

淀粉基发泡材料制备及性能优化研究进展

郑进宝, 李琛*

(东北林业大学 工程技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 淀粉基发泡材料被认为是取代石油基泡沫塑料最具有潜力和发展前景的环境友好型材料, 调控材料内部泡孔分布和性能优化是开发淀粉基发泡材料的重中之重。基于近年来对淀粉基发泡材料的制备及性能优化的研究, 分析淀粉基发泡材料主要组分的作用及研究热点, 总结发泡材料的制备工艺特点和工艺条件, 探讨发泡过程及影响因素, 提出了淀粉基发泡材料存在的问题, 并指出与其他材料共混或复合优化材料综合性能是其未来的研究方向。

关键词: 淀粉泡沫; 性能优化; 淀粉改性; 发泡过程; 泡孔调控

中图分类号: TQ328; TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1513-13

Research progress in preparation and performance optimization of starch-based foaming materials

ZHENG Jinbao, LI Chen*

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: Starch-based foams are considered the most promising environmentally friendly materials to replace petroleum-based ones, and pore distribution control and properties optimization are top priorities in the development of starch-based foaming materials. Based on studies of preparation and performance optimization of starch-based foaming materials in recent years, the functions of their main components and research focuses were firstly analyzed, followed by summarization of preparation process characteristics and conditions, and discussion on foaming processes and related influencing factors. Finally, the existing problems in starch-based foam material development were pointed out, and mixing or compounding with other materials and properties optimization were put forward as the future research direction of starch-based foaming materials.

Key words: starch foam; performance optimization; starch modification; foaming process; pore regulation

发泡材料具有相对密度低、缓冲性能好、吸收载荷、隔热和隔音性能优异、价格低廉等优点, 已成为人们日常生活中不可或缺的一部分, 在农业、工业、服务业等诸多行业都得到了广泛应用。尤其是随着中国经济和电子商务的高速发展, 人们网购习惯的形成, 快递、外卖包裹量急剧增长, 发泡材料凭借其诸多优点被广泛用于运输包装缓冲材料、保温材料等领域。目前, 市场上使用较为广泛的泡沫塑料, 如聚氨酯泡沫 (EPU)、发泡聚乙烯 (EPE) 和发泡聚苯乙烯 (EPS) 等, 大多以石油及石油衍

生物为基材通过发泡成型工艺而得到^[1]。据统计, 2018 年, 全球塑料产量高达 3.35×10^8 t, 而中国泡沫塑料的总产量已达到 2.42×10^6 t; 2019 年, EPS 全球产量为 1.56×10^7 t; 2020 年, 全球 EPS 市场规模为 9.5×10^9 美元, 预计全球 EPS 市场在 2021~2028 年将以 4.8% 的复合年增长率增长^[2-3]。然而, 石油基泡沫塑料本身化学性质稳定, 具有耐老化、抗腐蚀、难降解、回收利用率低等特点, 将其焚烧或填埋处理时会产生“双酚”类等有毒有害物质, 严重污染大气环境和土壤生态^[4]。日益增长的泡沫塑料

收稿日期: 2022-03-07; 定用日期: 2022-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220189

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (2572018BL07)

作者简介: 郑进宝 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 15845640656@163.com。联系人: 李琛 (1979—), 女, 副教授, E-mail: lichen_nefu@163.com。

垃圾不仅对生态系统和人们的身体健康造成严重威胁，还极大浪费了不可再生资源，所以，解决“白色污染”问题刻不容缓。

当前日益严重的环境危机和能源危机使“环境保护”和“可持续发展”成为当今世界发展所必须考虑的严峻问题。近几年，世界各国相继出台了“限塑令”和“禁塑令”，以限制石油基塑料的使用^[5-7]。基于此背景，为取代石油基塑料，开发、应用和推广绿色环保、可生物降解的新材料迫在眉睫。因此，利用淀粉、纤维素、蛋白质、壳聚糖和聚乳酸等可生物降解的生物质材料及衍生物替代传统的石油基聚合物，制备性能优良、可生物降解的绿色包装缓

冲材料得到了极大的推动，成为近些年的研究热点^[8]。其中，淀粉基发泡材料作为替代石油基聚合物，是最有前途的候选材料之一，具有巨大的发展潜力和广阔的市场前景。王会才等^[9-10]、刘军军等^[11]、周建等^[12]分别从淀粉改性、制备以及发泡成型等角度对淀粉基发泡材料进行了综述，但时间较为久远，而且缺乏材料主要组分的相关研究。近 10 年来，国内外很多科研工作者致力于淀粉基发泡材料的开发，以解决石油基泡沫的污染问题^[13-14]。

本文归纳总结淀粉基发泡材料制备及性能优化的相关研究（见图 1），以期对淀粉基发泡材料的进一步开发、应用及推广提供参考和思路。

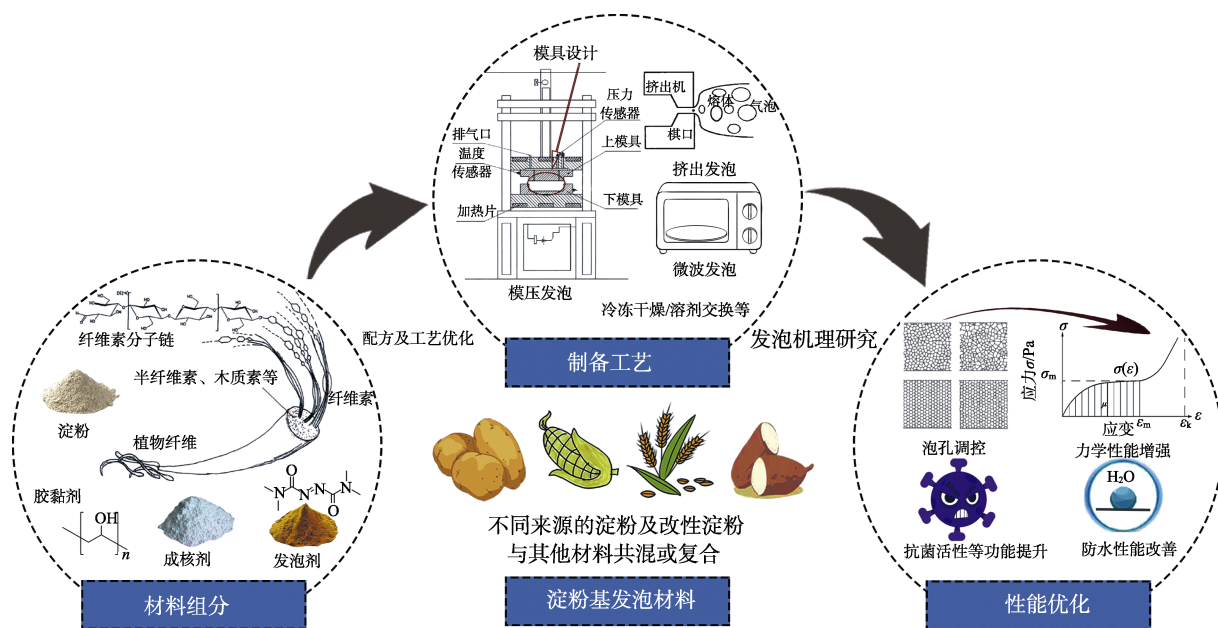


图 1 淀粉基发泡材料制备及性能优化总览图

Fig. 1 Overview of the preparation and performance optimization of starch-based foaming materials

1 材料组分研究

淀粉基发泡材料是以淀粉为主要原料，添加发泡剂、成核剂、胶黏剂和增塑剂等其他助剂，通过发泡成型工艺制备而成。为改善其性能，成本低、环保可降解的植物纤维通常作为增强材料应用于淀粉基发泡材料的生产。淀粉基发泡材料的制备及性能与组分中每一种物质的特性息息相关，国内外学者分别从不同角度对淀粉基发泡材料的主要组分展开了研究，为淀粉基发泡材料的制备和性能改善提供了经验。

1.1 淀粉

天然淀粉来源丰富、种类繁多，用于生产发泡材料的淀粉常见的有：木薯淀粉、玉米淀粉、马铃薯淀粉^[15]、红薯淀粉^[16]，还有一些不常见的淀粉，如西米淀粉^[17]以及其他国家的本土农作物等^[18]。淀粉

作为淀粉基发泡材料的主要原料，其种类和分子结构影响复合材料的结构与性能。孙旭^[19]探究了不同淀粉种类对淀粉基复合材料性能的影响，结果发现，低结晶度的红薯淀粉拥有更广泛的无定形区，其浆料的流变性较高，在与碱化纤维混合的过程中可以形成更多的氢键，结合性更好。因此，生物质缓冲材料体现出较好的机械性能。此外，还有很多学者通过大量的探究发现，由不同种类淀粉制备的淀粉基发泡材料，其密度和压缩强度有很大差异。而且，淀粉中直链与支链结构比例对生物降解淀粉基发泡材料的性能也有影响^[20]。高直链淀粉制备的淀粉基发泡材料的泡孔多以闭孔结构存在，而普通玉米淀粉制备的材料是开孔结构且脆性较低^[21]。然而，天然淀粉具有水溶性差、易脱水缩合、老化回生等固有缺陷，这在很大程度上限制了其作为环保可降解材料在市场上的推广应用。为了扩大淀粉的应用范围，对其

进行改性处理以提高淀粉的使用性能具有重要意义。

目前, 国内外研究淀粉改性的方法众多, 主要有物理改性、化学改性、酶法改性、遗传改性和复合改性, 具体的改性方法及特点详见表 1。物理改性可以改变淀粉分子的堆积状态, 分子内部的结晶区和无定形区被重新排列。同时, 物理改性也会破坏淀粉分子之间的氢键, 使淀粉直链与支链的结构比例发生改变, 从而导致淀粉的糊化和凝胶等。值得注意的是, 改性淀粉的流变性和黏度变化会影响淀粉基发泡材料的泡孔结构参数, 使多孔材料的机械性能和吸湿率产生变化。ENGEL 等^[22]研究了木薯淀粉预糊化处理对泡沫性能的影响, 结果表明, 基于预糊化淀粉的泡沫具有较低的堆积密度和更均匀的内部结构, 与天然淀粉基泡沫相比 (弹性模量为 293 MPa), 该泡沫具有更高的机械阻力 (弹性模量为 417 MPa)。与物理改性不同, 化学改会使淀粉分子引入新的官能团或改变分子内部结构, 从而使淀粉的理化性质发生显著变化, 详见表 2。BERGEL 等^[23]对马铃薯淀粉进行了醋酸酐乙酰化和马来酸酐酯化, 结果表明, 不含变性淀粉的热塑性淀粉基泡沫 (TPS) 的冲击强度仅为 12.33 J/m, 当乙酰化淀

粉或酯化淀粉的质量分数为 13.34% 时, 淀粉基泡沫的冲击强度分别提高至 16.49 和 16.98 J/m, 而且与乙酰化淀粉基发泡材料相比, 酯化淀粉基发泡材料具有更高的泡孔密度和更小的平均泡孔面积, 表现出更好的抗冲击性。此外, 100 g TPS 泡沫的固体吸水量为 75 g, 当乙酰化淀粉和酯化淀粉分别占泡沫总质量的 13% 和 20% 时, 每 100 g 固体泡沫的吸水量分别降至 42 和 45 g, 其耐水性有所改善。尽管淀粉改性可以改善泡沫的加工性、提高其疏水性和力学性能等, 但部分变性淀粉的降解性会变差, 而且淀粉单一改性的取代度较低。

为了提高淀粉的改性效率, 研究者们采用具有协同增效的复合改性, 使用金属氯化物和酶等催化剂、球磨、微波和超声波等手段处理淀粉, 通过提高淀粉在介质中的分散性, 增加反应活性位点来提高淀粉的取代度^[24-26]。此外, 有机溶剂也可以获得具有较高取代度的改性淀粉, 如吡啶、甲苯、二甲基亚砷 (DMSO) 等, 但部分反应溶剂有毒有害且很难处理。因此, 寻找新型绿色反应介质 (如离子液体等) 替代有毒有害的有机溶剂, 成为研究者们关注的新方向^[27-29]。

表 1 淀粉改性方法及特点

Table 1 Methods and characteristics of starch modification

淀粉改性类型	主要方法	特点	参考文献
物理改性	热物理改性, 如: 预糊化、水热等; 非热物理改性, 如: 高压、微波、超声、球磨等	对环境影响较小, 但设备昂贵、成本较高, 难以实现工业化生产	[30-31]
化学改性	塑化、氧化、酯化、醚化、乙酰化、交联、接枝、酸解和碱法等	低成本、效率高、易大规模工业化生产, 但副产物可能存在安全问题	[32-33]
酶法改性	酶水解或作催化剂改变淀粉的分子结构	处理条件温和、反应迅速, 但目前难以进行工业化生产	[34-36]
遗传改性	通过基因手段对淀粉进行修饰	尽管比较安全, 但周期相对较长	[37]
复合改性	物理-物理、化学-化学、酶法-酶法、物理-化学、物理-酶法、化学-酶法等复合改性	可兼具 2 种或多种改性方法所具有的性能, 发挥协同增效的作用	[38]

表 2 淀粉化学改性方法及性质

Table 2 Chemical modification methods and properties of starch

化学改性	性质	参考文献
塑化	改善淀粉的柔韧性, 可加工性能好	[39]
氧化	提高淀粉白度, 黏度及糊化温度低, 透明度高、成膜性好	[40-41]
酯化	具有良好的热塑性和疏水性, 并且改善原淀粉的回生特性	[42-43]
醚化	更好的热稳定性、溶解性、流动性、渗透性和强度	[44]
乙酰化	降低结晶度和糊化焓, 提高热稳定性, 改善疏水性	[45-46]
交联	提高抗酸性和抗剪切力, 更好的冻融稳定性和颗粒稳定性, 较低的溶胀力	[47]
接枝	具有聚合物和淀粉的混合特性	[48]
酸解	无定形区优先水解, 改变淀粉颗粒的溶胀力和糊化特性	[49]
碱法	破坏淀粉颗粒的结晶结构, 影响淀粉内的分子链排列, 但分子并未形成新的官能团	[50]

1.2 纤维

植物纤维作为天然高分子物质, 具有低成本和

环保可降解等优点, 将其添加到淀粉基发泡材料中, 可与淀粉形成“三维网络”骨架结构, 起到良好的

支撑作用,从而提高淀粉基发泡材料的力学性能。由于多孔发泡材料的宏观力学性能与其内部泡孔结构有很大关系,研究纤维用量、纤维种类以及纤维尺寸等因素对淀粉基发泡材料的结构与性能的影响,能为淀粉基发泡材料的制备及应用提供理论参考。LAWTON 等^[51]研究发现,杨木纤维可改善玉米淀粉基发泡材料的力学性能,当面糊中的纤维质量分数在 15%以内时,材料强度随纤维用量的增加而增加;当纤维的质量分数增加到 30%时,材料强度无明显差异;当纤维的质量分数>30%时,纤维在材料体系中的不均匀分布使得发泡材料强度下降。DENG 等^[52]研究了杨木纤维质量分数和尺寸对马铃薯淀粉基发泡材料力学性能的影响,结果表明,较小尺寸的纤维提供了更多的成核,尺寸越小,泡沫的密度越低,而且纤维质量分数由 30%增加到 50%时,泡沫的抗压强度由 650 kPa 提高到 820 kPa,纤维的质量分数为 40%并且尺寸为 125~180 μm 所制得的泡沫力学性能最佳。张希娟^[53]研究了不同添加量的针叶木纤维和阔叶木纤维对发泡材料结构与压缩力学性能的影响,结果表明,植物纤维提高了发泡材料的压缩强度、降低了吸湿率,同时发泡材料的密度随着纤维用量的增加而降低,孔隙率和回弹率随着纤维用量的增加而增加,而材料内部的平均孔径并未随着纤维用量的变化而呈现出一定的规律性。

不同种类的植物纤维(如棉纤维、麻纤维、竹纤维、椰纤维、秸秆等)也常用于增强淀粉基发泡材料,而且纤维类型不同,淀粉基复合材料的机械强度有明显差异。SOYKEABKAEW 等^[54]采用两种麻纤维增强淀粉基发泡材料,添加黄麻或亚麻纤维可显著提高淀粉基发泡材料的力学性能,而且黄麻纤维的增强效果优于亚麻纤维。近年来,一些研究者利用来自农工业残渣的纤维素或天然纤维改善淀粉基发泡材料的性能,有效拓宽了淀粉基发泡材料对纤维增强体的选择性。甘蔗渣含有纤维素、半纤维素和木质素,将其掺入淀粉基复合泡沫中的效果取决于纤维浓度及工艺条件^[55]。ESPINA 等^[56]观察到,质量分数为 30%的甘蔗渣可提高红薯淀粉基发泡材料的机械阻力。RODRIGUES 等^[57]使用马铃薯工业化的副产品作为原料,采用燕麦纤维增强淀粉基发泡材料,结果发现,高浓度纤维的加入降低了泡沫的湿敏性和溶解性。LOPEZ-GIL 等^[58]采用葡萄渣、豆蔻废料和大麦秸秆纤维等天然增强材料,提高了泡沫的刚度、强度和韧性,在 75%的应变下,纯淀粉泡沫的能量吸收值从 1.91 MJ/m³ 分别增加到 2.65 MJ/m³ (含葡萄渣淀粉泡沫)和 4.54 MJ/m³ (含大麦秸秆纤维淀粉泡沫)。此外,天然填料的粒径有明显差异,填料中存在的小颗粒会导致更高的成核

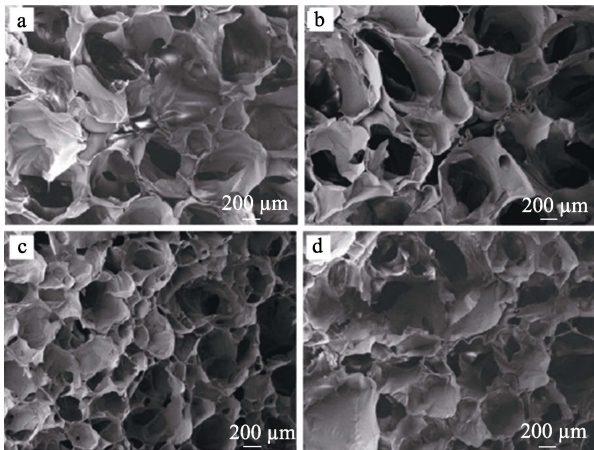
率和更多小泡孔的生长,因此,不同填料增强泡沫的泡孔结构参数也有一定区别。KALLU 等^[59]也发现,纤维的粒径越小,淀粉挤出物的膨胀率越高。

此外,纤维与淀粉的界面结合情况也对复合泡沫的结构和性能产生影响。界面是纤维增强淀粉基复合发泡材料的重要特征,其作用可归纳为传递效应、阻断效应以及不连续效应^[60]。由于淀粉与纤维的相容性较差,在共混熔融过程中,分散相植物纤维与连续相热塑性淀粉构成固-液两相体系,气泡增长时的内部压力使界面结合处应力集中,气泡更容易破裂开孔。而且,淀粉基复合材料受到外部应力作用时,应力很难通过界面传递到纤维上,从而导致复合材料的力学强度较差^[61]。为改善纤维与淀粉的界面相容性,研究者们通常对植物纤维改性或添加相容剂。

大量实验证明,纤维的种类和用量对淀粉基发泡多孔材料性能有影响,但纤维打浆度引起的尺寸变化对纤维增强淀粉基多孔材料结构与性能的影响还鲜有报道。随着纤维打浆度的增加,纤维直径变小,一定质量下的纤维数量增多,而纤维的数量效应会使纤维网状结构发生变化。那么,三维网状结构的致密程度是否会影响淀粉基发泡材料的孔径大小及其分布,进而影响材料的性能,有待更深一步探究。另外,研究纤维与淀粉的界面相容性改善对内部泡孔结构参数的影响也是很好的思路。

1.3 发泡剂

发泡剂在淀粉基发泡材料发泡成型过程中提供气体,影响气泡内的压强,对气泡的生长起着重要的作用。常见的发泡剂有物理发泡剂(如 CO₂、N₂、戊烷、丁烷、己烷等气体以及 H₂O、乙醇等液体)和化学发泡剂(如 NaHCO₃、NH₄HCO₃ 等吸热型发泡剂以及偶氮二甲酰胺等放热型发泡剂)^[62]。研究者们常将发泡剂的用量与种类作为研究对象,以研究变量对淀粉基发泡材料内部结构与性能的影响。通常,发泡剂添加量较多时,产气量大,气泡内压强的迅速增加导致气泡生长速度较快,同时会造成熔体强度变低,当熔体强度不足以包裹气泡内部产生的大量气体时,泡孔容易破裂合并,此时孔径较大,泡孔质量较差;发泡剂的添加量较少时,产气量小,气泡内部压强较低,影响气泡的进一步膨胀生长,从而导致淀粉基材料发泡倍率小,表观密度较大。施克磊^[63]研究了淀粉粒材中的不同水分含量对淀粉基发泡材料泡孔结构的影响,结果表明,随着发泡剂用量的增加,泡孔逐渐由闭孔结构转变为开孔结构,当淀粉粒材中的水分质量分数为 18%时,泡孔的破裂合并现象较为严重,详见图 2。



a—12%; b—14%; c—16%; d—18%

图 2 不同水分含量下淀粉基发泡材料的 SEM 图^[63]Fig. 2 SEM images of starch-based foaming materials obtained with different moisture contents^[63]

发泡剂种类的选择通常需要考虑发泡剂的气体产量、分解温度以及分解产物等。在发泡过程中, 发泡温度不仅要满足发泡剂的分解温度, 还要略高于基材的熔点且低于复合材料的分解温度。偶氮二甲酰胺 (AC) 发泡剂无毒无臭、不易燃、无污染、产气量大且稳定, 常用于发泡材料生产。但 AC 的分解温度较高, 需要添加发泡助剂调节其分解温度, 以适应熔体的发泡工艺要求。常见的发泡助剂有 ZnCO_3 、 ZnO 、柠檬酸及硬脂酸盐等, 其中 ZnO 对 AC 的热分解活化作用最显著^[64-65]。陈三梅^[66]研究表明, 当 $m(\text{AC}) : m(\text{ZnO}) = 2 : 1$ 时, AC 分解温度降至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。然而, 单一发泡剂的分解温度范围较窄, 虽然短时间内可以释放大量气体, 但不能使气泡持续稳定地生长。为扩大发泡剂的分解温度范围, 提高材料的泡孔质量, 研究复配发泡剂的比例对多孔材料结构与性能的影响成为热门课题。

通过查阅国内外文献可以发现, 国内学者在制备淀粉基发泡材料时大多使用化学发泡剂, 虽然产气量大, 但化学发泡剂的分解产物可能会给实验人员或周围环境造成一定的影响。而国外研究者们使用 CO_2 、 H_2O 等物理发泡剂比较多, 但发泡效果有待提高。因此, 选择环保型发泡剂, 优化发泡成型工艺, 制备泡孔质量好的淀粉基发泡材料成为研究热点与难点。

1.4 成核剂

成核剂在淀粉基发泡材料体系中降低气泡成核的吉布斯自由能, 提高成核率, 有利于气泡的形成与生长。研究表明, 提高体系的过饱和压力可以降低气泡成核所需的活化能, 而通过添加成核剂引入空穴可以降低气泡成核所需的气体压力^[67-68]。因此, 异相成核和混合模式是淀粉基复合发泡材料中广泛

采用的成核方式, 在实际的淀粉基发泡材料生产中常加入成核剂, 以促进气泡在较低的气体浓度下成核。常见的成核剂有碳酸钙、滑石粉、蒙脱土等, 成核剂不仅可以提高泡沫的力学性能, 还可以增加泡孔密度、降低泡孔尺寸, 影响泡沫的宏观性能^[69]。MENDES 等^[70]研究表明, 加入碳酸钙能够有效降低发泡材料的泡孔尺寸, 形成较多的闭孔结构, 从而提高发泡材料的拉伸强度和伸长率。滑石粉原料丰富、成本低廉, 具有较好的耐热性和尺寸稳定性, 不与其他助剂发生反应, 组分中加入滑石粉会减小泡孔尺寸, 使泡孔平均密度增加^[71]。

此外, 成核剂的用量及在聚合物中的分散性等也影响着气泡的成核效率, 进而影响泡孔结构参数与力学性能。一般情况下, 成核剂的添加量较少时, 成核位点少, 材料内部泡孔分布不均匀; 随着成核剂用量的增加, 成核位点多, 孔径尺寸较小且孔径分布均匀; 而当成核剂的添加量较多时, 成核剂在泡沫体系中的分散性差, 导致泡孔的均匀性变差, 材料的力学性能下降。因此, 若要提高发泡过程中的成核率, 需要添加适量的成核剂, 且成核剂的形貌要规则, 并在淀粉基体中能够良好分散^[72]。国内外研究者们为进一步提高成核剂的成核效果, 通常使用粒径更小的成核剂或对成核剂表面进行改性, 以提高成核剂在聚合物中的分散性, 形成更多的成核位点, 从而提高气体成核的效率, 生产出性能更加优良的泡沫^[73]。

1.5 其他助剂

在制备淀粉基发泡材料过程中, 胶黏剂、增塑剂等其他助剂对材料的结构与性能也有一定影响。聚乙烯醇作为胶黏剂, 影响淀粉基发泡材料体系的黏度和气泡壁的表面张力, 不仅可以稳定气泡的膨胀, 避免气泡壁因大量气体所释放的冲击而破损, 还能够增加材料的强度^[74]。增塑剂可以增加材料的可塑性, 使其柔韧性增强。对淀粉进行塑化改性时, 常用的增塑剂有多元醇类 (甘油、乙二醇等) 和酰胺类 (甲酰胺、尿素等)。水既可作发泡剂, 又可作增塑剂。酰胺类增塑剂要比醇类增塑剂的塑化效果好, 而且酰胺类增塑剂在一定程度上能抑制淀粉回生, 但该物质具有毒性。丙三醇 (甘油) 没有毒性, 是一种常见的增塑剂, 但难以解决淀粉回生导致材料老化变脆的问题。

通过对淀粉基发泡材料的主要组分进行归纳总结, 可以发现, 组分的种类与其添加量对材料的内部泡孔结构和性能有重要影响。本文在分析材料组分作用的同时也分析了进行配方优化的研究方向。此外, 还需要了解淀粉基材料的发泡过程及影响因素, 选择合适的材料组分配比和成型工艺, 才能制

备出性能优良的淀粉基发泡材料。

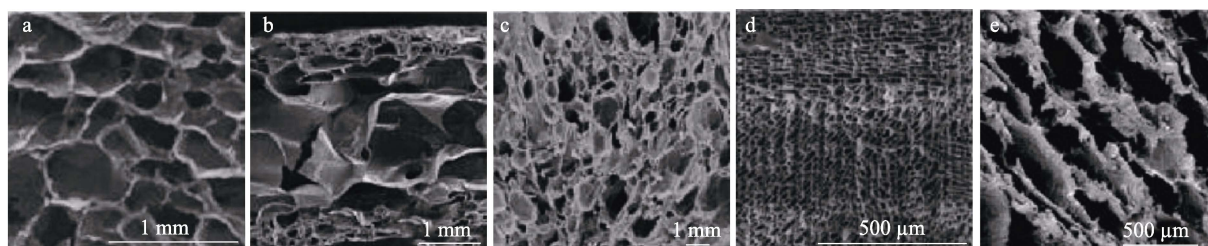
2 制备工艺对性能的影响

国内外关于发泡材料的制备方法主要有模压发泡、烘培发泡、挤出发泡、超临界流体挤出发泡和微波发泡等，其制备工艺和特点详见表 3。不同制备方法及其工艺参数影响淀粉基发泡材料的内部泡孔形貌

(见图 3)。其中，温度、压力和时间是影响淀粉基材料发泡成型的重要因素。在发泡过程中，调节温度的实质是控制材料体系内的发泡剂分解，随着温度的升高，气体浓度变化引起气泡内压强变化，进而影响气泡的生长速率，决定发泡材料的泡孔形貌和密度；而材料内部的饱和压力与环境压力的变化也会造成活化能垒的变化，从而影响气泡的成核与生长。

表 3 发泡材料的制备工艺及特点
Table 3 Preparation processes and characteristics of foaming materials

类型	制备方法	影响发泡的工艺条件	特点
模压发泡	在模具中对共混物料进行加热/加压，再通过减压/放气使其膨胀，最后脱模制得泡沫 ^[75]	温度、压力、加工时间、脱气时间、模具等	发泡时间短，易于操作；受模具影响大，泡孔形貌呈“三明治”夹层结构，外层致密，泡孔尺寸小、密度大，内部泡孔尺寸大 ^[23]
烘焙发泡	共混物料在烘焙模具中加热发泡 ^[21]	发泡温度、发泡时间、模具等	需要加入硬脂酸、瓜尔胶等脱模剂使制品易于脱模；泡沫表层密度较高，内部孔隙率较大，且泡孔结构多为开放式；烘焙时间较长 ^[75]
挤出发泡	可以直接挤出发泡，也可以通过两步成型工艺，即双螺杆挤出机造粒，单螺杆挤出发泡或热压发泡 ^[76-77]	温度、机筒压力、降温速率、剪切力、进料速度、填充比、螺杆转速、螺纹配置等 ^[3]	低成本、高产量、短时间(2~15 min)、工艺简单连续、不需要预成型；发泡影响因素复杂、泡孔分布不均匀、孔隙率控制不佳、所需工具昂贵 ^[78]
超临界流体挤出发泡	在挤出过程中，向熔体中注入超临界 CO ₂ 或 N ₂ 以形成微孔结构	除了受挤出发泡工艺条件影响之外，还受气体溶解度和扩散速率、高分子与气体的相互作用等影响 ^[79-80]	超临界流体气体表面张力小，兼具液体的密度和流动性及气体的黏度和扩散系数 ^[78] ，易在淀粉熔体中迅速溶解，可以提高材料的发泡倍率；泡孔调控不佳 ^[72]
冷冻干燥/溶剂交换	所需步骤：(I)冷冻；(II)一次干燥；(III)二次干燥 ^[81-83]	冷冻温度、时间等	泡孔结构由冰晶大小和分布决定，在-196 °C 高冻结率下形成微泡沫，在-15 °C 低冻结率下形成大泡沫；所适用的材料范围小 ^[84]
微波发泡	共混物料中的极性分子在微波电磁场作用下运动，将电磁能转化为热量，发泡剂受热产生气体使材料发泡 ^[85-86]	微波功率、微波加热时间、模具结构等	受热均匀、热效率高、合适的泡孔结构及更大的泡孔尺寸、无残留物；具有良好的微波吸收能力的材料才可以被发泡，所生产的泡沫密度较高 ^[84]



a—挤出；b—热压；c—微波；d—冷冻干燥；e—溶剂交换

图 3 不同制备工艺下的淀粉基发泡材料的内部泡孔形貌^[87]

Fig. 3 Internal bubble pore morphologies of starch-based foaming materials under different preparation processes^[87]

在工业上，挤出发泡工艺成熟且成本低，常用于半间歇和连续工艺生产，是制备聚合物泡沫使用最广泛的技术。然而，挤出工艺参数复杂，泡孔结构难以控制，而且需要处理残留物。与挤出工艺相比，模压发泡和烘焙发泡工艺简单，但成型过程中材料受热不均匀，模具排气不顺畅等问题会导致泡孔质量下降。为解决此问题，张传伟^[88]提出了一种单边空腔自由式发泡工艺，并开发设计了相应的发泡成型模具，使材料内部泡孔充分自由生长。此外，

张惠莹^[89]、陈帅^[90]也对生物质材料的发泡专用模具进行了设计。

与传统的加热方式相比，微波并不受限于通过材料表面进行热传递，它可以穿透材料，在整个材料内形成均匀的温度分布，从而得到泡孔质量较好的泡沫^[84]。聚四氟乙烯模具 (PTFE) 常被用于微波发泡，微波发泡成型的步骤主要为：将淀粉基材料与具有良好吸收微波能力的发泡剂混合 (如 H₂O、NaHCO₃、AC 等)；在微波辐射过程中，材料体系

内的气泡成核或膨胀; 进一步干燥固化稳定泡孔结构。研究表明, 微波发泡是非常具有潜力的淀粉基发泡材料加工方法。但微波发泡成型工艺仍面临着一些问题, 如内部电场对淀粉基发泡材料的穿透深度, 功率密度以及介电性等参数还缺乏深入了解, 这些都限制了微波发泡成型工艺的工业化推广。

3 性能优化的研究进展

近年来, 国内外许多企业及科研单位聚焦于淀粉基材料的开发, 部分研究成果已实现工业化生产, 如美国空气产品化学公司的 Vinex、日本合成化学工业公司的 EcomateAx、意大利 Novamont 公司的 Mater-Bi[®]以及 Novon Internationgnal、Ferruzzi 等公司基于淀粉开发的可降解塑料^[74]。其中, 华南理工大学余龙教授团队研发的淀粉基发泡材料也已应用于物流运输包装领域。常见的淀粉基发泡缓冲包装材料如图 4 所示。然而, 淀粉基发泡材料存在的发泡不均匀、亲水性强及力学性能差等缺点极大地限制了其在工业上的发展^[91-92]。为了使淀粉基发泡材料取代传统的泡沫塑料作为缓冲材料, 研究者们进行了配方和工艺优化、模具设计以及发泡机理研究来调控材料内部泡孔结构, 改善其力学性能。此外, 采用不同来源的淀粉或改性淀粉、与其他材料共混或复合的方式也可以提高淀粉基发泡材料的综合性能^[93]。



图 4 常见的淀粉基发泡缓冲材料

Fig. 4 Common starch-based foaming buffer materials

通过对材料组分和制备工艺相关研究进行归纳总结, 可以发现, 配方和工艺优化是调控泡孔结构并改善材料性能的常用手段, 而材料组分和制备工艺又与淀粉基材料的发泡过程紧密相连。为了更好

地改善淀粉基发泡材料的性能, 本节将从泡孔调控方法和发泡材料综合性能改善两个方面来分析淀粉基材料的发泡过程及影响因素, 并介绍综合性能优化的发展趋势, 以期为淀粉基发泡材料的开发提供思路。

3.1 泡孔调控方法

淀粉基发泡材料的性能与其内部泡孔结构息息相关。均匀的孔径分布和更小的泡孔尺寸通常表现出更好的机械性能^[94]; 而孔隙率较大时, 水汽易通过孔隙进入材料内部, 在实际应用过程中, 淀粉基发泡材料容易受潮萎缩, 导致其力学性能严重下降, 甚至可能发生霉变, 进而影响内包装物的安全。因此, 调整泡孔结构是改善其性能的有效办法。但由于影响泡孔结构的因素复杂, 泡孔调控难度较大, 泡孔分布不均匀, 孔壁强度低, 这种材料内部结构的缺陷使得材料能量吸收能力弱, 力学性能较差, 无法满足低脆值产品的包装要求。因此, 泡孔结构不均匀和缓冲性能较差是制约淀粉基发泡材料在运输包装领域广泛使用的主要瓶颈, 明确发泡过程及影响因素, 有助于更好地调控淀粉基发泡材料的内部泡孔结构。

3.1.1 发泡过程分析

国内外学者积极探索聚合物发泡成型的机理, 气泡成核、气泡膨胀生长和稳定固化是泡孔形成的关键阶段。气泡成核影响泡孔的分布和密度, 气泡膨胀生长影响泡孔的尺寸, 气泡稳定固化影响泡孔的形貌。其中, 气泡成核的形式有经典成核理论(均相成核、异相成核和空穴成核)以及由经典成核理论发展的新理论(如热点成核、剪切成核和移植核理论等), 向帮龙等^[95]已对其进行了详细综述, 详见表 4。

随着熔融体系环境的改变, 材料内部的过饱和和气体受淀粉基材料表面张力和扩散阻力的影响, 在材料体系中开始聚集, 形成大量的微小气泡^[96]。当混合物料体系内温度升高, 发泡剂开始分解并产生大量气体(包括水分子蒸发气化), 产生的过饱和和气体围绕气泡核聚集, 致使气泡内的压强增大, 为气泡的膨胀生长提供动力。此时, 整个体系正处于高湿度低黏度状态, 气泡内部动力远大于气泡壁表面张力和外部压强提供的阻力, 气泡核开始快速膨胀生长。由于气泡内的气体压强与其孔径成反比, 气泡内部压强随着气泡的长大而降低。同时, 体系内水分蒸发, 体系黏度的增加使气泡膨胀生长所受的阻力增大, 气泡开始缓慢生长。当体系黏度不断增大并逐渐失去流动性时, 聚合物由液相转化为固相, 气泡内部动力不足以克服外部阻力推动气泡继续膨胀生长, 气泡开始进入稳定固化阶段。图 5 展示了淀粉基发泡材料在气泡膨胀与固化阶段气泡壁的受力情况。

表 4 气泡成核的相关理论^[95]
Table 4 Theories related to bubble nucleation^[95]

理论	内容	特点
均相成核	熔体中无任何杂质,在体系内压力释放过程中每个气体分子都可能是诱发成核的点	适用于均相体系,成核所需克服的自由能垒最大,气体含量必须有很大的过饱和度
异相成核	熔体中存在除聚合物以外的其他杂质,在界面处存在诱发成核的低自由能垒点	适用于复合材料,成核所需克服的自由能垒小
空穴成核	熔体中存在成核剂或其他微粒时,气体被吸附在微粒上,由于劈裂的作用,其内部产生空穴	存在成核剂等微粒,气体分子优先向这些空穴聚集成核
热点成核	熔体内部受热不均或发泡剂放热造成局部温度高,熔体中的过饱和气体在热点处聚集形成气泡核	必须有热点存在,适合添加成核剂或发泡剂的复合材料
剪切成核	通过机械搅拌,聚合物中裹挟的气体来不及全部溶解,可以在不饱和条件下聚集形成气泡核	通过机械搅拌,使气体均匀分散再聚集成核较为困难
移植核	熔体中的木质纤维作为气泡核,仅依靠纤维释放出的水分和挥发性气体使气泡膨胀	减少了气体在聚合物中的扩散,缩短了发泡所需的时间

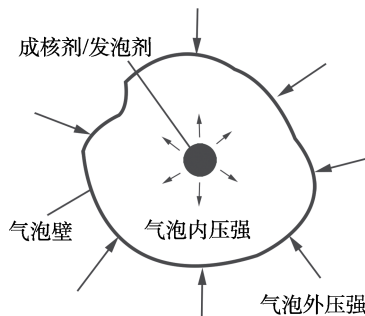


图 5 淀粉基发泡材料气泡壁的受力分析

Fig. 5 Force analysis of the bubble wall of starch-based foaming materials

在气泡形成阶段,随着体系环境的改变,当熔体强度与外部压强小于气泡内压时,气泡之间还会出现合并与破裂的现象。由于大气泡的内部压强小于小气泡的内压,当气泡出现碰撞时,泡孔通常倾向于合并。气泡壁水汽流失速率和局部变薄速率是保持气泡稳定的两个重要因素。水汽流失将引起气泡壁表面层的移动,并产生气泡表面的浓度梯度,进而引起气泡壁表面的张力梯度^[97]。其中,气泡表面张力是阻碍气泡破裂的主要因素。此外,如果淀粉基质中存在异质体,气泡壁表面会发生局部变薄,尤其是淀粉与异质体的界面处通常表现出更高的应力,致使在发生弹性变形阶段,这些应力集中的地方更容易破裂。张传伟^[88]针对纤维增强淀粉基生物质复合材料的内部开放式泡孔结构,从应力角度提出了“局部收缩-应力极限”模型。在气泡生长过程中,气泡碰撞发生弹性变形,变形量的增加会导致气泡壁表面应力增大,当气泡壁的表面应力大于气泡壁表面张力时,气泡壁发生破裂,淀粉基质在弹性黏结力下发生弹性回缩,依附在纤维表面,最终形成开放式泡孔结构。

3.1.2 泡孔影响因素调控

气泡的膨胀生长与稳定固化阶段是非常复杂的

动力学和热力学过程,其本质是气体与基体之间质量与能量的传递过程。通过上述对气泡形成过程的分析可以发现,泡孔的最终形态结构主要受气泡内外压强与气泡壁表面的应力与张力的影响。当气泡内压强大于气泡外压强时,气泡生长,若气泡壁的表面应力大于气泡壁表面张力,气泡壁将破裂形成开孔;当气泡内部压强与外部压强达到平衡时,气泡逐渐稳定,停止生长,当气泡壁的表面应力小于气泡壁的表面张力时,气泡将以闭孔的形式存在。因此,若能很好地控制气泡内外压强和气泡壁的表面应力与张力,便能有效控制泡孔的形成。

气泡内外压强和气泡壁表面的应力与张力受诸多因素的影响,这些因素可分为可控因素和不可控因素。其中,可控因素包括温度、压力、气体浓度等。有研究表明,泡沫的孔隙结构及分布与气泡的生长直接相关,而气泡的形成与基体内部气体产生的压力有关^[98]。因此,微波加工过程中的泡沫膨胀可以通过优化成型工艺参数和材料组分配比(如发泡剂的种类和添加量等)来实现。PENG 等^[99]研究发现,增加微波功率会导致材料体系内的水分快速去除,同时会增加气泡的数量,最终导致基体的更大膨胀。而且,模具的改进设计也可以在一定程度上解决模具受热不均匀、排气不流畅对淀粉基发泡材料的影响。另外,气泡内外压强还受材料内部气体分子运动和气泡生长等不可控因素的影响,如气体分子的不规则运动使材料体系内局部气体浓度不同,各气泡内外的不同压差影响气泡的生长速率,而且气泡生长还会引起其内部气压的变化。因此,难以通过这些不可控因素有效地调节气泡壁内外的压力差,进而有效地控制泡孔的生长。而且,气泡壁的表面张力和表面应力影响着熔体强度和变形能力,其影响因素包括聚合物材料的分子结构特性、复合材料之间的界面相容性、浆料的黏度和均匀度、

混合物的流动性以及水分的蒸发速率等。综上所述, 这些复杂因素导致了淀粉基发泡材料的泡孔结构难以控制。

3.2 综合性能改善

淀粉基发泡材料的性能改善除了上述介绍的较为常见的淀粉改性、配方与工艺参数优化以外, 还有很多其他方法, 如材料表面疏水或抗菌涂层的制备, 以及不相容相的界面改善等。为适应缓冲包装材料的应用需求, 对其力学性能增强和防水性能改善要求较高, 近年来, 也呈现出向多功能化发展的趋势。

3.2.1 力学性能与防水性能改善

通过对材料组分、制备工艺以及发泡机理相关研究可以发现, 添加胶黏剂、发泡剂、成核剂, 增塑剂、相容剂等助剂或优化发泡成型工艺参数可以调控淀粉基发泡材料内部的泡孔结构, 改善淀粉基发泡材料的力学和耐水性能。除此之外, 还可以添加有机黏土、 SiO_2 等纳米增强材料, 或与一些疏水性物质(如植物油及其衍生物、聚硅氧烷等有机硅防水剂等)以共混或复合的方式制备性能优良的淀粉基发泡缓冲材料^[100-101]。使用聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等不可降解塑料可以提高淀粉基发泡材料的性能, 但其降解性能受到影响。另外, 采用聚乙烯醇、聚乳酸、聚己内酯、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯等合成可降解聚酯^[76-77, 102-103]或纤维素^[104]、壳聚糖^[105-106]、蛋白质^[107]等天然聚合物也可提高淀粉基发泡材料的性能, 但生物降解塑料与传统石油基泡沫相比, 价格较昂贵, 而且通过改性提高混合物的相容性也使生产成本大大增加, 阻碍了它们在包装市场的广泛应用^[108]。近年来, 研究者们开始尝试采用价格低廉、产量丰富、可再生和可降解等优势优势的农业或工业废渣, 如稻壳^[109]、香蕉叶^[110]、花生皮^[111-113]、车前草皮^[114]、蛋壳/虾壳^[115]、高粱副产品^[116]、葡萄茎、甘蔗渣等^[117-118]。这些生物质残渣可能含有淀粉、蛋白质、脂质、纤维、抗氧化剂以及抗菌剂等生物活性化合物^[119], 这为淀粉基发泡材料的综合性能改善提供了新的思路。

3.2.2 其他功能性提升

微塑料污染给生态系统和人类健康造成严重威胁^[120], 所以市场对淀粉基发泡材料的综合性能优化提出了多元化需求, 如何提高淀粉基发泡材料的综合性能, 取代石油基塑料已迫在眉睫。淀粉基发泡材料的抗菌活性、保温隔热、阻燃抗静电等功能性提升成为提高淀粉基包装材料综合性能的研究热点。姚舜祯^[121]利用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对淀粉基泡沫颗粒进行阻燃改性, 并将其作为填充物制备了新型保温隔热材料。此外, 开发活性淀粉基发泡材料也具有非

常重要的研究意义, 因为淀粉基发泡材料比 EPS 具有更大的孔隙率, 所以研究新冠病毒等在高孔生物塑料或淀粉基包装表面的存活能力, 开发具有抗病病毒特性的活性淀粉基发泡材料是非常有必要的^[3]。最近, 有研究表明, 含有铜、银和锌纳米粒子的纳米材料涂层或薄膜显示出对抗 SARS-CoV-2 的潜在作用, 从而防止病毒污染包装表面并减少其传播^[122]。但这些纳米粒子价格昂贵, 寻找其他具有抗病病毒特性的物质(如牛至精油、百里香精油等植物精油和 ZnO 等抗菌物质^[123-125])及其在淀粉基发泡材料中的应用是一个亟待突破的研究方向^[126]。

4 结束语与展望

2020年初, 国家发展改革委生态环境部公布《关于进一步加强塑料污染治理的意见》, 中国作为制造业大国, 开发低碳环保的绿色包装材料具有非常重要的研究价值和现实意义。淀粉来源广泛、成本低、无毒无害, 具有生物相容性和生物降解性等特点, 是替代石油基聚合物最具潜力的材料。研究者们以淀粉为主要原料, 通过配方优化、工艺优化、淀粉改性和材料增强等方法, 制备了环境友好型淀粉基发泡材料。这不仅符合国家的长久战略发展规划, 还能在一定程度上缓解白色污染所带来的环境压力和贸易壁垒导致的经济压力, 从而创造良好的生态效益和经济效益。但淀粉基发泡材料的开发技术尚未成熟, 使其代替石油基塑料实现工业化生产仍面临着诸多挑战。

(1) 绿色复合淀粉改性工艺是淀粉基发泡材料性能优化的研究热点, 而保证改性淀粉可降解性, 提高改性效率、简化生产工艺、降低生产成本、采用无毒无害的改性剂和绿色环保的改性溶剂等是淀粉改性的研究重点。

(2) 均匀的泡孔结构可以改善淀粉基发泡材料的性能, 但发泡过程中的影响因素复杂, 泡孔分布难以控制, 材料组分配比和成型工艺参数优化是调控泡孔结构的重要方法。

(3) 淀粉基发泡材料的性能优化向综合性能提升和多功能化发展, 在组分中添加无毒无害、成本低且环保可降解的生物质材料, 为材料的综合性能优化提供了新的思路。

参考文献:

- [1] BONIN M. An investigation into the properties of starch-based foams[D]. London: Brunel University, 2010.
- [2] China Plastics Processing Industry Association (中国塑料加工工业协会). Economic operation status in 2018 of plastics processing industry in China[J]. *Plastics Additives (塑料助剂)*, 2019, 23(2): 1-11.

- [3] TAPIA-BLÁCIDO D R, AGUILAR G J, DE ANDRADE M T, *et al.* Trends and challenges of starch-based foams for use as food packaging and food container[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 119: 257-271.
- [4] LIU Q (刘强). Study on controlling pore structure of nanofibrillated cellulose based foam materials[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2017.
- [5] YU L, DEAN K, LI L. Polymer blends and composites from renewable resources[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(6): 576-602.
- [6] REDDY M M, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, *et al.* Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(10/11): 1653-1689.
- [7] MAX M. The present and future of the strictest plastic restriction in India[J]. *Regional Governance (区域治理)*, 2019, (20): 49-51.
- [8] JAWAID M, SWAIN S K. Bionanocomposites for packaging applications[M]. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [9] WANG H C (王会才), CUI Y Y (崔永岩), LI S C (李树材). Research development of starch-based foamed plastic (I): Modification and blending of starch[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2003, (4): 39-43.
- [10] WANG H C (王会才), CUI Y Y (崔永岩). Recent advances in starch based foam plastic II: Foam molding and rheological behavior[J]. *Plastics Science and Technology (塑料科技)*, 2003, (5): 48-53.
- [11] LIU J J (刘军军), HE C X (何春霞). Progress in research of foaming molding technology of starch-based foam materials[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2008, (7): 80-82.
- [12] ZHOU J (周建), LUO X G (罗学刚), LIN X Y (林晓艳). Progress and prospect of the degradable foams of starch and lignin[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2006, (8): 923-927.
- [13] GADHAVE R V, DAS A, MAHANWAR P A, *et al.* Starch based bio-plastics: The future of sustainable packaging[J]. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2018, 8(2): 21-33.
- [14] JIANG T Y, DUAN Q F, ZHU J, *et al.* Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1): 8-18.
- [15] BERGEL B F, ARAUJO L L, DA SILVA A L D S, *et al.* Effects of silylated starch structure on hydrophobization and mechanical properties of thermoplastic starch foams made from potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 241: 116274.
- [16] CRUZ-TIRADO J P, VEJARANO R, TAPIA-BLÁCIDO D R, *et al.* The addition of sugarcane bagasse and asparagus peel enhances the properties of sweet potato starch foams[J]. *Packaging Technology and Science*, 2019, 32(5): 227-237.
- [17] HENDRAWATI N, WIBOWO A, CHRISNANDARI R D, *et al.* Biodegradable foam tray based on sago starch with beeswax as coating agent[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1073(1): 012006.
- [18] CRUZ-TIRADO J P, VEJARANO R, TAPIA-BLÁCIDO D R, *et al.* Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 125: 800-807.
- [19] SUN X (孙旭). Research on the waterproof properties and application technology of starch-based biomass composites[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2020.
- [20] SINGH N, SINGH J, KAUR L, *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources[J]. *Food Chemistry*, 2003, 81(2): 219-231.
- [21] ZHANG L (张礼). The study on the preparation and properties of starch-based biomass foaming composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2016.
- [22] ENGEL J B, LUCHESE C L, TESSARO I C. How are the properties of biocomposite foams influenced by the substitution of cassava starch for its residual sources?[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106790.
- [23] BERGEL B F, OSORIO S D, DA LUZ L M, *et al.* Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 106-114.
- [24] BISWAS A, KIM S, FERRO FURTADO R, *et al.* Metal chloride-catalyzed acetylation of starch: Synthesis and characterization[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2018, 23(6): 577-589.
- [25] CHE L M, LI D, WANG L J, *et al.* Micronization and hydrophobic modification of cassava starch[J]. *International Journal of Food Properties*, 2007, 10(3): 527-536.
- [26] HU A J (胡爱军), LIU C (刘畅), AN L L (安莉莉), *et al.* Effect of ultrasound treatment on properties of oxidized cassava starch[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(12): 1387-1392.
- [27] ZHENG J B (郑进宝), LI C (李琛). Research progress in improving hydrophobicity of starch-based packaging materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(6): 3089-3102.
- [28] ADAK S, BANERJEE R. A green approach for starch modification: Esterification by lipase and novel imidazolium surfactant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 359-368.
- [29] YUAN J G (袁久刚), XIANG Z L (向中林), FAN X R (范雪荣), *et al.* Preparation of hydrophobic starch through lipase-catalyzed reaction in ionic liquids[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology (食品与生物技术学报)*, 2017, 36(11): 1152-1156.
- [30] BEMILLER J N. Physical modification of starch[M]//*Starch in Food*, Duxford: Woodhead Publishing, 2018.
- [31] PUNIA S. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic—A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 144: 578-585.
- [32] MASINA N, CHOONARA Y E, KUMAR P, *et al.* A review of the chemical modification techniques of starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 157(10): 1226-1236.
- [33] CHEN Y F, KAUR L, SINGH J. Chemical modification of starch[M]//*Starch in Food*, Duxford: Woodhead Publishing, 2018.
- [34] XU W (徐微), LIU Y B (刘玉兵), ZHANG S Y (张丝瑶), *et al.* Research progress on preparation methods and application of modified starch[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2020, 33(9): 8-11.
- [35] ASIRI S A, FLÖTER E, ULBRICH M. Enzymatic modification of granular potato starch—Effect of debranching on morphological, molecular, and functional properties[J]. *Starch-Stärke*, 2019, 71(9/10): 1900060.
- [36] GUO L. Sweet potato starch modified by branching enzyme, β -amylase and transglucosidase[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 182-189.
- [37] LI J Y, JIAO G A, SUN Y W, *et al.* Modification of starch composition, structure and properties through editing of *TaSBEIIa* in both winter and spring wheat varieties by CRISPR/Cas9[J]. *Plant Biotechnology Journal*, 2021, 19(5): 937-951.
- [38] YANG S X (杨世雄), GAO F H (高飞虎), ZHANG X M (张雪梅), *et al.* Research progress of compound modified starch[J]. *Farm Products Processing (农产品加工)*, 2020, (19): 69-71, 76.
- [39] YAO D M (姚东明), HE H Z (何和智). Thermoplastic starch plasticized by mix of urea and glycerol[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2011, 30(9): 2018-2020, 2034.
- [40] LIU N (刘宁), WEN M C (温沐潮), ZHANG T P (张铁鹏), *et al.* Research progress of oxidized starch and its application in food field[J]. *Storage and Process (保鲜与加工)*, 2021, 21(5): 134-138.
- [41] WU L (吴磊), ZHANG E J (张二娟), ZHANG S F (张淑芬), *et al.* Preparation and properties research of oxidized corn porous starch[J]. *Henan Chemical Industry (河南化工)*, 2019, 36(12): 22-27.
- [42] LI C C (李翠翠), WEI J M (魏姜勉), LI Y L (李永丽). Research progress on modified waxy corn starch[J]. *Cereals & Oils (粮食与油脂)*, 2020, 33(10): 1-2.
- [43] LUO X P (罗想平), LIU C (柳春), DENG Y (邓艳), *et al.* The research process of esterified starches[J]. *Popular Science &*

- Technology (大众科技), 2015, 17(7): 37-39, 60.
- [44] CAO Y M (曹咏梅), CAO Z G (曹志刚), SHI L (史磊), *et al.* The properties, application and market prospects of etherified starch[J]. Popular Science & Technology (大众科技), 2016, 18(3): 31-34, 62.
- [45] GUARÁS M P, LUDUEÑA L N, ALVAREZ V A. Development of biodegradable products from modified starches[M]//Starch-Based Materials in Food Packaging, London: Elsevier, Academic Press, 2017.
- [46] OLAYINKA O O, ADEBOWALE K O, OLU-OWOLABI I B. Physicochemical properties, morphological and X ray pattern of chemically modified white sorghum starch. (Bicolor-Moench)[J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 50(1): 70-77.
- [47] OJOGBO E, OGUNSONA E O, MEKONNEN T H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials[J]. Materials Today Sustainability, 2020, 7(8): 100028.
- [48] WANG C X (王晨曦), LI Q T (黎庆涛), WANG Y H (王远辉), *et al.* Research progress on modification methods of cassava starch[J]. Light Industry Science and Technology (轻工科技), 2017, 33(2): 3-6.
- [49] WANG S J, COPELAND L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(8): 1081-1097.
- [50] FAN Y Y (樊艳叶). Effect of alkali/salt treatment on the structure of cassava starch[D]. Nanning: Guangxi University for Nationalities (广西民族大学), 2020.
- [51] LAWTON J W, SHOGREN R L, TIEFENBACHER K F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams[J]. Industrial Crops Products, 2004, 19(1): 41-48.
- [52] DENG L Y, HE H C, CHEN Z J, *et al.* Effects of wood fiber size on the performance of biodegradable foam[J]. Journal of Biobased Materials Bioenergy, 2017, 11(3): 206-209.
- [53] ZHANG X J (张希娟). Preparation and properties of plant fiber reinforced starch-based foam[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2019.
- [54] SOYKEABKAEW N, SUPAPHOL P, RUJIRAVANIT R. Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 58(1): 53-63.
- [55] MARENGO V A, VERCELHEZE A E S, MALI S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria[J]. Química Nova, 2013, 36(5): 680-685.
- [56] ESPINA M, TIRADO J P C, JARA R S. Mechanical properties of trays based on starch of native plant species and fiber of agroindustrial wastes[J]. Scientia Agropecuaria, 2016, 7(2): 133-143.
- [57] RODRIGUES N H P, DE SOUZA J T, RODRIGUES R L, *et al.* Starch-based foam packaging developed from a by-product of potato industrialization (*Solanum tuberosum* L.)[J]. Applied Sciences, 2020, 10(7): 2235.
- [58] LOPEZ-GIL A, SILVA-BELLUCCI F, VELASCO D, *et al.* Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 66: 194-205.
- [59] KALLU S, KOWALSKI R J, GANJYAL G M. Impacts of cellulose fiber particle size and starch type on expansion during extrusion processing[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(7): 1647-1656.
- [60] LIN X Y (林向阳). Improving mechanical and moisture sensitivity of starch-based foam and its applications[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [61] LIN R Z (林瑞珍). Investigation in preparation and properties of waste corrugated paperboard fiber/starch foam composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2013.
- [62] MA C Y (马承银). Classification of blowing agents and its processing characteristics[J]. Modern Plastics Processing and Applications (现代塑料加工应用), 1996, (3): 37-42.
- [63] SHI K L (施克磊). Effect of foaming agent system on the structure and properties of starch-based foaming materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [64] YANG H L (杨慧丽), YAO Z H (姚占海), XU J (徐俊). Blowing agents for plastics[J]. China Plastics (中国塑料), 1996, (5): 62-70.
- [65] CHEN L J (陈立军), CHEN H Q (陈焕钦). Study on the active substances effect on the property of AC blowing agent and their activated mechanism[J]. Insulating Materials (绝缘材料), 2005, (1): 30-32.
- [66] CHEN S M (陈三梅). Investigation in preparation and properties of bamboo powder/starch foam composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology (湖南工业大学), 2014.
- [67] COLTON J S, SUH N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(7): 485-492.
- [68] COLTON J S, SUH N P. Nucleation of microcellular foam: Theory and practice[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(7): 500-503.
- [69] YANG X Y (杨心愿), JIAO S S (焦珊珊), ZHENG S Q (郑少秋), *et al.* Effects of nucleating agent on cell structure and performance of rigid melamine foam[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2022, 50(3): 179-184.
- [70] 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, 2016, 137: 452-458.
- [71] LI H (李浩), SONG Y M (宋永明), WANG H G (王海刚), *et al.* Influence of talc on crystallization behavior and cellular structure of microcellular foamed wood flour/PP composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2017, 34(8): 1636-1644.
- [72] OKOLIEOCHA C, RAPS D, SUBRAMANIAM K, *et al.* Microcellular to nanocellular polymer foams: Progress (2004-2015) and future directions—A review[J]. European Polymer Journal, 2015, 73: 500-519.
- [73] SHAO Z Z (邵泽正). Effect of nucleation agents on starch-based foams[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [74] LIU F S (刘峰松). Effect of PVA on processing and properties of starch-based foaming material[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [75] CHEN X J (陈小健), TAI L M (台立民). Research progress in preparation process of starch-based foamed plastics[J]. China Plastics (中国塑料), 2010, 24(9): 1-5.
- [76] KAHVAND F, FASIHI M. Microstructure and physical properties of thermoplastic corn starch foams as influenced by polyvinyl alcohol and plasticizer contents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 157: 359-367.
- [77] CHOTIPRAYON P, CHAISAWAD B, YOKSAN R. Thermoplastic cassava starch/poly(lactic acid) blend reinforced with coir fibres[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 960-968.
- [78] SOYKEABKAEW N, THANOMSILP C, SUWANTONG O. A review: Starch-based composite foams[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 78: 246-263.
- [79] REN Q (任倩), HUANG P K (黄朋科), ZHAO Y Q (赵永青), *et al.* Research progress of the preparation of polylactic acid foam by supercritical fluid[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2021, (5): 52-64.
- [80] WANG B (王博), FENG D (冯东). Review of supercritical foaming high-performance micro/nano-cellular thermoplastic polymer foams[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(6): 3270-3286.
- [81] ZHANG X Y (张星云). Research of laminaria japonica foamed cushioning materials[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2015.
- [82] SVAGAN A J, SAMIR M A S A, BERGLUND L A. Biomimetic

- foams of high mechanical performance based on nanostructured cell walls reinforced by native cellulose nanofibrils[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(7): 1263-1269.
- [83] NAKAMATSU J, TORRES F G, TRONCOSO O P, *et al.* Processing and characterization of porous structures from chitosan and starch for tissue engineering scaffolds[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12): 3345-3355.
- [84] ZUBAIR M, FERRARI R, ALAGHA O, *et al.* Microwave foaming of materials: An emerging field[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2477.
- [85] ZAUZI N S A, ARIFF Z M, KHIMI S R. Foamability of natural rubber *via* microwave assisted foaming with azodicarbonamide (ADC) as blowing agent[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 17: 1001-1007.
- [86] XU H X, XU P P, WANG D, *et al.* A dimensional stable hydrogel-born foam with enhanced mechanical and thermal insulation and fire-retarding properties *via* fast microwave foaming[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125781.
- [87] MENG L H (孟令晗). Preparation, properties and water resistance of starch-based foams materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [88] ZHANG C W (张传伟). Forming technology and properties of biomass composites with fully open cell structure[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2020.
- [89] ZHANG H Y (张惠莹). Research on formula optimization and microwave foaming process of waste paper fiber foaming materials[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2013.
- [90] CHEN S (陈帅). Research on the starch modification mechanism and waterproof performance of biomass buffer packaging materials[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2019.
- [91] CHENG H, CHEN L, MCCLEMENTS D J, *et al.* Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 114: 70-82.
- [92] TARIQUE J, SAPUAN S M, KHALINA A, *et al.* Recent developments in sustainable arrowroot (*Maranta arundinacea Linn*) starch biopolymers, fibres, biopolymer composites and their potential industrial applications: A review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 1191-1219.
- [93] HU H (胡慧). Study on preparation and properties of starch-based biodegradable materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology (湖北工业大学), 2020.
- [94] BANERJEE R, RAY S S. Foamability and special applications of microcellular thermoplastic polymers: A review on recent advances and future direction[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(10): 2000366.
- [95] XIANG B L (向帮龙), GUAN R (管蓉), YANG S F (杨世芳). The development of microcellular foaming mechanism[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2005, (6): 9-17.
- [96] KIRKBY J, DUPLISSY J, SENGUPTA K, *et al.* Ion-induced nucleation of pure biogenic particles[J]. *Nature*, 2016, 533(7604): 521-526.
- [97] SCRIVEN L, STERNLING C. The marangoni effects[J]. *Nature*, 1960, 187(4733): 186-188.
- [98] MORARU C I, KOKINI J L. Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2003, 2(4): 147-165.
- [99] PENG X, SONG J H, NESBITT A, *et al.* Microwave foaming of starch-based materials (I) dielectric performance[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2013, 49(3): 245-258.
- [100] KAISANGSRI N, KERDCHOECHUEN O, LAOHAKUNJIT N. Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil[J]. *Carbohydrate polymers*, 2014, 110: 70-77.
- [101] KASEMSIRI P, DULSANG N, PONGSA U, *et al.* Optimization of biodegradable foam composites from cassava starch, oil palm fiber, chitosan and palm oil using Taguchi method and grey relational analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, 25(2): 378-390.
- [102] LIU Y (柳月), TIAN J Z (田景芝), ZHENG Y J (郑永杰). Preparation and characterization of corn starch/polyvinyl alcohol composite foaming material[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2020, 40(6): 107-113.
- [103] SPADA J C, SEIBERT S F, TESSARO I C. Impact of PLA poly (lactic acid) and PBAT poly(butylene adipate-co-terephthalate) coating on the properties of composites with high content of rice husk[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29(4): 1324-1331.
- [104] BANGAR S P, WHITESIDE W S. Nano-cellulose reinforced starch bio composite films—A review on green composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 849-860.
- [105] BERGEL B F, DA LUZ L M, SANTANA R M C. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 106: 27-32.
- [106] ZHANG X, TENG Z Z, HUANG R Z. Biodegradable starch/chitosan foam *via* microwave assisted preparation: Morphology and performance properties[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2612.
- [107] ZHANG Y (张宇), WU J M (武吉梅), WANG D M (王冬梅), *et al.* Properties of gelatin-starch foam for cushioning packaging[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2021, 42(9): 25-31.
- [108] MADBOULY S A. Bio-based polyhydroxyalkanoates blends and composites[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2021.
- [109] SPADA J C, JASPER A, TESSARO I C. Biodegradable cassava starch based foams using rice husk waste as macro filler[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(8): 4315-4325.
- [110] MIRELES B J H, DÍAZ E D R C, MEDINA R S C. Ecological trays based on banana (*Musa paradisiaca*) and achira (*Canna indica*) leaf blades: Physical, mechanical and chemical characteristics[J]. *Agroindustrial Science*, 2021, 11(1): 87-96.
- [111] MACHADO C M, BENELLI P, TESSARO I C. Constrained mixture design to optimize formulation and performance of foams based on cassava starch and peanut skin[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(10): 2224-2238.
- [112] MACHADO C M, BENELLI P, TESSARO I C. Study of interactions between cassava starch and peanut skin on biodegradable foams[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 1343-1353.
- [113] GARCÍA-RENGIFO A R, ROJAS-BRINGAS P M, DE-LA-TORRE G E, *et al.* Environmental impact of peanut skin-reinforced native starch foams modified by acetylation[J]. *Environmental Quality Management*, 2022, 31(3): 89-99.
- [114] ROMAN-BRITO J, JUÁREZ-LÓPEZ A, ROSAS-ACEVEDO J, *et al.* Physicomechanical properties and biodegradation rate of composites made from plantain and chayotextle starch/fiber[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(10): 2710-2719.
- [115] KAEWTATIP K, CHIARATHANAKRIT C, RIYAJAN S A. The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam[J]. *Powder Technology*, 2018, 335: 354-359.
- [116] LUNA P, DARNIADI S, CHATZIFRAGKOU A, *et al.* Biodegradable foams based on extracted fractions from sorghum by-products[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 749(1): 012057.
- [117] CRUZ-TIRADO J, SICHE R, CABANILLAS A, *et al.* Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber[J]. *Procedia Engineering*, 2017, 200: 178-185.
- [118] FERREIRA D C, MOLINA G, PELISSARI F M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107682.