

# 淀粉的酯化改性及其对淀粉/聚乳酸/碳酸钙 复合材料结构和性能的影响

李 婷,赵小红\*,丘己英,徐 燕,邓皓迪,詹丽萍

(贺州学院材料与化学工程学院 广西碳酸钙资源综合利用重点实验室,广西贺州 542899)

**摘 要:** 为改善组分间的相容性,提高淀粉/聚乳酸(PLA)/碳酸钙复合材料的综合性能,以玉米淀粉(CS)为原料,酯化改性制备马来酸酐酯化淀粉(MS)、月桂酸酯化淀粉(LS)、丙烯酸酯化淀粉(AS),将其和 PLA、碳酸钙等共混,通过密炼、注塑制备复合材料,并对其结构和性能进行研究。结果表明:所得改性淀粉均酯化成功,酯化剂种类和含量会影响其晶型。CS 为典型的 A 型结晶,酯化后少量酯化剂的 MS 晶型没有变化,较大含量酯化剂的 MS 和 LS 部分转化为 V 型结晶,无定形区域增加,LS 还有少量的 C 型结晶,AS 全部转化为 V 型。马来酸酐改性淀粉复合材料的组分相容性较好,断裂面比较光滑平整,其他复合材料表面粗糙且有明显的孔洞。添加淀粉或酯化淀粉后,PLA 的玻璃态转化温度( $t_g$ )、结晶温度( $t_c$ )和熔融温度( $t_m$ )明显降低。而添加改性淀粉的 PLA 较添加未改性的 PLA 具有更低的  $t_g$ 、 $t_c$  和更高的  $t_m$ 。淀粉的改性改善了 PLA 的热稳定性和机械性能。添加 LS 的复合材料具有最佳的热性能,但结晶和机械性能未得到改善。添加 MS 的复合材料结晶能力、热稳定性和力学性能最佳。

**关键词:** 淀粉;聚乳酸;淀粉基复合材料;碳酸钙

中图分类号: TQ321

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0127-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.024

## Esterification Modification of Starches and Its Effect on Structure and Properties of Starch/Poly(lactic Acid)/Calcium Carbonate Composites

LI Ting, ZHAO Xiaohong\*, QIU Jiying, XU Yan, DENG Haodi, ZHAN Liping

(Guangxi Key Laboratory of Calcium Carbonate Resources Comprehensive Utilization, College of Materials and Chemical Engineering, Hezhou University, Hezhou 542899, China)

**Abstract:** To improve the compatibility between components and enhance the overall properties of starch/poly(lactic acid) (PLA)/calcium carbonate composites, corn starch (CS) was used as the raw material to prepare maleic anhydride esterified starch (MS), lauric acid esterified starch (LS), and acrylic acid esterified starch (AS) through esterification modification. These modified starches were blended with PLA and calcium carbonate, and the composites were prepared via internal mixing and injection molding, and their structures and properties were investigated. The results indicated that all the modified starches were successfully esterified. The type and content of the esterifying agents affected the crystalline forms of the starches. CS exhibited typical A-type crystallinity. After esterification with a small amount of esterifying agent, the crystalline form of MS remained unchanged, while with a larger amount of esterifying agent, the crystalline forms of MS and LS partially transformed into V-type, with an increase in the amorphous regions. LS also had a small amount of C-type crystallinity, and AS was entirely converted to V-type. The composites based on maleic anhydride-modified starch showed better component compatibility, with smoother and flatter fracture surfaces, whereas the other composites had rough surfaces with noticeable pores. The glass transition temperature ( $t_g$ ), crystallization temperature ( $t_c$ ),

收稿日期 Submitted date 2025-04-11; 修回日期 Revised date 2025-05-29; 录用日期 Accepted date 2025-07-15

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AD23023008); 贺州市科学研究与技术开发计划项目(贺科技 2023005); 广西高校大学生创新创业训练计划项目(S202411838107)

\*联系人, mshong\_200@163.com

引用本文: 李婷,赵小红,丘己英,等. 淀粉的酯化改性及其对淀粉/聚乳酸/碳酸钙复合材料结构和性能的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 127-132.

Citation: LI T, ZHAO X H, QIU J Y, et al. Esterification modification of starches and its effect on structure and properties of starch/poly(lactic acid)/calcium carbonate composites[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 127-132.

and melting temperature ( $t_m$ ) of PLA were significantly reduced after the addition of starch or esterified starch. However, the composites with modified starch had lower  $t_g$ ,  $t_c$  and higher  $t_m$  compared to those with unmodified starch. The modification of starch improved the thermal stability and mechanical properties of the composites. The composite with LS exhibited the best thermal properties, but their crystallization and mechanical properties were not improved. The composite with MS has the best crystallization ability, thermal stability, and mechanical properties.

**Keywords:** Starch; PLA; Starch-based composites; Calcium carbonate

聚乳酸(PLA)是一类常见的脂肪族聚酯,由于其良好可再生性、生物降解性、生物相容性以及优异的机械性能、热力学性能和阻隔性能,被广泛认为是石油基聚合物最有前景的替代品之一<sup>[1-3]</sup>。淀粉具有可再生、可生物降解和价格低廉等优点,将PLA和淀粉共混制备复合材料,既能改善PLA的韧性,又能保证其降解性和低成本性,展现出广阔的应用前景<sup>[4-6]</sup>。然而,PLA价格较高,材质较脆,耐冲击性能差,热学性能不稳定,熔体强度低<sup>[7]</sup>。同时,淀粉分子由于大量羟基间的氢键作用,导致其与高分子材料共混时难以混合均匀,复合材料的性能较差。而添加碳酸钙可有效降低复合材料的原料成本,且碳酸钙具有良好的刚性和稳定性,可改善复合材料的力学性能和耐热性能,从而提升其综合性能<sup>[8]</sup>。为改善三者的相容性,需要对淀粉和碳酸钙进行改性。解决淀粉难加工问题的主要思路是削弱淀粉分子间的氢键作用。物理改性和化学改性是淀粉的主要改性方式,即通过物理作用(如高压处理、糊化处理、微波处理等)或对羟基进行酯化、醚化、氧化等化学处理,改变淀粉的结构,从而获得具有不同官能团和性能的改性淀粉<sup>[9]</sup>。碳酸钙的改性则主要通过表面改性剂进行化学包覆,并辅以机械力化学作用<sup>[10]</sup>。

酯化是淀粉改性的重要方法,将部分羟基转化为酯基后,淀粉的热性能和机械性能以及其与聚合物之间的相容性均能得到显著改善<sup>[11]</sup>。本文介绍3种酯化淀粉:马来酸酐酯化淀粉(MS)、月桂酸酯化淀粉(LS)和丙烯酸酯化淀粉(AS)。相关研究表明,MS/PLA复合材料具有良好的表面相容性和热稳定性,主体分解温度在300~400 °C<sup>[12]</sup>;与未改性淀粉相比,醋酸酯化淀粉与PLA的相容性更好,复合材料的性能得到显著提升<sup>[13]</sup>。采用乙醇溶剂热法制备的LS具有颗粒状冷水溶胀淀粉(GCWSS)的特点。在乳液中,淀粉颗粒完全膨胀,形成致密的分子链,这种三维网络结构可显著提高乳液的稳定性<sup>[14]</sup>。淀粉脂肪族聚合物可应用于多种工业和先进材料,无须添加其他增塑剂或改性剂。丙烯酸改性淀粉分为聚丙烯酸酯淀粉和AS两类,前者是一种两亲性聚合物,广泛用作食品、造纸、日用化学品、农业园艺和沙漠绿化等领域的高吸水性聚合物(SAP)<sup>[15]</sup>。因此,关于聚丙烯酸酯淀粉的研究较多,而关于AS的研究相对较少。LS通常用作乳化剂和增溶剂,但其在复合材料中的应用报道较少。因此,将MS、LS和AS应用于PLA复合材料中,分析其对复合材料结构和性能的影响,可为酯化淀粉的应用和可

降解复合材料的开发提供重要参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

玉米淀粉(CS),商品级,沈阳雷仕淀粉有限公司;PLA,丰原601,东莞市华创塑化有限公司;碳酸钙,1250目,贺州周边企业;丙酮,化学纯,成都市科龙化工试剂厂;氢氧化钠(NaOH),化学纯,天津市永大化学试剂有限公司;无水乙醇,化学纯,天津市致远化学试剂厂;去离子水,化学纯,实验室自制;稀盐酸溶液(HCl),化学纯,安徽金粤冠新材料科技有限公司;其他试剂均为化学纯。

### 1.2 仪器与设备

循环水式多用真空泵,SHZ-D111,河南省予华仪器有限公司;高速混合机,SHR-10A,邦西仪器科技(上海)有限公司;密炼机,Xh-420,东莞市正工机电设备科技有限公司;微型注射机,SZS-20,武汉瑞鸣实验仪器有限公司;万能材料试验机,INSTRON3367,美国英斯特朗公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),Spectrum two,美国珀金埃尔默股份有限公司;X射线衍射仪(XRD),Ultima VTM 3kW,日本理学株式会社;场发射扫描电子显微镜(SEM),JSM-7610F,日本电子株式会社;热重分析仪(TG),TGA4000,美国珀金埃尔默股份有限公司;差示扫描量热仪(DSC),DSC25,美国TA仪器公司;摆锤冲击仪,7614.00,英国英斯特朗公司;实验室粉碎研磨机,DFT-100,上海新诺仪器集团有限公司;行星式球磨机,QM-3SP04,南京驰顺科技发展有限公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 改性淀粉的制备

MS的制备<sup>[16]</sup>:将玉米淀粉投入高速混合机中,然后分别投入质量分数5%和20%的马来酸酐,开启高速混合机,使其在80 °C条件下进行干法酯化,反应2 h后倒出;冷却后以丙酮为洗涤液,抽滤法洗去未反应完的马来酸酐,重复洗涤3~5次,于30 °C真空烘箱烘干至恒重,得到MS。

LS的制备<sup>[17]</sup>:取适量玉米淀粉,在105 °C下干燥3 h。称取3.0 g干燥好的淀粉放入研磨机中研磨5 min,加入0.1 g NaOH,继续研磨2 min,最后加入0.6 g月桂酸,混合均匀后研磨5 min。将研磨好的混合物放入水热釜中,加入适量的无水乙醇,混合均匀,密封,放入100 °C烘箱中反应2 h。反应完成后,用体积分数为3%的HCl溶液调节至

混合物溶液 pH 值为 7, 将样品依次用去离子水和体积分数为 70% 的乙醇溶液洗涤 3~5 次, 在 40 °C 下干燥, 得到 LS。

AS 的制备<sup>[18]</sup>: 取适量玉米淀粉加水配成悬浮液, 投入装有冷凝管、恒压滴液漏斗、电动搅拌器和温度计的四口烧瓶中。加热至 100 °C, 恒温, 滴加 Fe<sup>3+</sup> 溶液 3 滴, 再滴加适量的丙烯酸溶液 [ $m(\text{丙烯酸}):m(\text{淀粉})=1:11$ ], 并用 3% 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 8~11, 滴定完成后继续搅拌 1 h, 依次用 3% 的 HCl 溶液、蒸馏水、乙醇洗涤抽滤, 滤饼在 50 °C 下真空干燥至恒重, 得到 AS。

### 1.3.2 淀粉/PLA/碳酸钙复合材料的制备

将未改性淀粉和 3 种酯化改性淀粉分别与 PLA 和碳酸钙(质量比 20:180:25)及适量添加剂加入球磨机中进行干法研磨, 一段时间后将粉体取出, 再经密炼、注塑, 即得复合材料试样条, 分别标记为 C'S'、M'S'、L'S' 和 A'S'。同时制备纯 PLA 注塑样品作为对照组。

### 1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 淀粉样品为粉末样, 波长范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

XRD 测试: 对淀粉样品进行 XRD 测试, 扫描范围 5°~50°。

SEM 测试: 对复合材料样品断面采用喷金处理, 测试倍数 3 000。

DSC 测试: 样品用量 5~10 mg, 以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升至 200 °C, 吹扫气和保护气均为氮气, 气流量 30 mL/min。

TG 测试: 样品质量 5~10 mg, 在 30 mL/min 的氮气流量保护下以 20 °C/min 的升温速率从 30 °C 升高温度至 600 °C。

力学性能测试: 采用摆锤冲击仪, 参考 GB/T 1043.1—2008 对复合材料的冲击强度进行测试, 测试速率 100 mm/min, 每组测 5 次取平均值。样条尺寸为总长 80 mm、宽度 10 mm、厚度 4 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性淀粉的结构分析

#### 2.1.1 FTIR 分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对未改性淀粉和改性淀粉结构进行分析, 图 1 为改性前后淀粉的 FTIR 谱图。其中, MS 的马来酸酐质量分数为 20%。从图 1 可以看出, 改性后淀粉主体结构的变化不大, 未改性淀粉和改性淀粉均有 3 400 cm<sup>-1</sup> 处的氢键缔合的 O—H 伸缩振动峰、2 930 cm<sup>-1</sup> 处的亚甲基 C—H 的反对称伸缩振动峰、2 887 cm<sup>-1</sup> 处的 C—H 的对称伸缩振动峰和 931 cm<sup>-1</sup> 处的糖苷键振动峰。淀粉中 C—OH 基团的吸收峰在 1 150 cm<sup>-1</sup> 处; 575、763、855 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰为 —CH<sub>2</sub> 的摆动振动吸收峰; 925 cm<sup>-1</sup> 处为糖苷键振动峰; 1 080 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 的伸缩振动峰。在 1 645 cm<sup>-1</sup> 处观察到的特征峰归属于 CS、AS 和 LS 中紧密结合的水<sup>[19]</sup>。AS 谱图中出现了 1 724 cm<sup>-1</sup> 处的酯羰基(C=O)的伸缩振动吸收峰、1 680~1 820 cm<sup>-1</sup> 处

C=C 的伸缩振动吸收峰、1 500 cm<sup>-1</sup> 处 C—OH 的弯曲振动峰和 700 cm<sup>-1</sup> 处 —COOH 的平面内弯曲振动吸收峰, 证明丙烯酸成功接枝到淀粉上。LS 谱图中出现了 1 735 cm<sup>-1</sup> 处 C=O 的伸缩振动吸收峰以及 1 568 cm<sup>-1</sup> 处 C—O 和 COO—的耦合伸缩振动峰, 证明月桂酸成功接枝到淀粉上。在 MS 谱图中, 1 708、1 220、813 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别为酯中 C=O 的伸缩振动吸收峰、羧酸中 C=O 的伸缩振动吸收峰和正丁酯的伸缩振动吸收峰。它们是通过马来酸酐与淀粉的开环酯化形成的, 这意味着马来酸酐通过酯化反应成功接枝到玉米淀粉的大分子上。同时, 2 972 cm<sup>-1</sup> 处 C—H 伸缩振动峰和 1 048 cm<sup>-1</sup> 处 C—O—C 对称伸缩振动峰增强。因此, 淀粉与 3 种酯化剂的酯化反应是成功的。MS 中 C=O 的吸收峰比 LS 和 AS 中的强, 表明 MS 具有更大的酯化度, 从而提高其疏水性。因此, 1 645 cm<sup>-1</sup> 处归属于紧密结合水的峰消失。由于引入长链烷基, LS 在 2 930 cm<sup>-1</sup> 和 2 887 cm<sup>-1</sup> 处 C—H 的吸收峰比 CS 和 AS 更强。

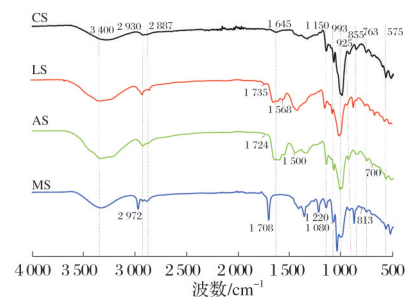


图 1 改性前后淀粉的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of starch before and after modification

#### 2.1.2 XRD 分析

淀粉的分子排列方式与结晶方向不同, X 射线在各个方向上通过晶格的内部空隙后产生的衍射现象不同, 其中结晶区域表现为衍射峰, 而无定形区域表现为弥散峰。对未改性淀粉和改性淀粉进行 XRD 表征分析, 图 2 为改性前后淀粉的 XRD 谱图。其中, 质量分数为 5% 和 20% 的马来酸酐改性淀粉标记为 MS 5% 和 MS 20%。

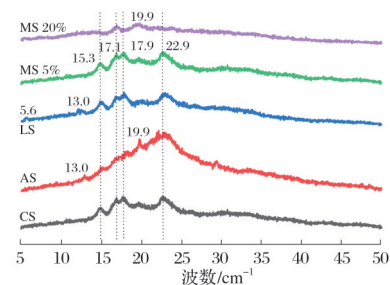


图 2 改性前后淀粉的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of starch before and after modification

从图 2 可以看出, CS、LS 和 MS 5% 在 2θ 为 15.3°、17.1°、17.9° 和 22.9° 处有较强的振动, 为典型的 A 型结晶; AS 在 2θ 为 13.0°、19.9° 和 22.9° 附近有有较强的振动, 是典

型的V型晶型。LS在 $2\theta$ 为 $5.6^\circ$ 和 $13.0^\circ$ 处有弱峰,是典型的C型和V型晶型。在MS 20%中, $15.3^\circ$ 和 $17.9^\circ$ 的峰消失,但 $19.9^\circ$ 的峰增加,这表明随着淀粉和马来酸酐反应程度的增加,淀粉的晶型从A型转变为V型。LS和MS 20%的峰变为弥散峰,说明无定形区域增加。

## 2.2 改性淀粉对复合材料结构和性能的影响

### 2.2.1 复合材料SEM分析

图3为复合材料的SEM照片。从图3可以看出,C'S'复合材料的表面颗粒感较强,呈脆性断裂特征,能观察到显眼的淀粉颗粒,可见二者相容性能比较差。A'S'复合材料存在少量孔隙,可能是由于干燥时颗粒失水团聚导致的多孔。L'S'复合材料表面的断裂表面粗糙,颗粒比C'S'复合材料和M'S'复合材料中的颗粒大。因此,AS和LS与PLA的相容性也较差。M'S'复合材料的表面光滑致密,无明显孔隙,表明淀粉和马来酸酐的酯化提高了淀粉与PLA的相容性。A'S'和L'S'复合材料的表面比C'S'和M'S'复合材料更粗糙,表明具有更好的韧性。

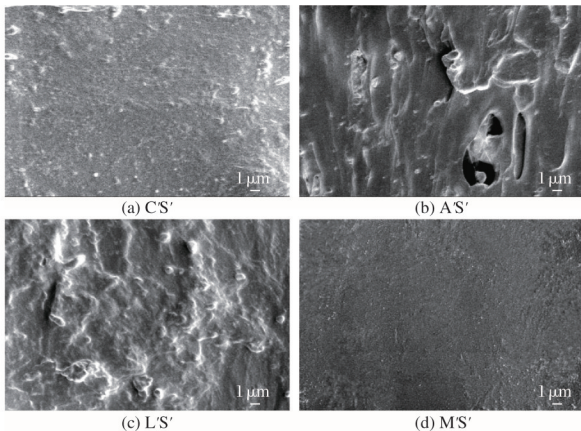


图3 复合材料的SEM照片

Fig.3 SEM images of composites

### 2.2.2 复合材料DSC分析

对未改性淀粉和改性淀粉复合材料进行DSC测试,

表1 复合材料的DSC数据

Tab.1 DSC data of composites

样本	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
C'S'	55.90	148.0、156.0	100.63	25.683 42	18.280 18	9.95
A'S'	55.25	150.0、159.8	100.88	26.050 65	19.863 12	8.32
L'S'	54.80	148.0、158.7	94.15	36.799 36	31.288 33	7.40
M'S'	54.00	160.1	89.53	36.355 05	4.432 98	42.90
PLA	63.45	160.0	120.00	20.693 64	9.444 47	15.12

注: $t_g$ 表示玻璃态转化温度; $t_m$ 表示熔融温度; $t_c$ 表示结晶温度;“ $\Delta H_c$ ”表示结晶焓。

L'S'和M'S'复合材料的 $t_c$ 分别为 $94.15^\circ\text{C}$ 和 $89.53^\circ\text{C}$ ,均低于C'S'复合材料的 $t_c$ ,但A'S'复合材料的 $t_c$ 与C'S'复合材料极为接近。因此,改性可以改善复合材料中淀粉的成核。改性淀粉复合材料的 $t_m$ 均略高于未改性淀粉复合材料,表明改性可以降低聚合物链的流动性。A'S'和L'S'复合材料与C'S'复合材料显示出类似的双熔融峰,但M'S'复

图4为复合材料的DSC谱图。表1为复合材料DSC数据。

结晶度( $X_c$ )<sup>[20]</sup>计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times \varphi} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $X_c$ 为结晶度,%; $\Delta H_m$ 为样品的熔融焓, $\text{J/g}$ ; $\Delta H_{cc}$ 为样品冷结晶时释放的热焓, $\text{J/g}$ ; $\varphi$ 为PLA的质量分数,%; $\Delta H_m^0$ 为PLA 100%结晶时的熔融焓,取值为 $93 \text{ J/g}$ 。

从图4和表1可以看出,PLA的 $t_g$ 、 $t_m$ 、 $t_c$ 和 $X_c$ 分别为 $63.45$ 、 $160.0$ 、 $120.00^\circ\text{C}$ 和 $15.12\%$ 。淀粉在 $30\sim 185^\circ\text{C}$ 没有明显的吸热或放热行为。C'S'复合材料的 $t_g$ 、 $t_c$ 和 $X_c$ 分别为 $55.90$ 、 $100.63^\circ\text{C}$ 和 $9.95\%$ , $t_m$ 在 $148.0^\circ\text{C}$ 和 $156.0^\circ\text{C}$ 出现双峰,所有特征参数均低于PLA,表明添加碳酸钙和淀粉会影响PLA的玻璃化转变、结晶和熔融行为。 $t_g$ 的降低可能是由于淀粉的加入提高了PLA的柔韧性。 $t_c$ 的降低可能是由于淀粉和碳酸钙颗粒充当异相核的中心并吸收聚合物的链或链段。 $t_m$ 的降低可能是 $X_c$ 降低和晶体结构松散的结果,熔融峰的分裂现象可能是由于PLA在复合材料中的非均相成核,产生边熔融边结晶的现象。A'S'、L'S'和M'S'复合材料的 $t_g$ 分别为 $55.25$ 、 $54.80$ 、 $54.00^\circ\text{C}$ ,均低于C'S'复合材料,说明淀粉改性提高了复合材料的柔韧性,但并不明显。

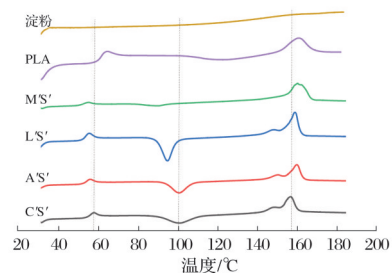


图4 复合材料的DSC谱图

Fig.4 DSC spectra of composites

合材料显示为单峰。这可能是马来酸酐改性后碳酸钙、淀粉和PLA之间的相容性增加,因此显示出单一的成核效应,形成单一的熔融峰。与C'S'复合材料相比,A'S'和L'S'复合材料的 $X_c$ 略有降低,但M'S'复合材料的 $X_c$ 显著增加。 $t_c$ 降低,冷结晶峰变窄, $X_c$ 增加,表明马来酸酐改性后共混体系中PLA的结晶能力提高。然而,LS和AS对复合材料

中PLA的结晶能力没有明显改善。

### 2.2.3 复合材料TG分析

淀粉/PLA/碳酸钙复合材料的分解分为两个阶段,在200~400 °C发生显著的失重行为主要是由于淀粉、PLA和小分子添加剂的热降解;600~900 °C的质量损失是由于碳酸钙逐渐热分解为氧化钙和CO<sub>2</sub>造成的。本研究选择30~600 °C的测试温度来分析酯化对淀粉/PLA/碳酸钙复合材料热性能的影响。

图5为复合材料的TG、DTG曲线,表2为热重分析特征参数。从图5和表2可以看出,PLA的分解主要发生在265~372 °C,与文献[21]结果基本一致;DTG曲线在320、340、349、362 °C有4个峰,残炭率为5.29%。C'S'复合材料的10%损失温度( $t_{10\%}$ )为281.80 °C,快速分解阶段为250~410 °C,峰值温度( $t_{\text{峰}}$ )为315 °C,残炭率为7.63%。因此,淀粉和碳酸钙的加入导致复合材料的分解区域变宽。淀粉的强亲水性导致初始分解温度较小。稳定的碳酸钙引入使残炭率增加。三者的相互作用导致DTG曲线出现单峰, $t_{\text{峰}}$ 低于PLA的 $t_{\text{峰}}$ 。对于L'S'复合材料, $t_{10\%}$ 为307.70 °C,快速分解阶段为260~400 °C,在此期间,DTG曲线显示双峰,峰值分别为322 °C和352 °C处,残炭率为9.44%。OJOGBO等<sup>[22]</sup>对淀粉月桂酸酯的研究表明,低酯化率淀粉的降解分为两个阶段:第一个峰可能来自淀粉未

改性部分的一OH基团;第二个峰值可能是聚合物主链的降解。因此,L'S'复合材料的双峰可能是未改性淀粉和改性淀粉与PLA作用不同的结果。对于A'S'复合材料, $t_{10\%}$ 为296.30 °C,快速分解阶段为260~370 °C, $t_{\text{峰}}$ 为319 °C,残炭率为7.66%。对于M'S'复合材料, $t_{10\%}$ 为302.00 °C,快速分解阶段为270~420 °C,在此期间DTG曲线显示双峰,峰值分别为317 °C和350 °C,残炭率为10.98%。改性淀粉复合材料的初始分解温度、 $t_{10\%}$ 、 $t_{\text{峰}}$ 和残炭率均高于未改性淀粉复合材料,表明改性可以提高复合材料的热稳定性。L'S'复合材料具有最大的 $t_{10\%}$ 和 $t_{\text{峰}}$ ,热稳定性最好;M'S'复合材料具有最大的初始分解温度和快速分解区域,热稳定性较好。

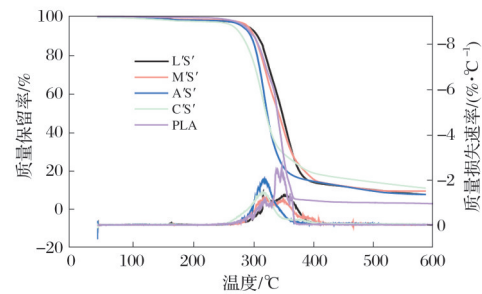


图5 复合材料的TG、DTG曲线

Fig.5 TG and DTG curves of composites

表2 热重分析特征参数

Tab.2 Characteristic parameters of thermogravimetric analysis

样本	$t_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	快速分解区/ $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{峰}}/^{\circ}\text{C}$	完全分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
C'S'	281.80	250~410	315	550	7.63
L'S'	307.70	260~400	322,353	550	9.44
A'S'	296.30	260~370	319	550	7.66
M'S'	302.00	270~420	317,350	550	10.98
PLA	287.15	265~372	320,340,349,362	372	5.29

### 2.2.4 复合材料力学性能分析

图6为复合材料的力学性能。从图6可以看出,PLA的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弹性模量和冲击强度分别为67.42 MPa、4.13%、95.7 MPa、3 578.54 MPa和2.47 kJ/m<sup>2</sup>,而C'S'复合材料分别为20.22 MPa、1.74%、44.59 MPa、3 217.16 MPa和2.59 kJ/m<sup>2</sup>。由于淀粉与PLA

是不相容体系,添加玉米淀粉会使拉伸和弯曲性能恶化<sup>[14]</sup>,但冲击强度几乎不变。尽管与PLA相比改性淀粉复合材料的拉伸和弯曲性能有所降低,但仍优于C'S'复合材料。同时,复合材料冲击强度的增加较为明显。此外,由于MS与PLA之间的界面相容性更好,M'S'复合材料的力学性能优于A'S'和L'S'。

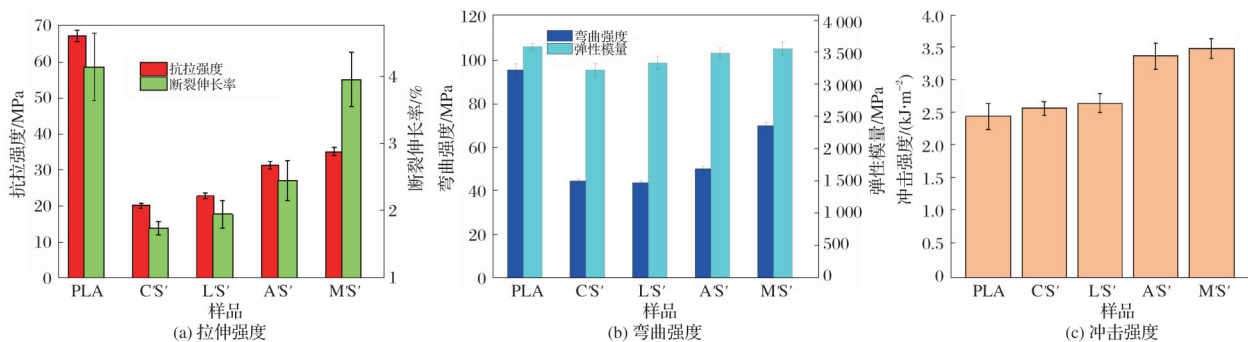


图6 复合材料的力学性能

Fig.6 Mechanical properties of composites

### 2.2.5 复合材料的综合分析

淀粉分子含有大量—OH,易于形成氢键,导致淀粉容易团聚,难以在PLA中均匀分散。因此,C'S'复合材料表现出明显的颗粒状表面,结晶能力和热稳定性一般,力学性能较差。酯化改性后,淀粉的氢键活性降低,同时引入疏水性酯基,改善了淀粉的疏水性,增强其与PLA的亲合力。因此,改性淀粉复合材料的热稳定性和力学性能得到显著提升。此外,复合材料的柔韧性增加,但流动性降低,这可能是由于淀粉的晶形从A型转变为无定形所致。不同酯化剂改性的淀粉表现出不同的性质。月桂酸酯具有较大的长链烷基,比—OH、—COOH和酯基等更稳定,因此L'S'复合材料展现出最佳的热稳定性。然而,由于LS的取代度较低,其与PLA的相容性仍然较差,结晶和力学性能未得到明显改善。AS由于其不稳定的结构和较低的取代度,导致A'S'复合材料的综合性能并不理想。相比之下,淀粉与马来酸酐的酯化反应具有较高的取代度,且反应过程中形成的—COOH基团具有偶联作用,能够连接淀粉和PLA<sup>[23]</sup>。因此,M'S'复合材料外观均匀致密,无明显孔隙和大颗粒。 $t_g$ 降低,冷结晶峰变窄, $X_c$ 增加,结晶能力显著提升。良好的相容性和结晶能力使其具有优异的热稳定性和力学性能。

### 3 结论

本研究采用马来酸酐、月桂酸和丙烯酸对淀粉进行酯化改性。酯化后,晶型由A型转变为V型,无定形区增加。酯化剂种类和酯化剂含量都会影响淀粉的结晶形态。M'S'复合材料的表面光滑致密,没有明显的孔隙,而C'S'、A'S'和L'S'复合材料表面粗糙,存在一些孔隙。与未改性淀粉复合材料相比,改性淀粉复合材料的 $t_g$ 和 $t_c$ 降低,但 $t_m$ 升高,热稳定性和力学性能也有所提高。L'S'复合材料具有最佳的热稳定性,但结晶和力学性能没有显著改善。A'S'复合材料的综合性能并不理想。较大的取代度和—COOH的偶联作用使M'S'复合材料的复合性能最好。

#### 参考文献

- [1] 张千千. 热固性聚乳酸及聚氨酯丙烯酸酯基透明木材的制备及其性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2025.
- [2] 张阿里布米, 吕旭彦, 路学成. 聚乳酸的制备及其复合材料力学性能、结晶度改性研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(2): 187-192.
- [3] MALBOS L B, IGLESIAS-MONTES M L, SEOANE I T, et al. Biobased ternary composites for food packaging: Influence of natural plasticizers and starch on polylactic acid performance[J]. Journal of Materials Science, 2024, 59(43): 20304-20324.
- [4] 陈荣源, 张福鹏, 郭欢, 等. 可降解材料增韧聚乳酸的研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(1): 167-172.
- [5] 吴静怡, 王佳启, 李亚, 等. 聚乳酸和玉米淀粉的复合工艺优化研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(4): 1-13.
- [6] WANG Y F, WANG K Y, CHEN M M, et al. Development and characterization of biodegradable bilayer packaging films based on corn starch-poly(lactic acid) as raw material[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2024, 18(1): 625-639.
- [7] 刘成鹤. 超支化聚酯协同改性聚乳酸/秸秆粉复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 上海第二工业大学, 2025.
- [8] 陈业中, 龚德君, 付学俊, 等. 矿粉种类对PBAT/PLA共混物力学与散发性能的影响[J]. 塑料科技, 2025, 53(2): 97-102.
- [9] 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.
- [10] 郑水林. 碳酸钙粉体表面改性技术现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(2): 3-6.
- [11] 于洋, 史其涛, 葛铁军. 壬烯基琥珀酸酐酯化淀粉制备及其PLA复合材料性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(11): 85-89.
- [12] ZHENG Y J, XU M J, TIAN J Z, et al. Study on the properties of esterified corn starch/poly(lactide) biodegradable blends[J]. Journal of Renewable Materials, 2022, 10(11): 2949-2959.
- [13] ZHANG Q L, ZHAI W L, CUI L 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(12): 13319-13341.
- [14] WANG Q, LI J J, SHI Y, et al. Preparation of lauric acid esterified starch by ethanol solvothermal process and its pickering emulsion[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 248: 125941.
- [15] 尹爱萍, 郭俊卿, 李淑英, 等. 丙烯酸酯化淀粉的制备及其性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(6): 39-43.
- [16] 左迎峰, 顾继友, 杨龙, 等. 淀粉干法酯化改性对淀粉/聚乳酸复合材料紫外老化性能的影响[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(6): 21-28.
- [17] 陈燕红. 冷水可溶高直链酯化淀粉的制备及其乳液性质研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2022.
- [18] 邹丁艳. 丙烯酸酯化改性淀粉胶黏剂的制备/性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2012.
- [19] NAVAF M, SUNOOJ K V, GYATI R, et al. Improving the structural, functional, and rheological properties of nonconventional stem pith starch from corypha umbraculifera, by different chemical methods: A characterization study[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2023, 17(2): 1921-1931.
- [20] 杨刚, 李怀栋, 窦强. 聚乳酸/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物/碳酸钙复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(5): 39-45.
- [21] 孙曦月, 孟德安, 王苗苗, 等. 生物基聚乳酸塑料热解研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(2): 168-173.
- [22] OJOGBO E, BLANCHARD R, MEKONNEN T. Hydrophobic and melt processable starch-laurate esters: Synthesis, structure-property correlations[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018, 56(23): 2611-2622.
- [23] 吴静怡, 姚利辉, 李传莹, 等. 马来酸酐改性玉米淀粉/聚乳酸复合材料的制备和性能[J]. 精细化工, 2025(6): 1350-1358.