复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第6期 12月 2014年
Vol. 31 No. 6 December 2014

文章编号：1000-3851(2014)06-1436-10

MAH对干法酯化淀粉/PLA复合材料性能的影响

左迎峰，顾继友，杨 龙，谭海彦，张彦华*
（东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室，哈尔滨 150040）

摘 要： 以玉米淀粉和马来酸酐(MAH)为原料，通过干法合成MAH酯化淀粉，通过熔融挤出法制备酯化淀粉/聚乳酸(PLA)复合材料。研究了MAH用量对复合材料结晶度和相容性的影响，同时考察了相容性和结晶度的变化对复合材料热性能、熔融流动性能、力学性能、耐水性能和流变性能的影响。FTIR结果证明通过干法成功合成了MAH酯化淀粉。酯化淀粉的取代度随MAH用量增多逐渐增大，反应效率高达90%。XRD和DSC结果表明：随着MAH用量增多，酯化淀粉/PLA复合材料的结晶度逐渐降低，淀粉和PLA的相容性逐渐提高。结晶度的降低和相容性的提高使复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低，熔融流动性提高，耐水性提高。在力学性能和流变性能受相容性和结晶度的共同影响下，酯化淀粉中MAH用量从0增加到1.0wt%时，复合材料拉伸强度、弯曲强度、储能模量和复数黏度都逐渐增大，MAH用量超过1.0wt%后，性能逐渐降低。

关键词： 马来酸酐；干法酯化淀粉；聚乳酸；相容性；结晶度
中图分类号： TB332；TQ321 **文献标志码：** A

Effects of MAH on properties of dry method esterified starch/PLA composites

ZUO Yingfeng, GU Jiyou, YANG Long, TAN Haiyan, ZHANG Yanhua*
(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Maleic anhydride (MAH) esterified starch was synthesized by dry method with corn starch and MAH as raw materials, and esterified starch/polylactic acid (PLA) composites were prepared by melt extrusion. Effects of MAH amounts on the degree of crystallinity and compatibility of composites were studied. At the same time, the influence of compatibility and degree of crystallinity change on thermal property, melt flow property, mechanical property, water resistance and rheology property of composites were investigated. FTIR results show that MAH esterified starches were successfully synthesized by dry method. Degree of substitution of esterified starch gradually increases with the increasing of MAH amounts, and the reaction efficiency is up to 90%. XRD and DSC results show that with the increasing of MAH amounts, the degree of crystallinity of composites decreases, which makes the compatibility between starch and PLA increase gradually. The decrease of degree of crystallinity and the improvement of compatibility cause the decreased glass transition temperature and the increased melt flow and water resistance. The mechanical properties and rheological properties are affected by the combination of the compatibility and degree of crystallinity. The tensile strength, bending strength, storage modulus and complex viscosity increase gradually when MAH amount increases from 0 to 1.0wt%, but these properties decrease gradually when the amount of MAH is more than 1.0wt%.

Keywords: maleic anhydride; dry method esterified starch; polylactic acid; compatibility; degree of crystallinity

收稿日期： 2013-10-15；**录用日期：** 2013-12-26；**网络出版时间：** 2014-01-08 14:19
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20140108.1419.008.html
基金项目： 中央高校基本科研业务费(DL13CB13)；国家自然科学基金青年基金(31200442)
通讯作者： 张彦华，博士，副教授，研究方向为合成与天然高分子的加工利用。 E-mail：zyhnefu@163.com

引用格式： *左迎峰，顾继友，杨 龙，等. MAH对干法酯化淀粉/PLA复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1436-1445.*
Zuo Yingfeng, Gu Jiyou, Yang Long, et al. Effects of MAH on properties of dry method esterified starch/PLA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1436-1445.

聚乳酸(PLA)是目前发展最快的可完全生物降解塑料，已成为世界范围内研究开发的热点。PLA 可经生物分解为 CO_2 和 H_2O，不造成环境污染，具有良好的生物相容性、热塑性、可加工性和优良的物理机械性能，广泛应用于生物医学、工业、农业及日常生活等领域[1]。但 PLA 性脆、韧性较差、缺乏柔性和弹性，且价格较贵，使其应用受到一定限制。为克服这些局限，常用的方法是将 PLA 与其他生物降解聚合物共混[2-3]。因淀粉具有可再生、可完全生物降解、来源丰富且价格低廉等优点，PLA 与淀粉的共混物近年来受到广泛关注。

但直接将淀粉和 PLA 共混，二者之间的界面结合力很差[4]，制品脆性大且对湿度敏感，这促使人们对淀粉/PLA 的改性进行深入研究。马来酸酐(MAH)作为一种常用的反应性增容剂，已用于淀粉/PLA 共混材料[5-6]，可以明显提高界面相容性。直接将 MAH 作为增容剂加入到淀粉和 PLA 混合体系中，虽能起到一定的增容效果，但是并没有改变淀粉或 PLA 的结构，因此对复合材料性能的影响并不明显。将淀粉和 MAH 先进行酯化反应，再与 PLA 进行混合，是提高淀粉和 PLA 界面相容性的一种有效方法。因为 MAH 酯化淀粉在亲水性淀粉分子链上引入了疏水性羰基，增加了与 PLA 的亲合力。同时由于酯化淀粉的主链侧位存在较大的侧基，羰基在淀粉分子内可以起到内增塑的作用。此外，通过测试 MAH 酯化淀粉的取代度，可以量化 MAH 对相容性的提高效果。

MAH 酯化淀粉常用的制备方法有湿法[7]和有机溶剂法[8]。湿法中淀粉固体颗粒与液体发生的是非均相反应，因此需要设法增加两相的亲合力以提高反应效率，同时酸酐的水解副反应也不容忽视。有机溶剂法制备的产品取代度并不是很高，且生产成本高，对环境污染也较大。干法酯化淀粉工艺简单，成本低，废水、废气污染小，引起了学者们的关注。但是，以往学者采用干法合成时，在淀粉中加入少量水[9]或有机溶剂，或采用微波辅助法[10]。加入水或有机溶剂容易造成淀粉的糊化，而微波法不适合大规模的工业化生产。

本文采用干法制备 MAH 酯化淀粉，用干法 MAH 酯化淀粉和 PLA 进行复合，以增加复合材料的相容性，从而提高复合材料的其他性能。旨在为淀粉/PLA 可生物降解复合材料的开发与应用提供一定的理论基础和实践指导。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

采用的实验材料为：玉米淀粉，工业级，长春大成玉米有限公司，使用前在 80 ℃的烘箱中干燥 48 h；PLA，型号 A305，重均分子量 120 000，熔融指数 8～10 g/10 min(测试温度 170 ℃，载荷 2.16 kg)，宁波环球塑料制品有限公司；MAH，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；丙酮，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；甘油，分析纯，天津市光复科技发展有限公司；蒸馏水，哈尔滨文景蒸馏水厂。

1.2 MAH 酯化淀粉的干法合成

干法酯化反应方程式如图 1 所示，在高于 MAH 熔点(52.8 ℃)的温度下，熔融的 MAH 可以提高其在淀粉中的分散性，使反应较均匀。干淀粉和熔融的 MAH 直接进行反应，反应体系浓度高、反应效率高、无水解副反应，且环境污染小[11]。同时，在无水的条件下，淀粉不会发生糊化，能保持颗粒结构。淀粉(干基)和 MAH(用量分别为干淀粉质量的 0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%)在高速混合机中混合均匀，在 80 ℃下进行干法合成，每隔 5 min 搅拌一次，反应 2 h 后出料。待反应产物冷却后，加入一定量的丙酮，用抽滤法洗去未反应的 MAH，置于 50 ℃的烘箱中烘至恒重。将丙酮进行蒸馏并收集，回收的丙酮和 MAH 可再次利用。

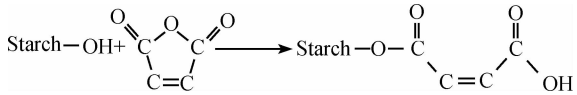

图 1 干法酯化反应方程式

Fig. 1 Dry method esterification reaction equation

1.3 酯化淀粉/PLA 复合材料的制备

称取 90 g 酯化淀粉，加入 45 g 甘油(酯化淀粉和 PLA 总质量的 15%)，再加入 210 g PLA，混合均匀，密封放置 18 h。用双螺杆挤出机造粒，各段温度分别为 135、150、165、165 和 135 ℃。最后用单螺杆挤出机挤出成型，得到宽 10 mm，厚 2 mm 的条状试样，各段的温度分别为 150、170、165 和 120 ℃。在同样的条件下，制备原淀粉/PLA 复合材料作为对照样。

1.4 性能表征

1.4.1 FTIR 测试

取微量酯化淀粉，与光谱纯的溴化钾粉末混合研磨，压成透明薄片，再放入美国 Nicolet 公司

Magna－IR 560 型 FTIR 中进行测定。波长范围为 500～3 800 cm^{-1}，扫描次数为 40 次/min。同时，对原淀粉进行扫描作为参照。

1.4.2　取代度测定和反应效率计算

将 1 g 样品(干基)和 10 mL 体积分数为 75% 的乙醇置于 250 mL 的锥形瓶中，加入 10 mL 0.5 mol/L的 NaOH 溶液，在 30 ℃下恒温搅拌 0.5 h，进行皂化。然后用 0.5 mol/L 的 HCl 溶液滴定剩余碱液至酚酞指示剂红色消失。用原淀粉进行空白滴定。计算公式为

$$W_{MA} = \frac{98c(V_0 - V_1)}{1\,000 \times 2W} \times 100\% \tag{1}$$

$$DS = \frac{162W_{MA}}{98 \times (100 - W_{MA})} \tag{2}$$

式中：W_{MA} 为 MAH 取代基的含量(%)；c 为 HCl 溶液的浓度(mol/L)；W 为样品的质量(g)；V_0 为空白样消耗 HCl 溶液的体积(mL)；V_1 为样品消耗 HCl 溶液的体积(mL)；DS 为酯化淀粉的取代度。

反应效率(RE)表示与淀粉反应的 MAH 与实际加入到反应体系中 MAH 总量的比值。其计算公式[10]为

$$RE = \frac{DS}{n(MAH)/n(AGU)} \times 100\% \tag{3}$$

式中：n(MAH)为 MAH 的物质的量(mol)；n(AGU)为淀粉葡萄糖剩基的物质的量(mol)。

1.4.3　XRD 测试

测试设备为日本理学 D/max 220 型 XRD。测试条件为电压 40 kV，电流 30 mA，起始角度为 5°，终止角度为 40°，采用步宽 0.02°逐步扫描。

1.4.4　SEM 测试

将样品在液氮中脆断，喷金后采用荷兰 FEI 公司 QUANTA 200 型 SEM 进行测试。

1.4.5　DSC 测试

测试仪器为德国 NETZSCH 公司 D204 热流型 DSC。取样量约为 5 mg，以 5 ℃/min 的升温速率从 35 ℃升到 180 ℃，吹扫气和保护气均为氩气，气流量为 30 mL/min。

1.4.6　熔融指数测试

依照 GB/T 3682－2000[12]进行测试。称取约 5 g干燥的粉状试样，在温度 170 ℃，载荷 2.16 kg 的条件下，使用 RLS400 型熔体流动指数仪(长春科新公司试验仪器研究所)进行测定。熔融指数(MI)计算公式为

$$MI = \frac{W \times 600}{t} \tag{4}$$

式中：W 为样条的平均质量(g)；t 为取样的间隔时间(s)。

1.4.7　流变性能测试

根据 ASTM D4440－08 标准[13]用小振幅流变测量法测试流变性能，测试仪器为美国 TA 公司 AR2000ex 型旋转流变仪。测试温度为 170 ℃，采用 25 mm 平行板夹具，板间距为 2 mm。应变扫描参数设置为频率固定 62.8 rad/s，应变幅度0.001%～100%。频率扫描参数设置为应变幅度控制在 0.1%，频率扫描范围为 0.1～628.3 rad/s。

1.4.8　机械性能测试

抗拉性能和弯曲性能分别按照 GB/T 1040—92[14]和 GB/T 9341—2008[15]进行测试，测试仪器为 CMT－5504 型万能力学试验机，每个试样测 5 次取平均值。

1.4.9　吸水率测试

按 GB/T 1034—2008[16]要求，将测试样品裁成 10 mm×10 mm×2 mm 大小，50 ℃下真空干燥 48 h，称重，记为 m_1。室温(25 ℃)下将试样放入蒸馏水中浸泡 24 h，然后取出试样用滤纸拭干表面，再次称重，记为 m_2。吸水率(WA)计算公式为

$$WA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \tag{5}$$

2　结果与讨论

2.1　干法酯化淀粉的表征

由淀粉和 MAH 的反应方程式(见图 1)可知，酯化反应后淀粉分子中接上了 C＝O 官能团。为了验证这一反应，采用 FTIR 对原淀粉和酯化淀粉进行了分析，结果如图 2 所示。

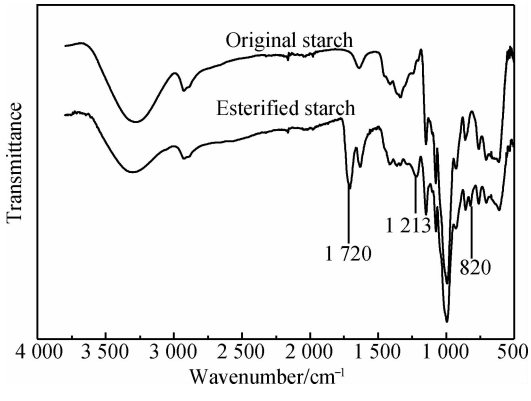

图 2　原淀粉和酯化淀粉的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of original and esterified starch

由图 2 可见，MAH 酯化淀粉除含有原淀粉的特征吸收峰以外，在 1 720 cm^{-1}附近出现了 C=O 吸收峰[17-18]，1 213 cm^{-1}附近出现了 C—O 吸收峰[19]。由于样品已经进行丙酮抽提处理，未反应的 MAH 已经除去，根据出现位置可断定 C=O 来自改性淀粉。同时，820 cm^{-1}附近出现了丁酯的吸收峰，这是由 MAH 开环并发生酯化反应接枝到淀粉分子链上所形成。这证明淀粉骨架中含有 MAH，表明淀粉与 MAH 发生了酯化反应。

根据前期摸索试验，MAH 用量过大会导致复合材料的流动性过大，挤出时很难成型，并且会使材料的性能下降。因此，MAH 用量选用小比例进行试验，对不同 MAH 用量制备酯化淀粉的取代度进行了测定，并对反应效率进行计算，结果如图 3 所示。

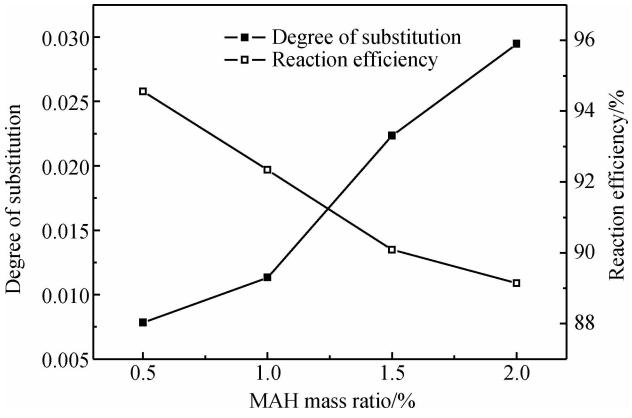

图 3　酯化淀粉的取代度(DS)和反应效率(RE)

Fig. 3　Degree of substitution (DS) and reaction efficiency (RE) of esterified starch

由图 3 可以明显看出，MAH 用量对酯化反应影响很大，随着 MAH 用量增大，酯化淀粉的取代度迅速增长。已知在反应过程中淀粉明显过量，由反应平衡可知，当 MAH 用量增加时，发生的酯化反应也应相对增加。酯化反应的效率却随 MAH 用量增加逐渐降低，降低的幅度较小。因为反应温度为 80 ℃，熔融的 MAH 会蒸发到反应容器的壁上，当反应结束后，冷却的锥形瓶中可以看到少量 MAH 结晶体，MAH 用量越多，蒸发量增多，从而使得反应效率稍有下降。

2.2　MAH 用量对复合材料相容性的影响

酯化淀粉/PLA 复合材料的 XRD 谱图如图 4 所示。可以看到，当 MAH 含量为 0 时，原淀粉/PLA 的 XRD 衍射图在 $2\theta=15°\sim25°$之间有若干小的衍射峰，且衍射峰的面积明显比 MAH 含量为 0.5wt%～2.0wt%的酯化淀粉/PLA 的要大。因为亲水性的淀粉和疏水性的 PLA 相容性较差，两相的相互依赖性差。原淀粉经 MAH 干法酯化后，淀粉分子链上的亲水羟基部分被疏水性的羰基所取代，同时，淀粉分子结晶结构受到一定程度的破坏，酯化淀粉/PLA 的结晶度降低，表明在酯化淀粉和 PLA 共混体系中，两者之间的相对依赖性增强，即两者的相容性增加[20]。

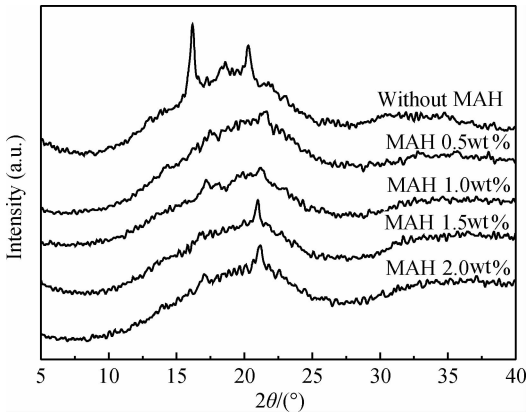

图 4　酯化淀粉/聚乳酸(PLA)复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4　XRD patterns of esterified starch/polylactic acid (PLA) composites

当 MAH 用量为 0.5wt%时，复合材料的 XRD 衍射图在 $2\theta=15°\sim25°$之间仍存在若干小衍射峰。MAH 用量增多后，XRD 衍射峰逐渐减少。同时，随着 MAH 用量增多，XRD 衍射峰的强度有小幅度降低，表明结晶度降低。说明随着 MAH 用量增多，复合材料的结晶度逐渐降低，表明酯化淀粉和 PLA 之间的相互作用力增强，两相的相容性逐渐提高[21]。

为了进一步研究酯化淀粉中 MAH 用量对复合材料相容性的影响，对酯化淀粉/PLA 复合材料进行了 SEM 测试，结果如图 5 所示。MAH 含量为 0 的原淀粉/PLA 的 SEM 照片中，可以明显看到塑化不完全的淀粉颗粒，两相之间存在严重的相分离现象。MAH 用量为 0.5wt%时，可以看到塑化淀粉附着在 PLA 上，此时淀粉的塑化程度提高，但仍存在相分离现象。继续增大 MAH 用量，复合材料断面上淀粉的塑化程度提高，相分离现象逐渐消失。这是因为酯化淀粉的热塑性提高[22]，塑化程度提高，与 PLA 的熔融分散性提高。同时，随着 MAH 用量增大，取代度增大，更

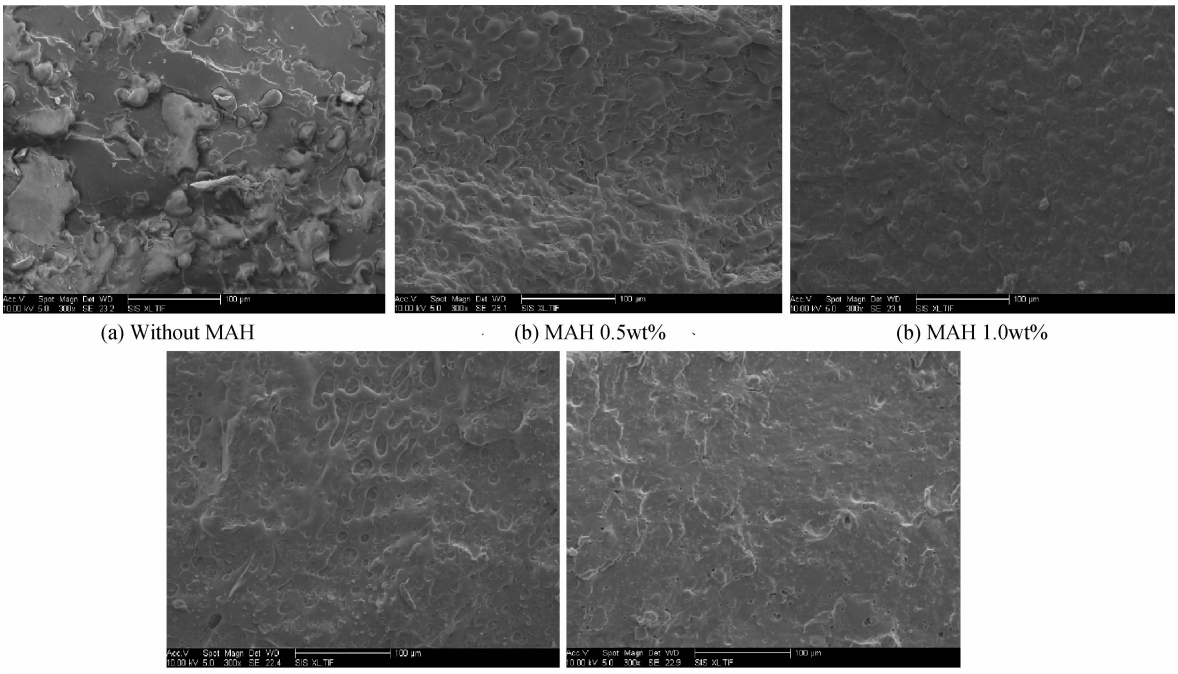

图 5　酯化淀粉/PLA 复合材料的 SEM 照片

Fig. 5　SEM photographs of esterified starch/PLA composites

多的亲水羟基被疏水羰基取代，使得其与 PLA 的相容性提高。

2.3　DSC 分析

PLA 是一种半结晶性的聚合物，在含结晶组分的高分子共混体系中，结晶组分的熔点往往表现出对共混组成的依赖性[23]，这也是判断含结晶组分高分子共混体系相容性的一个有效方法。采用 DSC 测试熔融焓可以进一步研究 MAH 用量对复合材料结晶度的影响。淀粉/PLA 复合材料中，PLA 为连续相，淀粉为填充相，材料的热性能以 PLA 基体的影响为主。对不同 MAH 用量的酯化淀粉/PLA 进行了 DSC 扫描，结果如图 6 所示，复合材料的 DSC 数据如表 1 所示。结晶度计算公式为

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f_0} \times 100\% \tag{6}$$

式中：ΔH_f 为复合材料的结晶熔融焓；ΔH_{f_0} 为相同高聚物完全结晶的熔融热，为 93 J/g[24]。

由图 6 和表 1 可知，原淀粉/PLA 共混物中 PLA 的结晶度为 23.24%，酯化淀粉/PLA 中 PLA 的结晶度都低于 23.24%。这是因为淀粉经过 MAH 的酯化改性后，淀粉的结晶度下降，与 PLA 的相容性提高。酯化淀粉和 PLA 的相互依赖力提高，这不利于 PLA 的成核。随着 MAH 用量增加，

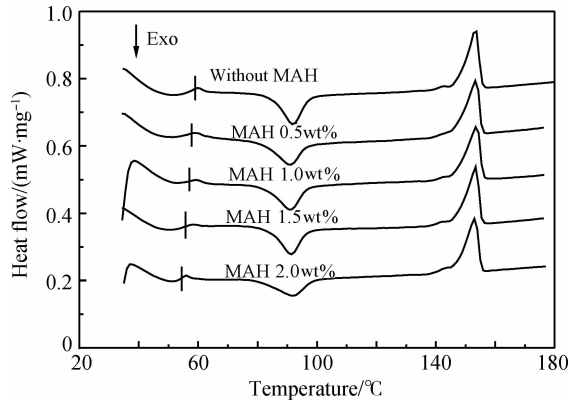

图 6　酯化淀粉/PLA 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 6　DSC curves of esterified starch/PLA composites

表 1　酯化淀粉/PLA 复合材料的 DSC 数据

Table 1　DSC data of esterified starch/PLA composites

MAH mass ratio/%	T_g/℃	T_c/℃	T_m/℃	ΔH_f/(J·g^{-1})	X_c/%
0	58.4	91.8	153.3	21.61	23.24
0.5	57.5	91.3	153.3	21.35	22.95
1.0	56.9	91.2	153.2	21.08	22.66
1.5	55.3	91.2	153.3	20.14	21.65
2.0	54.2	91.4	153.2	19.46	20.92

Note：T_g—Glass transition temperature；T_c—Cold crystallization temperature；T_m—Melting temperature；X_c—Degree of crstallinity；ΔH_f—Crystallization melting enthalpy.

酯化淀粉/PLA 中 PLA 的结晶度逐渐降低。制备酯化淀粉时，MAH 用量增多，酯化淀粉的取代度逐渐增大，淀粉分子中羟基被羰基取代量增多，结晶结构破坏程度增大，与 PLA 的相容性逐渐提高，这使得复合材料中 PLA 的结晶度随着 MAH 用量增加而逐渐降低。反过来，复合材料中 PLA 的结晶度降低验证了随着 MAH 用量增加，酯化淀粉和 PLA 的相容性逐渐提高。

复合材料结晶结构的变化必然影响其热性能，从图 6 和表 1 中可以明显看到，MAH 含量为 0 时，原淀粉/PLA 的 T_g 为 58.4 ℃，淀粉经 MAH 酯化改性后，酯化淀粉/PLA 的 T_g 都低于 58.4 ℃。酯化淀粉/PLA 的 T_g 随着 MAH 用量的增加而逐渐向低温方向移动，这是结晶度降低所致，使复合材料分子链段能在较低的温度下就发生运动。淀粉酯化改性后，酯化淀粉/PLA 的冷结晶温度 T_c 比原淀粉/PLA 的稍有降低。这是因为酯化淀粉结晶结构被破坏，分子间作用力降低，对 PLA 的结晶稍有抑制。

2.4 MAH 用量对熔融性能的影响

（1）熔融指数

淀粉/PLA 复合材料是在熔体流动状态下采用熔融挤出法制备的，要求所加工的物料有一定的流动性。如果流动性较小，不利于充模，造成挤出困难。但流动性过大又不能形成足够的挤出压力，也不利于物料在挤出模口时的制品定型，还会造成制品的强度缺陷[25]。淀粉分子链中含有大量的羟基，其表面呈现较强的极性，与非极性的 PLA 复合而成的复合材料在熔融状态时属于复杂流变体系。因此有必要对复合材料的熔体流动性能进行研究。酯化淀粉/PLA 复合材料的熔融指数如图 7 所示。

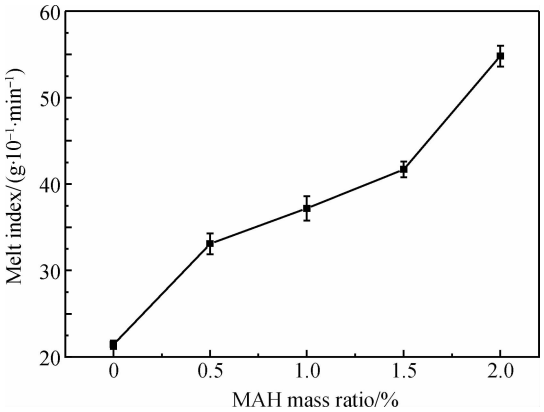

图 7 酯化淀粉/PLA 复合材料的熔融指数

Fig. 7 Melt index of esterified starch/PLA composites

纯 PLA 的熔融指数为 8～10 g/10 min，与淀粉共混后熔融指数增大。如图 7 所示，原淀粉/PLA 复合材料的熔融指数为 20.06 g/10 min。酯化淀粉/PLA 的熔融指数明显都大于 20.06 g/10 min。熔融指数越高，材料的流动性越好[26]。这说明淀粉经过 MAH 酯化改性后，可以明显提高复合材料的加工性能。原淀粉/PLA 的熔融指数值小，是因为原淀粉的结晶度为 30%左右，结晶结构影响淀粉的糊化，流动性能受到影响。原淀粉酯化改性后，结晶结构会受到一定程度的破坏，结晶度降低，分子间的距离增大。在相同的加工条件下，酯化淀粉更容易糊化，流动性好。因此，酯化淀粉/PLA 的熔融指数大于原淀粉/PLA 的。

随着酯化淀粉中 MAH 用量增大，酯化淀粉/PLA 的熔融指数逐渐增大。这同样和结晶度密切相关。酯化淀粉制备过程中，MAH 用量增大，淀粉分子链中更多的羟基被－C＝O 取代，使淀粉分子变得更加松散，受热时更容易糊化，流动性逐渐提高。当 MAH 用量增加至 2.0wt%时，酯化淀粉/PLA 的熔融指数增大速度提高，流动性速率更大。但是，在保证流动性的同时，应考虑复合材料的力学性能，此时，复合材料的力学性能降低。因此，并不是说熔融指数越大越好[27]，应根据具体应用进行选择。

（2）熔融流变性能

考察材料储能模量和损耗模量对应变幅度的依赖性往往是表征黏弹性行为的第一步：用应变扫描来确定材料线性行为的范围[28]。酯化淀粉/PLA 复合材料的储能模量(G')与应变的关系如图 8 所示。

从图8中可以看出，在小应变区域，G'基本不

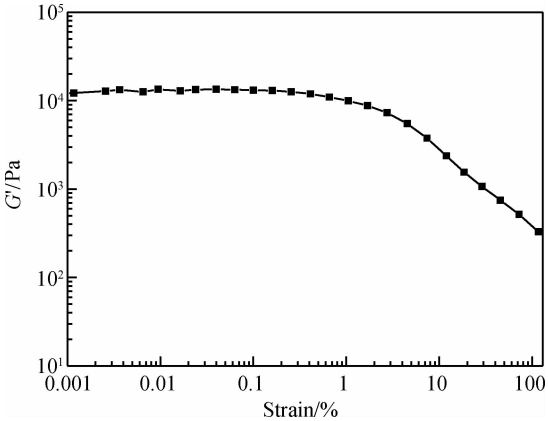

图 8 酯化淀粉/PLA 复合材料储能模量(G')与应变的关系

Fig. 8 Relationship between storage modulus (G') and strain of esterified starch/PLA composites

随应变的改变而改变，这一区域通常被称为线性黏弹性区域。当应变增加到一定程度后，随着应变增加，G'开始呈下降趋势，表现出非线性黏弹性行为。复合材料熔体模量的改变能反映熔体结构的变化，这与较大应变下聚合物分子链的解缠结有关[29]。选择应变幅度为 0.1%进行频率扫描试验。酯化淀粉/PLA 复合材料的储能模量和复数黏度(η^*)与频率的关系如图 9 所示。

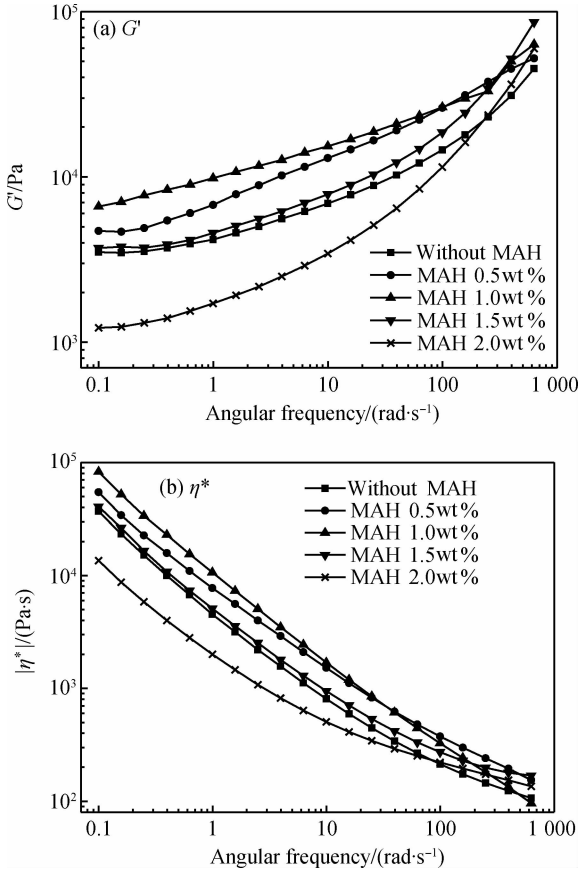

图 9　酯化淀粉/PLA 复合材料的储能模量和复数黏度(η^*)与频率的关系

Fig. 9　Relationship between storage modulus and complex viscosity (η^*) of esterified starch/PLA composites with frequency

复合材料的 G'随频率增大而增大，由于 G'是熔体产生形变时储存在内部的能量的量度，在频率较低的情况下，大部分形变都是黏性流动的贡献，所以这种形变将产生不可回复的能量损耗；而当频率增高时，黏性流动时间太短，因此弹性形变的发生较黏性流动要快得多，这时弹性形变将占优势，大部分弹性能是可回复的，因此频率越高，储存的能量就越多。在低频区域，G'随频率的变化而产生相应变化的趋势更明显，表明复合材料的黏性特征变明显。随着频率增大，复合材料的 η^* 逐渐降低，表现出剪切变稀的现象。因为聚合物在流动时，各液层之间总存在一定的速度梯度，大分子若同时穿过几个流速不等的液层，同一个大分子的各个部分就要以不同的速度前进，这种情况显然不能持久。因此，在流动时各个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的液层，不同流速液层的平行分布就导致了大分子在流动方向上的取向，从而导致流动过程中黏度随频率的上升而降低[30]。淀粉酯化改性后，复合材料的剪切变稀程度降低。

酯化淀粉中 MAH 用量从 0.5wt%增大至 1.0wt%时，酯化淀粉/PLA 的 G'和 η^* 都逐渐增大，并且大于原淀粉/PLA 的。这是由于酯化改性提高了淀粉和 PLA 的界面黏结强度，分子间相互作用增强，并且此时结晶结构破坏程度小，从而使 G'增大，流动阻力增大。当 MAH 用量增大至 1.5wt%后，复合材料的 G'和 η^* 开始下降。MAH 用量为2.0wt%时，复合材料的 G'和 η^* 小于原淀粉/PLA 的。虽然 MAH 用量增大，复合材料中两相的界面黏结力增强，但此时淀粉分子的结晶结构破坏程度较大，分子间作用力损失较多，复合材料的柔韧性提高，使 G'和 η^* 降低。界面黏结强度和结晶结构两者共同影响酯化淀粉/PLA 的流变性，MAH 用量为 1.0wt%时，处于临界值。酯化淀粉中 MAH 用量为 0.5wt%和 1.0wt%时，频率对 G'的影响逐渐减小，表明此时复合材料中存在链缠结。因为此时酯化淀粉/PLA 的界面黏结力增大程度大于结晶结构的破坏程度，分子间相互作用力增强。MAH 用量增大到 1.5wt%和 2.0wt%时，频率对 G'的影响增大，此时结晶结构的破坏对复合材料的影响大于界面黏结力的，分子间相互作用力减弱。

2.5　MAH 用量对复合材料力学性能的影响

纯 PLA 的拉伸强度为(46±0.6) MPa，弯曲强度为(80±1) MPa。和原淀粉共混后，PLA 连续相被淀粉稀释，同时，两相之间的相容性差，这都导致淀粉/PLA 共混物的力学强度降低。酯化改性后，淀粉的结晶度降低，结晶度的降低会对材料的力学性能产生影响。同时，酯化反应使淀粉分子链上接上了非极性的羰基，提高了与 PLA 的界面相容性，这也会对力学性能产生影响。因此有必要对复合材料的力学性能进行测定，酯化淀粉/PLA 复合材料的力学性能如图 10(a)所示。

酯化淀粉/PLA 的拉伸强度和弯曲强度都比原淀粉/PLA 的要高。酯化改性使淀粉和 PLA 的界面相容性提高，两相的界面黏结力增强，因此复合材料能够承受的拉伸强度和弯曲强度提高。MAH 用量从 0.5wt%增加到 1.0wt%时，界面黏结力逐渐增强。此时结晶度降低较小，对材料的强度影响较小，复合材料的强度逐渐增大。当 MAH 用量达到 1.0wt%时，强度达到最大值。继续增加 MAH 用量，复合材料的拉伸强度和弯曲强度都逐渐降低。从 XRD 和 DSC 的结果已知，MAH 用量增大到 1.5wt%时，结晶度下降幅度增大，对复合材料强度的影响已超过相容性的影响。此时，淀粉分子较松散，分子间作用力下降较大，在力的作力下分子链段容易发生滑移，从而使强度降低。

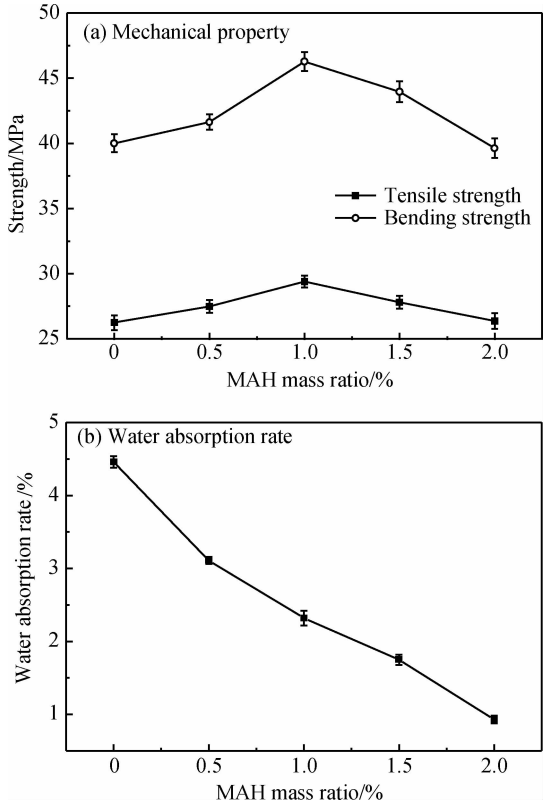

图 10　酯化淀粉/PLA 复合材料的力学性能和吸水率

Fig. 10　Mechanical properties and water absorption rates of esterified starch/PLA composites

2.6　MAH 用量对复合材料吸水率的影响

PLA 是疏水性高分子，其吸水率为(0.15±0.02)%，但淀粉中含有大量亲水羟基，淀粉/PLA 复合材料的吸水率主要由淀粉提供。从淀粉和 MAH 的酯化反应方程式可知，淀粉经 MAH 干法酯化后，分子链上亲水性的羟基被疏水性的羰基取代。因此，有必要对不同 MAH 用量的酯化淀粉/PLA 的吸水率进行测定，研究 MAH 用量对复合材料吸水率的变化规律。图 10(b)为酯化淀粉/PLA 复合材料的吸水率。

从图 10 中可以看到，酯化淀粉/PLA 的吸水率明显低于原淀粉/PLA 的，表明淀粉酯化改性可以提高复合材料的耐水性。淀粉是亲水性天然高分子，其大分子内部存在大量的羟基，使其容易与水中的氢键结合，故而极易吸水。而 MAH 分子中含有疏水性的羰基(C=O)，干法酯化后，淀粉分子上的羟基被 MAH 分子取代。亲水性的羟基减少，并且接上了疏水性的羰基。同时，淀粉酯化后，复合材料两相间的相容性得到提高，减少了材料内部的缝隙，PLA 链段能够更有效地将淀粉大分子中的羟基阻隔起来，抑制水分子在各羟基间的传递。因此，淀粉酯化改性可以降低复合材料的吸水率。

随着 MAH 用量增加，酯化淀粉/PLA 的吸水率逐渐降低。制备酯化淀粉时，MAH 用量增加，酯化淀粉的取代度随之增加，即淀粉分子链上更多亲水性的羟基被疏水性的羰基取代。同时，MAH 用量增加，酯化淀粉和 PLA 的界面黏结力增强，能够有效抑制水分子进入复合材料中。这两个方面的作用使复合材料的吸水率随着 MAH 用量增加而降低。

3　结　论

(1) 通过干法成功合成了马来酸酐(MAH)酯化淀粉，取代度随 MAH 用量增多逐渐增大，且反应效率高达 90%。

(2) 随着 MAH 用量增多，酯化淀粉/聚乳酸(PLA)的结晶度逐渐降低，酯化淀粉和 PLA 的相容性逐渐提高，复合材料玻璃化转变温度逐渐降低，熔融流动性提高，耐水性提高。

(3) MAH 与淀粉质量比从 0 增加到 1.0wt%时，拉伸强度、弯曲强度、储能模量和复数黏度都逐渐增大；MAH 用量增加至 1.5wt%和 2.0wt%时，拉伸强度、弯曲强度、储能模量和复数黏度反而逐渐降低。因此，MAH 用量为 1.0wt%时，酯化淀粉/PLA 复合材料的性能最佳。

参考文献：

[1] 徐喻琼，瞿金平. 可降解 PLA/淀粉共混复合材料的研究进展[J]. 材料导报，2007，21(6)：59-62.
Xu Yuqiong, Qu Jinping. Progress in biodegradable poly

(lactic acid)/starch blend composites [J]. Materials Review, 2007, 21(6): 59-62.

[2] Garlotta D. A literature review of poly (lactic acid) [J]. Journal of Polymer and the Environment, 2001, 9(2): 63-84.

[3] Mehta R, Kumar V, Bhunia H, et al. Synthesis of poly (lactic acid): a review [J]. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2005, 45(4): 325-349.

[4] Wang H, Sun X Z, Seib P. Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(7): 1761-1767.

[5] Zhang J F, Sun X Z. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleicanhydride [J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1446-1451.

[6] Wang N, Yu J G, Ma X F. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion [J]. Polymer International, 2007, 56(11): 1440-1447.

[7] 何东保，李　青. 直链淀粉和 MAH 酯的合成及性能研究 [J]. 武汉大学学报：理学版，2003，49(2)：193-196.
He Dongbao, Li Qing. Study on synthesis of amylose maleic ester and its properties [J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2003, 49(2): 193-196.

[8] Huang L, Xiao C M, Chen B X. A novel starch-based adsorbent for removing toxic Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 832-836.

[9] 王金玲. 淀粉酯化及酯化淀粉/PCL 共混物性能研究 [D]. 武汉：华中农业大学，2006.
Wang Jinling. Study on esterifilation of starch and esterified starch/PCL blends [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2006.

[10] Xing G X, Zhang S F, Ju B Z, et al. Microwave-assisted synthesis of starch maleate by dry method [J]. Starch/Starke, 2006, 58(9): 464-467.

[11] Zuo Y F, Gu J Y, Yang L, et al. Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified cornstarch by the dry method [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62: 241-247.

[12] 国家质量技术监督局. GB/T 3682—2000 热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定 [S]. 北京：中国标准出版社，2000.
China State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T 3682—2000 Determination of the melt mass-flow rate (MFT) and the melt volume-flow rate (MVT) of thermoplastics [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.

[13] American Society for Testing and Materials International. ASTM D4440—08 Standard test method for plastics: dynamic mechanical properties melt rheology [S]. New York: ASTM International, 2008.

[14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1040—1992 塑料拉伸性能试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社，1992.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1040—1992 Plastics—determination of tensile properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 1992.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 9341—2008 塑料弯曲性能的测定 [S]. 北京：中国标准出版社，2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 9341—2008 Plastics—determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

[16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1034—2008 塑料吸水性的测定 [S]. 北京：中国标准出版社，2008.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 1034—2008 Plastics—determination of water absorption [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.

[17] Dontulwar J R, Borikar D K, Gogte B B. An esteric polymer synthesis and its characterization using starch, glycerol and maleic anhydride as precursor [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 65(2): 207-210.

[18] Ma X F, Chang P R, Yu J G, et al. Preparation and properties of biodegradable poly (propylene carbonate)/thermoplastic dried starch composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 229-234.

[19] 樊国栋，陈春兰，刘香云，等. 聚乙二醇改性 PLA 的合成与性能表征 [J]. 功能材料，2010，41(2)：238-240.
Fan Guodong, Chen Chunlan, Liu Xiangyun, et al. Synthesis and characterization of poly(ethyleneglyeol) modified poly (lactide) [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(2): 238-240.

[20] 由英才，朱常英，焦京亮，等. 淀粉/DL-丙交酯接枝共聚物的合成和生物降解性能研究 [J]. 高分子学报，2000，12(6)：746-750.
You Yingcai, Zhu Changying, Jiao Jingliang, et al. Study on synthesis and biodegradability of starch/DL-lactide grafting copolymer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 12(6): 746-750.

[21] Klug H P, Alezander L E. X-ray diffraction procedures for poly-crystalline and amorphous material [M]. New York: Wily-Interscience, 1974: 74-89.

[22] Sagar A D, Merril E W. Properties of fatty-acid esters of starch [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58(9): 1647-1652.

[23] 涂克华，王利群，王焱冰. 淀粉接枝共聚物在淀粉/PLA 共混体系中的作用 [J]. 高分子材料科学与工程，2002，18(5)：

108-114.

Tu Kehua, Wang Liqun, Wang Yanbing. The role of starch graft copolymers in starch/PLA blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(5): 108-114.

[24] Tsuji H, Ikada Y. Blends of crystalline and amorphous poly (lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films [J]. Journal Applied Polymer Science, 1997, 63(7): 855-863.

[25] Maiti S N, Hassan M R. Melt rheological properties of polypropylene - wood flour composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37(7): 2019-2032.

[26] 王全华，付中玉. 熔融指数对聚丙烯熔体流动性及纤维强度的影响 [J]. 北京服装学院学报，2004，24(4)：27-31.

Wang Quanhua, Fu Zhongyu. The influence of melt index on flowing behavior of polypropylene and the tenacity of the produced fibers [J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2004, 24(4): 27-31.

[27] 费传军，赵 谦，周昌玉，等. 聚丙烯熔融指数对 GMT 力学性能的影响 [J]. 玻璃纤维，2007(2)：10-15.

Fei Chuanjun, Zhao Qian, Zhou Changyu, et al. Effect of PP melt index on the mechanical properties of GMT [J]. Fiber Glass, 2007(2): 10-15.

[28] 徐配弦. 高聚物流变学及其应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2003：8-11.

Xun Peixuan. Polymer rheology and applications [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003: 8-11.

[29] Cassagnau P, Melis F. Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers [J]. Polymer, 2003, 44(21): 6607-6615.

[30] 舒文艺，金日光. CPE 对 PVC/PP 体系流变性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程，1992，3(3)：57-60.

Shu Wenyi, Jin Riguang. The influences of CPE on the rheological property of PVC/PP blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1992, 3(3): 57-60.