

玉米淀粉/聚乙烯醇复合发泡材料的制备与表征

柳月, 田景芝*, 郑永杰

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:以玉米淀粉和聚乙烯醇(PVA)为原料,碳酸氢钠和偶氮二甲酰胺(ADC)为发泡剂,甲醛为交联剂,采用烘培发泡法经缩醛化反应固化成型制备可生物降解复合发泡材料。探究了复合发泡材料的合成条件对材料性能的影响;考察了淀粉与PVA质量比、甲醛用量及发泡剂用量对材料的吸水倍率、回弹率以及密度的影响;测试了PVA醇解度、发泡剂种类对材料耐热性能及泡孔形态的影响;对比了PVA醇解度、不同发泡剂对材料的吸水率及性能的影响;探究了淀粉添加量对材料降解率的影响。结果表明,当 $m(\text{玉米淀粉}):m(\text{PVA17-99})=1:1$ 、甲醛质量分数为12%、发泡剂质量分数为1.5%时,所得材料的吸水率为3.84倍,样品密度为 0.3307 g/cm^3 ,回弹率为100%,样品呈现空间网状结构,孔泡分布均匀致密;PVA 17-88与PVA 17-99相比吸水率更好;ADC与 NaHCO_3 相比所制得的材料密度更小,耐热温度偏低;当 $m(\text{玉米淀粉}):m(\text{PVA17-99})=1:1$ 时,材料降解性能较好,失重率达到39%左右。

关键词:玉米淀粉;聚乙烯醇;发泡材料

中图分类号:TQ328.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0107-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.023

Preparation and characterization of corn starch/polyvinyl alcohol composite foaming material

LIU Yue, TIAN Jing-zhi*, ZHENG Yong-jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Using corn starch and polyvinyl alcohol (PVA) as raw materials, sodium bicarbonate and azodicarbonamide (ADC) as foaming agent respectively, and formaldehyde as a crosslinking agent, a biodegradable composite foam material is prepared by baking-foaming method and solidification through acetalization reaction. The effects of the synthetic conditions on material properties are explored, including: the effects of the ratio of starch to PVA, the adding amounts of formaldehyde and foaming agent on water absorption rate, rebound rate and density of the material; the effects of the degree of PVA alcoholysis, the types of foaming agent on the heat resistance and cell morphology of the material; the effects of the degree of PVA alcoholysis and different foaming agents on the water absorption and performance of the material; the influence of the adding amount of starch on the degradation rate of the material. The results show that the water absorption of the obtained material can reach 3.84 times when $m(\text{corn starch}):m(\text{PVA17-99})=1:1$, the mass fraction of formaldehyde added is 12%, and the mass fraction of foaming agent is 1.5%. The sample has a density of $0.3307\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, a rebound rate of 100%, and shows a spatial network structure and an evenly and densely distributed vesicles. PVA 17-88 has better water absorption than PVA 17-99. The material prepared by using ADC as foaming agent has a lower density and a lower heat-resistant temperature than the material prepared by using NaHCO_3 as foaming agent. The material has good degradation performance with a weight loss rate around 39% when $m(\text{corn starch}):m(\text{PVA17-99})=1:1$.

Key words: corn starch; polyvinyl alcohol; foaming material

泡沫塑料广泛应用于人们生活的各领域,其原料主要为合成高分子材料。而大量合成高分子材料的使用不仅消耗不可再生的化石资源,还对人类赖以生存的环境造成巨大的危害^[1-3]。因此,以可再生资源替代不可再生资源为原料制备生物基可降解泡沫材料意义重大。淀粉因储备丰富、可生物降解

而成为当前绿色可降解材料研究的热点^[4-6]。Ferri等^[7]将聚乳酸(PLA)与热塑性淀粉(TPS)共混,通过熔融挤出制备具有抗老化性的复合材料。材料韧性虽有增加,但仍由于二者相容性不佳而受到限制。马修钰^[8]以甘油为相容剂,通过模压法制备PLA/淀粉发泡片材,并研究发泡剂加入量等因素对片材

收稿日期:2020-02-28;修回日期:2020-04-08

基金项目:黑龙江省优势特色学科项目(YSTSXK201810)

作者简介:柳月(1997-),女,硕士研究生,研究方向为环境材料的制备与应用,2694572193@qq.com;田景芝(1964-),女,硕士,教授,硕士生导师,主要从事环境材料的制备与应用,通讯联系人,tjz6666@163.com。

性能的影响。以上研究均存在混合物界面相容性问题,目前主要通过改性淀粉或加入相容剂来提高相容性^[9-10],但此工艺操作复杂、能耗高。

聚乙烯醇(PVA)可被细菌分解,具有优异水解性能,不存在界面相容性问题^[11-12]。因此,人们对淀粉/聚乙烯醇发泡材料的制备展开了大量的研究,主要包括模压^[13]、挤出^[14]、烘培^[15]等发泡成型方法。Wang等^[16]以淀粉、PVA为原料,采用模压法制备阻燃发泡材料,并研究物料配比、温度等因素对阻燃性能的影响。赵博文等^[17]通过丙烯酸塑化玉米淀粉,利用模压成型制备可生物降解发泡材料。探究了淀粉加入量等因素对材料降解性能的影响。李静等^[18]考察了模压、挤出、烘培3种发泡方法对淀粉发泡的影响,发现适当改变温度、时间、发泡剂用量均可提高发泡倍率,且烘培发泡的效果最好。

目前,传统聚乙烯醇缩甲醛泡沫多将淀粉作为辅助发泡剂,不具有可降解性,且缩醛化程度低、耐热性差。笔者以玉米淀粉、PVA为原料,采用烘培发泡的方法,经缩醛反应固化成型制备一种复合发泡材料。通过调控淀粉与PVA配比,逐步增加淀粉用量,既可有效降低成本,又可缓解环境压力。甲醛的添加即可作为淀粉交联剂,使材料耐热性有所提高,又可作为固化成型剂,有效简化配方和工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVA 17-99、PVA 17-88,天津市四通化工厂生产;甲醛,天津市科密欧化学试剂开发中心生产;盐酸,辽宁泉瑞试剂有限公司生产;液体石蜡,哈尔滨市新达化学试剂有限公司生产;碳酸氢钠,天津市凯通化学试剂有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵,天津市光复精细化工研究所生产;滑石粉,东莞市金鑫粉体科技有限公司生产;偶氮二甲酰胺,浙江舜泰橡塑科技有限公司生产;玉米淀粉,长治市金泽生物工程生产。

1.2 实验方法

将PVA和蒸馏水加入到装有搅拌器、冷凝水及温度计的三颈烧瓶中,加热至50℃恒温2h,升温至90℃以上恒温1h后关闭加热装置,并使搅拌装置稳定在较低转速,防止溶液产生气泡,待温度降至室温,装瓶备用。

称取PVA溶液,将其转移至装有搅拌器及温度计的三颈烧瓶中,待温度升至55℃,加入玉米淀粉溶液,调节溶液pH,加入其他助剂及固化剂后转移

至模具中,加入发泡剂并快速搅拌,放入烘箱中,反应8h,即可制得淀粉/聚乙烯醇复合发泡材料。淀粉/聚乙烯醇发泡材料制备工艺流程如图1所示。

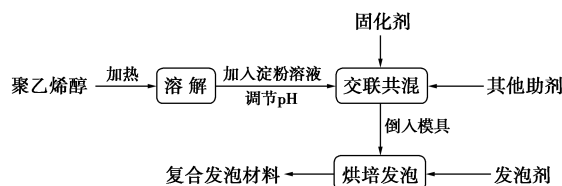


图1 淀粉/聚乙烯醇发泡材料制备工艺流程

1.3 表征与测试方法

1.3.1 材料表观密度的测试

根据GB/T 6343—1995,计算表观密度:

$$\rho = m/V$$

式中: ρ 为表观密度; m 为样品的质量; V 为样品的体积。

1.3.2 材料吸水率的测试

根据SG-232-81,计算吸水率:

$$X = (G_2 - G_1)/G_1$$

式中: X 为吸水率; G_1 为吸水前样品的质量; G_2 为吸水后样品的质量。

1.3.3 材料弹性回复率测试

用手挤压湿态产品,观察产品形状的回复率。若能完全恢复,即称其弹性回复率为100%。

1.3.4 材料耐热性能的测试

利用德国NETZSCH公司生产的STA 449 F3 Jupiter型同步热分析仪对材料进行热重测试,考察材料在高温条件下的热分解情况,探究PVA醇解度、淀粉交联程度、发泡剂种类对材料耐热解能力的影响。

1.3.5 材料基团的测试

利用美国PE公司生产的Spotlight 400型红外/近红外化学成像系统对材料的基团进行表征分析。

1.3.6 材料泡孔形态结构的测试

利用日本日立公司生产的s-3400型扫描电子显微镜观察材料形态。

1.3.7 材料失重率的测试

材料的降解程度用失重率 w 表示,将材料称重后埋入土壤10cm以下处,并每隔15d取出,用乙醇擦拭掉样品表面杂质后称重,再埋入土壤中。并计算失重率:

$$w = [(m_0 - m_t)/m_0] \times 100\%$$

式中: w 为失重率; m_0 为样品埋入壤土前的质量; m_t 为样品埋入土壤后的质量。

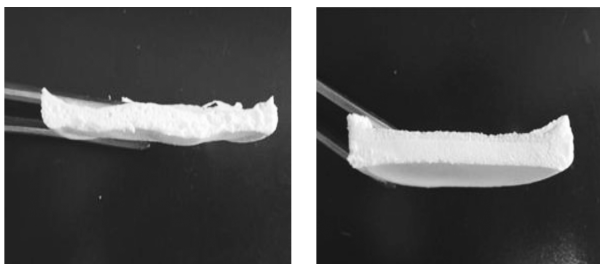
2 结果与讨论

2.1 PVA与淀粉质量比对材料的影响

PVA与淀粉质量比对材料的影响表1所示。由表1中可以看出,随着PVA与淀粉质量比增加,产品吸水率逐渐减少,密度逐渐增大。前2组样品中,淀粉所占比例较高,出现切割不整齐的现象。后3组样品的表面比较均匀,没有出现泡孔塌陷的现象,切开样品观察其内部发现泡孔分布均匀。样品切割侧视图见图2。

表1 PVA与淀粉的质量比对泡沫材料的影响

$m(\text{PVA}):m(\text{淀粉})$	吸水率/倍	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	回弹率/%
1.0:2.0	4.36	干燥后不能整齐切割,有碎屑掉落,无法测量密度	100
1.5:2.0	4.54	0.3221	100
1.0:1.0	3.84	0.3307	100
2.0:1.5	3.25	0.3807	100
2.0:1.0	3.78	0.3559	100



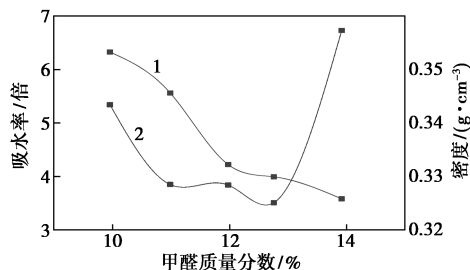
(a) $m(\text{PVA}):m(\text{淀粉})=1.0:2.0$ (b) $m(\text{PVA}):m(\text{淀粉})=1.0:1.0$

图2 样品切割侧视图

随着PVA与淀粉质量比的增加,发泡剂用量相同,虽然缩甲醛程度增加,但未反应完全的PVA质量也会相应增加,会导致材料密度增加,成孔率相对减少,吸水率相应降低。

2.2 甲醛质量分数对材料密度及吸水率的影响

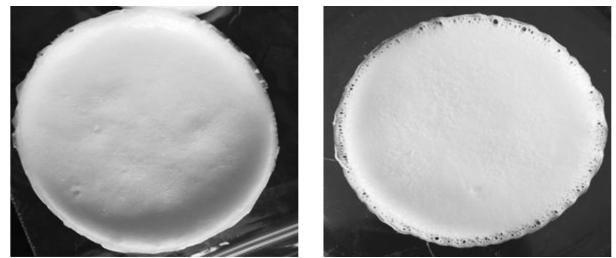
甲醛质量分数对材料密度、吸水率的影响如图3



1—密度;2—吸水率

图3 甲醛质量分数对泡沫材料的影响

所示。甲醛质量分数为11.98%及13.92%时制备的材料干燥图如图4所示。



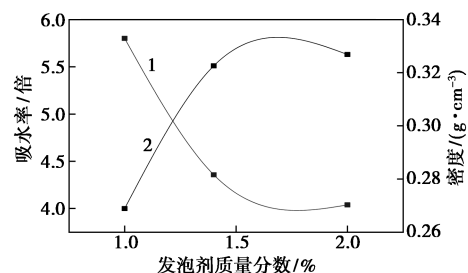
(a) 甲醛质量分数为11.98% (b) 甲醛质量分数为13.92%

图4 材料干燥图

由图3可以看出,随着甲醛质量分数的增加,吸水倍率降低,这是因为随着甲醛质量分数的增加,缩醛化的程度加大,亲水性的羟基减少,从而导致产品的吸水倍率降低。由图4可以看出,甲醛质量分数增加,多处形成六元环稳定结构,分子链运动能力减弱,导致材料干态硬度增加。

2.3 发泡剂质量分数对材料密度及吸水率的影响

发泡剂质量分数对材料密度及吸水率的影响如图5所示。由图5可以看出,随着 NaHCO_3 质量分数的增加,吸水倍率逐渐增大,密度逐渐减小。当发泡剂质量分数为1.5%时,吸水率及密度都达到极值。但当发泡剂的质量分数增长到2.0%时,泡孔表面胀破,烘干后皱缩严重,如图6所示。由此可推测,随着发泡剂质量分数的增加,产生气体量增加,因此吸水倍率与密度都有所变化。但因为材料中添加PVA量相同,所得溶液黏度相当,当发泡剂质量



1—密度;2—吸水率

图5 发泡剂质量分数对泡沫材料的影响



图6 泡孔表面胀破样品图

分数继续增加时,产生的气体将泡孔胀破,导致大量气泡逃逸,致使表面泡孔分布不均。

2.4 PVA 醇解度对材料性能的影响

实验中选用 PVA17-99、PVA17-88,考察 PVA17-99、PVA17-88 醇解度对材料性能的影响,结果如表 2 所示。

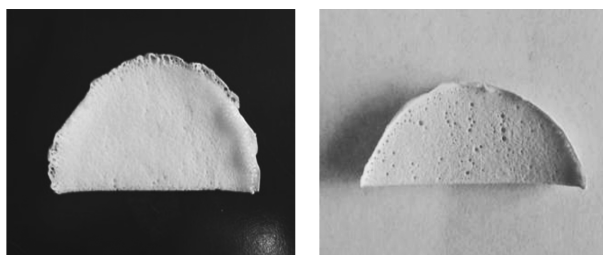
表 2 PVA 醇解度对泡沫材料的影响

PVA	醇解度/%	吸水率/倍	密度/(g·cm ⁻³)	回弹率/%
17-99	99	3.84	0.3307	100
17-88	88	5.26	0.2685	100

与 PVA17-99 相比,PVA17-88 所制备的材料吸水倍率更大、密度更小。PVA17-88 聚合度在 1 700 左右,醇解度在 88% 左右,醇解不完全,分子内含有一定量的醋酸酯基,由于其空间位阻较大,破坏了 PVA 的规整度,削弱分子间或分子内氢键力,使 PVA 溶解率升高,因此水溶液的黏度较低、阻力较小,起泡更容易。PVA17-99 与 PVA17-88 的聚合度近似,但醇解度为 99% 左右,醇解基本完全,分子内残留的醋酸酯基很少,其水溶液的黏度有所增加。因此,与 PVA17-88 相比发泡性能减弱,因此密度较大,吸水倍率较小,这与扫描电镜所得到的结论一致。

2.5 不同种类发泡剂对材料性能的影响

选用 NaHCO₃ 与 ADC 为发泡剂所制备的材料样品如图 7 所示。



(a) NaHCO₃ 为发泡剂

(b) ADC 为发泡剂

图 7 不同发泡剂制备的发泡材料

不同发泡剂对材料性能的影响如表 3 所示。

表 3 发泡剂种类对泡沫材料的影响

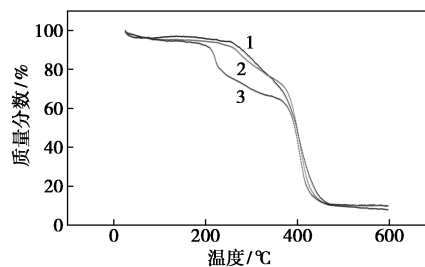
发泡剂	质量分数/%	吸水率/倍	密度/(g·cm ⁻³)	回弹率/%
NaHCO ₃	1.40	3.84	0.3307	100
ADC	1.41	3.70	0.2736	100

由表 3 可以看出,与 NaHCO₃ 为发泡剂的材料相比,ADC 为发泡剂的材料密度较小,这是因为 ADC 受热分解产生 N₂、CO 和 CO₂ 等气体,而

NaHCO₃ 分解产生 Na₂CO₃、H₂O 及 CO₂ 气体,由此可见单位物质的量的 ADC 发泡剂所产生的气体更多,因此密度更小。

2.6 淀粉/PVA 材料耐热性能的测试

材料耐热性能曲线如图 8 所示。由图 8 中曲线 1 可以看出,纯 PVA17-99 所制得材料的起始分解温度为 276.47℃,拐点温度为 373.47℃,残留质量分数为 10.05%;由图 8 中曲线 2 可以看出,淀粉/PVA17-99 材料的起始分解温度为 279.87℃,拐点温度为 388.87℃,残留质量分数为 10.09%。由此可见,发生淀粉交联反应的材料起始分解温度更高,产品的淀粉交联程度越高,耐热解能力越好,可用于高温条件下使用。由图 8 中曲线 3 可以看出,以 ADC 为发泡剂制得材料的耐热解能力较差,其起始分解温度为 207.94℃,拐点为 220.94℃,残留质量分数为 8.03%。226.94℃ 后质量分数下降趋势趋于平缓,说明在 220℃ 左右发生分解而失去,这是由于 ADC 完全分解以异氰酸(HNCO)和 N₂ 的形式完全散失。

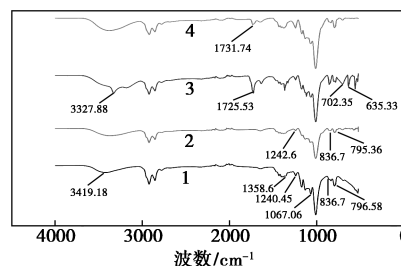


1—PVA17-99 发泡材料;2—PVA1799/淀粉发泡材料;
3—以 ADC 为发泡剂的发泡材料

图 8 样品的 TG 曲线

2.7 红外光谱分析

材料的红外谱图如图 9 所示。



1—纯 PVA17-99;2—PVA17-99/淀粉;3—ADC 作为发泡剂;
4—PVA17-88/淀粉

图 9 各发泡材料的红外光谱图

由图 9 中曲线 1 可以看出,3 419.18 cm⁻¹ 处为羟基伸缩振动吸收峰,1 358 cm⁻¹ 处为羟基面内弯曲

振动。理论上羟基的伸缩振动应在 $3\ 670 \sim 3\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 之间且为游离的羟基尖峰,而图中吸收峰向低吸收峰移动且峰变宽,说明羟基之间发生缔合,为氢键吸收峰。同时 $1\ 067.06\ \text{cm}^{-1}$ 为醚键的不对称伸缩振动峰, $1\ 240.45$ 、 $836.70\ \text{cm}^{-1}$ 与 $796.58\ \text{cm}^{-1}$ 为环氧化物特征峰,说明该材料发生缩醛化反应生成了稳定的含氧环,从而进一步证明了缩醛化原理。

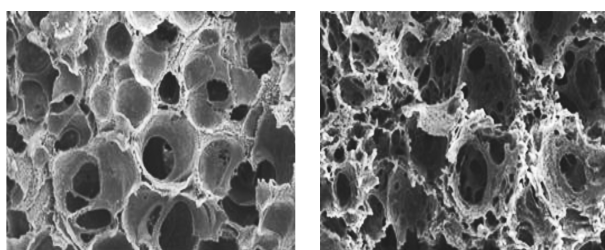
由图 9 中曲线 2 可以看出,与曲线 1 基本相似,但其中 $1\ 240$ 、 $836\ \text{cm}^{-1}$ 和 $795\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰强度明显减弱,说明环氧化物的生成量减少,但甲醛量一定,反应条件未改变,说明一部分甲醛被淀粉消耗发生了交联。

由图 9 中曲线 3 可以看出,以 ADC 为发泡剂所制得材料在 $3\ 327.88\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 1 个很尖的吸收峰,为仲酰胺的伸缩振动峰。 $1\ 725.53\ \text{cm}^{-1}$ 为饱和脂肪醛的羰基伸缩振动峰, $635.33\ \text{cm}^{-1}$ 和 $702.35\ \text{cm}^{-1}$ 出现酰胺 IV、V 带。说明发泡剂 ADC 分解的很彻底,有 H₂CO 生成。

由图 9 中曲线 4 可以看出,与曲线 1 相比,PVA 17-88/淀粉材料在 $1\ 731.74\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的特征峰为酯羰基伸缩振动峰,而曲线 1 中 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 为羟基面内弯曲振动峰,曲线 4 中 $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰消失,说明 PVA 17-88 与 PVA 17-99 相比醇解不完全,因此分子内含有一定量的醋酸酯基。

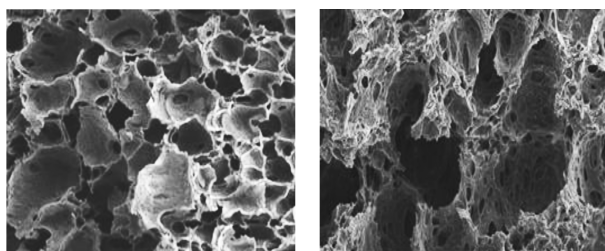
2.8 扫描电镜分析

材料的扫描电镜图如图 10 所示。由图 10 中可以看出,没有观察到明显的淀粉球颗粒,说明 PVA 与淀粉的相容性很好。由图 10(a) 中可以看出,纯



(a) 纯 PVA 17-99 泡沫

(b) 淀粉/PVA 17-99 泡沫



(c) 淀粉/PVA 17-88 泡沫

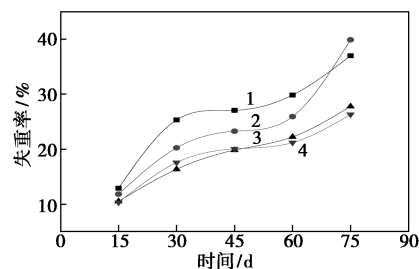
(d) 以 ADC 为发泡剂泡沫

图 10 各样品的扫描电镜图

PVA 17-99 所制备材料为十分规整的三维蜂窝状结构,孔径为 $100\ \mu\text{m}$ 左右。由图 10(b) 可以看出,其泡孔孔径更大,可达 $150\ \mu\text{m}$ 左右,而且孔与孔之间有许多微孔结构相互贯通,整个材料呈现开孔结构,使其具有较好的吸水性能,而较粗壮的空间网状骨架结构又给予材料良好的弹性回复率。由图 10(c) 可以看出,与图 10(b) 相比,孔径明显减小且均匀,泡孔分布更致密,与图 10(a) 相比,吸水倍率更好,密度更轻。由图 10(d) 可以看出,与 NaHCO₃ 为发泡剂的图 10(b) 相比,以 ADC 为发泡剂的材料孔径减小,单位体积泡孔率增加,密度更轻。

2.9 淀粉添加量对材料降解性能的影响

不同淀粉添加量对材料降解性能的影响如图 11 所示。由图 11 中可以看出,材料的失重率随着降解时间的延长总体呈现上升的趋势。在土埋 15~30 d 时,材料的失重率增加较快,其中 $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 1.5 : 2.0$ 的失重率增加最快,这是因为在甲醛添加量固定的条件下,淀粉加入量增多会出现交联不完全的现象,致使未被交联的淀粉先被微生物吸收、分解,而使失重速率加快。在土埋 30~60 d 时,不同淀粉添加量材料的失重率均趋于平稳,这是因为未被交联的淀粉几乎被分解完全,而与甲醛发生交联的淀粉,由于其分子间结合更加紧密,微生物拆分分子的难度增大,因此材料失重率的增加速率出现了下降。



1— $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 1.5 : 2.0$;

2— $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 1.0 : 1.0$;

3— $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 2.0 : 1.5$;

4— $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 2.0 : 1.0$

图 11 淀粉添加量对复合发泡材料降解性能的影响

在土埋 60~75 d 时,材料失重率又出现升高趋势,且 $m(\text{PVA}) : m(\text{淀粉}) = 1.0 : 1.0$ 所制得材料的失重率的增加速率与其他质量比的材料相比增加更快,失重率达到 39%。这是因为该材料密度小,泡孔数量增加,从而增加了微生物附着的比表面积,分

解速率加快,这与 PVA 与淀粉质量比对材料密度的影响所得到的结果是一致的。

2.10 合成原理浅析

淀粉($C_6H_{10}O_5$)_n($n=800\sim 3\ 000$)是一种以 α -D-六环葡萄糖为基本单位组成的多糖类天然高分子碳水化合物,具有直链和支链 2 种分子结构^[19-20],如图 12 所示。

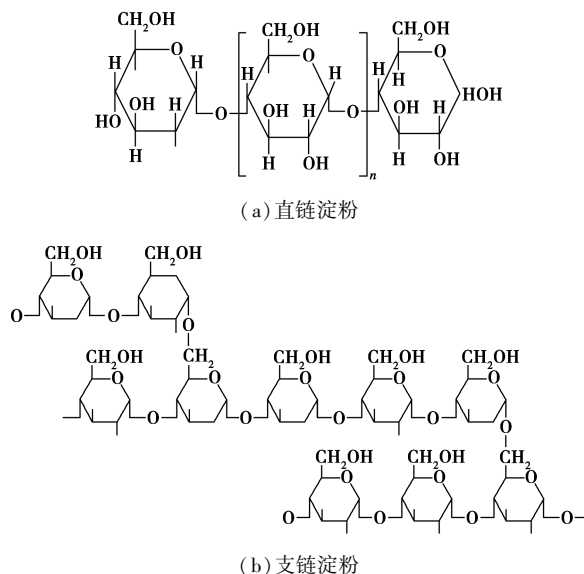


图 12 直链淀粉和支链淀粉的分子结构

由淀粉结构可知,天然淀粉中存在大量的羟基,使得分子内及分子间存在着强烈的氢键作用力,因此导致天然淀粉的热塑性差,极易加热分解焦化,还易发生老化^[21-23]。因此,需要对天然淀粉进行改性,以扩大其应用范围^[24]。

以甲醛为交联剂,在酸性条件下与淀粉分子上的羟基反应,使多个淀粉分子交联成稳定的三维网状结构,为材料的泡孔提供坚固的骨架支撑。其次,由于交联反应的发生,淀粉中羟基含量降低,淀粉分子内及分子间的作用力明显减弱,有效提高了淀粉的热塑性,改善产品的耐酸碱、抗剪切力等性能。PVA 经缩醛化反应使材料固化成型,在缩合的过程中羰基与 2 个羟基反应,并有水产生,反应如图 13 所示,甲醛即是交联剂,又是固化剂,有效简化了配方及工艺。

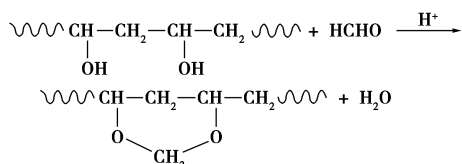


图 13 缩醛化反应方程

3 结论

采用烘培发泡、缩醛化成型的方法制备了淀粉/PVA 可降解的复合发泡材料。利用 IR、SEM 及 TG 等表征手段对复合材料进行结构、形貌、性能的表征,主要得出以下研究结果:

(1)通过 IR 测试材料官能团,说明淀粉交联反应及 PVA 缩醛化反应确实发生,其中甲醛即是固化剂又是交联剂。从 SEM 分析发现,淀粉与 PVA 的相容性很好,所制备的复合发泡材料为十分规整的三维蜂窝状结构。

(2)当 $m(\text{PVA}):m(\text{淀粉})=1:1$ 、甲醛质量分数为 12%、发泡剂质量分数为 1.5% 时,所制得的复合发泡材料的泡孔分布均匀,吸水率为 3.84 倍,回弹率为 100%,密度为 $0.330\ 7\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

(3)改变 PVA 醇解度制得材料的吸水性能不同,与 PVA 17-99 相比,PVA 17-88 制得材料的吸水倍率更高;同时,发泡剂种类的不同对材料的影响也十分显著,与 NaHCO_3 相比,以 ADC 为发泡剂所制得的材料密度更小,但耐热性稍差。

(4)当 $m(\text{PVA}):m(\text{淀粉})=1:1$ 、甲醛的质量分数为 12%、发泡剂质量分数为 1.5% 时,所制得的复合发泡材料具较好的降解性能,在土埋 75 d 时,其失重率可达到 39% 左右。

参考文献

- [1] Soykeabkaew N, Thanomsilp C, Suwanton O. A review: Starch-based composite foams[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2015, 78: 246-263.
- [2] 金征宇,王禹,李晓晓,等.淀粉基生物可降解材料的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(5): 1-7.
- [3] Nazli, Zill-i-Huma, Khalid Mahmood, et al. A review on versatile applications of blends and composites of pullulan with natural and synthetic polymers[J]. *International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions*, 2018, 120: 603-632.
- [4] 何日梅,李庭龙,韦榕柳,等.淀粉改性方法及应用研究进展[J]. *现代化工*, 2014, 34(12): 25-28.
- [5] Ohn J S, Kim H K, Kim S W, et al. Biodegradable foam cushions as ecofriendly packaging materials[J]. *Sustainability*, 2019, 11(6): 1-13.
- [6] 王永贵,林承成,张曾,等.高强耐水木薯淀粉/PVA 木材胶黏剂的合成与性能[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 81-84.
- [7] Ferri J M, Garcia-Garcia D, Sánchez-Nacher L, et al. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly(lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends[J]. *Carbohydr*

- drate Polymers, 2016, 147(8):60-68.
- [8] 马修钰, 王建清, 王玉峰, 等. 聚乳酸/淀粉发泡片材的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):13-17.
- [9] Rodriguez M A, Simoes R D, Roman S, *et al.* Foaming of EVA/starch blends: Characterization of the structure, physical properties, and biodegradability[J]. Polymer Engineering and Science, 2012, 52(1):62-70.
- [10] Chen L, Wang Y F, Yu L, *et al.* Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions [J]. Starch/Stärke, 2013, 65(1/2):48-60.
- [11] 林川, 罗仁勇, 陈远文, 等. 淀粉基可降解材料研究现状[J]. 农产品加工, 2019, (8):78-80.
- [12] 丁亚会, 丛萍, 龙怀玉. 聚乙烯醇缩甲醛泡沫塑料负压渗水材料的改性与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6):105-112.
- [13] Cui J F, Li F Y, Li J Y, *et al.* Effects of magnesium hydroxide on the properties of starch/plant fiber composites with foam structure[J]. RSC Advances, 2019, 9:17405-17413.
- [14] Mendes J F, Paschoalin R T, Carmona V B, *et al.* Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion [J]. Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides, 2016, 137:452-458.
- [15] Vargas-Torres A, Palma-Rodriguez H M, Berrios J D J, *et al.* Biodegradable baked foam made with chayotextle starch mixed with plantain flour and wood fiber: ARTICLE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(48):45565.
- [16] Wang Y, Su Q, Wang H, *et al.* Molded environment-friendly flame-retardant foaming material with high strength based on corn starch modified by crosslinking and grafting [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 136(11):47193.
- [17] 赵博文, 赵志伟, 薄灵丹, 等. PVAL/改性淀粉复合发泡材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2017, (10):103-107.
- [18] 李静, 崔永岩, 张学盈, 等. 发泡工艺技术对淀粉发泡的影响[J]. 塑料, 2015, 44(3):103-105.
- [19] Nonhlanhla M, Yahya C, Pradeep K, *et al.* A review of the chemical modification techniques of starch [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157:1226-1236.
- [20] Nazli, Zill-i-Huma, Khalid Mahmood, *et al.* A review on versatile applications of blends and composites of pullulan with natural and synthetic polymers [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2018, 120:603-632.
- [21] Tabasum S, Younas M, Zaeem M A, *et al.* A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 122:969-996.
- [22] Manuel M A J, Yaiza B G, Rosell C M, *et al.* Quantifying the surface properties of enzymatically-made porous starches by using a surface energy analyzer [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 200:543-551.
- [23] Gnana P D, Li J S, Chen G B, *et al.* Prediction of swelling behavior of crosslinked maize starch suspensions [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199:331-340.
- [24] Frida, Iselau, Krister, *et al.* Surface treatment by hydrophobic particles: Influence of starch and ionic strength [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2017, 5:6107-6115. ■

(上接第106页)

- [12] Yang Z, Zhu X, Wang K, *et al.* Preparation of NiCo₂S₄ flaky arrays on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode [J]. Applied Surface Science, 2015, 347:690-695.
- [13] Kumar M S, Bhagavath N, Batabyal S K, *et al.* Glycine-assisted hydrothermal synthesis of NiCo₂S₄ as an active electrode material for supercapacitors [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2019, 4:376-380.
- [14] Chen X, Chen D, Cuo X, *et al.* Facile growth of caterpillar-like NiCo₂S₄ nanocrystal arrays on nickel foam for high-performance supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 9:18774-18781.
- [15] Liang K, He W, Deng X, *et al.* Controlled synthesis of NiCo₂S₄ hollow spheres as high-performance electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 735:1395-1401.
- [16] Xiao J, Wan L, Yang S, *et al.* Design hierarchical electrodes with highly conductive NiCo₂S₄ nanotube Arrays grown on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors [J]. Nano Letter, 2014, 14:831-838.
- [17] Yan T, Li R, Li Z. Facile construction of three-dimensional NiCo₂S₄ with tremella-like morphology for high-performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2016, 167:234-237.
- [18] Cao C Y, Guo W, Cui Z M, *et al.* Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21:3204-3209.
- [19] Huang Z, Zhang H, Chen Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of functionalized graphene on Ni foam as electrodes for supercapacitor application [J]. Electrochimica Acta, 2013, 108:421-428.
- [20] Pu J, Wang T, Wang H, *et al.* Direct growth of NiCo₂S₄ nanotube arrays on nickel foam as high-performance binder-free electrodes for supercapacitors [J]. Cheminform, 2014, 79:577-583.
- [21] Kong W, Lu C, Zhang W, *et al.* Homogeneous core-shell NiCo₂S₄ nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3:12452-12460. ■