

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.002

对苯二酚/辐照改性热塑性淀粉/PBAT 复合材料性能

孙治国¹, 黄乔洋¹, 墨红豆¹, 王洪龙¹, 王晓广^{1,2}, 夏发明², 李金汤¹, 姜林旭¹, 方可³, 苏小雅³

(1. 武汉纺织大学纺织科学与工程学院, 武汉 430200; 2. 湖北顶新环保新材料有限公司, 湖北黄石 435200;

3. 山东润泉生物科技有限公司, 山东枣庄 277000)

摘要: 为提高淀粉与聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)的共混性, 采用4 kGy辐照淀粉为原料, 以原淀粉为空白对照, 以甘油、对苯二酚(HQ)为增塑剂, 制作热塑性淀粉(TPS)。以改性聚酯(WPT)为增容剂, 将TPS与WPT, PBAT均匀混合, 并采用双螺杆挤出机混炼, 制备TPS/PBAT共混物。采用扫描电子显微镜、万能材料试验机、X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪等表征样品的相容性和力学性能。结果表明: 辐照TPS对共混体系的相容性有所改善, 当HQ的质量分数为5%时, TPS的拉伸强度由11.6 MPa提升至14.3 MPa, 断裂伸长率由3.3%提升至5.5%; 辐照TPS的拉伸强度由8.9 MPa提升至13.7 MPa, 断裂伸长率由3.9%提升至6.6%。进一步引入增容剂WPT, 复合材料性能改善明显。当PBAT与TPS质量比为1:1时, 增容效果最佳, 原TPS/PBAT的拉伸强度为19.7 MPa, 断裂伸长率为456.4%; 辐照TPS/PBAT的拉伸强度为27.8 MPa, 断裂伸长率为518.8%。HQ可以和淀粉产生物理交联, 既可改变TPS亲水性, 还可提升TPS力学性能; 增容剂WPT可改善淀粉与PBAT的相容性, 使TSP/PBAT复合材料力学性能有明显改善。

关键词: 辐照改性; 增容; 对苯二酚; 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0008-07

The Properties of Hydroquinone/Irradiation-Modified Thermoplastic Starch/PBAT Composites

Sun Zhiguo¹, Huang Qiaoyang¹, Mo Hongdou¹, Wang Honglong¹, Wang Xiaoguang^{1,2},Xia Faming², Li Jintang¹, Jiang Linxu¹, Fang Ke³, Su Xiaoya³

(1. College of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China; 2. Hubei Dingxin Environmental Protection New Materials Co., Ltd., Huangshi 435200, China; 3. Shandong Runquan Biotechnology Co., Ltd., Zaozhuang 277000, China)

Abstract: In order to improve the blendability of starch and polyterephthalic acid-butylene adipate (PBAT), thermoplastic starch (TPS) was made by using 4 kGy irradiated starch as raw material(using starch as a blank control), and glycerin and hydroquinone (HQ) as plasticizers. Using modified polyester (WPT) as compatibilizer, TPS was evenly mixed with WPT and PBAT, and mixed into a twin screw extruder to prepare TPS/PBAT blend. Scanning electron microscope, universal material tester, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectrometer, etc. were used to characterize the compatibility and mechanical properties of samples. The results show that the compatibility of irradiation-modified starch with the blending system is improved, and when the content of hydroquinone is 5%, the tensile strength of TPS increase from 11.6 MPa to 14.3 MPa, and the elongation at break increase from 3.3% to 5.5%. The tensile strength of irradiated starch TPS increase from 8.9 MPa to 13.7 MPa, and the elongation at break increase from 3.9% to 6.6%. The compatibilizer WPT was further introduced, and the performance of the composite material was significantly improved. When the mixing ratio of PBAT and TPS is 1:1, the capacity enhancement effect is the best, and the tensile strength of raw starch TPS/PBAT is 19.7 MPa, the elongation at break is 456.4%. The tensile strength of irradiated TPS/PBAT is 27.8 MPa, and the elongation at break is 518.8%. Hydroquinone can be physically crosslinked with starch, which can not only change the hydrophilicity of TPS, but also improve the mechanical properties of TPS. The compatibilizer WPT can improve the compatibility between starch and PBAT, and significantly improve mechanical properties of TSP/PBAT composites.

Keywords: irradiation modification; capacity increase; hydroquinone; polybutylene terephthalate-adipic acid; mechanical property

通信作者: 王洪龙, 副教授, 主要研究方向为高分子改性

收稿日期: 2023-07-05

引用格式: 孙治国, 黄乔洋, 墨红豆, 等. 对苯二酚/辐照改性热塑性淀粉/PBAT 复合材料性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 8-14.

Sun Zhiguo, Huang Qiaoyang, Mo Hongdou, et al. The properties of hydroquinone/irradiation-modified thermoplastic starch/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 8-14.

传统的石油基塑料因其分子量大、高化学键能等特点难以被降解,产生白色污染,因此生产可自然降解塑料成为一个全球性难题。淀粉与聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)均具有良好的生物降解性能,其中淀粉是许多植物生产的天然丰富的高分子聚合物,其可降解、原料种类广泛、价格低廉,被广泛应用于生产制造行业^[1];工业用PBAT由1,4-丁二醇、对苯二甲酸和羧酸制成^[9]。它具有良好的柔韧性、拉伸性、可塑性等特点,可大规模生产。而PBAT虽然在特定条件下也可完全降解,但由于淀粉内部存在大量氢键,分子内作用力较强,对其加工较为困难^[2-4],这也导致了其与PBAT生物相容性较差^[5-8]。因此,通过对淀粉改性来提高其可塑性,再进一步引入增容剂提高淀粉与PBAT的共混性。笔者采用的是电子束辐照技术对淀粉进行改性,其对淀粉处理之后,淀粉分子链的糖苷键发生断裂,对淀粉大分子分子量产生影响;辐射会使样品产生大量自由基和自由电子,会提高反应效率。此外,该制备方法简单方便,改性程度稳定且易于控制,生产成本和产品质量都优于化学改性淀粉^[11]。对苯二酚(HQ)是一种有机化合物,广泛应用于医学、染料、塑料等领域^[10]。在制作淀粉基塑料时,HQ可提高淀粉与甘油的交联作用,增强淀粉基塑料的力学性能和热稳定性。此外,淀粉具有亲水性,而PBAT是一种疏水性材料^[12],亲水性淀粉和疏水性材料之间的界面附着力较低,这正导致了制备出的复合材料的力学等性能降低。因此,通过添加增容剂改性聚酯(WPT)来改善二者的相容性和界面黏附性,其中WPT为自制可降解增容剂,其由间苯二甲酸-5-磺酸钠与PBAT发生双元缩聚反应生成^[13]。

笔者使用辐照改性淀粉,在无增容剂情况下,筛选HQ与淀粉的最佳配比,而后在此基础上引入增容剂WPT,研究不同比例的TPS/PBAT复合材料的结晶形态、分子间相互作用以及微观形貌与相容性的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

玉米淀粉:食品级,济南茂鑫化工有限公司;
PBAT:粒料,苏州智贤塑化进出口有限公司;
丙三醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

对苯二酚:分析纯,上海阿拉丁生物化学技术有限公司;

WPT:粒料,湖北项新环保材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

万能材料测试仪:YG028型,温州方圆仪器有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

微型注射机:SZS-15型,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5600LV型,日本电子光学公司;

X射线衍射(XRD)仪:Empyrean型,荷兰帕纳科公司;

接触角测试仪:SDC-100型,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;

傅里叶变化衰减全反射红外光谱(FT-ATR)仪:VERTEX型,德国布鲁克光谱仪器公司;

电子分析天平:JM-A10002型,诸暨市超泽恒器设备有限公司;

高速多功能粉碎机:CS-700Y型,武汉海纳电器有限公司;

恒温水浴锅:HH-4型,常州国字仪器制造有限公司;

真空干燥箱:DHG-9240 A型,上海精宏试验设备有限公司。

1.3 样品制备

(1) 热塑性淀粉(TPS)的制备。

实验前先将淀粉在真空干燥箱中50℃干燥12 h。先将HQ(占淀粉干基分别为0,3%,5%,8%,10%)溶于水(占淀粉干基10%)和甘油(占淀粉干基35%)中,再称取适量的原玉米淀粉和辐照剂量为4 kGy的玉米淀粉,一起加入高速混合机中进行塑化处理5 min,静置24 h后进入双螺杆挤出机中,切粒制备TPS母粒,双螺杆挤出机加工条件为一区~六区,温度依次为110,120,125,135,130,125℃,螺杆速度为253 r/min。将制得的TPS材料切粒,在微型注射机上按ISO527-2—2012制备哑铃样条,其中注射机的工作条件为机筒温度160℃,压力为0.7 MPa,时间为5 s,模板温度为55℃,保压为0.5

MPa,时间为15 s。

(2) TPS/PBAT 共混材料的制备。

选用HQ为5%的TPS通过添加WPT(占淀粉干基6%)进行增容^[13],再加入PBAT混合均匀后,在双螺杆挤出机中制备TPS/PBAT共混材料切粒,再将切粒在微型注射机中制备哑铃样条,加工条件与TPS相同。

1.4 性能测试与表征

SEM测试:采用液态氮将样品脆断,对试样的横断面进行了喷金处理,并对截面进行微观表征,测试电压10 kV;

XRD分析:采用X射线衍射对样品的晶体结构进行表征,测试参数为管电压40 kV,电流40 mA,扫描范围 $5^{\circ} \sim 45^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$,步长为 0.01° ;

FT-ATR测试:在 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定,扫描时间为16~32 s,分辨率为 4 cm^{-1} 。

接触角测试:将待测的样品安装在样品架的载玻片上,在其表面滴专用液滴,记录液滴与其表面的接触角,在同一样品的不同位置至少进行五次以上的测量。

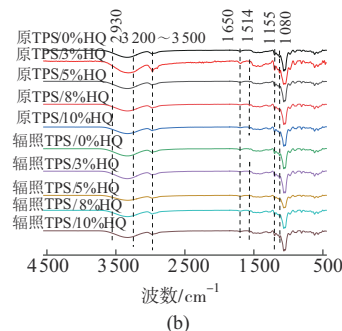
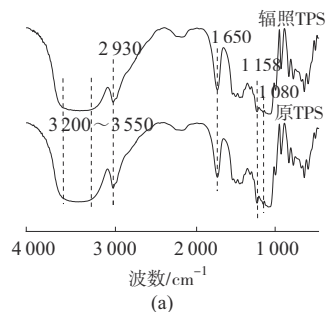
拉伸性能测试:按GB/T 1040.1-2018进行测试,标准哑铃型试样,室温下以 $100\text{ mm}/\text{min}$ 的应变速率进行。对于每种共混材料,测试了十个样品,并对结果进行了平均。其中隔距为30 mm,预加张力为20 N。

2 结果与分析

2.1 对苯二酚对TPS性能的影响

(1) TPS的红外光谱分析。

图1为样品的红外光谱分析图,其中图1a为原TPS、辐照TPS的红外光谱^[14],图1b为不同HQ含量的TPS的红外光谱图,由图1a看出,TPS分子链段上存在较宽羟基(O—H)吸收峰,其波数为 $3\,200 \sim 3\,550\text{ cm}^{-1}$;同时, $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 处为样品的 $-\text{CH}_2$ 基团的非对称伸缩振动峰,羟基的特征性吸收峰出现在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$;C—O—C伸缩振动峰出现在淀粉分子主链上,波数是 $1\,158\text{ cm}^{-1}$;样品中的与伯醇相连的C—O吸收峰位于 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 位置。由图1b看出,相较于玉米淀粉,在 $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C=C的伸缩振动以及苯环的骨架振动($\sigma_{\text{C-C}}$)^[15],而淀粉的特征峰并未有消失或产生,说明HQ的加入与玉米淀粉的反应是一种物理交联,并未发生化学反应。

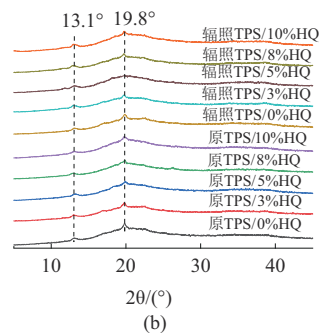
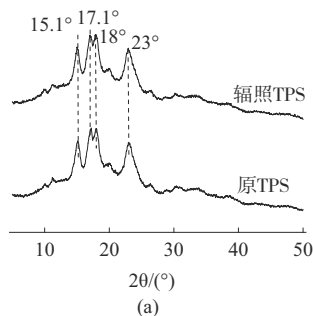


a—原TPS、辐照TPS;b—不同HQ含量TPS

图1 不同TPS样品的红外光谱分析

(2) TPS的结晶性能分析。

图2为样品的XRD谱图,其中图2a为原TPS、辐照TPS的XRD谱图,图2b为不同HQ含量TPS的XRD图谱,在 2θ 为 15.1° , 17.1° , 18.0° , 23.0° 出现结晶衍射峰,这是玉米淀粉特有的A型结晶峰,说明辐照改性不会使淀粉结晶类型产生影响^[16-17]。由图2b看出,增塑剂和HQ的加入破坏淀粉的结晶结构,



a—原TPS、辐照TPS;b—不同HQ含量TPS

图2 不同TPS样品的XRD谱图

使 TPS 的特征峰偏移至 13.1° 和 19.8° , 当 HQ 的质量含量高于或低于 5% 时, 这可能是由于 HQ 小分子会破坏淀粉分子间以及淀粉与塑化剂之间的氢键作用, 从而使 TPS 结晶度有所改变; 而当 HQ 质量含量为 5% 时, 辐照 TPS/TPS 在 19.8° 的特征峰消失, 而原 TPS 的特征峰并未消失, 这是因为辐照处理会产生自由基, 提高反应活性。这也说明辐照 TPS 比原 TPS 更好与 HQ 相容。参考徐斌等^[18] 计算分析得不同 HQ 含量 TPS 的结晶度参数列于表 1。

表 1 不同 HQ 含量的 TPS 的结晶度

样品	HQ/%	结晶度/%
原 TPS	0	23.7
	3	23.4
	5	23.0
	8	23.2
	10	23.5
辐照 TPS	0	23.3
	3	19.9
	5	19.1
	8	19.4
	10	19.7

(3) 接触角分析。

表 2 为 TPS 的接触角测试数据。由表 2 看出, TPS 接触角呈现先增大后减小的趋势, 而未加入 HQ 的辐照 TPS 比原 TPS 的接触角小, 这是因为辐照 TPS 会产生更多游离的羟基; 随着 HQ 的加入, TPS 亲水性先减小后增强, 这是因为 HQ 的加入会与淀粉上的羟基形成氢键, 导致了游离的羟基数量减少, 亲水性减弱, 随着 HQ 的含量增加, 未参与形成氢键的 HQ 会阻碍淀粉与 HQ 之间形成氢键, 同时 HQ 自身携带羟基官能团, 能与水分子作用, 因此接触角减小。而辐照 TPS 相较于原 TPS, 辐照后游离的羟基增多, 因此随 HQ 加入, 辐照 TPS 亲水性更弱, 接触角更大。

表 2 不同 HQ 含量的 TPS 的接触角

样品	HQ/%	接触角/ $^\circ$
原 TPS	0	72.3
	3	69.5
	5	76.4
	8	65.5
	10	69.3
辐照 TPS	0	69.6
	3	73.8
	5	90.3
	8	70.6
	10	77.1

(4) TPS 拉伸性能分析。

表 3 为 TPS 的拉伸性能数据。从表 3 可知, TPS

的拉伸强度随 HQ 的加入呈现先增大后减小的趋势, 而断裂伸长率由于数值变化较小, 但基本也呈现先增大后减小的趋势。当 HQ 的质量含量达到 5%, TPS 的拉伸强度达到最大值。原 TPS 的拉伸强度为 14.3 MPa, 断裂伸长率为 5.5%。辐照 TPS 的拉伸强度为 13.7 MPa, 断裂伸长率为 6.1%。原 TPS 相较于辐照 TPS 的拉伸强度偏大、断裂伸长率偏小。这是因为辐射作用后, 淀粉分子中的长链受到了影响, 使得其分子内部和分子之间的作用力减小; 同时, 在淀粉中引入了小分子甘油, 其羟基与淀粉中的羟基发生作用, 导致淀粉发生溶胀, 从而降低了其体系黏度, 提高了 TPS 样品的断裂伸长率。

表 3 不同 HQ 含量的 TPS 的拉伸强度与断裂伸长率

样品	HQ/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
原 TPS	0	11.6	3.3
	3	13.2	3.9
	5	14.3	3.8
	8	13.3	5.5
	10	12.1	4.4
辐照 TPS	0	8.9	3.9
	3	10.6	4.5
	5	13.7	6.1
	8	12.9	6.6
	10	12.1	4.9

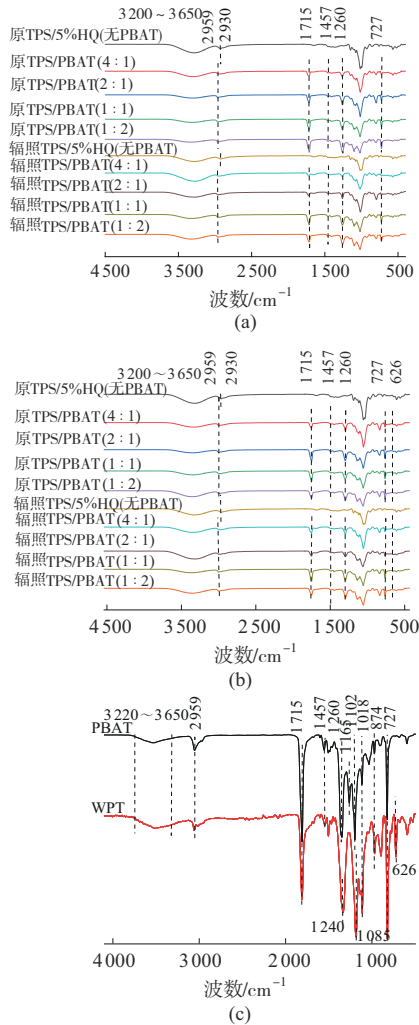
综上所述, 当 HQ 质量含量为 5% 时, 性能最佳, 因此选择 HQ 质量含量为 5% 的 TPS 与 PBAT 混合制备复合材料。

2.2 PBAT 对 TPS 性能的影响

(1) TPS/PBAT 的红外光谱分析。

图 3 为 TPS/PBAT 的红外光谱, 其中图 3a 为无增容剂的 TPS/PBAT 红外光谱图, 图 3b 为含增容剂的 TPS/PBAT 红外光谱图, 图 3c 为纯 PBAT, WPT 的红外光谱图。WPT 是在 PBAT 的基础上加入间苯二甲酸-5-磺酸钠, 引入磺酸盐单体。在红外光谱中, $3220 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ 范围内为羟基的吸收峰; 2959 cm^{-1} 为 PBAT 分子链上亚甲基($-\text{CH}_2-$)的伸缩振动吸收峰。在 1715 cm^{-1} 处是 PBAT 酯基上的羰基($-\text{C}=\text{O}$)伸缩振动吸收峰, 在 $1457, 1260, 874, 727 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动和苯环碳骨架振动的吸收峰, 以及具有邻对位取代结构苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰, 在 626 cm^{-1} 处出现的是 WPT 的苯磺基的弯曲振动吸收峰。由图 3a 看出, 相较于 TPS 的红外光谱, TPS/PBAT 在 1715 cm^{-1} 处出现的羰基伸缩振动吸收峰, 归属于 PBAT 的羰基。在 $1457, 1260, 874, 727 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)伸缩

振动峰,归属于PBAT。这说明PBAT与TPS较好的相容,此反应过程也是一个物理交联过程。由图3b看出,相较于无增容剂的TPS/PBAT特征峰没有发生变化,在 626 cm^{-1} 处出现了WPT的苯磺基的弯曲振动吸收峰,说明WPT作为增容剂在体系中起物理交联作用。

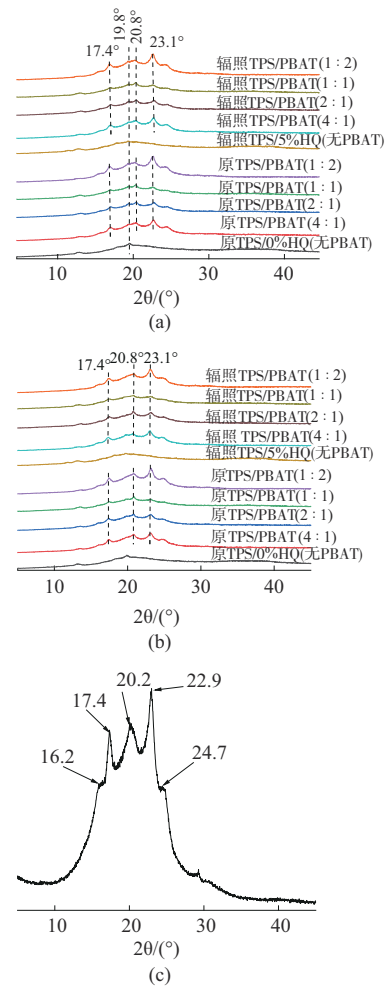


a—无增容剂TPS/PBAT;b—含增容剂TPS/PBAT;c—纯PBAT,WPT
图3 TPS/PBAT及纯PBAT,WPT的红外光谱图

(2) TPS/PBAT结晶性能分析。

图4为TPS/PBAT的XRD谱图,其中图4a为无增容剂TPS/PBAT的XRD谱图,图4b为含增容剂TPS/PBAT的XRD谱图,图4c为纯PBAT的XRD谱图,PBAT在 16.2° , 17.4° , 20.2° , 22.9° 和 24.7° 存在特征衍射峰^[17-20]。参考徐斌等^[18]计算分析得不同TPS/PBAT比例的结晶度参数列于表4。由图4a看出,TPS在 19.8° 的特征衍射峰未消失,可能是因为HQ对PBAT晶体生长起空间位阻效应,淀粉会阻碍PBAT分子链段运动,导致PBAT与淀粉相容困难。

PBAT的加入与淀粉产生物理交联改变了TPS的结晶结构,随PBAT的增加,TPS/PBAT的特征衍射峰的结晶度呈先减小后增大的趋势。随着PBAT含量的增加,空间位阻效果也会减弱,淀粉与PBAT能较好的相容,TPS与PBAT混合比1:1时相容效果比较好。过量PBAT因其与淀粉相容性较差,淀粉会阻碍PBAT分子链段运动,过量的PBAT对TPS/PBAT共混体系相容起阻碍作用。由图4b看出,TPS在



a—无增容剂TPS/PBAT;b—含增容剂TPS/PBAT;c—纯PBAT
图4 TPS/PBAT及纯PBAT的XRD谱图

表4 不同TPS/PBAT比例时TPS/PBAT材料的结晶度

样品	TPS:PBAT	结晶度/% (无WPT)	结晶度/% (含WPT)
原TPS/PBAT	4:1	15.6	15.3
	2:1	15.1	14.8
	1:1	14.7	14.5
	1:2	15.9	15.6
辐照TPS/PBAT	4:1	15.3	15.1
	2:1	15.0	14.6
	1:1	14.4	14.2
	1:2	15.5	15.4

19.8°的特征衍射峰消失,这说明加入的 WPT 破坏了 TPS/PBAT 共混体系内部结晶结构,同时起到桥连作用,使淀粉与 PBAT 更好相容,使其结晶度相较于无增容剂的 TPS/PBAT 会更小。

(3) TPS/PBAT 形貌测试。

图 5 为 TPS 的断面微观形貌图,其放大倍数为 3 000 倍。由图 5a,图 5b 可以看出,a 是原 TPS,有少许淀粉颗粒,无团聚现象。b 是辐照 TPS,辐照处理会使淀粉的 α-1,4 糖苷键断裂,辐照 TPS 颗粒更小,在体系中分散更均匀。

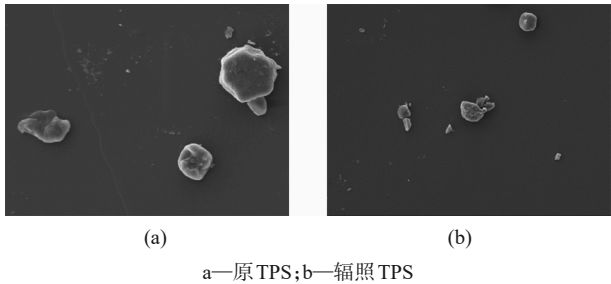
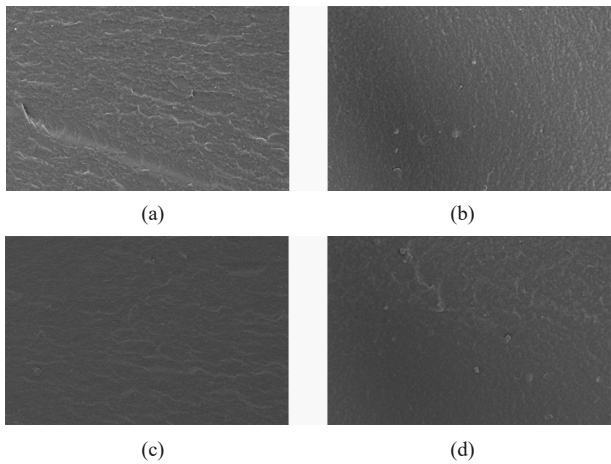


图 5 原 TPS 和辐照 TPS 的 SEM 图

图 6 为 TPS/PBAT 的断面微观形貌,其放大倍数为 2 000 倍,图 6a~图 6d 为辐照 TPS/PBAT 共混体系的断面形貌图,TPS 与 PBAT 的质量比分别为 4:1,2:1,1:1 和 1:2。WPT 的加入会让二者更好相容。与 XRD 分析相同,当 PBAT 含量较少时,HQ 会对 PBAT 与淀粉融合起到空间位阻效应,随着 PBAT 含量增加,空间位阻效果减弱,PBAT 与淀粉相容性会提升,其力学性能也较好。



TPS:PBAT 质量比例:a—4:1;b—2:1;c—1:1;d—1:2

图 6 含增容剂的辐照 TPS/PBAT 的 SEM 图

(4) TPS/PBAT 拉伸性能分析。

表 5 为不同 TPS/PBAT 比例的拉伸强度和断裂伸长率,由表 5 看出,随着 PBAT 比例的增大,原 TPS

和辐照 TPS/PBAT 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都呈现出先增大后减小的趋势。在无增容剂时,当 PBAT 与 TPS 为 1:1 混合时,TPS/PBAT 复合材料的拉伸强度较大,为 15.4 MPa(原 TPS)、18.9 MPa(辐照 TPS),断裂伸长率为 357.1%(原 TPS)、407.3%(辐照 TPS)。结合 XRD 分析,PBAT 与 TPS 按 1:1 混合时,复合材料结晶度最小,力学性能提升。这可能是因为 HQ 对 PBAT 晶体生长起到空间位阻效应,淀粉会阻碍 PBAT 分子链段运动,导致 PBAT 与淀粉相容困难,力学性能提升不明显;随着 PBAT 含量的增加,空间位阻效果也会减弱,PBAT 分子链段运动会增强,淀粉与 PBAT 能更好相容,力学性能提升,断裂伸长率增加。过量的 PBAT 对 TPS/PBAT 共混体系相容起阻碍作用。在含增容剂时,TPS 与 PBAT 为 1:1 混合时,复合材料的拉伸强度最大,为 19.7 MPa(原 TPS)、27.8 MPa(辐照 TPS),断裂伸长率为 456.4%(原 TPS)、518.8%(辐照 TPS)。对比无增容剂的 TPS/PBAT,同比例情况下力学性能有所提升,这说明 WPT 的加入,会使淀粉与 PBAT 相容性提升,这与 XRD 分析一致。

表 5 不同 TPS/PBAT 比例时复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

样品	TPS:PBAT	拉伸强度/ MPa (无 WPT)	拉伸强度/ MPa (含 WPT)	断裂伸长 率/% (无 WPT)	断裂伸长 率/% (含 WPT)
原 TPS/ PBAT	4:1	11.1	14.1	125.3	158.7
	2:1	12.7	17.1	189.4	261.6
	1:1	15.4	19.7	357.1	456.4
	1:2	13.1	17.6	248.4	360.7
辐照 TPS/ PBAT	4:1	13.8	19.4	166.3	189.3
	2:1	15.3	20.3	236.1	212.1
	1:1	18.9	27.8	407.3	518.8
	1:2	15.1	23.7	330.7	370.5

3 结论

(1)低剂量的辐照改性淀粉,可以破坏淀粉的分子链,使分子间作用力减弱;也为甘油等塑化剂提供了大量的自由基,让淀粉能够更好塑化。

(2) HQ 可以和淀粉产生物理交联,改变淀粉的结晶结构,不仅改变了 TPS 的亲水性,还可以提升 TPS 的力学性能,原 TPS 的拉伸强度从 11.6 MPa 提升至 14.3 MPa;辐照 TPS 拉伸强度从 8.9 MPa 提升至 13.7 MPa。

(3)在 TPS 的基础上加入增容剂 WPT (占淀粉干基 6%),增容剂 WPT 在 PBAT 与淀粉共混体系中有较好的增容效果。当 PBAT 与 TPS1:1 共混时,共混

材料的改性效果最好,原TPS/PBAT的拉伸强度增至19.7 MPa,断裂伸长率增至456.4%;辐照TPS/PBAT的拉伸强度增至27.8 MPa,断裂伸长率增至518.8%。

参考文献

- [1] Makowska A, Szwengiel A, Kubiak P, et al. Characteristics and structure of starch isolated from triticale[J]. *Starch - Stärke*, 2014, 66(9-10). DOI:10.1002/star.201300264.
- [2] Haipeng W, Hao W, Yunxiao L, et al. Enhancing the mechanical properties of biodegradable PLLA/PBAT blends for 3D filament via one-pot synthesized CNCs-PVAc powder[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 239. DOI:10.1016/J. COMPSCITE-CH.2023.110064.
- [3] 汪泽翔,张俐娜.天然高分子材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2008(7):66-76.
Wang Yixiang, Zhang Lina. Research progress in natural polymer materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2008(7):66-76.
- [4] 程鹏飞,刘芸,康文倩,等. PBAT复合材料的改性研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(1):97-102.
Cheng Pengfei, Liu Yun, Kang Wenqian, et al. Research progress on modification of PBAT composites[J]. *China Synthetic Resins and Plastics*, 2021, 38(1):97-102.
- [5] 周文,张鑫,马宏鹏,等.热塑性淀粉制备的化学与物理机制及方法[J]. *化学进展*, 2021, 33(11):1 972-1 982.
Zhou Wen, Zhang Xin, Ma Hongpeng, et al. Chemical and physical mechanisms and methods of preparation of thermoplastic starch[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(11):1 972-1 982.
- [6] 苑仁旭,徐依斌,麦堪成.生物降解聚对苯二甲酸丁二醇酯-co-聚己二酸丁二醇酯的热分解行为研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(12): 73-77.
Yuan Renxu, Xu Yibin, Mai Kancheng. Study on thermal decomposition behavior of biodegradable polybutylene terephthalate-co-polybutylene adipate[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(12): 73-77.
- [7] 玉泽澎. PBAT基生物降解材料薄膜的制备和性能研究[D]. 长春:长春工业大学, 2021.
Yu Zepeng. Research on preparation and properties of the biodegradable materials films based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2021.
- [8] Fourati Y, Tarres Q, Mutje P, et al. PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on rheological, mechanical and morphological properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 199: 51-57.
- [9] Liu Y, Wang Z J, Liu J H, et al. Preparation reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106006.
- [10] 何乐,陈复生,布冠好,等.辐照技术在淀粉改性材料中的应用[J]. *农业机械*, 2011(8):89-92.
He Le, Chen Fusheng, Bu Guanhao, et al. Application of radiation technology in starch modified materials[J]. *Farm Machinery*, 2011(8):89-92.
- [11] Ishack Stephanie, Lipner Shari R. Online information about hydroquinone: An assessment of accuracy and readability[J]. *Cutis*, 2022, 109(6). DOI:10.12788/CUTIS.0537.
- [12] 尹爽,梁伟杰,陈沛嘉,等.聚己二酸丁二醇酯-共对苯二甲酸酯基可降解塑料改性研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(S1): 307-317.
Yin Shuang, Liang Weijie, Chen Peijia, et al. Research progress on modification of PBAT-base biodegradable plastics[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(S1):307-317.
- [13] 苏小雅,夏发明,李嘉彦,等.辐照改性淀粉与PBAT共混体系的制备及表征[J]. *塑料科技*, 2023, 51(1):79-83.
Su Xiaoya, Xia Faming, Li Jiayan, et al. Preparation and characterization of radiation-modified starch and PBAT blending system[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(1):79-83.
- [14] 张喻,谭兴和,熊兴耀,等.60Co- γ 射线对马铃薯淀粉颗粒性质影响研究[J]. *食品与机械*, 2009, 25(6):22-25, 61.
Zhang Yu, Tan Xinghe, Xiong Xingyao, et al. Effect of 60Co- γ rays on the properties of potato starch granules[J]. *Food & Machinery*, 2009, 25(6):22-25, 61.
- [15] 张美环,贾涵,赵毅哲,等.对苯二酚分子结构及热变性的中红外光谱研究[J]. *齐鲁石油化工*, 2022, 50(3):186-189, 199.
Zhang Meihuan, Jia Han, Zhao Yizhe, et al. Mid-infrared spectroscopy study on molecular structure and thermal denaturation of hydroquinone[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 2022, 50(3): 186-189, 199.
- [16] 郭斌,唐峰,李前柱,等.60Co- γ 射线辐照处理对玉米淀粉塑料的影响[J]. *塑料工业*, 2012, 40(11):64-66, 95.
Guo Bin, Tang Hao, Li Qianzhu, et al. Effect of 60Co- γ radiation treatment on corn starch plastic[J]. *China Plastics Industry*, 2012, 40(11):64-66, 95.
- [17] 杨景峰,罗志刚,罗发兴.淀粉晶体结构研究进展[J]. *食品工业科技*, 2007(7):240-243.
Yang Jingfeng, Luo Zhigang, Luo Faxing. Research progress on starch crystal structure[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007(7):240-243.
- [18] 徐斌,满建民,韦存虚.粉末X射线衍射图谱计算植物淀粉结晶度方法的探讨[J]. *植物学报*, 2012, 47(3):278-285.
Xu Bin, Man Jianmin, Wei Cunxu. Exploration of the method of calculating the crystallinity of plant starch by powder X-ray diffraction mapping[J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 2012(3): 278-285.
- [19] 陈翠兰,张本山,陈福泉.淀粉结晶度计算的新方法[J]. *食品科学*, 2011, 32(9):68-71.
Chen Cuilan, Zhang Benshan, Chen Fuquan. New method for calculating the crystallinity of starch[J]. *Food Science*, 2011, 32(9): 68-71.
- [20] 刘腾飞.改性淀粉/PBAT复合材料相容性及性能研究[D]. 镇江:江苏科技大学, 2019.
Liu Tengfei. Study on compatibility and properties of modified starch/PBAT composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2019.