

# 变性淀粉/聚乙烯醇复合膜的研究进展

谢明珠, 杨亮

(兰州理工大学机电工程学院, 甘肃兰州 730050)

**摘要:** 随着环保意识的日益增强,人们对绿色可降解包装材料的需求量逐渐增大。变性淀粉/聚乙烯醇(PVA)复合膜因良好的生物降解特性而显现出巨大优势。介绍了聚乙烯醇薄膜的性能和改性方法,国内外变性淀粉/聚乙烯醇复合膜的相关研究进展,以及我国目前研究中面临的问题。变性淀粉/聚乙烯醇复合膜不仅可用作包装膜,在抗菌防腐、抗紫外线和保鲜检测方面也展现出不俗的潜力,有望得到广泛应用。

**关键词:** 聚乙烯醇;变性淀粉;复合膜

**中图分类号:** TS103.84 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-9350(2020)02-0014-06

## Research progress of modified starch/poly(vinyl alcohol) composite film

XIE Mingzhu, YANG Liang

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** With the increasing awareness of environmental protection, the demand for green degradable packaging materials increased gradually. The modified starch/polyvinyl alcohol (PVA) composite film showed great advantages due to its good biodegradability. The properties and modification methods of polyvinyl alcohol film, the research progress of modified starch/polyvinyl alcohol composite film at home and abroad and the problems in current research in China were introduced. The modified starch/polyvinyl alcohol composite film could not only be used as a packaging film, but also exhibit good potential in anti-bacterial, anti-corrosion, anti-ultraviolet and fresh-keeping detection. The modified starch/polyvinyl alcohol composite film was expected to be widely used.

**Key words:** polyvinyl alcohol; modified starch; composite film

## 1 聚乙烯醇及其薄膜的概述

聚乙烯醇(PVA)最初是通过水解醋酸乙烯酯而制备的,多数情况下PVA呈白色块状或粉末状,且无毒无味、无腐蚀性。由于PVA分子结构中含大量羟基,具有良好的水溶性、亲水性<sup>[1]</sup>、高度耐污染性<sup>[2]</sup>、生物亲和性<sup>[3]</sup>、粘结性及成膜性,而以PVA为基质的薄膜材料具有高强高韧、耐有机溶剂<sup>[4]</sup>、卓越的气体阻隔性、耐油性、防尘性、抗静电性、光泽度、透明性、热封性能及良好的生物降解性等优良性能,可广泛应用于艺术品保护<sup>[4]</sup>、服装、食品、药品包装<sup>[5]</sup>、伤口

敷料凝胶<sup>[6]</sup>、建筑、造纸、印刷等膜材料领域。

### 1.1 聚乙烯醇的性能

PVA的聚合度、醇解度和黏度决定其性能。PVA的醇解度分为部分醇解(87%~89%)、完全醇解(98%~100%)。常用的PVA有PVA-1788、PVA-1799。PVA-1788表示PVA聚合度为1700,醇解度为88%,属于部分醇解PVA,此类PVA易溶于水,在水中几十秒内可快速溶解。PVA聚合度越大黏度越大,这是由于分子密度大,分子间相互缠结交联多。PVA中含大量羟基,具有较强的水溶性和亲水性,自身的醇解度和聚合度决定了溶解性。PVA的溶解性随醇解度的

收稿日期: 2019-06-17

基金项目: 甘肃省高等学校科学研究项目(2018-014A)

作者简介: 谢明珠(1996—),女,硕士研究生,主要从事功能复合膜的设计、制备及性能研究。

通信作者: 杨亮(1984—),男,副教授,主要从事生物医用纺织品的研究,邮箱: yangliang0334@163.com。

下降先增大后减小,无论在何种温度下,醇解度为85%的PVA溶解度都最大<sup>[2]</sup>。薄膜的拉伸强度随醇解度、聚合度的增加而增大。研究表明,通常选用88%的部分醇解PVA制作水溶性聚乙烯醇薄膜<sup>[7]</sup>。

除此之外,PVA薄膜还具有优异的力学性能(分子内、分子间含大量氢键且结构紧密);优良的抗静电性能;稳定的电化学性能;极好的气体阻隔性,但

在潮湿环境中,水分子会破坏其紧密结构,使阻隔性下降;良好的生物降解性,PVA在细菌和酶的作用下,46 d可降解75%<sup>[7]</sup>。

## 1.2 聚乙烯醇薄膜的制备

由表1可知,3种聚乙烯醇薄膜的制备方法各有优缺点,可根据需要进行相应选择。目前,国内大多采用溶液流延法生产聚乙烯醇薄膜。

表1 聚乙烯醇薄膜的制备方法

薄膜的制备方法	具体步骤	优点	缺点
平板涂膜法	在平板上涂布PVA溶液,自然风干或加热烘干成膜	简单易行	效果较差
流延法	将PVA溶于水,添加助剂制成PVA胶液,在钢带上通过刮刀计量系统流延涂布得到湿膜,最后烘干成膜 <sup>[8]</sup>	薄膜精度高、厚度均匀、透明性好、光泽度高、尺寸稳定性高 <sup>[9]</sup>	生产周期长、效率低、设备投资大、能耗高,钢带变形易导致薄膜厚度的变化 <sup>[9]</sup>
挤出吹塑法(熔融挤出法)	PVA颗粒和助剂在一定温度下熔融,通过单螺旋机挤出后冷却切粒,再次熔融、脱泡,最后吹塑成型,冷却定型	生产效率高,产品质量高	薄膜力学性能较差、工艺复杂、对仪器设备要求高、加工温度不易控制

## 2 聚乙烯醇薄膜的改性

聚乙烯醇薄膜具有高强高韧、耐溶剂、易降解、阻气体、抗静电等优点,透气防水的PVA薄膜可用作产品包装、医用护理薄膜,相比不能自然降解的PE、PP、尼龙包装膜更具有优势。但PVA薄膜也存在一些问题,如直接成膜后处于有水环境时,强度和稳定性变差,因为PVA大分子中存在大量羟基。为了充分发挥PVA薄膜的优势,弥补劣势,对其进行共混、

交联、热处理、接枝和杂化改性,能够改善耐水性、机械性能、塑性及加工性能,相比再研制新型聚合物,这是一个高效便捷的方法。

### 2.1 共混改性

共混改性<sup>[10]</sup>是指PVA与不同性能的高分子聚合物混合,制备具有高弹性、良好机械强度、渗透性及耐水性的共混膜,是一种最简单、最直接的改性方法。表2为PVA薄膜与多糖类、无机盐和其他化合物共混改性后对薄膜性能的影响。

表2 共混改性对聚乙烯醇薄膜性能的影响

种类	特点	对薄膜性能的影响
淀粉(天然或改性)	天然、可再生、环保、来源广泛、价格低廉、相容性好	降低薄膜结晶度,明显增强力学性能、耐水性、热稳定性
多糖类	纤维素	天然、环保、可再生、强度高 <sup>[11]</sup>
	壳聚糖	良好的成膜性、抗菌性、环境友好性 <sup>[11]</sup>
无机盐	盐酸盐、硝酸盐	相比有机物(多元醇、尿素),效率高、相容性好 <sup>[11]</sup>
其他化合物	纳米二氧化硅	分散性好、稳定性好
	蒙脱土	可膨润性、层间阳离子可交换性 <sup>[11]</sup>

### 2.2 交联改性

交联改性通过与含羧基、醛基、异氰酸酯基等官能团的化合物反应,减少PVA链中的羟基,形成交联

网状结构,从而降低水解度、溶胀度<sup>[15]</sup>,提高薄膜的耐水性、抗溶胀性、渗透性、热稳定性和机械强度。不同交联剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响如表3所示。

表3 不同交联剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响

交联剂	试剂特点	对薄膜性能的影响
硼酸	无毒	提高薄膜的阻水、阻氧性,降低抗拉强度 <sup>[9]</sup>
醛类化合物	有毒、有污染	提高交联度、强度、耐水性
无机盐类	无毒	降低结晶度、拉伸强度、热稳定性,提高柔韧性、相容性、吸水性
柠檬酸	无毒	少量柠檬酸(小于5%)起交联作用,多余柠檬酸起增塑作用,提高薄膜阻水性、疏水性、抗菌性、热稳定性 <sup>[16]</sup> ,降低抗拉强度、吸水性、溶解性、水蒸气透过率和生物降解性

### 2.3 其他改性方法

表4为其他3种改性方法对聚乙烯醇薄膜性能的影响,可根据具体需要进行相应选择,为了得到性

能更好的PVA薄膜,改性方法也可搭配结合成复合改性法进行应用。

表4 其他改性方法对聚乙烯醇薄膜性能的影响

其他改性方法	处理方法	对薄膜性能的影响
热处理	在一定温度和压力下处理聚乙烯醇基膜	有利于PVA分子链之间的结晶热运动,对耐水性无影响,增加微晶量,增强膜的稳定性
接枝	通过化学反应将基团或支链接到PVA分子上	耐水性随接枝率的增加而增大
杂化	引入刚性能点改善PVA内部结构进而提高薄膜热稳定性和力学性能	明显改善薄膜的透明度、柔韧性、透光性、耐水性,明显提高拉伸强度和拉伸模量 <sup>[17]</sup>

## 3 变性淀粉/聚乙烯醇复合膜的研究进展

淀粉是一种来源广泛、价格低廉、环保可再生<sup>[18]</sup>的天然高分子材料,能与PVA相容<sup>[19]</sup>,常在PVA材料中添加适量淀粉来增强PVA薄膜,而膜材料的优良特性不受影响。一般使用变性淀粉,改性后糊化温度、黏度、成膜性等会有不同程度的改变,可根据不同的需要选择相应的变性淀粉。变性淀粉主要分为化学变性淀粉(最常用)、物理变性淀粉和复合变性淀粉。化学变性淀粉又分为醚化淀粉、氧化淀粉(相对分子量下降)、交联淀粉、接枝淀粉和酯化淀粉等<sup>[20]</sup>。复合变性淀粉指采用两种或两种以上变性方法处理得到的变性淀粉。表5为化学变性淀粉和复合变性淀粉的种类及其相应的理化性能。

### 3.1 醚化淀粉/PVA复合膜

羧甲基淀粉是由淀粉在碱性条件下与一氯醋酸或其钠盐经醚化反应而制得。石孟可等<sup>[27]</sup>研究了氯化镁和甘油复配改性剂对羧甲基淀粉/PVA复合膜性能的影响,结果表明:氯化镁和甘油可提高复合膜的相容性、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性。Gong等<sup>[14]</sup>制备的羧甲基淀粉/聚乙烯醇复合凝胶表现出强

大的吸附性,可吸附染料并且有良好的重复使用性,有望用于环境净化。

Kenawy等<sup>[28]</sup>采用冻融技术制备了羟乙基淀粉/PVA氨基青霉素复合水凝胶膜,羟乙基淀粉的加入改善了膜的热稳定性,提高了生物降解性、溶胀性,有望应用于医疗领域,如伤口敷料。

王文涛等<sup>[16]</sup>以柠檬酸为交联剂,用挤压吹塑法制备出羟丙基淀粉/PVA复合膜,研究表明,少量的柠檬酸可增强膜的阻水性和交联密度,过量的柠檬酸则会破坏薄膜性能。

### 3.2 氧化淀粉/PVA复合膜

孙复钱等<sup>[29]</sup>采用静电纺丝法将氧化淀粉、聚乙烯醇和二氧化钛复合,得到热稳定性良好的复合纳米纤维膜,纤维膜的热稳定性随着氧化淀粉用量的增加而增强,有望应用于污水处理。董增等<sup>[30]</sup>制备了氧化淀粉/聚乙烯醇复合膜,研究了甘油、乙二醛、纳米纤维用量对膜机械性能、耐水性和水蒸气透过性的影响。Franco等<sup>[5]</sup>研究发现,以氧化木薯淀粉作为基膜,山梨糖醇作为增塑剂,制备的可生物降解薄膜用于水果包装,能够使水果的保质期延长5d,在食品保鲜中显示出巨大的潜力。在保鲜抗菌方面,

Mathew 等<sup>[31]</sup>制备了添加银纳米粒子和蒙脱土的淀粉/PVA 复合膜,表现出高耐水性、高紫外线屏蔽能力,并且对食源性病原体具有显著的抗菌性;这种银

纳米粒子复合膜可有效延长食品的保质期,适合作为食品包装薄膜。

表5 化学变性淀粉和复合变性淀粉的种类及其理化性能

淀粉种类	理化性能
醚化淀粉	羧甲基淀粉(CMS) 白色粉末、无臭无味,能直接溶于水,黏度高,透明性、流动性、溶解性及稳定性好 <sup>[21]</sup>
	羟乙基淀粉(HES) 提高了原淀粉的亲水性,改善了抗油性、热稳定性 <sup>[21]</sup> 、耐pH性,而耐水性、生物降解能力下降;形成的薄膜比原淀粉膜透明柔软、光滑均匀
	羟丙基淀粉(HPS) 大大提高原淀粉的冻融稳定性、抗剪性能,成膜性、透明度、耐折性好,糊化温度低,具有抗老化性
化学变性淀粉	氧化淀粉 大幅提高原淀粉的亲水性、透明度、拉伸强度,降低了糊化温度、黏度、耐水性和生物降解率,稳定性高,成膜性好 <sup>[22]</sup>
	交联淀粉 明显提高原淀粉的相对分子质量、糊化温度,增强了抗酸碱性、抗剪切性和热稳定性,黏度增大,而溶胀和溶解能力下降 <sup>[23]</sup>
	接枝淀粉 提高了韧性、热稳定性,降低了淀粉的凝胶性,糊化温度低,黏度稳定性好 <sup>[24]</sup>
	酯化淀粉 有较高的黏度、透明度和稳定性,水溶性、透明度、冻融稳定性良好 <sup>[25]</sup>
	交联酯化淀粉 大幅提高原淀粉糊黏度、糊热稳定性,增强了淀粉的亲水性,降低了糊化温度
复合变性淀粉	交联氧化淀粉 热稳定性、黏度高,透明度、抗凝沉性好。
	先羟丙基化后交联 糊化温度随羟丙基取代度的增大而降低,黏度、透明度、冻融稳定性及耐酸性随之升高 <sup>[26]</sup>
	交联醚化淀粉 先交联后羟丙基化 糊化温度随交联度的增大而升高,而黏度、抗剪切性、耐酸性增强,透明度随之降低 <sup>[26]</sup>

### 3.3 交联淀粉/PVA 复合膜

高飞等<sup>[32]</sup>以玉米交联淀粉和稻草秸秆纤维作为主料,聚乙烯醇作为增强剂,甘油作为增塑剂,制备出性能优良的复合膜。Rositaningsih 等<sup>[6]</sup>的研究表明,相比交联淀粉,通过互穿网络聚合法(IPN)改性的淀粉水凝胶在药物递送时作为包装材料在应用中显现出最合适的特性。Popescu 等<sup>[33]</sup>在研究中发现,纳米纤维素淀粉/PVA 复合膜的结晶度与淀粉量成反比,与纳米纤维素量成正比;膜的粗糙度与淀粉量和纳米纤维素量都成正比。Zhu 等<sup>[4]</sup>将交联淀粉/PVA 复合膜涂布于涂料纸上,展现出优异的有机溶剂阻隔性及良好的强度和柔韧性,可用于艺术品保护。

### 3.4 接枝淀粉/PVA 复合膜

接枝淀粉是在淀粉的分子骨架上引入合成高分子,使淀粉的分子结构发生改变,赋予淀粉新的功能。通常将苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、丙烯酸丁酯、丙烯酸、丙烯腈等不饱和烯烃与淀粉进行接枝反应,得到性能优良的接枝淀粉。与天然淀粉

相比,枝接淀粉的热稳定性更高,结晶度更低,表面粗糙度更高,相容性更好<sup>[34]</sup>。Kaur 等<sup>[35]</sup>制备了甲基丙烯酸甲酯接枝淀粉/PVA 复合膜,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率显著增强,吸水率明显降低,但生物降解速度低于天然淀粉/PVA 复合膜。

### 3.5 酯化淀粉/PVA 复合膜

Wang 等<sup>[36]</sup>以月桂酸酯化淀粉为原料制备了淀粉/PVA 共混膜,探究了酯化改性对共混膜性能的影响,结果表明,酯化改性提高了膜的透明度、相容性、吸水性、溶解度和韧性,但对耐水性和拉伸强度无明显改善。Wang 等<sup>[37]</sup>研究得出,淀粉膜的断裂伸长率和透光率随酯化程度的升高而增强,而抗拉强度随之降低。因为酯化后的淀粉引入了亲水基,增强了分子的亲水性,亲水性越强,薄膜的透光率越高。

### 3.6 复合变性淀粉/PVA 复合膜

复合变性淀粉是采用两种或两种以上的方法改性获得的淀粉衍生物,往往兼具几种单一淀粉的优良性能。如吴树鸿等<sup>[38]</sup>对淀粉进行了酯化和接枝改

性,制备的淀粉/聚乙烯醇复合膜表现出更大的界面作用、拉伸强度和硬度。González-Soto等<sup>[23]</sup>将马铃薯淀粉乙酰化再交联得到复合变性淀粉薄膜,发现其断裂伸长率(82.81%)高于原淀粉膜(57.4%),耐水性增强,但拉伸强度降低,水蒸气透过性降低。复合变性淀粉是改善可生物降解淀粉膜性能的可行性选择。在酯化交联改性的复合改性方式中,研究改性顺序及酯化交联程度对玉米淀粉膜机械性能与透光率的影响,结果表明,先酯化后交联的薄膜比先交联后酯化的薄膜抗拉强度更小,断裂伸长率更大<sup>[37]</sup>。

#### 4 变性淀粉/PVA共混膜研究存在的问题及应用前景

我国对变性淀粉/聚乙烯醇复合膜的研究已经取得了一定的成果,但目前却没有被推广使用,生产量远低于生物降解性差的PE、PP、尼龙等,年产量不足万吨<sup>[39]</sup>,而在欧美、日本等国家,环保绿色的PVA包装材料早已得到广泛的认可和大量的推广。同时制备的变性淀粉/PVA复合膜也常常面临一些问题,如复合膜脆性大、耐水性差,因湿度变化引起力学性能不稳定等。以上情况均可通过共混改性、化学交联、引入纳米粒子、热处理等手段进行改良。

由于变性淀粉/PVA复合膜绿色环保、可降解、高强度高韧、不透气,不仅可作为食品、药品、服饰和电子产品等的包装膜,而且可用于一些特殊场合,应用领域不断拓宽,应用前景广阔。如检测牛奶新鲜度的智能包装膜,邹小波等<sup>[40]</sup>以紫薯淀粉/聚乙烯醇为成膜基质,添加24%的紫薯花青素提取物,不仅使复合膜的机械强度提高,而且因为复合膜的颜色随牛奶pH的变化而变化,可用于检测牛奶鲜度。如防紫外线薄膜,李菲等<sup>[41]</sup>在PVA复合膜中加入纳米TiO<sub>2</sub>颗粒,其紫外线隔绝效果比加入有机紫外线吸收剂要好。还有如食品抗菌保鲜膜,张勇等<sup>[42]</sup>以PVA、纳米蒙脱土、山梨酸钾、柠檬酸为原料制备的复合膜有良好的保鲜防霉效果。

#### 5 结语

随着我国对环保材料的需求与日俱增,可降解变性淀粉/聚乙烯醇薄膜在各个领域的应用势必日益广泛,但目前存在的问题是我国的生产工艺、技术水平和设备投资等方面都与国际水平存在较大差距。我们应该加大科研投入,生产高质量、低成本、适应市场的变性淀粉/聚乙烯醇复合膜产品,取代传统的

不可降解的PP、PE包装膜;同时应加大对变性淀粉/聚乙烯醇薄膜抗紫外线、抗菌防腐、保鲜检测、过滤净化等特殊功能的研究。

#### 参考文献:

- [1] IBRHIM M M, EL-ZAWAWY W K, NASSAR M A, et al. Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/nanospherical cellulose particle films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(3): 694-699.
- [2] 郭新风, 王斌. 聚乙烯醇的改性及应用[J]. *辽宁化工*, 2018, 47(11): 72-73, 76.
- [3] FATHOLLAHIPOUR S, ABOUEI M A, GHAAE A, et al. Electrospinning of PVA/chitosan nanocomposite nanofibers containing gelatin nanoparticles as a dual drug delivery system[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2015, 103(12): 3 852-3 862.
- [4] ZHU P, KUANG Y, GANG C, et al. Starch/polyvinyl alcohol(PVA)-coated painting paper with exceptional organic solvent barrier properties for art preservation purposes[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(7): 5 450-5 457.
- [5] FRANCO M J, MARTIN A A, BONFIM L F, et al. Effect of plasticizer and modified starch on biodegradable films for strawberry protection[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(4). DOI: 10.1111/jfpp.13 063.
- [6] ROSITANINGSIH N, BUDIANTO E. Characteristic of starch-poly(N-vinyl-pyrrolidone) for an encapsulation material in floating drug delivery system[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 191. DOI: 10.1088/1757-899X/191/1/012011.
- [7] 李发勇, 谢东, 陈明周, 等. 水溶性聚乙烯醇薄膜的研究综述[J]. *广东化工*, 2018, 45(5): 149-151, 133.
- [8] 王振中. PVA缓释薄膜的制备及其缓释性能的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2010.
- [9] 王文涛, 秦洋, 代养勇, 等. 硼酸交联对挤出吹塑变性淀粉/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(4): 101-106.
- [10] 叶勇, 王坤余, 廖隆理, 等. 胶原蛋白-壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的特性研究[J]. *中国皮革*, 2003, 32(23): 1-4.
- [11] 李少香, 雷芸娜, 王佳平. 聚乙烯醇膜的研究进展[J]. *涂层与防护*, 2018(8): 44-48.
- [12] SARWAR M S, NIAZI M B K, JAHAN Z, et al. Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184: 453-464.
- [13] POPESCU MC. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101: 783-790.
- [14] GONG G, ZHANG F, CHENG Z, et al. Facile fabrication of magnetic carboxymethyl starch/poly(vinyl alcohol) composite gel for methylene blue removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 81: 205-211.
- [15] BOLTO B, TRAN T, HOANG M, et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(9): 969-981.
- [16] 王文涛, 卢晓明, 张慧, 等. 柠檬酸对挤压吹塑淀粉/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(12): 44-49.

- [17] LIANG J, HUANG Y, ZHANG L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(14): 2297-2302.
- [18] DANYXA PH, JARAMILLO C M, ALEX LC, et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63(complete): 488-495.
- [19] HUO W, XIE G, ZHANG W, et al. Preparation of a novel chitosan-microcapsules/starch blend film and the study of its drug-release mechanism[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87: 114-122.
- [20] 赵立然, 王明珠, 王鑫, 等. 变性淀粉的制备及应用研究进展[J]. *应用化工*, 2017, 46(4): 780-783.
- [21] 曹咏梅, 曹志刚, 史磊, 等. 醚化淀粉的性能、应用及市场前景[J]. *大众科技*, 2016, 18(3): 31-34, 62.
- [22] 卢瑞, 蔺旺梅, 抗新新, 等. 预处理对氧化淀粉性能的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(7): 212-217.
- [23] GONZÁLEZ-SOTO R A, NÚÑEZ-SANTIAGO M C, BELLO-PÉREZ LA. Preparation and partial characterization of films made with dual-modified (acetylation and crosslinking) potato starch[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99: 3134-3141.
- [24] MEIMOUN J, WIATZ V, SAINT-LOUP R, et al. Modification of starch by graft copolymerization[J]. *StarchStarke*, 2017. DOI: 10.1002/star.201600351.
- [25] ZHOU HY, REN RL, BAO YL, et al. Structural and physicochemical properties of tapioca starch modified by esterification under high hydrostatic pressure[J]. *Modern Food Science & Technology*, 2016, 32(2): 107-112.
- [26] 沙丽萍, 梁琪, 何绍凯, 等. 交联改性程度对羟丙基二淀粉磷酸酯性能的影响[J]. *粮食加工*, 2016(6): 49-53.
- [27] 石孟可, 雷蓓, 罗辉, 等. 氯化镁/甘油改性羧甲基淀粉/聚乙烯醇共混材料的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5): 61-65.
- [28] KENAWY E R, KAMOUN E A, MOHY E M S, et al. Physically cross-linked poly(vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: synthesis and characterization for biomedical applications[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(3): 372-380.
- [29] 孙复钱, 王小玉, 胡银, 等. 聚乙烯醇/氧化淀粉/二氧化钛复合纳米纤维膜的制备[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(2): 155-159.
- [30] 董增, 梁志发, 曹稳根, 等. 纳米纤维/氧化淀粉/PVA复合膜制备及特性[J]. *塑料工业*, 2018, 46(11): 162-166.
- [31] MATHEW S, SNIGDHA S, MATHEW J, et al. Poly(vinyl alcohol): montmorillonite:boiled rice water(starch) blend film reinforced with silver nanoparticles: characterization and antibacterial properties[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 464-473.
- [32] 高飞, 张东杰, 李志江, 等. 玉米交联淀粉——稻草秸秆纤维复合膜的制备工艺参数及性能研究[J]. *黑龙江八一农垦大学学报*, 2017(2): 56-61.
- [33] POPESCU M C, DOGARU B I, GOANTA M, et al. Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/Starch biodegradable films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116: 385-393.
- [34] GARG S, MITTAL A, PREMI A. Synthesis and characterization of the graft copolymers of starch for the application in packaging films[C]// *Sustainable Engineering, Proceedings of EGRWSE2018*. 2018: 63-73.
- [35] KAUR K, JINDAL R, MAITI M, et al. Studies on the properties and biodegradability of PVA/trapa natans starch(N-st) composite films and PVA/N-st-g-poly(EMA) composite films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 826-836.
- [36] WANG L, WU W, LI X, et al. The Research on preparation and properties of lauric acid esterified starch/polyvinyl alcohol blend films[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(5): 122-127.
- [37] WANG Cheng, HU Fei, QIU Liping. Influences of cross-linking and esterification on properties of corn starch-based films[J]. *Food Science*, 2011, 32(23): 35-39.
- [38] 吴树鸿, 郭清兵, 何书敏, 等. 苯乙烯接枝改性酯化淀粉/聚乙烯醇复合材料的性能研究[J]. *仲恺农业工程学院学报*, 2015, 28(3): 40-42, 65.
- [39] 杨豪安. 中国聚乙烯醇改性薄膜近20年来发展现状及前景[J]. *绿色包装*, 2018(5): 69-71.
- [40] 邹小波, 蒋彩萍, 张俊俊, 等. 紫薯花青素与淀粉/PVA复合膜的制备与表征[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(1): 148-153, 110.
- [41] 李菲, 肖根生, 宋卫生. 聚乙烯醇复合薄膜的抗紫外线性能[J]. *包装工程*, 2016(21): 92-96.
- [42] 张勇. 改性纳米抗菌聚乙烯醇薄膜的性能及其对冷藏黑鱼品质影响的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.

