

参赛队员姓名：陈启星

中学：华中师范大学第一附属中学

省份：湖北省

国家/地区：中国

指导教师姓名：翁方青(博士)

指导教师单位：湖北第二师范学院

论文题目：采用魔术贴原理制备相容性可生物降解
PBAT/马铃薯淀粉高分子复合材料

采用魔术贴原理制备相容性可生物降解 PBAT/马铃薯淀粉高分子复合材料

陈启星

华中师范大学第一附属中学

摘要：塑料污染问题正威胁全球，其中大量微塑料存在于土壤和水体中，并通过生物富集进入人体。开发可生物降解型材料是解决微塑料污染的有效途径之一。聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯共聚物(PBAT)是目前常用的可生物降解包装材料，其缺点是成本高昂，且原料来自于不可再生的石化资源。将低成本、环保可再生的天然高分子(如淀粉)添加到 PBAT 中制备可生物降解复合材料是目前该领域的研究热点。然而，淀粉等天然高分子具有显著的亲水性，PBAT 则属于疏水材料，两者复合共混后互不相容，从而影响材料性能。如何在熔融加工条件下，使用相容剂高效地将 PBAT 和淀粉等天然高分子制备成相容性良好的生物降解复合材料是目前研究的难点。这是因为传统方法中相容剂在熔体中粘度大，滞留时间短，因此在熔融加工的条件下接枝率低下。受生活中魔术贴黏附原理——“多个环对多个钩的结构容易紧密结合”的启发，本课题采用聚氨酯预聚体(PUP)作为相容剂，使其上的多个异氰酸根与淀粉颗粒上的多个羟基进行反应，得到相容性良好的复合材料，且预计能使 PUP 相容剂的接枝率达到 100%。据此，本论文首先合成 PBA 聚氨酯预聚体(PBAPU)相容剂，将其用于相容性生物降解 PBAT/马铃薯淀粉复合材料的制备。测试结果显示，相容剂 PBAPU 与淀粉颗粒通过生成氨酯共价键的化学作用，与 PBAT 基体通过物理交联相互作用，使 PBAT/马铃薯淀粉材料的界面相容性得到明显改善；并且通过分离提纯后各组分质量计算得到 PUP 的接枝率高达 99.16%，证明了魔术贴理论能有效提升复合材料的接枝率。此外，实验中吹制的包装薄膜可以应用于文具的一次性包装和植物的生物可降解育苗袋。综上，本文的魔术贴策略为解决传统相容剂在熔融反应中接枝率低下的问题提供了一个思路，满足了工业化生产的要求。

关键词：PBAT，淀粉，生物降解，相容剂，接枝率

Abstract:

Currently, plastic pollution poses a global threat, with a large amount of microplastics present in soil and water and entering the human body through biological accumulation. Developing biodegradable materials is an effective approach to address microplastic pollution. Polybutylene adipate terephthalate (PBAT) is a kind of commonly used biodegradable packaging material, although it is expensive and derived from non-renewable fossil resources. The current research focus in this field is on preparing biodegradable composite materials by incorporating low-cost, environmentally friendly, and renewable natural polymers such as starch into PBAT. However, natural polymers like starch have significant hydrophilicity, while PBAT is a hydrophobic material, resulting in poor compatibility between the two when blended directly, which affects the material's performance. The challenge in current research lies in efficiently preparing PBAT-natural polymer blends with excellent compatibility under melt processing conditions by adding compatibilizer. Traditional methods face difficulties in achieving high grafting efficiency for the compatibilizer due to its high melt viscosity, short residence time, and low grafting density under melt processing conditions. Inspired by the principle of the adhesion of Velcro in daily life, which states that "the structure of multiple loops to multiple hooks tends to tightly bond", this study utilizes polyurethane prepolymer (PUP) as a compatibilizer for PBAT-starch. Multiple isocyanate groups on the PUP react with multiple hydroxyl groups on the starch particles, resulting in a composite material with excellent compatibility. The grafting efficiency of the PUP compatibilizer is expected to reach 100%. To achieve this, the study first synthesizes polybutylene adipate polyurethane prepolymer (PBAPU) compatibilizer, which is then used in the preparation of compatible biodegradable PBAT/potato starch composite materials. The obtained composite materials are subsequently processed into biodegradable packaging bags using a blown film technique. A series of data and phenomena demonstrate that the compatibilizer PBAPU interacts with starch particles through urethane covalent bonds and interacts with the PBAT matrix through physical cross-linking, significantly

improving the interfacial compatibility of PBAT/potato starch materials. Furthermore, the grafting efficiency of the PUP compatibilizer is determined to be as high as 99.16% through separation and purification, demonstrating the effectiveness of the Velcro-inspired strategy in enhancing the grafting efficiency of the composite material. Additionally, the blown packaging films produced in the experiments can be used for disposable packaging of stationery and biodegradable seedling bags for plants. In conclusion, this study's Velcro-inspired strategy provides an approach to address the low grafting efficiency issue of traditional compatibilizers in melt reactions, meeting the requirements for industrial production.

Keywords: PBAT, starch, biodegradable polymers, compatibilizers, grafting efficiency

目 录

1. 绪论.....	6
1.1 背景.....	6
1.2 PBAT 复合材料.....	7
1.3 熔融条件下接枝的新策略.....	9
1.4 实验概述.....	11
2. 实验部分.....	12
2.1 实验原料和仪器.....	12
2.2 实验步骤.....	13
2.3 测试与表征.....	15
3. 结果与分析.....	18
3.1 加工过程分析.....	18
3.2 傅里叶红外光谱分析.....	18
3.3 接枝率测试分析.....	20
3.4 力学性能测试分析.....	21
3.5 复合材料断面形貌分析.....	22
3.6 熔融指数测试分析.....	24
3.7 材料吸水性测试结果分析.....	25
3.8 材料耐水性测试分析.....	25
3.9 相容性界面微层结构.....	27
4. 复合材料的应用案例.....	28
5. 总结.....	29
6. 展望.....	30
参考文献.....	31
致 谢.....	33

1. 绪论

1.1 背景

目前，地球面临着严峻的塑料环境污染问题。截止到 2020 年，全球塑料累积生产量高达 96×10^8 吨，回收率却只有 10.0% 左右^[1]。据估算，到 2050 年，将有大约 12,000 万吨塑料垃圾被埋入垃圾填埋场、被焚烧或进入自然环境中^[2]。传统塑料如聚乙烯和聚氯乙烯被填埋后形成的微塑料不仅污染土壤、地下水，还会减少可用耕地。此外它们还会在植物中富集，并通过食物链进入人体危害生命健康。而焚烧塑料一方面会导致致癌物二噁英排放量过高，影响附近动植物的生活环境；另一方面，产生的二氧化碳会进入大气层，加剧温室效应，且焚烧塑料产生的灰渣中含有重金属，也会对环境造成潜在危害^[3]。



图 1. 水体中的微塑料^[4]

据统计，每年有 $5.7 \times 10^4 \sim 26.5 \times 10^4$ 吨的陆源塑料垃圾通过河流进入海洋^[1]。塑料垃圾被排入海洋后，在风浪、海流和光照的作用下被分解为毫米级的微塑料，如图 1。微塑料粒径较小，易随海流进入海洋生物体内并通过生物富集进入人体，危害人体健康。微塑料化学性质稳定不易分解，可在环境中长期存在，是威胁生态环境至关重要的风险因素。如今，全球仍然缺乏对微塑料的有效管控^[5]，而发展生物可降解型塑料是根治上述塑料污染的有效措施之一。可降解型高分子材料

可以在自然环境中分解和降解,从而减少对环境的污染与影响。这些可降解高分子材料具备良好的加工性和降解性能,并且在适当的条件下可以快速分解为无害物质,减少碳排放。这类材料可以来源于自然界中的生物单体,也可以通过人工合成的方式获得。其中聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯共聚物(PBAT)、聚乳酸、聚己内酯、纤维素和淀粉等是目前广泛应用的生物降解型高分子材料。

1.2 PBAT 复合材料

1.2.1 PBAT

PBAT 是一种人工合成的生物可降解聚合物,是己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物,其结构图如图 2 所示。PBAT 兼具聚己二酸丁二醇酯(PBA)和苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的特性,可完全生物降解,对环境友好,是如今最广泛使用的聚乙烯塑料的潜在替代品。然而 PBAT 来源于石油,其较高的生产成本和较低的强度是制约其广泛应用的一大阻碍^[6]。可以通过添加价格低廉的、可再生的天然高分子材料,研究开发 PBAT 基高分子复合材料,以有效降低 PBAT 基生物塑料的成本,且能提升材料本身的某些性能,从而进一步拓展 PBAT 的市场。

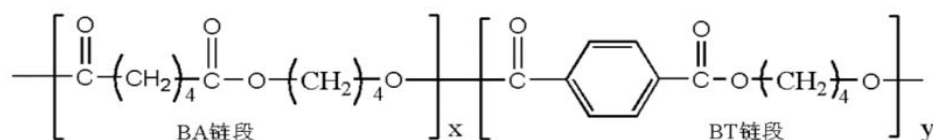


图 2. PBAT 结构式^[6]

1.2.2 PBAT 材料研究现状

近年来,为降低 PBAT 的生产成本,改善材料性能,目前常用的方法是添加低成本天然填料作为增强剂,在保证材料降解性的情况下提升聚合物性能。例如中国制浆造纸研究院侯磊磊^[6]以戊二醛(GA)为交联剂,采用不同添加量的十八烷基胺(ODA)对纯机械研磨的纤维素纳米纤丝(CNF)进行表面改性,并采用熔融共混技术制备了 CNF/PBAT 复合材料。其研究发现 ODA 改性使 CNF 的平均粒径显著增加,同时,改性后的纳米纤维素疏水性明显提升,ODA 与 CNF 这两种原

材料的界面相容性也有所提高。在添加少量改性纳米纤维素的 PBAT 复合材料的抗张强度和断裂伸长率较纯 PBAT 分别提升了 47.8%和 49.0%。天津科技大学秦一晴^[7]以聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)(PHBV)、PBAT、甘蔗渣为原材料,选择碱、硅烷偶联剂对甘蔗渣进行改性,通过粉末共混热压工艺制备了改性蔗渣/PHBV/PBAT 复合材料,此复合材料兼具 PHBV 的刚性和 PBAT 的韧性。

常用的天然高分子材料除了纤维素、甘蔗渣,木粉、淀粉等也经常用于复合材料的改性研究。其中,淀粉具有成本低廉、可生物降解的特点,其纯白的颜色让消费者更容易接受。所以,淀粉被广泛地用作制备可生物降解高分子材料。

1.2.3 马铃薯淀粉



图 3. 马铃薯^[8]和马铃薯淀粉

马铃薯淀粉的主要成分是淀粉(如图 3),淀粉分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,分为直连淀粉和支链淀粉,是亲水性高分子。马铃薯生长快、产量高、适应性强,且单个马铃薯含淀粉量高,因此成本较低,是一种常见的可食用淀粉。本课题采用马铃薯粉作为填料,PBAT 为基质制备生物可降解型高分子复合材料。但 PBAT 属于疏水性材料,马铃薯淀粉是亲水性材料,直接混合 PBAT 和马铃薯淀粉会存在类似于油和水的界面不相容性的问题,导致复合材料力学性能难以满足消费者的需求。因此本课题将采用合适的相容剂以解决二者的界面不相容问题,提升 PBAT/淀粉复合材料的力学性能。

1.2.4 相容剂

相容剂是一种新型功能塑料助剂品种,也叫增容剂、高分子偶联剂。相容剂的作用类似乳化剂在油和水体系中的作用,常用于改善多数聚合物在共混时界面相容性不好的问题,其作用原理是降低界面张力,阻止分散相凝聚,稳定已形成的相形态结构,以增加两种聚合物的相容性,使之相互间粘结力增大,形成稳定的(共混)结构。近年来,许多相容剂被用于淀粉和生物可降解聚合物的复合改性。湘潭大学刘统宇^[9]以乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)和乙烯-丙烯酸正丁酯复配增容 PLA/PBAT 复合体系,POE-g-MAH 的加入提高了 PBAT 在 PLA 基体中的分散性,两种相容剂的协同作用使材料在 SEM 测试图中出现了粗糙的断面和孔洞,复合体系的冲击韧性可达 32.4 KJ/m²,提升了 431.1%,断裂伸长率也从 22.4%提高到了 81.8%,复合体系相容性显著提升;从流变测试、差示扫描量热(DSC)测试和热失重(TG)测试分析结果可知:随着相容剂的加入,复合体系形成了支化结构,结晶度和热稳定性均明显提升。然而该课题使用的填料 PLA 成本远高于淀粉,没有达到最佳的成本降低效果。Noivoil 等^[10]通过淀粉羟基引发的丙交酯开环聚合,合成了低聚乳酸接枝淀粉(OLA-g-starch)来提高 PLA 与热塑性淀粉间的相容性。OLA-g-starch 的加入不但改善了共混物间的相容性,还增强了材料的拉伸韧性、耐水性等。与纯 PLA 相比,添加相容剂共混物的断裂伸长率较未加之前最大提高了 720%。然而该实验所用的相容剂虽可在一定程度上提高复合材料组分的相容性,但仍存在接枝效率低下的问题。

通过观察生活中魔术贴,发现魔术贴公面和母面一次压贴即可 100%有效贴,受此启发,可以将这种“接枝”的原理转移到本论文相容剂反应上——“公面和母面上面的无数钩环结构和每一面上的钩或环”交联“一体”。

1.3 熔融条件下接枝的新策略

如图 4 所示,魔术贴包含公母两面,一面是细软的纤维钩环,另一面是较硬的刺钩。将魔术贴公母面一次性贴合,即可形成有效的钩环结合,促使公母两面紧密贴合,难以分开。如果魔术贴内表面不存在纤维和刺毛,则其两界面无法有效贴合。假设公面含有 1000 个刺钩,母面含有 1000 个环,一次贴合只需形成部分钩环结合结构即可使两面紧密连接。且结合后魔术贴上的其他刺钩和钩环距离变短,只要稍加按压便能更容易的结合。

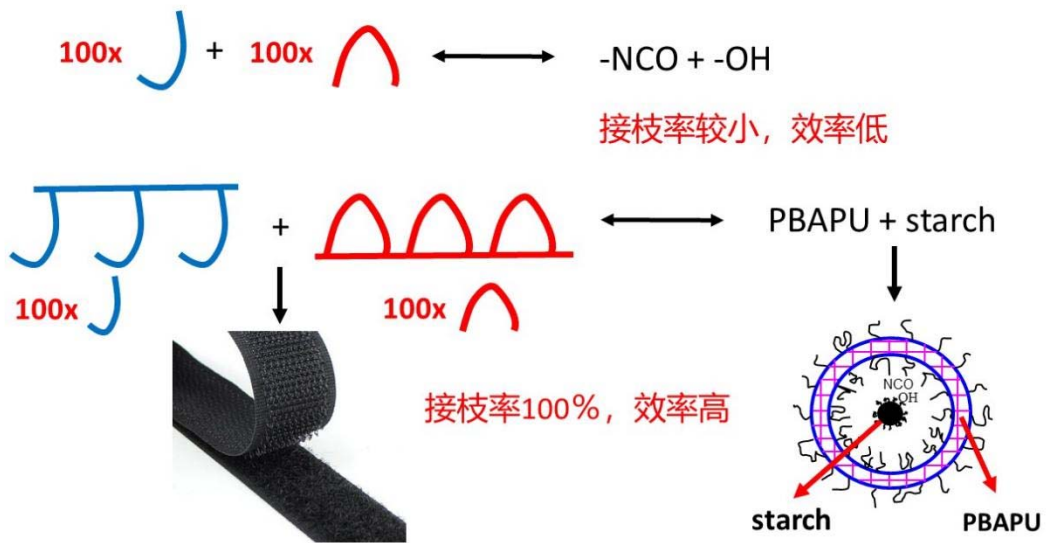


图 4. 魔术贴策略提高熔融反应中反应物接枝率的原理示意图

如果将公母面各切成 1000 份，游离的 1000 个刺钩和钩环在一次混合中，只有少量的刺钩和钩环能成功结合，大部分无法匹配。受魔术贴结构启发，我们通过类比推理提出了一个可以有效增加相容剂接枝率的新策略。

熔融反应过程中体系粘度大，反应时间短。就单个-NCO 和单个-OH 反应的传统方法而言，接枝率非常低，造成材料两相界面相互作用力弱。在复合材料各组分在熔融共混反应时，由于体系粘度大，分子链难以运动，反应官能团被包埋，各组分分子链两端的基团碰撞概率小，造成接枝率低，材料界面相互作用力弱的结果。本实验的策略是使用 PBAPU 制成带多个-NCO 的微球体作为“公面”，使用表面带有多个-OH 的淀粉作为“母面”，应用魔术贴的贴合原理，提升相容剂的接枝率，使接枝率达到 100%。

反应过程中，淀粉呈颗粒状，表面布满-OH，而聚氨酯预聚体(PUP)在水存在的条件下可以聚集成内表面含多个-NCO 的纳米胶囊，覆盖在淀粉颗粒表面。-NCO 和-OH 就如同魔术贴两表面的纤维和刺毛，很容易结合形成新的化学键，并减少预聚体胶囊上其它-NCO 和-OH 的距离，使其更容易发生反应。如此，多数-NCO 和-OH 得以一次性结合，形成稳定结构，接枝率得到大幅度提高。同时，PUP 外层的 PBA 链段和 PBAT 软段结构相似，可以结晶形成物理交联，使 PUP 和 PBAT 之间紧密结合。

以上提及的聚氨酯预聚体(PUP)是生产聚氨酯时的半成品,可通过各种聚多元醇(例如 PBA、PLA),和异氰酸酯反应制备。考虑到 PBA 具有和 PBAT 长链相似的结构,可以与其产生物理交联,故本课题采用 PBA 作为二醇反应物合成 PBA 基聚氨酯预聚体(PBAPU),然后通过原料比例的调节使其两端带有反应性官能团-NCO,从而可以与含有羟基、羧基、氨基等活性基团的物质发生反应。因此可以通过聚氨酯预聚体对淀粉表面进行改性,通过使 PBAPU 的异氰酸酯(-NCO)和淀粉表面的羟基形成氨基甲酸酯键,改善淀粉的疏水性。同时,由于 PBAPU 软段和 PBAT 长链结构相似,二者可形成物理交联,进一步提升马铃薯淀粉和 PBAT 的界面相容性。本论文拟用淀粉、PBAT、聚氨酯相容剂,通过熔融共混制备界面相容性良好的高性能复合材料,然后使用该复合材料挤出吹膜制备低成本的可生物降解包装袋,以替代当前大量使用的聚乙烯包装袋。

需要指出的是,本论文提出的魔术贴理论适用于一切能在熔融状态下可以聚集形成纳米胶囊的相容剂,而不仅仅适用于 PBAPU。

1.4 实验概述

本实验使用马铃薯淀粉作为填料、PBAT 作为基体、PBAPU 作为相容剂,采用密炼、注塑法制备 PBAT/马铃薯淀粉复合材料。将该复合材料挤出造粒后进行吹膜制备包装袋。并采用红外光谱测试、扫描电子显微镜测试、拉伸强度测试等方法对复合材料进行测试与表征,以检测该复合材料的界面相容性以及力学等性能。

2. 实验部分

2.1 实验原料和仪器

2.1.1 实验原料

表 1 实验原料

试剂名称	参数	级别	生产厂家
马铃薯淀粉	水分含量 12.0%	食品级	武汉奥润食品有限公司
4, 4' -亚甲基双异氰酸酯(MDI)	98%	工业级	上海阿拉丁生化科技有限公司
PBA 二元醇	$M_w=2000$ g/mol	工业级	徐州熠辉扬新材料有限公司
PBAT	$M_w=90000$ g/mol (9361 型)	工业级	台州益普高分子材料有限公司
无水乙醇	$M_w=46.07$ g/mol	AR	湖北申试化工科技有限公司
α -高温淀粉酶	A861434	95%	上海麦克林生化科技股份有限公司
三氯甲烷		AR	成都市科隆化学品有限公司

2.1.2 实验仪器

表 2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
密炼机	QE-70C	武汉启恩科技发展有限责任公司
注塑机	M1400	武汉启恩科技发展有限责任公司
电子万能试验机	GP-TS2000S	深圳高品检测设备有限公司
电子分析天平	JA2603N	上海佑科仪器仪表有限公司
熔体流动速率仪	GC-MI-BP	东莞市广测自动化设备有限公司
塑料摆锤冲击试验机	ZBC1400-1	美特斯工业系统(中国)有限公司
傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)	Nicolet 6700	美国
扫描电子显微镜(SEM)	Quanta 200 FEG	荷兰
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9070A	上海一恒科学仪器有限公司
电动搅拌机	OS20-S	大龙兴创实验仪器股份有限公司

尤吉锅	GT100	武汉柯尤吉科技发展有限公司
造粒机	ZI-100	南京杰恩特挤出有限公司
吹膜机	SJ-16	武汉启恩科技发展有限公司
离心机	TG16-WS	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司
旋转蒸发仪	RE-201D	河南省予华仪器有限公司

2.2 实验步骤

2.2.1 聚氨酯预聚体的制备

为确保制备出的 PBAPU 两端均含-NCO 基团，设定 PBA 二元醇中羟基与 MDI 中异氰酸根摩尔量之比为 1:2。称取 PBA 二元醇 80 g 加入到 250 mL 四颈烧瓶中。设定加热温度为 110 °C，加热至 PBA 二元醇融化后开始搅拌，转速为 300 rpm，抽真空 30 min。后将反应体系冷却至 60 °C，在五分钟内加入 20 g MDI。观察到反应体系变粘稠时将转速升高到 800 rpm，并保持反应温度在 80-85 °C，使其持续反应，并避免发生交联。在此条件下反应 60 min 后得到无色透明的粘稠状物质，即为 PBA 基聚氨酯预聚体，将其命名为 PBAPU。趁热将具有流动性的 PBAPU 倒入样品袋中密封放入冰箱冷藏 4 小时，待其凝固成白色蜡状固体后将其捣碎放入试剂瓶中冷藏备用。PBAPU 反应方程式如图 5 所示。

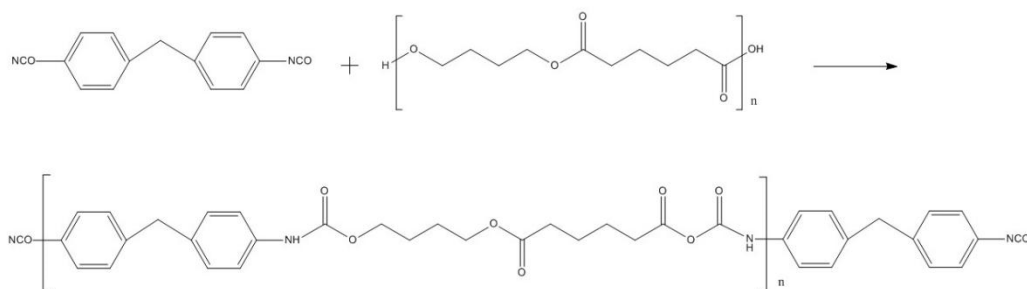


图 5. PBA 基聚氨酯预聚体合成的化学方程式

2.2.2 -NCO 失活聚氨酯制备

将 20 g PBAPU 倒入 500 mL 烧杯中，加入 150 mL 丙酮溶液，手动搅拌至

其溶解。将此溶液倒入 250 mL 四颈瓶中，加入 20 mL 无水乙醇除去 PBAPU 中的-NCO 基团，启动电动搅拌机，转速为 200 rpm，同时使用尤吉锅加热至 45 °C，得到乳白泛蓝光溶液，继续反应搅拌 30 min 后，降温至室温搅拌 12 小时后，将其倒入 1400 mL 乙醇中搅拌沉淀，消耗掉剩余的-NCO 基团，在此过程中观察到有白色絮状物生成。静置 30 分钟后在烧杯底层得到乳白色胶状聚氨酯，用布氏漏斗过滤分离得到固体，将固体摊平放入 2 L 烧杯中置入烘箱，95 °C 干燥 12 小时后得到透明熔体，室温冷却后得到乳白色固体即为-NCO 失活的 PBAPU，将该失活聚氨酯固体命名为 PBAPU@-NCO，该样品制备目的是为考察-NCO 的有无是否会对改性 PBAT 复合材料性能产生影响。

2.2.3 复合材料的制备

将马铃薯淀粉在烘箱中 110 °C 干燥 24 小时备用。在材料的制备过程中保持样品总质量为 90 g。取上述实验步骤 2.2.1 制备的 PBAPU 含量为 0%，5%，10% 的三组样品，并加入比例为 7: 3 的 PBAT 和马铃薯淀粉，在密炼机中于 150 °C 条件下密炼 10 min 后铲出，剪成小块放入自封袋中常温保存，得到相应的改性 PBAT/PBAPU/淀粉复合材料。其中第一组样品 PBAPU 含量为 0%，PBAT 与马铃薯淀粉含量之比为 7: 3，因此简称为 P70PS30，第二组样品中 PBAPU 含量为 5%，PBAT 与马铃薯淀粉含量之比为 7: 3，简称为 P70PS30U5，第三组样品中 PBAPU 含量为 10%，PBAT 与马铃薯淀粉含量之比为 7:3，简称为 P70PS30PU5。第四组样品中 PBAPU@-NCO 含量为 5%，PBAT 与马铃薯淀粉含量之比为 7:3，简称为 P70PS30U5@NCO。第五组样品用于吹膜，样品中 PBAPU 含量为 5%，PBAT 与马铃薯淀粉含量之比为 9: 1。各组样品的具体配比如表 3 所示。

表 3. 各组材料的具体配比方案

样品名称	PBAPU 含量/g	PBAT 含量/g	淀粉含量/g	PBAPU@-NCO/g
P70PS30	0.0	63.0	27.0	0.0
P70PS30U5	4.5	63.0	27.0	0.0
P70PS30U10	9.0	63.0	27.0	0.0
P70PS30U5@NCO	4.5	63.0	27.0	4.5
P90PS10U5	4.5	81.0	9.0	0.0

插上注塑机电源，将上述实验步骤所得复合材料小块(小于 14 mm)放入注塑

机料筒中注塑。注塑温度为 150 °C，合模 3 s，注塑 15 s，开模 3 s。注塑得到按照国家标准(GB/T1040.2-2006, 1BA 型)长 75 mm、宽 4 mm、厚 2 mm 的哑铃型样条用于拉伸测试。

2.2.4 包装膜的吹制

将密炼好的 P90PS10U5 复合材料加入恒流挤出机中，设置温度为 150 °C，挤出速度为 14 mm/min。使用喷嘴将样品压实并保温一分钟后开始挤出。收集得到直径约为 2 mm 的线状材料。启动造粒机，设置转速为 70 rpm，将得到的线状材料从进料口插入并进行造粒，得到长 3 mm 直径 2 mm 的小颗粒。启动吹膜机，设置四区温度分别为 150 °C、160 °C、170 °C、170 °C；设置主机转速 20 Hz、牵引转速 25 Hz、收卷转速 20 Hz、风机转速 20 Hz。从加料口加入 P90PS10U5 的吹膜材料小颗粒，得到薄膜后收卷保存。将吹膜得到的长条薄膜切成长 12 cm，宽 9 cm 的长条，用封口机封住长条的一端，制成包装袋。

2.3 测试与表征

2.3.1 傅里叶变换红外光谱测试(FTIR)

用酒精清洗测试用具，后在红外灯下进行干燥。用干燥的溴化钾粉末测试光谱背景。将样品和溴化钾粉末进行研磨，再在洁净的模具中压片。将制好的压片放入光谱仪，扫描次数为 64 次，范围为 600~4000 cm^{-1} 测试得到红外光谱图。

2.3.2 发射扫描电子显微镜(SEM)测试

将样品置于烧杯，用液氮冷冻脆化。后用镊子折断样品，得到冷冻时的样品的断裂截面。之后用发射扫描电镜观察，得到断裂横截面的形貌，并对 SEM 图进行分析讨论。

2.3.3 力学性能测试

本课题使用拉力测试仪测试材料的拉伸性能。将注塑出的哑铃型样条用测厚仪测量其厚度和宽度并将数值记录。依照 GB/T1040.2-2006 标准，设定调整标距为 40 mm，位移速度为 200 mm/min，进行拉伸测试，待哑铃条样品断裂后记录抗张强度和伸长率。重复 5 次，计算平均值和标准偏差。

2.3.4 熔融指数测定

开启熔体流动速率仪电源，设置加热温度为 160 °C，单个样品测试次数为 8 次。将待测复合材料小颗粒置入小槽中，预热 2 分钟后放入柱塞，并在其上套一个重量为 5000 g 的砝码。先切除首先流出来的材料，再运行机器，每隔 10 s 旋切一次，收集得到熔融后流出的 8 根条状材料，使用分析天平测量其总重量，并计算每根样条的平均质量。最后通过计算得到六组不同复合材料的熔融指数(MI)。

$$\text{熔融指数} = \text{样品平均质量} \times 60$$

2.3.5 材料吸水性测试

在复合材料中各取一根样条，剪成均匀的四段，放入烘箱中 110 °C 干燥 24 小时。取出置于室温后称量，记为 m_0 。再将样条完全浸入蒸馏水中，放入烘箱中室温保存 24 小时后使用吸水纸去除各样条表面水分。称量去除表面水分后的样条，其重量为记 m_n 。并使用如下公式计算其吸水率。

$$\text{吸水率} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \times 100\%$$

2.3.6 材料耐水性测试

将注塑得到哑铃型样条放入烧杯中加蒸馏水浸没。置入烘箱室温保存 24 小时后取出。后用吸水纸吸取样条表面水分，并用测厚仪测量其宽度和厚度。依照 GB/T1040.2-2006 标准，设定标距为 40 mm，位移速度为 200 mm/min，使用吸水后的样条进行拉伸测试。待哑铃条样品断裂后记录数据。重复 5 次，计算平均值和标准偏差。

2.3.7 接枝率测试

(1)分离淀粉和 PBAT

取 10 g 密炼得到的 P70PS30U10 复合材料放入 250 mL 四颈烧瓶中，加入 150 mL 三氯甲烷溶解 PBAT 和可能游离的聚氨酯，设置加热温度为 45 °C，调整转速为 300 rpm。1h 后得到乳白色的分散体系，改性淀粉颗粒和其附着的聚氨酯由于密度高沉于底部，PBAT 则溶解于三氯甲烷溶液中。将该分散体系倒入 6 个 50 mL 的离心管中，并放入离心机中设置转速为 9500 rpm，离心分离 5 min，得到含 PBAT 的上清液和改性淀粉沉淀。

将收集的上清液放入旋转蒸发器中浓缩蒸发，设置转速为 55 rpm，加热温

度为 62 °C，得到约 50 mL PBAT/三氯甲烷溶液。加入 700 mL 乙醇沉淀 PBAT，使用电动搅拌机搅拌，转速为 250 rpm。一小时后察到体系中有白色絮状沉淀生成，后再加入 500 mL 乙醇除去残留的三氯甲烷，静置 1 h 后将上清液倒出收集，将剩余的白色 PBAT 沉淀放入烘箱中 80 °C 烘干 24 h，命名为“PBAT 沉淀”。

将离心后的改性淀粉沉淀用大量乙醇洗涤，离心分离除去乙醇，反复三次后在 80°C 烘干 24 h，称重为 3.97 g，将该接枝有 PU 的淀粉命名为“PU@PS”。

(2)分离界面微层

使用淀粉酶将 PU@PS 样品中的淀粉降解为水溶性的糖和不接淀粉的 PU 界面微层。将 2 g PU@PS 放入 250 mL 四颈烧瓶中，加入 100 mL 蒸馏水，建立酶促反应需要的环境，设置转速 300 rpm，加热至 95 °C 后加入 0.1 g α -淀粉酶，保持该反应体系 1 h，得到粘度迅速降低的略带黄色的清亮液体。按上述方式离心后倒出上清液，将含有界面微层的白色沉淀加入到 5% 的氢氧化钠溶液水解体系中，以溶解洗涤未酶解的淀粉。用大量蒸馏水洗涤白色沉淀，离心两次，再用乙醇洗涤离心一次，放入烘箱中 80 °C 烘烤 24 h，得到干燥的 PU 界面微层和淀粉酶复合物，命名为“PU-LAYER@EN”，为 0.5958 g。

接枝率测试实验流程图如图 6。

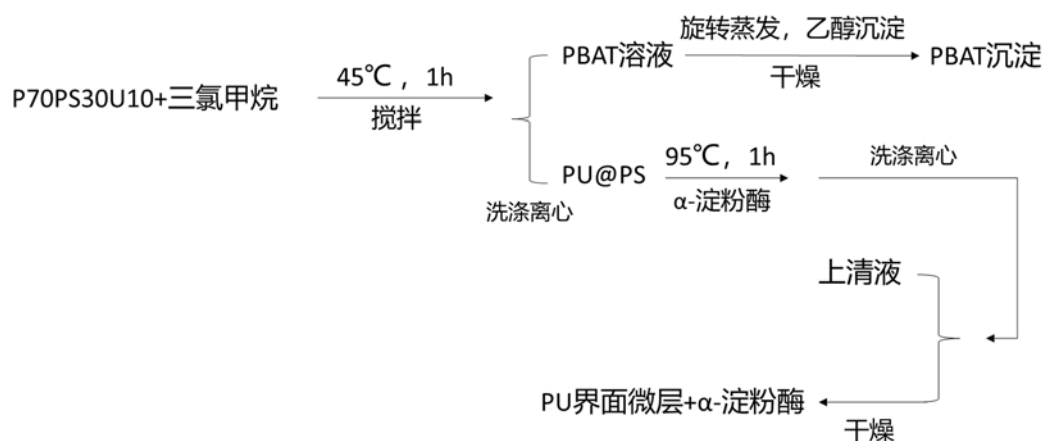


图 6. 接枝率测试实验流程图

(3)接枝率计算

$$\text{接枝率} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

其中 m_1 为分离提纯出的界面微层质量， m_0 为加入的聚氨酯质量

3. 结果与分析

3.1 加工过程分析

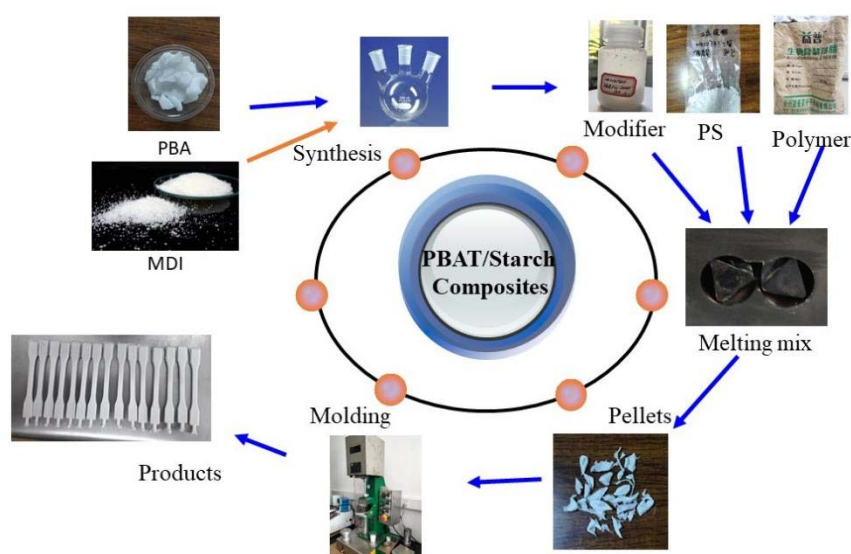


图 7. 复合材料制备流程图

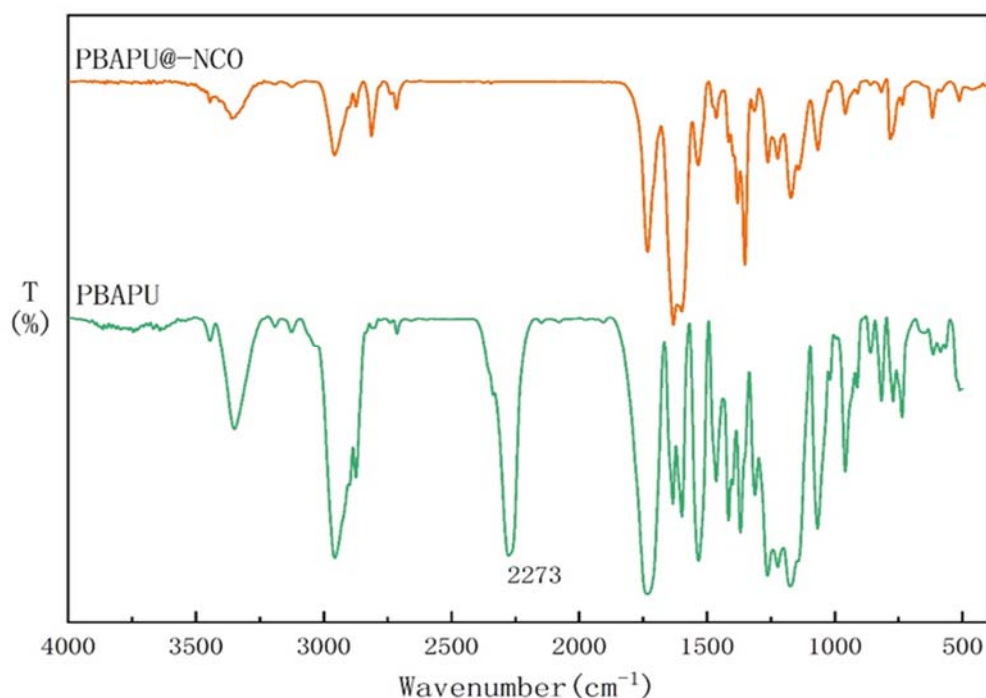
本探究首先通过MDI和PBA二元醇的反应制备出PBAPU和PBAPU@-NCO, 然后将PBAT和干燥后的马铃薯淀粉、PBAPU或PBAPU@-NCO通过密炼机密炼, 分别得到了白色固态的复合材料P70PS30、P70PS30U5、P70PS30U10、P70PS30U5@NCO。再将所得复合材料分别利用注塑机加工得到了力学性能测试样条。样条密实, 呈白色, 表面有光泽; 并且随着PBAPU含量的提高, 材料变得更加柔软。具体流程如图7所示。

3.2 傅里叶红外光谱分析

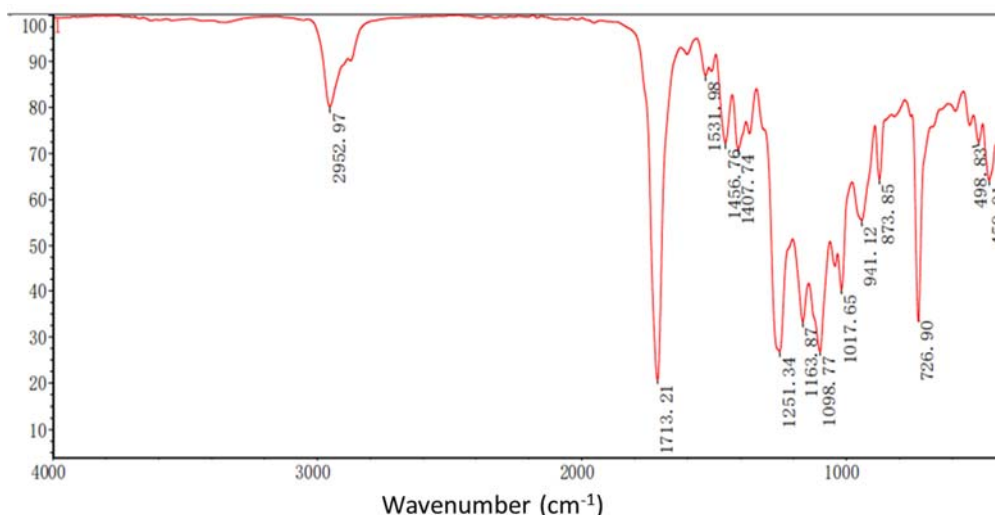
图8(a)为PBAPU、PBAPU@-NCO的KBr压片红外光谱图。PBAPU样品由于含有异氰酸酯基(-NCO), 其伸缩振动产生了 2273 cm^{-1} 处的吸收峰, 说明实验成功制得了含-NCO的PBAPU, 此结果和Weng等^[11]的分析结果一致。但在PBAPU@-NCO图谱中并未发现在 2273 cm^{-1} 处的吸收峰, 这表明PBAPU@-NCO

中无-NCO 基团，因此 PBAPU 和 PBAPU@-NCO 可被用作研究有无-NCO 对材料结构的影响。

另外，如图 7(b)所示，在提纯出的 PBAT 的 ATR 红外光谱图中 1712cm^{-1} 处有一明显的吸收峰。该峰归属于 PBAT 的羰基伸缩振动，表明该组分含有大量 PBAT。该图与商用的 PBAT 的红外光谱图几乎一致^[13]，表明图 7(b)对应的样品组分为纯净的 PBAT。复合材料氨基酯键吸收峰在 1724cm^{-1} 左右，而在图 7(b)中未发现该特征的吸收峰，表明该组分不包含聚氨酯杂质，即所有聚氨酯增容剂都与淀粉反应成键，故而经提纯分离后聚氨酯成分主要存在于 PU@PS 中，间接证明了聚氨酯的接枝率可达 100%。



(a)



(b)

图 8. 样品的红外光谱图: (a) KBr 压片法测试的 PBAPU@-NCO 和 PBAPU, (b)ATR 法测试的分离提纯出的 PBAT

3.3 接枝率测试分析

表 5. P70PS30U10 样品分离后各组分数数据

PU@PS (淀粉: PBAPU=3:1)	m_0 ^a	α -淀粉酶质量	m_1 ^b	接枝率
2 g	0.5 g	0.1 g	0.4958 g	99.16%

^a m_0 为接枝率为 100%时界面微层理论质量, ^b m_1 为分离提纯出的界面微层实际质量

在提纯过程中使用的 P70PS30U10 中各组分质量之比为 PBAT: 土豆淀粉: PBAPU=7: 3: 1。使用的三氯甲烷溶剂可以溶解样品中的 PBAT 和游离的聚氨酯^[14]。若材料接枝率为 100%，则三氯甲烷溶剂仅能溶解掉 P70PS30U10 中的 PBAT，剩余得到的成分 PU@PS 中只含有土豆淀粉和 PBAPU，且其质量比应为 3: 1。将 PU@PS 进一步分离出淀粉成分后，剩余的 PBAPU 界面微层的理论质量应为加入的 PU@PS(2 g)的 25%，即 $m_0 = 0.5$ g。实际上，在去除 PBAT 和淀粉后，所得的聚氨酯界面微层和 α -淀粉酶的总质量为 0.5958 g，需要指出的是，虽然 α -淀粉酶可部分溶解于水，但后续加入的氢氧化钠溶液能使其全部变性沉淀，因此除去加入的 0.1 g α -淀粉酶后得到实际的聚氨酯界面微层质量 $m_1=0.4958$

g。由接枝率的计算公式($\text{接枝率} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$)可以得出该材料的接枝率为 99.16%。这表明 PBAPU 中几乎所有的-NCO 都和淀粉上的-OH 直接或间接结合，接枝率极高，符合魔术贴的结合原理。

3.4 力学性能测试分析

表 6. 样品的力学性能数据

样品	抗张强度/MPa	伸长率/%	断裂功/J
PBAT	14.2±0.2	365.2±17.3	2630.6±127.3
P70PS30	10.2±0.1	36.8±4.9	56.3±4.3
P70PS30U5	11.6±0.3	89.6±8.2	515.5±41.6
P70PS30U10	10.4±0.3	180.0±11.5	744.4±193.5
P70PS30U5@NCO	7.0±0.3	83.4±11.3	379.2±1.8
P90PS10U5	12.3±0.1	213.4±6.4	1410.4±11.2

表 6 是样品的力学性能数据。由数据可知，纯 PBAT 抗拉强度为 14.2 MPa，断裂伸长率为 365%，这表明该材料柔性良好，但强度略显不足。PBAT 与马铃薯淀粉直接共混得到的第一组样品 P70PS30 力学性能较差，其断裂伸长率只有 36.8%，抗拉强度为 10.2 MPa。强度和伸长率同时下降，这说明由于淀粉和 PBAT 亲疏水性不同，二者界面相容性差，因此 P70PS30 具有较差的力学性能。苏小雅等^[15]同样将 PBAT 和淀粉混合，未加入相容剂时，淀粉/PBAT 的拉伸强度仅为 14.5 MPa，断裂伸长率迅速下降至 41%，与上述结果一致。然而随着 PBAPU 的增加，所得复合材料的断裂伸长率和抗拉强度都有大幅度的提高。其中添及 5% PBAPU 的复合材料 P70PS30U5 的断裂伸长率相对于 P70PS30 从 36% 提高到 89%，抗拉强度从 10.2 MPa 提高到 11.6 MPa；加入 10% PBAPU 的复合材料 P70PS30U10 的断裂伸长率提高到 122%，相比 P70PS30 的伸长率提高了 400%，抗拉强度略有提升，约为 10.4 MPa。这表明 PBAPU 的加入有效解决了 PBAT 和马铃薯淀粉间界面不相容的问题，材料强度和柔性得到大幅度提高。同时随着聚氨酯含量增加，形成的界面区面积增加，PBAT 和淀粉相互作用力增加，材料韧性上升。在荣骁等^[16]所做的以 2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(PBO)作相容剂提升 PBAT/淀粉复合材料性能的研究中，随着 PBO 添加量从 0% 上升到 5%，材料的力学性能先上升后下降。而本课题的材料强度随着相容剂添加量增加而增加，证

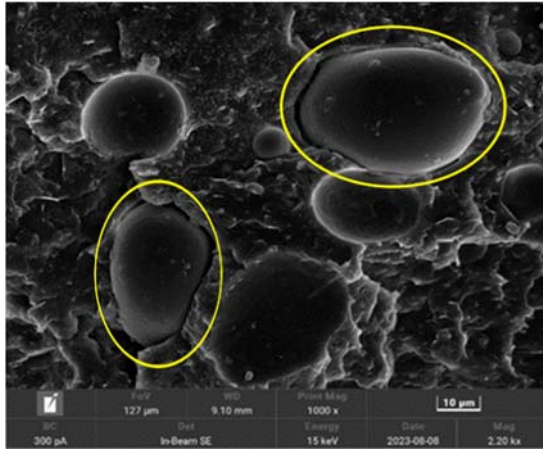
明了 PBAPU 的增容效果优于 PBO。

更有趣的是,相较于 P70PS30U10, 复合材料 P70PS30U5@NCO 的各项力学性能数据显著下降, 断裂伸长率下降到了 83%, 抗拉强度下降到了 6.9 MPa, 甚至低于 P70PS30。这说明只有具备-NCO 基团的 PBAPU 才能与马铃薯淀粉的-OH 发生反应, 并增强 PU 包覆层与淀粉颗粒间的界面作用力, 且-NCO 基团对增容两相界面起到关键作用。

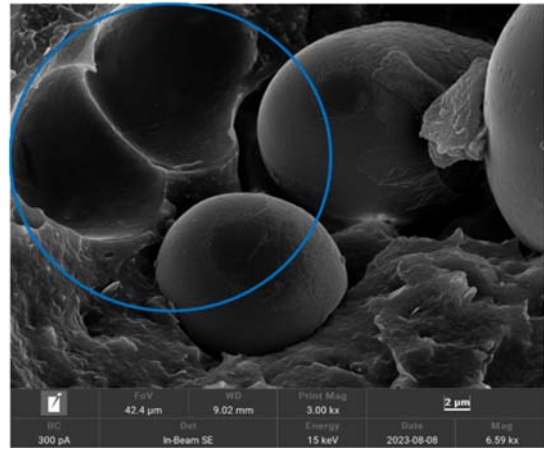
3.5 复合材料断面形貌分析

从上述 SEM 电镜照片可以看出, 所有复合材料断面崎岖不平, 界面粗糙, 表明该材料表现出一定的韧性, 断裂过程中吸收了较多的能量。一般而言, 液氮冷冻后脆断产生的断面如果平滑一致, 则该材料的弹性模量较高, 类似玻璃, 表现出脆性断裂^[19]。在图 9(a)中, P70PS30 的截面中显示出明显的淀粉颗粒, 且与 PBAT 基体之间存在清晰可见的间隙或沟壑(如黄色圆框中所示); 同时还可以从图 9(b)蓝色圆框中观察到淀粉颗粒脱离 PBAT 基体后留下的孔洞。这些现象表明 P70PS30 材料中淀粉与 PBAT 基体间相互作用力弱, 二者在受到外部作用力时, 断裂面从两相界面开始, 容易互相脱离, 进一步说明该复合材料界面粘附力弱。魏新宇^[20]将淀粉和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)混合制备复合材料, 在 SEM 照片中发现淀粉颗粒与 PBS 基体相容性弱, 截面有大量的淀粉颗粒散落, 和本实验的结果相符。但当加入 5%的 PBAPU 后, 复合材料 P70PS30U5 的冷冻断裂面中未表现出明显的淀粉颗粒(图 9(c)和(d)), 表明淀粉颗粒已与 PBAT 基体形成了相容性良好的整体, 且与 PBAT 界面作用力强, 导致其在受到外部作用力时, 断裂不会首先通过 PBAT 基体和淀粉的交界面, 而会通过淀粉颗粒, 因此观察不到完整的淀粉颗粒。从图 9(f)可以观察到, P70PS30U5@NCO 的界面中淀粉颗粒与 PBAT 基体存在明显的间隙(见红色圆圈内部), 表明二者界面不相容。对比图 9(f)和图 9(a)可以发现 P70PS30U5@NCO 样品的界面间隙比未加相容剂的 P70PS30 样品界面间隙小, 表明加入失活 PBAPU 后材料的界面相容性有一定提高, 这主要是由于失活 PBAPU 中虽然没有了-NCO 基团, 但仍存在长链结构可用与 PBAT 基体形成物理交联作用, 使所得材料只是部分界面相容。这种失活的 PBAPU 类似于增塑剂, 所以在表 6 中 P70PS30U5@NCO 比 P70PS30 的强度低, 但伸长率高

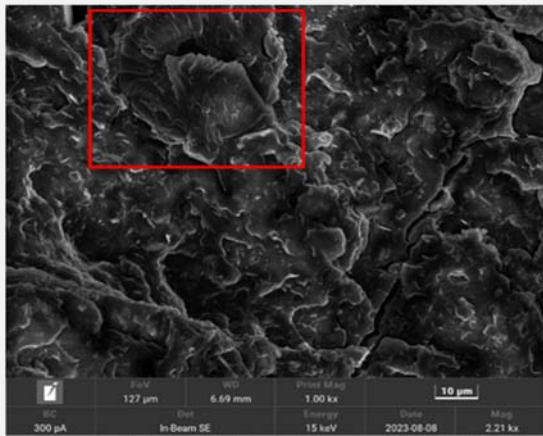
出一倍。此形态在图 9(e)中可被进一步验证。



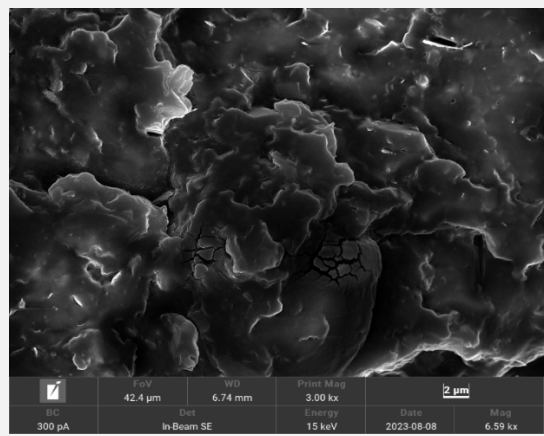
(a) P70PS30, 15 KV, x 1000



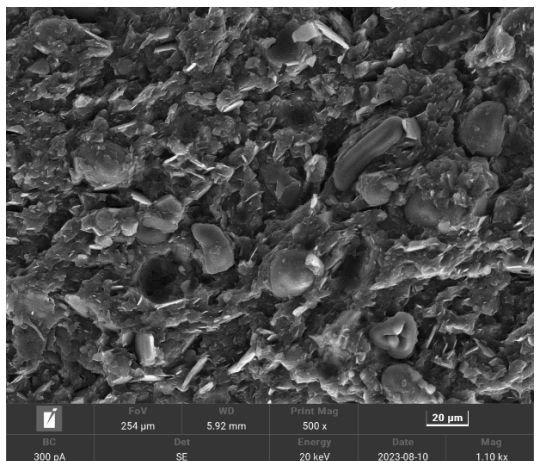
(b) P70PS30, 15 KV, x 3000



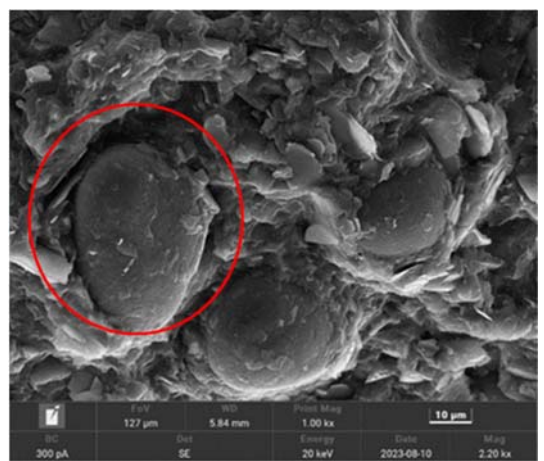
(c) P70PS30U5, 15 KV, x 1000



(d) P70PS30U5, 15 KV, x 3000



(e) P70PS30U5@NCO, 15 KV, x 500



(f) P70PS30U5@NCO, 15 KV, x 1000

图 9. PBAT 复合材料冷冻断裂面的 SEM 照片

综合上述 SEM 结果可知 PBAT/马铃薯淀粉/PBAPU 复合材料成分之间具有较强的相互作用力，体系的界面相容性良好。这是因为 PBAPU 与 PBAT 聚酯长

链之间能够形成物理晶体交联作用，同时聚氨酯相容剂中的-NCO 基团与淀粉中的-OH 可以形成氨酯键，从而形成致密稳定的结构。

3.6 熔融指数测试分析

从图 10 中可以看出 PBAT 熔融指数为 $9.96 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ ，是所有样品中熔融指数的最高值，表明该材料流动性相对较好。这是因为 PBAT 大分子间的相互作用力相对较弱^[21]。复合材料 P90PS10U5 流动性比 PBAT 低 $4.20 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ ，这是因为所加入的马铃薯淀粉是一种颗粒填料，不具有热塑流动性，导致该复合材料流动性变差。未加入相容剂的复合材料 P70PS30 熔融指数为 $4.14 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ ，而加入 10% PBAPU 后复合材料 P70PS30U10 的熔融指数下降到了 $2.16 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$ 。这是因为 PBAPU 的加入提升了马铃薯淀粉和 PBAT 的界面相互作用力，使两者结合为一个整体，导致复合材料流动性变差、粘度增加。这一变化趋势与江苏科技大学的颜倩^[21]使用改性后的重质碳酸钙和 PBAT 共混的实验结果相符。

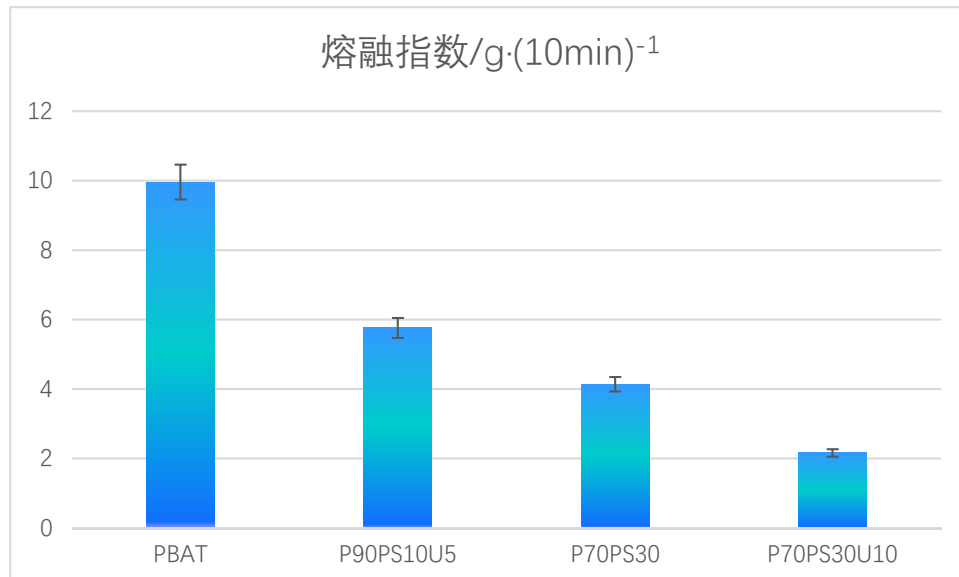


图 10. 熔融指数测试数据

3.7 材料吸水性测试结果分析

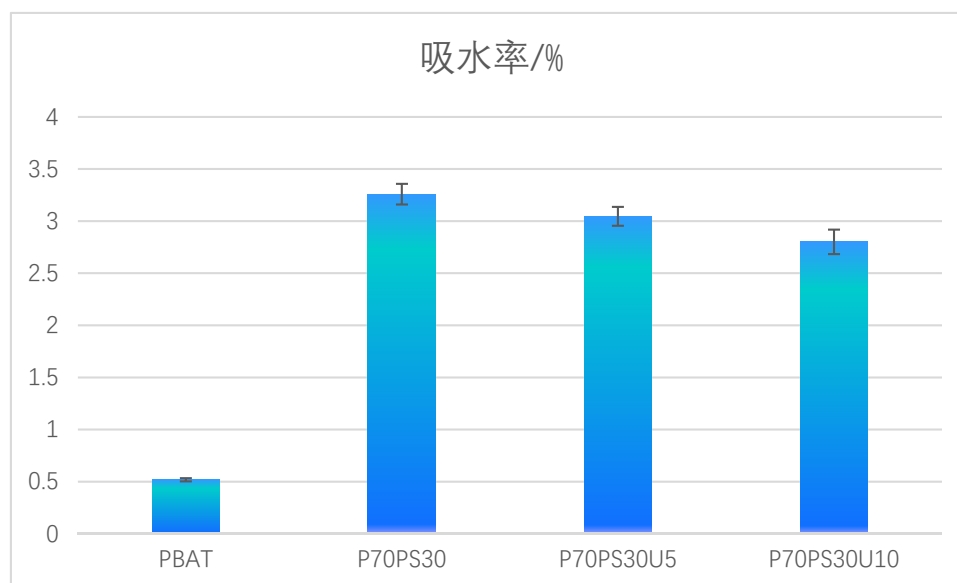


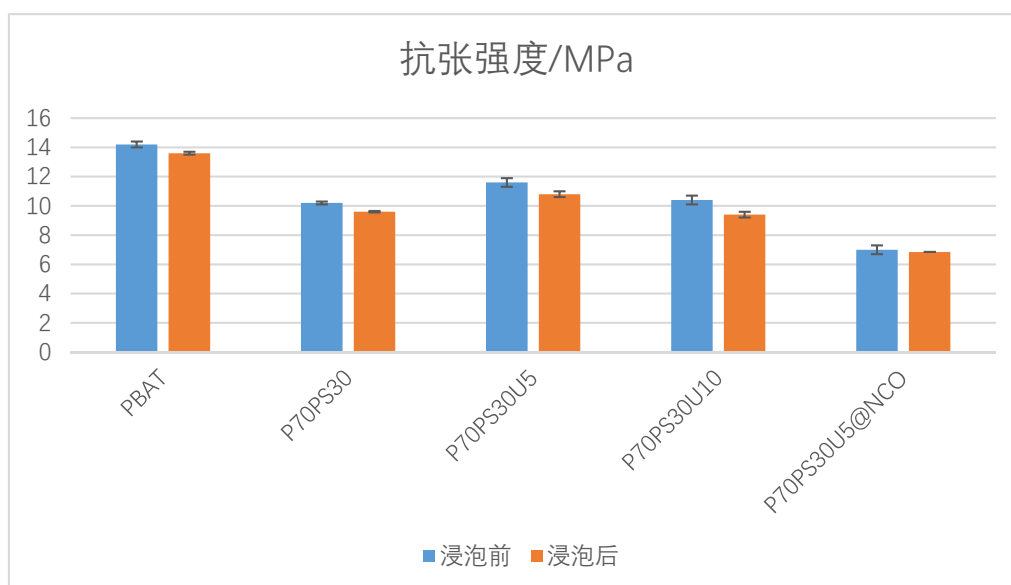
图 11. 材料的吸水率

图 11 为各复合材料的吸水率变化柱状图。由图可知，PBAT 吸水率最低，属于疏水性材料。加入马铃薯淀粉后所得复合材料 P70PS30 吸水率提高到了 3.26%，这是因为加入的马铃薯淀粉含有大量羟基，是亲水性物质^[17]。但在加入 5% PBAPU 后所得复合材料 P70PS30U5 的吸水率和 P70PS30 相比有所下降，下降到 3.04%。这是因为 PBAPU 的-NCO 基团消耗掉了部分淀粉上的羟基，包裹淀粉形成致密结构，增强了材料疏水性^[18]。在加入 10% PBAPU 后，复合材料 P70PS30U10 的吸水率进一步下降为 2.80%。综上，PBAPU 作为相容剂消耗了淀粉上的羟基，有效提高了界面相容性，形成了包裹层覆盖在淀粉表面，阻挡水分进入材料内部。需要指出的是，加入相容剂后的复合材料吸水率较 PBAT 而言仍然远大于 PBAT 的吸水率。这是因为加入的淀粉量高达 30%，但添加的 PBAPU 相容剂的量是有限的，其中的大量亲水性-OH 无法全部被消耗；此外，形成的聚氨酯包裹层不是完全严实的，部分水分子仍可以进入和淀粉结合。在生物降解的过程中水分子是塑料和生物酶结合降解中不可或缺的条件，因此较高的吸水率和亲水性可以有效促进材料生物降解的进程。

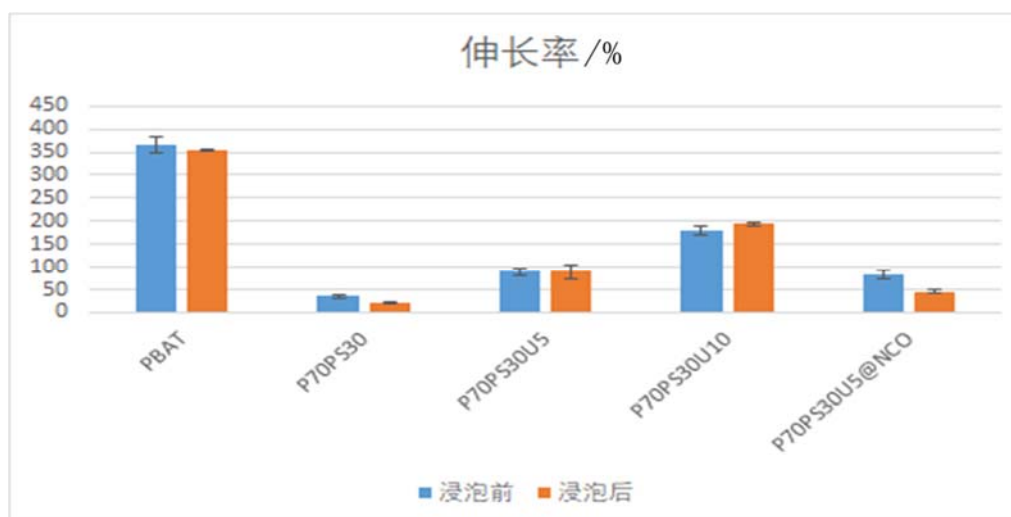
3.8 材料耐水性测试分析

表 7. 浸水后样品的力学性能数据

样品	抗张强度/MPa	伸长率/%	断裂功/J
PBAT	13.6±0.1	354.3±1.0	2488.7±42.0
P70PS30	9.6±0.05	21.0±1.7	37.3±0.6
P70PS30U5	10.8±0.2	89.2±16.9	356.5±2.1
P70PS30U10	9.4±0.2	194.5±2.6	1081.0±26.9
P70PS30U5@NCO	6.85±0.0	46.7±3.6	26.0±0.5
P90PS30U10	11.6±0.1	229.3±6.5	1453.7±21.8



(a)



(b)

图 12. 样品的力学性能数据, (a)-抗张强度, (b)-断裂伸长率

图 12 是各组复合材料的哑铃型样条在水中浸泡 24 小时后进行的拉伸测试所得的力学性能数据。由图可知, 各组材料在水中浸泡后其强度和韧性均存在下降趋势。PBAT 的强度变化较小, 伸长率几乎没有变化。这表明该材料是一个典型的疏水性材料, 几乎不受水的影响, 然而 PBAT 分子上仍存在羟基和羧基^[22], 具备和水分子结合的能力, 因此其抗张强度在浸泡于水中后仍会小幅度下降。复合材料 P70PS30 浸泡后的断裂伸长率和抗张强度与浸泡前相比均下降, 其中抗张强度下降了 0.6 MPa, 断裂伸长率下降了 15%。这是因为该复合材料的填料马铃薯淀粉具有较强的亲水性, 易和水分子结合从而降低复合材料的力学性能和强度。

对于 P70PS30 而言, 因为并未加入相容剂, 两项体系并不相融, 水分子的加入只会对材料起劣化的作用, 而非增塑作用。水分子加热之后会让淀粉膨胀, 使它的结界面间隙变得更大, 使复合材料的强度和伸长率均下降^[23]。对于 P70PS30U5 和 P70PS30U10 而言, 加入 PBAPU 后, 淀粉颗粒可以和 PBAT 机体通过聚氨酯界面很好地结合, 使淀粉和 PBAT 成为一个整体。在淀粉/PBAT 中, 水分子对于该复合体系是很好的增塑剂, 导致材料的强度下降, 伸长率维持不变甚至上升^[24]。对于 P70PS30U5@NCO 而言, 其伸长率和强度的变化和 P70PS30 类似, 均有所下降。这表明 P70PS30U5@NCO 仍是不相容体系, 再次证明-NCO 基团对 PBAPU 的增容界面微层的形成具有至关重要的作用。

3.9 相容性界面微层结构

本实验以 PBAT 为基体、马铃薯淀粉为填料制备较低成本的 PBAT 基复合材料, 并对其结构与性能进行研究。由于马铃薯淀粉具有亲水性, PBAT 具有疏水性, 两者直接熔融共混得到的材料界面相容性较差, 从而导致复合材料的强度和韧性较差, 因此使用 PBAPU 作为相容剂。随着 PBAPU 的加入解决了界面相容性的问题, 并且随着 PBAPU 含量从 5%提高到 10%, 复合材料的性能有了更进一步的提高。这是由于 PBAPU 中的-NCO 与马铃薯淀粉中的-OH 反应形成的氨酯键。此外, 聚氨酯预聚体长链与 PBAT 软段属于脂肪族聚酯, 溶解度参数相似, 从而实现了物理交联, 体系界面相容性增强, 从而导致复合材料的力学性能有显著改善。并通过复合材料的力学性能测试结果发现, 所制备的 PBAT 基高分子复合材料的强度和韧性都有明显的提升。其结构机理如图 13 所示:

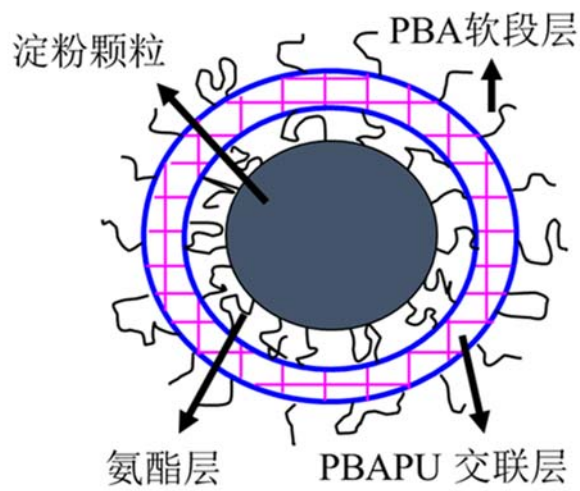


图 13. 聚氨酯微层相容界面结构示意图

由图 13 可知，PBAPU 呈微球状覆盖在淀粉颗粒表面，类似魔术贴的公母两面，二者通过氨酯键牢牢连接。而 PBAPU 微球则又和外层的 PBAT 的 PBA 软段通过物理交联缠结在一起。因此 PBAT 和淀粉颗粒得以通过 PBAPU 紧密结合，复合材料相容性得到了有效提高。

4. 复合材料的应用案例



(a)



(b)

图 14. 可降解包装袋(P90PS10U5)用作：(a)育苗袋和(b)文具包装袋

将 P90PS10U5 复合材料吹制成筒状膜，然后制作成可降解包装袋用作育苗袋(图 14(a))和笔的包装膜(图 14(b))。育苗袋可以保水并可以生物降解，对土壤没有污染；笔的包装膜显示材料强韧的特性，可以丢弃到社区的垃圾桶中，不会对环境产生负面影响。当土豆淀粉含量进一步提高时，吹制薄膜过程中会逐渐产生气泡多孔，不容易成膜。这是因为随着复合材料淀粉含量增加，吹膜时材料表面局部形成淀粉膜，并在高温影响下破裂。

5. 总结

(1)本论文采用聚氨酯预聚体作为相容剂，该物质可以在熔融有水的条件下形成带许多-NCO 官能团的 PU 微球，类似魔术贴公面的钩的结构；而淀粉颗粒表面带无数可以与-NCO 反应的-OH 基团的结构类似魔术贴母面的环的结构。

(2) 在 PBAT 中加入 30%淀粉后，材料的力学性能和强度迅速下降，在电镜

图中，明显观察到淀粉颗粒脱落与 PBAT 基体，表明两者互不相容。加入 10% 的 PBAPU 增容剂后，复合材料的拉伸强度上升，相较未加入相容剂而言断裂伸长率迅速提高，提高了 400%；观察到淀粉颗粒完全被 PBAT 基体包覆，难以分离，表明 PBAPU 加入后，材料的界面相容性得到了显著的改善。

(3) 将一复合材料分离出三个组分：PBAT, 包覆有 PU 的淀粉和聚氨酯界面微层，计算表明该样品的接枝率为 99.16%，证明了魔术提理论有效提升了复合材料的接枝率。

6. 展望

(1) 本实验主要设计了 PBAPU 含量为 0%，5%，10% 的三组实验，通过测试与表征结果发现 PBAPU 的含量和材料韧性呈正相关。虽然暂时并未发现 PBAPU 的最佳添加量，但后续实验将开展 PBAPU 含量梯度测试，进一步探究 PBAPU 的最佳添加量，从而得到更高韧性的复合材料。

(2) 本实验探究的淀粉最大添加量为 30%，因为这种含量下复合材料的流动性适合快捷、大规模的注射成型。如果淀粉含量继续提高，则选择使用压制成型为佳，但是这种加工方法成本高。后续工作中可以考虑使用淀粉含量为 50% 的复合材料进行研究，以便给相关研究者提供参考。

(3) 在吹制薄膜时发现淀粉含量超过 12% 时，熔体强度较弱，导致材料容易穿孔，吹膜失败。所以后续研究中会尝试将淀粉的含量进一步提高，并解决吹膜过程中的科学问题，以便进一步控制材料的成本。

(4) 本实验选取的主要原材料为可降解的淀粉和 PBAT，从理论层面推断通过使用相容剂解决界面相容性问题后所得复合材料依然具有较好的降解性能，虽然目前正在进行堆肥降解测试，但仍需一段时间才能获取相关的实验数据支撑。

参考文献

- [1] 安立会,李欢,王菲菲等.海洋塑料垃圾污染国际治理进程与对策[J].环境科学研究,2022,35(06):1334-1340. DOI:10.13198/j.issn.1001-6929.2022.02.21.
- [2] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3: e1700782.
- [3] 简敏菲,饶丹,孙望舒等. 生活垃圾热解焚烧灰渣中微塑料与重金属的潜在生态风险 [C]/ 中国环境科学学会 (Chinese Society for Environmental Sciences).2019 中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷), 2019:11.
- [4] <https://pics2.baidu.com/feed/48540923dd54564eacb40d3fb4731e85d0584f13.jpg?token=6e809af7209f6aac4c8a6516058a9ae4>, 来自百度, 2023-08-25
- [5] 陈斌. 典型海洋渔业水域微塑料的赋存状态分析与管控政策探讨[D].厦门大学,2020. DOI:10.27424/d.cnki.gxmdu.2020.004227.
- [6] 侯磊磊. 纳米纤维素改性及其增强 PBAT 可降解复合材料的研究[D].中国制浆造纸研究院有限公司,2022. DOI:10.27657/d.cnki.gzzhs.2022.000001.
- [7] 秦一晴. 改性蔗渣/PHBV/PBAT 包装材料的研究[D].天津科技大学,2022.
- [8] https://baike.baidu.com/tashuo/browse/content?id=03557a8fed83299226d3e497&lemmaId=416928&fromLemmaModule=pcRight&lemmaTitle=%E9%A9%AC%E9%93%83%E8%96%AF&fromModule=lemma_right-tashuo-article 来自百度, 2023-08-25.
- [9] 刘统宇. 协同增容 PLA/PBAT 复合体系的制备与性能研究[D].湘潭大学,2020. DOI:10.27426/d.cnki.gxtdu.2020.000222.
- [10] Noivoil N, Yoksan R. Oligo(lactic acid) -grafted starch: a compatibilizer for poly(lactic acid) /thermoplastic starch blend [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020,160, 506ional.
- [11] Weng F, Liu X, Koranteng E, et al. Structure and properties of a compatible wood-plastic composite prepared by using poly(butylene succinate)-based polyurethane prepolymer[J]. Polymer Composites, 2019,40(12).
- [12] 王亚平,陈传忠,田尧等.丁腈橡胶/聚氨酯复合材料用相容剂的合成及复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2023,70(06):403-409.

- [13] 李梦璐,苏婷婷,王战勇.利用废弃 PET 酯交换法合成 PBAT 的研究[J].中国塑料,2022,36(09):105-110. DOI:10.19491/j.issn.1001-9278.2022.09.015.
- [14] Zhang X., Zhang Y., et al. A novel interface structure for preparing compatible wood/polyvinyl chloride composites[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy,2015,9(2).1-8.
- [15] 苏小雅,夏发明,王洪龙等.淀粉/PBAT 复合材料的相容性研究[J].塑料科技,2022,50(06):28-32. DOI:10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2022.06.006.
- [16] 荣骁,王武聪,金华等.PBO 增容 PBAT/淀粉复合材料的制备[J].合成树脂及塑料,2023,40(01):52-55. DOI:10.19825/j.issn.1002-1396.2023.01.13.
- [17] 万舟,黄倩琦,倪辉等.基于双转子连续混炼挤出机的聚乳酸/淀粉共混物的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程 , 2023,39(02):51-57+65. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0022.
- [18] 杨思毅,倪忠斌,施冬健等.聚氨酯预聚体的制备及其对淀粉/PBS 复合材料的影响[J].塑料,2023,52(02):1-5+50.
- [19] 李云龙. 两种高强钢的氢致断裂行为分析与多场耦合数值模拟研究[D].广西大学,2023.DOI:10.27034/d.cnki.ggxju.2022.002150.
- [20] 魏新宇.PBS/淀粉复合材料的设计、制备及性能研究[D].长春工业大学,2023.DOI:10.27805/d.cnki.gccgy.2022.000729.
- [21] 颜倩. 重质碳酸钙的表面改性及其共混改性 PBAT 的研究[D].江苏科技大学,2023.DOI:10.27171/d.cnki.ghdcc.2022.000264.
- [22] 史向阳,夏学莲,赵海鹏等.PBAT/PLA 共混体系反应性增容机理研究进展[J].包装工程,2023,44(03):61-72.DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.03.008.
- [23] Junzhi J, Xiaochi Z, Shan G, 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(PA).
- [24] 李佳南.基于非冻结水增塑作用的凝胶机械强度提升研究[J].粘接, 2020,41(02):135-137+145.

致 谢

宝剑锋从磨砺出，梅花香自苦寒来。通过这次的科研，我认识到了科研的过程是艰辛的，曲折的，也是珍贵的。阅读文献的过程虽然枯燥，然而正是从这些篇章中，本人得以深入了解高分子领域的背景知识，借鉴他人的方法和结论，取长补短以完善自己的研究。实验的一次次的失败固然令人灰心，然而通过从失败中汲取教训，重头再来，实验得以变得完善和全面。

首先我要衷心感谢我的指导老师翁方青博士的无私指导和悉心培养。您在我研究过程中的辅导与教诲，对于我的学术成长产生了深远的影响。您丰富的专业知识、宝贵的建议和不断的激励，让我在研究道路上更加自信和坚定。您不仅在我遇到实验难题时给予我宝贵的建议，还耐心地教导我熟练使用各种辅助软件，并且不辞辛苦一遍遍细致地修正我的论文，使之更加准确完整。感谢华中师范大学-湖北第二师范学院-武汉柯尤吉产学研平台对我们的物力和财力的支持。

衷心感谢实验室的所有成员，特别是姜思珂，刘韵国，感谢你们给予我的宝贵帮助。在实验和数据处理的过程中，你们的支持和鼓励成为我坚持不懈并战胜重重困难的动力。没有你们的悉心帮助，实验进展会更加缓慢且困难重重。你们的专业知识和团队合作精神为我的研究工作提供了坚实的支撑，使我能够顺利进行实验，并为论文提供稳定可靠的数据。

此外，我诚挚感谢我的家人和朋友。你们在我整个研究过程中的理解、支持和鼓励对我产生了巨大的影响。感谢你们始终站在我身后，给予我无尽的关爱和支持，无论是在学业上还是在精神上。你们的无私奉献和陪伴是我前进的动力，让我克服困难、坚持不懈地追求知识。

最后，我要感谢所有未在名单中的给予支持的人士。你们的贡献和帮助对于我完成这篇论文起到了至关重要的作用。你们的专业知识、宝贵的建议和对我的激励，为我顺利完成研究工作提供了重要的支持和动力。

再次向所有支持和帮助过我的人们表达我深深的谢意和感激之情！没有你们的支持与帮助，我将无法取得这一成就。

2023-08-26

报丘成桐中学生化学奖于武汉