

无机物对淀粉塑料热性能影响的研究进展

薛 灿¹, 银 鹏¹, 李本刚¹, 郭 斌^{1,2,3*}, 李盘欣^{2,3}

(1. 南京林业大学理学院, 南京 210037; 2. 河南省农林产品深加工院士工作站, 漯河 462600;

3. 南街村集团博士后科研工作站, 漯河 462600)

摘要:综述了近年来无机物对淀粉塑料热性能影响的研究进展。以淀粉塑料不同的热性能为主线, 包括玻璃化转变温度、熔融加工性能和热稳定性三大方面; 同时, 从不同种类的无机物出发, 分别讨论了硅酸盐、氧化物、氢氧化物及金属盐对各个热性能影响的研究现状, 并对未来的发展趋势进行了展望。

关键词:无机物; 玻璃化转变; 加工性能; 热稳定性

淀粉具有天然可再生、来源广泛、价格低廉和可降解的优点, 因而广泛用于制备环境友好的可降解塑料, 是最具发展前景的可替代石油基塑料的一类生物降解塑料^[1]。然而, 由于淀粉自身的亲水性, 使热塑性淀粉(Thermoplastic Starch, TPS)塑料在应用中存在较多问题, 例如, 对环境湿度敏感、力学强度不足及耐水性差等^[2,3]。为了提高其性能, 拓展其应用领域, 近年来, 很多研究者将无机物作为填料应用于TPS, 其中又以层状硅酸盐(蒙脱土(Montmorillonite, MMT)、高岭土(Kaolin, KAO)等)、碳纳米管(Carbon nanotubes, CNT)、氧化物及盐类等最为常见。

无机物作为填料对TPS性能的影响包括多个层面, 主要有力学性能和阻隔性能(耐水、阻燃、透氧及抗紫外)。对于这方面的研究, 本课题组已经分别做了深入系统的讨论^[4,5]。本文则从无机物种类出发, 主要介绍硅酸盐、碳纳米管、氧化物、氢氧化物以及盐类对淀粉塑料的另一重要性能, 即热性能(包括玻璃化转变温度、熔融加工性能、热稳定性)影响的国内外最新研究进展。此外, 如无特别说明, 本文所述TPS指甘油增塑淀粉。

1 玻璃化转变温度(T_g)

T_g 是度量聚合物材料链段运动的特征温度, 在 T_g 以下, 淀粉塑料处于玻璃态, T_g 是非晶态塑料的使用上限, 是橡胶的使用下限。因此, 测定淀粉塑料的 T_g 具有着重要的意义。无机物与淀粉分子链的相互作用以及在淀粉基体中的分散性决定了无机物作为填料增强TPS材料的 T_g 的上升或下降。

1.1 硅酸盐

1.1.1 蒙脱土 在层状硅酸盐矿物中, MMT因其环境友好, 来源广泛, 价格低廉的特点被广泛使用。MMT粒子是薄而平的层状形态, 而MMT粒子的间距, 影响其对淀粉基体的增强效果。

Zhang等^[6]在TPS中分别加入0、4和8%(w/w)的MMT, 通过挤出工艺制备纳米复合材料。研究发现, 随着MMT从0%添加到8%, TPS复合材料的 T_g 从18℃降低到11℃。这说明MMT的添加对TPS起到了增塑的作用。根据增塑理论, MMT中断了淀粉分子间的相互作用, 降低了分子间氢键的强度, 并在基体中形成曲折路径, 使得基体的自由体积增多。同时, Liu等^[7]也有类似发现, 当甘油添加量较少(5%)时, MMT能够禁锢住与淀粉相互作用的甘油分子, 使得淀粉分子的流动性增强, 从而降低了

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.004

收稿: 2016-09-24; 修回: 2017-02-21;

基金项目: 2014年度江苏省政府留学基金, 南京林业大学“青年拔尖人才”计划, 江苏省自然科学基金青年基金(BK20140967), 国家自然科学基金(20904022), 中国博士后基金(2012M521091);

作者简介: 薛灿(1992—), 男, 硕士研究生, 研究方向为高分子生态环境材料。E-mail: 864759535@qq.com;

* 通讯联系人: 郭斌, 副教授, 博士, 主要研究方向为高分子生态环境材料。E-mail: gbm@njfu.com.cn.

T_g 。而 Chivrac^[8]等指出当甘油含量较高(23%)时,MMT 更易将甘油分子禁锢在其层间,令甘油分子不能参与对淀粉基体的增塑,使得淀粉分子流动性变差,从而 T_g 升高。

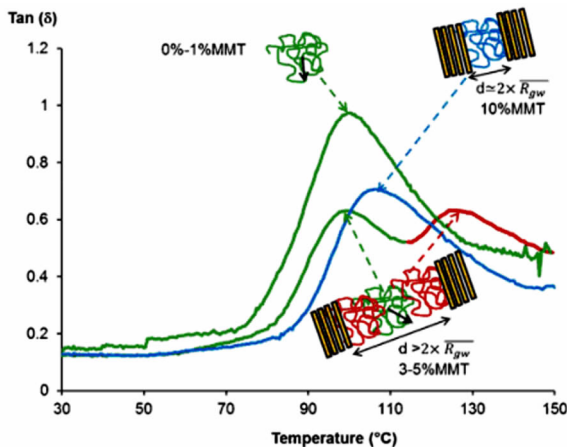


图 1 MMT 含量为 0%~1%、3%~5% 及 10% 的 TPS 的损耗因子-温度曲线

Figure 1 Schematic view of the different types of interaction between starch and clay and related DMTA relaxations for unreinforced starch, nanocomposites containing 3~5% and 10% clay

此外,Coativy 等^[9]研究发现 MMT 的添加量对 TPS 的 T_g 影响也较明显,TPS/MMT 纳米复合材料的动态热机械分析(DMA)结果如图 1 所示,添加 1% MMT 对材料的 T_g 影响不大。而含有 3%、5% MMT 的材料则分别有近似的两个 T_g , T_{g1} 是未与 MMT 作用的淀粉分子的 T_g 。由于 MMT 与淀粉都具有亲水性,MMT 粒子能够像交联剂一样把淀粉分子聚集在其表面,从而减缓分子链活动,因此 T_{g2} 为与 MMT 相互作用的淀粉分子的 T_g 。而在含有 10% MMT 的材料中,粒子间距相当于淀粉分子尺寸,MMT 能够更好地限制层间淀粉分子链段的松弛,使得材料的 T_g 温度升高。

1.1.2 高岭土 KAO 属于 1:1 型的层状硅酸盐,但是由于其粒子层间氢键的存在,不利于在淀粉基体中的插层和剥离。为削弱层间的作用力,从而改善其在淀粉基体中的分散性,可在 KAO 层间引入极性分子,Mbey 等^[10]用二甲基亚砷插层改性 KAO 并添加到热塑性木薯淀粉薄膜中。研究发现,薄膜的 T_g 随着 KAO 的添加(5%~10%)而降低,证明 KAO 对淀粉基体起到增塑效果。其一,是由于 KAO 与甘油的相互作用促进了塑化淀粉分子链的滑移;其二,一些学者指出,纳米填料会使淀粉分子强制取向,降低了缠结密度,干扰了分子间作用力^[11]。

当淀粉基体-KAO-增塑剂三者间的相互作用增强时,例如,用亲水的阳离子淀粉、甲壳素改性得到剥离程度较高的 KAO,增强与淀粉基体的相互作用,淀粉分子链活动受到限制, T_g 则升高。Lu 等^[12]在 TPS 中添加天然高岭土(NKAO)以及甲壳素改性尿素塑化的高岭土(Chitosan-modified KAO,CKAO),通过溶液-浇铸工艺制备淀粉薄膜,得到 TPS,TPS/NKAO,TPS/CKAO。差示扫描量热仪(DSC)测试表明,三种薄膜的 T_g 比较为:TPS/CKAO>TPS/NKAO>TPS。

1.2 碳纳米管

碳纳米管(CNT)由于其优良的力学、电学、光学以及热性能,常作为改善共混聚合物材料的形态以及力学性能的填料。通常情况下,CNT 能与聚合物基体相互作用而降低聚合物分子链的活性,升高材料的 T_g 。Taghizadeh 等^[13]则发现,当 CNT 作为填料添加到淀粉基体中时,淀粉材料的 T_g 反而降低。这归因于挤出工艺使得碳纳米管留存在淀粉富集区,使其周围的淀粉分子链有序性增加,缠结密度降低,分子链更易在其表面滑动。

为了增强 CNT 在聚合物基体中的分散及其与基体的相互作用,可以使用表面活性剂,氧化或进行化学功能化改性。Cao 等^[14]用硫酸和硝酸对多壁碳纳米管(MWCNT)进行功能化改性。研究发现,随着

MWCNT 含量的增加,淀粉薄膜的 T_g 从 16.5℃ 上升到 25.3℃。这是由于淀粉分子与 MWCNT 的相互作用,减缓了淀粉分子在 MWCNT 表面的滑移。

1.3 纳米氧化锌(Nano-ZnO)

Nano-ZnO 是一种具有发展前景,广泛应用于电气以及抗菌领域的多功能材料。Nano-ZnO 可由水作为溶剂,可溶性淀粉作为稳定剂合成。Ma 等^[15]在研究中指出,Nano-ZnO 与淀粉基体间存在较强的相互作用。他们将不同含量的 Nano-ZnO 添加到甘油塑化的豌豆淀粉(GPS)薄膜中,DMA 研究表明,薄膜的甘油富集区以及淀粉富集区的 T_g 都随着 Nano-ZnO 的添加量增加(0%(wt)~4%(wt))而上升。这归因于 Nano-ZnO 起到物理交联点的作用,能够增强淀粉分子链间的相互作用,使得淀粉基体更加密实,减少自由体积。由于 Nano-ZnO 较高的表面能,从而在淀粉基体中易发生团聚,为了改善 Nano-ZnO 的分散性,Yu 等^[16]用羧甲基纤维素钠(CMC)改性 Nano-ZnO,研究发现,GPS/ZnO-CMC 的淀粉富集区 T_g 最高达到 39.8℃,高于 GPS/ZnO。

2 熔融加工性能

由于天然淀粉含有的大量羟基,使得分子间的相互作用力很强,导致其熔融温度高于分解温度,难于用热塑性塑料的加工方法成型加工,必须对天然淀粉进行改性,使分子结构变异,使其无序化,才能形成热塑性淀粉。目前,热塑性塑料的成型加工主要是在熔体状态下进行的,熔体的流动性质对最终制品的性能有很大的影响。因此,研究流变性能对淀粉塑料的成型加工有重要的意义。

2.1 蒙脱土

TPS/MMT 纳米复合材料的粘度取决于 MMT 在基体中的分散以及形态。MMT 在淀粉基体中分散得越均匀,团聚层叠越少,剥离程度越高,材料更容易在剪切应力下取向,熔体粘度不会升高,从而加工性能越好。

Chivrac 等^[17]发现阳离子淀粉改性 MMT(OMMT)由于极性与淀粉基体相似(改性过程如图 2 所示),与基体的相容性较好,分散性以及剥离程度高于 MMT。转矩流变测试显示,由于 MMT 不易被淀粉插层,在基体中发生层叠,在剪切应力作用下较难取向,TPS 粘度上升,从而 MMT/TPS 的峰值转矩以及平衡转矩明显高于 OMMT/TPS。在剪切应力进一步作用下,OMMT/TPS 的平衡转矩接近于 TPS,说明 OMMT/TPS 实现剥离并取向,从而粘度不会增加。



图 2 阳离子淀粉改性 MMT 示意图

Figure 2 Schematic representation of the MMT organomodification by exfoliation/adsorption technique

为了实现 MMT 更高的剥离程度,Aouada 等^[18]对 TPS/MMT 的加工工艺进行改进,采用溶液插层和熔融加工工艺制备 TPS/MMT 复合材料。转矩流变结果表明,复合材料在溶液插层阶段已完成热塑化。MMT 剥离程度较高,易于取向,因此 MMT 的添加量对材料的平衡转矩影响不大。

2.2 碳纳米管

Taghizadeh 等^[13]对 CNT 对聚己内酯(PCL)/热塑性淀粉(PCL/TPS)共混体系的粘度与剪切速率

的关系进行了研究,发现 TPS 在高温及高剪切速率下,材料的粘度下降明显。在密炼机中,CNT 不会向 TPS 富集区迁移,而停留在 PCL 富集区及 TPS 和 PCL 的界面。随着加工温度的升高,材料粘度降低,CNT 逐渐向 TPS 富集区迁移。Liu 等^[19]在多壁碳纳米管(MWCNT)上引入羧基得到羧酸化改性的 MWCNT(CMWCNT),并按不同比例(0.1%~3%)添加到甘油塑化的豌豆淀粉(Pea starch, PS)薄膜中。经快速粘度测试仪(RVA)测试发现,随着 CMWCNT 含量的增加(1%~2%),材料的糊化粘度逐渐增加,这是因为 CMWCNT 中的羧基与淀粉中的羟基之间的氢键作用。

2.3 氧化锌

Ma 等^[15]采用浇铸工艺制备 TPS/Nano-ZnO 复合薄膜。RVA 测试显示,在升温过程中,淀粉糊开始塑化,粘度逐渐升高,并且由于 Nano-ZnO 是采用可溶性淀粉为稳定剂合成,因此 Nano-ZnO 表面有可溶性淀粉,在塑化的淀粉溶液中分散性较好。同时由于 Nano-ZnO 与淀粉间的相互作用,随着 Nano-ZnO 含量的增加,粘度逐渐升高。Yu 等^[16]用羧甲基纤维素(CMC)改性 Nano-ZnO,并将改性后的 Nano-ZnO 按不同含量(0%(wt)~4%(wt))添加到 GPS 中制备淀粉薄膜。RVA 测试结果与上述相近,由于 CMC 改性的 Nano-ZnO 在淀粉溶液中分散性较好,Nano-ZnO 与淀粉的相互作用使得糊化粘度升高。

3 热稳定性

热稳定性是复合材料最重要的性能之一,是影响材料应用的主要因素。材料的热稳定性与材料的结构以及形态密切相关。因此,对淀粉复合材料而言,对材料起始分解温度、及分子链结构、形态的把握至关重要^[20]。

3.1 硅酸盐

3.1.1 蒙脱土 MMT 增强淀粉塑料的机理在于其在淀粉基体中良好分散的条件下,较大的比表面积能够与淀粉基体产生强烈的相互作用,形成插层或剥离结构,并且由于其本身的构型特点,从而具有较好的热稳定性。Cyras 等^[21]提出,制备 MMT/TPS 复合材料的主要目标是使 MMT 在淀粉基体中剥离。他们指出 MMT 层起到热阻隔的作用,随着 MMT 比例的增加(0%~5%),复合薄膜的分解温度上升 25℃。Ayana 等^[22]指出,剥离的 MMT 层能够抑制附近淀粉分子链的流动,从而增强淀粉塑料的热稳定性。

为进一步实现 MMT 的高剥离度,Aouada 等^[18]将溶液插层与熔融加工工艺结合,热重测试表明,随着 MMT 含量的增加(0%~5%),复合材料的起始分解温度从 223.2℃上升到 242.1℃。这是由于剥离的 MMT 层既能够减缓水分及增塑剂的流动和蒸发,又能保护淀粉裸露的羟基,起到抑制多糖解聚的作用。

为促进剥离及插层结构的形成,改善淀粉与硅酸盐的相容性以及增大硅酸盐材料的层间距,对硅酸盐进行有机化改性是常见的处理方式。将季铵盐^[23]、乙醇胺^[24]、柠檬酸^[25]、山梨醇^[26]改性的 MMT 添加到 TPS 中,由于较好的相容性及插层结构的形成,分解温度随改性 MMT 含量的增加而提高。Nistor 等^[27]用三甲基十二烷基铵离子改性 MMT,并添加到 TPS/PVA 复合材料中。研究发现,复合材料失重 5%和 50%时的分解温度($T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$)分别提高 2.6℃和 2.1℃,而相同含量的天然 MMT 则使材料的热稳定性降低。

3.1.2 高岭土 对于淀粉纳米复合材料的性能,最关键的是硅酸盐在淀粉基体中的分散,而增塑剂的加入会影响硅酸盐纳米微粒在淀粉中的分散。因此,对于淀粉/硅酸盐/增塑剂体系关系的把握尤为重要^[28]。Kaewtatip 等^[29]指出 KAO 的确能够提高 TPS 材料的热稳定性,且随着 KAO 含量的增加(10%、30%和 60%),复合材料的分解温度分别为 336℃、339℃和 342℃。一些学者采用有机改性 KAO 的方法促进剥离结构的形成,但是淀粉分子链很难插入到硅酸盐层中,因而完全的剥离结构很难得到。Lu 等^[12]在制备淀粉复合材料中,采用甲壳素来改性高岭土(KAO),以尿素作为增塑剂,研究发现添加 6%的改性 KAO 能将 $T_{5\%}$ 以及 500℃时的剩余量 $W_{500^\circ\text{C}}$ 分别提高 89%和 28.57%。这归因于高岭土、尿素及

淀粉三者间的氢键作用力。Mbey 等^[10]采用二甲基亚砷改性 KAO,并与天然 KAO 做对比,得到了类似的结论,由于 KAO 层状结构有阻隔热扩散的效果,使得含有改性 KAO 及天然 KAO 的薄膜的分解温度都有提高。同时,改性 KAO 由于的尺寸更小,分布更均匀,对薄膜分解温度的提升效果更好。

3.1.3 滑石粉 Castillo 等^[30]研究滑石粉对 TPS 热稳定性的影响,通过热压工艺制备 TPS 复合薄膜。研究发现,随着滑石粉含量的增加,材料的起始分解温度以及熔融温度都降低。这归因于滑石粉在淀粉基体中起到成核剂的作用,促进淀粉的结晶化,使得淀粉晶体尺寸更小且更不规则^[31]。此外,他们^[32]又对比不同种类的滑石粉 A10(片状结构)和 SJ10(块状结构)对 TPS 热稳定性的影响。研究结果与上述类似,滑石粉的成核作用,使得 TPS 的热稳定性降低。此外,与含有等量 SJ10 的复合材料相比,含有 A10 样品的熔融温度较低,这是由于 A10 二维的片状结构,更易促进淀粉结晶的形成。

3.2 氢氧化物

氢氧化镧具有类似氢键的基团,在未进行表明改性的情况下能够与淀粉基体产生强烈的相互作用。Ochigbo 等^[33]研究了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 对 TPS 薄膜热稳定性的影响,热重分析显示,含有 1% 和 3% $\text{La}(\text{OH})_3$ 使得薄膜的起始分解温度下降,材料失重速率增加。他们指出, $\text{La}(\text{OH})_3$ 粒子改变了 TPS 基体的分解过程,使得薄膜的热稳定性降低。Liu 等^[34]用羧甲基纤维素钠(CMC)为模板合成氢氧化锆,得到 Zr-CMC 纳米粒子。通过溶液浇铸工艺制备含有不同添加量(0%、2%、4%、6%、8%、10%)的 TPS/Zr-CMC 复合薄膜。热稳定性研究,Zr-CMC 粒子的添加使得薄膜的起始分解温度降低,分解速率增加。

3.3 金属盐

3.3.1 碳酸钙 Sun 等^[35]采用溶液蒸发工艺制备含有碳酸钙(Calcium carbonate,CC)的 TPS 复合薄膜。热稳定性研究发现,由于 CC 较小的微粒以及无序的粒子分散在淀粉基体中,在 CC 含量为 0.06% 时,薄膜的熔融温度从 217.11℃ 提高到最高的 236.83℃,说明此时 CC 在基体中能够良好地分散,使得粒子与基体的接触面积增多,从而增加了基体的密实程度,热稳定性提升。而进一步增加 CC 的含量会因 CC 在基体中团聚而使材料的热稳定性下降。另外,Bootklad 等^[36]用了富含 CC 的蛋壳(Eggshell powder,EP)来代替 CC。研究发现,添加 10%、30% 和 50% 的 EP 能分别将 TPS 薄膜的最大分解速率对应的温度从 333℃ 提升到 355℃、357℃、358℃。说明 EP 也能提升 TPS 材料的热稳定性。

3.3.2 磷酸锆 Wu 等^[37]采用正丁胺(BA)改性层状的甘氨酸-N,N-甲基磷酸锆($[\text{Zr}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}]$,ZDGMP),得到 BA-ZDGMP 作为热塑性豌豆淀粉(PS)的填料。热稳定性研究发现,由于 BA-ZDGMP 中的有机物质分解温度较低,从而使得材料的热稳定性随着 BA-ZDGMP 含量的增加而降低。此外,他们^[38]还通过浇铸和溶液蒸发工艺制备甘油塑化豌豆淀粉/ α -磷酸锆(PS/ α -ZrP)热塑性复合薄膜。研究结果与上述类似, α -磷酸锆并不能提高 PS 材料的热稳定性。反之, α -磷酸锆含量的增加会促使淀粉中糖苷键的分解。

3.3.3 氯化钙 氯化钙、氯化钾和氯化锂等氯盐作为 TPS 增塑剂的研究近年来受到广泛关注。氯盐中的阴阳离子能够与淀粉中的羟基作用,从而破坏淀粉结晶,降低淀粉材料的结晶度。Jiang 等^[39]采用浇铸工艺制备氯化钙增塑的 TPS/PVA 复合薄膜。热重研究显示,随着氯化钙含量的增加(0%~20%),薄膜的分解温度逐渐降低,从纯 TPS/PVA 薄膜的 296℃ 下降到 237℃。之后,他们^[40]还尝试了氯化铝、氯化镁和氯化锂作为 TPS/PVA 薄膜的增塑剂。对薄膜的热稳定性研究结果与上述类似,其中氯化铝对 TPS/PVA 热稳定性影响最大,其余依次为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{LiCl}$ 。

4 结论和展望

当前,无机物应用于淀粉塑料对热性能的影响,还存在一系列需要研究及改进的问题。例如,控制无机物在淀粉基体中的添加量以及对无机物改性,改善其在淀粉基体中分散性和相容性是影响淀粉塑料性能的关键;对于蒙脱土或高岭土等层状硅酸盐,提高插层和剥离程度是重点。未来可能的研究方向主要

有:(1)深入研究无机物-淀粉-增塑剂三者与热性能之间的关系和相互影响机理,为提高淀粉塑料的热性能奠定基础;(2)无机填料的粒径相对较小,表面能较高,有效提高其在淀粉基体中的分散性和相容性始终是研究的重点;(3)探索无机物与淀粉基体相互作用的新方法和新原理,以此为基础,使淀粉塑料的热性能进一步提高和完善。

参考文献:

- [1] Katerinopoulou K, Giannakas A, Grigoriadi K, Barkoula N M, Ladavos A. CarbohydrPolym, 2014, 102: 216~222.
- [2] 王礼建,董亚强,郭斌,李本刚,曹绪芝,李盘欣. 材料导报. 2015, 29: 78~82.
- [3] 姜海天,唐峰,范磊,郭斌,李本刚,张齐生,李盘欣. 高分子通报. 2013, 11: 54~61.
- [4] 薛灿,银鹏,董亚强,郭斌,李本刚,李盘欣. 高分子通报, 2016, 7: 53~61.
- [5] 郭斌,薛灿,银鹏,李本刚,李盘欣. 高分子通报, 2016, 12:41~47.
- [6] Zhang Y, Liu Q, Hrymak A, Han J H. J Polym Environ, 2013, 21: 122~131.
- [7] Liu H, Chaudhary D, Yusa S, Tade M O. Carbohydr Polym, 2011, 83: 1591~1597.
- [8] Chivrac F, Angellier-Coussy H, Guillard V, Pollet E, Averous L. Carbohydr Polym, 2010, 82:128~135.
- [9] Coativy G, Chevigny C, Rolland-Sabaté A, Leroy E, Lourdin D. Carbohydr Polym, 2015, 117: 746~752.
- [10] Mbey J A, Hoppe S, Thomas F. Carbohydr Polym, 2012, 88: 213~222.
- [11] Gao W, Dong H, Hou H, Zhang H. Carbohydr Polym, 2012, 88: 321~328.
- [12] Lu P, Zhang M, Qian P. Polym Compos, 2012, 33(6): 889~896.
- [13] Taghizadeh A, Favis B D. Carbohydr Polym, 2013, 98: 189~198.
- [14] Cao X, Chen Y, Chang P R, Huneault M A. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 1431~1437.
- [15] Ma X, Chang P R, Yang J, Yu J G. Carbohydr Polym, 2009, 75: 472~478.
- [16] Yu J, Yang J, Liu B, Ma X F. Bioresource Technol, 2009, 100: 2832~2841.
- [17] Chivrac F, Pollet E, Schmutz M, Averous L. Biomacromolecules. 2008, 9: 896~900.
- [18] Aouada F A, Mattoso L H C, Longo E. Ind Crop Prod, 2011, 34: 1502~1508.
- [19] Liu Z J, Zhao L, Chen M N, Yu J G. Carbohydr Polym, 2011, 83: 447~451.
- [20] Schlemmer D, Angélica R S, Sales M J A. Compos struct, 2012, 92: 2066~2070.
- [21] Cyras V P, Manfredi L B, Ton-That M, Vazquez A. Carbohydr Polym, 2008, 73: 55~63.
- [22] B. A, Suin S, Khatua B B. Carbohydr Polym, 2014, 110: 430~439.
- [23] Chiou B S, Yee E, Glenn G M, Orts W J. CarbohydrPolym, 2005, 59: 467~475.
- [24] Huang M, Yu J, Ma X F, Jin P. Polymer, 2005, 46: 3157~3162.
- [25] Huang M F, Yu J G, Ma X F. Carbohydr Polym, 2006, 63: 393~399.
- [26] Ma X, Yu J, Wang N. Macromol Mater Eng, 2007, 292: 723~728.
- [27] Nistor M, Vasile C. Iran Polym J, 2013, 22: 519~536.
- [28] Huang M, Wang H, Yu J. Polym Compos, 2006, 27(3): 309~314.
- [29] Kaewtatip K, Tanrattanakul V. Mater Design, 2012, 37: 423~428.
- [30] Castillo L, López O, López C, Zaritzky N, Garcia M A, Barbosa S, Villar M. Carbohydr Polym, 2013, 95(2): 664~674.
- [31] Bhatnagar S, Hanna M. Starch-Stärke, 1996, 46, 229~232.
- [32] Castillo L A, Olivia V L, Ghilardi J, Villar M A, Barbosa S E, Garcia M A. Food Hydrocolloid, 2015, 51: 432~440.
- [33] Ochigbo S S, Luyt A S, Mofokeng J P, Antic Z, Dramicanin M D, Djokovic V. J Appl Polym Sci, 2013, 127(1):699~709.
- [34] Liu D, Chang P R, Deng S, Wang C Y, Zhang B J, Tian Y, Huang S S, Yao J H, Ma X C. Carbohydr Polym, 2011, 86(4): 1699~1704.
- [35] Sun Q J, Xi T T, Li Y, Xiong L. Plos One, 2014, 9: 1~6.
- [36] Bootklad M, Kaewtatip K. Carbohydr Polym, 2013, 97: 315~320.
- [37] Wu H X, Liu C H, Yang Y J, Chen J G, Chang P R, Chen Y. Polym Compos, 2010, 31: 1938~1946.
- [38] Wu H X, Liu C H, Chen J G, Chang P R, Chen Y, Anderson D P. Carbohydr Polym, 2009,77: 358~364.
- [39] Jiang X, Jiang T, Gan L, Zhang X F, Dai H, Zhang X. Carbohydr Polym, 2012, 90:1677~1684.
- [40] Jiang X, Li H, Luo Y, Zhao Y L, Hou L X. Int J Bio Macromol, 2016, 82: 223~230.

Progress of the Effects of Inorganic Substance on Thermal Properties of Starch Plastics

XUE Can¹, YIN Peng¹, LI Ben-gang¹, GUO Bin^{1,2,3,*}, LI Pan-xin^{2,3}

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Agricultural and Forest Products Processing Academician Workstation of Henan Province, Luohe 462600, China;

3. Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe 462600, China)

Abstract: Research progresses of the effects of inorganic substance on thermal properties of starch plastics are reviewed in recent years. According to different thermal properties which contain glass-transition temperature, rheological property, thermal stability and different inorganic substances, we mainly reviewed the research progresses of effects of inorganic substances including silicate, oxide, hydroxide and metal salt on each thermal property of starch plastics and finally the future development trend is discussed.

Key words: Inorganic Substances; Glass-transition Temperature; Rheological Property; Thermal stability