

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.009

共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的制备及其热塑性分析

李金汤¹, 夏发明^{1,2}, 王晓广^{1,2}, 王洪龙¹, 李嘉彦¹

(1. 武汉纺织大学纺织科学与工程学院, 武汉 430200; 2. 湖北顶新环保新材料有限公司, 湖北黄石 435200)

摘要: 为研究山梨糖醇共辐照处理对淀粉结构及其热塑性能的影响, 采用高能电子束辐照淀粉/山梨糖醇, 对其微观结构进行分析, 并以共辐照淀粉/山梨糖醇粉末为原料, 甘油为增塑剂, 通过改变山梨糖醇含量, 探究山梨糖醇含量对共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇塑化性能的影响, 采用扫描电子显微镜、X射线衍射仪、差示扫描量热分析仪、热重分析仪、傅里叶变换红外光谱、X射线光电子能谱(XPS)仪、力学性能测试等手段表征共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的微观结构及其热塑性能。结果表明: 共辐照处理严重破坏了淀粉形貌, 使得部分山梨糖醇附着在淀粉颗粒表面; 共辐照处理不会改变淀粉的晶型; 热稳定性方面, 山梨糖醇共辐照处理使得样品在一定范围内热稳定性得到提高; XPS结果表明共辐照处理使玉米淀粉与山梨糖醇发生聚合反应, 推断出反应位点可能出现在淀粉葡萄糖单元的C2, C3, C6碳位处; 力学性能表明, 共辐照山梨糖醇质量分数为15%时, 对其拉伸强度改善明显, 达17.3 MPa; 继续增加共辐照山梨糖醇质量分数, 其拉伸强度下降。

关键词: 山梨糖醇; 共辐照; 热塑性; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0050-07

Preparation and Thermoplastic Analysis of Co Irradiated Thermoplastic Starch/Sorbitol

Li Jintang¹, Xia Faming^{1,2}, Wang Xiaoguang^{1,2}, Wang Honglong¹, Li Jiayan¹

(1. College of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;

2. Hubei New Environmental Protection Biomass Material Co., Ltd., Huangshi 435200, China)

Abstract : To study the effect of co-irradiation treatment with sorbitol on the structural properties and thermoplastic properties of starch, high-energy electron beams were used to irradiate sorbitol/starch and analyze its microstructure. co irradiation of starch/sorbitol was used as raw material and glycerol as plasticizer. By changing the content of sorbitol, the effect of sorbitol content on the plasticizing properties of co irradiated thermoplastic starch/sorbitol was studied, scanning electron microscope, X-ray diffractometer, dynamic stability control, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), mechanical property test etc. and other means were used to characterize its microstructure properties and thermoplastic properties. The results show that the co-irradiation treatment severely damaged the morphology of starch, causing some sorbitol to adhere to the surface of starch particles; co-irradiation treatment will not change the crystal form of starch; in terms of thermal stability, the co-irradiation treatment with sorbitol improves the thermal stability of the sample within a certain range; XPS indicates that co-irradiation treatment causes polymerization reaction between corn starch and sorbitol, and it is inferred that the reaction sites may be at the C2, C3, and C6 carbon positions of the starch glucose unit. The mechanical properties indicate that when the mass fraction of co-irradiated sorbitol is 15%, the fracture strength is significantly improved, reaching 17.3 MPa; continuing to increase the mass fraction of co-irradiated sorbitol results in a decrease in its breaking strength.

Keywords : sorbitol ; co-radiation ; thermoplasticity ; mechanical property

淀粉作为三大天然高分子材料之一, 具有低成本、天然可生物降解、产量大、获取便利、绿色环保

等优点, 常被作为各种工业产品的生产原料^[1-4]。但淀粉本身存在大量的羟基, 由于氢键的作用, 形成

通信作者: 王晓广, 教授, 研究方向为改性淀粉

收稿日期: 2023-06-03

引用格式: 李金汤, 夏发明, 王晓广, 等. 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的制备及其热塑性分析[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 50-56.

Li Jintang, Xia Faming, Wang Xiaoguang, et al. Preparation and thermoplastic analysis of Co irradiated thermoplastic starch/sorbitol[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 50-56.

较为稳定的双螺旋结构,使其熔融温度高于分解温度,加工可塑性有限,严重影响其使用性能^[5-6]。并且使用单一增塑剂塑化效果参差不齐,加工后会出现塑化不完全、结晶、力学性能差等问题,通过预糊化或者完全糊化改性的方式,使淀粉消晶,减少加工过程中淀粉重结晶现象,操作过程复杂,不利于工业化的生产与研究^[7]。相比其他常见增塑剂,山梨糖醇在结构上具有优势,一个单位山梨糖醇具有六个羟基,基于它的多羟基结构,其与淀粉的羟基结合的机会更多,使得淀粉本身羟基与羟基间的缔合作用减弱,即淀粉本身的氢键结构会受到破坏,因此对淀粉具有良好的增塑效果^[8-9]。另外,由于辐照会产生自由基与自由电子,使得体系的反应活性更高,因此选择将山梨糖醇与淀粉进行共辐照,通过自由基与自由电子的作用,使得山梨糖醇与淀粉通过电子束辐照形成一种新的聚合物,再经过高温剪切力以及增塑剂甘油的作用,更有效地对淀粉进行增塑,进一步拓宽热塑性淀粉的应用空间^[10-11]。因此选择低剂量的电子束辐照对山梨糖醇/淀粉进行辐照处理,旨在让山梨糖醇在辐照产生的自由基作用下,经热和剪切作用力,使淀粉分子键断裂,提高聚合物的应用空间。

笔者选择2 kGy与6 kGy电子束辐照剂量对淀粉与占淀粉干重10%的山梨糖醇进行共辐照处理,研究共辐照处理对淀粉结构性能的影响。然后选择6 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末,其中山梨糖醇单体含量分别占淀粉干基质量的5%,10%,15%,20%,25%;对其进行双螺杆挤出,探究单体含量对共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玉米淀粉:食品级,长春大成玉米有限公司;

山梨糖醇:分析纯,上海贤鼎生物科技有限公司;

碘化钾:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

甘油:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氘代二甲亚砜:化学纯,上海沪试实验室器材股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

高速混合搅拌器:SHR-10A型,张家港市星光降解塑料机械有限公司;

真空干燥箱:DHG-9240A型,上海精宏实验设

备有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Empyrean型,荷兰帕纳科分析仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):TESCAN MIRA LMS型,泰思肯(中国)有限公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo Scientific K-Alpha型,苏州赛恩斯仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Diamond DSC型,铂金-埃尔默仪器上海有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX型,德国布鲁克光谱仪器公司;

热重分析(TG)仪:TG209 F1型,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;

微型注塑机:SZS-15型,武汉瑞鸣实验设备有限公司;

万能材料测试仪:YG028型,温州方圆仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的制备。

称取定量已烘干的玉米淀粉、占淀粉干重10%的山梨糖醇,使用定量的蒸馏水进行溶解,在高速混合搅拌器中混合均匀,放入自封袋中,选择2 kGy与6 kGy的辐照剂量进行电子束辐照,获得共辐照淀粉/山梨糖醇粉末。

(2)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的制备。

称取6 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末(山梨糖醇含量分别为:5%,10%,15%,20%,25%),与占淀粉干重40%的甘油混合均匀,放置24 h后,在双螺杆挤出机上制备6 kGy共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇母粒;其中双螺杆挤出机一区~六区的温度分别为95,100,110,115,120,110 °C。螺杆转速为280 r/min。

(3)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇样条的制备。

将步骤(2)所制样品进行切粒,在微型注塑机上按照ISO527-2-2012进行哑铃状样品的制备,设置注射区温度为120 °C,模板区温度为35 °C,注射时间5 s,加压10 s,注塑压力为0.9 MPa。

1.4 性能测试

SEM测试。将山梨糖醇共辐照淀粉表面、热塑性淀粉样条脆断后的截面喷金,之后对其形貌进行

表征,测试电压为3 kV。

XRD 表征。采用XRD仪对样品晶体结构进行表征,测试参数为管电压40 kV,电流30 mA,扫描范围 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}$,扫描速度 $2^{\circ}/\text{min}$,步长为 0.0131° 。

FTIR 测试。将样品粉末与KBr按1:100质量比烘干研磨压片后采用红外光谱仪测试;

XPS 测试。将样品干燥处理后,用导电胶固定在样品台上,放入XPS仪中进行测试。

DSC 测试。采用DSC仪对样品进行测试,设置仪器从 30°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 180°C ,再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率下降至 20°C 。

TG 测试。采用TG仪对样品进行热稳定性的测试,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率,从室温升温到 800°C 。

拉伸性能测试。根据ISO 527-2-2012测试标准,以拉伸速率为 $100\text{ mm}/\text{min}$,间距30 mm,预加张力10 N,测试一组注塑样品求平均值。

2 结果与分析

2.1 共辐照淀粉/山梨糖醇粉末表征与分析

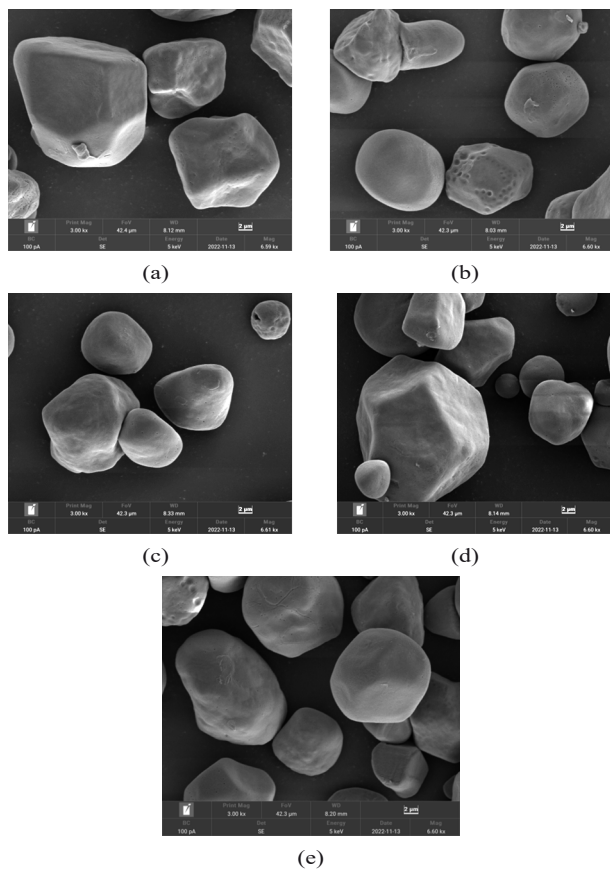
(1) 共辐照淀粉/山梨糖醇粉末微观形貌分析。

图1分别为玉米淀粉、2 kGy辐照淀粉、6 kGy辐照淀粉、2 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末、6 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的SEM图片。由图1可以看出,玉米淀粉颗粒大小不一,表面不平整无规则,形状有棱角的多边形。经过2 kGy的电子束辐照后,淀粉颗粒表面凹槽减少,变成了边缘较圆滑的球状,并且随着辐照剂量增大到6 kGy后,颗粒碎片化居多,出现更多的圆球状,这说明辐照对淀粉分子的分解作用较大。共辐照淀粉/山梨糖醇粉末样品中,除淀粉颗粒逐渐圆润呈球状外,表面还具有一定的孔隙,说明辐照产生的自由基能够使淀粉分子的糖苷键断裂,可能使山梨糖醇附着在淀粉表面,促进后续热塑性淀粉的加工。

(2) 共辐照淀粉/山梨糖醇粉末结晶性能分析。

图2为玉米淀粉、辐照淀粉、共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的XRD图,由图2看出,样品在 15° , 17° , 18° , 23° 附近出现衍射峰,可以判定为典型玉米淀粉的A型结晶^[12-13],高能电子束通过能级射线对玉米淀粉进行物理手段处理,经过电子束辐照后的淀粉在结晶结构上并未发生改变,由此表明电子束辐照并不会影响淀粉的结晶类型,共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的晶型也未发生改变。

(3) 共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的FTIR分析。



a—玉米淀粉;b—2 kGy辐照淀粉;c—6 kGy辐照淀粉;
d—2 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末;
e—6 kGy共辐照淀粉/山梨糖醇粉末

图1 玉米淀粉、辐照淀粉、共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的SEM图(放大3 000倍)

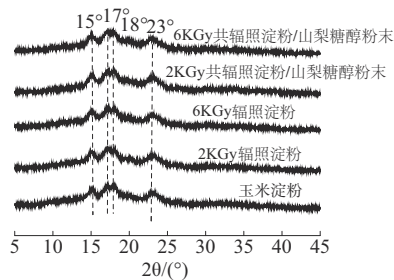


图2 玉米淀粉和共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的XRD谱图

图3为各样品的FTIR图。从图3可以看出,各测试样品与玉米淀粉具有相同的振动峰,均在 $3\,387.64\text{ cm}^{-1}$ 附近出现—OH振动峰, $2\,931.28\text{ cm}^{-1}$

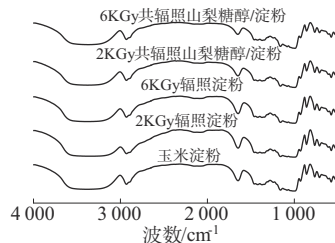


图3 玉米淀粉和共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的FTIR图

附近为—CH振动峰, $1\,002.79\text{ cm}^{-1}$ 附近为C—C键的伸缩峰^[14], 酰胺基团N—H振动峰在 $1\,652.15\text{ cm}^{-1}$, 由于山梨糖醇中的—OH振动峰大于 $3\,000\text{ cm}^{-1}$, 故可能与淀粉分子的一OH振动峰重合, 所以引入山梨糖醇, 并不会对辐照淀粉造成影响而产生新的官能团。

(4)共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的XPS分析。

图4为玉米淀粉与共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的XPS图谱, 从图4可以看出C元素分布的结合能, 在 286.4 eV 处的峰对应为C—O基团, 在 288.4 eV 处代表C=C=O基团的存在, 288.4 eV 表明O=C—O基团的存在。

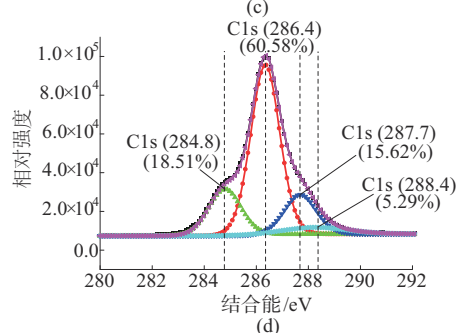
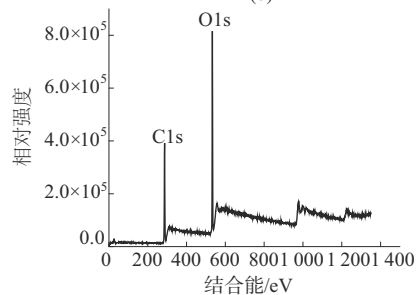
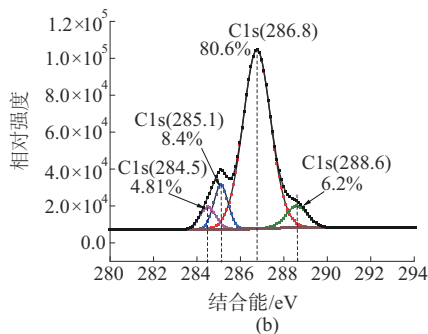
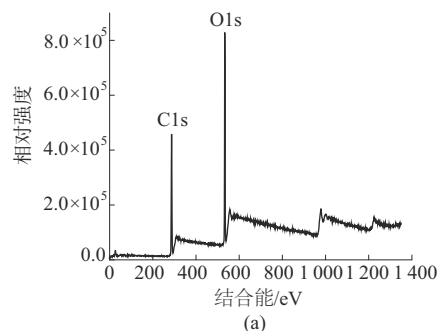
对各化学结构相对含量的测定结果表明, 共辐照淀粉/山梨糖醇粉末中C—O和C=O的含量存在明显差异, 这种差异表明玉米淀粉与山梨糖醇发生了聚合反应。玉米淀粉中C—O含量为60.58%; 处理后, G-山梨糖醇中的C—O含量增加到80.6%。是因为辐照条件使得淀粉和山梨糖醇中的C—OH上的一OH键断裂, 导致C—O基团增加。同时由于山梨糖醇中—OH的加入, 使得C—O基团发生了一定的偏移, 在 285.1 eV 处出现了一个新的峰。同时玉米淀粉中C=O含量为5.29%; 处理后G-山梨糖醇的C=O含量增加到6.2%, 表明通过反应生成了新的C=O基团。由于淀粉葡萄糖单元中有三个羟基, 分别在2, 3, 6碳位上, 推断出反应的位点可能在C2, C3, C6处。

2.2 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的表征与分析

(1)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇微观形貌分析。

图5为共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇样品的截面形貌, 其放大倍数为3 000倍, 当山梨糖醇质量分数为5%时, 样品截面有明显淀粉颗粒, 说明在高温和剪切力的作用下, 增塑剂的含量不够, 淀粉颗粒无法完全包裹单体进行溶胀塑化。随着山梨糖醇含量的增加, 图5b样品中的淀粉颗粒明显减少; 当山梨糖醇质量分数增加到15%时, 样品断面较光滑, 无发黏现象, 表明山梨糖醇在电子束作用下, 更多地充当了淀粉塑化的成核剂。当山梨糖醇质量分数增加到20%和25%时, 共辐照样品断面均出现“褶皱”, 样品均发黏, 表明山梨糖醇含量过多, 淀粉分子无法容纳过量的增塑剂, 导致样品表面增塑剂析出现象严重^[15]。

(2)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇结晶性能分析。

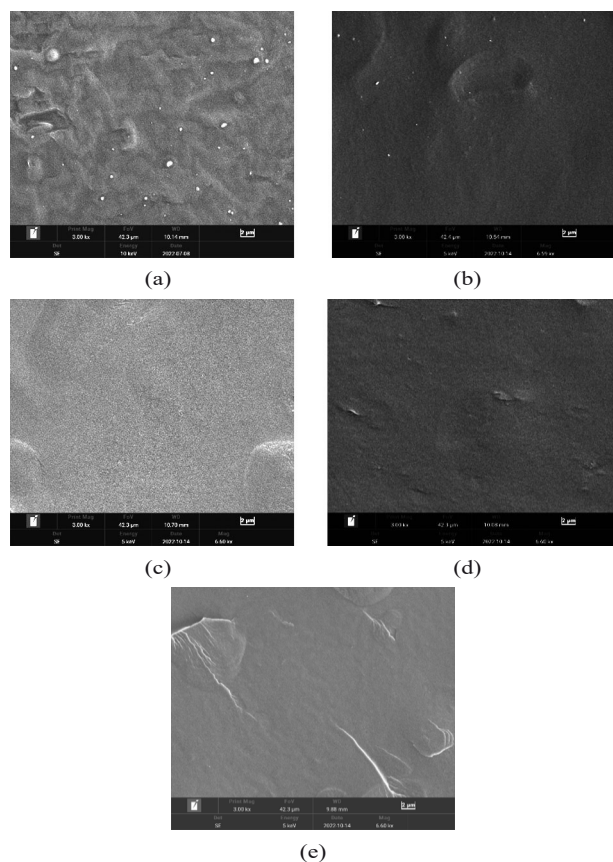


a—共辐照淀粉/山梨糖醇粉末元素全谱;
b—共辐照淀粉/山梨糖醇粉末碳元素分布图;
c—玉米淀粉元素全谱;d—玉米淀粉碳元素分布图

图4 玉米淀粉和共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的XPS谱图

图6为共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的XRD图。

由图6可知, 电子束直接辐照淀粉, 并不会对淀粉的结晶结构造成破坏, A型结晶的玉米淀粉XRD图谱在 15° , 17° , 18° 和 23° 附近有强峰, 晶胞中的水分子分别位于每个双螺旋之间^[16-17]。从图6能够看出, 玉米淀粉和共辐照淀粉/山梨糖醇粉末样品与甘油塑化后, 5% 和 10% 山梨糖醇的样品在 20.4° , 23° 附近出现结晶峰, 15%~25% 山梨糖醇的样品并未出现明



山梨糖醇质量分数:a—5%;b—10%;
c—15%;d—20%;e—25%

图5 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的SEM图(放大3 000倍)

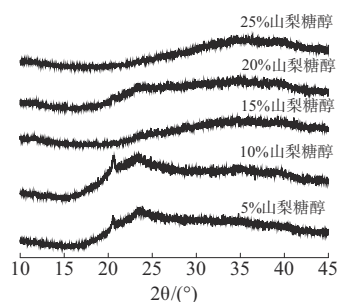


图6 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的XRD图

显的结晶峰,山梨糖醇小分子单体质量分数在10%左右进行电子束辐照后,再与甘油混合加工得到的样品,没有明显的结晶结构,可能是由于山梨糖醇可作为热塑性淀粉的增塑剂使用,超过一定范围,对淀粉增塑过度,从而对其结晶程度产生影响,这为研究以淀粉为主料的可降解塑料制品的“重结晶”问题提供了一种方案。

(3)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的DSC分析。

图7为共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的DSC图,山梨糖醇质量分数为5%~25%的样品对应的最大吸收峰分别在77.6℃、79.5℃、88℃、79℃、80℃,

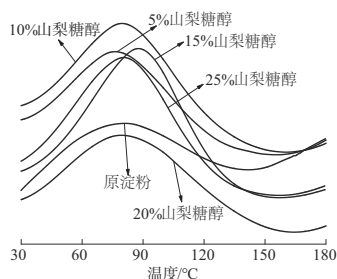
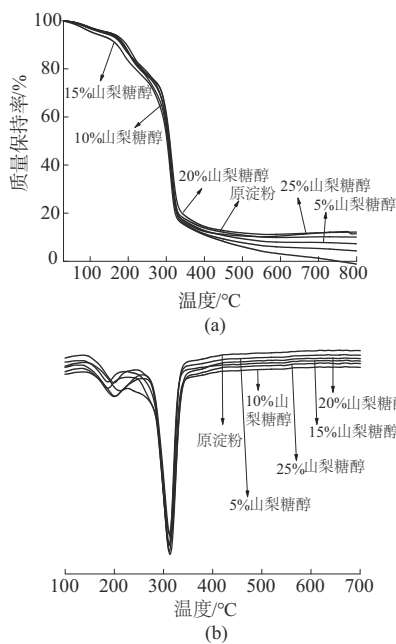


图7 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的DSC图谱

熔融温度呈现先增后降的趋势,说明共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇样品在受热后淀粉分子被裂解程度加深,从而导致熔融温度有所下降。从而进一步说明山梨糖醇共辐照处理有利于提高淀粉的热塑性加工。

(4)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇热稳定性分析。

图8为共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的TG与DTG图谱,由图8可见,样品主要出现了两次失重区间,第一阶段在100~250℃,主要是水分、甘油与山梨糖醇的热分解运动,其中水分在100℃左右开始蒸发,甘油、山梨糖醇主要在160~170℃开始分解,从而导致测试样品质量的减少;第二阶段在250~350℃,这一阶段为淀粉的多糖分子在高温下分解直至完全炭化的过程。从图8与表1可以看出,山梨糖醇质量分数从5%增加到25%不同添加量的五个共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇样品的热分解开始温度分别为268℃、272℃、288℃、276℃、275℃,都在270~280℃附近,但随着山梨糖醇含量的增加,



a—TG曲线;b—DTG曲线

图8 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的TG与DTG图谱

表1 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇DTG数据

项目	5%山梨糖醇	10%山梨糖醇	15%山梨糖醇	20%山梨糖醇	25%山梨糖醇
$T_d/^\circ\text{C}$	268	272	280	276	275
$T_m/^\circ\text{C}$	311.4	312.2	311	314.1	313

注: T_d —玉米淀粉热分解开始温度; T_m —玉米淀粉热分解最大速率温度

其热分解开始温度有小幅上升而后趋于稳定,这可能是由于山梨糖醇的引入,与甘油共同作用于淀粉分子,形成较为稳定的结构,使辐照淀粉在塑化后耐温效果有所改善。并且当山梨糖醇的含量较少时,共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇内部结构被破坏,会加剧分解速度,从而为热塑性塑料改善降解周期提供一种思路。

(5)共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇力学性能分析。

拉伸强度和断裂伸长率是衡量热塑性淀粉使用性能的一项重要指标。图9为共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的力学性能图。如图9所示,当山梨糖醇质量分数为5%~15%时,随其含量的增加,共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的拉伸强度由8.8 MPa变为17.3 MPa,说明山梨糖醇中的羟基能够对淀粉基团上的氢键产生作用,从而对共辐照淀粉进行增塑,降低淀粉分子间的强作用力,从而提高其力学性能^[18]。当山梨糖醇质量分数为15%,共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇拉伸强度最大,为17.3 MPa,断裂伸长率为35.1%。继续增加山梨糖醇的含量,其拉伸强度下降,出现这种现象的原因可能是山梨糖醇中的羟基与淀粉中的羟基在电子束辐照下形成的新的作用力,同时部分未参与反应的山梨糖醇可以作为增塑剂,与甘油相结合,使淀粉分子排列有序。

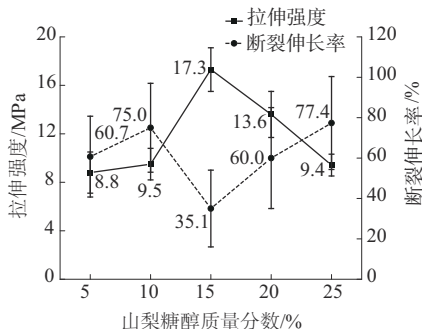


图9 共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的力学性能图

3 结论

选用山梨糖醇与玉米淀粉进行共辐照处理,得到共辐照淀粉/山梨糖醇粉末,对其微观形貌与结构进行表征;后选择辐照剂量为6 kGy的共辐照淀粉/

山梨糖醇粉末,控制单体山梨糖醇的含量分别占淀粉干基质量的5%,10%,15%,20%,25%,再与40%甘油混合进行塑化处理,得到共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇,后对其结晶性能、热学性能、热稳定性、力学性能以及微观形貌等进行表征,主要结论如下:

(1)结晶性能表明,共辐照处理不会对共辐照淀粉/山梨糖醇粉末的晶型产生影响,对于共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇,随山梨糖醇含量增加,20.4°与23°附近结晶峰消失。

(2)热力学性能表明,共辐照山梨糖醇的引入,与甘油共同作用于淀粉分子,形成一种较为稳定的结构,使共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的耐温效果有所改善。

(3)微观形貌表明,辐照处理对淀粉颗粒的影响较大,使山梨糖醇附着在淀粉颗粒表面;共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇样品形貌较平整,但随着含量的增加,样品表面甘油析出较严重,说明山梨糖醇对改性淀粉也具有增塑作用。

(4) FTIR 谱图说明,山梨糖醇共辐照处理不会对其化学键产生影响。

(5) XPS 能谱说明,共辐照处理使玉米淀粉与山梨糖醇发生聚合反应。由于淀粉葡萄糖单元中有三个羟基,分别在C2,C3,C6碳位上,推断出反应的位点可能在葡萄糖单元的C2,C3,C6处。

(6)力学性能测试说明,山梨糖醇在共辐照作用下,对共辐照热塑性淀粉/山梨糖醇的力学性能有所改善,并呈现出先增大后降低的趋势。这是由于山梨糖醇在电子束辐照作用下,分子上的羟基与淀粉分子上的羟基发生反应,产生新的作用力。

参考文献

- [1] 李金汤,夏发明,王晓广,等.水溶性聚酯与甘油对淀粉/PBAT复合材料增容效果研究[J].工程塑料应用,2022,50(10):125-130.
Li Jintang, Xia Faming, Wang Xiaoguang, et al. Study on the compatibilization effect of water-soluble polyester and glycerol on starch/PBAT composite materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10):125-130.
- [2] 陈刚.电子束辐照应用和高分子材料耐辐照改性研究进展[J].化纤与纺织技术,2020,49(10):10-12.
Chen Gang. Research progress on electron beam irradiation application and radiation resistance modification of polymer materials[J]. Chemical Fiber and Textile Technology, 2020, 49(10):10-12.
- [3] Zhao H, Zheng Y, Wang Z, et al. Preparation of a bacterial flocculant by using caprolactam as a sole substrate and its application in amoxicillin removal[J]. Journal of Environmental Management,

- 2021,294. DOI:10.1016/j.jenvman.2021.113026.
- [4] Zuo Y, Gu J, Tan H, et al. The characterization of granule structural changes in acid-thinning starches by new methods and its effect on other properties[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 28(5):479–489.
- [5] 陈学思, 陈国强, 陶友华, 等. 生态环境高分子的研究进展[J]. *高分子学报*, 2019, 50(10):1 068–1 082.
Chen Xuesi, Chen Guoqiang, Tao Youhua, et al. Research progress in ecological environment polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(10):1 068–1 082.
- [6] Wang L, Liu X, Wang J. Structural properties of chemically modified Chinese yam starches and their films[J]. *International Journal of Food Properties*, 2016, 20(6):1 239–1 250.
- [7] Tappiban P, Zhao J, Zhang Y, et al. Effects of single and dual modifications through electron beam irradiation and hydroxypropylation on physicochemical properties of potato and corn starches[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 220: 1 579–1 588.
- [8] 房子蔚, 王雨生, 于真, 等. 山梨糖醇和麦芽糖醇对玉米淀粉糊化和老化性质的影响[J]. *食品科技*, 2022, 47(7):217–223.
Fang Ziwei, Wang Yusheng, Yu Zhen, et al. The influence of Sorbitol and Maltitol on the gelatinization and aging properties of Corn starch[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(7):217–223.
- [9] Chen M, Cong T, Ji X, et al. Effects of different ratios of mannitol to sorbitol on the functional properties of sweet potato starch films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124914.
- [10] 潘丽红. 电子束辐照对偏高水分稻谷储藏品质及淀粉性质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
Pan Lihong. Effect of electron beam irradiation on storage quality and starch properties of rice with high moisture content[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [11] 王晓广, 吴海燕, 汤月华. 60Co- γ 射线及微波辐照双重作用下淀粉的结构表征[J]. *纺织学报*, 2011, 32(5):71–73, 79.
Wang Xiaoguang, Wu Haiyan, Tang Yuehua. 60Co- γ Structural characterization of starch under dual effects of radiation and microwave irradiation[J]. *Journal of Textile Research*, 2011, 32(5): 71–73, 79.
- [12] 李嘉彦, 夏发明, 王晓广, 等. 不同增容剂对PBAT/TPS复合材料性能影响[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(8):48–52.
Li Jiayan, Xia Faming, Wang Xiaoguang, et al. Effects of different compatibilizers on the properties of PBAT/TPS composite materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(8):48–52.
- [13] 程文喜, 白深奥, 万如意, 等. 聚丁二酸丁二酯/乙酸酯淀粉/淀粉复合材料制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(5):34–38.
Cheng Wenxi, Bai Shenao, Wan Ruyi, et al. Preparation and properties of polybutylene succinate/acetate starch/starch composite materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(5):34–38.
- [14] 胡琼恩, 李婷, 东为富. 酯化淀粉接枝丙烯酸甲酯共聚物的制备与性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(6):104–107, 123.
Hu Qiongen, Li Ting, Dong Weifu. Preparation and performance study of esterified starch grafted methyl acrylate copolymer[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(6):104–107, 123.
- [15] Obadi M, Qi Y, Xu B. High-amylose maize starch: Structure, properties, modifications and industrial applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 299. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.120185.
- [16] 何涛涛. 丁二酸酯化淀粉浆料的制备及其浆纱性能研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2020.
He Shentao. Preparation of succinic acid esterified starch size and study on its sizing performance[D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University, 2020.
- [17] 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.
Jin Ke. Research on plasticization of starch and its composite materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2021.
- [18] 廖娟, 柏宗春. 热塑性辐照玉米淀粉薄膜的制备及表征[J]. *核农学报*, 2017, 31(6):1 094–1 099.
Liao Juan, Bai Zongchun. Preparation and characterization of thermoplastic irradiated corn starch film[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2017, 31(6):1 094–1 099.