

# 小分子增塑剂对淀粉热塑化改性及性能影响的研究进展

寇志敏

(湖北工业大学, 武汉 430068)

**摘要:** **目的** 综述小分子增塑剂对淀粉热塑化改性的最新进展和研究成果, 以期为淀粉在包装材料领域的应用提供技术支撑。**方法** 主要介绍小分子增塑剂对淀粉热塑加工和性能影响的最新进展, 阐述小分子增塑剂对淀粉增塑行为和加工性能的影响, 特别是小分子羟基多元醇类和胺基基团的胺类小分子; 总结小分子接枝改性、氧化改性和交联改性等手段对淀粉加工性能和力学性能的研究成果。**结论** 通过增塑剂复配, 以及物理改性与化学改性相结合, 有望提升淀粉材料的热塑加工和力学性能。

**关键词:** 淀粉; 小分子增塑剂; 热塑加工; 物理增塑; 化学改性

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)15-0148-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.15.017

## Research Progress of Small Molecule Plasticizer on Thermoplasticizing Modification and Properties of Starch

KOU Zhi-min

(Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

**ABSTRACT:** Starch is one of the most abundant natural macromolecules, and is a very important biodegradable material and renewable resource. However, starch is not thermoplastic and can't be melted, by plasticizing and destroying the intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in starch, the melting processing and utilization of starch materials can be realized, which has great application potential in the field of packaging materials. In this paper, the latest progress of the influence of small molecule plasticizer on starch thermoplastic processing and properties is introduced, and the influence of small molecule plasticizer on starch plasticizing behavior and processing properties is elaborated, especially the small molecule with hydroxyl polyols and small molecule of amine with amine groups. The research results of graft modification of small molecules, oxidation modification and crosslinking modification on starch processing behavior and mechanical properties are summarized. It is also pointed out that the thermoplastic processing and mechanical performance improvement of starch materials can be achieved by the combination of plasticizer, physical modification and chemical modification.

**KEY WORDS:** starch; small molecule plasticizer; thermoplastic processing; physical plasticizing; chemical modification

淀粉是一种以葡萄糖为单体的天然高分子化合物, 具有来源广泛、产量丰富、价格低廉和可再生等优点, 能在自然条件下完全降解为二氧化碳和水, 已广泛应用于包装、医用材料、汽车等领域<sup>[1-4]</sup>。开发淀粉基生物可降解塑料对保护环境、资源利用和助力

解决“白色污染”等方面具有重要意义<sup>[5-8]</sup>。

自然界中淀粉的形状主要是颗粒状, 以直链淀粉和支链淀粉等 2 种分子结构存在<sup>[9-10]</sup>。直链淀粉的相对分子质量为十几万甚至一百万, 是以  $\alpha$ -(1,4) 苷键连接的葡萄糖聚合物。支链淀粉的分子量更高, 主要是

收稿日期: 2021-01-06

作者简介: 寇志敏 (1982—), 女, 馆员, 主要研究方向为材料领域的学科服务。

通过  $\alpha$ -(1,4)和  $\alpha$ -(1,6)以及少量的  $\alpha$ -(1,3)葡萄糖苷键连接的支持聚合物<sup>[11-12]</sup>。

淀粉分子结构中含有大量的羟基(—OH), 具有较大的极性, 羟基之间容易形成氢键, 且形成的氢键数目多、强度大, 较强的分子间氢键作用力使得淀粉的黏流温度高于其分解温度, 难以进行熔融加工, 限制了其在包装和日常领域的应用<sup>[13-16]</sup>。通过对淀粉进行改性或增塑, 破坏分子量之间的作用力, 提高分子链的运动能力, 降低材料的黏流温度, 实现淀粉的熔融加工<sup>[17-20]</sup>。淀粉基材料及其发泡产品已在缓冲包装领域得到广泛应用, 是重要的生物基包装材料, 通过增塑改性实现淀粉的热加工和高性能化是扩大淀粉材料应用范围的重要手段, 具有巨大的研究价值。

小分子改性剂运动能力强, 容易进入淀粉分子链内部, 通过物理或化学作用, 破坏淀粉分子链之间的氢键作用, 淀粉分子链间的作用力降低, 淀粉结晶度和玻璃化转变温度降低, 分子链活动能力增强, 从而具有热塑性。文中主要介绍小分子增塑剂对淀粉的增塑作用, 从小分子物理增塑和小分子化学改性的角度分析小分子材料对淀粉加工性能和力学性能的影响。重点阐述小分子羟基多元醇、带胺基基团的小分子增塑剂对淀粉热塑化行为的影响; 讨论不同的化学改性手段, 酯化、醚化、氧化以及通过交联反应改性淀粉的研究进展。

## 1 小分子增塑剂物理改性淀粉

小分子增塑剂是淀粉实现热塑加工最常用的改性剂<sup>[21-22]</sup>。从机理上而言, 小分子增塑剂比较容易进入淀粉的分子内部, 增塑剂在进入淀粉分子内部后会与淀粉分子中的羟基形成氢键, 从而代替原淀粉分子间的氢键, 降低分子间的作用力, 同时小分子增塑剂起到类似的润滑作用, 使淀粉的分子链移动能力增加, 以达到减弱淀粉分子间作用力实现淀粉热塑化的作用。含羟基的极性乙二醇、甘油和山梨醇等是淀粉最常用的增塑剂。

甘油安全无害, 是最常用的多元醇类增塑剂。刘鹏飞等<sup>[23]</sup>以甘油为增塑剂, 明显改善了淀粉颗粒的分散和分布, 随着甘油用量的增加, 淀粉膜的断裂伸长率、水蒸气透过率和热封性能也增加, 但抗拉强度有所下降。李云政等<sup>[24]</sup>通过对淀粉进行干燥预处理, 改善了淀粉的塑化效果, 在存在水的条件下, 以甘油为增塑剂在挤出机中进行挤出增塑加工。

山梨醇分子结构中含有较多的羟基, 可以与淀粉中的 C—O—C 键形成大量的氢键, 具有其独特的优势。杨明杰<sup>[25]</sup>等研究了山梨醇对氧化淀粉进行增塑, 改性的淀粉材料断裂伸长率达到了 133%, 力学性能提升得非常明显。王佩璋等<sup>[26]</sup>分别研究了甘油、乙二

醇、山梨醇、聚乙烯醇对不同来源淀粉的增塑效果。加入增塑剂提高了淀粉分子链的运动能力, 可以进行热塑加工, 随着增塑剂分子量的增大, 羟基数目越多, 增塑能力下降。将羟基醇类作为增塑剂时, 应用相对分子量较大和相对分子量较小的增塑剂复配, 可以达到提高增塑效果的目的。

李伟等<sup>[27]</sup>以正戊醇、正丁醇、1,2-丙二醇、乙二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇及山梨醇为增塑剂对淀粉进行增塑增韧。随着羟基数目的增加, 淀粉材料的断裂伸长率变大, 在羟基数目为 3 时, 增塑作用较好。Zhang 等<sup>[28]</sup>利用氧化淀粉(OS)和甘油对淀粉进行改性, 通过氧化淀粉的氧化程度和对加入量的调控, 可以提高淀粉的链运动能力和淀粉材料的韧性。吴俊等<sup>[29]</sup>以丙三醇/聚乙烯醇复合增塑剂对不同粒度的淀粉进行增塑。综上所述, 细度较小的淀粉有利于提高增塑效率。

以甘油为代表的醇类增塑剂与淀粉形成的氢键作用相对较弱, 长时间储存时, 增塑剂易迁移, 使淀粉重新结晶, 力学性能较差<sup>[30]</sup>。淀粉分子与增塑剂之间形成的氢键对热塑性淀粉的回生现象有较好的抑制作用, 酰胺类等增塑剂有利于形成更稳定的氢键作用, 在增塑淀粉领域具有研究价值。

李伟等<sup>[31]</sup>以淀粉浆料为原料, 以含酰胺基基团的小分子增塑剂对淀粉进行增塑, 提高了经纱的上浆效果。采用甲酰胺增塑淀粉, 对于淀粉回生具有较好的抑制效果, 但是容易造成材料拉伸强度下降。将尿素与甲酰胺复配使用, 不仅能够抑制热塑性淀粉的回生现象, 提高淀粉材料的耐水性, 同时也有利于提高拉伸强度。Ivanic 等<sup>[32]</sup>以甘油/尿素复配增塑剂对淀粉进行改性, 提高了淀粉的玻璃化转变温度, 复合增塑剂改性淀粉材料的断裂伸长率提高到 208%。张希文等<sup>[33]</sup>以含羟基和酰胺基团的乙醇胺为增塑剂对淀粉浆料进行增塑改性, 取得了较好的增塑效果。

张坤玉等<sup>[34]</sup>以二甲基亚砜(DMSO)为增塑剂, 通过熔融共混法制备了性能优异的热塑性淀粉(TPS), DMSO 与淀粉氢键相对于羟基更稳定, DMSO 运动能力较强, 更容易进入淀粉分子内部, 有利于破坏淀粉自身的氢键作用, 降低淀粉的结晶, 从而实现了淀粉的塑化, 有效降低了淀粉的玻璃化转变温度, 改善了材料的韧性。

Avila-Martin 等<sup>[35]</sup>采用柠檬酸(CA)和乳清蛋白分离物为增塑剂对淀粉的性能进行了研究, 柠檬酸和乳清蛋白分离物形成的氢键作用更均匀, CA 还可以起到交联作用, 使材料具有相对较高的强度。程飞等<sup>[36]</sup>利用蔗糖酯与尿素复配对淀粉进行增塑改性, 蔗糖酯与淀粉形成 V-型包含配合物会影响淀粉晶型, 蔗糖酯和尿素复配在增塑淀粉方面具有协同效应, 有利于提高淀粉材料的韧性。杨晋辉等<sup>[37]</sup>设计了乙二撑二甲酰胺增塑剂, 利用其与淀粉形成氢键的稳

定性,改善了热塑性淀粉的耐水性能,且将其与山梨醇复配使用提高了热塑性淀粉的抗回生性能。

Ma 等<sup>[38]</sup>将植物纤维作为增强体加入尿素和甲酰胺复合增塑的玉米淀粉中,大幅度提升了淀粉的力学性能和耐水性能。研究表明,植物纤维长度越长、结构越规整,对淀粉强度的提高越有利。植物纤维增强淀粉复合材料比纯热塑性淀粉材料的拉伸强度提高了 3 倍,达到 15.16 MPa,但大幅度降低了断裂伸长率。

增塑剂可以破坏淀粉分子量间的氢键作用,从而使淀粉能够热塑加工<sup>[39-40]</sup>,其机理为在外力的作用下,增塑剂和淀粉分子之间形成更稳定的氢键,使原来淀粉内部的氢键被破坏,淀粉分子间的作用力降低,黏流温度降低,表现出热塑性,常用增塑剂见表 1。

在小分子对于淀粉的热塑化方面,主要作用为:取代或消除淀粉分子间氢键,使淀粉分子间距离增加,破坏淀粉的晶体结构,减少—OH 的数目,从而达到减弱淀粉分子间的作用力,降低其粘流温度的作用。对于淀粉的热塑化方面,小分子增塑剂会使淀粉的强度或者是韧性有所下降。

## 2 淀粉的化学改性

物理增塑改性利用增塑剂与淀粉产生新的氢键作用,或利用引入长链抑制淀粉氢键缔合,形成的结构并不稳定,增塑效果随时间增加而减弱。对淀粉进行化学改性,通过改变淀粉上羟基,使其羧基化、醚化、酯化等,破坏淀粉羟基位点,形成稳定的增塑结构,不论接枝何种短链或长链小分子均有利于弱化淀粉原有氢键作用,使淀粉加工性能和力学性能得以改善。

### 2.1 小分子接枝改性淀粉

淀粉的化学改性指利用淀粉的羟基与某种活性物质的基团反应,淀粉上羟基数目减少,氢键作用减弱。Thielemans 等<sup>[41]</sup>采用硬脂酸氯和聚乙二醇对纳米单晶淀粉颗粒进行改性,发现淀粉的晶体结构未发生明显变化,但在淀粉表面的接枝有结晶现象,在淀粉

表面进行接枝改性有望获得一种相比纯淀粉与其他材料之间更好的混容性。Schlemmer 等<sup>[42]</sup>使用 3 种不同的植物油熔融共混制备增塑淀粉,发现增塑的乙酰化淀粉具有良好的力学性能,可用于制备薄膜材料。Belhassen 等<sup>[43]</sup>采用熔融共混法制备了环氧大豆油(ESO)/甘油增塑淀粉,环氧大豆油上的环氧基团与淀粉上的羟基发生缩醛反应,淀粉的弹性模量和拉伸强度大大提升,疏水性也有所提高。东为富等<sup>[44]</sup>以玉米淀粉和丙烯酰氯为主要原料,制得酯化淀粉,然后将其与 VAc(醋酸乙酯)进行接枝共聚制得淀粉基胶粘剂。Bergel 等<sup>[45]</sup>将乙酰基取代了葡萄糖单体上碳 2,3 或 6 位的羟基,乙酰化淀粉的质量分数由 10%增加到 20%时,淀粉泡沫材料的冲击性能有所增加(由 14.95 J/m 增加到 16.49 J/m),在一定的范围内,可以通过淀粉的乙酰化来提高淀粉的韧性。

Raquez 等<sup>[46]</sup>利用马来酸酐(MA)酯化淀粉分子中的羟基反应制备变性淀粉,经酯化改性后,其葡萄糖单元上的羟基被酯键取代,分子间的氢键作用被削弱,酯化淀粉具有热塑性,加工粘度减小,加工性能得到改善。

物理增塑改性利用增塑剂与淀粉产生新的氢键,或引入长链抑制淀粉氢键缔合,形成的结构并不稳定,增塑效果随时间增加而减弱。对淀粉进行小分子接枝改性,破坏原有淀粉羟基位点,形成稳定的增塑结构,不论接枝何种短链或长链小分子均有利于弱化淀粉原有氢键作用,使淀粉性质得以改善。

### 2.2 氧化改性淀粉

氧化主要是利用淀粉的活性羟基,在氧化剂作用下,使淀粉的羟基被氧化,破坏氢键,结晶度下降。淀粉氧化改性在工业得到了广泛的应用,在氧化剂的氧化作用下,淀粉分子中的羟基被氧化成醛、酮,醛还会进一步被氧化成羧酸,使得淀粉分子间原有的氢键被破坏,并且大幅度减少淀粉分子上原有活泼氢的数量,从而使淀粉的结晶度下降,热塑性得以提高<sup>[47-48]</sup>。氧化度达到一定程度后,氧化淀粉具有熔融加工特性<sup>[22]</sup>。氧化淀粉常用的氧化剂见表 2。

表 1 淀粉常用小分子物理增塑剂的种类及作用

Tab.1 Types and functions of small molecular physical plasticizers commonly used in starch

| 名称    | 作用                                     |
|-------|----------------------------------------|
| 甘油    | 安全无害不易挥发,与淀粉分子间氢键作用较弱,稳定性差,易回生,且力学性能较差 |
| 甲酰胺   | 形成氢键较稳定,抗回生性较好,但制备淀粉的韧性较差,难以加工         |
| 山梨醇   | 淀粉的强度下降不明显,但增塑时间较长                     |
| 丙二醇   | 增塑时间短,增塑后强度低                           |
| 尿素    | 淀粉塑化效果良好,但尿素容易结晶                       |
| 一乙醇胺  | 提高淀粉韧性,淀粉基塑料的断裂强度下降                    |
| 二甲基亚砷 | 增塑效率高于甘油和尿素混合增塑剂,且抗回生性能较好              |

表 2 淀粉常用小分子氧化剂的种类及作用  
Tab.2 Types and functions of common small molecule oxidants for starch

| 名称   | 作用                                                    |
|------|-------------------------------------------------------|
| 过氧化氢 | 低温下氧化，耐水性能和力学性能提高，但分子量下降明显，稳定性变差                      |
| 高碘酸钠 | 在温度为 110 ℃下氧化 10 min 后，氧化程度为 40%时，力学性能优异，分子量下降不明显     |
| 次氯酸钠 | 氧化效率高，120 ℃下低度氧化会出现交联现象，产物部分不能热塑化                     |
| 臭氧   | 氧化时间越长，温度越高，浓度越大，淀粉的羧基含量增加，<br>臭氧氧化淀粉所需氧化时间较长，且对压力有限制 |

汪秀丽等<sup>[49]</sup>利用高碘酸钠氧化玉米淀粉,成功制备了不同醛基含量的双醛玉米淀粉,当醛基的质量分数高于 40%时,淀粉基材料的结晶被破坏;当醛基的质量分数达到 95%时,淀粉材料具有抗潮湿性能,且具备良好的热塑性能。张雷娜等<sup>[50]</sup>进一步利用过氧化氢对淀粉进行氧化处理,再采用甘油对氧化淀粉进行增塑,制成热塑性氧化淀粉,研究发现醛基和羰基含量的提高有利于增强材料的耐水性能和力学性能。提高氧化程度会出现淀粉分子链断链,分子量下降,材料性能恶化等现象。Zhang 等<sup>[51]</sup>通过高碘酸钠将淀粉氧化成二醛淀粉(DAS),将制备的二醛淀粉与甲醇、乙醇、乙二醇等不同的醇反应,并以水和甘油作为增塑剂制备热塑性淀粉,与只加水和甘油改性的热塑性淀粉相比,预氧化复合改性的淀粉材料有更好的力学性能和更低的吸湿性,拉伸强度和断裂伸长率分别达到 17.5MPa 和 149%,表明对淀粉进行预氧化有利于淀粉的增塑。

在淀粉的氧化过程中,使用气态氧化剂对于反应容器的要求较高。当使用液态氧化剂时,则需要温度较低,否则极易挥发腐蚀设备,因此在氧化剂的选择方面应该以固态氧化剂为主。在氧化方面只需氧化淀粉的部分羟基,降低淀粉分子间作用力,氧化效果过强会使淀粉分子链断裂,分子量显著降低。

2.3 小分子交联改性淀粉

交联改性是使用交联剂与淀粉分子结构中的羟基发生反应,使淀粉分子间形成更强的化学键合,形成的网络结构更为稳定,使淀粉的耐热性能、疏水性能得到有效改善。

孙万海等<sup>[52]</sup>以甘油为增塑剂对羟丙基交联淀粉改性,并且利用双螺杆熔融挤出制备热塑性淀粉。改性淀粉制备的薄膜抗张强度和断裂伸长率分别达到 10.1 MPa, 107.4%。何绍凯等<sup>[53]</sup>利用交联剂环氧氯丙烷交联马铃薯淀粉,提高了材料热稳定性和耐酸碱腐蚀的性能,扩大了淀粉材料的应用范围。魏君等<sup>[54]</sup>以玉米淀粉为原料、氯乙酸为羧甲基化试剂、环氧氯甲烷为交联剂,制得复合变性淀粉降滤失剂。张雷娜等<sup>[55]</sup>以硼砂、甲苯二异氰酸酯(TDI)、环氧氯丙烷和三聚氰胺-甲醛树脂等分别对氧化淀粉进行交联改

性,交联淀粉可作为胶黏剂使用,具有较高的耐水性及干燥速率。张园园<sup>[56]</sup>以氧化玉米淀粉为原料,环氧氯丙烷为交联剂,制得交联改性淀粉。交联淀粉表面形貌发生了明显变化,热稳定性更好,将交联淀粉经引发剂过硫酸铵-亚硫酸氢钠(APS-NaHSO<sub>3</sub>)作用,与丙烯酸丁酯和丙烯酰胺进行接枝改性,制备的交联接枝复合改性淀粉表面更为粗糙,这可能是由于交联接枝反应大多发生在淀粉表面。

曹龙奎等<sup>[57]</sup>以玉米淀粉为原料,通过醚化交联改性工艺合成了交联羧甲基玉米淀粉(CCMS),CCMS 上的羧甲基基团可以取代原来淀粉分子间的氢键,使得淀粉分子间作用力变小,使淀粉极性增强,亲水能力增强,有效改善了原淀粉的性能。周纯等<sup>[58]</sup>采用羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)对木薯淀粉进行交联抗菌化改性处理,提高了淀粉的抑菌性能。

薛灿等<sup>[59]</sup>利用不同浓度六偏磷酸钠作为交联剂,对甘油增塑的玉米淀粉进行了交联改性,六偏磷酸钠作为交联剂提高了淀粉的韧性和强度。Liu 等<sup>[60]</sup>采用不同程度羟丙基化改性的高直链玉米淀粉为原料,与交联剂三偏聚磷酸钠(STMP)反应制备交联淀粉,改性程度对淀粉热性能影响较大,凝胶化温度随磷含量增加而升高。制备了羟丙基化改性淀粉/交联淀粉薄膜,交联淀粉在一定范围内能增大薄膜的拉伸强度和拉伸模量,但断裂伸长率随之下降。

唐洪波等<sup>[61]</sup>以三氯氧磷为交联剂,氯化钠为膨胀抑制剂,研究了交联对不同薯类淀粉性能的影响。交联度越大,交联淀粉抗酸性、碱性、凝沉性以及冷热粘度稳定性增加,并使薯类淀粉结晶度降低。李波等<sup>[62]</sup>将环氧氯丙烷与淀粉在碱性环境中反应制备交联淀粉,通过正交实验和单因素实验研究了交联反应过程。李波等<sup>[63]</sup>采用一种钙盐和甘油增塑淀粉,钙盐与淀粉发生了化学反应,Ca<sup>2+</sup>离子与周围 4 个—OH 可以形成一种特殊的螯合结构,改善了淀粉分子链的缠结,改性后的缺口冲击强度、拉伸强度均得到较大幅度增加。

王国富等<sup>[64]</sup>采用浇铸法制备了柠檬酸交联淀粉膜,淀粉经湿热处理后的改性淀粉拉伸强度可达 16 MPa,抗水性增强。梁逸超等<sup>[65]</sup>采用乙醇溶解玉米淀粉,在碱性环境中加入交联剂对苯二甲酰氯制备了交

联改性淀粉,不仅增强了交联淀粉的抗酸碱性,还改善了糊化特性。此外,采用特殊外界条件,或先对淀粉上羟基进行改性能够有效促进交联反应的发生。Khan 等<sup>[66]</sup>研究了紫外辐照对硼酸和甘油增塑淀粉薄膜力学性能的影响,增塑过程中硼酸与淀粉反应生成了交联结构。

交联淀粉可形成比淀粉间氢键更强的化学键合,使淀粉结构更稳定,热稳定性、抗酸性、抗碱性、疏水性都比纯淀粉更优异,但交联剂反应条件较为苛刻,反应程度一般不高,且交联程度无法准确控制。目前,一般采用测凝沉积、抗酸性、抗碱性、吸水性以及热性能的方式从侧面对交联结果进行定性分析。交联程度过小,生成的结构易被包埋,交联效果无法体现;交联程度大,淀粉形成刚性颗粒球,淀粉分子链被固定,淀粉增塑困难。

### 3 结语

淀粉是自然界储量最丰富的天然高分子之一,是重要的生物可降解材料和可再生资源,但淀粉内部存在着大量的分子内和分子间的氢键作用,难以进行熔融加工。文中主要介绍了小分子增塑剂对淀粉热塑加工和性能影响的最新进展,阐述了小分子增塑剂对淀粉增塑行为和加工性能的影响,特别是小分子羟基多元醇类和胺基基团的胺类小分子;总结了化学改性、氧化改性和交联改性等手段对淀粉加工性能和力学性能的研究成果。通过增塑剂复配、物理改性和化学改性相结合,有望提升淀粉材料的热塑加工性能。

小分子物理增塑剂(如小分子羟基多元醇类和胺基基团的胺类小分子)与淀粉产生新的氢键作用,通过不同增塑剂的复配使用有利于进一步改善淀粉的熔融加工性能和力学性能。利用淀粉分子结构的羟基,通过小分子与淀粉发生酯化、醚化、氧化以及交联反应,实现淀粉的化学改性,化学改性可形成比氢键更强的化学键作用,并且大幅度减少淀粉分子上原有羟基的数量,从而降低淀粉的结晶度,提高热塑性。通过增塑剂之间的复配,以及借助物理增塑和化学改性相结合的方法,有望同时实现淀粉的熔融加工和改善力学性能,是推动淀粉材料应用的研究方向。

#### 参考文献:

- [1] 郭振宇,胡世伟,丁著明.淀粉基降解塑料的研究进展[J].塑料助剂,2011(6):20—25.  
GUO Zhen-yu, HU Shi-wei, DING Zhu-ming. Research Development on Starch-Base Degradable Plastics[J]. Plastics Additives, 2011(6): 20—25.
- [2] ABRAL H, BASRI A, MUHAMMAD F, et al. A Simple Method for Improving the Properties of the Sago Starch Films Prepared by Using Ultrasonication Treatment[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 3(8): 276—283.
- [3] 张晓晓,黄丽,婕陈杰,等.淀粉基食品包装膜材料的研究进展[J].包装工程,2018,39(3):83—88.  
ZHANG Xiao-xiao, HUANG Li, JIE Chen-jie, et al. Research Progress of Starch-Based Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(3): 83—88.
- [4] 陈启杰,周丽玲,董徐芳,等.淀粉基膜的制备及应用研究进展[J].食品与机械,2017(3):211—215.  
CHEN Qi-jie, ZHOU Li-ling, DONG Xu-fang, et al. Research Progress on Preparation and Application of Starch-Based Films[J]. Food & Machinery, 2017(3): 211—215.
- [5] GUO An-fu, LI Jian-feng, LI Fang-yi, et al. Comparison of Single/Compound Plasticizer to Prepare Thermoplastic Starch in Starch-Based Packaging Composites[J]. Materials Science, 2019, 25(2): 183—189.
- [6] 黄泳斐,李立.全生物降解淀粉塑料的研究进展[J].塑料包装,2019,29(2):1—5.  
HUANG Yong-fei, LI Li. Research Progress in Fully Biodegradable Starch Plastics[J]. Plastics Packaging, 2019, 29(2): 1—5.
- [7] 寇志敏.聚乳酸/热塑性淀粉多组分生物可降解共混物研究进展[J].塑料,2020(4):120—124.  
KOU Zhi-min. Recent Advances in Poly(Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Multicomponents Biodegradable Blends[J]. Plastics, 2020(4): 120—124.
- [8] LIU Wen-yong, CHEN Yi, LI Xiang-guai, et al. Processing and Mechanical Properties of Plasticized Starch by Different Plasticization Methods[J]. Advanced Materials Research, 2013(763): 45—48.
- [9] 廖丽莎,刘宏生,刘兴训,等.淀粉的微观结构与加工过程中相变研究进展[J].高分子学报,2014(6):761—773.  
LIAO Li-sha, LIU Hong-sheng, LIU Xing-xun, et al. Development of Microstructures and Phase Transitions of Starch[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(6): 761—773.
- [10] MIKUS P Y, ALIX S, SOULESTIN J, et al. Deformation Mechanisms of Plasticized Starch Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(114): 450—457.
- [11] ERIC B. Understanding Starch Structure: Recent Progress[J]. Agronomy, 2017, 7(3): 56.
- [12] LIU W, WANG Z, LIU J, et al. Preparation, Reinforcement and Properties of Thermoplastic Starch Film by Film Blowing-Science Direct[J]. Food Hydrocolloids, 2020(108): 106006.
- [13] 查东东,陈春昊,银鹏,等.完全可生物降解淀粉塑料研究进展[J].塑料科技,2019,47(4):103—109.  
ZHA Dong-dong, CHEN Chun-hao, YIN Peng, et al. Research Progress on Completely Biodegradable Starch Plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4): 103—109.
- [14] 王礼建,董亚强,杨政,等.基于淀粉直接改性的热

- 塑性淀粉塑料研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(17): 63—67.
- WANG Li-jian, DONG Ya-qiang, YANG Zheng, et al. Progresses of Thermoplastic Starch Plastics Derived Via Direct Modification of Starch[J]. Materials Reports, 2015, 29(17): 63—67.
- [15] MASINA N, CHOONARA Y E, KUMAR P, et al. A Review of the Chemical Modification Techniques of Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2016(157): 1226—1236.
- [16] CHEN P, YU L, SIMON G P, et al. Internal Structures and Phase-Transitions of Starch Granules During Gelatinization[J]. Carbohydrate Polymers, 2011(83): 1975—1983.
- [17] MIKUS P Y, ALIX S, SOULESTIN J, et al. Deformation Mechanisms of Plasticized Starch Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(114): 450—457.
- [18] GUO A F, LI J F, LI F Y, et al. Comparison of Single/Compound Plasticizer to Prepare Thermoplastic Starch in Starch-Based Packaging Composites[J]. Materials Science, 2019, 25(2): 183—189.
- [19] ANTONELLA G, SILVIA C, ANDREA L, et al. Biodegradable Extruded Thermoplastic Maize Starch for Outdoor Applications[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 134(1): 549—558.
- [20] 李丹, 刘鹏, 蒲华寅, 等. 甘油增塑热塑性淀粉的流变相变性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 34—37.
- LI Dan, LIU Peng, PU Hua-yin, et al. Rheological and Phase Transition Properties of Thermoplastic Starch Under the Plasticization of Glycerol[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(12): 34—37.
- [21] 刘群, 张玉苍. 改性淀粉基生物降解塑料的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3124—3134.
- LIU Qun, ZHANG Yu-cang. Progress of Modified Starch-based Biodegradable Plastics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3124—3134.
- [22] ZHANG Kang, ZHANG Kai-rui, CHENG Fei, et al. Aging Properties and Hydrophilicity of Maize Starch Plasticized by Hyperbranched Poly (Citrate Glyceride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(1): 46899.
- [23] 刘鹏飞, 孙圣麟, 王文涛, 等. 增塑剂甘油对甘薯淀粉膜性能的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(10): 15—20.
- LIU Peng-fei, SUN Sheng-lin, WANG Wen-tao, et al. Effect of Glycerol Plasticizer on the Properties of Sweet Potato Starch-Based Films[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(10): 15—20.
- [24] 李云政, 宁卓远, 董洪壮, 等. 干燥淀粉的热塑化研究[J]. 北京理工大学学报, 2008(11): 1027—1030.
- LI Yun-zheng, NING Zhuo-yuan, DONG Hong-zhuang, et al. A Study of Thermoplasticity of Dry Starch[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2008(11): 1027—1030.
- [25] 杨明杰, 沈艳琴, 伍海良, 等. 山梨醇对氧化淀粉浆料性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2016, 44(2): 32—35.
- YANG Ming-jie, SHEN Yan-qin, WU Hai-liang, et al. Influence of Sorbitol on Oxidized Starch Size Mixture Property[J]. Cotton Textile Technology, 2016, 44(2): 32—35.
- [26] 王佩璋, 王澜, 李田华. 淀粉的热塑性研究[J]. 中国塑料, 2002(4): 41—45.
- WANG Pei-zhang, WANG Lan, LI Tian-hua. The Study of Thermoplasticity of Starch[J]. China Plastics, 2002(4): 41—45.
- [27] 李伟, 祝志峰. 羟基增塑剂的羟基数目对淀粉浆料增塑作用的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(1): 21—25.
- LI Wei, ZHU Zhi-feng. Effect of Hydroxyl Number of Hydroxyl-Containing Plasticizers on Their Plasticization for Starch Sizing Agents[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2012, 38(1): 21—25.
- [28] ZHANG Yu-rong, WANG Xiu-li, ZHAO Guo-ming, et al. Influence of Oxidized Starch on the Properties of Thermoplastic Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1): 358—364.
- [29] 吴俊, 苏喜生. 淀粉粒度效应对热塑性微细化淀粉熔体流变学行为影响[J]. 包装工程, 2004, 25(3): 11—13.
- WU Jun, SU Xi-sheng. Influence of Starch Grain Size Effect on Rheological Property of Thermalplastic Micronized Starch Melt[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3): 11—13.
- [30] 唐峰, 郭斌, 薛岚, 等. 增塑剂在热塑性淀粉中的应用研究进展[J]. 塑料工业, 2012, 40(7): 1—4.
- TANG Hao, GUO Bin, XUE Lan, et al. Research Progress of Application of the Plasticizer in Thermoplastic Starch[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(7): 1—4.
- [31] 李伟, 徐珍珍, 魏安方, 等. 酰胺基增塑剂对淀粉浆膜增塑作用的研究[J]. 安徽工程大学学报, 2017, 32(1): 14—18.
- LI Wei, XU Zhen-zhen, WEI An-fang, et al. On the Plasticization Effect of Amide Compounds on Starch Films[J]. Journal of Anhui Polytechnic University, 2017, 32(1): 14—18.
- [32] IVANIC F, JOCHEC-MOSKOVA D, JANIGOVA I, et al. Physical Properties of Starch Plasticized by a Mixture of Plasticizers[J]. European Polymer Journal, 2017(93): 843—849.
- [33] 张希文, 沈艳琴, 武海良, 等. 乙醇胺对淀粉浆料增塑作用的研究[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(6): 13—17.
- ZHANG Xi-wen, SHEN Yan-qin, WU Hai-liang, et al. Study on the Effect of Ethanolamine on Plasticization

- of Starch Sizing Agents[J]. *Advanced Textile Technology*, 2017, 25(6): 13—17.
- [34] 张坤玉, 冉祥海, 吴航, 等. 新型热塑性淀粉的制备和性能[J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(8): 1662—1667.
- ZHANG Kun-yu, RAN Xiang-hai, WU Hang, et al. Preparation and Characterization of a Novel Thermoplastic Starch Using Dimethyl Sulfoxide as the Plasticizer[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(8): 1662—1667.
- [35] AVILA-MARTIN L, BELTRAN-OSUNA A A, PERILLA J E. Effect of the Addition of Citric Acid and Whey Protein Isolate in Canna Indica L Starch Films Obtained by Solvent Casting[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(3): 871—883.
- [36] 程飞, 王佳丽, 吴正畦, 等. 蔗糖酯和尿素对淀粉改性的协效作用[J]. *高分子学报*, 2012(11): 1264—1269.
- CHENG Fei, WANG Jia-li, WU Zheng-qi, et al. Synergistic Effects of Sucrose Stearate and Urea on Modification of Starch[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(11): 1264—1269.
- [37] 杨晋辉. 乙二撑二甲酰胺塑化热塑性淀粉性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007: 20—30.
- YANG Jin-hui. Study on the Properties of Ethylene-bisformamide Plasticized Starch[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007: 20—30.
- [38] MA X, YU J, KENNEDY J F. Studies on the Properties of Natural Fibers Reinforced Thermoplastic Starch Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005(62): 19—24.
- [39] 查东东, 周文, 银鹏, 等. 热塑性淀粉力学性能的提升途径及作用机理[J]. *化学进展*, 2019, 31(7): 1044—1055.
- ZHA Dong-dong, ZHOU Wen, YIN Peng, et al. Ways and Mechanism of Improving the Mechanical Properties of Thermoplastic Starch[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 31(7): 1044—1055.
- [40] 赵鑫. 热塑性淀粉在可降解食品包装上的应用[J]. *食品工业*, 2019, 40(7): 234—237.
- ZHAO Xin. Application of Thermoplastic Starch on Degraded Food Package[J]. *The Food Industry*, 2019, 40(7): 234—237.
- [41] THIELEMANS W, BELGACEM M N, DUFRESNE A. Starch Nanocrystals with Large Chain Surface Modifications[J]. *Langmuir*, 2006, 22(10): 4804—4810.
- [42] SCHLEMMER D, SALES M. Thermoplastic Starch Films with Vegetable Oils of Brazilian Cerrado: Thermal Characterization[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 99(2): 675—679.
- [43] BELHASSEN R, VILASECA F, MUTJÉ P, et al. Thermoplasticized Starch Modified by Reactive Blending with Epoxidized Soybean Oil[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014(53): 261—267.
- [44] 钱江涛, 汪洋, 李婷, 等. 玉米淀粉基胶粘剂的制备及性能表征[J]. *中国胶粘剂*, 2017, 26(12): 1—3.
- QIAN Jiang-tao, WANG Yang, LI Ting, et al. Preparation and Property Characterization of Corn Starch-Based Adhesive[J]. *China Adhesives*, 2017, 26(12): 1—3.
- [45] BRUNO, FELIPE, BERGEL, et al. Effects of Hydrophobized Starches on Thermoplastic Starch Foams Made from Potato Starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200(7): 106—114.
- [46] RAQUEZ J M, NABAR Y, SRINIVASAN M, et al. Maleated Thermoplastic Starch by Reactive Extrusion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74(2): 159—169.
- [47] 夏媛媛, 杨桂花, 林兆云, 等. 淀粉氧化技术的研究进展及其应用[J]. *中华纸业*, 2018, 39(16): 12—18.
- XIA Yuan-yuan, YANG Gui-hua, LIN Zhao-yun, et al. Progress on Starch Oxidation Technology and Its Application in Paper Industry[J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2018, 39(16): 12—18.
- [48] 李海霞. 基于臭氧氧化及超临界 CO<sub>2</sub> 的变性淀粉绿色制备技术研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016: 39—50.
- LI Hai-xia. Study on Green Preparation of Modified Starch Based on Ozonation and Supercritical CO<sub>2</sub>[D]. Tianjin: TianGong University, 2016: 39—50.
- [49] 张水洞, 张玉荣, 汪秀丽. 用于制备热塑性塑料的双醛玉米淀粉的研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2007, 44(3): 649—652.
- ZHANG Shui-dong, ZHANG Yu-rong, WANG Xiu-li. A Study on Dialdehyde Corn Starches for Preparing Thermoplastics[J]. *Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)*, 2007, 44(3): 649—652.
- [50] 汪秀丽, 张玉荣, 王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. *高分子学报*, 2011(1): 24—37.
- WANG Xiu-li, ZHANG Yu-rong, WANG Yu-zhong. Recent Progress in Starch-Based Polymeric Materials[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2011(1): 24—37.
- [51] ZHANG Shui-dong, WANG Xiu-li, ZHANG Yu-rong, et al. Preparation of a New Dialdehyde Starch Derivative and Investigation of its Thermoplastic Properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 17(3): 439—446.
- [52] 孙万海, 董海洲, 侯汉学, 等. 熔融挤出法制备热塑性羟丙基交联淀粉可食膜的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2010, 36(11): 53—65.
- SUN Wan-hai, DONG Hai-zhou, HOU Han-xue, et al. Study on Preparation of Thermoplastic Hydroxypropylated Cross-Linked Edible Starch Film with Melt-Extrusion[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2010, 36(11): 53—65.
- [53] 何绍凯, 梁琪, 田映良, 等. 马铃薯交联淀粉的制备及性能研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2013, 12(1): 39—42.
- HE Shao-kai, LIANG Qi, TIAN Ying-liang, et al.

- Preparation and Properties of the Cross-Linked Potato Starch[J]. *Cereal & Feed Industry*, 2013, 12(1): 39—42.
- [54] 魏君, 于洪江, 贺建飞, 等. 交联羧甲基淀粉降滤失剂的制备与性能评价[J]. *油田化学*, 2018, 35(1): 12—15.
- WEI Jun, YU Hong-jiang, HE Jian-fei, et al. Preparation and Performance Evaluation of Cross-Linked Carboxymethyl Starch Filtrate Reducer[J]. *Oilfield Chemistry*, 2018, 35(1): 12—15.
- [55] 张雷娜, 梁祝贺, 黄智奇, 等. 化学交联法改善氧化淀粉胶粘剂性能的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2011, 20(3): 45—48.
- ZHANG Lei-na, LIANG Zhu-he, HUANG Zhi-qi, et al. Study on Properties of Oxidized Starch Adhesives Improved by Chemical Crosslinking[J]. *China Adhesives*, 2011, 20(3): 45—48.
- [56] 张园园. 交联接枝复合改性淀粉胶黏剂的合成与应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014: 35—40.
- ZHANG Yuan-yuan. Synthesis and Application of Crosslinking and Grafting Modified Starch Adhesive[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014: 35—40.
- [57] 曹龙奎, 周睿. 交联羧甲基玉米淀粉/PVA 复合膜制备工艺的研究[J]. *包装工程*, 2008, 29(11): 1—14.
- CAO Long-kui, ZHOU Rui. Preparation of Cross-Linked Carboxymethyl Corn Starch/Polyvinyl Alcohol Complex Film[J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(11): 1—14.
- [58] 周纯, 张斌, 张洁. 交联改性抗菌淀粉的制备及其性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(6): 929—933.
- ZHOU Chun, ZHANG Bin, ZHANG Jie. Preparation and Properties of Cross-Linked Modified Antibacterial Starch[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2018, 44(6): 929—933.
- [59] 薛灿, 银鹏, 姜子邓牙, 等. 六偏磷酸钠直接交联改性热塑性淀粉塑料[J]. *塑料*, 2017, 46(5): 46—48.
- XUE Can, YIN Peng, JIANG Zi-deng-ya, et al. Crosslinking Modification of Thermoplastic Starch by Using Sodium Hexametaphosphate[J]. *Plastics*, 2017, 46(5): 46—48.
- [60] LIU Xing-xun, CAO Lan, AMJAD Ali, et al. Preparation of Cross-Linked High Amylose Corn-Starch and its Effects on Self-Reinforced Starch Films[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2016, 12(7): 673—680.
- [61] 唐洪波, 李艳平, 董四清, 等. 交联淀粉的制备及性能[J]. *农业机械*, 2013(26): 69—72.
- TANG Hong-bo, LI Yan-ping, DONG Si-qing, et al. Preparation and Properties of Crosslinked Starch[J]. *Farm Machinery*, 2013(26): 69—72.
- [62] 李波, 刘欣, 李睿. 交联红薯淀粉的制备研究[J]. *西部皮革*, 2015, 37(4): 18—22.
- LI Bo, LIU Xin, LI Rui. Preparation of Cross-Linked Sweet Potato Starch[J]. *West Leather*, 2015, 37(4): 18—22.
- [63] ZHANG Shui-dong, LIN Ze-sheng, JIANG Guo, et al. Construction of Chelation Structure between  $\text{Ca}^{2+}$  and Starch via Reactive Extrusion for Improving the Performances of Thermoplastic Starch[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159(5): 59—69.
- [64] 王国富, 刘丽, 胡琳珍, 等. 柠檬酸交联可食用红薯淀粉膜的制备和性能[J]. *江西化工*, 2011(4): 60—61.
- WANG Guo-fu, LIU Li, HU Lin-zhen, et al. Preparation and Characteristics of Citric Acid Cross-Linked Edible Sweet Potatostarchfilm[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2011(4): 60—61.
- [65] 梁逸超, 郭陈峰, 张本山. 对苯二甲酰氯交联酯化淀粉的制备及性质研究[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(12): 120—128.
- LIANG Yi-chao, GUO Chen-feng, ZHANG Ben-shan. Preparation and Properties of Terephthaloyl Chloride Cross-Linked Esterified Starch[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(12): 120—128.
- [66] KHAN B, NIAZI M B K, JAHAN Z, et al. Effect of Ultra-Violet Cross-Linking on the Properties of Boric Acid and Glycerol Co-Plasticized Thermoplastic Starch Films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019(19): 184—192.