

校庆优秀校友专栏:化学

淀粉基可生物降解材料研究进展

高书燕,李家栋,陈野,刘旭坡,齐静

(河南师范大学 材料科学与工程学院,河南 新乡 453007)

摘要:目前,人们日常生活中使用的塑料制品主要通过石油化工生产,考虑到石油资源短缺以及传统塑料的不可降解性,开发绿色、低成本、可降解和可循环的塑料制品显得日益重要.淀粉基材料具有来源广泛、可再生、性能可调控性强等优势,是一种取代传统不可降解塑料的优良选择.然而,淀粉基材料具有强亲水性,遇水容易发生溶胀变形甚至溶解,导致其机械强度和韧性急剧下降,难以满足实际应用需求,所以提升机械强度与疏水性能是淀粉基材料研究需要解决的关键瓶颈.鉴于此,系统总结了淀粉基材料当前的研究进展,重点探讨淀粉基材料的性能提升策略及其潜在构效关系.首先对比了淀粉基材料的物理改性与化学改性方法的优缺点,然后分析了在增塑剂辅助下淀粉表面羟基与增塑剂的结合使得淀粉基材料具备热塑性,介绍了通过添加增强材料来增强淀粉基材料的机械性能,最后对淀粉基材料的研究前景和存在的问题进行了展望.

关键词:可生物降解材料;淀粉改性;热塑性淀粉;增塑剂;增强材料

中图分类号:TS231

文献标志码:A

目前,石油基塑料被大量应用于日常生活中,但是石油原料属于不可再生能源,且石油基塑料难以完全降解,大量塑料废弃物堆积在环境中,造成了严重白色污染问题,不符合当前的可持续发展方式,因此开发绿色、环保、可降解的塑料制品势在必行.我国近期颁布了严格的“禁塑令”,限制不可降解塑料的使用,这些政策为绿色环保材料代替不可降解石油基塑料的快速发展提供了重要契机.

在众多可降解材料中,淀粉基材料具有来源广泛、可再生、可被微生物降解、价格低廉等优点,引起了许多研究者的关注.淀粉广泛存在于植物的根、茎、叶和果实中,是一种无毒无害、可循环利用的可再生资源^[1].随着工业技术发展,普通淀粉的应用逐渐难以满足人们的需求,改性和强化就成了当前淀粉基材料发展的主流.淀粉改性主要包括物理改性和化学改性两种方式,物理改性技术具有绿色无污染的特点,但是由于物理改性效率较低,使得其应用受到局限^[2];化学改性在淀粉改性中效率较高,目前应用极为广泛,但是化学改性使用的化学试剂大部分具有毒性,与当前绿色可持续发展观相悖^[3].综合物理改性和化学改性的复合改性方法能够兼备两种方法的优点,显著提升淀粉基材料的性能.增塑剂在淀粉中取代分子间氢键,降低玻璃化转变温度(T_g),使淀粉具备热塑性^[4].此外,引入增强剂对热塑性淀粉(TPS)性能的提升具有优异效果,有机纤维增强材料^[5]、无机矿物增强材料^[6]以及其他增强材料^[7]均可以显著提升淀粉基材料的机械性能.本文系统总结了淀粉基材料的性能优化策略及其潜在作用机制,并对该领域存在的关键问题进行了展望,期望为淀粉基材料的研究与应用提供参考.

收稿日期:2022-06-21;**修回日期:**2022-07-07.

基金项目:国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点支持项目(U22A20253);河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(222102520038;212102210651);中国博士后科学基金第69批面上项目(2021M690930);河南省高等学校重点科研项目计划(21A430020).

作者简介(通信作者):高书燕(1972-),女,河南南阳人,河南师范大学教授,博士生导师,研究方向为新能源材料, E-mail:shuyangao@htu.cn.

1 淀粉基材料的生物降解机制

传统塑料的降解机制主要分为非生物降解和生物降解,其中非生物降解占主导地位,传统塑料被生物降解的部分极少.非生物降解的物理降解与化学降解使用较多,包括机械应力粉碎和焚烧,但这些处理方法会造成新的污染,而且传统塑料的降解周期较长,许多传统塑料降解后会形成新的微塑料,不能完全同化、降解,对土壤、空气造成新的污染^[8].图 1 所示为传统塑料的降解机制,传统塑料通过机械降解、光降解、热降解以及化学降解等非生物降解方式后与环境同化.但是,降解的微塑料等有害部分被土壤等同化后会对人体、环境乃至自然界造成不可逆的危害.

相比于传统塑料,淀粉是速降解材料,但由于淀粉的半结晶结构,结晶区对酶、水及化学试剂有较强的抵抗能力,因此在降解时要对淀粉进行预降解处理,然后采用化学降解、生物酶解以及生物化学降解法处理淀粉预降解后的产物,实现有效降解目的^[9].化学降解常采用无机酸作为催化剂对淀粉分子进行降解,可以形成中间产物糊精、麦芽糖等低聚糖,最终形成葡萄糖等.对于淀粉的光氧化,降解形式可能与淀粉遇到高碘酸盐离子的氧化过程类似.光氧化首先会破坏吡喃糖的 C2—C3 键,产生淀粉双醛,随后在紫外光照射后形成甲醛、甲酸和二氧化碳^[10].生物酶解一般采用淀粉酶对淀粉进行水解,使用液化酶对淀粉进行处理而形成糊精等中间产物,然后利用糖化酶进行糖化生成麦芽糖乃至葡萄糖.淀粉是微生物生长的能量来源,高的吸水率增加水分子攻击淀粉基材料结构中酯基的机会,导致其具有比纯聚合物更高的降解速率.在降解过程中,淀粉基材料被分解成短链或低聚物,然后被微生物同化和矿化,形成二氧化碳、水、甲烷、生物质和矿物盐^[11].生物化学降解法则是一种结合化学降解与生物酶解优点的降解方法.生物降解是微生物在化合物矿化过程中的一种生化转化.有机化合物在好氧条件下矿化产生二氧化碳和水,在厌氧条件下产生甲烷和二氧化碳.通过非生物水解、光氧化、热氧化和物理崩解,增加聚合物的表面积或降低聚合物的分子量,产生表面性质的变化或机械强度的损失、被微生物同化、酶降解、主链断裂,进而降低聚合物的平均分子量,从而促进聚合物的生物降解.降解可由上述任何一种机制单独或相互结合而发生^[12].图 2 显示了淀粉的降解机制,淀粉最终降解为葡萄糖,对于人体、环境不会产生任何危害,淀粉的可完全降解特性为淀粉基材料的发展奠定了良好基础.

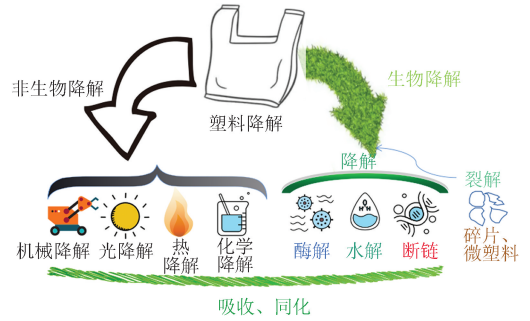


图1 传统塑料降解机制

Fig.1 Degradation mechanism of traditional plastics



图2 淀粉降解机制

Fig.2 Degradation mechanism of starch

2 淀粉改性

淀粉是自然界中来源最为广泛的天然高分子材料之一,在许多领域内都有广泛应用.淀粉由直链淀粉和支链淀粉组成,葡萄糖单元通过 α -1,4糖苷键连接而成的直链淀粉,约占淀粉组成的20%~30%^[13-14];支链淀粉是具有额外的 α -1,6糖苷链的高度分支的大分子,约占淀粉组成的70%~80%^[15].附图I为直链淀粉与支链淀粉的结构示意图.然而,由于其无塑性、刚性等独特的理化性质,淀粉很难直接应用于医药、包装、食品等方面,需要对淀粉进行改性才能满足实际应用需求,常用的改性方法包括化学方法改性、物理方法改性以及生物酶改性,通过这些方法对淀粉进行改性,可以实现某一个甚至某几个方面的性能优化,其理化性质能够满足淀粉基材料在特定方向的用途.本文主要对淀粉的物理改性和化学改性进行详细介绍.

2.1 物理改性

淀粉的物理改性是指通过热、机械力、物理场等物理手段对淀粉进行改性,主要有超声波改性、球磨改性、微波改性、超高压改性等.淀粉的物理改性具有无污染的优势,符合当前绿色可持续发展观,但是物理改性受限于生产设备,难以实现大规模生产,因此物理改性还有待进一步研究.

2.1.1 超声波改性

超声波处理可以在淀粉水系统中产生空化效应,引起微射流、剪切力、自由基与淀粉组分的相互作用和局部加热,导致淀粉结构变化,改变其物理化学和功能特性^[16].超声处理影响淀粉的性质,一般影响包括颗粒形态、颗粒大小、链相互作用、晶体结构、热性能、溶胀力、淀粉溶解度、直链淀粉含量、支链淀粉含量的变化^[17].通过不同时间、不同功率的超声处理可以对淀粉以及淀粉衍生物进行改性,改变其内部结构以及结晶度来制备符合要求的淀粉产物.为了研究超声波辅助处理制备高品质变性淀粉的影响机理,ZHANG等^[18]制备了超声波改性淀粉,随着超声波处理时间的延长,玉米淀粉的结构和性质不断发生变化,根据这些变化得出超声波对淀粉颗粒产生显著的物理改性作用,淀粉颗粒依次经历应力阶段、聚集阶段和凝聚阶段.MONROY等^[19]对木薯淀粉进行了超声处理,发现木薯淀粉形态特征和结晶度发生了改变,流变动力学分析表明淀粉颗粒在分子水平上发生了变化,揭示了冷冻条件下的糊稳定性,并且结果表明超声波技术是一种简单且生态相容的技术,可以对木薯淀粉进行物理改性.

玉米淀粉浓度较低导致大量的能量消耗,提高玉米淀粉的初始浓度可以满足控制成本的目的.然而,随着初始淀粉浓度的增加,淀粉糊在加热糊化和液化过程中的黏度变大,并且难以搅拌和混合淀粉糊,无法均匀搅拌和混合糊状物,难以传递热量或者冷却糊状物,因此该过程变得非常困难.因此,为了降低黏度、实现高浓度玉米淀粉高效液化,LI等^[20]利用超声波处理玉米淀粉,研究了超声波预处理对高浓度淀粉的影响,结果表明在糊化和液化过程中,超声波预处理降低了含有高浓度玉米淀粉浆料的黏度.经过超声波预处理的玉米淀粉样品比未经处理的对照样品含有更多还原糖,这为高浓度玉米淀粉的液化创造了更好的条件.玉米淀粉颗粒结晶度降低,结构变得松散,表面粗糙和比表面积增大,同时超声处理的玉米淀粉具有比天然淀粉更低的平均摩尔质量和更高的直链淀粉含量,这些变化增加了淀粉颗粒在糊化过程中的酶降解.

2.1.2 球磨改性

行星球磨机可以通过干法和湿法球磨应用于谷物及其衍生物^[21].行星球磨机中研磨可以显著改变淀粉颗粒的形态和晶体结构,使其物理化学性质发生变化^[22].物料在机械球磨处理后,表面积和孔隙率会大幅度增加,其分散性、化学活性也会相应升高^[23-24].淀粉的半结晶性质导致淀粉在黏附辅料中难以应用,SOE等^[25]利用球磨改性糯米淀粉,经过15 min的球磨能使糯米淀粉具有较大的溶胀能力;在经过45 min球磨处理后,淀粉的结晶变化较大,淀粉颗粒空间排序紊乱,结果显示球磨时间延长会导致结晶性下降,从而导致糯米淀粉显示不同的冷水溶性、膨胀能力以及凝胶化黏度.LIU等^[26]也研究了球磨对淀粉的影响,结果同样显示球磨能够改变淀粉的结晶程度,球磨可以在淀粉颗粒表面造成凹槽,同时对淀粉的结晶性和有序结构进行破坏,使得淀粉更难受到机械力的影响.对于米粉来讲,由于其无麸质特性受到了关注,但是其特性和研磨条件息息相关,适当的研磨改性可以更好地增进其功能性.LOUBES等^[27]采用响应面法分析了转速和研磨时间对改性米粉糊化特性、粒度和形态、受损淀粉和糊化焓的影响,改性米粉表现出独特的糊化特性,具有更高

的分解值(高达 2 301 MPa/s)和黏度(比对照样高 73%),糊化时间(比对照样低 20%)和温度(比对照样低 12%)显著降低.改性米粉的糊化特性与面粉粒度有关,并证明了在高冲击碾磨过程中淀粉结构的变化.简单便捷的球磨改性能改变淀粉的半结晶区,改变淀粉颗粒的空间排序,提升了淀粉膨胀能力以及凝胶化黏度等特性,在未来的淀粉基材料研究中有巨大的应用前景.

2.1.3 超高压改性

超高压技术是一种常用的淀粉物理改性技术,超高压虽然不能使淀粉增加新的基团,但是对淀粉分子的结构有明显影响.在一定压力下,淀粉的空间结构会发生相应的改变,从而导致淀粉性质改变.ZHANG 等^[28]对天然百合淀粉进行了超高压处理,在不同压力下研究了天然百合淀粉的理化性质和超高压处理下的形态特性.在 600 MPa 高压下保持 30 min,得到的淀粉几乎完全糊化,其形态完全被破坏且颗粒尺寸增大,光滑的淀粉颗粒表面变得粗糙,更易结块.600 MPa 压力下处理的淀粉相对结晶度降低,粒径最大,糊化结构明显,可以很好地运用到食品工业中.LI 等^[29]也在论文中指出在 600 MPa 的情况下可以使得淀粉几乎完全糊化,600 MPa 的压力将 A 型晶体转变为 B 型晶体,在 150~450 MPa 处理后,糊化温度升高,糊化焓降低.糊化特性分析表明,谷值和最终黏度、糊化温度和峰值时间均有所降低;然而,峰值黏度和分解黏度随着压力水平的提高而降低,直至 600 MPa.超高压处理导致在相对较低的温度下具有较高的溶胀能力和溶解度.GUO 等^[30]也研究了 600 MPa 超高压条件对荷花淀粉的改性,研究表明在 600 MPa 下处理 30 min 会使淀粉分子完全破坏,结晶区发生不可逆扭曲,同时也表明淀粉的凝胶化温度随高压上升而下降,降解趋势低于天然淀粉.超高压改性改变了淀粉的有序结构,对淀粉的凝胶化温度以及降解趋势具有较大影响.

2.1.4 微波改性

微波易于聚集成束,呈现出穿透、反射以及吸收的特性,在淀粉的物理改性中经常应用.微波改性淀粉便捷,淀粉改性的时间大大缩短,工艺简单,经过微波改性的淀粉,形貌一般不发生巨大的改变,淀粉内部分子链趋于有序.微波的加热速率高,其穿透性能以及吸收特性较好,便于操作,能更精准控制制备体系.XIONG 等^[31]研究表明微波处理后的淀粉与常规处理淀粉相比,具有更近程、长距离和纳米级的有序结构,微波加热的电磁效应可能导致极性基团(如羟基)的高频运动,从而增强了淀粉链和水分子之间的相互作用.这促进了链排列成短的双螺旋、长程晶体(由螺旋和水分子聚集而成)和纳米级有序.SHEN 等^[32]研究了微波加热对淀粉分子排列的影响,微波加热后的淀粉双螺旋结构降低了 22%,无晶态结构增加了 29%,微波加热增强和加速了淀粉从有序结构向无序结构的转变.HAN 等^[33]利用恒定微波功率均匀加热设备研究了快速微波加热和慢速微波加热对大米淀粉的多尺度结构的相变影响,结果同样表明恒定微波改性降低了淀粉的结晶态和双螺旋结构淀粉的含量.多位研究者对微波改性淀粉的研究表明,微波处理淀粉的无晶态结构增加,双螺旋结构降低,从而有效提升了淀粉基材料的热稳定性.

2.2 化学改性

淀粉的化学改性一般是利用衍生的原理进行改性,比如氧化、酯化和醚化改性等.对于不同功能应用的淀粉来讲,需要进行针对性的改性以获得可满足不同功能需求的淀粉产物.本文将分别介绍淀粉的氧化、酯化、醚化和交联改性的基本原理及其研究进展.

2.2.1 氧化改性

臭氧技术作为一种新兴的环保技术受到广泛关注,臭氧的氧化性能优良,且不会产生污染物.利用臭氧技术改变淀粉分子的大小以及电荷分布,从而改变淀粉分子的理化性质以获得不同性能的淀粉制品^[3].CASTANHA 等^[34]对马铃薯淀粉进行臭氧改性,氧化后的淀粉在 65 °C 和 70 °C 糊化时呈现出更高的表观黏度和更高的凝胶强度,在较高的温度(85 °C 以上)下也有利于颗粒破碎.文献^[35]报道利用臭氧技术对马铃薯淀粉进行处理,结果显示臭氧氧化改变了淀粉薄膜形态,使薄膜形成表面更光滑、无孔的致密结构.同时,臭氧氧化降低了直链淀粉的含量,导致薄膜具有更均匀的形态和更强的机械性能,与未改性的马铃薯淀粉(45 MPa 和 81%)相比,30 min 臭氧氧化马铃薯淀粉形成的薄膜具有更高的杨氏模量(64 MPa)和更低的断裂伸长率(19%),接触角从 31.5°增加到 60.7°,水蒸气透过率(26 g/(m²·d·kPa))不受臭氧处理的影响.当使用臭氧改性时,薄膜的透明度也得到了很大提高.臭氧在淀粉改性中可以起到巨大的作用,尤其是臭氧改性后对淀粉的流变性能、功能特性起到作用,然而臭氧的高氧化性可能会对淀粉及淀粉衍生物产生氧化的不良

影响^[36].臭氧技术在处理淀粉分子方面可以很好地改善淀粉的机械性能与疏水性能,在淀粉基环保包装材料的制备中,臭氧技术是一个优良的选择.

2.2.2 酯化改性

酯化改性淀粉是提高淀粉耐水性的主要方法之一,将淀粉葡萄糖单元上的羟基酰化以形成淀粉酯,减小了分子间作用力,从而使酯化淀粉具有更高的疏水性和热塑性^[37].MENG 等^[38]以木薯淀粉为原料,与顺丁烯二酸酐进行酯化反应得改性淀粉,傅里叶变换红外光谱分析表明淀粉已成功酯化,随着顺丁烯二酸酐含量从 6.67% 增加到 33.33%,改性淀粉的取代度从 0.078 增加到 0.258.此外,酯化反应破坏了淀粉的结构,降低了糊化温度.将成功酯化的淀粉与三偏磷酸钠交联制备改性淀粉基水凝胶,通过差示扫描量热仪和热重分析研究了改性淀粉基水凝胶的热性能,证明了改性淀粉基水凝胶具有较好的热稳定性.通过溶胀度的测定,酯化淀粉基水凝胶具有良好的 pH 敏感性.HAO 等^[39]利用辛烯基琥珀酸酐(OSA)修饰了蜡质马铃薯淀粉纳米晶体以提高其疏水性,结果显示取代度随 OSA 剂量的增加而呈上升趋势.修饰后的马铃薯淀粉纳米晶体的晶体结构得以保留,相对结晶度略有下降,疏水性随着 OSA 含量的增加而增加.辛烯基琥珀酸酐-马铃薯淀粉纳米晶体在非极性溶剂中具有较强的相容性和稳定性.淀粉酯化在某种程度上可以很好地提升淀粉基材料的性能,不同的酯化剂与淀粉结合能产生不同的效果.

2.2.3 醚化改性

醚化改性可提高淀粉的黏度稳定性,醚化淀粉比亲水性淀粉有着更广泛的应用.醚化改性在工业上的应用多是淀粉颗粒在水分散体中的应用,通过保留淀粉的颗粒结构来实现高取代度,醚键的疏水性使得其在改善淀粉基材料的疏水性能研究中有着光明的前景.SHIBATA 等^[40]将支链淀粉分别与 1-溴丙烷和 1-溴丁烷在氢氧化钠存在下反应,合成了不同取代度的醚化淀粉,结果表明,支链淀粉的丙基和丁基醚化出现了明显的玻璃化转变,玻璃化转变温度(T_g)随着取代度的增加而降低,1-溴丙烷和 1-溴丁烷具有防水性,这也揭示了醚化淀粉在未来的应用前景.WOKADALA 等^[41]通过丁基醚化对蜡质淀粉和高直链淀粉进行改性,以促进与聚乳酸的相容性,结果显示丁基醚化后对蜡质和高直链淀粉的相容性都有所改善,丁基醚化蜡质淀粉复合材料具有更高的拉伸强度和断裂伸长率,聚乳酸/淀粉复合材料的热稳定性随淀粉丁基醚化而降低.CLASEN 等^[42]通过醚化反应将木薯淀粉接枝到 3 种不同的酯上,在醚化反应中,直接连接到糖苷环上的羟基优先被取代,附图 II 为淀粉醚化的反应机理图.与天然淀粉相比,接枝淀粉中分子内和分子间的氢相互作用发生了变化.基于接触角测试,观察到大分子淀粉链通过马来酸二酯取代氢获得疏水特性,醚化接枝后的淀粉具有更大的粗糙度表现出疏水特性,马来酸衍生物的接枝受到分子内和分子间相互作用的影响,降低了改性淀粉的熔融焓.与天然淀粉相比,改性还改变了淀粉的晶体结构,降低了结晶度.醚化改性通过保留淀粉的颗粒结构实现了淀粉颗粒的高取代度,通过醚化改性降低其结晶度,不同物质的醚化改性获得的效果也不完全相同.

2.2.4 交联改性

交联改性通过减少淀粉分子中的亲水性基团来提高热塑性淀粉的耐水性.交联改性不仅能改善热塑性淀粉的表面耐水性,还可以影响到其内部结构,进而增强材料的整体耐水性和力学性能.REN 等^[43]利用六偏磷酸钠或戊二醛对糯玉米淀粉经酸水解得到的淀粉纳米晶(SCNs)进行交联改性,交联保留了 SCNs 的晶体结构,提高了 SCNs 在水中的分散性,与 SNCs/TPS 薄膜相比,交联 SNCs 增强 TPS 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高,杨氏模量基本保持不变,此外,交联纳米复合材料增强的 TPS 纳米复合膜的防潮性能也有所提高.在淀粉的交联改性中,柠檬酸可以通过羟基交联改性淀粉.REN 等^[44]还利用了柠檬酸对淀粉纳米晶体进行交联改性,附图 III 为柠檬酸交联淀粉的机理图($St-OH$ 为玉米淀粉).改性后淀粉与柠檬酸之间发生新的相互作用,反应时间的增加提高了取代度.通过调节 pH 值至 3.5 进行交联改性后,SCNs 的晶体结构得以保持;而通过预处理而不调节柠檬酸溶液的 pH 值进行改性后,SCNs 的晶体结构被破坏,交联改性降低了 SNCs 的粒径和聚集度,反应时间越长,通过调节柠檬酸溶液的酸碱度预处理改性的 SNCs 的粒径越小,并表现出较强的疏水性和分散稳定性,这使得它们可以用作疏水性聚合物基质中的增强剂.交联改性可以显著提高淀粉基材料的机械性能,同时防潮性的提升表明改性后淀粉基薄膜的疏水性得到有效提升.交联改性是目前改善淀粉基材料疏水性能的一个主要途径,改性淀粉基材料可以更好运用到包装产品以及其他方面.

2.3 双重改性

双重改性有两种类型,即同质双重修饰和异质双重修饰.两种物理改性的结合(如微波/超高压)、两种化学修饰(如氧化/交联)和两种酶修饰(如 α 淀粉酶/普鲁兰酶)均属于前一类,后一类则是两种不同改性的组合,例如微波/交联、微波/氧化和微波辅助磷酸化等.LIMA 等^[45]首次评估了臭氧(O_3)和干燥加热处理(DHT)双重改性木薯淀粉的效果,双重改性(DHT+ O_3)能促进淀粉颗粒表面出现裂纹,影响淀粉的非晶态结构域,使淀粉氧化程度增大,淀粉分子粒径分布不同,如图3所示,获得的改性淀粉凝胶性能是天然淀粉性能的6.6倍,大大拓宽了木薯淀粉的应用领域.

HAZARIKA 等^[46]采用羟丙基化和交联双重改性对芋头淀粉进行改性,研究表明单次改性和双次改性均使直链淀粉含量降低;双改性淀粉的溶胀度、溶解度和透明度随羟丙基化程度的增加而增加,随交联程度的增加而降低;双改性淀粉的冻融稳定性也受改性顺序的影响.交联淀粉和双改性淀粉的黏度均高于天然淀粉和羟丙基淀粉.双改性淀粉的硬度也高于天然淀粉和单改性淀粉,羟丙基化淀粉的溶胀性和溶解度得到了改善,而黏度有所降低.同样,交联淀粉的溶胀性和溶解度较低,但糊化性能有所提高.双改性淀粉的各项性能均优于天然淀粉.JAVADIAN 等^[47]探讨双重改性对木薯淀粉功能、微观结构和热性能的影响,对酸水解淀粉进行羟丙基化改性,酸水解使淀粉颗粒破碎,得到粒径较小的淀粉颗粒.羟丙基化对淀粉粒径没有明显的影响.研究表明,酸水解降低了木薯淀粉的溶胀能力,羟丙基化则提高了淀粉的溶胀能力,而双改性淀粉的糊化作用均低于其他处理.对木薯淀粉的改性改善了分子结构的有序度,降低了颗粒的稳定性,减少了将淀粉糊化所需的力和能量.单一的改性方法可以提高淀粉的一些性质,但是也可能导致一些有用的性能丧失,而使用双重改性的方法可以很有效地改善淀粉性质,且可以保存双重改性的两种改性优势.

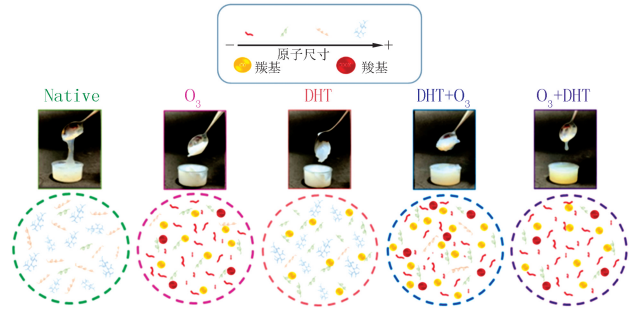


图3 臭氧和DHT双重改性木薯淀粉分子粒径分布^[45]

Fig.3 Molecular particle size distribution of double-modified tapioca starch by ozone and DHT^[45]

同样,交联淀粉的溶胀性和溶解度较低,但糊化性能有所提高.双改性淀粉的各项性能均优于天然淀粉.JAVADIAN 等^[47]探讨双重改性对木薯淀粉功能、微观结构和热性能的影响,对酸水解淀粉进行羟丙基化改性,酸水解使淀粉颗粒破碎,得到粒径较小的淀粉颗粒.羟丙基化对淀粉粒径没有明显的影响.研究表明,酸水解降低了木薯淀粉的溶胀能力,羟丙基化则提高了淀粉的溶胀能力,而双改性淀粉的糊化作用均低于其他处理.对木薯淀粉的改性改善了分子结构的有序度,降低了颗粒的稳定性,减少了将淀粉糊化所需的力和能量.单一的改性方法可以提高淀粉的一些性质,但是也可能导致一些有用的性能丧失,而使用双重改性的方法可以很有效地改善淀粉性质,且可以保存双重改性的两种改性优势.

3 淀粉基材料的增强

3.1 增塑剂的应用

淀粉本身不具有热塑性,在淀粉基材料中引入增塑剂可以赋予淀粉热塑性.在外力场和热力场的作用下,增塑剂和淀粉分子之间形成更稳定的氢键,破坏淀粉分子间原有的氢键,淀粉结晶度下降,分子无序化程度增大,玻璃化转变温度降低,表现出热塑性^[48].表1列举了目前应用较多的增塑剂,主要包括甘油、异山梨醇、甲酰胺、聚合物离子液体(PIL)、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐和乙酰柠檬酸三正丁酯等.

表1 增塑剂在热塑性淀粉中的应用

Tab.1 Application of plasticizers in thermoplastic starch

增塑剂种类	增塑剂化学式	增塑剂种类	增塑剂化学式	增塑剂种类	增塑剂化学式
甘油 ^[49]		甲酰胺 ^[51]		1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐 ^[53]	
异山梨醇 ^[50]		聚合物离子液体(PIL) ^[52]		乙酰柠檬酸三正丁酯 ^[54]	

甘油是一种绿色环保、可再生的典型增塑剂,甘油的存在会引起淀粉结晶度显著变化,其增塑原理主要是通过减少分子间的氢键和增加淀粉聚合物网络的分子间距来提高淀粉膜的灵活性,但是纯甘油增塑的TPS力学性能较差^[55].为了提升TPS的增塑效果,LIM 等^[56]研究了山梨醇与甘油对木薯淀粉薄膜的机械性

能、结晶度和热密封性能的影响。随着山梨醇含量的增加,薄膜的拉伸强度和结晶度增加,断裂伸长率和视觉透光率降低。此外,山梨醇含量越高,密封性能越好,密封强度越高;然而,过高的山梨醇含量会导致高结晶度,结果表明甘油和山梨醇(质量比 1:1)塑化的木薯淀粉膜具有最高的密封强度和完美的密封形貌。MA 等^[51]利用甲酰胺作为淀粉增塑剂,可以使原生玉米淀粉颗粒向连续相转移,傅里叶红外光谱(FTIR)证实了增塑剂与淀粉之间的氢键相互作用。力学试验表明,甲酰胺增塑 TPS(FPTPS)的拉伸强度和杨氏模量均低于甘油增塑 TPS(GPTPS),断裂伸长率和断裂能均高于甘油增塑 TPS。采用 X 射线衍射表征甲酰胺和甘油对 TPS 老化的影响,发现甲酰胺与淀粉羟基形成的氢键比甘油更稳定,能有效抑制淀粉在 3 种不同相对湿度环境下的老化。WANG 等^[52]选取循环线性单元 PIL 离子溶液作为增塑剂增塑玉米淀粉,结果显示 PIL 可以有效破坏原淀粉的结晶结构,并与淀粉形成氢键。由于 PIL 与淀粉具有良好的相容性,TPS 具有均匀的微观形貌且具有热塑性。XIE 等^[53]以离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐为淀粉基薄膜增塑剂,不仅降低了淀粉的结晶度,而且无定形淀粉也使淀粉塑化成更可移动的形态;力学结果表明,当使用甘油或 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐时,较高的增塑剂含量有助于改善柔韧性。赵乾等^[54]以乙酰柠檬酸三正丁酯作为增塑剂,采用熔融共混策略制备了热塑性淀粉,结果表明乙酰柠檬酸三正丁酯与聚乳酸和淀粉发生强相互作用,能够破坏淀粉/聚乳酸共聚物原有的氢键,降低淀粉的结晶度。加入乙酰柠檬酸三正丁酯可以提升聚乳酸与淀粉的界面结合力,改善相容性,进而改善聚乳酸/淀粉共聚物的结构与性能,以乙酰柠檬酸三正丁酯为增塑剂可以大幅提高聚乳酸/淀粉共聚物的柔韧性,增加其断裂伸长率。

3.2 增强材料的应用

增塑剂的添加增加了淀粉基材料的力学性能,但是其力学性能还有待进一步提高。为解决淀粉基材料力学性能差的问题,在相关研究中提出了引入增强材料的研究策略。近年来研究表明,增强材料的引入可以在一定程度上改善淀粉基材料的力学性能以及耐水性。

3.2.1 天然纤维

天然纤维是一种来源广泛的绿色环保材料,具有密度小、比强度高、韧性好等诸多优点。天然纤维是一种理想的增强材料,近些年来在淀粉基材料的研究中得到了广泛应用。本文介绍了棉花纤维^[5]、壳聚糖^[57]、马铃薯纤维^[58]、木薯纤维^[59]、双醛木质素纤维^[60]、黄麻纤维^[61]以及椰壳纤维^[62]等天然纤维作为热塑性淀粉增强材料的应用研究。表 2 列出了天然纤维增强材料的结构与性能优点。

表 2 天然纤维增强材料的结构与性能优点

Tab. 2 Structure and performance advantages of natural fiber reinforced materials

其他材料	优势	其他材料	优势
棉花纤维 ^[5]	结构性良好,热稳定性优良	木薯纤维 ^[59]	结构稳定,疏水性能好,拉伸强度增加
壳聚糖 ^[57]	相容性较好,界面结合力较强,力学性能改善	黄麻纤维(JF) ^[61]	相容性较好,生物降解性降低,结晶度高
马铃薯纤维 ^[58]	机械刚度较好,吸附性能增强	椰壳纤维(CF) ^[62]	强度、硬度、结晶度提升

棉纤维具有来源广泛、价格低廉、无毒无害、可生物降解等优良特性,作为热塑性淀粉的增强材料符合当前绿色可持续发展观念。添加棉纤维填充物所获得的淀粉基材料结构稳定,热稳定性较纯热塑性淀粉更好。文献^[5]报道利用棉花纤维素纳米纤维作为增强剂,制备了 30%(质量分数)甘油增塑的热塑性玉米淀粉,结果显示玉米淀粉基纳米复合材料没有发生支链淀粉在纳米纤维表面的跨晶现象,与整洁的热塑性淀粉相比,仅观察到结晶度指数轻微下降和吸水率轻微增加;与纯热塑性淀粉相比,热塑性淀粉复合材料的热稳定性得到提高。壳聚糖是一种无毒、无臭具有生物降解性与生物相容性的天然多糖,具有十分活泼的羟基,被广泛应用于纺织、环保以及纤维方向。LI 等^[57]采用溶剂交换技术制备壳聚糖交联戊二醛微粒作为甘油增塑热塑性玉米淀粉的增强填料,利用填充颗粒和基体相似的特点,对淀粉基材料进行填充,保证了两者之间良好的相容性,并提供了较强的界面结合力,结果显示将交联的淀粉/壳聚糖微粒子与经甘油塑化的玉米淀粉熔融混合,可增强其抗拉强度、刚性和韧性。与通常情况不同的是,断裂伸长率也随着填料含量的增加而增加,这可能是由于微粒子在提供界面转移应力的同时能够变形所致。当增强材料质量分数为 30%时,抗拉强度、杨氏模量和断裂伸长率分别提高了 58%、87%和 84%。与未填充的热塑性淀粉相比,材料的韧性提高了 360%。此外,在聚合物中使用生物基增强剂,是当前可生物降解塑料提升力学性能的热门方向之一。FAHRNGRU-

BER 等^[58]制备了马铃薯纤维改性热塑性淀粉(质量分数为 1%、3% 和 5% 纤维含量),用于 TPS/聚酯复合材料的后续生产,随着纤维含量的增加,热塑性淀粉中致密晶体结构的形成减少,材料刚度增加.在复合材料中,马铃薯纤维的添加有效降低了淀粉的分子量,同时可以促进复合材料结块;制备的薄膜具有较高的机械刚度和较好的吸附性能.

为改善热塑性淀粉力学性能差、疏水性差的劣势,HUANG 等^[59]用大豆油酯化改性从木薯渣中提取的纤维素纳米晶体,将酯化改性后的纤维素纳米晶体作为淀粉膜的增强剂,以提高淀粉膜的极性和疏水性.结果表明,改性的纤维素纳米晶体均匀分布在复合膜中;复合膜具有较高的热稳定性,水接触角测试显示出良好疏水效果,复合薄膜的拉伸强度提高了 73%.YIN 等^[60]以甘油为增塑剂,采用挤压注射法制备双醛木质纤维素(DLC)增强热塑性淀粉复合材料,其反应如附图 IV 所示.结果显示,DLC/TPS 复合材料的拉伸强度达到最大值(5.26 MPa),断裂伸长率随 DLC 含量的增加而增加、DLC/TPS 复合材料的热稳定性优于 TPS,且随着 DLC 含量的增加,DLC/TPS 复合材料的热稳定性更好,DLC/TPS 复合材料的接触角先增大后减小.当 DLC 含量为 6%(质量分数)时,抗水性能最好.

黄麻纤维是最廉价的天然纤维之一,具有吸湿性好、散水快以及可生物降解的特性,在纺织工业等领域具有巨大的应用前景.文献^[61]研究了黄麻纤维(JF)对热塑性淀粉/聚乳酸/聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(TPS/PLA/PBAT)共混物性能的影响,结果显示复合材料具有连续相结构.黄麻纤维提高了热塑性淀粉相与 PLA/PBAT 相的相容性,黄麻纤维还起到了增强作用,提高了 TPS/PLA/PBAT 共混体系的杨氏模量和储存模量,但显著降低了其断裂伸长率、冲击强度和热膨胀率,共混物的流变行为也受到了黄麻纤维的影响.此外,黄麻纤维还降低了共混物的热膨胀系数,并作为聚乳酸的成核剂,提高其结晶度,但也因此降低了复合材料的生物可降解性.由于热塑性淀粉/聚乳酸材料的缺陷,在热塑性淀粉含量增加的时候,其抗拉性能会降低,但是聚乳酸材料增加时,成本大幅提升.基于这种考虑,CHOTIPRAYON 等^[62]利用椰壳纤维作为热塑性淀粉/聚乳酸材料的增强填充材料,降低了熔体的流变能力,增加了剪切强度,但是却大大提升了聚合物材料的强度、硬度以及聚乳酸的结晶度,所得的 TPS/PLA/CF 生物复合材料可潜在用于生产可生物降解的注塑产品.天然纤维材料普遍具有可生物降解的特性,且生物相容性好,价格低廉,能很好地增加淀粉基材料的机械性能,所以天然纤维用作淀粉基材料的增强材料具有广泛的应用前景.

3.2.2 无机矿物材料

在热塑性淀粉的增强材料中,无机矿物材料具有结合力强、抗压强度高、耐热性好以及化学稳定性较强等优点.无机纳米颗粒在淀粉基体中扩散形成的 TPS/纳米填料复合材料,其阻气性能、抗拉强度、热性能等方面均有较高的提升,受到了研究者的广泛关注.本文主要探讨了蒙脱土^[6]、氧化锌结合蒙脱土^[63]、膨润土^[64]、高岭土^[65]以及埃洛石^[66-68]等增强材料的研究进展.表 3 列举了部分无机矿物增强材料的优点.

表 3 无机矿物增强材料的优点

Tab. 3 The advantages of inorganic mineral reinforcing materials

无机材料种类	优点	无机材料种类	优点
蒙脱土 ^[6]	高热稳定性和吸湿率	高岭土 ^[65]	增加水蒸气阻隔性能,加速生物降解,增加薄膜表面粗糙度
ZnO 与蒙脱土 ^[63]	力学性能增强、改善透气性和吸湿率	埃洛石 ^[66-68]	改善机械性能,提高热稳定性,增加相容性
膨润土 ^[64]	拉伸性能提升、力学性能提升、机械性能优良		

蒙脱土中的羟基能与淀粉分子中的羟基结合形成氢键,从而改善淀粉基材料的性能.HUANG 等^[6]采用熔融挤出法制备了蒙脱土增强热塑性淀粉复合材料,在强吸附和氢键的共同作用下,淀粉分子中的 C—O 基团向较高的波数方向移动,而蒙脱土的活性羟基则向较低的波数方向移动.蒙脱土处于亚微米填充过渡状态,起到阻挡作用;蒙脱土能有效抑制长时间保存的热塑性淀粉出现结晶,与传统的热塑性淀粉相比,这类复合材料具有更好的热稳定性和吸水率.ZnO 是一种难溶于水的氧化物,广泛应用于塑料和橡胶领域.VAEZI 等^[63]采用溶剂浇铸法制备了淀粉/蒙脱土/ZnO 薄膜,结果表明在薄膜基体中形成新的氢键,添加 ZnO 纳米颗粒后,材料的力学性能增强,尤其是在蒙脱土和 ZnO 含量分别为 3%(质量分数)和 0.7% 时其抗拉强度为 4.18 Mpa 和 5.42 MPa.蒙脱土含量的增加降低了紫外光透过率,保持了可见光透明度.加入 ZnO 后,薄膜的透明度降低,材料的吸湿性、溶解度和透气性也出现了下降.此外,ZnO 和蒙脱土的加入可以很好地改善淀粉

基薄膜的透气性、吸湿性及溶解度。

混合填料可以借助两种填料的协同作用显著提升淀粉基材料的性能。OSMAN 等^[64]采用膜铸法制备了不同配比的膨润土/纤维素复合材料,膨润土填料和纤维素填料的种类以及二者的配比对热塑性淀粉的拉伸性能均有影响;在 TPS 结构中加入的膨润土/纤维素(80/20)复合材料,获得了最高的拉伸强度和断裂伸长率,两种填料的协同作用以及热塑性淀粉与混合填料之间的氢键作用,使其具有更有效的应力传递机制,大大提高了拉伸强度。高岭土是一种非金属矿产,是一种以高岭石族黏土矿物为主的黏土和黏土岩,具有可塑性。文献^[65]利用高岭土作为热塑性淀粉材料的增强材料,通过添加不同含量的高岭土检测复合膜的性能,结果显示,含 15%(质量分数)高岭土的复合膜的水蒸气阻隔性能增加 9%,热稳定性降低约 7%,增加了生物降解速率;薄膜表面粗糙度增加约 64%,润湿性增加 58%。高岭土的加入,改变了热塑性淀粉膜的性质,能很好地提升淀粉基材料的机械性能。考虑到高岭土的低成本、无毒无害特点,高岭土作为热塑性淀粉的增强材料可向包装方向发展。

埃洛石是一种具有良好吸附性能的管状硅酸盐矿物,埃洛石纳米管已经在多领域中运用。在热塑性淀粉的研究中,PERES 等^[66]将埃洛石纳米管掺入低密度聚乙烯/TPS 共混物中,以获得具有生物降解功能且性能接近纯聚乙烯的材料,研究结果表明,埃洛石纳米管优先存在于热塑性淀粉中,在热塑性淀粉/聚乙烯共混物中,8%(质量分数)的埃洛石可以大幅度增加共混物的机械性能,提高其在水中的稳定性,达到接近纯聚乙烯的性能。RAEE 等^[67]也在研究中使用埃洛石纳米管作为热塑性淀粉的增强材料,随着热塑性淀粉含量的增加,材料的机械性能将大幅度下降,埃洛石纳米管的加入弥补了这些机械性能的下降,增加了混合物的热稳定性,但是埃洛石纳米管的加入增加了混合物的吸湿性。为了改善基体的相容性和性能,DANG 等^[68]将埃洛石纳米管掺入热塑性淀粉/聚己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸酯(TPS/PBAT)共混物中,当埃洛石纳米管含量为 5%(质量分数)时,TPS/PBAT 共混物拉伸强度提高 150%,杨氏模量提高 350%,埃洛石纳米管的存在也增加了 TPS 与 PBAT 的相容性。无机矿物、无机矿物/有机纤维体系以及多种矿物复合体系元素作为淀粉增强材料在淀粉基材料的发展中具有广阔的应用前景。

3.2.3 其他增强材料

除了天然纤维和无机矿物,琼脂^[7]、海藻酸钠^[69]和粉煤灰^[70]也能作为淀粉基材料的增强材料,这些材料普遍具有与淀粉优异的相容性,且本身具有良好的机械性能,与淀粉基材料进行掺杂后可以提升淀粉基材料的机械性能。表 4 列出了其他材料增强热塑性淀粉的优势。

表 4 其他材料增强热塑性淀粉的优势

Tab. 4 The advantages thermoplastic starch reinforced by other materials

其他材料	优势
琼脂 ^[7]	提高强度和刚度,具有良好的相容性,提高透明度、溶解度和水渗透性
海藻酸钠 ^[69]	具有良好相容性,提高材料的最大应力、杨氏模量和硬度
粉煤灰 ^[70]	抗拉强度好,耐水性好,分解速率慢

热塑性淀粉符合目前发展前景,但是热塑性淀粉具有很高的亲水性,导致其机械性能显著下降,而引入填料可以明显改善该问题。琼脂^[7]是一种来自红藻纲的可潜在减少热塑性淀粉退化的多糖,是一种主要由 d-半乳糖醛酸糖和 3,6-脱水-1-半乳糖醛酸糖组成,具有(1,4)和(1,3)交替键的复杂多糖。FEKETE 等^[7]利用甘油浇铸或熔融共混的方式将较宽浓度范围的琼脂添加进热塑性淀粉中,结果表明琼脂不仅可以显著改善热塑性淀粉的力学性能(杨氏模量和拉伸强度随琼脂含量的增加而增加),而且降低热塑性淀粉的透水性和溶解度,淀粉和琼脂之间的强相互作用引起熔融制备的混合物的回生明显小于纯热塑性淀粉。由于 TPS/琼脂混合物比单独 TPS 具有更好的机械性能、屏障性能以及更合适的结构稳定性,使其适用于食品包装材料。海藻酸钠具有高吸湿性能,与淀粉结合具有优良的相容性,与水相容具有高黏性,海藻酸钠对热塑性淀粉复合材料的生物降解有明显的促进作用,因此 WEERAPOPASIT 等^[69]利用海藻酸钠作为热塑性淀粉的增强材料,海藻酸钠增强热塑性淀粉的 O-H 拉伸区红外峰向低波数方向移动,形成新的氢键;随着海藻酸钠含量的增加,热塑性淀粉复合材料的吸水率略有下降。海藻酸钠与热塑性淀粉基体具有良好的相容性。同时海藻酸钠增强热塑性淀粉复合材料的力学性能明显高于纯的热塑性淀粉聚合物。粉煤灰是由化石燃料燃烧

后产生的飞灰,由于表面张力的作用,大部分的粉煤灰表面光滑呈球状,借助粉煤灰优良的机械性能,将粉煤灰引入淀粉基材料可以改善热塑性淀粉机械性能差的缺点.SUNDUM 等^[70]采用不同掺量的未改性粉煤灰和改性粉煤灰粉制备了热塑性淀粉复合材料,粉煤灰的加入显著改善了热塑性淀粉复合材料的力学性能和物理化学性能,复合材料的抗拉强度和耐水性均有所提高.在模拟条件下,复合材料的降解速度比热塑性淀粉慢.该复合材料的热稳定性略低于热塑性淀粉,但足以达到预期应用要求,在热分解的最后阶段,填料催化促进了材料结构的破坏.这些增强材料与淀粉的结合在不同方面增强了淀粉基材料的性能,为淀粉基材料的应用发展奠定了坚实基础.

4 结论与展望

淀粉具有绿色、可再生、可生物降解等突出特点,所以开发高性能淀粉基材料符合当前的可持续发展趋势.然而天然淀粉基材料存在机构性能、疏水性能较差等缺陷,利用物理/化学改性、引入增塑剂或增强材料等方式能有效提升淀粉基材料的性能.相比于单一的物理或化学改性,化学改性与物理改性的双重结合或多种改性的复合常能达到多重效果,同时改善淀粉基材料存在的多个问题.在热塑性淀粉中,增塑剂的作用是不可取代的,传统的甘油等增塑剂能有效提升如淀粉的塑性,淀粉的柔韧性也得到了改善,新型离子增塑剂的发展为热塑性淀粉的发展提供了新的机会.添加增强材料也是提升热塑性淀粉材料的重要途径,有机纤维与无机矿物材料的添加在淀粉基材料的机械性能提升中起着不可忽视的作用.天然有机纤维材料具有强度高、无毒无害、与淀粉相容性高的优点,在未来的研究中有机纤维材料与淀粉的结合有着良好的应用前景.

近年来,淀粉基材料发展迅猛,然而不同种类淀粉的直链与支链含量不同,同时来源不同的淀粉结构也有着差异,从而导致淀粉的理化性质迥异.对此,研究者需要在未来的探索中针对不同类型淀粉开展研究,可以从以下3个方向调控淀粉基材料的性能:(1)增加塑性,淀粉本身是刚性粒子,很难溶于冷水,且无塑性,所以增加塑性对淀粉基材料的成型加工至关重要;(2)增强力学性能,添加增强材料可以显著提升淀粉基材料的力学性能,其中天然纤维材料作为无毒无害、来源广泛的填料,具有潜在的应用前景;(3)提升疏水性能,淀粉基材料依旧存在疏水性能差的问题,开发疏水甚至超疏水的淀粉基材料是未来发展的一个重要方向.

附 录

附图 I ~ IV 见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.05.001).

参 考 文 献

- [1] ADAK S, BANERJEE R. A green approach for starch modification: Esterification by lipase and novel imidazolium surfactant[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150: 359-368.
- [2] 杨莹, 黄丽婕. 改性淀粉的制备方法及应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(20): 381-385.
YANG Y, HUANG L J. Research progress in preparation and application of modified starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(20): 381-385.
- [3] CASTANHA N, DA MATTA M D JR, AUGUSTO P E D. Potato starch modification using the ozone technology[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 66: 343-356.
- [4] 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 H, GUO B, XUE L, et al. Research progress of application of the plasticizer in thermoplastic starch[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(7): 1-4.
- [5] DE M TEIXEIRA E, LOTTI C, CORRÊA A C, et al. Thermoplastic corn starch reinforced with cotton cellulose nanofibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(4): 2428-2433.
- [6] 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.
- [7] FEKETE E, BELLA É, CSISZÁR E, et al. Improving physical properties and retrogradation of thermoplastic starch by incorporating agar[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 1026-1033.
- [8] ZHANG K, HAMIDIAN A H, TUBIĆA, et al. Understanding plastic degradation and microplastic formation in the environment; a review[J]. Environmental Pollution, 2021, 274: 116554.

- [9] MOLTÓ J, LÓPEZ-SÁNCHEZ B, DOMENE-LÓPEZ D, et al. Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of starch/poly (vinyl alcohol) biodegradable films[J]. *Chemosphere*, 2020, 256: 127107.
- [10] BERTOLINI A C, MESTRES C, RAFFI J, et al. Photodegradation of cassava and corn starches[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(2): 675-682.
- [11] LV S S, ZHANG Y H, GU J Y, et al. Physicochemical evolutions of starch/poly(lactic acid) composite biodegraded in real soil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 228: 223-231.
- [12] DEL ROSARIO SALAZAR-SÁNCHEZ M, CAMPO-ERAZO S D, VILLADA-CASTILLO H S, et al. Structural changes of cassava starch and polylactic acid films submitted to biodegradation process[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 129: 442-447.
- [13] DIMANTOV A, GREENBERG M, KESSELMAN E, et al. Study of high amylose corn starch as food grade enteric coating in a microcapsule model system[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2004, 5(1): 93-100.
- [14] 林川, 罗仁勇, 陈远文, 等. 淀粉基可降解材料研究现状[J]. *农产品加工*, 2019(8): 78-80.
- LIN C, LUO R Y, CHEN Y W, et al. Research status of biodegradable starch based material[J]. *Farm Products Processing*, 2019(8): 78-80.
- [15] THARANATHAN R N. Starch: value addition by modification[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, 45(5): 371-384.
- [16] WANG M, WU Y W, LIU Y G, et al. Effect of ultrasonic and microwave dual-treatment on the physicochemical properties of chestnut starch[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1718.
- [17] GAQUERE-PARKER A, TAYLOR T, HUTSON R, et al. Low frequency ultrasonic-assisted hydrolysis of starch in the presence of α -amylase[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 404-409.
- [18] ZHANG Y J, DAI Y Y, HOU H X, et al. Ultrasound-assisted preparation of octenyl succinic anhydride modified starch and its influence mechanism on the quality[J]. *Food Chemistry*, 2020, 5: 100077.
- [19] MONROY Y, RIVERO S, GARCÍA M A. Microstructural and techno-functional properties of cassava starch modified by ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 795-804.
- [20] LI C M, LIU W J, GU Z B, et al. Ultrasonic pretreatment improves the high-temperature liquefaction of corn starch at high concentrations [J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(3/4): 1600002.
- [21] LOUBES M A, TOLABA M P. Thermo-mechanical rice flour modification by planetary ball milling[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(1): 320-328.
- [22] TAN X Y, ZHANG B J, CHEN L, et al. Effect of planetary ball-milling on multi-scale structures and pasting properties of waxy and high-amylose corn starches[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2015, 30: 198-207.
- [23] 黄祖强, 陈渊, 钱维金, 等. 机械活化对玉米淀粉结晶结构与化学反应活性的影响[J]. *化工学报*, 2007, 58(5): 1307-1313.
- HUANG Z Q, CHEN Y, QIAN W J, et al. Mechanical activation effects on crystal structure and chemical reaction activity of maize starch [J]. *CIESC Journal*, 2007, 58(5): 1307-1313.
- [24] 吴俊, 杨文学, 李鹏, 等. 微细化玉米淀粉的晶体结构及分子链行为研究[J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(2): 62-66.
- WU J, YANG W X, LI P, et al. Crystal structure and molecular chain behavior of micronized corn starch[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2008, 23(2): 62-66.
- [25] SOE M T, CHITROPAS P, PONGJANYAKUL T, et al. Thai glutinous rice starch modified by ball milling and its application as a mucro-adhesive polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 232: 115812.
- [26] LIU C C, JIANG Y, LIU J D, et al. Insights into the multiscale structure and pasting properties of ball-milled waxy maize and waxy rice starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 205-214.
- [27] LOUBES M A, GONZÁLEZ L C, TOLABA M P. Pasting behaviour of high impact ball milled rice flours and its correlation with the starch structure[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(8): 2985-2993.
- [28] ZHANG D L, XU H S, JIANG B, et al. Effects of ultra-high pressure on the morphological and physicochemical properties of lily starch [J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(2): 952-962.
- [29] LI W H, GAO J X, SALEH A S M, et al. The modifications in physicochemical and functional properties of proso millet starch after ultra-high pressure(UHP) process[J]. *Starch-Stärke*, 2018, 70(5/6): 1700235.
- [30] GUO Z B, ZENG S X, LU X, et al. Structural and physicochemical properties of lotus seed starch treated with ultra-high pressure[J]. *Food Chemistry*, 2015, 186: 223-230.
- [31] XIONG Q, QIAO D L, NIU M, et al. Microwave cooking enriches the nanoscale and short/long-range orders of the resulting indica rice starch undergoing storage[J]. *Foods*, 2022, 11(4): 501.
- [32] SHEN H J, FAN D M, HUANG L L, et al. Effects of microwaves on molecular arrangements in potato starch[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(24): 14348-14353.
- [33] HAN Z, LI Y, LUO D H, et al. Structural variations of rice starch affected by constant power microwave treatment[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129887.
- [34] CASTANHA N, SANTOS D N E, CUNHA R L, et al. Properties and possible applications of ozone-modified potato starch[J]. *Food Re-*

search International,2019,116:1192-1201.

- [35] LA FUENTE C I A, CASTANHA N, MANIGLIA B C, et al. Biodegradable films produced from ozone-modified potato starch[J]. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2020, 4(1): 3-11.
- [36] PANDISELVAM R, MANIKANTAN M R, DIVYA V, et al. Ozone: an advanced oxidation technology for starch modification[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2019, 41(6): 491-507.
- [37] 查东东, 郭斌, 李本刚, 等. 热塑性淀粉耐水性的化学与物理作用机制[J]. *化学进展*, 2019, 31(1): 156-166.
ZHA D D, GUO B, LI B G, et al. Chemical and physical mechanism of water resistance for thermoplastic starch[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(1): 156-166.
- [38] MENG R, WU Z Z, XIE H Q, et al. Preparation, characterization, and encapsulation capability of the hydrogel cross-linked by esterified tapioca starch[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1-5.
- [39] HAO Y C, CHEN Y, LI Q, et al. Synthesis, characterization and hydrophobicity of esterified waxy potato starch nanocrystals[J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 130: 111-117.
- [40] SHIBATA M, NOZAWA R, TERAMOTO N, et al. Synthesis and properties of etherified pullulans[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(3): 497-501.
- [41] WOKADALA O C, EMMAMBUX N M, RAY S S. Inducing PLA/starch compatibility through butyl-etherification of waxy and high amylose starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 112: 216-224.
- [42] CLASEN S H, MÜLLER C M O, PARIZE A L, et al. Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 348-353.
- [43] REN L L, FU Y J, CHANG Y J, et al. Performance improvement of starch films reinforced with starch nanocrystals(SNCs) modified by cross-linking[J]. *Starch-Stärke*, 2017, 69(1/2): 1600025.
- [44] REN L L, ZHANG Y C, WANG Q A, et al. Convenient method for enhancing hydrophobicity and dispersibility of starch nanocrystals by crosslinking modification with citric acid[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2018, 14(4): 20170238.
- [45] LIMA D C, MANIGLIA B C, MATTA JUNIOR M D, et al. Dual-process of starch modification: combining ozone and dry heating treatments to modify cassava starch structure and functionality[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 894-905.
- [46] HAZARIKA B J, SIT N. Effect of dual modification with hydroxypropylation and cross-linking on physicochemical properties of taro starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 269-278.
- [47] JAVADIAN N, MOHAMMADI NAFCHI A, BOLANDI M. The effects of dual modification on functional, microstructural, and thermal properties of tapioca starch[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(10): 5467-5476.
- [48] 孙炳新, 马涛. 全淀粉热塑性生物降解材料研究进展[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(9): 283-285.
SUN B X, MA T. Research progress of total starch thermoplastic biodegradable material[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2008, 29(9): 283-285.
- [49] MUSCAT D, ADHIKARI B, ADHIKARI R, et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109(2): 189-201.
- [50] BATTEGAZZORE D, BOCCHINI S, NICOLA G, et al. Isosorbide, a green plasticizer for thermoplastic starch that does not retrograde[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 119: 78-84.
- [51] MA X F, YU J G. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1769-1773.
- [52] WANG J J, LIANG Y, ZHANG Z F, et al. Thermoplastic starch plasticized by polymeric ionic liquid[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 148: 110367.
- [53] XIE F W, FLANAGAN B M, LI M, et al. Characteristics of starch-based films plasticised by glycerol and by the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate: a comparative study[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 841-848.
- [54] 赵乾, 徐斌, 姜黎, 等. 乙酰柠檬酸三正丁酯增塑改性淀粉/聚乳酸共混材料的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 47-51.
ZHAO Q, XU B, JIANG L, et al. Structure and properties of starch/poly(lactic acid) blends plasticized by acetyl tributyl citrate[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(4): 47-51.
- [55] MANIGLIA B C, TESSARO L, RAMOS A P, et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 143-152.
- [56] LIM W S, OCK S Y, PARK G D, et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100556.
- [57] LI W, WU J, CHENG X G, et al. Hydroxypropylsulfonation/caproylation of cornstarch to enhance its adhesion to PLA fibers for PLA sizing[J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1197.
- [58] FAHRNGRUBER B, EICHELTER J, ERHÄUSL S, et al. Potato-fiber modified thermoplastic starch: effects of fiber content on material properties and compound characteristics[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 111: 170-177.
- [59] HUANG L J, XU H, ZHAO H Y, et al. Properties of thermoplastic starch films reinforced with modified cellulose nanocrystals obtained

- from cassava residues[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(37):14883-14891.
- [60] YIN P, ZHOU W, ZHANG X, et al. Bio-based thermoplastic starch composites reinforced by dialdehyde lignocellulose[J]. *Molecules*, 2020, 25(14):3236.
- [61] YOKESAHACHART C, YOKSAN R, KHANOONKON N, et al. Effect of jute fibers on morphological characteristics and properties of thermoplastic starch/biodegradable polyester blend[J]. *Cellulose*, 2021, 28(9):5513-5530.
- [62] CHOTIPRAYON P, CHAISAWAD B, YOKSAN R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 156:960-968.
- [63] VAEZI K, ASADPOUR G, SHARIFI H. Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124:519-529.
- [64] OSMAN A F, ASHAFEE A M T L, ADNAN S A, et al. Influence of hybrid cellulose/bentonite fillers on structure, ambient, and low temperature tensile properties of thermoplastic starch composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(4):810-822.
- [65] KWA ŚNIEWSKA A, CHOCHYK D, GŁADYSZEWSKI G, et al. The influence of Kaolin clay on the mechanical properties and structure of thermoplastic starch films[J]. *Polymers*, 2020, 12(1):73.
- [66] PERES A M, ORÉFICE R L. Effect of incorporation of Halloysite nanotubes on the structure and properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blend[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8):1-10.
- [67] RAE E, KAFFASHI B. Biodegradable polypropylene/thermoplastic starch nanocomposites incorporating halloysite nanotubes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(4):45740.
- [68] DANG K M, YOKSAN R, POLLET E, et al. Morphology and properties of thermoplastic starch blended with biodegradable polyester and filled with halloysite nanoclay[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242:116392.
- [69] WEERAPOPRASIT C, PRACHAYAWARAKORN J. Properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/sodium alginate composites prepared from injection molding[J]. *Polymer Composites*, 2016, 37(12):3365-3372.
- [70] SUNDUM T, SZÉCSÉNYI K M, KAEWTATIP K. Preparation and characterization of thermoplastic starch composites with fly ash modified by planetary ball milling[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 191:198-204.

Research progress of starch based biodegradable materials

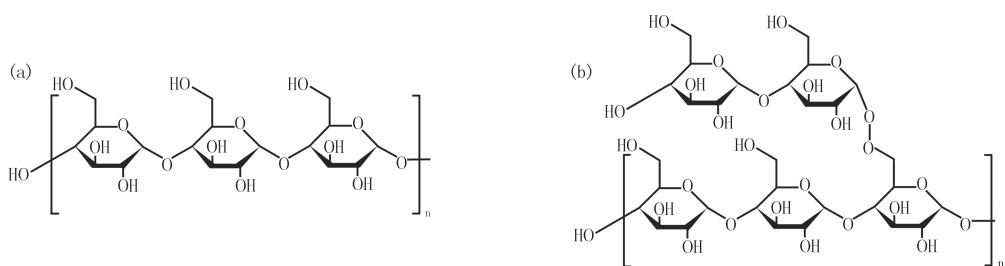
Gao Shuyan, Li Jiadong, Chen Ye, Liu Xupo, Qi Jing

(School of Materials Science and Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: Nowadays, the plastic products used in people's daily life are mainly prepared through the petrochemical industry. Considering the shortage of petroleum resources and the non-degradability of traditional plastics, it is increasingly significant to develop green, low-cost, degradable and recyclable plastic products. Starch-based materials have many advantages of renewability, broad resource of raw materials and high performance manipulation and so on, making them a promising alternative to traditional non-degradable plastics. However, starch-based materials possess strong hydrophilicity and are prone to swell, deform and even dissolve in water, resulting in a sharp decline in the mechanical strength and toughness, which make them difficult to meet the demands of practical applications. Therefore, improving the mechanical strength and hydrophobic property is a key bottleneck in the study of starch-based materials. This review systematically summarizes the research progress on starch-based materials, and focuses on the modified strategies and potential structure-activity relationships of starch-based materials. The advantages and disadvantages of the physical or chemical modification methods are firstly discussed for starch-based materials. Then, in the presence of plasticizer, hydroxyl species on the starch surface can combine with plasticizer, making the starch-based materials thermoplastic. Moreover, enhancing the mechanical property of starch-based materials is further introduced through introducing reinforcing materials. Finally, the research prospects and existing problems of starch-based materials have been prospected.

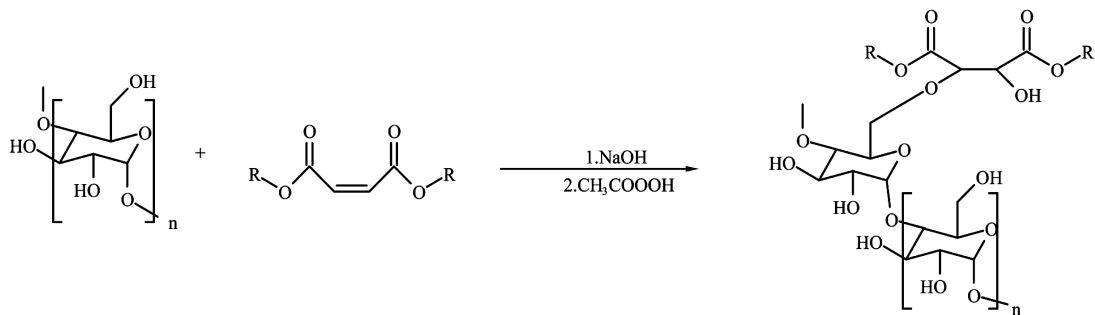
Keywords: biodegradable material; starch modification; thermoplastic starch; plasticizer; reinforcing material

[责任编辑 赵晓华 陈留院]



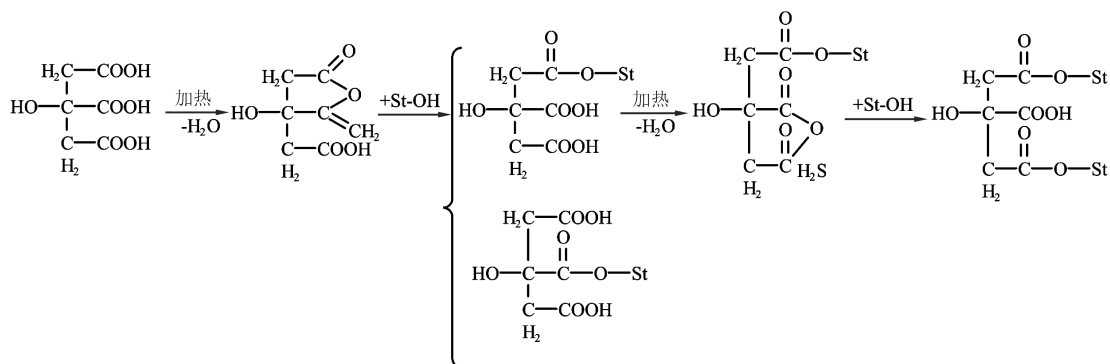
附图 I 直链淀粉(a)和支链淀粉(b)结构图

Attached fig. I Structure diagrams of amylose(a) and amylopectin(b)



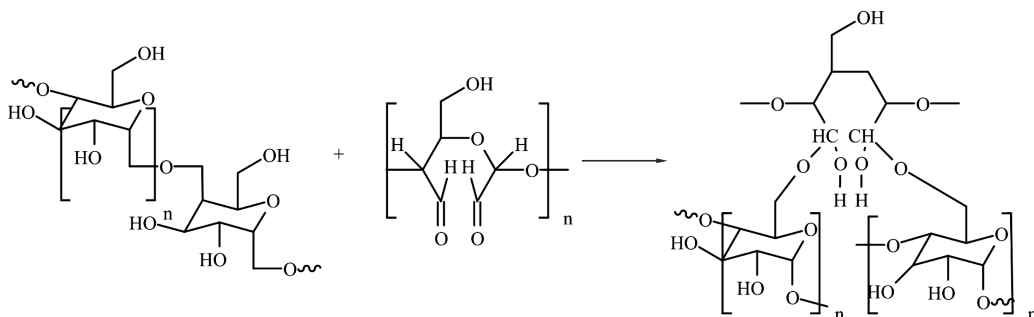
附图 II 淀粉的醚化反应^[42]

Attached fig. II Etherification reaction of starch^[42]



附图 III 柠檬酸交联淀粉的机理图^[44]

Attached fig. III Mechanism diagram of citric acid cross-linked starch^[44]



附图 IV 双醛木质纤维素(DLC)与热塑性淀粉的交联反应^[60]

Attached fig. IV Cross-linking reaction of dialdehyde lignocellulose(DLC) with thermoplastic starch^[60]

本期优秀校友介绍



高书燕,1995年本科毕业于河南师范大学化学系.河南师范大学二级教授,博士,博士生导师,北海道大学特任教授,河南省特聘教授.入选国家有突出贡献中青年专家,百千万人才工程国家级人选,国务院政府特殊津贴专家,教育部新世纪优秀人才,中原千人计划科技创新领军人才,河南省高层次(B类)人才,河南省优秀专家.以第一完成人获教育部自然科学奖二等奖1项.主持国家自然科学基金6项(联合基金重点项目2项,面上项目4项);以第一或通讯作者在 *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Energy Environ Sci* 等国际高水平SCI源期刊发表论文100余篇,其中ESI高被引论文26篇,他引10 000余次,入选2022年度“全球高被引科学家”,授权发明专利14件.SCI源期刊 *Sci Bull*, *Chin Chem Lett*, *Nanoenergy Advances* 编委.

王磊,2000年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院,2005年获武汉大学化学系博士,华中科技大学武汉光电国家研究中心二级教授,博士生导师,能源光电子功能实验室主任.一直专注于有机/无机发光材料与器件方面的研究工作,在OLED蓝光材料研究方面提出了热激子和TTA协同效应理论,蓝光器件性能处于国际前列.近年来先后主持和参加了国家自然科学基金,国家基金李国鼎基金、863计划、973计划、基金委重大仪器专项,国家重点研发计划等多项科研项目.在 *J Am Chem Soc*, *Mater*, *Adv Funct Mater*, *Chem Mater*, *ACS Appl Mater Interfaces*, *Adv Optical Mater*, *J Mater Chem C* 等国际权威期刊发表SCI论文120余篇.2014年入选武汉市3551人才,2017年入选湖北省杰青,2018年入选湖北省双创战略团队负责人,2022年入选中组部万人计划领军人才.



白正宇,2004年本科毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.河南师范大学教授,博士,博士生导师,2016年在加拿大滑铁卢大学从事博士后研究.国家自然科学基金优秀青年基金获得者,河南省高校科技创新团队带头人.主要研究方向为绿色新能源纳米结构材料、新型能量或物质转化电催化剂,包括燃料电池、金属-空气电池、二氧化碳和氮气还原电催化材料的绿色仿生合成及性能研究.主持国家优秀青年基金、面上项目、青年基金等国家项目3项,主持河南省高校科技创新团队支持计划、河南省基础与前沿技术研究等省部级项目4项.在 *Nat Commun*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Energy Mater*, *Adv Funct Mater* 等国际刊物发表SCI收录论文130余篇,5篇为ESI高被引论文,4篇为封面论文.研究成果分别被 *Nature Review Materials* 作为研究亮点专题报道、受邀在Wiley等官方网站进行视频报道.获授权发明专利12件.受邀在国际和全国学术会议作邀请或主题报告8次.2018年获第四届国际电化学科学与技术大会(EEST2018)“杰出青年学者”称号.

李立博,2010年毕业于河南师范大学化学与环境科学学院.太原理工大学教授,博士生导师,国家自然科学基金优秀青年基金、山西省杰出青年基金获得者,“三晋英才”拔尖骨干人才,山西省青年拔尖人才,分子辨识分离工程专委会副秘书长.长期从事新型多孔材料制备、功能化及能源气体分离与纯化方向研究.在 *Science*, *Nature Materials*, *Nature Chemistry* 等国际知名期刊发表论文100余篇,引用5 000余次,获授权发明专利12件.主持国家自然科学基金(优青、面上),国家重点研发计划项目课题等.荣获2021年中国化工学会科学技术二等奖(1/5),2021年中国石化联合会技术发明一等奖(8/10),2021年山西省自然科学一等奖(2/5),2019年山西省自然科学一等奖(2/6),中国化学会青年化学奖,侯德榜化工科学技术青年奖,中国分子筛新秀奖等.

