

淀粉薄膜的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.01.004

刘文勇 王志杰

刘家豪 戴炳丰

胡时盛

湖南工业大学

生物质纤维功能材料湖南省

重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要:近年来,随着绿色环保的发展,淀粉薄膜因其来源广泛、价格低廉、完全可生物降解而备受关注。介绍了淀粉薄膜的研究意义及目的,综述了淀粉薄膜的制备工艺和纳米材料增强淀粉薄膜的研究进展,包括淀粉薄膜的生产原理、工艺优势和不同纳米增强材料对淀粉薄膜的影响,最后分析了淀粉薄膜研究中存在的问题,并对淀粉薄膜的发展进行了展望。未来研究可注重淀粉热塑性成膜工艺和纳米填料的理化改性,纳米材料协同增强将是淀粉薄膜重要的发展方向。

关键词:淀粉;薄膜;制备工艺;增塑剂;纳米材料

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2020)01-0025-11

引文格式: 刘文勇,王志杰,刘家豪,等.淀粉薄膜的研究进展[J].包装学报,2020,12(1):25-35.

0 引言

不可降解高分子材料已经造成了严重的环境污染,其中“白色污染”成为了世界各国亟待解决的环境问题。在“白色污染”中,薄膜材料比重较大,因而研究和应用可生物降解薄膜材料具有重要意义。在开发的可生物降解聚合物薄膜中,淀粉因其具有来源广泛、再生周期短、可完全生物降解等优点,被认为是最有发展前景的可生物降解原料之一^[1-2]。

为了解决塑料所带来的污染问题,20世纪70年代科学家便提出了降解塑料的概念,自此基于淀粉材料的研究备受青睐。淀粉基塑料的发展,截至目前,主要经历了三个不同发展阶段,包括填充型淀粉塑料、淀粉比重较高的淀粉基塑料以及淀粉全降解塑料。然而,早期的填充型淀粉塑料以及后来的淀粉基塑料并未从根本上解决塑料的降解问题^[3]。因此,研

究者开始重视对淀粉全降解塑料的研究开发。所谓淀粉塑料是指材料组分以淀粉为原材料,辅以一些加工助剂,使其既可进行成型加工,又能在自然环境中完全降解的高分子材料。然而,淀粉薄膜存在耐水性能较差及力学性能偏低的问题,难以大规模推广应用。为改善高分子的宏观性能,通常可将纳米材料与其混合,制备出具有优异性能的纳米复合材料。因而,引入纳米材料改善淀粉薄膜性能,现已成为近年来国内外学者研究的热点。本文综述了制备淀粉薄膜常见的两种加工工艺,并分析了其优劣,总结了增塑剂对淀粉薄膜的影响,最后对纳米改性的淀粉薄膜进行了概述。

1 淀粉薄膜的制备工艺

通常适用于热塑性高分子的传统加工工艺均可

收稿日期:2019-12-12

基金项目:湖南省重点研发计划基金资助项目(2016SK2077),湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(S201911535006),湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(2018-52)

作者简介:刘文勇(1979-),男,湖南邵阳人,湖南工业大学副教授,主要从事绿色高分子材料方面的研究,

E-mail: liuwenyong@hut.edu.cn

用于淀粉加工, 这些工艺包括溶液流延、挤出成型、注塑成型和模压成型等^[4]。适用于淀粉薄膜的制备工艺大体可分为溶液流延和热塑性加工两类, 其大致的制备工艺流程如图1所示。

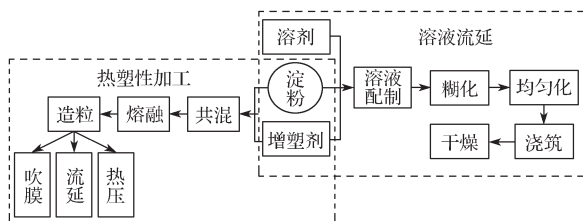


图1 淀粉薄膜的制备工艺流程图

Fig. 1 Processing technology of starch films

1.1 溶液流延

溶液流延是指基材溶在一定量的溶剂中形成溶液, 然后通过流延的方式待溶剂挥发后而形成薄膜。淀粉的溶液流延成膜是最常用的实验室制膜方法, 利用这一技术已对不同原料所制备的淀粉薄膜进行了大量研究。淀粉的溶液流延成膜过程通常分为淀粉糊化、混合物均匀化、浇筑和干燥等四个步骤^[5-8]。

淀粉糊化, 是将淀粉颗粒均匀地分散于过量的水中, 在一定条件下破坏淀粉颗粒使其凝胶化。通常情况下, 不同来源的淀粉具有不同的凝胶化温度, 导致糊化工艺不同^[9-10]。根据糊化过程中是否添加碱性介质, 淀粉糊化分为冷糊化和热糊化。其中, 冷糊化工艺添加的碱性介质有利于淀粉水解, 从而促进淀粉糊化, 但会影响淀粉薄膜的机械性能和阻隔性能。扫描电子显微镜结果证实, 热糊化时基体呈均匀分布, 冷糊化时基体有明显的开裂现象^[11-12]。此外, 增塑剂的含量也会影响糊化条件(温度、时间), 已有研究表明糊化温度会随着甘油含量的增加而增加^[13]。第二步混合物均质化, 是将成膜液置于一定条件下充分搅拌, 使其各组分均匀混合, 即得到成膜分散胶液。在均质化步骤中, 成膜液中经常会出现气泡, 易导致薄膜形成微孔, 需使用真空设备去除气泡, 以避免微孔的形成^[14]。均质化之后, 冷却到确定温度, 然后将成膜分散胶液浇筑在平板上进行涂膜^[15-16]。最后, 在一定条件下去除多余的水分, 从而获得淀粉薄膜。

从溶液流延法制膜过程可知, 该方法需较高比例的水, 同时需要加入适量的增塑剂, 以保证薄膜的力学性能。溶液流延法具有实验条件简单、易操作等优点, 因而在实验室小试研究中常被采用。然而, 此方法需要干燥多余的水分, 能耗较高, 周期较长,

不利于连续化生产。因此, 相比溶液流延工艺, 热塑性加工工艺更适合淀粉薄膜的大规模生产。

1.2 热塑性加工

众所周知, 天然淀粉因其分子间和分子内的氢键相互作用, 不能直接进行热塑性加工, 必须经过增塑处理, 使其形成具有可塑性的热塑性淀粉(thermoplastic starch, TPS)^[17-18]。当淀粉与增塑剂通过挤出机或其他熔融设备混合后, 淀粉颗粒的结构在高温和强剪切作用下被破坏, 从而使增塑剂更快地转移到淀粉分子中, 形成的TPS类似于一种无脆性的橡胶材料^[19-20]。其中, 针对淀粉薄膜的制备工艺主要有挤出吹膜^[15]、挤出流延^[21-22]和热压成型^[23]等不同热塑性加工工艺, 通常包括TPS制备和TPS热塑成膜两个步骤。

M. Thunwall等^[24]通过选择合适的加工条件和适当含量的甘油、水分, 确定了可能实现的TPS吹膜工艺, 但发现天然淀粉难以成膜, 存在表面黏稠、韧性不足且易起泡等问题。S. K. Flores等^[25]通过工艺参数(加工温度、螺杆转速)的调整, 有效避免了TPS吹膜过程中的起泡现象。Li M.等^[26]也进一步证实了工艺参数(加工温度、螺杆转速)对淀粉薄膜性能影响显著, 研究结果表明: 较高的螺杆转速虽然有利于淀粉的塑化和混合, 但是减少了淀粉物料在螺杆机中的停留时间, 因此控制合适的螺杆转速十分重要。高伟^[27]以羟丙基交联淀粉为基材, 采用单螺杆挤出吹膜制得淀粉/蒙脱土纳米复合膜, 探究了挤出吹膜工艺(牵拉比、吹胀比和温度)对淀粉膜性能影响, 研究结果表明: 随牵拉比和吹胀比的增大, 淀粉膜的拉伸强度先增大后减小, 淀粉膜水蒸气透过率和透明度均增大; 升高温度, 淀粉膜的拉伸强度降低, 断裂伸长率升高, 水蒸气透过量增大, 同时透明度降低, 表面淀粉颗粒减少, 微观形貌更加均匀。

相比于溶液流延, 热塑性加工是直接将淀粉与增塑剂置于高温和强剪切的条件下进行塑化加工, 充分破坏了淀粉的晶体结构, 有利于增塑剂与淀粉之间形成稳定的相互作用。因此, 热塑性加工不仅易于连续化生产, 而且所制备薄膜的性能稳定, 便于实际应用。

2 增塑剂对淀粉薄膜的影响

如前所述, 淀粉必须辅以增塑剂进行增塑才能获得热塑性和柔韧性。一般含有羟基、胺基等小分子,

常用作淀粉的增塑剂有水、多元醇^[28-30]、酰胺等。如图2所示, 淀粉塑化在于减弱淀粉分子间的相互作用, 而增塑剂中的基团(羟基、胺基等易形成氢键的基团)能与淀粉分子产生强的相互作用, 从而减弱淀粉分子间的相互作用, 致使淀粉在较低温度下具有可塑性。

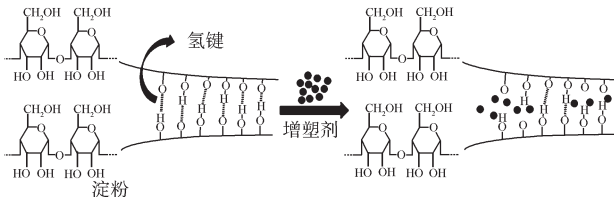


图2 淀粉塑化原理示意图

Fig. 2 Schematic of starch plasticization

R. Zullo 等^[31]以玉米淀粉为原料, 选用甘油、尿素、甲酰胺作为增塑剂, 采用吹膜工艺制备了热塑性淀粉薄膜, 研究发现: TPS 的成膜性能与增塑剂的类型及其含量有关, 复合增塑剂和较高含量的增塑剂均有利于淀粉成膜; 以尿素/甲酰胺作为复合增塑剂可抑制淀粉回生, 改善其力学性能, 甲酰胺与淀粉羟基形成的氢键较甘油更稳定。于靖、孟令等^[32-33]的研究也证实了增塑剂的种类及其含量对 TPS 结构及性能影响较大。M. Thunwall 等^[24]的研究也证实复合增塑剂的效果明显优于单一增塑剂。另外, 甘油增塑剂还存在迁移现象, 将导致薄膜表面具有黏性。D. Schlemmer 等^[34]的研究结果表明复合增塑剂具有协同增塑作用, 使 TPS 具有更优异的加工性能。H. A. Pushpadass 等^[35]提出增塑剂的含量越

高, 淀粉糊化所需的焓值越低, TPS 的挤出成膜越好。A. J. F. Cravalho 等^[36]提出甘油塑化剂含量的增加可降低淀粉在热塑性加工过程中的降解。谌小立等^[37]提出甘油和山梨醇的增塑效果优于聚乙二醇和蔗糖, 使膜的断裂伸长率和透湿性更大, 透氧性更小。刘鹏飞等^[38]对淀粉基可食性膜挤出流延制膜工艺进行了研究, 结果表明: 增塑剂的用量对薄膜的加工性能和薄膜的性能均有至关重要作用。孙万海等^[39]以甘油和硬脂酸为增塑剂, 采用挤出吹膜法制备 TPS 薄膜, 结果表明: 随甘油含量的增加, TPS 的表观黏度和玻璃化转变温度降低, 薄膜的力学性能由强而脆转变为软而韧, 热稳定性、吸水率、表面光滑度均增加。陈妍等^[40]以玉米淀粉为原料, 选用甘油和尿素为塑化剂, 采用涂层法和浆膜法制备了热塑性淀粉膜, 结果表明: 塑化剂类型及含量也会影响热塑性淀粉膜的抗拉强度与吸湿性, 同等条件下以尿素为塑化剂制备的热塑性淀粉膜具有较高的抗拉强度。Su B. 等^[41]以玉米淀粉为原材料, 选用水作为唯一增塑剂, 采用挤出流延工艺制备了热塑性淀粉薄膜, 结果表明水是一种有效的淀粉增塑剂, 但当含水率高于 40% 时会出现起泡现象。

有关增塑剂在淀粉薄膜中的研究如表1所示。由表1可以看出, 增塑剂除有利于淀粉薄膜的加工以外^[42-43], 不同的增塑剂还会影响淀粉薄膜各方面的性能, 主要有增加热稳定性和提高断裂伸长率的作用。然而, 一般常用的小分子增塑剂容易受外界影响, 从淀粉中析出^[44-45], 而导致淀粉薄膜的性能变差。

表1 增塑剂在淀粉薄膜中的相关研究

Table 1 Research on plasticizer in starch film

序号	增塑剂	效 果	文献
1	水	薄膜较为均匀 ^[24] 、韧性不足 ^[24] 、黏性增加 ^[24, 41] 、含量较高时不利于轧制和贮存 ^[41] 、易起泡 ^[24] 、提高吸水性 ^[46]	[24][41][46]
2	甘油	黏性增加 ^[24] 、提高吸水性 ^[39, 46] 、降低淀粉在热塑性加工中的降解 ^[36] 、提高断裂伸长率 ^[24, 36, 39] 、提高透湿性 ^[36] 、降低透氧性 ^[36] 、抑制淀粉回生 ^[33] 、提高热稳定性 ^[33, 39] 、改善薄膜表面的光滑度 ^[39] 、改善可塑性(优于聚乙二醇和蔗糖) ^[36] 、低水溶性 ^[46]	[24][33][36][39][46]
3	山梨糖醇	提高透湿性 ^[36] 、降低透氧性 ^[36] 、改善可塑性 ^[36, 47] (优于聚乙二醇和蔗糖)	[36][47]
4	聚乙二醇	提高透湿性、降低透氧性、提高断裂伸长率	[36]
5	蔗糖	提高透湿性 ^[36] 、降低透氧性 ^[36] 、提高断裂伸长率 ^[36, 48] 、提高吸水性 ^[48]	[36][48]
6	尿素	提高热稳定性(优于甘油和甲酰胺) ^[33] 、抑制淀粉回生(优于甘油) ^[33] 、	[33][40][49]
7	甲酰胺	提高抗张强度(优于甘油) ^[40] 、提高吸湿性 ^[40] 、改善可塑性(优于甘油) ^[49]	[31][33]
8	植物油	提高热稳定性(优于甘油) ^[33] 、抑制淀粉回生(优于甘油) ^[31, 33] 、改善力学性能 ^[31] 、改善可塑性(优于甘油)	[34][50]

3 纳米材料增强改性淀粉薄膜

淀粉薄膜虽然具有无色无味、柔韧性和透明性好等优点,但存在力学性能和阻湿性能较差等问题,使之大规模商业应用仍面临较多挑战。纳米粒子具有较小尺寸和较大比表面积,其与淀粉结合可使淀粉薄膜更加致密,从而改善淀粉薄膜的刚性、尺寸稳定性、热稳定性、防水性和耐磨性等性能^[51]。因此,可将不同纳米填料与淀粉共混,制备出具有优异性能的纳米复合薄膜^[52]。特别是,一些具有特殊性能的纳米材料还可赋予淀粉薄膜特殊功能(如抗菌特性、除氧能力等),从而进一步拓展淀粉薄膜的应用范围^[53]。

3.1 金属或金属氧化物纳米增强

金属或金属氧化物纳米粒子(如金、银、铜等金属纳米颗粒及其氧化物纳米粒子)常用于减少或抑制食源性疾病的病原体生长,因而可在淀粉薄膜中添加金属或金属氧化物纳米材料以改善淀粉薄膜的抗菌性能^[54]。

F. Ortega 等^[55]通过将银纳米粒子(Ag-NPs)与TPS进行共混,采用溶液流延工艺制备了纳米复合淀粉薄膜,研究发现:Ag-NPs的添加不影响糊化淀粉悬浮液的成膜能力,并且随着Ag-NPs含量的增加,薄膜的力学性能和水蒸气透过率均得到明显的改善;并且,在Ag-NPs的质量分数大于 $7.15 \times 10^{-5} \%$ 时,纳米复合膜能够抑制大肠杆菌和沙门氏菌的生长,薄膜具有一定的抗菌性能。A. S. Abreu 等^[56]通过在TPS薄膜中添加Ag-NPs以改善薄膜的抗菌能力,并在此基础上添加蒙脱土,以改善薄膜的力学性能和阻隔性能,研究表明:添加Ag-NPs不仅使得薄膜呈现出对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌和白色念珠菌的抗菌活性,而且Ag-NPs有利于蒙脱土的分散,从而提高薄膜的机械性能和阻隔性能。A. M. Nafchi 等^[57]将氧化锌纳米棒(ZnO-N)掺入西米淀粉中,研究发现:含有ZnO-N的西米淀粉膜对金黄色葡萄球菌显示出优异的抗菌活性,并且可降低薄膜的溶解度和水含量。

上述研究表明,金属或金属氧化物纳米改性不仅可改善薄膜的力学性能,而且与其它纳米填料具有互补协同效用,还可赋予薄膜一定的抗菌性能,为食品包装系统提供活性。因此,金属或金属氧化物纳米材料可与其它纳米增强体复合使用,从而达到综合改性淀粉薄膜的目的。

3.2 高分子纳米增强

高分子纳米颗粒的可设计性赋予了结构的多样性,使其具有其他特定功能。当高分子纳米颗粒具有基体材料相似结构时,能够有效提高其相容性及分散性。例如,纤维素、淀粉等一些天然高分子可通过特定的方法制备成纳米材料,因其具有淀粉相似的结构而表现出良好的相容性,是一类具有发展潜力的纳米增强材料。

A. P. Teodoro 等^[58]通过纳米沉淀法获得了乙酰化淀粉纳米颗粒(acetylated starch nanoparticles, ASNPs),并研究了ASNPs在TPS薄膜中的增强作用,研究表明:与乙酰化淀粉相比,ASNPs具有更高的热稳定性,不仅降低了薄膜的水蒸气透过率和吸水性,且有利于提高薄膜的杨氏模量和热稳定性。Dai L. 等^[59]采用支链淀粉酶水解和糊化淀粉重结晶方法获得了芋头淀粉纳米颗粒(taro starch nanoparticles, TSNPs),并用作热塑性玉米淀粉膜中的增强剂,研究表明:加入TSNPs可有效改善TPS薄膜的拉伸强度、水蒸气渗透性和热稳定性。J. Vigiú 等^[60]采用蜡质玉米淀粉颗粒制备淀粉纳米晶,以其作为增强相与TPS混合,通过浇筑和蒸发得到纳米复合薄膜,研究表明:淀粉纳米晶与富含支链淀粉的结构域存在较强的相互作用,使薄膜的力学性能和热性能有所改善。Liu C. Z. 等^[61]通过淀粉纳米颗粒与热塑性玉米淀粉的共混,采用溶液流延工艺制备了玉米淀粉纳米复合膜,研究表明:适当添加淀粉纳米颗粒可改善薄膜的透气性、拉伸强度和热稳定性,但因淀粉纳米颗粒的不熔导致了薄膜表面粗糙度有所增加。李熠等^[62]采用硫酸水解的方法制备了纳米纤维素纤维,并用其改性马铃薯淀粉薄膜,研究表明:添加适量的纳米纤维素纤维(如质量分数为5%)能够有效地提高薄膜的拉伸性能和降解性能,但是会降低薄膜的透光率。刘潇等^[63]以花生壳纤维素为原料,采用酸水解法制备花生壳纳米纤维素,并探究其对淀粉膜性能的影响,研究表明:添加花生壳纳米纤维素可有效提高淀粉膜的拉伸强度、水溶时间和热稳定性,同时降低水蒸气透过系数;当添加质量分数为6%的纳米纤维素时,制备的复合膜不仅综合性能达到最优,且膜材结构紧密、光滑平整。E. M. Teixeira 等^[64]从木薯淀粉工业的副产品中提取了木薯甘蔗渣纳米纤维(cassava bagasse nanofiber, CBN),并将其用作热塑性木薯淀粉薄膜

的增强纳米材料, 研究表明: 纳米填料的增强效果取决于所用增塑剂的性质, 山梨糖醇作为增塑剂时淀粉薄膜存在易碎问题, 当使用甘油或甘油/山梨醇混合物作为增塑剂时可增加淀粉薄膜的断裂伸长率。

目前, 研究者不仅将淀粉纳米粒子作为淀粉的增强改性填料使用, 还作为原料直接与增塑剂混合制备淀粉薄膜。常然等^[65]探究了淀粉纳米颗粒在不同增塑剂(如山梨糖醇、葡萄糖和甘油溶液等)中的糊化工艺, 结果表明不同增塑剂会影响淀粉纳米颗粒的糊化特性, 同时增塑剂的添加会抑制淀粉纳米颗粒的回生。

以上研究表明, 天然高分子纳米材料与淀粉具有较好的相容性, 添加天然高分子纳米材料可有效改善淀粉薄膜的阻隔性、力学性能和热性能。然而, 由于天然高分子具有高吸水性、易霉变等特点, 使之储存较困难。因此, 天然高分子纳米粒子在淀粉薄膜中的应用仍需大量的研究工作以解决上述问题。

3.3 黏土纳米增强

黏土纳米材料是常用的二维纳米材料, 其不仅对环境友好, 而且在自然界中含量丰富, 常用于改善高分子材料的阻隔性能。因此在纳米改性淀粉薄膜的研究中, 关于黏土纳米材料对淀粉薄膜水蒸气阻隔性能方面的研究非常丰富。

Tang X. Z. 等^[66]选用层状硅酸盐以改善 TPS 薄膜材料的阻隔性和机械性能, 研究表明: 纳米蒙脱土与淀粉具有良好的相容性, 且在淀粉复合薄膜中具有插层结构, 改善了薄膜的力学性能、阻隔性能和稳定性。M. Avella 等^[67]采用熔融共混加工工艺, 将纳米蒙脱土均匀地分散在不同的 TPS 基材中, 制备了淀粉/黏土纳米复合薄膜, 研究表明: TPS 相可嵌套在纳米蒙脱土的夹层中, 有利于改善薄膜的杨氏模量和拉伸强度。V. P. Cyras 等^[68]以三种不同含量的高极性纳米蒙脱土(钠基蒙脱土)、马铃薯淀粉和甘油为原料, 通过溶液流延方法制备了淀粉/黏土纳米复合薄膜, 以研究纳米蒙脱土对淀粉薄膜性能的影响, 研究表明: 纳米蒙脱土在基材中存在夹层结构, 淀粉薄膜的耐热性和杨氏模量均有显著提高。C. De Melo 等^[69]以木薯淀粉、黄原胶和纳米黏土为主要原料, 采用挤出法制备了纳米复合膜, 研究表明: 纳米黏土的加入不仅可以提高薄膜的透明性和耐腐蚀性, 而且能够降低其吸水性和水蒸气透过性。K. Wilpiszewska 等^[70]采用蒙脱土钙(MMT-Ca)

与羧甲基淀粉共混来制备淀粉薄膜, 研究表明: MMT-Ca 在 TPS 基材中也存在插层结构, 有利于改善薄膜的杨氏模量、拉伸强度和吸湿性, 但降低了薄膜的断裂伸长率。

以上研究表明, 相比于纳米颗粒, 二维层状结构的纳米黏土材料因其优异的刚性和片状结构特点, 在改善淀粉薄膜的阻隔性能和力学性能方面具有明显优势。然而, 未经改性的黏土纳米材料在淀粉中无法被完全剥落, 导致薄膜性能改善不佳。

3.4 改性黏土纳米增强

黏土纳米材料能否更有效地提升基体材料的性能, 一般可通过其与基体之间的相容性及其在基体中所形成的插层结构来判定^[71-72]。良好的相容性有利于纳米材料在基体中的分散, 进而有利于改善材料性能, 因而通常需要对纳米黏土进行改性处理。

I. Kelnar 等^[73]将少量壳聚糖与纳米蒙脱土复合, 从而改善 TPS 的力学性能和阻隔性能, 结果表明: 壳聚糖与纳米蒙脱土具有协同效应, 改善了两者的相容性, 显著提高了薄膜的热稳定性和拉伸强度, 明显降低了氧气渗透性。高伟^[27]以羟丙基交联淀粉和有机改性蒙脱土制备淀粉蒙脱土纳米复合膜, 结果表明: 不同亲水性有机改性蒙脱土的加入均提高了淀粉膜的拉伸强度和阻水性能。Gao Y. L. 等^[74]采用不同季铵盐对有机改性蒙脱石进行季铵化改性, 并研究了其对淀粉纳米复合膜的影响, 结果表明: 掺入季铵盐有利于提高蒙脱石的层间距, 从而使复合膜的拉伸强度、水蒸气透过率、玻璃化转变温度和热封性能均得以改善。

以上研究表明, 经改性后的纳米黏土可以增强其与淀粉之间的相容性或是提高其本身的层间距。相容性的改善, 有利于黏土纳米材料在淀粉中分散, 从而减少纳米黏土在淀粉基体中的团聚, 有利于薄膜性能优化。相比于未经纳米填料改性的淀粉薄膜, 经过纳米填料改性的淀粉纳米复合薄膜性能显著改善。因此, 改性黏土纳米材料的引入不仅使淀粉薄膜的阻隔性能得到极大改善, 还进一步提高了淀粉薄膜的拉伸强度和热稳定性, 但其本身的刚性也会导致薄膜脆性增加。

3.5 其它纳米增强

除了以上所提到的纳米材料, 一些其它种类的纳米材料(如 CaCO_3 纳米粒子、滑石纳米粒子、碳纳米管等)也被用于增强改性淀粉薄膜。Sun Q. J 等^[75]

研究了 CaCO_3 纳米粒子对玉米淀粉薄膜性能的影响,结果表明: CaCO_3 纳米粒子的添加可改善TPS薄膜的结晶性能、拉伸性能和水蒸气渗透性。O. V. López等^[23]采用热压成型法制备了含滑石纳米颗粒的热塑性玉米淀粉薄膜,结果表明:滑石与淀粉之间的较强相互作用导致了薄膜杨氏模量和屈服应力的提高,同时降低薄膜水蒸汽和氧的渗透率。Liu S. Y.等^[76]采用碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)与羟丙基淀粉共混制备了纳米复合膜,研究了CNT对薄膜理化性能的影响,研究结果表明:CNT的掺入有利于提高薄膜的结晶度和微有序区域的尺寸,从而改善了薄膜的机械性能、热性能和阻隔性能。

近年来纳米材料增强改性淀粉薄膜的相关研究

如表2所示。由表2可以看出,纳米材料大都具有提高淀粉薄膜拉伸强度和阻水性能的效果,不同纳米材料在薄膜性能改善方面具有一定的偏向性。例如:表中所提及的银纳米粒子和氧化锌纳米棒可改善淀粉薄膜的抗菌性,而对薄膜的力学性能改善有限;天然高分子纳米粒子虽然可改善淀粉薄膜综合性能,但薄膜性能提升有限;二维层状结构的纳米黏土可改善淀粉薄膜的阻隔性,但薄膜缺乏一定的柔韧性; CaCO_3 纳米粒子虽可改善淀粉薄膜的拉伸性能,但是也会导致薄膜的透明度降低以及表面粗糙度的增加。因此,可对纳米材料进行适当复合,使其起到互补协同效用,从而达到改善淀粉薄膜综合性能的目的。

表2 纳米材料增强改性淀粉薄膜的相关研究

Table 2 Research on starch films modified by nanomaterials

序号	纳米材料	改善性能	文献
1	银纳米粒子	力学性能 ^[55-56] 、阻水性能 ^[55] 、抗菌性能 ^[55-56, 77]	[55][56][77]
2	氧化锌纳米棒	耐水性能、阻水性能、抗菌性能	[57][78][79]
3	乙酰化淀粉纳米颗粒	杨氏模量、热稳定性能、耐水性能、阻水性能	[58]
4	芋头淀粉纳米颗粒	拉伸强度、热稳定性能、阻水性能	[59]
5	蜡质玉米淀粉纳米晶	杨氏模量、热稳定性能、抗老化性能	[60]
6	蜡质玉米淀粉纳米颗粒	力学性能、热稳定性能、透气性能	[61]
7	马铃薯淀粉纳米粒	力学性能、耐水性能、阻水性能	[80]
8	木薯甘蔗渣纳米纤维	断裂伸长率、耐水性能	[64]
9	花生壳纳米纤维素	力学性能 ^[62-63] 、降解性能 ^[62] 、耐水性能 ^[63] 、热稳定性能 ^[63] 、阻水性能 ^[63]	[62][63]
10	纳米蒙脱土	力学性能 ^[56, 66, 67, 70, 73, 81] 、阻隔性能 ^[56, 66, 67, 69, 73, 81] 、耐水性能 ^[69, 70, 81] 、透明性能 ^[69] 、耐腐蚀性能 ^[69] 、热稳定性能 ^[73] 、热封性能 ^[81]	[56][66][67][69][70][73][81]
11	高极性纳米蒙脱土	杨氏模量、热稳定性能、阻隔性能	[68]
12	有机改性纳米蒙脱土	拉伸强度 ^[27, 74] 、阻水性能 ^[27, 74] 、玻璃化转变温度 ^[74] 、热封性能 ^[74]	[27][74]
13	CaCO_3 纳米粒子	拉伸强度、结晶性能阻、水性能	[75]
14	滑石纳米颗粒	拉伸强度 ^[23, 82] 、杨氏模量 ^[23, 82] 、阻水性能 ^[23] 、阻氧性能 ^[23] 、透明性能 ^[82]	[23][82][83]
15	纳米二氧化硅	力学性能 ^[81, 84] 、阻水性能 ^[81, 84] 、耐水性能 ^[81] 、热封性能 ^[81]	[81][84]
16	纳米二氧化钛	拉伸强度、阻水性能、耐水性能、抗紫外线性能	[85]
17	碳纳米管	力学性能、热性能、阻隔性能	[76]

4 展望

近年来,随着社会经济的发展,通用塑料所带来的“白色污染”问题已引起了各方面的广泛关注。因此,研究和生产完全生物降解高分子材料,特别是开发价廉且性能优异的全降解高分子材料显得尤为重要。淀粉薄膜由于其优异的降解性能,已被国内外学者广泛研究,但是其在加工工艺和实际应用方面仍然存在较多亟待解决的问题。

1) 淀粉薄膜的加工工艺方面。目前多采用溶液

流延法制备淀粉薄膜,但是其所涉及的条件不允许大规模生产,因此注重淀粉热塑性成膜工艺的研究更具实际价值。

2) 纳米填料的分散性和安全方面。纳米填料存在易团聚和易迁移析出的安全问题,从而很大程度上限制了淀粉薄膜在食品、医药等包装领域的推广应用。因此,应更加注重纳米填料的理化改性,以制备性能稳定且优异的淀粉薄膜。

3) 淀粉薄膜的应用扩展方面。淀粉薄膜需被进一步改善其力学性能、耐水性能和阻隔性能,使其能

够在部分包装领域替代现有的通用薄膜塑料。目前, 尽管纳米增强淀粉薄膜的研究较多, 但是大多探讨一种纳米材料对淀粉薄膜性能的影响, 而采用多种纳米材料复合改善淀粉薄膜性能的报道较少。基于多种纳米材料协同增强可能产生的优异性能, 纳米材料协同增强将是淀粉薄膜中重要的发展方向。此外, 淀粉薄膜的性能虽然不能与传统塑料薄膜相比, 但是其仍然具有相当广泛的应用性, 如可用于对力学性能要求不高的包装、农业保湿、日用生活保鲜及医药等领域。因而, 进一步拓展相关应用领域也是淀粉薄膜发展的重要方向之一。

参考文献:

- [1] TANG X Z, KUMAR P, ALAVI S, et al. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, 52(5): 426-442.
- [2] OMOTOSO M A, ADEYEFA O S, ANIMASHAUN E A, et al. Biodegradable Starch Film from Cassava, Corn, Potato and Yam[J]. *Chemistry and Materials Research*, 2015, 7(12): 12-24.
- [3] 刘学, 王澜. 全淀粉热塑性塑料及研究[J]. *塑料制造*, 2007(1): 37-41.
LIU Xue, WANG Lan. Research Status of Full-Starch Thermoplastic[J]. *Plastics Manufacture*, 2007(1): 37-41.
- [4] THAKUR V K. Green Composites from Natural Resources[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013: 10-20.
- [5] DIAS A B, MÜLLER C M O, LAROTONDA F D S, et al. Biodegradable Films Based on Rice Starch and Rice Flour[J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51(2): 213-219.
- [6] BOURTOOM T, CHINNAN M S. Preparation and Properties of Rice Starch-Chitosan Blend Biodegradable Film[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(9): 1633-1641.
- [7] 周剑敏, 卢玥, 汤晓智. 淀粉-层状硅酸盐黏土复合薄膜的结构与性能研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(12): 50-55.
ZHOU Jianmin, LU Yue, TANG Xiaozhi. Structure and Properties of Starch-Layered Silicate Composite Films[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(12): 50-55.
- [8] 李凤红, 吴全才, 赵文凯, 等. 高淀粉含量玉米淀粉膜的制备及结构性能研究[J]. *现代化工*, 2009, 29(12): 43-45, 47.
LI Fenghong, WU Quancai, ZHAO Wenkai, et al. Preparation of Corn Starch Film with High Solid Content of Starch and Its Structure and Properties[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(12): 43-45, 47.
- [9] RATNAYAKE W S, JACKSON D S. A New Insight into the Gelatinization Process of Native Starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67(4): 511-529.
- [10] RONDA F, ROOS Y H. Gelatinization and Freeze-Concentration Effects on Recrystallization in Corn and Potato Starch Gels[J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(5): 903-911.
- [11] 杨小玲, 王欢, 赵维. 添加海藻酸钠的乙酸酯淀粉薄膜的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2018, 35(3): 34-37.
YANG Xiaoling, WANG Huan, ZHAO Wei. Preparation and Properties of Starch Acetate Films Adding Sodium Alginate[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2018, 35(3): 34-37.
- [12] ARAUJO-FARRO P C, PODADERA G, SOBRAL P J A, et al. Development of Films Based on Quinoa (*Chenopodium Quinoa*, Willdenow) Starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(4): 839-848.
- [13] PETERSSON M, STADING M. Water Vapour Permeability and Mechanical Properties of Mixed Starch-Monoglyceride Films and Effect of Film Forming Conditions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(1): 123-132.
- [14] FAMA L, FLORES S, GERSCHENSON L, et al. Physical Characterization of Cassava Starch Biofilms with Special Reference to Dynamic Mechanical Properties at Low Temperatures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(1): 8-15.
- [15] JIMÉNEZ A, FABRA M J, TALENS P, et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(6): 2058-2076.
- [16] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ L, ARAB-TEHRANY E, CHÁFER M, et al. Active Edible and Biodegradable Starch Films[M]. Cham: Springer, 2015: 717-734.
- [17] 熊汉国, 吴方元, 王芳, 等. 热塑性淀粉的研究[J]. *食品与发酵工业*, 1999, 25(6): 24-27.
XIONG Hanguo, WU Fangyuan, WANG Fang, et al. The Study of Thermoplastics Starch[J]. *Food and Fermentation Industries*, 1999, 25(6): 24-27.
- [18] 曾广胜, 梁洁, 江太君, 等. 淀粉基热塑性发泡材料的配方研究[J]. *包装学报*, 2019, 11(2): 59-65.
ZENG Guangsheng, LIANG Jie, JIANG Taijun, et al. Formulation of Starch-Based Thermoplastic Foam Composites[J]. *Packaging Journal*, 2019, 11(2): 59-65.

- [19] FORSELL P M, MIKKILÄ J M, MOATES G K, et al. Phase and Glass Transition Behaviour of Concentrated Barley Starch-Glycerol-Water Mixtures, a Model for Thermoplastic Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 1997, 34(4): 275-282.
- [20] CARVALHO A J F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials[M]//Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. [S. l.]: Elsevier, 2008: 321-342.
- [21] 赵 蒙, 董海洲, 刘鹏飞, 等. 蒙脱石对挤压流延法制备淀粉膜性能的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(11): 71-74.
ZHAO Meng, DONG Haizhou, LIU Pengfei, et al. The Effect of Montmorillonite on the Properties of Extrusion Casting Starch Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(11): 71-74.
- [22] 刘鹏飞, 董海洲, 侯汉学, 等. 普鲁兰多糖对挤压流延法制备淀粉膜性能的影响 [J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(2): 37-40.
LIU Pengfei, DONG Haizhou, HOU Hanxue, et al. The Effect of Pullulan on the Properties of Extrusion Starch Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(2): 37-40.
- [23] LÓPEZ O V, CASTILLO L A, GARCÍA M A, et al. Food Packaging Bags Based on Thermoplastic Corn Starch Reinforced with Talc Nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 18-24.
- [24] THUNWALL M, KUTHANOVA V, BOLDIZAR A, et al. Film Blowing of Thermoplastic Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(4): 583-590.
- [25] FLORES S K, COSTA D, YAMASHITA F, et al. Mixture Design for Evaluation of Potassium Sorbate and Xanthan Gum Effect on Properties of Tapioca Starch Films Obtained by Extrusion[J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30(1): 196-202.
- [26] LI M, LIU P, ZOU W, et al. Extrusion Processing and Characterization of Edible Starch Films with Different Amylose Contents[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(1): 95-101.
- [27] 高 伟. 淀粉蒙脱土纳米复合膜的制备及性能研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
GAO Wei. Study on Preparation and Properties of Starch Montmorillonite Nanocomposite Films[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2012.
- [28] WOGGUM T, SIRIVONGPAISAL P, WITTAYA T. Characteristics and Properties of Hydroxypropylated Rice Starch Based Biodegradable Films[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50: 54-64.
- [29] GAO W, DONG H Z, HOU H X, et al. Effects of Clays with Various Hydrophilicities on Properties of Starch-Clay Nanocomposites by Film Blowing[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1): 321-328.
- [30] JUANSANG J, PUTTANLEK C, RUNGSARDTHONG V, et al. Pasting Properties of Heat-Moisture Treated Canna Starches Using Different Plasticizers During Treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 122: 152-159.
- [31] ZULLO R, IANNACE S. The Effects of Different Starch Sources and Plasticizers on Film Blowing of Thermoplastic Starch: Correlation among Process, Elongational Properties and Macromolecular Structure[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77(2): 376-383.
- [32] 于 靖, 熊 柳, 孙庆杰, 等. 三种糖醇对高粱淀粉糊化特性和凝胶结构的影响 [J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 102-107.
YU Jing, XIONG Liu, SUN Qingjie, et al. Effects of Three Sugar Alcohols on the Gelatinization Characteristics and Gel Structure of Sorghum Starch[J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(10): 102-107.
- [33] 孟 令, 曹龙奎. 高速混合条件下不同增塑剂对热塑性淀粉结构及性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2011, 32(1): 112-115.
MENG Ling, CAO Longkui. Effect of Different Plasticizers on the Structure and Properties of TPS Under the Condition of High-Speed Mixing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(1): 112-115.
- [34] SCHLEMMER D, DE OLIVEIRA E R, ARAÚJO SALES M J. Polystyrene/Thermoplastic Starch Blends with Different Plasticizers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 87(3): 635-638.
- [35] PUSHPADASS H A, MARX D B, WEHLING R L, et al. Extrusion and Characterization of Starch Films[J]. Cereal Chemistry Journal, 2009, 86(1): 44-51.
- [36] CARVALHO A J F, ZAMBON M D, CURVELO A A S, et al. Size Exclusion Chromatography Characterization of Thermoplastic Starch Composites 1. Influence of Plasticizer and Fibre Content[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(1): 133-138.
- [37] 湛小立, 赵国华. 增塑剂对甘薯淀粉膜机械及渗透性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2009, 30(9): 255-258.
SHEN Xiaoli, ZHAO Guohua. Effect of Plasticizers on Mechanical Properties and Permeabilities of Sweet Potato Starch Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(9): 255-258.
- [38] 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 Pengfei, SUN Shenglin, WANG Wentao, 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.
- [39] 孙万海, 董海洲, 侯汉学, 等. 挤压吹塑法制备淀粉基可食膜及其性能表征 [J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(1): 78–81.
- SUN Wanhai, DONG Haizhou, HOU Hanxue, et al. The Preparation and Characterization of an Edible Film Using Extrusion Blow Molding[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2011, 37(1): 78–81.
- [40] 陈妍, 文威, 汪泽幸, 等. 塑化剂及其含量对热塑性淀粉膜性能的影响 [J]. *湖南工程学院学报 (自然科学版)*, 2017, 27(1): 76–79.
- CHEN Yan, WEN Wei, WANG Zexing, et al. Effect of Plasticizer and Its Content on Properties of Thermoplastic Starch Film[J]. *Journal of Hunan Institute of Engineering(Natural Science Edition)*, 2017, 27(1): 76–79.
- [41] SU B, XIE F W, LI M, et al. Extrusion Processing of Starch Film[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2009, 5(1): 7–10.
- [42] LIU X X, YU L, LIU H S, et al. In Situ Thermal Decomposition of Starch with Constant Moisture in a Sealed System[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1): 260–262.
- [43] RUSSELL P L. Gelatinisation of Starches of Different Amylose/Amylopectin Content: A Study by Differential Scanning Calorimetry[J]. *Journal of Cereal Science*, 1987, 6(2): 133–145.
- [44] KROGARS K, HEINÄMÄKI J, KARJALAINEN M, et al. Development and Characterization of Aqueous Amylose-Rich Maize Starch Dispersion for Film Formation[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2003, 56(2): 215–221.
- [45] KROGARS K, HEINÄMÄKI J, KARJALAINEN M, et al. Enhanced Stability of Rubbery Amylose-Rich Maize Starch Films Plasticized with a Combination of Sorbitol and Glycerol[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003, 251(1/2): 205–208.
- [46] JANSSEN L, MOŚCICKI L. Thermoplastic Starch as Packaging Material[J]. *Acta Scientiarum Polonorum Technica Agraria*, 2006, 5(1): 19–25.
- [47] DA RÓZ A L, CARVALHO A J F, GANDINI A, et al. The Effect of Plasticizers on Thermoplastic Starch Compositions Obtained by Melt Processing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63(3): 417–424.
- [48] VEIGA-SANTOS P, OLIVEIRA L M, CEREDA M P, et al. Sucrose and Inverted Sugar as Plasticizer. Effect on Cassava Starch-Gelatin Film Mechanical Properties, Hydrophilicity and Water Activity[J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(2): 255–262.
- [49] NIAZI M B K. Production of Plasticized Thermoplastic Starch by Spray Drying[D]. Groningen: University of Groningen, 2013.
- [50] SCHLEMMER D, SALES M J A. Thermoplastic Starch Films with Vegetable Oils of Brazilian Cerrado[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(2): 675–679.
- [51] 熊汉国. 淀粉基生物材料的制备、特性及结构表征 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2008.
- XIONG Hanguo. Preparation, Properties and Characterization of Starch-Based Biomaterials[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2008.
- [52] 陈志周, 牟建楼, 刘玮佳, 等. 纳米 SiO₂ 改性生物降解复合薄膜研究 [J]. *包装工程*, 2019, 40(3): 86–93.
- CHEN Zhizhou, MU Jianlou, LIU Weijia, et al. Study on Nano-SiO₂ Modified Biodegradable Composite Film[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(3): 86–93.
- [53] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10/11): 1629–1652.
- [54] 曲锋, 许恒毅, 熊勇华, 等. 纳米银杀菌机理的研究进展 [J]. *食品科学*, 2010, 31(17): 420–424.
- QU Feng, XU Hengyi, XIONG Yonghua, et al. Research Progress in Bactericidal Mechanisms of Nano-Silver[J]. *Food Science*, 2010, 31(17): 420–424.
- [55] ORTEGA F, GIANNUZZI L, ARCE V B, et al. Active Composite Starch Films Containing Green Synthesized Silver Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 70: 152–162.
- [56] ABREU A S, OLIVEIRA M, DE SÁ A, et al. Antimicrobial Nanostructured Starch Based Films for Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 127–134.
- [57] NAFCHI A M, ALIAS A K, MAHMUD S, et al. Antimicrobial, Rheological, and Physicochemical Properties of Sago Starch Films Filled with Nanorod-Rich Zinc Oxide[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 113(4): 511–519.
- [58] TEODORO A P, MALI S, ROMERO N, et al. Cassava Starch Films Containing Acetylated Starch Nanoparticles as Reinforcement: Physical and Mechanical Characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 126: 9–16.
- [59] DAI L, QIU C, XIONG L, et al. Characterisation of Corn Starch-Based Films Reinforced with Taro Starch Nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 82–88.
- [60] VIGUIÉ J, MOLINA-BOISSEAU S, DUFRESNE A.

- Processing and Characterization of Waxy Maize Starch Films Plasticized by Sorbitol and Reinforced with Starch Nanocrystals[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7(11): 1206–1216.
- [61] LIU C Z, JIANG S S, ZHANG S L, et al. Characterization of Edible Corn Starch Nanocomposite Films: The Effect of Self-Assembled Starch Nanoparticles[J]. *Starch-Stärke*, 2016, 68(3/4): 239–248.
- [62] 李 熠, 唐亚丽, 卢立新. 纳米纤维素纤维的制备及其对马铃薯淀粉薄膜性能的影响[J]. *江苏农业科学*, 2017, 45(2): 178–181.
- LI Yi, TANG Yali, LU Lixin. Preparation of Nano Cellulose Fiber and Its Effect on the Properties of Potato Starch Films[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2017, 45(2): 178–181.
- [63] 刘 潇, 董海洲, 侯汉学. 花生壳纳米纤维素的制备及其对淀粉膜性能的影响[J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(1): 112–116.
- LIU Xiao, DONG Haizhou, HOU Hanxue. The Preparation of Peanut Shell Nanocellulose and the Effects on the Properties of Starch Films[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(1): 112–116.
- [64] TEIXEIRA E M, PASQUINI D, CURVELO A A S, et al. Cassava Bagasse Cellulose Nanofibrils Reinforced Thermoplastic Cassava Starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(3): 422–431.
- [65] 常然然, 葛胜菊, 杨 洁, 等. 淀粉纳米颗粒在不同增塑剂中的糊化与流变特性研究[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(10): 102–108.
- CHANG Ranran, GE Shengju, YANG Jie, et al. Gelatinization and Rheological Properties of Starch Nanoparticles in Different Plasticizers[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(10): 102–108.
- [66] TANG X Z, ALAVI S, HERALD T J. Barrier and Mechanical Properties of Starch-Clay Nanocomposite Films[J]. *Cereal Chemistry Journal*, 2008, 85(3): 433–439.
- [67] AVELLA M, DE VLIEGER J J, ERRICO M E, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. *Food Chemistry*, 2005, 93(3): 467–474.
- [68] CYRAS V P, MANFREDI L B, TON-THAT M T, et al. Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73(1): 55–63.
- [69] DE MELO C, GARCIA P S, GROSSMANN M V E, et al. Properties of Extruded Xanthan-Starch-Clay Nanocomposite Films[J]. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2011, 54(6): 1223–1333.
- [70] WILPISZEWSKA K, ANTOSIK A K, SPYCHAJ T. Novel Hydrophilic Carboxymethyl Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 128: 82–89.
- [71] 赖登旺, 李玉华, 刘跃军, 等. 碱化蒙脱土改性浇铸尼龙6复合材料的制备及性能研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(6): 25–31.
- LAI Dengwang, LI Yuhua, LIU Yuejun, et al. Preparation and Properties of Nylon 6 Composites Modified by Alkalized Montmorillonite[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(6): 25–31.
- [72] 周志斌, 胡华香, 李祥刚, 等. PBS/MMT 纳米复合材料的制备及表征[J]. *包装学报*, 2015, 7(4): 7–12.
- ZHOU Zhibin, HU Huaxiang, LI Xianggang, et al. The Preparation and Characterization of PBS/MMT Nanocomposite[J]. *Packaging Journal*, 2015, 7(4): 7–12.
- [73] KELNAR I, KAPRÁLKOVÁ L, BROŽOVÁ L, et al. Effect of Chitosan on the Behaviour of the Wheat B-Starch Nanocomposite[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 46: 186–190.
- [74] GAO Y L, DAI Y Y, ZHANG H, et al. Effects of Organic Modification of Montmorillonite on the Performance of Starch-Based Nanocomposite Films[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99: 201–206.
- [75] SUN Q J, XI T T, LI Y, et al. Characterization of Corn Starch Films Reinforced with CaCO_3 Nanoparticles[J]. *PLoS One*, 2014, 9(9): e106727. doi:10.1371/journal.pone.0106727.
- [76] LIU S Y, LI X X, CHEN L, et al. Understanding Physicochemical Properties Changes from Multi-Scale Structures of Starch/CNT Nanocomposite Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104(Pt A): 1330–1337.
- [77] KHALIL S A, HASSAN M S, ALI N M. Characterization and Antimicrobial Properties of Gamma Irradiated Starch/Chitosan/Ag Nanocomposites[J]. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 2016, 94(2): 1–11.
- [78] ALEBOOYEH R, MOHAMMADINAFCHI A, JOKAR M. The Effects of ZnO nanorod on the Characteristics of Sago Starch Biodegradable Films[J]. *Journal of Chemical Health Risks*, 2012, 2(4): 71–85.
- [79] MARVIZADEH M M, NAFCHI A M, JOKAR M. Improved Physicochemical Properties of Tapioca Starch/Bovine Gelatin Biodegradable Films with Zinc Oxide Nanorod[J]. *Journal of Chemical Health Risks*, 2014, 4(4): 25–31.
- [80] JIANG S S, LIU C Z, WANG X J, et al. Physicochemical

- Properties of Starch Nanocomposite Films Enhanced by Self-Assembled Potato Starch Nanoparticles[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 69: 251–257.
- [81] NAFCHI A M, ALIAS A K. Mechanical, Barrier, Physicochemical, and Heat Seal Properties of Starch Films Filled with Nanoparticles[J]. Journal of Nano Research, 2013, 25: 90–100.
- [82] LÓPEZ O, CASTILLO L, ZARITZKY N, et al. Talc Nanoparticles Influence on Thermoplastic Corn Starch Film Properties[J]. Procedia Materials Science, 2015, 8: 338–345.
- [83] CASTILLO L A, LÓPEZ O V, GHILARDI J, et al. Thermoplastic Starch/Talc Bionanocomposites: Influence of Particle Morphology on Final Properties[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 432–440.
- [84] TORABI Z, NAFCHI A M. The Effects of SiO₂ Nanoparticles on Mechanical and Physicochemical Properties of Potato Starch Films[J]. Journal of Chemical Health Risks, 2013, 3: 33–42.
- [85] OLEYAEI S A, ZAHEDI Y, GHANBARZADEH B, et al. Modification of Physicochemical and Thermal Properties of Starch Films by Incorporation of TiO₂ Nanoparticles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 256–264.
- (责任编辑: 邓 彬)

Research Progress on Starch Films

LIU Wenyong, WANG Zhijie, LIU Jiahao, DAI Bingfeng, HU Shisheng

(Hunan Key Laboratory of Biomass Fiber Functional Materials, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In recent years, with the development in environmental protection, the starch film have attracted much attention owing to its wide source, low price and complete biodegradability. The research significance and the purpose of starch films were introduced firstly. The preparation technology of starch films and the research progress of nano-reinforced starch films were reviewed, including the production principles of starch films, processing advantages and the effects of different nano-reinforced materials on starch films. Finally, the problems existing in the research of starch films were analyzed, and the development of starch films was prospected. Future research could focus on the thermoplastic film-forming technique of starch and the physicochemical modification of nano-fillers. Meanwhile, the synergistic enhancement of nanomaterials would be an important development direction in starch films.

Keywords: starch; film; preparation technology; plasticizer; nanomaterial