

无机物对淀粉塑料阻隔性能影响的研究进展

郭 斌^{1,2,3*}, 薛 灿¹, 银 鹏¹, 李本刚¹, 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: 能源危机以及环境污染使得生物可降解型塑料成为替代石油基塑料的重要研究方向。淀粉因其绿色无毒、价格低廉、生物可降解的特点, 使淀粉塑料成为生物可降解塑料的研究重点之一。淀粉塑料在实际使用过程中, 周围环境中的水分、氧气、紫外光以及材料自身的燃烧火焰都会对其使用性能产生决定性的影响, 如何阻挡和消除这些影响, 作者称之为“阻隔性能”。本文从不同种类的无机物出发, 系统综述了氧化物、金属盐等在淀粉塑料对水分、火焰、氧气和紫外光的抑制及阻隔方面的影响, 归纳了国内外近期的研究成果, 并对今后的发展趋势提出了展望。

关键词: 无机物; 淀粉塑料; 阻隔; 进展

引言

淀粉是一类资源丰富, 价格低廉, 生物可降解的天然高分子材料^[1,2]。其最终降解产物 CO_2 和 H_2O 能够通过光合作用进行再循环, 因而不污染环境^[3]。近年来, 可降解塑料发展迅速, 作为其中重要的一大类, 淀粉基生物降解塑料的应用主要因其力学性能、耐水等性能等不足而没有得到更广泛的应用^[4~6]。

对淀粉塑料而言, 保持其在使用中对周围环境中的水分、氧气、紫外以及材料自身燃烧火焰的“阻隔性能”, 是保持其具有一定力学性能和其它特殊性能的关键。近年来, 以无机物微粒作为填料的淀粉塑料领域受到人们的广泛关注, 不仅对淀粉塑料力学性能有显著改善, 同时能改善淀粉塑料对水分、火焰、氧气及紫外光的阻隔能力。本文主要系统介绍无机物对淀粉塑料的耐水、阻燃、透氧及抗紫外性能影响的最新研究进展。

1 无机物对淀粉塑料耐水的影响

淀粉分子由于含有大量羟基, 使其耐水性能明显不足。因此, 提高淀粉塑料的耐水性, 不仅是其广泛应用于各领域的前提, 也是其保持一定力学性能的关键。对于淀粉塑料耐水性能的表征, 通常使用吸水率(WAC)、透湿性(WVP)、水蒸气穿透率(WVPR)等表示。

1.1 氧化物

纳米级氧化物作为填料与淀粉基体有较强的界面相互作用, 在增强淀粉塑料力学性能的同时, 也能降低淀粉塑料对水分的敏感度, 使其耐水性能得到改善。

1.1.1 纳米二氧化硅 纳米二氧化硅(Nano-SiO_2)比表面积大^[7], 与淀粉基体的作用力强, 并能与淀粉分子形成特殊的微观结构。Abbasi 等^[8]以 Nano-SiO_2 作为热塑性淀粉/聚乙烯醇(TPS/PVA)复合薄膜的填料, 吸水率结果表明, 随着 Nano-SiO_2 含量的增加(1%~5%), 薄膜的吸水率逐渐降低。此外, Tang 等^[9]通过溶液浇铸工艺制备 TPS/PVA/ Nano-SiO_2 复合薄膜, 研究发现 Nano-SiO_2 、TPS 和 PVA 间形成

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.012.005

收稿: 2016-05-09; 修回: 2016-09-19;

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);

* 通讯联系人: 郭斌, 副教授, 博士, 主要研究方向为天然高分子材料。E-mail: gbm@njfu.com.cn.

了氢键和 C—O—Si 共价键,并形成了网络结构,吸水率测试表明,随着 Nano-SiO₂ 含量的增加,薄膜的吸水率显著降低,当 Nano-SiO₂ 含量为 3% 时,吸水率从 109.32% 降低到最低 27%,其原因在于网络结构阻碍水分子在薄膜中溶解扩散,同时薄膜的透湿性及水蒸气穿透率也显著降低。

1.1.2 纳米氧化锌 纳米氧化锌(Nano-ZnO)可通过水作为溶剂,可溶性淀粉作为稳定剂制备得到^[10]。少量的 Nano-ZnO 在淀粉基体中具有良好的分散性,对淀粉塑料耐水性具有一定的改善效果。Ma 等^[11]将 Nano-ZnO 作为甘油塑化的豌豆淀粉(GPS)的填料,通过浇铸工艺制备得到 GPS/Nano-ZnO 复合薄膜。研究发现,薄膜的透湿性随着 Nano-ZnO 含量的增加(0%~4%)从 $4.76 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 下降到 $2.18 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。其原因可能在于 Nano-ZnO 与淀粉大分子体系形成的致密结构阻碍了水分子的扩散;进一步增加 Nano-ZnO 的含量,薄膜的透湿性会由于 Nano-ZnO 的团聚而降低幅度变小。

氧化物对淀粉塑料透湿性能的改善效果较明显,这取决于氧化物在淀粉基体中的分散,以及其与淀粉基体的相互作用和形成的体系结构对水分子扩散的阻碍作用。

1.2 金属盐

适量的金属盐微粒(碳酸盐、磷酸盐等)在淀粉基体中能够较均匀地分散,使得体系间水分子扩散的曲折路径增多,阻碍水分子扩散,金属盐本身对水分的敏感度低于淀粉基体,因而作为填料用于淀粉塑料时,能够增强材料的耐水性。

1.2.1 碳酸钙 碳酸钙(CaCO₃)纳米级粉末具有较大的比表面积,在淀粉基体中的分散性良好,且其亲水性低于淀粉^[12]。Sun 等^[13]研究发现,添加 0.06% 的 CaCO₃ 能够使得淀粉薄膜的 WVP 从 $5.36 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 降低到 $1.58 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$,这是由于纳米级的 CaCO₃ 在基体中能阻碍淀粉分子间形成氢键,从而形成分子链间空间较小的紧密结构,阻碍了水分子的扩散。

鸡蛋壳(EP)或鱼骨这类富含 CaCO₃ 的物质也能作为填料加入淀粉塑料中,且研究发现这些物质的有机组分具有偶联剂的作用,使其与淀粉基体间的粘附力更强,并且改善在淀粉中的分散性^[14]。Bootklad 等^[15]发现,等量的 EP 和 CaCO₃ 加入淀粉中,EP 使得淀粉材料的吸水率更低。因为 EP 与淀粉基体的相互作用更强,从而限制了水分子的流通和扩散。

1.2.2 磷酸钠 淀粉材料的亲水性是由于淀粉含有大量的羟基,使得淀粉材料的平衡含水率(EMC)较高。通过加入交联剂对淀粉分子进行交联改性,能够消耗羟基的数量,从而降低淀粉材料的 EMC。六偏磷酸钠(SMHMP)^[16]和三偏磷酸钠是常用的交联剂。

Liu 等^[17]将 SMHMP 作为交联剂与 TPS/PVA 共混薄膜发生交联反应,反应机理如图 1 所示。随着薄膜的浸泡时间越长,交联程度越大,薄膜的平衡含水率也显著降低;尤其在较高的相对湿度下,薄膜的吸水率随着交联程度增大,下降幅度越大。Wang 等^[18]使用三偏磷酸钠改性马铃薯淀粉/亚麻纤维素纤维复合材料。研究结果与上述类似,三偏磷酸钠能与淀粉分子交联,使得材料的亲水性降低。

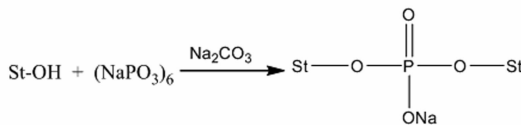


图 1 六偏磷酸钠和淀粉分子的反应机理

Figure 1 Reaction mechanism of sodium hexametaphosphate and starch molecules

1.2.3 磷酸锆 磷酸锆类的层状化合物,其结构具有规整性和可设计性的特点。Wu 等^[19]制备甘油塑化的豌豆淀粉/ α -磷酸锆纳米复合薄膜。吸湿率结果表明,当 α -磷酸锆含量为 0.1% 时,薄膜的吸水率从 69.6% 降低到最低的 63.1%,这是因为 α -磷酸锆与淀粉分子形成氢键,减少了能够与流动水结合的羟基的数量,这种结构能够影响水分子的扩散。他们^[20]又采用正丁胺(BA)改性层状的甘氨酸-N, N-甲基磷

酸锆(ZDGMP),得到 BA-ZDGMP,其结构如图 2 所示,作为塑化豌豆淀粉基体的填料。与 α -磷酸锆相比,BA-ZDGMP 对淀粉基体透湿性的抑制效果更好。吸水率测试结果表明,材料的吸水率从 69.6%降低到 59.1%,这是因为淀粉分子和 BA-ZDGMP 中羧基间的氢键和范德华力的作用,阻碍并削弱了水分子的扩散。

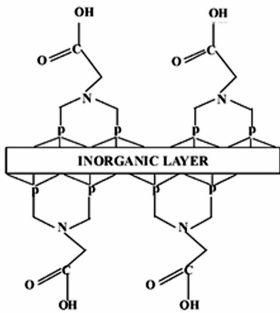


图 2 层状磷酸锆结构
Figure 2 Structure of ZDGMP

1.3 硅酸盐

硅酸盐材料的比表面积大,与淀粉基体的相互作用力较强。近年来,在热塑性淀粉中添加层状硅酸盐制备具有插层结构的复合材料成为研究热点^[21],主要有蒙脱土、高岭土、滑石粉等。

1.3.1 蒙脱土 蒙脱土是一种层状的硅酸盐矿物,具有比表面积大、离子交换及吸附能力强等特点,其在淀粉基体中存在三种形态:团聚、插层和剥离。其中,插层和剥离结构的形成能够使得水分子在淀粉材料中的扩散更为困难,从而降低淀粉材料的透湿性。

天然蒙脱土的层状结构能够阻碍淀粉塑料中水分子的扩散。Ayana 等^[22]在热塑性淀粉及聚乳酸复合材料(TPS/PLA)中加入天然蒙脱土,吸水率结果表明,添加 0.5%和 1%的蒙脱土能够将 TPS/PLA 的吸水率从 48.63%分别降到 44.49%和 42.83%。Aouada 等^[23]研究指出,加入天然蒙脱土使得 TPS 的吸水率降低 30%,这是因为部分增塑剂甘油迁移到了蒙脱土相,并且蒙脱土与基体的相互作用使得体系的三维结构更稳定,限制了材料的膨胀。

此外,Katerinopoulou 等^[24]指出,蒙脱土在体系中的剥离程度对淀粉材料透湿性影响很大,为了促进蒙脱土在淀粉基体中的插层或剥离,从而更好地阻碍水分子的扩散,可对其进行改性。Santos 等^[25]研究发现有机铵改性的蒙脱土(Cloisite 10A、15A 和 30B)层间距比天然蒙脱土大,且淀粉在改性蒙脱土层间的相对插层率较高。透湿性结果表明,加入 3.5% Cloisite 10A 后的薄膜的透湿性最低,从 3.13%降到 1.28%。Wang 等^[26]在 TPS 中添加尿素改性的蒙脱土。研究发现,在熔融挤出阶段,尿素可以破坏蒙脱土的多层结构,有利于形成插层或剥离结构,TPS 的吸水率得到降低。Huang 等^[27]以乙醇胺活化的蒙脱土(EMMT)作为 TPS 的增强相制备纳米复合材料。研究表明,在相对湿度为 75%和 100%条件下,添加 5% EMMT 能够使得材料的吸水率分别从 39%降到 18%以及从 45%降到 33%。

1.3.2 高岭土 天然高岭土可与淀粉中的羟基形成的氢键,有利于高岭土在淀粉基体中分散,从而使高岭土层能够阻碍水分子的流通及扩散^[28]。Kaewtatip 等^[29]制备含有不同含量高岭土(0%~15%)的热塑性淀粉泡沫,吸水率结果发现,3%的添加量能使淀粉泡沫在 55%相对湿度下存放 7 天和 45 天的吸水率分别降低 61%和 35.8%。他们^[30]还制备预糊化的木薯淀粉/高岭土(TPS/KAO)复合材料,指出随着 KAO 含量的增加,高岭土在淀粉基体中形成了类似“迷宫”的结构,阻碍水分子被 TPS 吸收^[31]。

为进一步提高高岭土对淀粉塑料的耐水性,Mbey 等^[32]用二甲基亚砜对高岭土进行插层改性,制备热塑性木薯淀粉/高岭土复合材料,吸水率测试结果表明,改性后的高岭土粒径更小,与淀粉基体间的相互作用更强,减少了能与水分子结合的羟基数量,因而复合材料的吸水率显著降低。Lu 等^[33]以尿素作

为淀粉的增塑剂,用甲壳素改性的高岭土(CKAO)和钠高岭土(NKAO)分别制备 TPS/CKAO 和 TPS/NKAO 复合薄膜。研究发现,TPS/CKAO 耐水性好于 TPS^[34] 和 TPS/NKAO。这是由于甲壳素中疏水的乙酰基降低了吸水率,并且淀粉、高岭土以及尿素间形成的氢键能够形成三维网络结构,阻碍了水分子的扩散。

1.3.3 滑石粉 滑石粉是一种层状的镁硅酸盐,层状结构使其可用来增强淀粉塑料,有利于形成插层结构。Castillo 等^[35] 采用熔融混合和热压工艺制备滑石粉增强的 TPS 薄膜。研究发现,添加 5% 的滑石粉能够使得 TPS 的透湿性从 $1.35 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 降低到 $0.22 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。其原因在于,其一,滑石粉微粒整齐且平行地排列在薄膜的表面,阻碍了水分子的扩散;其二,淀粉中的羟基与滑石粉的“边界面”形成氢键,从而水分子受到其疏水的“基础面”的排斥。López 等^[36] 指出,3% 的滑石粉能使热塑性玉米淀粉的透湿性降低 54%,这说明层状的滑石粉结构使得水分子在淀粉基体中流动路径更为曲折,阻止了其有效扩散^[37]。

2 无机物对淀粉塑料阻燃性的影响

当淀粉塑料应用于电器、建筑和运输等领域时,其阻燃性成为重要的使用性能。无机物对淀粉塑料的阻燃性能的影响主要在材料燃烧过程中,在材料表面形成碳化层,从而阻隔热量及抑制火焰蔓延。极限氧指数(LOI)是表征材料燃烧行为的主要参数,是指聚合物在氧和氮混合气体中,刚能支撑其燃烧时氧的体积分数浓度。LOI 越高表示材料的阻燃性能越好。

2.1 多磷酸铵

由于含有卤素的阻燃剂在燃烧时会释放大量的烟雾和有毒气体,因此,研究者们把重点放在无卤素阻燃剂上。多磷酸铵(APP)是就是一种广泛使用的无卤素膨胀型阻燃剂(IFR),其能在物体表面形成碳化层,阻隔热量和火焰的蔓延,模型如图 3 所示。

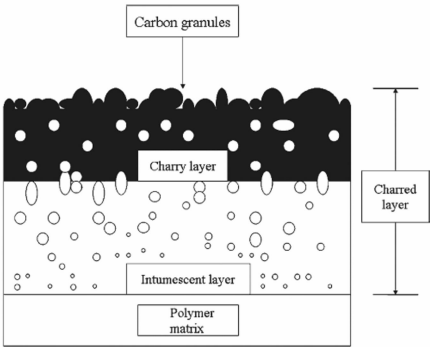


图 3 IFR 阻燃作用模型
Figure 3 Functional model of IFR

Wu 等^[38] 采用微胶囊化的多磷酸铵(MCAPP)作为 IFR 添加到 TPS/PVA 复合材料中。研究结果表明,不含 MCAPP 的复合材料的 LOI 只有 23%,随着 MCAPP 含量的增加,复合材料的 LOI 逐渐增加,当含量为 2% 时,其 LOI 提高到 31%。Matko 等^[39] 也发现,含有 30% APP 的 TPS 的 LOI 从 23% 上升到 60%。Bocz 等^[40] 还将 APP 添加到亚麻纤维增强的聚乳酸/热塑性淀粉复合材料中,研究发现,10% 的 APP 能够有效降低可燃性,使其 LOI 上升到 33%,且减少了 40% 的热释放。此外,Bar 等^[41] 指出,APP 用于淀粉基塑料的阻燃效果优于石油基塑料,因为 APP 能在淀粉塑料表面形成更多的碳化层,从而阻隔热量以及火焰的传播,并且 TPS/APP 的废弃材料能够作为肥料使用,具有环境友好的特点。

2.2 纳米粒子

纳米粒子由于其表面能高,适量的纳米粒子在聚合物基体中具有良好的分散性,并且较少的添加量

便能达到理想的阻燃效果。Laoutid 等^[42]指出,纳米粘土能够在聚合物基体形成碳化层,阻碍热量和挥发物向聚合物表面迁移。Iman 等^[43]以戊二醛作为交联剂,通过溶液插层法制备淀粉/黄麻织物/蒙脱土纳米复合材料,研究发现,材料的 LOI 随着蒙脱土的增加而增加,这是由于硅酸盐焦层的形成,改善了材料的阻燃性。Gallo 等^[44]将氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、椰子纤维以及 TPS 共混制备复合材料。研究发现, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能热分解成水和无机物,与椰子纤维的协同作用能够使材料的 LOI 从 18.2% 升高到 24.7%,并且使得材料水平燃烧速率从 25mm/min 降低到 14.5mm/min,同时降低了热释放速率(HRR)和火焰增长速率(FIGRA)。

3 无机物对淀粉塑料透氧性的影响

淀粉塑料当制备成薄膜材料,应用于食品领域时,气密性是重要的性能,因为较好的气密性是保证被包装的食品不变质且延长贮藏寿命的必要条件^[45]。透氧率是表征薄膜材料气密性的一个重要的参数。阻氧,即透氧率越低,表明材料的气密性越好。

层状的硅酸盐能与淀粉基体形成插层或剥离结构,使氧气扩散路径曲折,从而抑制氧气扩散^[46]。Souza 等^[47]研究了蒙脱土含量对甘油塑化的木薯淀粉薄膜阻隔性能的影响,研究发现,当甘油含量为 0.75%,蒙脱土的含量从 0% 升高到 1% 时,薄膜的透氧率能降低 27%。Kelnar 等^[48]在 TPS 薄膜中添加少量甲壳素和蒙脱土,随着蒙脱土含量的增加,薄膜的透氧率以及扩散系数也逐渐降低。Masclaux 等^[49]也有类似发现,即插层和剥离结构的形成,是降低 TPS/MMT 复合材料透氧率的关键。

López 等^[40]研究了滑石粉纳米微粒/玉米淀粉薄膜的阻隔性能,研究发现,随着滑石粉含量的增加(0%~5%),透氧率降低了 26.3%。此外,多壁碳纳米管(MWCNTs)对 TPS 的透氧率也有明显的影响。Swain 等^[50]用硫酸和硝酸功能化改性 MWCNTs 得到 f-MWCNTs,通过溶液浇铸工艺制备增塑淀粉/功能化多壁碳纳米管纳米复合薄膜(TPS/f-MWCNTs)。研究发现,随着 f-MWCNTs 含量的增加(0%~3%),薄膜透氧率从 0.93L/(min·cm²)降低到 0.38L/(min·cm²),这是由于复合薄膜形成了高度规则的纳米结构,使氧气分子扩散路径曲折,从而抑制了透氧率。

4 无机物对淀粉塑料抗紫外性能的影响

热塑性淀粉当制备成薄膜材料时,抗紫外能力,即对紫外光的阻隔性能是影响其使用的重要参数。Mbey 等^[32]用二甲基亚砜对高岭土进行插层改性,改善其在淀粉基体中的分散性,并制备了热塑性木薯淀粉/高岭土复合材料。研究发现,随着高岭土的含量增加,复合材料对紫外光的阻隔性能逐渐提高。此外,Ma 等^[11]制备纳米氧化锌(Nano-ZnO)微粒,作为塑化的豌豆淀粉(GPS)的填料,制备 GPS/Nano-ZnO 复合薄膜。由紫外可见光谱可以看出,随着 Nano-ZnO 添加量的增加,紫外吸收峰的宽度和峰值都逐渐增加;当波长区间为 290nm~400nm 时,纯的 GPS 只有较弱的吸收,而含有 4% 的 GPS/Nano-ZnO 的吸收峰值达到 1.455,这意味着薄膜对于紫外光的透光率只有 3.51%,能够有效阻挡紫外光。

Castillo 等^[36]分别用 A10(纯度为 98%)和 SJ10(纯度为 84%)两种滑石粉作为热塑性淀粉的填料。研究发现,5% SJ10 对紫外光的阻隔能力是 5% A10 的 1.9 倍,这是因为 SJ10 块状的粒子形态能够更好地阻碍紫外光的传播。

5 展望

无机填料对淀粉塑料阻隔性能的增强依然存在一系列需要改善和解决的问题。例如,填料在淀粉基体中的分散性有待进一步提高,减少局部团聚的发生;提高层状硅酸盐材料在淀粉基体中的剥离程度,促进淀粉分子的插层,以阻碍水分子及氧气分子的扩散。今后可能的研究方向主要有:(1)进一步改善制备工艺,提高填料在基体中的分散性;(2)对无机物先进行高效的改性或活化,进一步提高其与淀粉分子间

的相容性及相互作用,使材料质地更加致密,同时对水和氧气的敏感度降低;(3)在环境友好并且可降解的前提下,实现多重增强体复合,并且优化各组分之间的相容性,提高材料耐水、抗紫外和阻燃等性能;(4)深入了解无机物对淀粉塑料阻隔性能影响的机理,从源头上寻找更为有效的方法和途径。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 王礼建,董亚强,郭斌,李本刚,曹绪芝,李盘欣. 材料导报, 2015, 29(3): 78~94.
- [3] 吴张永,陆冲,程树军,周达飞. 塑料科技, 2003,1:59~64.
- [4] 王礼建,姜海天,郭斌,李本刚,曹绪芝,张齐生,李盘欣. 材料导报, 2014, 28(10): 119~124.
- [5] 唐峰,郭斌,薛岚,李盘欣,黄亚男,张齐生. 塑料工业, 2012, 40(7): 1~5.
- [6] 唐峰,郭斌,李本刚,李盘欣,张齐生. 塑料工业, 2013, 41(1): 1~10.
- [7] Wu M, Wang M, GE M Q. J Text I, 2009, 100(3): 254~259.
- [8] Abbasi Z. J Taiwan Inst Chem E, 2012, 43: 264~268.
- [9] Tang S W, Zou P, Xiong H G, Tang H L. Carbohydr Polym, 2008, 7: 521~526.
- [10] Vigneshwaran N, Kumar S, Kathe A A,Varadarajan P V, Prasad V. Nanotechnology, 2006, 17(20): 5087~5095.
- [11] Ma X F, Chang P R, Yang J W, Yu J G. Carbohydr Polym, 2009, 75: 472~478.
- [12] Muller C M O, Laurindo J B, Yamashita F. Ind Crop Prod, 2011, 33: 605~610.
- [13] Sun Q J, Xi T T, Li Y, Xiong L. Plos One, 2014, 9(9): 1~6.
- [14] Bootklad M, Kaewtatip K. Carbohydr Polym, 2013, 97: 315~320.
- [15] Bootklad M, Kaewtatip K. Polym Compos, 2015, 36: 1401~1046.
- [16] Wang D W, Xu Y J, Li X, Huang C M, Huang K S, Wang C K, Yeh J T. Material, 2015, 8: 3168~3194.
- [17] Liu Z Q, Dong Y, Men H T, Jiang M, Tong J, Zhou J. Carbohydr Polym, 2012, 89: 473~477.
- [18] Wang G, Thompson M R, Liu Q. Ind Crop Prod, 2012, 36: 299~303.
- [19] Wu H X, Liu C H, Chen J G, Chang P R, Chen Y, Anderson D P. Carbohydr Polym, 2009,77: 358~364.
- [20] Wu H X, Liu C H, Yang Y J, Chen J G, Chang P R, Chen Y. Polym Compos, 2010, 31: 1938~1946.
- [21] Gao M, Zhu P X. Starch/Stärke, 2012, 64: 97~104.
- [22] Ayana B, Suin S, Khatua B B. Carbohydr Polym, 2014, 110: 430~439.
- [23] Aouada F A, Mattoso L H C, Longo E. Ind Crop Prod, 2013, 50: 449~455.
- [24] Katerinopoulou K, Giannakas A, Grigoriadi K, Barkoula N M, Ladavos A. Carbohydr Polym, 2014, 102: 216~222.
- [25] Santos R A L, Muller C M O, Grossmann M V E, Mali S, Yamashita F. Quim Nova, 2014, 3(6):937~U23.
- [26] Wang N, Zhang X X, Han N, Liu H H. J Compos Mater, 2010, 44(1):27~39.
- [27] Huang M F, Yu J G, Ma X F, Jin P. Polymer, 2005, 46(9): 3157~3162.
- [28] Majdzadeh-Ardakani K, Navarchian A H, Sadeghi F. Carbohydr Polym, 2010, 79:547~54.
- [29] Kaewtatip K, Tanrattanakul V, Phettrat W. Appl Clay Sci, 2013, 80/81: 413~416.
- [30] Kaewtatip K, Tanrattanakul V. Mater Design, 2012, 37: 423~428.
- [31] de Carvalho A J F, Curvelo A A S, Agnelli J A M. Carbohydr Polym, 2001, 45: 189~94.
- [32] Mbey J A, Hoppe S, Thomasa F. Carbohydr Polym, 2015, 117: 739~745.
- [33] Lu P F, Zhang M, Qian P. Polym Compos, 2012, 33(6): 889~896.
- [34] Kampeerapappun P, Aht-Ong D, Pentrakoon D, Srikulkit K. Carbohydr Polym, 2007,67(2): 155~163.
- [35] Castillo L A, Olivia V L, Ghilardi J, Villar M A, Barbosa S E, Garcia M A. Food Hydrocolloid, 2015, 51: 432~440.
- [36] López O V, Castillo L A, García M A, Villar M A, Barbos S E. Food Hydrocolloid, 2015, 43:18~24.
- [37] Tang X, Alavi S, Hertald T J. Carbohydr Polym, 2008, 74(3): 552~558.
- [38] Wu K, Yuan H, Song L, Lu H D, Wang Z Z. Ind Eng Chem Res, 2009, 48: 3150~3157.
- [39] Matko S, Toldy A, Keszei S, Anna P, Bertalan G, Marosi G. Polym Degrad Stab, 2005, 88: 138~145.
- [40] Bocz K, Szolnoki B, Marosi A, Tabi T, Wladyka-Przybylak M, Marosi G. Polym Degrad Stab, 2014, 106: 63~73.
- [41] Bar M, Alagirusamyi R, Dad A. Fiber Polym, 2015, 16(4): 705~717.
- [42] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J M, Dubois P. Mater Sci Eng, 2009, R 63: 100~125.
- [43] Iman M, Maji T K. Carbohydr Polym, 2012, 89: 290~297.
- [44] Gallo E, Sanchez-olicales G, Bernhard S. Polymer, 2013, 5: 395~402.

[45] Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Trends Food Sci Tech, 2007, 18(2): 84~95.

[46] Castillo L, Lopez O, Lopez C, Zaritzky N, Garcia M A, Barbosa S, Villar M. Carbohydr Polym, 2013, 95(2): 664~674.

[47] Souza A C, Benze R, Ferrao E S, Ditchfiel C, Coelho A C V, Tadini CC. LWT-Food Sci Technol, 2012, 46: 110~117.

[48] Kelnar I, Kapralkova L, Brozova L, Hromadkova J, Kotecký, J. Indus Crops Prod, 2013, 46: 186~190.

[49] Masclaux C, Gouanve F, Espuche E. J Membrane Sci, 2010,363(1/2): 221~231.

[50] Swain S K, Pradhan A K, Sahu H S. Carbohydr Polym, 2013, 94: 663~668.

Progresses of the Effects of Inorganic Substance on Barrier Properties of Starch Plastics

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

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
2. Agricultural and Forest Products Processing Academician Workstation, Luohe 462600, China;
3. Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe 462600, China)

Abstract:Energy crisis and environment pollution make biodegradable plastics a significant research orientation to substitute for petroleum materials. Starch plastics become one of research emphasis of biodegradable plastics due to the non-toxic, low cost and biodegradable characteristics of starch. The properties of starch plastics will be easily influenced by the moisture, oxygen, ultraviolet light and flame of combustion in the environment. Studying how to reduce and eliminate these effects is assumed as “barrier properties”. According to different inorganic substances, we mainly reviewed the effect of inorganic substances including oxide, metal salt etc on the barrier properties, which contain water resistance, flame retardancy, oxygen permeability and anti-ultraviolet properties of starch plastics. The latest research progress, problems are summarized in this paper; the trend in future is also proposed.

Key words:Inorganic substances; Starch plastics; Barrier; Progress