

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.009

甘油塑化热塑性淀粉 / 硅烷化聚乙烯醇 共混材料的转矩流变性能

杨少霞,马辉煌,陈英烜,孙铭,陈剑佩,周晓东

(华东理工大学,上海市多相结构材料化学工程重点实验室,上海 200237)

摘要:应用转矩流变仪分析甘油塑化热塑性淀粉 (GTPS)/ 硅烷化聚乙烯醇 (mPVAL) 共混材料的转矩流变性能,为高熔体强度淀粉基材料的开发及可生物降解发射药加工代料的研发提供依据。首先使用硅烷偶联剂 KH570 对聚乙烯醇 (PVAL) 进行硅烷化改性制得 mPVAL,采用转矩流变仪对玉米淀粉、甘油与 mPVAL 进行熔融共混,制备 GTPS/mPVAL 共混材料,使用单因素法探究了 KH570 添加量、mPVAL 添加量、混炼转速、混炼温度以及 PVAL 醇解度对 GTPS/mPVAL 共混材料转矩流变性能的影响。研究表明,使用 KH570 对 PVAL 进行硅烷化改性,可以提高 GTPS/mPVAL 共混材料的熔体黏度,从而改善共混材料的熔体强度,在 KH570 添加量为 PVAL 质量的 0.6%、PVAL 醇解度为 98%、mPVAL 溶液添加量为玉米淀粉质量的 7%、混炼转速为 100 r/min 及混炼温度为 130℃ 工艺条件下,GTPS/mPVAL 共混材料的增黏效果较好,与未加 mPVAL 时的材料相比,其平衡扭矩提高了 57.0%。

关键词: 聚乙烯醇; 淀粉; 流变性能; 可降解材料

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0051-05

Torque Rheological Properties of Glycerol Plasticized Thermoplastic Starch/Silylated Polyvinyl Alcohol Blends

Yang Shaoxia, Ma Huihuang, Chen Yingxuan, Sun Ming, Chen Jianpei, Zhou Xiaodong

(Shanghai Key Laboratory of Chemical Engineering for Multiphase Structural Materials,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The torque rheology properties of glycerol plasticized thermoplastic starch (GTPS)/silylated polyvinyl alcohol (mPVAL) blends were analyzed by applying a torque rheometer, which provided a basis for the development of high melt strength starch based materials and biodegradable propellant processing substitutes. Firstly, polyvinyl alcohol (PVAL) was modified by silylation using silane coupling agent KH570 for preparing mPVAL, and the corn starch, glycerol and mPVAL were melt blended by the torque rheometer to prepare GTPS/mPVAL blend. The effects of KH570 addition, mPVAL addition, mixing speed, mixing temperature and mPVAL alcoholysis degree on the rheological properties of GTPS/mPVAL blends were investigated using a single factor method. The results show that the melt viscosity of GTPS/mPVAL blend can be increased by using KH570 to modify PVAL with silanization, thus improves the melt strength of the blend. Under the process conditions that the addition of KH570 is 0.6% of PVAL mass, the alcoholysis degree of PVAL is 98%, the addition of mPVAL solution is 7% of corn starch mass, the mixing speed is 100 r/min and the mixing temperature is 130℃, the GTPS/mPVAL blend show a better viscosity increase, and its equilibrium torque increases by 57.0% compared with that of the material without the addition of mPVAL.

Keywords : polyvinyl alcohol ; starch ; rheological property ; degradable material

随着人类社会的发展,对传统塑料废弃物处置不当而引起的白色污染愈发严重,开发可生物降解

塑料代替传统塑料迫在眉睫^[1-3]。其中淀粉基可生物降解塑料因其原料来源广、价格低、降解速度快等

基金项目: 国防科技工业局基础产品创新科研项目

通信作者: 周晓东,博士生导师,教授,主要从事热塑性聚合物复合材料的制备与成型技术、多相多组分聚合物材料界面设计与控制、生物资源高分子材料高性能化和实用化技术等方面的研究

收稿日期: 2022-06-20

引用格式: 杨少霞,马辉煌,陈英烜,等. 甘油塑化热塑性淀粉 / 硅烷化聚乙烯醇共混材料的转矩流变性能 [J]. 工程塑料应用,2022,50(9):51-55,69.
Yang Shaoxia, Ma Huihuang, Chen Yingxuan, et al. Torque rheological properties of glycerol plasticized thermoplastic starch/silylated polyvinyl alcohol blends[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):51-55, 69.

优势而备受关注,开发高性能化的淀粉基可生物降解材料已成为国内外的研究热点^[4-5]。

淀粉是一种多羟基高分子聚合物,其分子内和分子之间具有强烈的氢键作用,这使得淀粉存在熔体强度低和熔融加工困难等缺陷,最终导致淀粉基材料在工业化生产过程中出现挤出吹塑困难、成膜工艺不稳定、生产效率低、产品性能差等问题,极大地限制了淀粉基材料的应用与发展^[6-8]。将淀粉与其它可降解高分子材料进行共混改性是解决淀粉缺陷的有效方法之一,其中,聚乙烯醇(PVAL)因其与淀粉的结构相似,分子链上也存在大量的羟基,与淀粉具有良好的相容性而受到研究人员的广泛青睐。研究人员通过向PVAL与淀粉共混材料中添加复配增塑剂、无机纳米材料、交联剂以提高PVAL与淀粉分子链间的缠结,增强材料间的相互作用力,改善共混材料的综合性能^[9-11]。然而目前所研究的淀粉/PVAL材料的熔体强度低、生产成本低,与传统聚乙烯、聚丙烯等高分子材料相比还有一定差距,无法满足新时代对高分子材料高性能化的要求,因此需要对PVAL进行改性,以进一步提高淀粉/PVAL材料的熔体强度。

采用塑料加工方式进行发射药的成型,可以大幅度提升发射药的成型效率,但发射药在较高的剪切作用下不安全,希望在试验阶段采用代用料替代火药进行试验。对淀粉进行增黏改性,有望获得可完全生物降解的代用料。

一般地,熔体强度高的淀粉基材料,其在挤出吹塑成膜时所形成的产品性能好、厚度均匀,因此提高材料的熔体强度对材料的工业化应用具有重要的意义。采用KH570硅烷偶联剂改性PVAL,再将其与淀粉共混,期望提高淀粉分子链间的缠结,且KH570水解后自聚会形成一定长度的分子链,在一定程度上可以提高淀粉材料分子链的长度,进而改善材料的熔体强度。转矩流变仪的输出扭矩可以反映共混材料的熔体黏度,进而反映共混材料的熔体强度,表征材料的流变性能。因此转矩流变仪对共混材料工艺条件的选择和配方的确定具有重要的作用^[12-14]。

笔者首先使用KH570改性PVAL,应用转矩流变仪将其与玉米淀粉、甘油共混,探究KH570添加量、硅烷化聚乙烯醇(mPVAL)添加量、转速、温度、PVAL醇解度对甘油塑化热塑性淀粉(GTPS)/mPVAL共混材料转矩流变性能的影响,为共混材料

的挤出吹塑及火药挤出代料的研发提供一定的技术积累。

1 实验部分

1.1 主要原料

玉米淀粉:药用级,上海耐澄生物科技有限公司;

PVAL:聚合度均为1700,醇解度分别为78%, 88%, 98%,上海耐澄生物科技有限公司;

甘油:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

浓氨水、无水乙醇:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH570,分析纯,上海源叶生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Thermo Nicolet 5700型,美国Nicolet公司。

1.3 mPVAL溶液的制备

向烧杯中加入无水乙醇、蒸馏水,用浓氨水调节溶液的pH值为8,再逐渐滴加KH570(KH570:水:无水乙醇的体积比为0.5:3:50),室温下搅拌30 min,使KH570充分水解;在90℃下将PVAL充分溶解在水中后,降温至40℃,向反应瓶中缓慢滴加适量已水解的KH570,搅拌反应3 h,得到mPVAL溶液,其中,KH570的添加量分别为PVAL质量的0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%(简称KH570质量分数分别为0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%,1.0%)。

1.4 GTPS/mPVAL共混材料的制备

将30 g玉米淀粉、9 g甘油及一定量的mPVAL溶液搅拌混合后加入转矩流变仪中,其中,mPVAL溶液的添加量分别为PVAL质量的0%,3%,5%,7%,10%(简称mPVAL溶液质量分数分别为0%,3%,5%,7%,10%),在一定的温度与转速下,将上述材料混炼15 min,得到GTPS/mPVAL共混材料。

1.5 性能测试

FTIR测试:采用FTIR仪对共混材料进行扫描分析,测定的波数范围设定为400~4000 cm⁻¹,扫描次数设定为32次。

流变性能测试:将共混材料加入到转矩流变仪中,混炼均匀,记录共混物的扭矩-时间曲线,读取

平衡扭矩、最大扭矩以及塑化时间。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

PVAL、玉米淀粉及添加不同 KH570 质量分数的 GTPS/mPVAL 共混材料的 FTIR 谱图如图 1 所示。

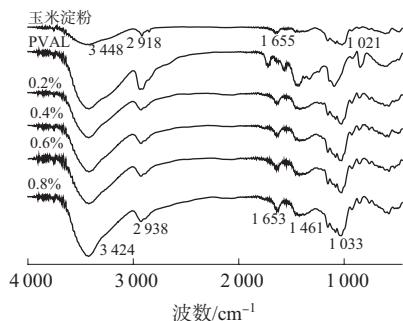


图1 PVAL、玉米淀粉及添加不同 KH570 质量分数的 GTPS/mPVAL 共混材料的 FTIR 谱图

由图 1 可看出,在 $3200 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,玉米淀粉、PVAL 和 GTPS/mPVAL 共混材料中的 GTPS 均表现出强烈的羟基收缩振动特征吸收峰,玉米淀粉的羟基吸收峰在 3448 cm^{-1} 处,PVAL 的羟基吸收峰出现在 3422 cm^{-1} 处,随着 KH570 添加量的增加,GTPS/mPVAL 共混材料中羟基特征吸收峰强度先减弱后增强。在 1461 cm^{-1} 处出现明显的振动峰,此峰是由于 KH570 分子链上甲基的反对称弯曲振动而引起^[15],说明 KH570 成功接枝到 PVAL 分子链上。在 1021 cm^{-1} 附近出现了强烈的吸收峰,主要归属于 C—O—C 中的 C—O 吸收峰,且随着 KH570 添加量的增加,共混材料的吸收峰向高波数方向移动,说明 PVAL、KH570 与 GTPS 分子间的相互作用逐渐增强。

2.2 流变性能分析

(1) KH570 添加量对 GTPS/mPVAL 共混材料流变性能的影响。

在 PVAL 醇解度为 98%, mPVAL 溶液质量分数为 5%,以及温度为 140°C 和转子转速为 100 r/min 工艺条件下,应用转矩流变仪探究 KH570 添加量对共混材料流变性能的影响。

添加不同 KH570 质量分数的 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线如图 2 所示,对应的流变性能数据见表 1。

由图 2 和表 1 可知, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩随着 KH570 添加量的增加呈现出先增大后减少的趋势,当 KH570 质量分数从 0% 到 0.6% 时,共混材料的平衡扭矩从 $17.1 \text{ N}\cdot\text{m}$ 提升

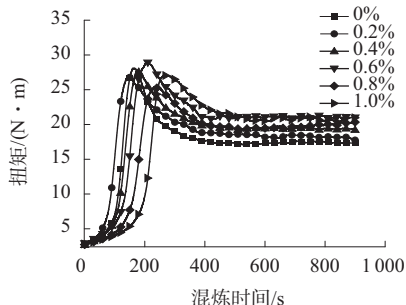


图2 添加不同 KH570 质量分数的

GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线

表1 添加不同 KH570 质量分数的 GTPS/mPVAL

共混材料的流变性能数据

KH570 质量分数 / %	塑化时间 / s	塑化扭矩 / ($\text{N}\cdot\text{m}$)	平衡扭矩 / ($\text{N}\cdot\text{m}$)
0	162	29.5	17.1
0.2	149	27.9	18.0
0.4	174	28.4	19.3
0.6	210	29.9	21.7
0.8	248	27.3	20.7
1.0	284	28.6	20.6

至 $21.7 \text{ N}\cdot\text{m}$,但是继续增加 KH570 的添加量,GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩有所下降,且玉米淀粉所需的塑化时间逐渐延长。这可能是由于过量的 KH570 不仅可以与玉米淀粉上的羟基形成强的相互作用,而且还可以与甘油分子链上的羟基形成氢键作用,使得玉米淀粉的塑化能力变差。适量 KH570 可以在玉米淀粉与 PVAL 之间形成较好的“分子桥”,在玉米淀粉与 PVAL 之间起到交联作用,使两者的相容性得到提高,分子链之间的缠结程度增大,最终使得共混材料的平衡扭矩上升,熔体黏度增大,在一定程度上反映出共混材料的熔体强度得到改善。因此确定添加 KH570 的质量分数为 0.6%。

(2) 混炼转速对 GTPS/mPVAL 共混材料流变性能的影响。

在 KH570 质量分数为 0.6%, PVAL 醇解度为 98%,以及 mPVAL 溶液质量分数为 5% 和混炼温度为 140°C 工艺条件下,探究混炼转速对共混材料的影响。

不同混炼转速下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线如图 3 所示,对应的流变性能数据见表 2。

由图 3 和表 2 可知, GTPS/mPVAL 共混材料的塑化时间随着混炼转速的增大而缩短,当混炼转速从 70 r/min 增至 100 r/min 时,塑化时间从 625 s 减小至 210 s ,塑化效率大幅度提高。同时随着混

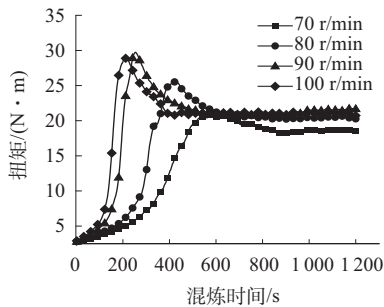


图3 不同混炼转速下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线

表2 不同混炼转速下 GTPS/mPVAL 共混材料的流变性能数据

混炼转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	塑化时间 / s	塑化扭矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}$)	平衡扭矩 / ($\text{N} \cdot \text{m}$)
70	625	22.4	18.3
80	420	26.4	20.4
90	250	30.7	21.9
100	210	29.9	21.7

炼转速不断增大, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩呈现出先增大后减小的趋势。这可能是因为随着混炼转速的增大,物料间受到的剪切作用增强,玉米淀粉与 mPVAL 有效碰撞几率增大,使得玉米淀粉与 PVAL 间结合力增强。但过高的混炼转速会使得共混材料的平衡扭矩下降。这是因为在高温和高剪切作用下,玉米淀粉分子链开始断裂,从而导致共混材料的平衡扭矩下降。虽然共混材料的平衡扭矩有所下降,但是其塑化时间大大缩短,因此,为了提高实验效率,最终确定共混材料的混炼转速为 100 r/min。

(3) 混炼温度对 GTPS/mPVAL 共混材料流变性能的影响。

在 KH570 质量分数为 0.6%, PVAL 醇解度为 98%, 以及 mPVAL 溶液质量分数为 5% 和混炼转速为 100 r/min 的条件下, 探究混炼温度对共混材料流变性能的影响。

不同混炼温度下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线如图 4 所示, 对应的流变性能数据见表 3。

由图 4 和表 3 可知, 随着混炼温度的升高, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩不断下降, 当混炼温度达到 150℃ 时, 共混材料的平衡扭矩下降至 20.9 N·m。这是由于随着混炼温度的升高, 物料分子链移动能力增强, 导致物料间的相互束缚作用减弱, 甘油向玉米淀粉、PVAL 颗粒内部的扩散速度提高, 共混材料熔体流动性增强, 最终使得共混材料熔体黏度下降。此外在实验过程中发现, 与在 130℃ 工艺条件下得到的共混材料相比, 在 150℃ 条

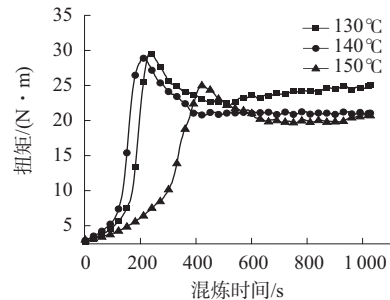


图4 不同混炼温度下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线

表3 不同混炼温度下 GTPS/mPVAL 共混材料的流变性能数据

混炼温度 / $^{\circ}\text{C}$	塑化时间 /s	塑化扭矩 /($\text{N} \cdot \text{m}$)	平衡扭矩 /($\text{N} \cdot \text{m}$)
130	245	30.4	23.7
140	210	29.9	21.7
150	427	25.5	20.9

件下得到的共混材料颜色由原来的黄色转变成深棕色, 这种颜色的转变有可能是由于温度的升高, PVAL、玉米淀粉分子链开始发生部分断裂, 甚至焦化所致。因此在后续的研究中设定温度不宜太高, 从所得样品的成色以及流变性能的角度来考虑, 混炼温度设定在 130℃ 为宜。

(4) mPVAL 溶液添加量对 GTPS/mPVAL 共混材料流变性能的影响。

在 KH570 质量分数为 0.6%, PVAL 醇解度为 98%, 以及混炼转速为 100 r/min 和混炼温度为 130℃ 工艺条件下, 探究 mPVAL 溶液添加量对共混材料流变性能的影响。

添加不同 mPVAL 溶液质量分数的 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线如图 5 所示, 对应的流变性能数据见表 4。

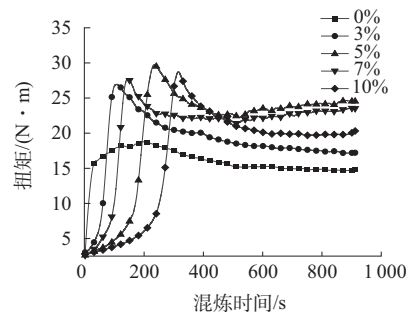


图5 添加不同 mPVAL 溶液质量分数的 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩-时间曲线

由图 5 和表 4 可知, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩随着 mPVAL 溶液添加量的增加呈现出先增大后减小的趋势。与未添加 mPVAL 溶液时的材料相比, 当添加质量分数 7% 的 mPVAL 溶液时, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩提高了 57.0%。这主要是由于物料中含有少量结晶水, 当混炼温度

表4 添加不同 mPVAL 溶液质量分数的

GTPS/mPVAL 共混材料的流变性能数据

mPVAL 溶液 质量分数 / %	塑化时间 / s	塑化扭矩 / (N · m)	平衡扭矩 / (N · m)
0	208	18.9	14.9
3	114	27.4	17.2
5	245	30.4	23.7
7	146	29.0	23.4
10	318	29.4	21.2

逐渐升高时,结晶水逐渐汽化,水蒸气从共混体系中逸出,导致物料间产生空隙,使得共混材料在混炼过程中对转子包裹得不够紧密,从而表现出平衡扭矩较小的现象;而加入 mPVAL 溶液后,由于 PVAL 具有高亲水性, mPVAL 吸收水蒸气会发生膨胀,且膨胀程度随着 mPVAL 溶液添加量的增加而逐渐增强,从而使得共混材料对转子的包裹力增强,物料间的相互作用力增大,最终使得共混材料的平衡扭矩上升。最终添加 mPVAL 溶液的质量分数为 7%。

(5) PVAL 醇解度对 GTPS/mPVAL 共混材料流变性能的影响。

在 KH570 质量分数为 0.6%, mPVAL 溶液质量分数为 7%,以及混炼转速为 100 r/min 和混炼温度为 130℃工艺条件下,探究 PVAL 醇解度对共混材料流变性能的影响。

图 6 为不同 PVAL 醇解度下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩 - 时间曲线,对应的流变性能数据见表 5。

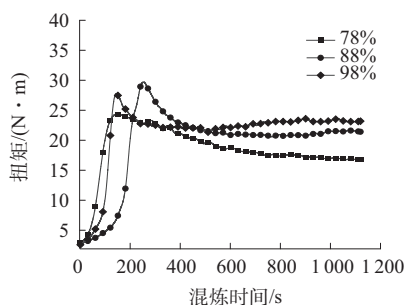


图6 不同 PVAL 醇解度下 GTPS/mPVAL 共混材料的扭矩 - 时间曲线

表5 不同 PVAL 醇解度下 GTPS/mPVAL 共混材料的流变性能数据

PVAL 醇解度 / %	塑化时间 / s	塑化扭矩 / (N · m)	平衡扭矩 / (N · m)
78	164	24.7	16.8
88	250	30.7	21.5
98	146	29.0	23.4

由图 6 和表 5 可知,随着 PVAL 醇解度的增加, GTPS/mPVAL 共混材料的平衡扭矩逐渐增大。当 PVAL 醇解度从 78% 提高至 98% 时,共混材料的平衡扭矩从 16.8 N · m 增加至 23.4 N · m。当 PVAL

醇解度为 98% 时,共混材料的流变性能达到最优,此时共混材料仅需 146 s 即可达到塑化峰。这是因为具有高醇解度的 PVAL 分子链中的羟基含量较高,其能与淀粉分子链发生更强的交互作用,从而增大 GTPS 与 mPVAL 分子链间的缠结程度,提高共混材料的黏度,进而改善共混材料的熔体强度。

3 结论

采用 KH570 改性 PVAL,增强了 PVAL 与 GTPS 间的相互作用力,提高了 GTPS/mPVAL 共混材料的熔体黏度。实验结果表明,在 KH570 质量分数为 0.6%, PVAL 醇解度为 98%, mPVAL 质量分数为 7%,以及混炼转速为 100 r/min 和混炼温度为 130℃工艺条件下,共混材料的增黏效果较好,与未添加 mPVAL 时的材料相比,共混材料的平衡扭矩提高了 57.0%。为高熔体强度淀粉材料的开发及可生物降解发射药加工代料的研发提供了依据。

参考文献

- [1] 张丽,王成龙.降解塑料产业发展趋势研究[J].化学工业,2022,40(1):46-52.
Zhang Li, Wang Chenglong. Research report on the development trend of degradable plastics industry[J]. Chemical Industry, 2022, 40(1):46-52.
- [2] 彭学成,苑东兴.可降解塑料发展现状[J].齐鲁石油化工,2021,49(4):320-324.
Peng Xuecheng, Yuan Dongxing. Development status of degradable plastics[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2021, 49(4):320-324.
- [3] Rujnić-Sokele M, Pilipović A. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review[J]. Waste Management and Research, 2017, 35(2):132-140.
- [4] 陈龙,程昊,王谊,等.淀粉基可降解材料及其在食品工业中的应用[J].中国食品学报,2022,22(1):364-375.
Chen Long, Cheng Hao, Wang Yi, et al. Starch-based biodegradable materials and its applications in food industry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(1):364-375.
- [5] Liu W Y, Wang Z J, Liu J H, et al. Preparation, reinforcement and properties of thermoplastic starch film by film blowing[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106006.
- [6] 闫晓侠.直链淀粉纳米颗粒的结晶性质及其在热塑性淀粉复合材料中的应用[D].长春:吉林大学,2018.
Yan Xiaoxia. Crystallization properties of amylose nanoparticles and application in thermoplastic starch composites[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [7] 金科.淀粉的塑化及其复合材料研究[D].武汉:湖北工业大学,2021.

(下转第 69 页)

- tice and Theory, 2019, 91:69–82.
- [8] Xu Y J, Zhang Q W, Zhang W H. Optimization of injection molding process parameters to improve the mechanical performance of polymer product against impact[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 76:2 199–2 208.
- [9] Bensingh R J, Machavaram R, Boopathy S R, et al. Injection molding process optimization of a bi-aspheric lens using hybrid artificial neural networks (ANNs) and particle swarm optimization (PSO)[J]. Measurement, 2019, 134:359–374.
- [10] 翟豪瑞, 王小松, 熊新, 等. 用 Moldex3D 对副仪表盘热流道浇口时序的优化 [J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(6):54–56.
- Zhai Haorui, Wang Xiaosong, Xiong Xin, et al. Optimization of hot runner gate time sequence of auxiliary instrument panel by Moldex3D[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017, 29(6):54–56.
- [11] 翟豪瑞, 葛晓宏, 陈长秀, 等. 基于 Moldex3D 碳罐本体优化分析及模具设计 [J]. 模具工业, 2018, 44(1):40–45, 52.
- Zhai Haorui, Ge Xiaohong, Chen Changxiu, et al. Optimization analysis of carbon canister based on Moldex3D and the mould design[J]. Die & Mould Industry, 2018, 44(1):40–45, 52.
- [12] 张维合, 成永涛, 许淑娟, 等. 汽车后背门护板热流道大型注塑模设计 [J]. 中国塑料, 2019, 33(5):102–107.
- Zang Weihe, Cheng Yongtao, Xu Shujuan, et al. Design of large and hot runner injection mold for car rear door[J]. China Plastics, 2019, 33(5):102–107.
- [13] 徐伟, 王乾. 基于正交试验的塑料接线盒翘曲变形优化控制 [J]. 塑料, 2019, 48(5):74–77, 83.
- Xu Wei, Wang Qian. Warpage optimization of plastic junction box based on orthogonal test[J]. Plastics, 2019, 48(5):74–77, 83.
- [14] 刘强, 陈洪荣, 梅端, 等. 基于正交试验与 BPNN-GA 的航标灯外壳注塑工艺参数优化 [J]. 塑性工程学报, 2020, 27(7):123–129.
- Liu Qiang, Chen Hongrong, Mei Duan, et al. Process parameters optimization of injection molding of beacon light cover based on orthogonal test and BPNN-GA[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2020, 27(7):123–129.
- [15] 易志斌, 吴林倩, 温慧, 等. 基于 Moldflow 的汽车操纵杆注塑成型质量分析与优化 [J]. 塑料科技, 2019, 47(6):72–77.
- Yi Zhibin, Wu Linqian, Wen Hui, et al. Quality analysis and optimization of injection molding of automotive control handle based on Moldflow[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(6):72–77.
- [16] 高源熙, 杜武青, 王莹, 等. 基于 Moldflow 的生物仪器盖板注塑模具优化设计 [J]. 塑料工业, 2019, 47(1):64–68.
- Gao Yuanxi, Du Wuqing, Wang Ying, et al. Optimized design of biological instrument cover of injection mould based on Moldflow[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(1):64–68.
- [17] 钟波, 刘琼荪, 刘超林, 等. 应用数理统计 [M] 北京: 科学出版社, 2017.
- Zhong Bo, Liu Qionsun, Liu Chaolin, et al. Applied mathematical statistics[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [18] Chen W C, Nguyen M H, Chiu W H, et al. Optimization of the plastic injection molding process using the Taguchi method, RSM, and hybrid GA-PSO[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 83(9-12):1 873–1 886.
- 塑料, 2008, 37(4):83–86, 58.
- Li Zhiting, Zhang Shiqi. Torque rheological property experimental research of acetyl starch/PVA blends[J]. Plastics, 2008, 37(4):83–86, 58.
- [13] 杨晖, 黄明瑜, 王大中. 淀粉基生物降解塑料吹膜工艺及性能研究 [J]. 塑料制造, 2012(7):85–88.
- Yang Hui, Huang Mingyu, Wang Dazhong. Study on processing conditions and properties of starch-based biodegradable plastics blown film[J]. Plastics Manufacture, 2012(7):85–88.
- [14] Rodríguez-Castellanos W, Martínez-Bustos F, Rodrigue D, et al. Extrusion blow molding of a starch–gelatin polymer matrix reinforced with cellulose[J]. European Polymer Journal, 2015, 73:335–343.
- [15] 付吉瑞. 纳米二氧化硅改性 PHBH 包装膜的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- Fu Jirui. Study on PHBH packaging film modified by nano-SiO₂[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2019.

(上接第 55 页)

Jin Ke. Study on starch plasticization and composite materials[D]. Wuhan:Hubei University of Technology, 2021.

- [8] Thunwall M, Kuthanová V, Boldizar A, et al. Film blowing of thermoplastic starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(4):583–590.
- [9] Wang W T, Zhang H, Jia R, et al. High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/clay nanocomposite films[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 79:534–543.
- [10] 刘峰松. 聚乙烯醇对淀粉基发泡材料制备及性能的影响 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- Liu Fengsong. Effect of PVA on processing and properties of starch-based foaming material[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [11] Aslam M, Kalyar M A, Raza Z A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2018, 58(12):2 119–2 132.
- [12] 李志庭, 张世奇. 乙酰淀粉/PVA 共混体系转矩流变试验研究 [J].