

纳米蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料性能的影响

傅 阳, 冯丽萍, 张守华, 邹 凯, 张 敏

(西南大学 农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715)

摘要: 通过熔融插层的方式,将淀粉、豆渣分别与 4 种不同有机改性的蒙脱土(I. 28E, I. 30P, I. 34TCN, I. 44P)混合,采用双螺杆挤出机挤出发泡。对复合材料的微观结构、膨胀率、表观密度、吸水率以及压缩强度进行了分析。结果表明:添加有机蒙脱土能使复合材料的综合性能发生显著变化,其中添加 I. 34TCN 的复合发泡材料的泡孔直径最小,泡孔密度高,泡孔分散均匀,且膨胀率最大,表观密度最小,吸水率最低,压缩强度最高,在 4 种不同有机改性蒙脱土的纳米复合材料中,I. 34TCN 的复合材料的综合性能最佳。

关键词: 淀粉; 豆渣; 有机蒙脱土; 复合发泡材料

中图分类号: TB484.6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)05-0041-06

Effect of Nano-montmorillonite on Property of Starch/Soybean Residue Composite Foaming Material

FU Yang, FENG Li-ping, ZHANG Shou-hua, ZOU Kai, ZHANG Min

(Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products on Storage and Preservation (Chongqing) of the Ministry of Agriculture, Chongqing Special Food Programme and Technology Research Centre, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Starch, soybean residue, and four different organically modified montmorillonite (I. 28E, I. 30P, I. 34TCN, I. 44P) were used to produced foams by melt-intercalation, using a twin-screw extruder. The microstructure, expansion rate, apparent density, water absorption rate, and compressive strength of the material were investigated. The results indicated that overall performance of the composite foams is influenced dramatically by the addition of different organo-clay; the I. 34TCN achieves the least cell size, highest cell population, best uniform dispersion and, the largest expansion ratio, least apparent density, lowest water absorption rate and highest compressive strength; among the four composite foams, the overall performance of the material by adding I. 34TCN is the best.

Key words: starch; soybean residue; organic montmorillonite; composite foaming material

资源、环境和人口是制约我国 21 世纪可持续发展的三大主要问题^[1]。保护环境,节约资源,开发新型能源,是全球共同关注的课题。石油基非降解材料为人类带来方便的同时,也加重了环境的污染。世界塑料制品总产量 2.0 亿 t,并且每年以 5% 的速度增长;全球一年塑料包装制品的废弃量达 6000 万 t^[2]。由此可见,开发新型的可降解包装材料以减缓环境压力,显得十分迫切。

淀粉作为一种天然聚合物,价格低廉,来源广泛。以淀粉作为基材制备生物可降解材料是当今研究热点之一,可应用于包装材料和组织支架制备及药物传递等领域^[3]。然而由于淀粉耐水性差,性能易受环境湿度影响^[4]且机械性能较差^[5]等因素,严重限制了淀粉基材料的应用。

研究表明,淀粉中加入植物纤维,如针叶材^[6]、杨木^[7]、黄麻^[8]、亚麻^[9]和甘蔗渣^[10]等纤维,能有效改

收稿日期: 2012-07-14; **修订日期:** 2013-01-10

基金项目: “十二五”国家 863 计划项目(2011AA100805-2);中央高校基本科研业务费专项资金资助(XDJK2009C002);国家大学生创新性实验计划(101063535)

作者简介: 傅阳(1989-),男,浙江人,西南大学硕士生,主攻食品包装材料及技术。

通信作者: 张敏(1975-),男,湖南人,硕士,西南大学副教授,主要从事食品包装材料及技术的研究。

善淀粉基材料性能的不足。大豆豆渣富含纤维,其含量可达 64%^[11]。我国大豆食品行业每年约产生 2000 万 t 湿豆渣,由于含水量大极易腐败变质,通常被作为饲料肥料或废弃^[12]。研究人员主要从事豆渣纤维的提取^[13]、营养成分的利用^[14]和可食性包装纸^[14-15]等方面的研究,而利用豆渣制备复合材料方面的报道较少。陈野^[16]发现在复合材料中添加 20% 的豆渣,可有效增强复合材料的拉伸强度,这为淀粉/豆渣可降解材料的制备提供了依据。

在纳米复合材料中,研究最多的是通过添加层状硅酸盐^[17-19]来提高复合材料性能,尤其是对有机改性蒙脱土的研究最为热门^[3]。Vercelheze 等人^[20]将淀粉、纤维和改性蒙脱土三者复合,结果表明复合发泡材料所制作托盘的综合性能有显著提高。然而不同的蒙脱土对复合材料的性能也有显著影响^[4]。笔者在淀粉/豆渣复合材料中分别添加 4 种不同有机改性剂改性的蒙脱土(I. 28E, I. 30P, I. 34TCN, I. 44P),通过双螺杆熔融插层的方式制备纳米复合泡沫材料,研究有机改性蒙脱土的类型对复合材料的结构、形态及机械性能等方面的影响。

1 实验

1.1 材料与试剂

玉米淀粉,中国长春黄龙食品工业有限公司;豆渣,市售鲜豆渣;纳米有机改性蒙脱土 Nanomer I. 28E, I. 30P, I. 34TCN, I. 44P(改性处理剂结构见图 1),美国 NANOCOR 公司;甘油、柠檬酸和无水碳酸氢钠均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

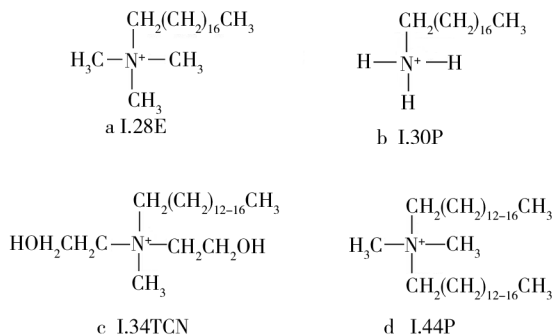


图 1 I. 28E/I. 30P/I. 34TCN/I. 44P

有机蒙脱土改性处理剂的结构

Fig. 1 Structure of I. 28E/I. 30P/I. 34TCN/I. 44P organic montmorillonite modified processing agents

1.2 仪器与设备

实验双螺杆挤出机(SYSLG30-IV),济南赛百诺科技有限公司;扫描电镜(SEM, S-3000N),日本东京 HITACHI;物性测定仪(TA-XT2i),英国 Stable micro systems;智能恒温恒湿箱(HWS 型),宁波东南仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 淀粉/豆渣复合发泡材料的制备

实验组中有机改性蒙脱土(OMMT)的添加量均为干淀粉质量的 3%,对照组中不添加 OMMT,豆渣、柠檬酸、无水碳酸氢钠及甘油的用量分别为淀粉质量的 10%, 0.5%, 0.5%, 30%, 淀粉的含水量为 18%。将玉米淀粉、豆渣、水、甘油、柠檬酸、无水碳酸氢钠和 I. 28E, I. 30P, I. 34TCN, I. 44P 4 种不同类型的 OMMT,在高速搅拌机中搅拌 1 min 后,将混合物封闭在塑料袋中静置 24 h,充分平衡后,经双螺杆挤出机挤出。挤出机 4 个温区温度分别为 120-150-180-175 (℃),螺杆转速为 40 r/min。

1.3.2 性能测试

1) 微观结构(SEM)。将样品在液氮中脆断,断面喷金,在扫描电镜下观察截面形貌,放大倍数为 30 倍。

2) 膨胀率。把挤出的泡沫材料制备成 1 cm 长的圆柱形试样,在 40 ℃ 的恒温环境下放置 48 h。取试样 10 个,采用游标卡尺测出其直径,计算其平均值,作为泡沫材料的直径,从而计算出其横截面积 S_1 ;以该面积值除以挤出机出料孔的横截面积 S_2 ,计算泡沫材料的膨胀率:膨胀率 = $\frac{S_1}{S_2} \times 100\%$ 。

3) 表观密度。根据 GB/T 6343,泡沫材料的表观密度为单位体积泡沫材料的质量。每次取 10 个 1 cm 长的圆柱形式样,于 40 ℃ 的恒温环境下放置 48 h,计算其体积(V)并称出其总质量(m),总质量与总体积之比即为表观密度 $\rho: \rho = \frac{m}{V}$ 。

4) 吸水率。参照李敬明等人的^[21]方法。将泡沫材料样品放入 105 ℃ 烘箱中干燥 12 h,取出后称量,得出样品吸湿前的质量 m_0 ,然后放入温度 23 ℃,相对湿度 95% 的恒温恒湿箱中,10 d 后称量样品是时候质量 m_1 ,样品吸水率(%) = $\frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$ 。

5) 压缩强度。参照 Fang 等人的^[22]方法。将样品在温度 23 ℃,相对湿度 50% 环境中放置 24 h 后进

行测试。测试设备为物性测定仪,参数设置如下:探头型号为 P/5(5 mm 直径不锈钢圆柱形探头),测前速度为 2 mm/s,测中速度为 1 mm/s,测后速度为 2 mm/s,目标模式为探头下压 80%,力的单位是 N。压缩强度为泡沫样品压缩至 20% 所需要的压力除以泡沫样品最初的横截面积。压缩强度 (MPa) = $\frac{\text{压缩样品高度至 20\% 的压力}}{\text{样品横截面积}}$ 。

1.4 数据分析

每组实验数据都进行 10 次重复实验。采用 Excel 2003 和 SPSS17.0 进行数据分析,用 Duncan 法对实验数据进行差异性分析($P < 0.05$ 为显著差异),数据用平均值±标准偏差表示,不同小写字母表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 微观结构

材料在高温熔融插层的情况下,柠檬酸与碳酸氢钠反应产生 CO_2 ,致使材料发泡^[23],水分气化蒸发也可能促进材料发泡。发泡材料的扫描电镜照片见图 2,未添加有机蒙脱土以及添加 3% I. 28E, I. 30P, I. 34

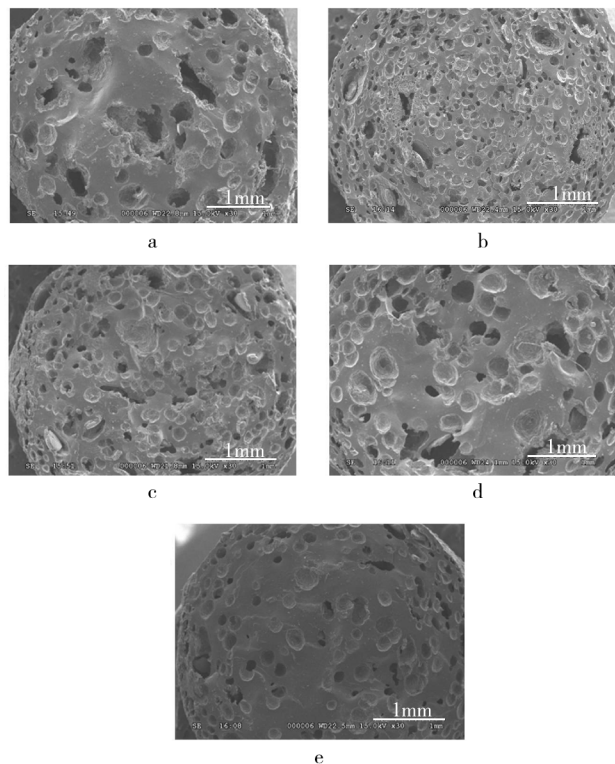


图2 发泡材料的扫描电镜照片(×30)

Fig. 2 Scanning electron microscopy of composite foaming material(×30)

TCN, I. 44P 实验组的泡孔直径分别为 77.50, 64.17, 75.00, 53.33, 95.83 μm 。添加蒙脱土的实验组的泡孔分布较无 OMMT 组更加均匀,泡孔密度也出现一定程度的增加。Di 等人^[24]的研究认为,有机蒙脱土在发泡过程中起到了成核剂的作用,能增加泡孔的成核点,致使泡孔密度增大。

有机蒙脱土的结构变化对成核有重要的影响,所以不同的有机改性处理剂会使蒙脱土在热塑性淀粉熔体中出现不同的分散效果,因而会影响玉米淀粉的塑化、热塑性淀粉的熔体强度和发泡剂的压力,也会影响淀粉/豆渣的发泡效果,因此对泡沫的微观结构就会有相当大的影响。在 4 种有机蒙脱土的改性处理剂中, I. 34TCN 含有 2 个羟基,淀粉能与之形成较强烈的氢键,因此淀粉/豆渣混合体与 I. 34TCN 能较好地插层融合, I. 34TCN 在淀粉/豆渣中也能均匀地分散,所以 I. 34TCN 实验组的泡孔密度最大,直径最小,分散也更均匀; I. 28E 与 I. 30P 实验组的泡孔直径差异并不显著,原因可能是 I. 28E 与 I. 30P 都含有一个单长链,淀粉与之进行插层融合的程度相差不大,但是由于 I. 30P 中的 N—H 较 C—H 更易与淀粉中的羟基结合形成氢键,所以 I. 30P 在淀粉/豆渣基体中的分布也更加均匀,因而泡孔密度较大; I. 44P 实验组的泡孔较大,原因可能是 I. 44P 中含有 2 条长链,与其他几组蒙脱土相比,淀粉基体要穿过双长链与之插层融合的难度较大,而且 I. 44P 中基本上是 C—H,与淀粉/豆渣基体中的羟基形成氢键所需能量较大,因而导致淀粉与 I. 44P 插层融合的效果较差^[25-26],熔融插层的说明见图 3^[27]。

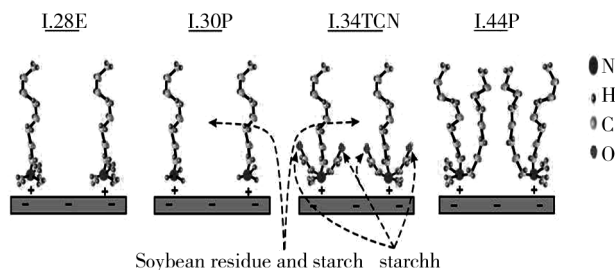


图3 复合材料熔融插层的说明

Fig. 3 Illustration of the intercalation of the composites

2.2 膨胀率

不同蒙脱土与淀粉/豆渣基体因有机改性处理剂分子结构的不同而产生不一样的相容性,因而会影响热塑性淀粉的熔体强度。有机蒙脱土对淀粉发泡膨

胀率的影响见图 4。

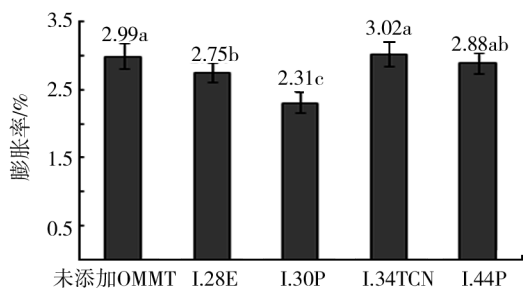


图 4 不同有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料膨胀率的影响
Fig. 4 Effect of different organic montmorillonite on radial expansion ratio of starch/soybean composite foaming material

相比于未添加有机蒙脱土的实验组,添加 I. 28E 和 I. 30P 对淀粉/豆渣复合泡沫材料的膨胀率有显著的影响,添加 I. 34TCN 和 I. 44P 对淀粉/豆渣复合泡沫材料的膨胀率并没有产生显著的影响。原因可能是由于 I. 28E 和 I. 30P 与淀粉/豆渣基体的相容性较差,因此 I. 28E 和 I. 30P 在基体中可能出现一定的团聚,导致热塑性淀粉的熔体强度不均匀,挤出发泡过程中气泡不能均匀地膨胀,以致泡沫材料的膨胀率较低;I. 34TCN 由于能够与淀粉/豆渣基体中的羟基形成氢键,分布均匀性较好,因此不会阻碍热塑性淀粉熔体的发泡,对泡沫材料的膨胀率没有显著的影响;尽管 I. 44P 与淀粉/豆渣基体的插层融合效果不好,但由于其双长链结构的存在致使复合物空间位阻较大,并不容易出现大面积的团聚,对热塑性淀粉的熔体强度影响不大,所以 I. 44P 对淀粉/豆渣复合泡沫材料膨胀率的影响并不显著。

2.3 表观密度

由于添加有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合泡沫材料的膨胀率有一定的影响,因此对复合泡沫材料的表观密度也会有一定的影响,见图 5,并且单位体积密度(即表观密度)可以表征发泡率,单位体积密度越小,表明试样的发泡率越大^[28]。其中添加 I. 34TCN 的实验组表观密度最低,为 0.74 g/cm³,与未添加 OMT 的实验组相比没有显著差异。I. 28E, I. 30P, I. 44P 实验组的表观密度分别为 0.95, 1.17, 1.01 g/cm³,均高于未添加 OMT 和添加 I. 34TCN 的实验组。发泡能致使结构材料的质量降低^[29],且表观密度又与膨胀率呈反相关。I. 28E, I. 30P, I. 44P 出现了一定的团聚,使得热塑性淀粉的熔体强度不均匀,导致淀粉/豆

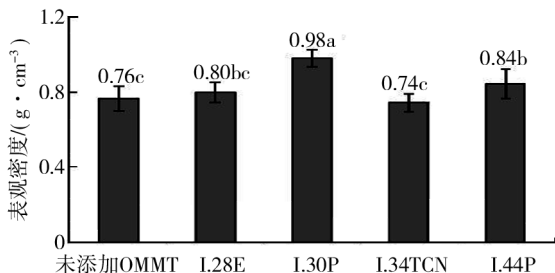


图 5 不同有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料表观密度的影响
Fig. 5 Effect of different organic montmorillonite on apparent density of starch/soybean composite foaming material

渣的发泡倍率低,因而表观密度较大;而 I. 34TCN 实验组的膨胀率与未添加 OMT 实验组没有明显差异,因此表观密度也没有出现显著性差异。

2.4 吸水率

I. 28E, I. 30P, I. 44P 3 个实验组的吸水率分别为 66%, 64.89%, 75.01%, 均高于未添加蒙脱土的对照实验组(吸水率为 63.79%),而 I. 34TCN 的吸水率则要显著低于其他实验组,为 61.17%,见图 6。纤维本

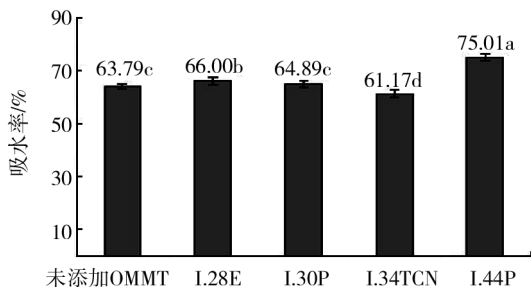


图 6 不同有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料吸水率的影响
Fig. 6 Effect of different organic montmorillonite on water absorption rate of starch/soybean composite foaming material

身可降低复合材料对水的吸收性能^[30],且由于 I. 34TCN 与淀粉/豆渣基体中的羟基形成的氢键的数目较多,同时由于氢键的作用提高了复合泡沫材料的致密性,对复合泡沫材料中的羟基有了较好的保护作用,从而避免了与外界的水分子结合形成氢键,这与 Vercelheze 等人^[20]的研究结果一致。其他 3 个实验组的吸水率均高于对照组,尤其是 I. 44P,可能是有机蒙脱土在淀粉/豆渣体系中分布的不均匀性,导致了淀粉、豆渣的分布不均匀,通过双螺杆挤出机挤出后裸露的羟基较多,易与空气中的水分子结合形成氢键,增加其吸水率^[31]。

2.5 压缩强度

不同有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料压缩强度的影响见图7,可见添加有机蒙脱土对淀粉/豆

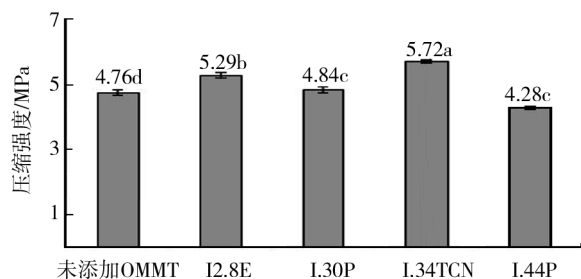


图7 不同有机蒙脱土对淀粉/豆渣复合发泡材料压缩强度的影响

Fig. 7 Effect of different organic montmorillonite on compressive strength of starch/soybean composite foaming material

渣复合泡沫材料的压缩强度有显著的影响。I. 28E, I. 30P, I. 34TCN 3 个实验组的压缩强度分别为 5.29, 4.84 和 5.72 MPa,均显著高于未添加 OMMT 实验组的 4.76 MPa,而 I. 44P 实验组的压缩强度为 4.28 MPa,低于其他实验组。由于淀粉/豆渣体系与 I. 34TCN 有机蒙脱土的插层效果好于其他 3 个实验组,有机蒙脱土 I. 34TCN 与淀粉/豆渣的良好相容性使得它们之间产生了较强的交互作用,这种强交互作用能够促使复合泡沫材料更加致密,以获得较高的压缩强度^[5];I. 28E 与淀粉/豆渣基体的插层融合效果要优于 I. 30P 和 I. 44P,仅次于 I. 34TCN,因此 I. 28E 实验组的复合泡沫材料的压缩强度介于 I. 30P 与 I. 34TCN 之间;I. 44P 与淀粉/豆渣基体的插层融合较差,所以 I. 44P 在基体中的分布均匀性较差,从而导致淀粉/豆渣复合泡沫材料不均匀,因而压缩强度较低。

3 结论

实验结果表明,添加 I. 28E, I. 30P, I. 34TCN 对淀粉/豆渣复合泡沫材料的微观结构影响显著。I. 44P 组的膨胀率、吸水率均大于 I. 28E 组和 I. 30P 组,而其压缩强度最小。由于 I. 44P 是双长链,其在复合材料中融合插层的难度大于单长链的 I. 28E 和 I. 30P。添加 I. 34TCN 复合发泡材料的泡孔直径最小,泡孔密度高,泡孔分散均匀,且膨胀率最大,表观密度最小,吸水率最低,压缩强度最高,在 4 种不同有机改性蒙脱土的纳米复合材料中, I. 34TCN 复合材料的综合性

能最佳。这是因为除了 I. 34TCN 是单长链外, I. 34TCN 还含有 2 个羟基,淀粉能与之形成较强烈的氢键,进而能更好地与淀粉/豆渣混合体插层融合,在淀粉/豆渣中也能更均匀地分散。

参考文献:

- [1] 侯汉学,董海洲,王兆升,等. 国内外可食性与全降解食品包装材料发展现状与趋势[J]. 中国农业科技导报, 2011(5):79-87.
HOU Han-xue, DONG Hai-zhou, WANG Zhao-sheng, et al. Global Development Status and Trend of Edible and Biodegradable Food Packaging Materials[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2011(5):79-87.
- [2] SIRACUSA V, ROCCULI P, ROMANI S, et al. Biodegradable Polymers for Food Packaging: a Review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12):634-643.
- [3] AVEROUS L, HALLEY P J. Biocomposites Based on Plasticized Starch[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofr, 2009, 3(3):329-343.
- [4] LEE S Y, HANNA M A. Tapioca Starch-Poly(lactic acid)-Cloisite 30B Nanocomposite Foams[J]. Polymer Composites, 2009, 30(5):665-672.
- [5] IMAN M, MAJI T K. Effect of crosslinker and nanoclay on starch and jute fabric based green nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(1):290-297.
- [6] GLENN G M, ORTS W J, NOBES G A R. Starch, Fiber and CaCO₃ Effects on the Physical Properties of Foams Made by a Baking Process[J]. Industrial Crops and Products, 2001, 14(3):201-212.
- [7] LAWTON J W, SHOGREN R L, TIEFENBACHER K F. Aspen fiber addition improves the Mechanical Properties of Baked Cornstarch Foams[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(1):41-48.
- [8] SHOGREN R L, LAWTON J W, TIEFENBACHER K F. Baked Starch Foams: Starch Modifications and Additives Improve Process Parameters, Structure and Properties[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16(1):69-79.
- [9] SOYKEABKAEW N, SUPAPHOL P, RUJIRAVANIT R. Preparation and Characterization of Jute and Flax-reinforced Starch-based Composite Foams[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(1):53-63.
- [10] MALI S, DEBIAGI F, GROSSMANN M V E, et al. Starch, Sugarcane Bagasse Fibre, and Polyvinyl Alcohol Effects on Extruded Foam Properties: A Mixture Design Approach[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32(3):353-359.
- [11] 刘传富,王兆升,董海洲,等. 挤压膨化对豆渣加工特性

- 影响的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008(12): 102-105.
- LIU Chuan-fu, WANG Zhao-sheng, DONG Hai-zhou, et al. Study on the Influence of Extrusion Processing on Soybean Residue[J]. Food and Fermentation Industries, 2008(12): 102-105.
- [12] 张振山, 叶素萍, 李泉, 等. 豆渣的处理与加工利用[J]. 食品科学, 2004(10): 400-406.
- ZHANG Zhen-shan, YE Su-ping, LI Quan, et al. The Processing and Utilizing of Okara[J]. Food Science, 2004(10): 400-406.
- [13] 张慧, 肖志刚, 王东. 豆渣水溶性膳食纤维提取工艺的研究现状与展望[J]. 大豆科技, 2011(5): 27-30.
- ZHANG Hui, XIAO Zhi-gang, WANG Dong. Advances and Prospect on Extraction Process of Soluble Dietary Fiber in Soybean Dregs[J]. Soybean Science and Technology, 2011(5): 27-30.
- [14] 祝团结, 郑为完. 大豆豆渣的研究开发现状与展望[J]. 食品研究与开发, 2004(4): 25-28.
- ZHU Tuan-jie, ZHENG Wei-wan. Soybean Residues' State of Studying and Developing and Prospects[J]. Food Research and Development, 2004(4): 25-28.
- [15] 温志英, 刘东波. 采用豆渣研制可食用包装纸[J]. 中国资源综合利用, 2007(8): 11-13.
- WEN Zhi-ying, LIU Dong-bo. Production of Edible Packaging with Bean Dregs[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2007(8): 11-13.
- [16] 陈野. 玉米黄粉/豆渣挤压成型制作可降解塑料的研究[J]. 农业机械学报, 2007(7): 75-77.
- CHEN Y. Preparation and Properties of the Corn Gluten Meal/Soybean Dreg Biodegradable Plastics by Extrusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007(7): 75-77.
- [17] RAQUEZ J M, NABAR Y, NARAYAN R, et al. New Developments in Biodegradable Starch-Based Nanocomposites[J]. International Polymer Processing, 2007, 22(5): 463-470.
- [18] SINHA RAY S, BOUSMINA M. Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In greening the 21st Century Materials World[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 962-1079.
- [19] PARK H M, LEE W K, PARK C Y, et al. Environmentally Friendly Polymer Hybrids-Part I-Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Thermoplastic Starch/clay Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(5): 909-915.
- [20] VERCELHEZE A E S, FAKHOURI F M, DALL'ANT NIA L H, et al. Properties of Baked Foams Based on Cassava Starch, Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 1302-1310.
- [21] 李敬明, 周筱雨, 颜嘉琳. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究[J]. 塑料工业, 2009(S1): 54-56.
- LI Jing-ming, ZHOU Xiao-yu, YAN Xi-lin. Moisture Absorption Effect Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foams[J]. China Plastics Industry, 2009(S1): 54-56.
- [22] FANG Q, HANNA M A. Mechanical Properties of Starch-based Foams as Affected by Ingredient Formulations and Foam Physical Characteristics[J]. Transactions of the ASAE, 2000, 43(6): 1715-1723.
- [23] LEE S Y, CHEN H, HANNA M A. Preparation and Characterization of Tapioca Starch-poly(Lactic Acid) Nanocomposite Foams by melt Intercalation Based on Clay type[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 28(1): 95-106.
- [24] DI Y W, IANNACE S, DI MAIO E, et al. Poly(lactic acid)/Organoclay Nanocomposites: Thermal, Rheological Properties and Foam Processing[J]. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2005, 43(6): 689-698.
- [25] ZHANG Z, LEE J H, LEE S H, et al. Morphology, Thermal Stability and Rheology of Poly(Propylene Carbonate)/Organoclay Nanocomposites with Different Pillaring Agents[J]. Polymer, 2008, 49(12): 2947-2956.
- [26] YANG I K, TSAI P H. Intercalation and Viscoelasticity of Poly(Ether-block-amide) Copolymer/montmorillonite Nanocomposites: Effect of Surfactant[J]. Polymer, 2006, 47(14): 5131-5140.
- [27] FORNES T D, HUNTER D L, PAUL D R. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation[J]. Macromolecules, 2004, 37(5): 1793-1798.
- [28] 袁小红. 短纤维补强发泡橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2011(7): 410-414.
- YUAN Xiao-hong. Study on Properties of Short Fiber Reinforced Foam Rubber Composite[J]. China Rubber Industry, 2011(7): 410-414.
- [29] SJOQVIST M, BOLDIZAR A, RIGDAHL M. Processing and Water Absorption Behavior of Foamed Potato Starch[J]. Journal of Cellular Plastics, 2010, 46(6): 497-517.
- [30] BÉNEZET J C, STANOJLOVIC-DAVIDOVIC A, BERGERET A, et al. Mechanical and Physical Properties of Expanded Starch, Reinforced by Natural Fibres[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 37(1): 435-440.
- [31] HUANG M F, YU J G, MA X F. Studies on the Properties of Montmorillonite-reinforced Thermoplastic Starch Composites[J]. Polymer, 2004, 45(20): 7017-7023.