

淀粉 / 植物纤维改性的研究现状

刘 鹏, 李方义, 管凯凯, 李 刚, 李剑峰, 贾秀杰

(山东大学机械工程学院 & 高效洁净机械制造教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

[摘 要] 淀粉和植物纤维作为淀粉 / 植物纤维基材料的主要原料, 二者的预处理和兼容性一直是研究的难点和热点。在多年研究生物质材料的基础上, 综述了国内外可用于生物质材料研发方向的淀粉和植物纤维改性的研究现状, 指出了淀粉和植物纤维预处理之间的联系, 总结了几种具有发展前景的复合改性法。

[关键词] 淀粉改性; 植物纤维改性; 淀粉 / 植物纤维基材料; 复合改性

[中图分类号] TB34 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2013) 增刊 2-0154-06

0 前 言

在越来越大的环境压力下, 绿色材料成为研究发展的趋势, 其中淀粉 / 植物纤维基材料因其材料来源广泛、成本低、环境友好等优势成为研究的热点。该材料以淀粉、植物纤维为主要原料, 并添加助剂发泡而成。具有工艺简单、全生命周期无污染、防震抗震性能好等优点, 不仅可以制作防震内衬, 也可替代 EPS 制作填充颗粒物体, 是 EPS 发泡塑料的理想替代品。

淀粉作为一种可再生资源分布非常广泛, 其低廉的成本促使淀粉工业蓬勃发展。然而, 大多数的天然淀粉存在许多性质上的不足, 例如不溶于冷水、淀粉糊易老化、低温下发生凝沉、成膜性差等, 使其在食品、包装、造纸、纺织和医药等领域的应用受到限制。因此, 需要对淀粉进行变性处理来改变其分子结构, 优化其使用性能, 适应现代化工业新材料、新工艺要求。

植物纤维可降解复合材料的开发利用, 既可充分利用生物资源, 又能减少不可降解石油基高分子材料的用量。但是, 由于植物纤维细胞壁特殊成分结构使其与其他材料的相容性比较差, 复合材料常因植物纤维的分散不佳导致其力学性能难以满足市场要求。因此, 对植物纤维进行表面预处理, 提高纤维复合材料的物理强度, 同时改善二者的界面相容性, 成为制备性能优良复合材料的关键。

以下讨论了各种淀粉改性方法对于淀粉以及最终产品性能的提高, 指出特定改性方法增强淀粉对植物纤维的黏附性能, 要得到满足综合使用要求的淀粉, 须进行复合改性; 在淀粉改性的基础上, 综述了各种植物纤维改性的研究现状, 得出偶联改性提升纤维与淀粉的界面粘结性、蒸汽爆破改性具有发展前景的结论。

1 淀粉改性

在淀粉 / 植物纤维基材料中, 淀粉主要起粘结剂的作用, 也是重要的基体, 约占混配干料质量的 20%。由于淀粉结构单元上存在大量的分子内和分子间氢键(见图 1, 图 2), 因此, 淀粉一般存在有 15% ~ 45% 的结晶, 由于其玻璃化转变温度与分解温度非常接近^[1], 所以淀粉本身不具有可塑性。为增强湿料的流变性能, 提高淀粉与植物纤维间的嵌合能力, 在保证材料整体力学性能的同时降低材料的成型难度, 对淀粉的改性处理一直是研究的热点和难点。

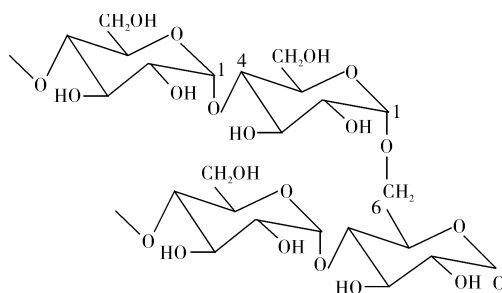


图 1 支链淀粉分子结构

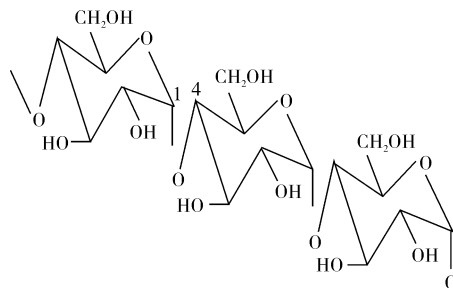


图 2 直链淀粉分子结构

1.1 淀粉的化学改性

1.1.1 氧化改性

氧化改性可以得到成膜性能好、透明度高的淀粉膜, 通过增加淀粉羧基含量, 使得氧化淀粉比原来的淀粉的粘性大大提高^[2], 将氧化淀粉应用于生物质材料的原料制备中, 会起到改善浆料流动性、提高制品防腐防霉性的作用。

制备氧化淀粉的反应机理是淀粉分子 D-葡萄糖残基在氧

[收稿日期] 2013-10-08

[基金项目] 国家自然科学基金(51275278, 51175312); 山东省自然科学基金(2010ZR2010EM007); 山东大学交叉学科培育项目(2012JC004); 济南市科技计划项目(201114222) 资助

[通信作者] 李方义, 主要研究生物质全降解工业缓冲包装材料

化剂作用下,葡萄糖单元上的伯羟基和仲羟基被氧化成醛基或羧基。常用氧化剂主要有过氧化氢、次氯酸钠等,徐洋^[3]和胡震^[4]使用次氯酸钠作氧化剂在碱性条件下分别氧化小麦淀粉和马铃薯淀粉,氧化淀粉的粘度性质发生了较大的变化,表现为易糊化,糊粘度大大降低,凝沉倾向减弱。常温下过氧化氢并不影响淀粉分子,但在一定温度和催化剂存在下,淀粉分子能被过氧化氢氧化。以硫酸铜为催化剂、过氧化氢为氧化剂,在45℃的温度条件下制备氧化淀粉,氧化淀粉中羧基含量(0.50%)相对最高^[5]。

次氯酸钠氧化淀粉存在氧化度低、黏度低、黏结性能相对较差的缺点,但其糊化温度低、流动性好、成膜性能好、反应容易控制,因而工业上使用最普遍。过氧化氢氧化淀粉不仅增加了淀粉的流动性、抗凝冻性和防腐防霉能力,而且过氧化氢最终分解为水,对环境无污染,是一种比较理想的氧化剂。

1.1.2 酯化变性

醋酸酯淀粉是淀粉分子中的羟基与乙酰化剂进行取代反应而制备的,通过乙酰化作用改善淀粉与溶剂的亲合力,使其具有糊化温度较低、持水性好、凝沉性弱、储存稳定的特性,可用于生物质材料的研究,以改善生物质制品易老化的缺点。

在以乙酸酐为酯化剂改性马铃薯淀粉的研究中,通过正交试验确定马铃薯酯化的最佳工艺条件:温度25℃,pH=9,添加6%乙酸酐,反应1h^[6]。为了得到以醋酸乙烯酯为酯化剂制备醋酸酯化淀粉的最佳工艺组合,张杰等采用马丁法提取小麦A淀粉,以乙酸乙烯酯为酯化剂制备酯化淀粉,酯化剂用量提高到25%^[7]。在国外对酯化淀粉的研究中,Sirirat等^[8]以美人蕉淀粉与乙酸酐于室温下,溶液的pH值在8.0~8.5之间进行酯化反应制备低取代度的酯化淀粉,实验发现:提高酸酐的浓度可以提高酯化度。

在酯化的过程中,伴随着淀粉分子量的剧烈下降,从而降低了淀粉的内聚能,不适合用于制备热塑性塑料,此外,酯化效率低、酯化剂成本高也促使其他酯化工艺的创新,拓展酯化淀粉的应用领域。

1.1.3 醚化变性

醚化淀粉是淀粉分子中的羟基与反应活性物质反应生成的淀粉取代基醚,包括羟烷基淀粉、羧甲基淀粉、阳离子淀粉等。由于淀粉的醚化作用提高了粘度稳定性,且在强碱性条件下醚键不易发生水解^[9],有助于生物质包装材料制备工艺中纤维碱处理改性的进行。

林秀培等^[10]研究了淀粉羧甲基变性、季铵阳离子化变性以及羧甲基-季铵阳离子化双重变性对羊毛纤维黏附性能的影响,实验结果表明:上述3种醚化变性方式都能改善淀粉对羊毛纤维的黏附性能。同样,在季铵醚化改性对磷酸酯淀粉浆料性能的影响的研究中,通过性能对比试验发现:随着季铵阳离子取代度的增加,这种变性淀粉浆液的黏度明显提高,对棉纤维的黏附性能增大,浆膜的断裂伸长率增大^[11]。

目前,工业用醚化型阳离子淀粉的取代度(DS)一般低于0.2。高取代度的阳离子淀粉性能好,但较难制备,反应效率较

低,成本较高^[12]。如Heinze T^[13]制备了取代度为1.05的阳离子淀粉,反应效率仅为52%。

1.1.4 交联变性

交联处理方法可获得高凝胶强度的改性淀粉,但单一交联变性只能提高高凝胶强度,复合变性成为国内外研究的新方向。Pawinee D^[14]采用STMP和STPP一步法制备了交联磷酸化复合变性大米淀粉,用于冷冻食品的添加剂。为了研究交联乙酰化复合改性对淀粉性能的提升,唐洪波等^[15]对葛根淀粉经过交联乙酰化后,其冻融稳定性、热粘度稳定性、抗酸性、抗碱性增强。李倩等^[16]采用一步和二步合成法、以三偏磷酸钠为交联剂制备交联酯化改性甘薯淀粉,发现一步法改性的交联酯化甘薯淀粉具有更好的峰值粘度和稳定性,二步法改性的交联酯化甘薯淀粉具有更好的抗凝沉性。

交联复合改性后的淀粉同时具有2种以上改性淀粉的优点,因此其许多性能优于原淀粉。交联淀粉提高了糊化温度和粘度,抗剪切力比原淀粉糊稳定程度有很大提高,交联淀粉的抗酸、碱稳定性也大大优于原淀粉。

1.1.5 接枝共聚

淀粉接枝共聚物是一类新型功能性材料,具有天然高分子材料和合成高分子材料的双重性能。通过研究淀粉单体配比及引发剂和交联剂浓度对St-AM-IA高吸水树脂的吸水能力的影响后发现,淀粉-丙烯酰胺-衣康酸的接枝共聚物的吸水能力大大提高^[17]。为了生成淀粉-丙烯酰胺-丙烯酸三元接枝共聚物,尚小琴等^[18]以丙烯酰胺和丙烯酸为接枝单体,采用反相乳液聚合技术对木薯淀粉进行接枝共聚改性,红外光谱和电镜扫描表征证明:接枝共聚反应发生在淀粉颗粒表面。Lu shao-jie等^[19]在反相乳液中合成了St-g-PAM共聚物,通过光谱分析证实了接枝物的存在。然后经过水解反应制备了相应的阴离子型衍生物,并研究了其耐温性、耐盐性及抗剪切力性质,实验结果表明:接枝阴离子型聚丙烯酰胺具有很好的热稳定性和耐盐性。

前面着重介绍的反相乳液聚合方法^[20]克服了水溶液法的不足,为淀粉接枝共聚反应提供了一条新的途径,但此法仍存在体系不稳定、易聚结、产物相对分子质量受反应速度影响等问题。

1.2 淀粉的物理改性

1.2.1 物理增塑

淀粉的物理增塑是指淀粉微细化,通过借助热、机械力、物理场等物理手段破坏淀粉结构或添加偶联剂、增塑剂、结构破坏剂等改性剂,同时改性剂本身与淀粉的羟基发生络合反应,破坏淀粉结晶区,使其刚性结构消失,塑性增强,以提高淀粉的疏水性并增强淀粉和合成塑料的相容性,从而实现了淀粉塑化改性^[21]。

机械活化能显著提高玉米淀粉乙酰化反应的取代度,反应时间缩短,反应温度降低,对催化剂和醋酸酐用量依赖性降低。机械活化作用能破坏玉米淀粉的结晶结构,结晶度降低,最终

由多晶态转变成非晶态,反应试剂的扩散阻力下降。而且,通过红外光谱分析表明:淀粉在活化过程中并没有新的基团产生^[22-23]。Sun等^[24]以淀粉和PLA为原料,以聚乙二醇、聚丙烯醇等为增塑剂,共混制成了高强度塑料,其性能与PLA接近,但成本明显降低。

1.2.2 热塑性增塑

淀粉的热塑性原理是在热力场、外力场和增塑剂的作用下,淀粉分子间和分子内氢键被增塑剂与淀粉之间较强的氢键作用所取代,淀粉分子活动能力得到提高,使玻璃化转变温度降低。

Mato Thunwall等^[25]在淀粉、甘油和水的质量比为20:6:9的条件下制备热塑性淀粉片材。研究表明:高直链淀粉制备的热塑性淀粉的玻璃化转变温度高于常规淀粉,制品的拉伸强度和断裂应力分别比常规淀粉高出40.0和5.1MPa。Angellier等^[26]用玉米淀粉为原料,以水解天然淀粉得到的淀粉超小晶体为增强剂,甘油作增塑剂研究热塑性淀粉,结果表明:由于粒子和粒子、粒子和基体之间形成的氢键产生强烈的相互作用,从而使体系得到增强。姚东明^[27]采用尿素、甘油为塑化剂制备热塑性淀粉材料,考察了尿素与甘油不同比例对热塑性淀粉塑化效果的影响,得出热塑性淀粉最佳塑化质量比为淀粉:尿素:甘油为100:20:20。左迎峰等^[28]采用甘油、甲酰胺和尿素按不同比例混合,作为复合增塑剂对玉米淀粉进行塑化处理。结果表明:复合增塑剂采用甘油/甲酰胺/尿素三者混合时,对淀粉的塑化效果最好。

本课题组在多年研究生物质材料的基础上,已总结出一套比较成熟的热塑性淀粉塑化工艺方案,当塑化剂含量为12%时,塑化效果最好^[29]。热塑性增塑的方法操作简单,增塑剂的比例容易控制,是一种比较有效的方法。

2 植物纤维改性

在淀粉/植物纤维基材料中,纤维是质量比最大的原料,约占30%左右。由于纤维素超分子结构是晶区与非晶区二相共存的状态(见图3),这直接影响到纤维素的化学反应性能以及化学改性的均一性。而且植物纤维表面呈亲水性,与疏水性聚合物基体相容性差,导致植物纤维分散不佳,将直接影响材料的使用性能。因此,采用合适的方法对纤维进行表面处理,改善二者的界面相容性,使其均匀分散是制备性能优良复合材料的关键^[30]。

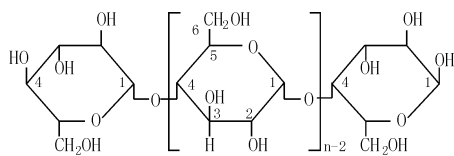


图3 纤维素分子链结构

植物纤维表面预处理的方法主要有物理法和化学法。物理法主要包括热处理、静放电处理、蒸汽爆破处理等;化学法主要包括表面接枝法、活性剂改性法、碱处理法、酯化改性法以及

界面偶合法等。

2.1 植物纤维的物理法改性

2.1.1 热处理改性

热处理改性是研究较早的一种方法,主要用于制造无胶纤维板和木材处理等领域。Garlata等^[31]使用洋麻纤维为原料,在180℃下热处理60min和200℃处理后,纤维的拉伸强度均降低。杨庆斌等^[32]对玉米纤维进行热处理研究,发现在温度不超过130℃时,温度对玉米纤维的力学性能影响不大,但在高温处理时力学性能显著变差,温度和时间对力学性能均有影响,热处理时间超过20min,力学性能显著变差。

不难看出,热处理法工艺简单,可有效除去植物纤维中的水分,但是热处理会导致纤维拉伸强度降低,加工性能下降,不利于复合材料力学性能的提高。

2.1.2 静放电改性

静放电是一种不改变纤维整体性质的重要表面刻蚀方法,如电晕放电、低温等离子体处理、辐射处理等^[33]。

电晕放电可以大量激活纤维素表面的醛基,使纤维表面的氧化活性提高,进而改善纤维的表面能。Ma等^[34]研究了不同温度下对棉纤维进行电晕处理对纤维本身拉伸强度的影响后发现,50℃时电晕处理纤维的拉伸强度最高,与淀粉之间的黏结性能最好。Li等^[35]采用电子束辐照法制备了聚己内酯/剑麻(PCL/SF)复合材料,发现在电子束辐照下,PCL和SF分子链均会发生断裂和重排,形成的交联网状结构提高了其力学性能。程抗等^[36]采用放电等离子体对活性炭纤维表面进行改性,实验结果表明:放电改性过程可以有效地向活性炭纤维表面引入有利于脱硫脱氮的含氧、含氮官能团;当电压为8kV,放电5min时,放电改性活性炭纤维的效果最佳。

静放电改性处理时间短,操作简单,但由于设备昂贵、费用较高而难以得到工业化应用。

2.1.3 蒸汽爆破改性

蒸汽爆破处理技术主要是利用高温高压水蒸气处理纤维原料,并通过瞬间泄压过程,实现原料组分分离和结构变化,纤维的细胞结构被破坏,半纤维素通过自水解作用转变成单糖和寡糖,使木质素发生部分降解^[30]。

C Garcia-Jaldon等^[37]通过对大麻纤维进行蒸汽爆破处理,发现大麻纤维成分中的木质素、果胶和半纤维素在汽爆过程中分解为可溶的小分子,并迅速溶解于溶液中,而纤维素则保留下来。Tokoro等^[38]对竹纤维进行蒸汽爆破处理,并与PLA制备复合材料。结果表明:经爆破处理的复合材料有部分撕裂现象,其弯曲强度、界面剪切强度和冲击强度分别比未经处理的复合材料增加了43.4%、193%和83.3%。曹素娇等^[39]研究了连续式蒸汽爆破对PP/棉杆纤维复合材料力学性能的影响,研究表明:该预处理使复合材料力学性能得以改善,当纤维含水量为40%、爆破次数为两次时,获得的复合材料综合力学性能最佳。瞿金平等^[40]采用蒸汽爆破的方法处理棉皮纤维,实验结果表明:该复合材料的力学性能得到了改善,当压

力为 1.8 MPa,棉皮纤维质量分数为 35% 时,所获得的拉伸强度和弯曲强度为最佳。

蒸汽爆破处理是近年来发展较快的表面改性技术,具有处理时间短、化学药品用量少、无污染、低能耗等优点,是有发展前途的预处理技术。

2.2 植物纤维的化学法改性

2.2.1 碱处理改性

碱液可以削弱纤维素分子间的氢键作用,增大纤维素分子间的距离,增大纤维素内表面,使得各种试剂更容易渗入纤维结构内部。

Mishra 等^[41]在室温下用浓度为 5% 的碱液对剑麻纤维处理 1 h,发现剑麻纤维表面明显变得粗糙,断裂伸长率没有明显的变化,但拉伸强度明显降低,并把这一现象归结于碱液的脱胶作用。Salvatore 等^[42]研究了剑麻纤维混炼前后的变化,发现经过碱处理的剑麻纤维在混炼过后长度减小,但由于碱处理会加快剑麻纤维在混炼过程中的原纤化,使纤维直径减小而导致长径比增大。Pickering 等^[43]采用 5% 的 NaOH 溶液浸泡松木纤维 2 h,水洗并调 pH = 7 后,进行硅烷处理。研究发现:经碱预处理和硅烷偶联剂 KH550 处理的纤维的拉伸强度提高了 5%,表明碱处理可使硅烷偶联剂对纤维反应能力的提高。王裕银等^[44]将秸秆纤维在不同浓度碱溶液中浸泡不同的时间,结果发现:在浓度为 7% 的 NaOH 溶液中浸泡 10 h,植物纤维石膏基复合材料试样的抗压强度和抗折强度与未经处理的复合材料试样相比,分别提高了 13.3% 和 32.8%,力学性能最佳。

碱处理是发现最早、最有效的方法之一,是迄今为止唯一能进行工业化生产的改性工艺,现在纤维素改性方法大多数都是在碱润胀的基础上进行。

2.2.2 表面接枝法改性

表面接枝处理是提高植物纤维与基体材料界面性能的另一重要方法,是通过在植物纤维上引入特定基团,以改善纤维表面的极性,提高基体材料对纤维表面的浸润能力,改善聚合物基体与植物纤维之间的界面相容性。

Lund 等^[45]研究了硫酸盐木素分别与对羟基苯乙酸和愈创木酚磺酸酯的接枝反应。研究表明:酚类分子的接枝量与其取代基有关,只有带供电子基团的苯酚衍生物才能与木素接枝。Facklert 等^[46]使用 4-羟基-3-甲氧基-苄脲处理云杉木材微粒,使木屑产生反应活性表面,促使在粘合阶段与树脂交联,使高密度刨花板的内部结合强度提高 0.12 N/m^2 ,提高幅度达 21%。Adriana 等^[47]采用马来酸酐和硬脂酸分别对云杉木表面进行接枝处理,并与 PLA 制备复合材料。结果表明:经表面处理的复合材料具有更好的热稳定性和储能模量,比未处理的复合材料分别提高了 20% 和 40%。张碧桃等^[48]采用化学接枝马来酸酐对碳纤维进行表面处理,结果表明:接枝法能使碳纤维表面接枝上更多的含氧官能团,提高了碳纤维与树脂间的黏结性能。

虽然接枝处理能改善淀粉和植物纤维间的界面相容性,但

接枝反应较难控制,过多的副反应会使纤维本身的强度下降,很难达到提高复合材料综合性能的目的。

2.2.3 界面偶联法改性

纤维或聚合物与偶联剂形成共价键或络合键可以改变界面的黏合性。偶联剂处理能改善极性差别很大的植物纤维与聚合物之间的相容性。Shima 等^[49]研究了硅烷偶联剂预处理麻纤维对复合材料界面的影响,通过扫描电镜观察复合材料断面,发现经硅烷偶联剂预处理后的麻纤维制得的复合材料麻纤维和塑料界面粘结性能明显优于未经预处理的麻纤维制得的复合材料。Lee 等^[50]以赖氨酸基异氰酸酯作为偶联剂对 PLA、PBSP 竹纤维生物复合材料的改进效果进行了评价,结果发现:用赖氨酸基异氰酸酯处理竹纤维后,PLAPBF 和 PBSPBF 复合材料的拉伸性能、耐水性能和界面结合性能都得到了改善。王昭晖等^[51]采用硅烷偶联剂对 PVA 水溶性纤维进行表面改性,研究结果表明:PVA 纤维经改性后,纸张的各项强度均有大幅提高,同时明显改善了其粘缸粘布行为和分散性,当 KH-560 添加量为 16.6% 时,改性纤维含量为 20% 的纸张具有较佳的强度。

界面偶联法改性纤维技术是近年发展比较快的一种方法,处理后的纤维复合材料的各项强度均有大幅提高,耐水性和界面结合性也得到改善,是一种具有应用前景的植物纤维的改性方法。

3 结 论

单一的改性方法均存在效果有限、成本较高、废液回收难并存在污染等缺陷,难以满足淀粉/植物纤维基制品对性能的要求,淀粉/植物纤维改性的发展趋势是使用复合改性的方法,采用多元改性剂,得到符合产品要求的改性淀粉和改性纤维。

综合淀粉改性的研究现状,在机械活化的同时进行“交联乙酰化-醚化复合改性”,增强淀粉的冻融稳定性、热粘度稳定性、抗酸性和抗碱性,提升淀粉浆液对植物纤维的黏附性能,全面优化淀粉/植物纤维基制品的力学性能和使用稳定性。此外,研究“淀粉氧化-接枝共聚复合改性”,氧化预处理可提高淀粉与单体接枝共聚的反应活性,提升浆料的流变性能,利于模压成型,接枝共聚可以使淀粉/植物纤维基制品具有天然高分子材料和合成高分子材料的双重性能。

淀粉复合改性法可以得到稳定的改性淀粉,淀粉浆液对植物纤维的黏附性能也得到提升。为了进一步提高淀粉/植物纤维基制品的综合力学性能,在后续工艺中可进行植物纤维的复合改性,促使淀粉和植物纤维更好的相互结合以及制品抗拉和抗压强度的提高。

“碱处理-界面偶联法复合改性”碱处理削弱纤维分子间氢键作用,使偶联剂更容易渗入纤维结构内部,促进偶联改性,提升纤维与淀粉的界面黏结性,制品的抗拉和抗压强度均能得到提高。“连续式蒸汽爆破改性”,试验证明:连续爆破 2 次时,获得的复合材料的综合力学性能最佳,蒸汽爆破技术已成为植物纤维基生物降解材料领域的研究热点之一,具有广阔的研究

前景。

目前,淀粉/植物纤维基材料的研究尚不成熟,关键在淀粉和植物纤维的预处理改性没有针对该材料的特定工艺方案。因此,上述复合改性方法对于今后淀粉/植物纤维基材料研究中淀粉和植物纤维的综合改性具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Bikiaris D, Panayiotou C. J Appl Polym Sci, 1998, 70(8): 1503 ~ 1521.
- [2] 何小维, 黄强. 淀粉基生物降解材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008-01.
- [3] 徐洋, 黄立新, 赵璧秋. 次氯酸钠氧化小麦淀粉反应及其性质的研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(8).
- [4] 胡震. 氧化淀粉的制备[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(4): 2 339 ~ 2 340.
- [5] 陈佑宁, 杨小玲, 张知侠. 氧化淀粉合成工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(8).
- [6] 张陈云, 王娜, 任小青. 马铃薯酯化淀粉的制备及其在速冻水饺中应用研究[J]. 粮食与饲料工业, 2010, 7.
- [7] 张杰, 郑学玲, 尚加英, 等. 小麦 A 淀粉酯化淀粉的制备[J]. 食品工业, 2011.
- [8] Sirirat Saartata, Chureerat Puttanlek, Vilai Rungsardthong, et al. Paste and gel properties of low-substituted acetylated canna starches[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 61: 2 112 ~ 2 221.
- [9] 乔欣, 王欣, 夏勇. 变性淀粉的种类及应用[J]. 河北纺织, 2010, 1.
- [10] 林秀培, 祝志峰, 殷丽华. 淀粉醚化变性对羊毛纤维黏附性能的影响[J]. 毛纺科技, 2007, 7.
- [11] 许冬生, 祝志峰. 季铵醚化改性对磷酸酯淀粉浆料性能的影响[J]. 纺织学报, 2009, 30(6).
- [12] 张敏, 张淑芬, 具本植, 等. 阳离子化淀粉的制备方法及其应用[J]. 现代化工, 2006, 26(2): 67 ~ 69.
- [13] Heinze T, Haack V, Rensing D. Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride starches[J]. Starch, 2004, 56: 288 ~ 296.
- [14] Pawnee Deetae, Sujin Shobsngob. Preparation, Pasting Properties and Freeze-Thaw Stability of Composite Modified Crosslink Phosphorylated Rice Starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(2): 351 ~ 358.
- [15] 唐洪波, 孙敏, 李艳平, 等. 交联乙酰化葛根淀粉工艺条件优化及性能[J]. 食品科学, 2012-12-11.
- [16] 李倩, 高群玉, 吴磊. 一步和两步改性法对交联酯化甘薯淀粉性质的影响[J]. 食品工业科技, 2012-04-06.
- [17] Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong S. Graft copolymerization, characterization, and degradation of cassava starch-g-acrylamide / itaconic acid superabsorbents[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66(2): 229 ~ 245.
- [18] 尚小琴, 刘汝锋, 梁敏华, 等. 淀粉反相乳液法三元接枝共聚改性研究与表征[J]. 化工进展, 2010, 29(8).
- [19] Lu Shaojie, Liu Ruixian, Sun Ximing. Study on the synthesis and application of inverse emulsion of amphoteric polyacrylamide as a retention aid in papermaking[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 8(4): 343 ~ 350.
- [20] 彭湘红, 王树清. 反相悬浮聚合合法合成可溶性淀粉接枝共聚物[J]. 精细石油化工, 2000, 1(1): 35 ~ 37.
- [21] 台立民, 韵卓. 淀粉塑化改性的机理及研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(4): 2 314 ~ 2 316.
- [22] 陈渊, 谢祖芳, 朱万仁, 等. 机械活化玉米淀粉乙酰化反应的研究[J]. 食品工业科技, 2009-03-25.
- [23] 黄祖强. 淀粉的机械活化及其性能研究[D]. 广西: 广西大学, 2006.
- [24] Sun X S, Paul S, Hua W. High strength plastic from reactive blending of starch and polyalacis acids: US, 6211325 [P]. 2001.
- [25] Mats Thunwall, Antal Boldizar, M Ikael R Igdahl. Compression and tensile properties of thermoplastic potato starch materials[J]. Biomacromolecules, 2006(7): 981 ~ 986.
- [26] Angellier H, Molina-Boisseaus, Dole P, et al. Thermoplastics starch/maize starch nanocrystals nanocomposites[J]. American Chemical society, 2006, 7(2): 531 ~ 539.
- [27] 姚东明, 何和智. 尿素甘油共塑化热塑性淀粉[J]. 化工进展, 2011, 9.
- [28] 左迎峰, 顾继友, 谭海彦, 等. 复合增塑剂种类对玉米淀粉塑化性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 9.
- [29] 李刚, 李方义, 管凯凯, 等. 生物质缓冲包装材料制备及性能试验研究[J]. 功能材料, 2013, 2(43).
- [30] 冯彦洪, 张叶青, 瞿金平, 等. 植物纤维/生物降解塑料复合材料的纤维表面改性研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(10).
- [31] Garlata D. Mechanical Property of Kenaf Reinforced Biodegradable Composite[J]. Prog Polym Sci, 1997, 43(2): 156 ~ 163.
- [32] 杨庆斌, 王瑞, 刘逸新, 等. 热处理对玉米纤维力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2008, 4.
- [33] 沈凡成, 贾润礼. 木塑复合材料的研究进展与发展前景[J]. 塑料助剂, 2010(1): 5 ~ 9.
- [34] Ma Pibo, Huang Juan, Cao Genyang, et al. Influence of Temperature on Corona Discharge Treatment of Cotton Fibers[J]. Fibers and Polymers, 2010, 11(6): 941 ~ 945.
- [35] Li Wei, Qiao Xiuying, Sun Kang, et al. Effect of Electron Beam Irradiation on the Silk Fibroin Fiber/PCL Composite[J]. Applied Polymer Science, 2009, 113(2): 1 063 ~ 1 069.
- [36] 程抗, 王祖武, 左蓉, 等. 等离子体改性对活性炭纤维表面化学结构的影响[J]. 环境工程, 2009, 1.
- [37] C Garcia-Jaldon, D Dupeyre, Vignon M R. Fibres from Semi-retted Hemp Bundles by Steam Explosion Treatment[J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(3): 961 ~ 9 534.
- [38] Tokoro R, Vu D M, Okubo K, et al. How to Improve Mechanical Properties of Polylactic Acid with Bamboo Fibers[J]. J Mater Sci, 2008, 43(2): 775 ~ 787.
- [39] 曹素娇, 谭斌, 刘树荣, 等. 连续式蒸汽爆破对 PP/棉杆纤维复合材料力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2011, 7.

- [40] 瞿金平, 胡松喜, 冯彦洪, 王松若. 蒸汽爆破预处理对 LDPE/棉皮纤维复合材料力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2009, 2.
- [41] Mishra S, Misra M, Tripathy S S, et al. Graft Copolymerization of Acrylonitrile on Chemically Modified Sisal Fibers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2001, 286(2): 107 ~ 113.
- [42] Salvatore Iannace, Raed Ali, Luigi Nicolais. Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(6): 1 084 ~ 1 091.
- [43] Pickering K L, Abdalla A, Ji C, et al. The Effect of Silane Coupling Agents on Radiata Pine Fibre for Use in Thermoplastic Matrix Composites[J]. Composites Part A, 2003, 34(10): 915 ~ 926.
- [44] 王裕银, 刘民荣, 高子栋, 等. 碱处理对秸秆纤维石膏基复合材料力学性能的影响[J]. 墙材革新与建筑节能, 2009, 11.
- [45] Lund M, Felby C, Bjerrum M. Modification of kraft pulp and lignin by copolymerization of phenolic compounds initiated by laccase [A]. 7th international conference on biotechnology in the pulp and paper industry, 1998: 129 ~ 142.
- [46] Fackler K, Kuncinger T, Ters T, et al. Laccase-catalyzed functionalization with 4-hydroxy-3-methoxybenzylurea significantly improves internal bond of particle boards[J]. Holzforschung, 2008, 62(3): 223 ~ 229.
- [47] Adriana Gregorova, Marta Hrabalova, Rene Kovalcik, et al. Surface Modification of Spruce Wood Flour and Effects on the Dynamic Fragility of PLA/Wood Composites[J]. Polymer Engineer and Science, 2011, 51(1): 143 ~ 150.
- [48] 张碧桃, 杨世源, 王军霞, 等. 化学接枝马来酸酐对碳纤维结构的影响[J]. 功能材料, 2011, 8.
- [49] Shima K, Mizoguchi H, Okubo K, et al. Sci Jpn, 2002, 51: 826 ~ 831.
- [50] Lee S H, Wang S Q. Biodegradable Polymers Bamboo Fiber Bio-composite with Bio-based Coupling Agent[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37: 80 ~ 91.
- [51] 王昭晖, 沈一丁, 费贵强, 等. 水溶性 PVA 纤维接枝硅烷偶联剂及其对纸张的增湿强作用[J]. 功能材料, 2013, 4.

[编校: 柳 斌]

Research Status of Starch and Plant Fiber Modification

LIU Peng, LI Fang-yi, GUAN Kai-kai, LI Gang, LI Jian-feng, JIA Xiu-jie

(School of Mechanical Engineering & Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture(Ministry of Education) Shandong University, Jinan 250061, China)

[Abstract] Starch and plant fiber as the main materials of starch / vegetable fiber-based materials, the pretreatment and compatibility studies have been difficult and hot. In this paper, on the basis of biomass materials study for many years, reviewed the research status of starch and plant fiber that can be used for biomass materials study, pointed out the link between starch and plant fiber pretreatment, and summed up with the development of several promising composite modified methods.

[Key words] Starch modification; Plant fiber modification; Starch/plant fiber-based material; Compound modification