http://pmse.scu.edu.cn

乙酰化淀粉与聚羟基丁酸酯协同作用对聚乳酸力学性能的影响

李 俊，李智聪，王静文，姚先超，林日辉
（广西民族大学 化学化工学院 广西多糖材料与改性重点实验室，广西 南宁 530006）

摘要：聚乳酸（PLA）是一种具有完全降解能力的热塑性材料。然而，其较高的成本和较差的力学性能限制了其广泛应用。为了克服这些不足，文中采用浇铸法制备了聚乳酸/乙酰化淀粉/聚羟基丁酸酯（PLA/ACS/PHB）三元共混复合薄膜，以使PLA能更好地应用到包装行业。为探讨ACS和PHB对PLA力学性能的协同增强作用，首先制备了不同取代度（DS）的ACS与PLA的二元复合薄膜，对其力学性能进行了分析。在此基础上，为进一步增强和优化薄膜的力学性能，向二元混合材料中分别加入5%，10%，15%和20%的PHB，制备了PLA/ACS/PHB三元复合薄膜，对其进行了更深入的力学性能评估。结果表明，PLA与ACS以7:3的质量比共混时，复合薄膜的力学性能发生了显著变化。值得注意的是，在PLA与ACS（1:1）薄膜中加入10%的PHB后，较未添加PHB的PLA/ACS（1:1）薄膜，断裂伸长率（EB）提高了约115%，表明PHB的加入在增强复合薄膜延展性方面具有显著效果。

关键词：聚乳酸；乙酰化淀粉；聚羟基丁酸酯；力学性能
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0117-10

聚乳酸（PLA）是一种因其环保特性而备受关注的潜在石油基塑料替代品，具有低碳排放、可回收、可生物降解等优势，在多个领域得到了广泛应用[1]。然而，由于PLA自身的局限性，如易结晶、脆性高、生产成本较高等[2]，其推广和应用仍面临挑战。常通过添加增塑剂、生物降解聚合物或填充材料来改善PLA的应用性能[3]。

淀粉价格低廉、来源广泛，是一种生物可降解和可再生的高分子生物聚合物。淀粉经改性后展现出良好的塑性、增容特性等性能，是改进PLA性能的潜在生物基填充剂[4]。Yang等[5]用PLA与乙酰化改性的玉米淀粉通过浇铸法制备复合膜，在改性淀粉取代度(DS)为2时力学性能最佳，共混膜拉伸强度（TS）和断裂伸长率（EB）分别约为5 MPa和9%，然而，随改性淀粉DS增加，力学性能先增加后降低。Trinh等[6]合成了一种淀粉接枝聚乳酸（St-PLA）共聚物作为热塑性淀粉（TPS）/PLA共混物的增容剂，加入5% St-PLA，复合膜的TS提高75%，EB从1.65%提高到4.25%，薄膜的柔韧性得到了显著改善。Zhang等[7]用包覆法将壳聚糖（CS）/茶多酚（TP）抗菌剂包覆在PLA/淀粉醋酸酯（SA）基膜表面制备了PLA/SA/CS/TP复合膜，浓度0.4% TP的复合膜TS为（24.96±0.65）MPa，EB为15.12%±0.54%，复合膜的韧性和弹性得到了显著提高。可见，淀粉在改善PLA复合材料力学性能方面具有一定效果。然而，由于淀粉分子固有属性以及淀粉和PLA相容性差等原因，淀粉含量较高时，PLA复合材料的加工性能和力学性能难以提升，极大地限制了材料的生产和应用。因此，基于界面分子作用增强策略，可添加其他组分以改善淀粉与PLA之间的相互作用，优化材料性能。

聚羟基丁酸酯（PHB）是一种由微生物通过碳同化过程生成的脂肪族热塑性聚酯类聚合物，具有优

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0124
收稿日期：2024-07-07
基金项目：国家自然科学基金资助项目（21766004）；广西高校中青年教师科研基础能力提升项目（2023KY0175）；广西民族大学科研基金资助项目（引进人才科研启动项目，2024KJQD06）；广西民族大学研究生教育创新计划项目（gxmzu-chxs2024227）
通讯联系人：姚先超，主要从事生物质资源开发研究，E-mail: yaoxch@gxmzu.edu.cn；
林日辉，主要从事化学、蛋白质与酶工程方面研究，E-mail: rihuilin@163.com

良的气体阻隔性、可降解性和高结晶度等特点[8]。PHB的分子结构中存在羰基和酯基，这些基团能够与淀粉的羟基、PLA的羧基相互作用，有利于改善淀粉与PLA的相互作用。本文研究了PHB含量对PLA/ACS/PHB复合膜力学性能、微观结构、结晶行为、热稳定性等性能的影响，为可完全生物降解材料的开发提供了基础数据支持。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原淀粉（木薯淀粉）：广西岑溪市三角淀粉责任有限公司；甲烷磺酸、聚羟基丁酸酯、聚乳酸：上海麦克林生化科技股份有限公司；三氯甲烷：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；无水乙醇、冰乙酸、乙酸酐：均为分析纯，成都市科隆化学品有限公司；

Avance600MHz型核磁共振：德国Bruker公司；UV-2600紫外分光光度计：日本岛津公司；Mini Flex 600型X射线衍射仪：日本Rigaku公司；TG209F3热重分析仪：德国耐驰仪器制造有限公司；万能试验机：深圳三思纵横科技股份有限公司；SUPRA 55 Sapphier场发射电子显微镜：德国卡尔蔡司公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PLA/ACS复合膜的制备：参考王静文等[9]的方法制备乙酰化淀粉（ACS)。采用三氯甲烷为溶剂，将不同取代度（DS分别为1.8，2.1和2.6）的ACS与PLA分别溶解，溶液浓度均为5%。随后，将PLA与ACS按以下质量比混合：10:0，7:3，6:4，5:5，4:6，3:7和0:10，并加入10%（淀粉干质量）的三乙酸甘油酯为增塑剂。将混合均匀的铸膜液（10 g）浇铸在聚四氟乙烯模具中，并在室温自然挥发干燥，制备得到PLA/ACS复合薄膜。根据ACS取代度不同，复合薄膜分别命名为Pa1.8，Pa2.1和Pa2.6，如Tab.1所示。

1.2.2 PLA/ACS/PHB复合膜的制备：为进一步提升复合薄膜的力学性能，基于二元复合薄膜开展了不同含量PHB的添加实验。首先，将PHB制备成2.5%浓度的溶液，按PLA与ACS总溶液百分比分别加入5%，10%，15%和20%的PHB，以1.2.1节方法制备PLA/ACS/PHB复合膜，并分别命名为PAP(不添加PHB)，PAP1(5% PHB)，PAP2(10% PHB)，PAP3(15% PHB)和PAP4(20% PHB),如Tab.2所示。

这一系列实验旨在系统评估不同含量PHB对PLA/ACS/PHB复合薄膜力学性能的影响，以期为未来的材料设计与优化提供科学依据和参考。

1.3 测试与表征

1.3.1 薄膜电镜表征：将薄膜用导电双面胶固定在样品台上，在膜的表面喷一层铂金膜，使用扫描电子显微镜观察膜的表面和横切面并拍照。

1.3.2 结晶结构分析：将薄膜剪成2 cm×2 cm的正方形，用双面胶将薄膜固定在样板的凹槽上，放入X射线衍射（XRD）仪中进行分析。X衍射仪参数设置：

Tab. 1 PLA/ACS composite film formula

Film	ACS (DS)	*m*(PLA):*m* (ACS)	Plasticizer content/%
Pa1.8	1.8	10:0, 7:3, 4:6, 5:5, 4:6, 3:7, 0:10	10
Pa2.1	2.1	10:0, 7:3, 4:6, 5:5, 4:6, 3:7, 0:10	10
Pa2.6	2.6	10:0, 7:3, 4:6, 5:5, 4:6, 3:7, 0:10	10

Tab. 2 PLA/ACS/PHB composite film formula

Film	*m* (PLA):*m* (ACS)	PHB/%	Plasticizer content/%
PAP	5:5	0	10
PAP1	5:5	5	10
PAP2	5:5	10	10
PAP3	5:5	15	10
PAP4	5:5	20	10

Cu靶射线,Ni为滤波片,电流15 mA,电压40 kV,扫描速率为8(°)/min,步宽0.02°。

1.3.3 复合膜厚度测量:使用INSIZE数字微米千分尺,随机挑选6个不同区域测量膜的厚度,精度为0.001 mm。测量薄膜的厚度是为了精确测量力学性能。

1.3.4 复合膜拉伸性能测试:采用万能试验机仪器测定。采用国标GB/T 1040.3-2006方法测试复合膜的断裂拉伸率(EB)和拉伸强度(TS)。复合膜切成矩形(2.5 cm×15 cm),在53%相对湿度室温放置2 d。膜间距为5 cm,以3 mm/min的拉伸速度进行拉伸试验。根据薄膜的应力与应变计算断裂伸长率、拉伸强度,重复测试3次。计算EB和TS公式如式(1)和式(2)所示

$$EB=\frac{L-L_0}{L_0} \tag{1}$$

$$TS=\frac{G}{a\times b} \tag{2}$$

式中:L_0——膜的初始位移,mm;L——膜断裂时的位移,mm;G——最大应力,N;a——膜宽度,mm;b——膜厚度,mm。

1.3.5 不透明度测试:用日本岛津UV-2600紫外分光光度计测试薄膜的不透明度。将薄膜切成1 cm×4 cm的长方形,贴在比色皿的内壁,在600 nm处读取吸光值,每个样品做3次。膜不透明度计算公式如式(3)所示

$$\text{Opacity}=A_{600}/X \tag{3}$$

式中:A_{600}——紫外波长600 nm处的吸光度;X——膜的厚度,mm。

1.3.6 水溶性和水蒸气渗透性测试:将样品放入烘箱,50 ℃脱水干燥24 h,记录样品的初始质量(m_1)。然后在室温条件下,放入蒸馏水中浸泡24 h,结束后将样品取出,放入50 ℃烘箱中干燥24 h,记录质量m_2。此过程重复3次。水溶性计算公式如式(4)所示

$$\text{Water solubility}=\frac{m_1-m_2}{m_2} \tag{4}$$

式中:m_1——样初始质量,mg;m_2——最终质量,mg。

对参考文献[10]测定薄膜的水蒸气渗透率进行修改。首先将干燥剂无水氯化钙放入透明玻璃杯内,水平放置,相对湿度为0%,记为RH_1。然后用薄膜覆盖杯顶,用液体石蜡密封。将氯化钠饱和盐溶液放入干燥器中,相对湿度为75%,记为RH_2。在室温条件下,每隔24 h测量杯子的质量,每个样测3次。水蒸气透过率(WVTR)和水蒸气渗透率(WVP)计算公式如式(5)和式(6)所示

$$\text{WVTR}=\frac{\Delta m}{\Delta t A} \tag{5}$$

$$\text{WVP}=\frac{\text{WVTR}}{P(PH_2-RH_1)}X \tag{6}$$

式中:$\frac{\Delta m}{\Delta t}$——增加的质量,g/s;$A$——膜暴露出的表面积,$m^2$;$X$——膜的厚度,mm;$P$——3.169 kPa。

1.3.7 热稳定性分析:用热重分析仪对薄膜进行热重分析。将薄膜(1~10 mg)放入铝锅。在氮气吹扫环境中,以10 ℃/min的升温速率从30 ℃加热到600 ℃。

2 结果与讨论

2.1 ACS和PHB对PLA复合膜力学性能的影响

2.1.1 单组分ACS对PLA/ACS共混膜拉伸性能的影响:如Fig.1所示,纯聚乳酸膜表现出较高的刚性特征,导致其在拉伸过程中柔韧性较差,且需要较高的拉伸力。纯PLA膜的断裂伸长率为9.4%,拉伸强度为42.06 MPa。这种高刚性和低延展性限制了纯PLA膜在实际应用中的广泛使用。相比之下,加入乙酰化淀粉的复合薄膜(Pa1.8,Pa2.1,Pa2.6)力学性能有显著的改善。进一步分析显示,取代度较高的ACS(DS=2.6)在混合物中具有更优的表现。Pa2.6(PLA7/ACS3)复合薄膜的EB达到129.05%,拉伸强度为9.51 MPa,相比于Pa1.8复合薄膜,EB提高了60%。这种增强效应主要归因于取代度较高的ACS中,羟基被乙酰基大量取代,显著降低了分子间的氢键作用力,从而提高了与PLA的相容性[11]。当考察不同ACS取代度和含量对复合薄膜性能的影响时,发现随着ACS含量增加至50%以上,复合膜的力学性能显著下降,断裂伸长率降低约30%。这是由于高含量的ACS材料占主导地位,导致薄膜结构不均匀,如Fig.2(f)所示,膜表面出现了大量孔洞,使其不再适用于力学拉伸测试。Fig.2(g)为纯ACS膜,由于高取代度乙酰化改性,破坏了淀粉分子间氢键和范德华力相互作用的平衡,导致分子链难以形成连续网络,无法形成完整的薄膜。结果表明,复合膜的力学性能与ACS的含量和取代度有很大关系,当淀粉

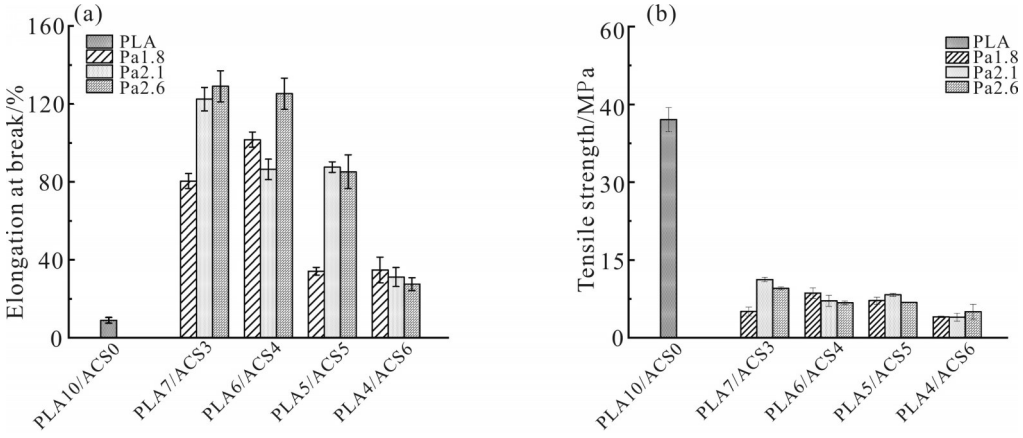


Fig. 1 Mechanical properties of PLA/ACS composite film: (a) elongation at break; (b) tensile strength

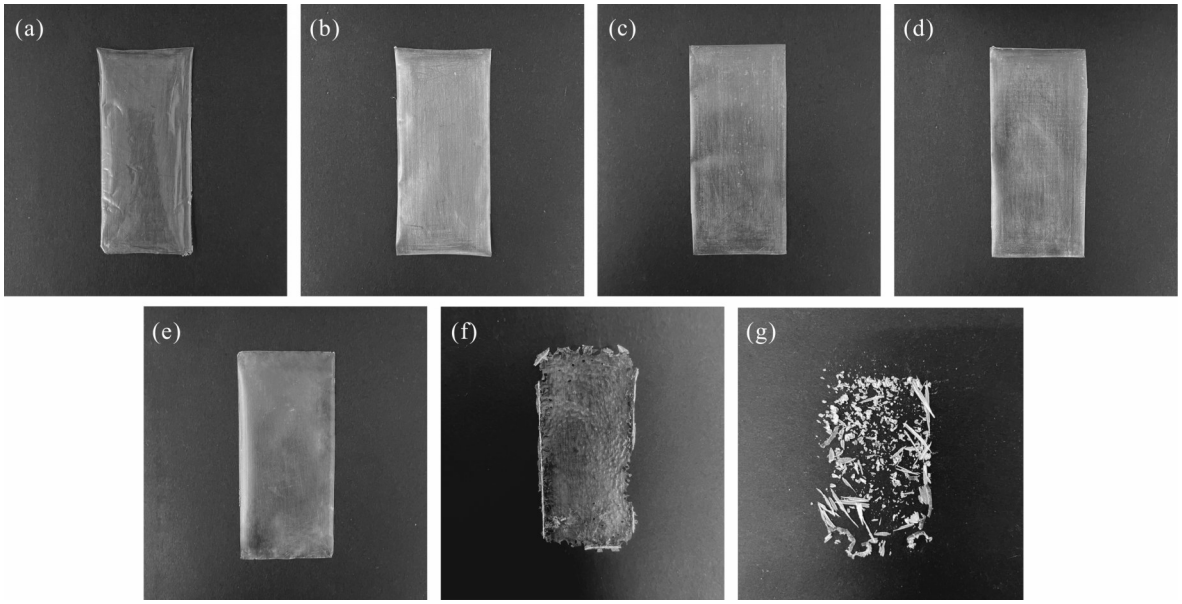


Fig. 2 PLA/ACS composite films with different mass ratios: (a) pure PLA film; (b) PLA:ACS (7:3) film; (c) PLA:ACS (6:4) film; (d) PLA:ACS (5:5) film; (e) PLA:ACS (4:6) film; (f) PLA:ACS (3:7) film; (g) pure ACS starch film

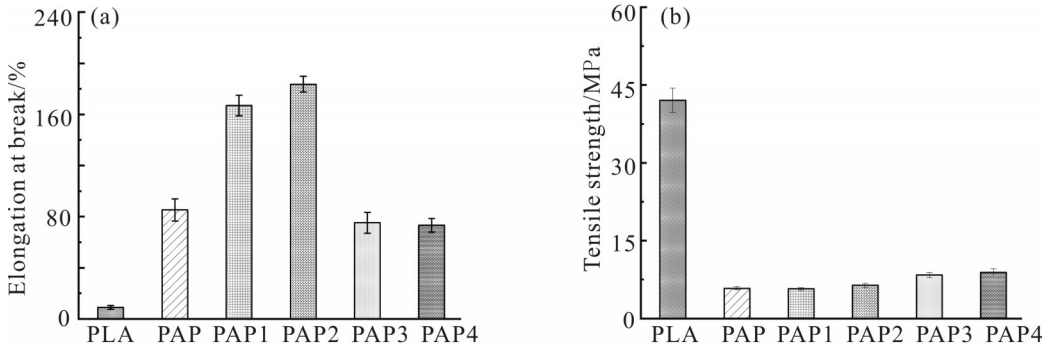


Fig. 3 Mechanical properties of PLA/ACS/PHB composite films: (a) elongation at break; (b) tensile strength

含量较高时,PLA复合材料的力学性能难以提升,因此,考虑加入PHB以增强PLA与ACS之间的界面作用,改善复合材料的力学性能。

2.1.2 双组分ACS/PHB对PLA/ACS/PHB共混膜拉伸性能的影响:为了进一步改善PLA复合膜的力学性能,引入了PHB作为第二增强剂。根据Fig.3(a)的结果,固定ACS(DS=2.6)含量为50%后,随着PHB的加入,复合膜的力学性能发生了显著变化。当PHB含量从0%增加到10%时,复合膜的断裂伸长率显著提升,最高达到了183.67%,拉伸强度提高至6.4 MPa。相比PAP复合膜,EB提高了约115%。这一结果表明,PHB的加入显著增强了复合膜的柔韧性和延展性,归因于PHB分子结构中的羰基和酯基与淀粉的羟基、PLA的羧基产生的相互作用[12]。然而,随着PHB含量继续增加到15%~20%,复合膜的相界面处产生了不平衡应力,导致膜受到外力时更容易断裂,其延展性和抗冲击性明显下降。这与PHB的高结晶度(70%~75%)密切相关。

进一步的力学性能测试结果如Fig.4(a, b)所示。纯PLA膜(a)在拉伸过程中很快断裂,表现出较差的抗冲击能力,而PAP2复合膜(b)展示了优异的柔韧性和延展性。在Fig.4(c, d)中,当施加不均匀外力时,纯PLA膜在发生形变前即已断裂,而PAP2复合膜在拉伸过程中表现出更好的柔韧性和抗冲击性。这是因为适量的PHB能够显著增强复合膜的力学性能,并通过增加聚合物链之间的相互作用力来提高材料的整体性能,这与文献报道一致[13]。此外,在拉伸过程中观察到,复合膜出现不透明现象,这是因为复合膜在拉伸过程中晶体结构发生变化,结晶区与非结晶区之间形成界面,导致光散射增加。结果表

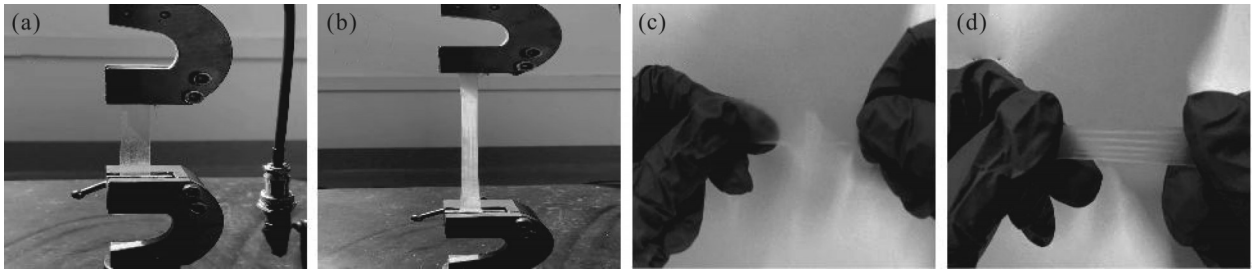


Fig. 4 (a, b) Mechanical stretching of PLA and PAP2, respectively; (c, d) manual stretches for PLA and PAP2, respectively

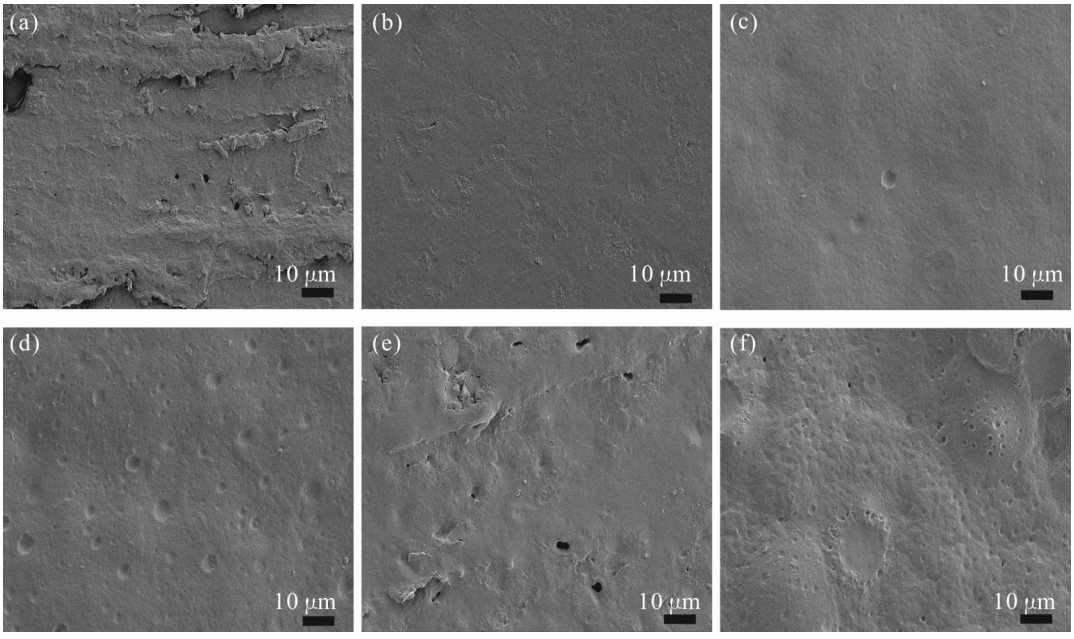


Fig. 5 Microscopic SEM images of the surface of PLA/ACS/PHB composite film: (a) PLA; (b) PAP; (c) PAP1; (d) PAP2; (e) PAP3; (f) PAP4

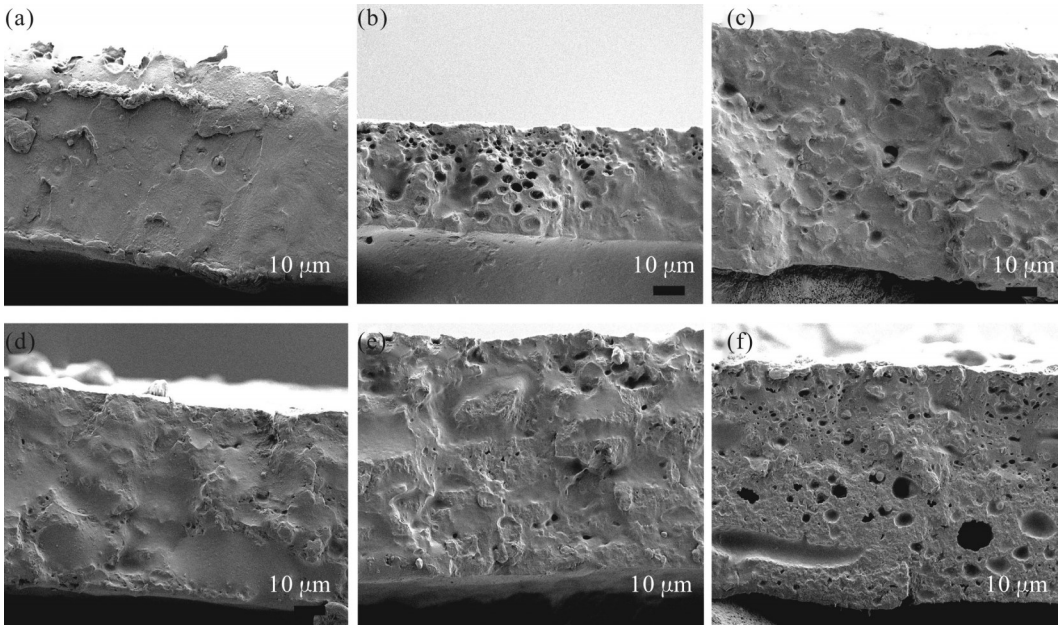


Fig. 6 SEM images of the cross-section of PLA/ACS/PHB composite film: (a) PLA; (b) PAP; (c) PAP1; (d) PAP2; (e) PAP3; (f) PAP4

明，适量的PHB和ACS能够在PLA基体中均匀分散，通过二者的协同作用，显著改善了PLA膜的力学性能，PHB含量为10%时，复合膜表现出最佳的力学性能。

2.2 ACS和PHB对PLA复合膜微观结构和结晶度的影响

2.2.1 ACS和PHB对PLA成膜微观结构的影响：为了进一步探讨ACS与PHB对PLA复合膜形貌和力学性能的影响，采用SEM对PLA，PLA/ACS和PLA/ACS/PHB共混膜的表面及低温断裂面进行了研究。如Fig.5(a)所示，PLA膜表面不光滑，在1000倍放大下可观察到微小孔洞，而断裂面则光滑无孔，这可能与铺膜模具有关。相比之下，Fig.5(b)显示添加50% ACS的混合膜表面光滑无孔，表明ACS有效修饰并改善了PLA表面。然而，ACS在膜内部的分散性较差，导致断裂面Fig.6(b)上出现孔洞，表明ACS与PLA基体存在相分离现象。添加5% PHB的PAP1薄膜表面相对光滑且略有凸起，其断裂截面存在少量空隙。随着PHB浓度增加到10%，PAP2膜表面变得不平整，断裂截面出现少许孔隙。继续增加PHB浓度至15%至20%时，复合膜（PAP3~PAP4）膜表面变得粗糙并出现微孔。这种现象可能与PHB的结晶性质有关，大量PHB聚集在PLA/ACS界面，导致相分离现象的出现[14]。结果表明，适量PHB能够改善膜的形貌，但当PHB浓度超过15%时，明显的相分离现象开始出现，进一步验证了PHB对膜微观结构和力学性能改善的机理。

2.2.2 ACS和PHB对PLA膜结晶形态的影响：为了进一步研究PLA/ACS/PHB复合膜结晶形态的影响，采用XRD进行分析。如Fig.7(a)所示，纯PLA膜没有明显的衍射峰，仅在16.7°（2θ）处显示出1个特征峰，这表明PLA为非晶结构。相比之下，原始木薯淀粉属于A型晶体结构，在15°，17°和18°处显示出特征衍射峰[15]。经过改性处理后，原始淀粉的晶体衍射峰消失，但在9°和21°处出现了较宽的峰。对于PHB，在13.6°，16.9°，21.6°和25.6°处表现出明显的特征峰[16]。Fig.7(b)进一步表明，加入ACS后在19.2°处出现了1个新的特征峰，这说明ACS对PLA的结晶行为产生了显著影响。值得注意的是，在PLA/ACS/PHB复合膜中，16.9°处是PLA和PHB共有的特征峰，13.6°处是PHB独有的特征峰。随着PHB含量的增加，复合膜在19.2°处的峰未受影响，但在13.6°和16.9°处峰强分别增加0%~1.5%和1.5~3%。结果表明，PHB的引入促进了晶相的形成及现有晶相的完善，导致更高的晶体有序性，从而提高了膜的拉伸强度，并且使得材料在一定温度范围热稳定性增强，这与膜的力学性能和热稳定性分析结果一致。

2.3 复合膜的屏障阻隔性

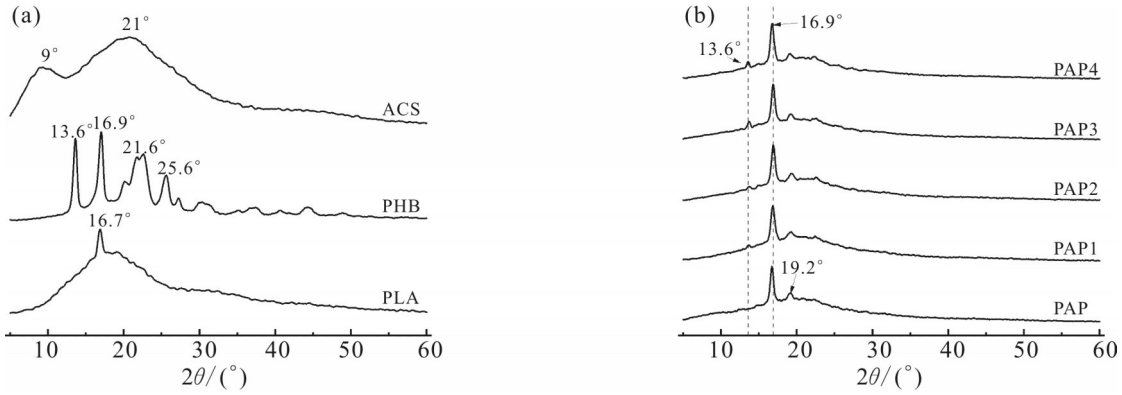


Fig. 7 XRD patterns of (a) PLA, PHB, ACS and (b) PLA/ACS/PHB composite films

Tab. 3 Water solubility, water vapor transmittance, transparency and film thickness

Film	Water solubility/%	WVP×10^{10}/(g·m·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})	Opacity/mm^{-1}	Film thickness/μm
PLA	2.40±0.28	38.68±2.81	5.67±0.20	70±10
PAP	11.05±0.38	30.65±1.39	6.85±0.38	60±10
PAP1	6.51±0.42	32.17±4.53	7.11±0.30	60±10
PAP2	5.75±0.63	34.84±2.58	12.83±0.12	60±10
PAP3	7.05±0.52	41.90±1.04	14.37±0.07	60±10
PAP4	7.15±0.48	46.28±3.67	14.61±0.14	70±10

除了力学性能,还对膜的水溶性、水蒸气透过率和光学性质3个方面进行了分析。

首先,水溶性是评价复合膜应用的重要指标,尤其在食品包装中,防水性对食品存储至关重要。根据Tab.3,纯PLA膜在水中的溶解性极低,仅为2.40%。尽管淀粉经过改性处理,亲水的羟基被乙酰基部分取代,PLA/ACS复合膜的水溶性仍然较高,达到11.05%。加入PHB后,复合膜的水溶性显著降低,与未添加PHB的PLA/ACS膜相比,降低了约50%。这种改善可归因于PHB与淀粉中的羟基形成的醚键或酯键[17],填补了分子链间的空隙,减少了淀粉与水的接触,从而降低了膜的水溶性。

其次,WVP也是衡量膜性能的重要参数。从Tab.3可见,纯PLA膜的WVP值为38.68×10^{-10} g·m/(m²·s·Pa)。随着高结晶度PHB的加入,WVP值低于纯PLA,这是因为PHB作为填充物减少了材料间的空隙,阻碍了水蒸气的通过,这与SEM图像结果一致。然而,当PHB的含量超过10%时,WVP值反而上升,分别达到了41.90×10^{-10} g·m/(m²·s·Pa)和46.28×10^{-10} g·m/(m²·s·Pa)。这可能是由于高浓度PHB导致复合膜内部结构不均匀,从SEM图像可以看出,PHB含量增加导致分散性变差,发生了团聚,断裂面上出现了许多孔隙。

最后,关于膜的光学性质,膜的透光性可以分为透明、不透明和半透明3类。通过分光光度计在600 nm波长下测定膜的透明度,Tab.3显示,纯PLA膜比混合膜更透明。加入ACS后,PLA膜的透明度保持不变,这表明两者具有良好的相容性。随着PHB含量的增加,膜的透明度逐渐降低。这归因于PHB结晶度(70%~75%)较高,具有显著的光屏蔽效果,其延伸的片层和球粒形态可以构成良好的光学屏障,从而影响光的透过性[18]。

2.4 复合膜热稳定性分析

进一步探究了PHB含量对PLA/ACS/PHB复合膜热稳定性的影响,Fig.8为薄膜的TGA和DTG曲线,Tab.4记录了薄膜质量热失重5%($T_{5\%}$),50%($T_{50\%}$)所对应的温度和最大降解速率温度(T_{max})。通过对比不同复合膜的$T_{5\%}$,添加ACS的复合膜比纯

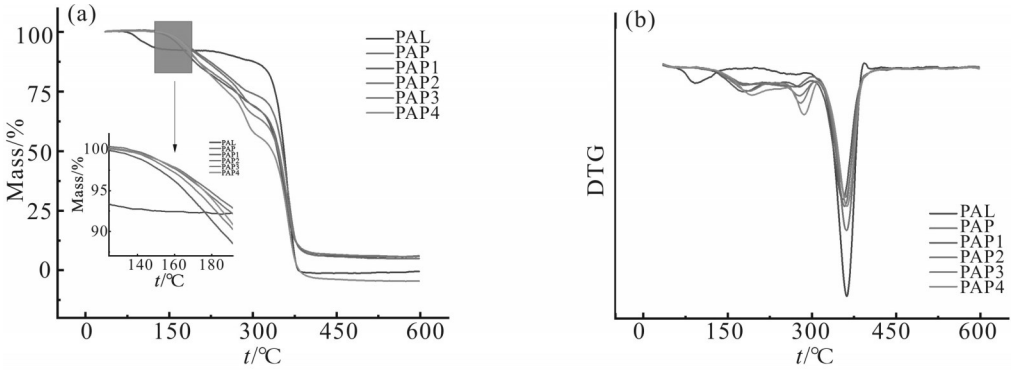


Fig. 8 Thermal analysis of PLA/ACS/PHB composite membrane: (a) TGA curves; (b) DTG curves

PLA膜，其热稳定性提高了约65 ℃，这归因于乙酰基取代淀粉中的羟基，提高了热稳定性[19]。如Fig.8(a)和Tab.4所示，随着PHB的增加，复合膜的$T_{5\%}$从178.79 ℃下降到165.42 ℃，然后上升到175.98 ℃，温度逐渐趋于稳定。然而$T_{50\%}$从353.09 ℃下降到334.81 ℃，这表明适量的PHB加入可以提高PLA/ACS/PHB的耐热性，但温度超过200 ℃导致复合膜快速热降解，这源于PHB的热敏感性[20]。从Fig.8(b)中可以观察到，在DTG曲线中，纯PLA最大降解速率出现在约360 ℃左右，随着PHB含量的增加，复合膜的最大降解速率温度相比于纯PLA略有降低，这可能是由于PHB与PLA的相互作用或PHB本身的降解特性对复合材料的热稳定性产生了影响。综上所述，ACS与PHB在一定温度范围可以提高复合膜的热稳定性，PHB含量和温度过高会降低复合膜的热稳定性，但这对于需要在较低温度进行降解的生物降解应用是有利的。这一研究为PLA复合材料在材料科学和工程中的应用提供了重要的理论基础和设计思路。

Tab. 4 Temperature of PLA/ACS/PHB composite films with different PHB content at 5% thermal mass loss temperature at 50% thermal mass loss and maximum thermal decomposition rate temperature

Film	$T_{5\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{max}/℃
PLA	110.55	355.97	362.05
PAP	178.79	353.09	361.76
PAP1	165.42	343.97	355.06
PAP2	175.98	346.66	358.11
PAP3	171.55	345.48	360.09
PAP4	175.88	334.81	362.29

3 结论

本文以聚乳酸（PLA）为基材，以ACS和PHB为填充物，采用浇铸方法制备了PLA/ACS/PHB三元复合薄膜，并探讨了不同含量的ACS和PHB对PLA/ACS/PHB薄膜结构和性能的影响。SEM，XRD，TGA分析表明，ACS与PHB能均匀分散在PLA基体中，ACS，PHB与PLA界面相互作用明显增强，填充剂有效改善了PLA/ACS/PHB复合膜的微观结构、结晶行为和热稳定性。力学性能测试表明，在PHB的协同作用下，ACS含量提高到50%，复合膜仍保持良好的力学性能。可见，ACS和PHB能够协同提高PLA的塑化性能。这些结果为研究开发高强度高含量淀粉填充型完全生物可降解材料提供了参考依据。

参考文献：

[1] Rosenboom J G, Langer R, Traverso G. Bioplastics for a circular economy[J]. Nature Reviews Materials, Nature Publishing Group, 2022, 7: 117-137.

[2] Ma B, Wang X, He Y, *et al*. Effect of poly(lactic acid) crystallization on its mechanical and heat resistance performances [J]. Polymer, 2021, 212: 123280.

[3] Safari M, Kasmi N, Pisani C, *et al*. Effect of the structural features of biobased linear polyester plasticizers on the crystallization of polylactides[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214: 128-139.

[4] Ávila O C A, Covarrubias G C A, Fonseca F H A, *et al*. PLA/modified-starch blends and their application for the fabrication of

non-woven fabrics by melt-blowing[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 316: 120975.

[5] 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.

[6] Trinh B M, Tadele D T, Mekonnen T H. Robust and high barrier thermoplastic starch- PLA blend films using starch- graft- poly (lactic acid) as a compatibilizer[J]. Materials Advances, 2022, 3: 6208-6221.

[7] Zhang Q, Zhai W, Cui L, *et al*. Physicochemical properties and antibacterial activity of polylactic acid/starch acetate films incorporated with chitosan and tea polyphenols[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80: 13319-13341.

[8] Kim J, Gupta N S, Bezek L B, *et al*. Biodegradation studies of polyhydroxybutyrate and polyhydroxybutyrate- co-polyhydroxyvalerate films in soil[J]. International Journal of Molecular Sciences, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023, 24: 7638.

[9] 王静文, 杜家鸿, 刘鑫, 等. 不同取代度乙酰化淀粉的制备、表征及热塑性分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 230-238.
Wang J W, Du J H, Liu X, *et al*. Preparation, characterization and thermoplastic analysis of acetylated starch with different substitution degrees [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(13): 230-238.

[10] Kong R, Wang J, Cheng M, *et al*. Development and characterization of corn starch/PVA active films incorporated with carvacrol nanoemulsions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 1631-1639.

[11] Yu M, Zheng Y, Tian J. Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid (PLA) composite materials[J]. RSC Advances, 2020, 10: 26298-26307.

[12] Sahoo B L, Mohanty S, Nayak S K. Synergistic effects of nucleating agent, chain extender and nanocrystalline cellulose on PLA and PHB blend films: evaluation of morphological, mechanical and functional attributes[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 215: 118614.

[13] Arrieta M P, López J, Hernández A, *et al*. Ternary PLA–PHB–limonene blends intended for biodegradable food packaging applications[J]. European Polymer Journal, 2014, 50: 255-270.

[14] Noivoil N, Yoksan R. Compatibility improvement of poly(lactic acid)/thermoplastic starch blown films using acetylated starch[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 49675.

[15] Katopo H, Song Y, Jane J. Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47: 233-244.

[16] Adorna J J A, Aleman C K A, Gonzaga I L E, *et al*. Effect of lauric acid on the thermal and mechanical properties of polyhydroxybutyrate (PHB)/starch composite biofilms[J]. International Journal of Polymer Science, 2020, 2020: 7947019.

[17] Kaur L, Singh J, Liu Q. Starch- a potential biomaterial for biomedical applications[M]//Mozafari M R. Nanomaterials and nanosystems for biomedical applications. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007: 83-98.

[18] Siracusa V, Karpova S, Olkhov A, *et al*. Gas transport phenomena and polymer dynamics in PHB/PLA blend films as potential packaging materials[J]. Polymers, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020, 12: 647.

[19] Nasseri R, Ngunjiri R, Moresoli C, *et al*. Poly(lactic acid)/acetylated starch blends: Effect of starch acetylation on the material properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115453.

[20] Gonzalez A, Irusta L, Fernández B M J, *et al*. Application of pyrolysis/gas chromatography/fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly (3- hydroxybutyrate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87: 347-354.

Effect of Acetylated Starch/Polyhydroxybutyrate Synergistic Action on Mechanical Properties of Polylactic Acid

Jun Li, Zhicong Li, Jingwen Wang, Xianchao Yao, Rihui Lin

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Key Laboratory of Polysaccharide Materials and Modification, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China*)

ABSTRACT: Polylactic acid (PLA) is a thermoplastic material with complete degradation ability. However, its high cost and limited mechanical properties limit its wide application. In order to overcome these shortcomings, polylactic acid/acetylated starch/polyhydroxybutyrate (PLA/ACS/PHB) ternary blend composite films were prepared by casting method, so that PLA can be better applied to material packaging industry. In order to investigate the synergistic enhancement of ACS and PHB on the mechanical properties of PLA, binary composite films of ACS and PLA with different degrees of substitution (DS) were prepared and their mechanical properties were analyzed. On this basis, in order to further enhance and optimize the mechanical properties of the films, PLA/ACS/PHB ternary composite films were prepared by adding 5%, 10%, 15% and 20% PHB to the binary mixed materials, respectively, and the mechanical properties of the films were further evaluated. The experimental results show that the mechanical properties of the composite films change significantly when PLA and ACS are blended at a mass ratio of 7:3. It is worth noting that the elongation at break (EB) of PLA/ACS (1:1) films is increased by about 115% when 10% PHB was added to the film, compared with the PLA/ACS (1:1) film without PHB. The results show that the addition of PHB has a remarkable effect in enhancing the ductility of composite films.

Keywords: polylactic acid; acetylated starch; polyhydroxybutyrate; mechanical property