相容性促使淀粉与 PVA 形成新的结晶相，这可从 XRD 中 PVA 晶体特征峰消除观察到，通过 Tab.11 看出 PVA 加入后结晶度高于 TPS，同时 PVA 在淀粉基体中分布均匀，提供良好的界面兼容性，确保应力的传递，这也印证了力学强度的提升[15]。尽管 PVA 的加入提升了材料的强度，但过量的填充可能会使材料变脆，从而使其断裂伸长率降低。PVA 添加量从 3%开始有所下降，并且随着含量越来越多，脆性也越来越明显，P_7TPS 下降幅度达到最大 21.76%，这可归因于 PVA 含量过多和过度塑化会促进聚合物基体内的团聚和空隙形成，阻碍两种聚合物之间的连接，进而导致力学性能下降。

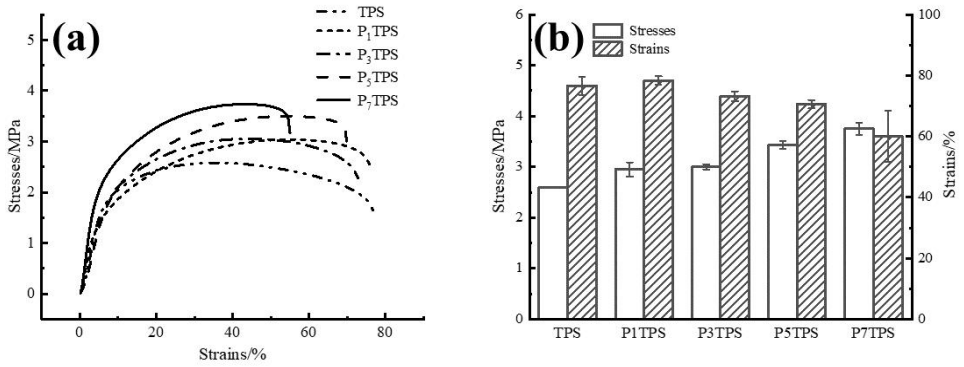


Fig. 4　Diagram of mechanical properties of PTPS: (a) stress-strain curve of PTPS; (b) error bar chart of PTPS mechanical properties

2.2.4 *形貌与外观分析*：如 Fig.5 表示 CS 颗粒以及通过熔融挤出工艺塑化的 TPS 和 PTPS 的微观形貌图，观察到使用增塑剂以及加入 PVA 后并未存在明显的淀粉颗粒，这进一步证明增塑剂在挤出机

中能够有效塑化淀粉。初期加入少量 PVA 时，表面存在少许碎片和不均匀的结构，此时塑化不充分，再加入适量 PVA 后碎片逐渐减少，表面存在凹凸不平，且并未观察到 PVA 颗粒，说明 PVA 在淀粉中的分布较为均匀，并有良好的界面兼容性，这与力学性能的提升结果相一致。在 Fig.6 中观察到 TPS，PTPS 的表观图，PVA 的存在改善淀粉在挤出过程中的耐热性，进而使颗粒的透明度和亮度降低。

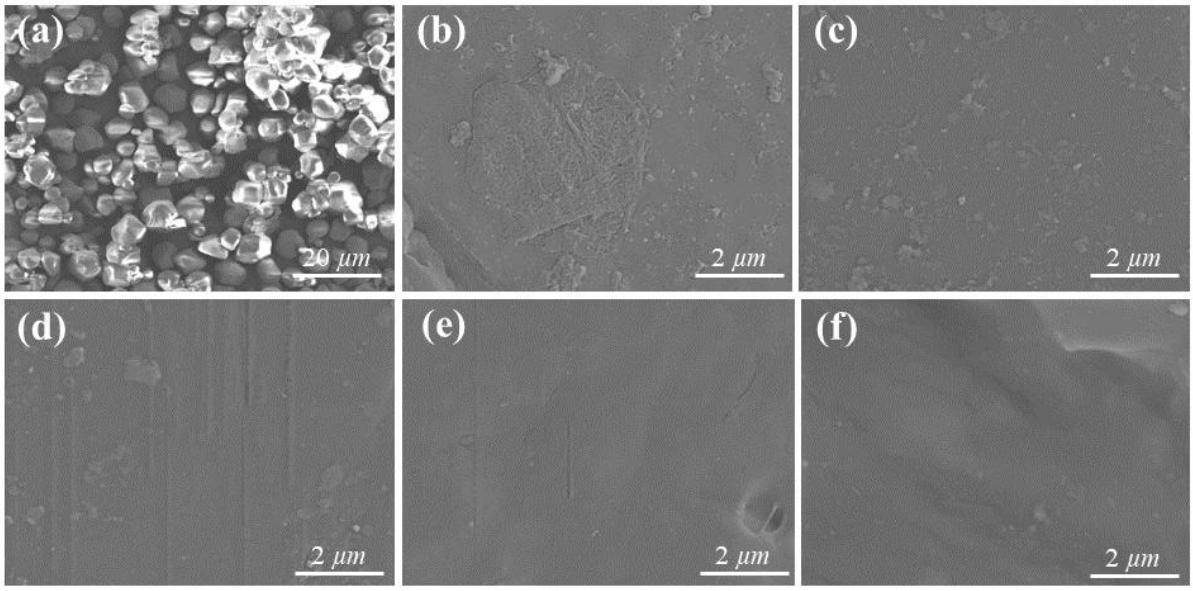


Fig. 5　SEM images of CS and PTPS: (a) CS; (b) TPS; (c) P_1TPS; (d) P_3TPS; (e) P_5TPS; (f) P_7TPS

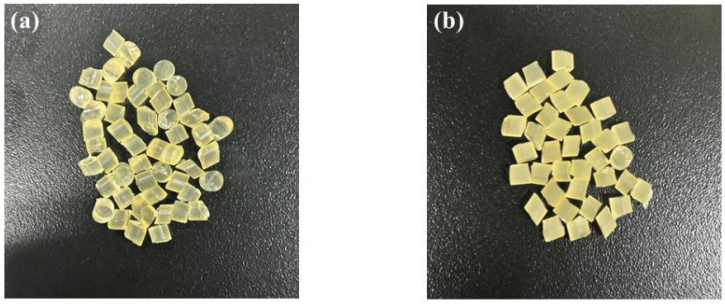


Fig. 6　Plasticized starch granules: (a) without PVA plasticized particles; (b) containing PVA plasticized particles

2.2.5 热性能分析：Fig.7 表示 PTPS 的结晶温度和熔融温度分别为 87.59 ℃、143.90 ℃，这与 PBAT 的加工温度相差不大，两者更易熔融共混。由 Fig.8(a)可知，天然 CS 在室温到 100 ℃范围涉及到非结合水的蒸发，而 Fig.8(b~f)为塑化后淀粉的热解行为，可以发现在 260~360 ℃范围均为淀粉分解速率最快阶段，在此阶段内糖苷键断裂，即 CS 结构中醚键的断裂而产生，并且葡萄糖环上相邻的羟基发生脱水反应，形成 C—C 键，引起淀粉快速分解，最终释放出 H_2O、CO_2 等；在 30~260 ℃范围伴随着水分以及甘油、乙二醇、柠檬酸等增塑剂小分子的挥发；在 360~600 ℃范围残碳受到不充分燃烧，转化为焦炭，进而释放出 H_2O、CO_2、CO[16]。与 CS 相比塑化后的淀粉初始分解温度（$T_{95\%}$）均呈现出增加，这得益于塑化后淀粉内增塑剂分子挥发的温度较高，提升了初始分解温度。增塑后的淀粉最大失重速率、$T_{50\%}$的温度分别降低了 9.31 ℃、15.17 ℃，但随着 PVA 的增加最大失重速率、$T_{50\%}$的温度也在逐渐提升，这说明在更高温度下 PVA 加入后使得 TPS 表现出更高的热稳定性，且不

影响后续的加工使用。

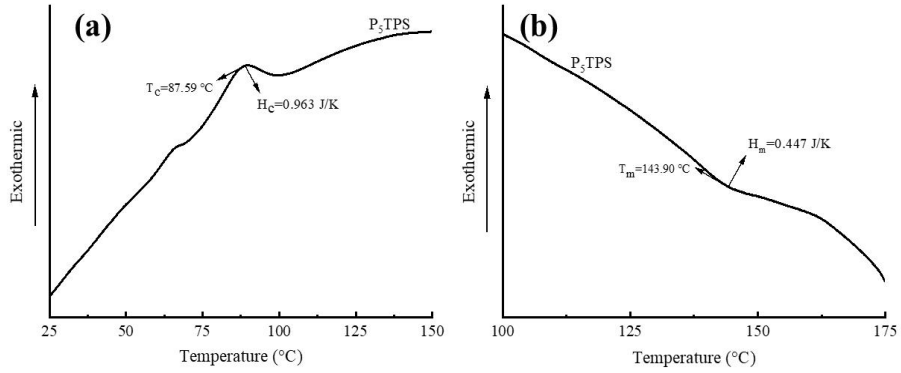


Fig. 7　DSC curves for PTPS: (a) crystallization curves of PTPS; (b) fusion curves of PTPS

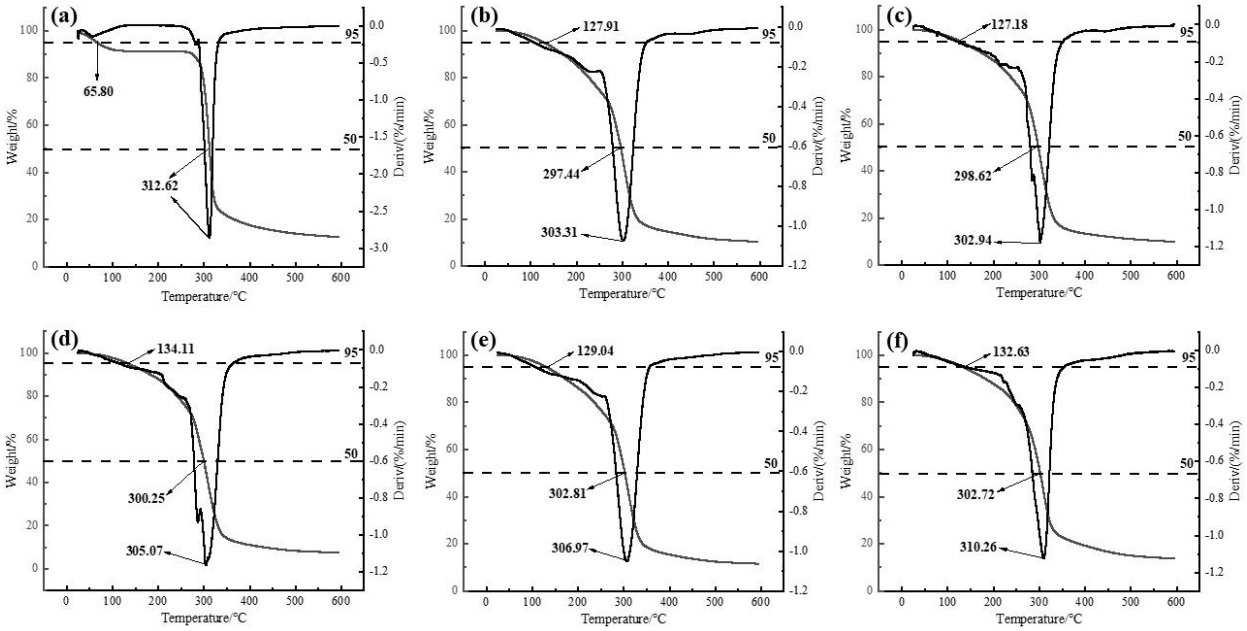


Fig. 8　TG curve of PTPS:(a) CS; (b) TPS; (c) P_1TPS; (d) P_3TPS; (e) P_5TPS; (f) P_7TPS

2.2.6 接触角分析：如 Fig.9 所示，相较于极易亲水的天然 CS，增塑后的淀粉水接触角明显增大，这是因为天然 CS 分子内以及表面暴露的羟基数量非常多，而塑化后的淀粉由于多种复配增塑剂破坏了 CS 分子内和分子间原有的氢键作用力，甘油，乙二醇分子的羟基与 CS 中的羟基形成新的氢键，柠檬酸经过酯化反应减少羟基数目，有效减少了淀粉表面的亲水位点；另外淀粉分子间作用力的减弱，导致淀粉内部氢键网络结构被破坏，进而表面能降低，最终接触角增加[17]。进一步观察发现，水接触角随着 PVA 含量的增加而增加，由于 PVA 链上也存在羟基，可在塑化的基础上继续与 CS 中的羟基形成新的氢键，暴露可用的羟基减少[18]，从而提升了材料的水接触角。

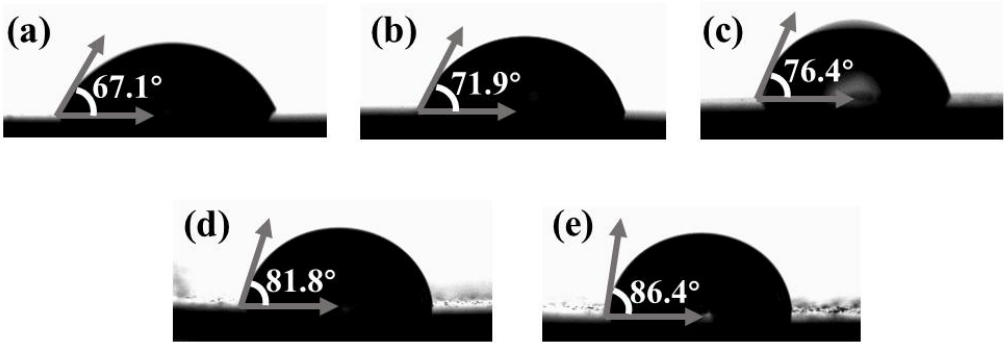


Fig. 9　Contact angle of PTPS: (a) TPS; (b) P_1TPS; (c) P_3TPS; (d) P_5TPS; (e) P_7TPS

2.3 PBAT/PTPS 复合膜的表征

2.3.1 MFR 分析：Fig.10 为添加了不同比例的热塑性淀粉的熔体流动速率图，MFR 与聚合物的加工性能密切相关，较高的 MFR 表明材料流动性好，易于加工，较低的 MFR 表明材料流动性差，不利于加工。因此复合材料在高温下的流动性对 PBAT 的成型加工起着至关重要的作用。PBAT 的熔体流动速率为 8.08 g/10min，随着热塑性淀粉含量的增加复合材料的流动速率从 14.27 g/10min 提升到 16.67 g/10min，这是由于热塑性淀粉中含有大量的增塑剂，不但降低了淀粉分子内的氢键作用力，还减少了分子链之间的摩擦，进而使复合材料的流动性变好，MFR 增大。

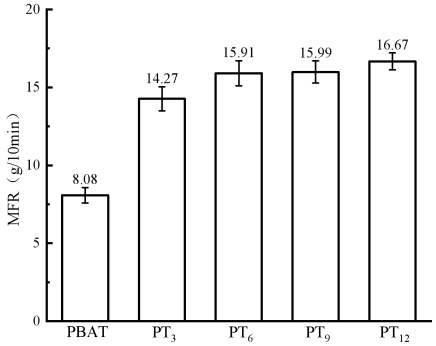


Fig. 10　Melt flow rate of PBAT and PBAT/PTPS

2.3.2 力学性能分析：如 Fig.11 所示，加入不同比例的热塑性淀粉 PT_3、PT_6、PT_9的拉伸强度相较于 PBAT 分别提高了 5.99%、5.45%、0.2%，断裂伸长率相较于 PBAT 分别提高了 17.98%、21.82%、27.99%。断裂伸长率大幅度提高可归因于增塑剂的使用能够起到润滑作用，增强 PBAT 分子链的运动能力[19]，进一步分析可知，热塑性淀粉使用甘油、乙二醇、柠檬酸和 PVA。复配增塑剂不仅提高了断裂伸长率，还有着良好的拉伸强度。PT_{12}力学性能均有所降低，这是因为尽管在增塑剂的作用下提升了材料的断裂伸长率，但过量的热塑性淀粉填充可能会使淀粉颗粒在 PBAT 基体中的分散性不好，容易发生团聚，这些团聚点在拉伸过程中首先受到应力集中，材料发生变脆，从而降低其力学性能[20]。当填量达到 12%及以上时，这种现象尤为明显。

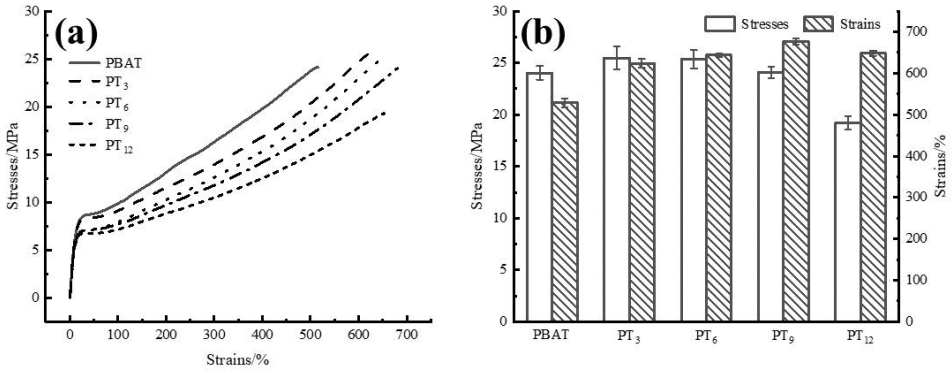


Fig. 11　Mechanical properties of PBAT/PTPS with different contents: (a) stress-strain curve of composite film; (b) error bar chart of composite film

2.3.3 DSC 分析：如 Tab.13 和 Fig.12 所示为 PBAT 与 PTPS 复合膜的熔融温度，结晶温度以及结晶度。由 Fig.12(b)可知，不同含量的热塑性淀粉加入后，复合膜的熔融温度均在 132 ℃附近。Fig.12(a)与 Tab.13 表明，与纯 PBAT 相比加入不同含量的热塑性淀粉的复合薄膜结晶温度以及结晶度均有所提高，这是因为少量热塑性淀粉在体系中起到异相成核的作用，PBAT 分子结构中既有长亚甲基链的韧性，又有苯环的刚性，在增塑剂的润滑作用下，减少分子链之间的相互缠结，使分子链之间容易发生相对滑移，分子间的排列趋于有序，进而增强 PBAT 分子链的运动能力，导致结晶度的增加，薄膜整体结构更加致密，从而提升薄膜的力学性能[21]。复合膜的结晶度初期增加，这归因于结晶区分子链平行有序排列，无定形区分子链松弛不规则聚集，且无定形区具有较高的延展性，同时占比较大，拉伸过程发生容易较大的塑性形变，进而提升了断裂伸长率；后期结晶度有所下降，无定形区占比变小，这因为当热塑性淀粉的掺量过量添加时，可能会发生团聚，大量淀粉分子会堆集在一起，削弱淀粉与 PBAT 的界面作用，阻碍 PBAT 分子链的相对运动，影响聚合物的结晶行为，导致结晶度及结晶温度均下降。随着团聚的增加，薄膜的脆性增加，在受力时容易发生断裂，因此力学性能下降。

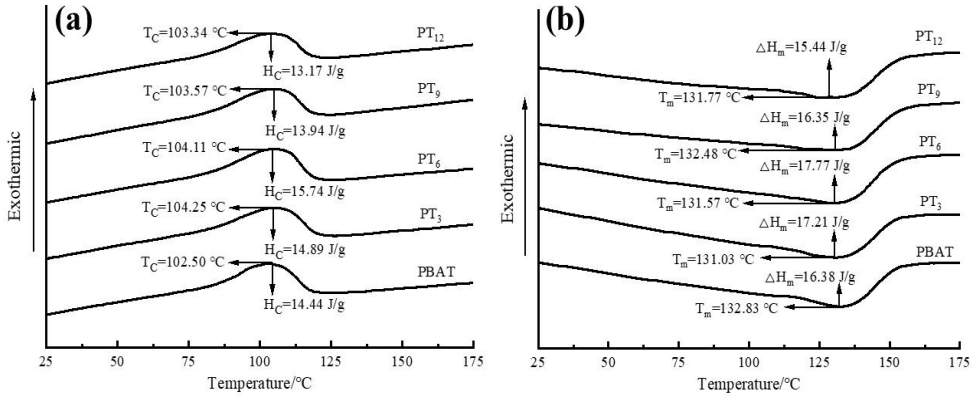


Fig. 12　DSC curves of PBAT/PTPS composite membranes with different contents: (a) crystallization curves of PBAT/PTPS composite membranes; (b) melt curves of PBAT/PTPS composite membranes

Tab. 13　DSC data of PBAT/thermoplastic starch composite film

Sample	Tc/℃	Hc/(J/g)	Tm/℃	△Hm/(J/g)	Xc/%
PBAT	102.50	14.44	132.83	16.38	14.37
PT_3	104.25	14.89	131.03	17.21	15.56
PT_6	104.11	15.74	131.57	17.77	16.58
PT_9	103.57	13.94	132.48	16.35	15.76
PT_{12}	103.34	13.17	131.77	15.44	15.39

2.3.4 形貌分析：Fig.13(a)为 PBAT 膜的微观形貌，可以观察到表面无明显颗粒且较为平整， PT_3 与 PT_6 样品表面可见淀粉颗粒均匀分散于 PBAT 基体中，且与 PBAT 包覆良好，无明显相分离和团聚。这种均匀分散与紧密包覆的微观结构，表明热塑性淀粉在少量添加时，两相间具备了较好的相容性，在拉伸过程中有利于应力在界面处的有效传递，这对应了 PT_3，PT_6 力学性能提升的结果。观察 PT_9，PT_{12} 当热塑性淀粉含量进一步增加时，表面出现明显的淀粉颗粒团聚，颗粒尺寸增大，且部分区域可见因界面结合弱而导致的颗粒脱落，形成微米级缺陷。这直接导致材料内部应力集中点的增加，拉伸时在集中点首先断裂，这与 PT_9 与 PT_{12} 力学性能显著下降相对应。

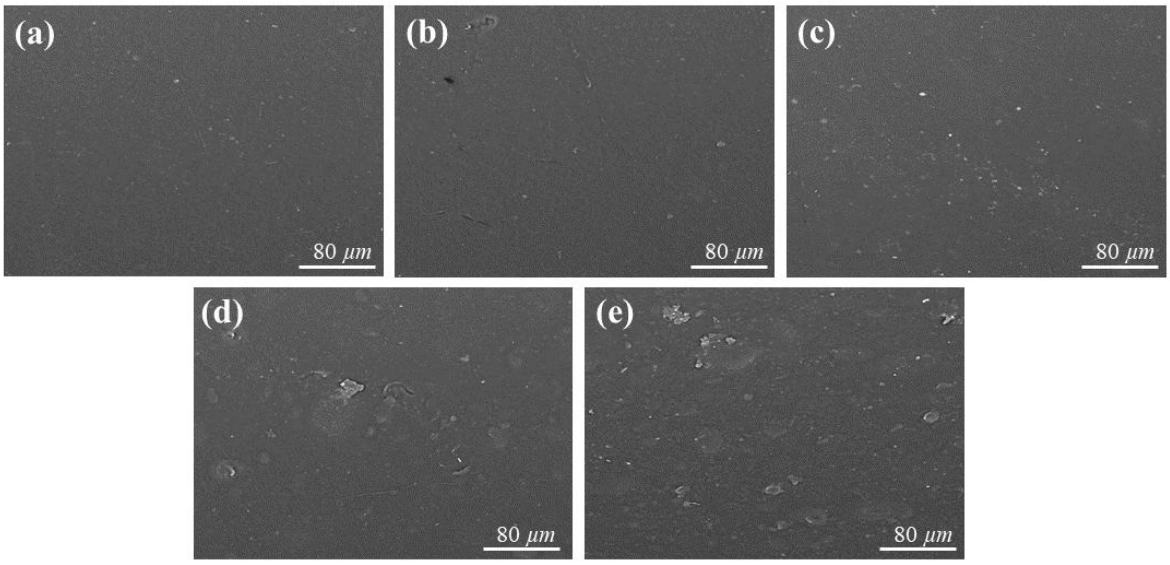


Fig. 13　SEM images of PBAT/PTPS: (a) PBAT; (b) PT_3; (c) PT_6; (d) PT_9;(e) PT_{12}

2.3.5 接触角及滚动角分析：Fig.14 显示了 PBAT/PTPS 复合膜接触角，随着热塑性淀粉的含量增加，复合膜的接触角逐渐增大，一方面由于塑化后淀粉分子内羟基与增塑剂分子羟基形成新的氢键，导致表面暴露的羟基减少，与 PBAT 共混后，因 PBAT 分子链端存在羟基，淀粉内剩余羟基会继续与 PBAT 形成新的氢键[22]，减少了暴露的羟基；另一方面淀粉颗粒与 PBAT 形成相界面，在 SEM 中观察到表面形成微米级的粗糙结构，这种粗糙度会进一步放大材料的疏水特性[17]，暴露羟基减少与微观粗糙度协同使复合膜的接触角增大。滚动角是指液滴开始从倾斜表面上滚落所需的最小倾斜角度，由 Fig.15 看出，随着热塑性淀粉的含量增加，复合膜的滚动角呈现出减小趋势，进一步说明材料表面疏水性提高，当添加量为 6 %时，倾斜角度为 35.1°，而纯 PBAT 倾斜角度为 44.8°，这说明水滴

在薄膜表面的移动性好，粘附力低。薄膜在使用过程中，水滴在倾斜角度较小时更容易脱落，并带走表面灰尘污染物，进而减少了水分对膜的影响。PT_6静态接触角提升 9.7°，滚动角减少 9.7°（降幅 21.65 %）。

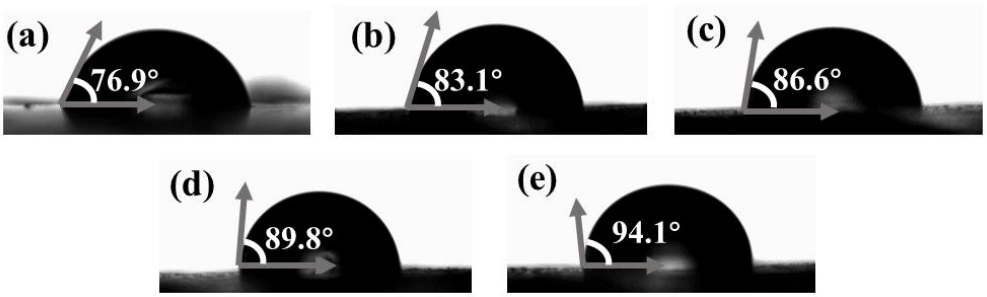


Fig. 14 Contact angle of PBAT/PTPS: (a) PBAT; (b) PT_3; (c) PT_6;(d) PT_9; (e) PT_{12}

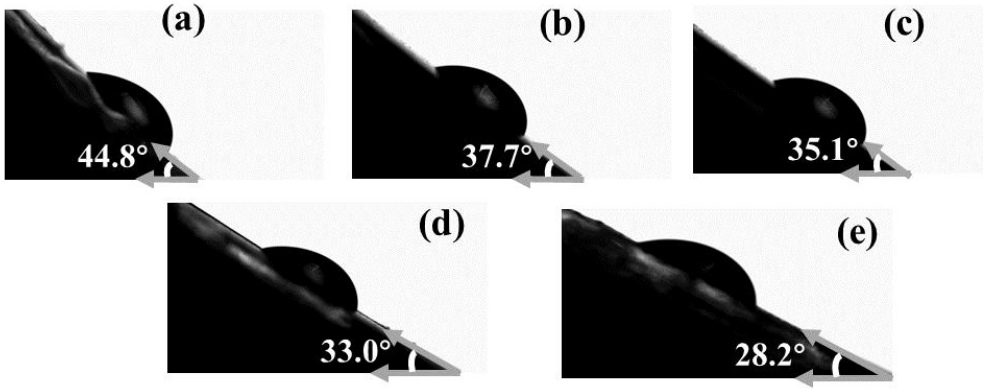


Fig.15 Roll angle of PBAT/PTPS: (a) PBAT; (b) PT_3; (c) PT_6; (d) PT_9; (e) PT_{12}

2.3.6 透过率分析：如 Fig.16 所示，PBAT/PTPS 复合膜在可见光范围（400-800 nm）内的 UV 阻断能力。由于苯环和羰基的存在，PBAT 的 UV-vis 显示出较差的 UV-A（320-400 nm）阻隔性能。结果表明，UV-A 和 UV-B 阻隔能力随着淀粉在 PBAT 中的含量增加而增加，这是因为一方面，淀粉颗粒作为分散相与 PBAT 连续相形成相界面，两相间折射率差异使紫外线在相界面处发生反复散射与折射，有效延长了光路、耗散了紫外能量；另一方面，淀粉颗粒不规则的相形态进一步增强了光散射效应，构成了物理屏蔽网络[23]，进而提升了复合材料的整体紫外线阻隔能力。并且与 PBAT 相比，PT_6在 400 nm 处紫外透过率降低了 40.32%。

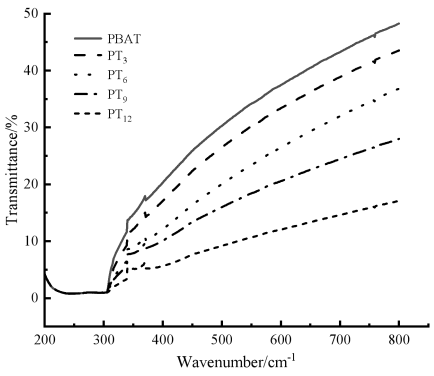


Fig. 16　Transmittance curves of PBAT/PTPS composite films

3 结论

天然淀粉经甘油，乙二醇，柠檬酸等增塑剂复配塑化后形成热塑性淀粉 TPS，其分子间的氢键作用减弱，热塑化程度明显提高，表现出较好的加工稳定性和力学性能。再引入 5% PVA 制得改性热塑性淀粉 PTPS，进一步改善 TPS 的相结构与分子间作用，与 TPS 相比 PTPS 的热稳定性有所提高，接触角增大 14.7°，拉伸强度提升 32.38%。当 PTPS 添加量为 6%时与 PBAT 共混得到的复合膜性能最佳，与 PBAT 相比 PBAT/PTPS 复合膜拉伸强度和断裂伸长率别提高了 5.45%、21.82%，结晶度由 14.37%提升至 16.58%，滚动角降幅达 21.65%，紫外阻隔能力在 400 nm 处下降了 40.32%，在保持生物可降解性的同时，实现力学性能、表面疏水性与紫外阻隔的同步提升。这为开发低成本、高性能生物降解包装膜提供了理论依据和技术参考。

参考文献：

[1] Roy S, Ghosh T, Zhang W L, et al. Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: a mini-review[J]. Food Chemistry, 2024, 437:137822.

[2] Khalid N, Aqeel M, Noman A, et al. Impact of plastic mulching as a major source of microplastics in agroecosystems[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445: 130455.

[3] Meng X Z, Ye Y, Yang R. Computational and experimental study on the mechanism of CO_2 production during photo-oxidative degradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate): differences between PBA and PBT segments[J]. Macromolecules, 2023, 56: 7749-7762.

[4] Tang K, Wang S Z, Liu H T, et al. Manipulation of crystallization nucleation and mechanical properties of PBAT films by octadecylamine-cellulose[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 4276-4285.

[5] Compart J, Singh A, Fettke J, et al. Customizing starch properties: a review of starch modifications and their applications[J]. Polymers, 2023,15:3491.

[6] Martinez Villadiego K, Arias Tapia M J, Useche J, et al. Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: a review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30: 75-91.

[7] Zhang Y R, Zhang S D, Wang X L, et al. Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78: 157-161.

[8] Cai K, Wang X D, Yu C H, et al. Enhancing the mechanical properties of PBAT/thermoplastic starch (TPS) biodegradable composite films through a dynamic vulcanization process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12: 1573-1583.

[9] Wadaugsorn K, Panrong T, Wongphan P, et al. Plasticized hydroxypropyl cassava starch blended PBAT for improved clarity blown films: Morphology and properties[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 176: 114311.

[10] Castaño J, Rodríguez-Llamazares S, Sepúlveda E, et al. Morphological and structural changes of starch during processing by melt blending[J]. Starch, 2017, 69: 1600247.

[11] Kahvand F, Fasihi M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 775-781.

[12] Taiatele I, Dal Bosco T C, Faria-Tischer P C S, et al. Abiotic hydrolysis and compostability of blends based on cassava starch and biodegradable polymers[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27: 2577-2587.

[13] 杨文渊, 何牧真, 胡圣飞. 松香代替部分甘油与纤维素纳米晶协同改性聚乙烯醇/热塑性淀粉可降解材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(11): 40-49.
Yang W Y, He M Z, Hu S F. Rosin replaces part of glycerol and cellulose nanocrystals to synergistically modify polyvinyl alcohol/thermoplastic starch degradable materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(11): 40-49.

[14] Athokpam B, Ramesh S G, McKenzie R H. Effect of hydrogen bonding on the infrared absorption intensity of OH stretch vibrations[J]. Chemical Physics, 2017, 488-489: 43-54.

[15] Guo B, Zha D D, Li B G, et al. Polyvinyl alcohol microspheres reinforced thermoplastic starch composites[J]. Materials, 2018,11: 640.

[16] Patnaik S, Panda A K, Kumar S. Thermal degradation of corn starch based biodegradable plastic plates and determination of kinetic parameters by isoconversional methods using thermogravimetric analyzer[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93: 1449-1459.

[17] Zhang X, Liu W, Liu W, et al. High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 142: 551-558.

[18] Jiang J Z, Zhang X C, Gao S, et al. Effects of adding methods and modification types of cellulose on the physicochemical properties of starch/PBAT blown films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 223: 1335-1343.

[19] Zhou S Y, Jin Y J, Guo M L, et al. Synergistic toughening and strengthening of PBAT/TPS blends by microcrystalline cellulose-hyperbranched polyester grafting derivative[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2025, 33: 3064-3075.

[20] Li H H, Ding J P, Aytibeke Y, et al. Effect of titanate coupling agent on antioxidant property and UV blocking property of PBAT/lignin composite films[J]. Polymer Testing, 2024,140:108613.

[21] Guo M L, Jin Y J, Han X L, et al. Biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastic starch sustainable blends modified by epoxy-terminated hyperbranched polyester with excellent mechanical properties and high transparency[J]. Starch, 2023, 75: 2200169.

[22] Choo J E, Park T H, Kim S K, et al. Incorporation of pyromellitic dianhydride for enhanced performance in PBAT/thermoplastic starch blend[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 305: 141260.

[23] Rafique H A R, Lee B K. Bio-derived carbon dot-loaded PVA/CNC films with antioxidant, UV-blocking, and antimicrobial properties for active food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2026, 337: 149455.

Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol-Modified Thermoplastic Starch and Polybutylene Adipate/terephthalate Composite Films

Liupeizhi Yuan[1], Yan Li[1], Ablat Ablimit[1], Yitong Jiang[1], Min Liu[1,2], Mamatjan Yimit[1]

(1. School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. School of Chemical

Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Polybutylene adipate/terephthalate **(**PBAT) is a biodegradable plastic with excellent film-forming and processing properties. However, its poor mechanical performance and high cost limit its application in packaging. In this study, thermoplastic starch (PTPS) was first prepared by melt extrusion using a composite plasticizer, polyvinyl alcohol (PVA), and starch, and then blended with PBAT to produce PBAT/PTPS composite films via blow molding. The structure of the plasticized starch and the properties of the composite films were analyzed through FT-IR, XRD, and DSC. The results indicate that the composite plasticizer forms more stable hydrogen bonds with starch, resulting in a tensile strength of 2.59 MPa and an elongation at break of 76.67%. After adding 5% PVA, the tensile strength of PTPS is increased significantly by 32.43% compared to thermoplastic starch without PVA, while the elongation at break is slightly decreased by 7.96%. When the PTPS mass fraction is 6%, the tensile strength and elongation at break of the composite film are increased by 5.45% and 21.82%, respectively, compared to pure PBAT film, with a 2.21% increase in crystallinity. The water contact angle is decreased by 21.65%, and UV blocking at 400 nm drops by 40.32%. Research demonstrates that incorporating PTPS not only enhances the mechanical properties and crystallinity of PBAT while significantly reducing the water contact angle, but also lowers the production cost of PBAT.

Keywords: polybutylene adipate/terephthalate; thermoplastic starch; plasticizer; polyvinyl alcohol