

淀粉化学品

玉米淀粉/生物基碳点复合光转换薄膜的制备及性能

徐振光, 鲁诗言, 李晓婷, 于淑娟*, 刘乐平*

(南宁师范大学 化学与材料学院, 广西天然高分子化学与物理重点实验室, 广西 南宁 530001)

摘要: 以壳聚糖 (CS)、*N*-(2-羟乙基)-乙二胺和无水柠檬酸 (CA) 为主要原料, 通过水热法合成了壳聚糖接枝柠檬酸碳点 [P(CS-g-CA)CDs]。然后以玉米淀粉 (CST) 为基体材料, 通过流延法制备了一系列不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的玉米淀粉/壳聚糖基碳点复合光转换薄膜 [CST/P(CS-g-CA)CDs5、CST/P(CS-g-CA)CDs10、CST/P(CS-g-CA)CDs20]。采用荧光分光光度计、万能试验机、接触角测量仪和土壤降解实验研究了复合薄膜的光学性能、力学性能、亲水性能和降解性能。结果表明, 随着 P(CS-g-CA)CDs 用量的增加, 该复合薄膜的拉伸强度先升高后降低, 断裂伸长率整体呈现增加趋势; 复合薄膜的接触角从 37.50° 提高到 87.00°, 复合薄膜亲水性能下降; 纯玉米淀粉薄膜无荧光响应, CST/P(CS-g-CA)CDs20 能将 374 nm 处紫外光区的光转换为 459 nm 的蓝色荧光, 该复合薄膜具有蓝光转光性能; 混入难水溶的碳点可以延缓纯玉米淀粉薄膜的降解, 延长薄膜使用寿命, 实现降解速率可调控。

关键词: 玉米淀粉; 碳点; 光转换薄膜; 生物质材料; 转光性能; 淀粉化学品

中图分类号: O613.71; S626.4; TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 03-0650-06

Preparation and properties of corn starch/bio-based carbon dots composite films for light conversion

XU Zhenguang, LU Shiyan, LI Xiaoting, YU Shujuan*, LIU Leping*

(Guangxi Key Laboratory of Natural Polymer Chemistry and Physics, College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, Guangxi, China)

Abstract: Chitosan-grafted citric acid carbon dots [P(CS-g-CA)CDs] were firstly synthesized via hydrothermal reaction of chitosan (CS), *N*-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine and anhydrous citric acid (CA). Then, a series of corn starch/chitosan-based carbon dots composite light-converting films [CST/P(CS-g-CA)CDs5, CST/P(CS-g-CA)CDs10, CST/P(CS-g-CA)CDs20] with different P(CS-g-CA)CDs dosages were prepared by flow-delaying method. The optical, mechanical, hydrophilic and degradation properties of the composite films synthesized were analyzed by fluorospectro photometer, universal testing machine, contact angle instrument and soil degradation test. The results showed that, as the dosage of P(CS-g-CA)CDs, in the composite films increased, the tensile strength of the composite films increased first and then decreased while the elongation at break displayed an increasing trend as a whole. The contact angle of the composite films increased from 37.50° to 87.00°, indicating reduced hydrophilicity. While film of pure corn starch showed no fluorescence response, CST/P(CS-g-CA)CDs20 composite film exhibited blue light conversion capacity by converting light in the UV region at 374 nm to blue fluorescence at 459 nm. Moreover, the combination of water insoluble carbon dots could delay the degradation of corn starch, prolong the film service life, and achieve adjustable degradation rate.

Key words: corn starch; carbon dots; light-converting film; biomass materials; light transfer performance; starch chemicals

收稿日期: 2022-06-17; 定用日期: 2022-09-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220563

基金项目: 广西自然科学基金 (2016GXNSFAA380203)

作者简介: 徐振光 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: xzg53000@163.com。联系人: 于淑娟 (1977—), 女, 博士, 教授, E-mail: ysj2007@126.com; 刘乐平 (1980—), 男, 博士, 教授, E-mail: 130078@nnnu.edu.cn。

在过去十几年里, 全球塑料包装的生产和使用规模扩大导致了白色污染问题。生物基聚合物材料因其无毒、无污染、生物可降解且较易获取而具有很大的潜力替代传统塑料^[1-2]。

玉米淀粉是一种高相对分子质量(简称分子量)碳水聚合物, 由葡萄糖分子聚合而成, 其来源丰富、可再生、可降解、价格低廉, 是有望替代传统塑料的生物聚合物之一^[3]。2021年9月24日, 中国马廷河团队实现了实验室从二氧化碳到淀粉的全合成^[4], 这对可持续性发展和减缓温室效应有着重要作用, 淀粉材料发展进入新纪元。与单一材料形成的膜相比, 淀粉基复合膜具有优异的机械和阻隔(水分和氧气)性能以及功能多样性等优点, 扩大了其在包装、农用膜等相关产业的应用范围^[5-6]。

荧光碳点具有优良的生物相容性、荧光性质容易调控、发光稳定性、无毒性 and 易表面改性等优点^[7-9], 特别地, 碳点表面具有丰富的亲水官能团, 如—NH₂、—OH、—COOH等, 易与聚合物链上的亲水官能团形成氢键, 从而可以提升聚合物材料的力学性能; 此外, 碳点的加入还能赋予薄膜转光性能。根据植物生理学, 植物对光线最强的吸收带通常位于蓝光(400~500 nm)和红光(600~680 nm)区域, 蓝光和红光能激发叶绿素合成^[10-11]; 紫外光(400 nm以下)则相反, 会加速植物枝干老化, 并诱发虫病等, 严重影响植物的正常生长。因此, 利用光能转换技术有效增强光照中的蓝光或红光、减弱紫外光辐射对农作物的增产具有重要意义^[12]。目前, 制备转光膜常用的转光剂通常为有机染料类、无机盐类或稀土配合物类化合物, 但存在易分解、使用寿命短、激发峰与作物反射光谱难以匹配、制备工艺复杂、造价较为昂贵等缺点^[13]。

本文将前期合成的壳聚糖基聚合物碳点[P(CS-g-CA)CDs]^[14-15], 作为一种转光剂混入玉米淀粉薄膜中赋予薄膜蓝光转光性。在薄膜降解方面, 纯淀粉薄膜易吸水分解, 通过混入难水溶的碳点, 可以延缓纯玉米淀粉薄膜的降解, 实现降解速率可调控。利用储量丰富且廉价的生物质材料开发出能自然降解的蓝光转光膜, 可以克服纯玉米淀粉薄膜易老化、柔韧性较差、耐水性差等缺陷^[16], 有望替代传统不可降解塑料薄膜。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水柠檬酸(CA)、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亚胺盐酸盐(EDC)、*N*-(2-羟乙基)-乙二胺, AR, 上海阿拉丁

生化科技股份有限公司; 壳聚糖(CS), 工业级, 浙江澳兴生物科技有限公司; 玉米淀粉(CST), 食用级, 广西南宁市明阳生化股份有限公司; 丙三醇, AR, 西陇科学股份有限公司; 冰醋酸, AR, 广东光华科技股份有限公司。

1.2 P(CS-g-CA)CDs 的制备

根据课题组前期研究^[14-15]采用水热法制备P(CS-g-CA)CDs。首先, 将5 g CS、5 g CA和100 mL去离子水添加到三口瓶中, 开始搅拌使CS和CA充分溶解, 再加入0.1 g EDC和0.1 g NHS作为偶联剂, 搅拌反应48 h后, 产物用透析袋(截留分子量8000~14000)透析48 h后, -20 °C冷冻干燥24 h获得壳聚糖接枝柠檬酸(CS-g-CA)白色粉末状产物。然后, 将0.5 g CS-g-CA、0.5 mL *N*-(2-羟乙基)-乙二胺和20 mL去离子水加入到水热反应釜中, 180 °C水热反应4 h后, 于10000 r/min离心收集沉淀, 再透析(截留分子量500)12 h, -20 °C冷冻干燥24 h获得浅黄色P(CS-g-CA)CDs粉末, 产率约为70%。P(CS-g-CA)CDs的基本表征如参考文献^[14-15], 本文测试了该碳点的荧光光谱和紫外-可见吸收光谱。

1.3 玉米淀粉/壳聚糖基碳点复合光转换薄膜的制备

取玉米淀粉6 g、2 mL甘油、质量浓度为5 g/L的P(CS-g-CA)CDs溶液(用量分别为0、5、10、20 mL, 以质量分数1%的冰醋酸为溶剂)和去离子水(92、87、82、72 mL)加入到三口烧瓶中, 85 °C恒温搅拌2 h, 最后将混合溶液倒入直径为10 cm的培养皿中, 置于干燥箱中60 °C下干燥24 h, 脱模, 得到玉米淀粉/壳聚糖基碳点复合光转换薄膜(简称复合薄膜), 分别命名为:CST、CST/P(CS-g-CA)CDs5、CST/P(CS-g-CA)CDs10、CST/P(CS-g-CA)CDs20。

1.4 表征与性能测定

采用Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Scientific公司)测试壳聚糖接枝柠檬酸碳点[P(CS-g-CA)CDs](KBr压片法)及其复合薄膜的红外光谱, 膜在60 °C下干燥6 h后固定于样品台上进行测定; 通过RF-5301PC型荧光分光光度计(日本岛津公司)测定P(CS-g-CA)CDs的荧光光谱, 激光光源为150 W氙气灯, 扫描范围200~700 nm, 激发发射狭缝为5 nm, 电压为400 V, 测试中将薄膜剪成3 cm×3 cm小方块; 采用UV-2600型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)测定P(CS-g-CA)CDs的紫外吸收光谱, 以去离子水为基线, 扫描波长范围为200~700 nm; 采用AG-XLON-10KN型万能试验机(日本岛津公司)测试复合薄膜的拉伸强度, 根据ASTM D638—2014标准, 试样样条为哑铃型, 长为115 mm, 宽为25 mm, 拉伸速率为20 mm/min; 采用Discovery Series型热重分析仪(美国TA仪器公

司)测试薄膜的热分解过程,升温速率为 20 °C/min,温度范围为 40~600 °C;采用 JC2000 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备公司)测试复合薄膜的接触角,将薄膜裁剪成 1 cm×1 cm 的大小进行测试,滴加 10~15 mL 的去离子水。

1.5 复合薄膜的土埋降解性能测试

通过土埋法测试薄膜的质量损失率,以其变化来评价复合薄膜的降解性能。具体步骤为:首先从南宁师范大学武鸣校区化学楼前花园中取一些土带回实验室,并置于纸箱中,平整好;然后,将不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的复合薄膜裁成大小为 30 mm×30 mm,干燥至恒重 (W_0 , g)后,掩埋于土下约 100 mm 处,在环境温度为 25 °C,湿度为 55%条件下定期(时间 t , d)取出样品,分别用水、无水乙醇洗净,干燥后称重 (W_t , g)。每个样品取 3 片为一组,取其平均值,质量损失率 (G) 计算公式如下:

$$G/\% = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱分析

图 1a 和 b 为 P(CS-g-CA)CDs 的荧光光谱和紫外吸收光谱。

图 1a 的紫外吸收光谱中,340 nm 处的吸收峰归因于 C—O 键的 $n-\pi^*$ 跃迁^[17]。荧光光谱中,该聚合物碳点的荧光激发波长为 381 nm,发射波长为 474 nm。图 1a 插图为 P(CS-g-CA)CDs 水溶液在日光和紫外光下的数码照片,可以看出在日光下为无色透明状,在 365 nm 紫外光下发出蓝色荧光。

图 1b 为 P(CS-g-CA)CDs 在 300~420 nm 不同激发波长下的荧光发射光谱。可以看出,随着激发波长从 300 nm 增加至 420 nm, P(CS-g-CA)CDs 的荧光强度呈先增大后减小的变化趋势,表现出激发光依赖的发射行为。这可能归因于该聚合物碳点具有不同的表面态和尺寸,不同的表面态提供了多种电子迁移途径和能级差^[18]。逐渐提高激发波长时,荧光发射峰出现先蓝移后红移,这可能是由于碳点表面的能量陷阱不同引发的。根据前期方法^[15],采用硫酸奎宁作为标准物,测试了 P(CS-g-CA)CDs 的荧光量子产率为 55.1%,高荧光量子产率可能归因于 CS 分子链上的胺基、羟基以及引入的 CA 以及氮掺杂试剂等多官能团增加了聚合物碳点作为激发能量陷阱的表面缺陷^[14]。

2.2 红外光谱分析

图 2 为 CST、P(CS-g-CA)CDs 和 CST/P(CS-g-CA)CDs20 薄膜的 FTIR 谱图。

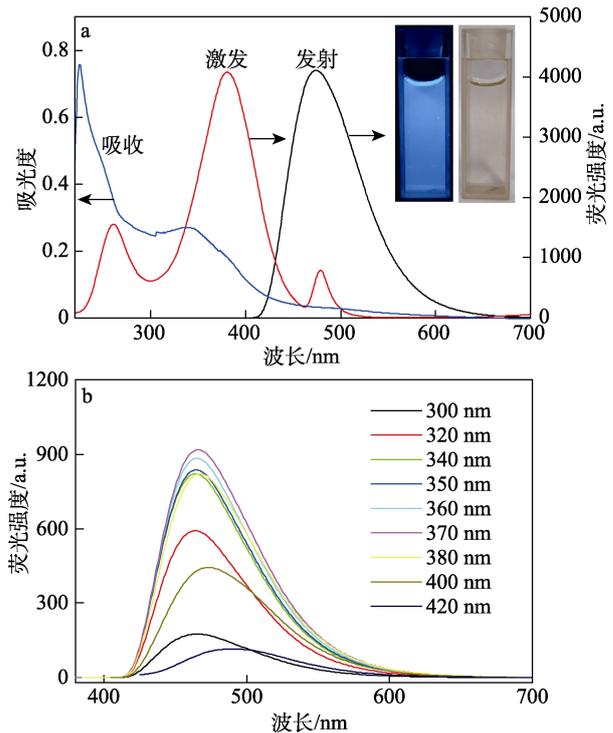


图 1 P(CS-g-CA)CDs 的 UV-Vis 光谱、荧光激发和发射光谱(a)(插图为日光和紫外光下照片);P(CS-g-CA)CDs 在 300~420 nm 不同激发波长下的荧光发射光谱(b)

Fig. 1 UV-Vis absorption, fluorescence excitation and emission spectra of P(CS-g-CA)CDs (a) (Insert is the picture of sample at sunlight and UV-light); Fluorescence emission spectra of P(CS-g-CA)CDs under different excitation wavelengths ranging from 300 to 420 nm (b)

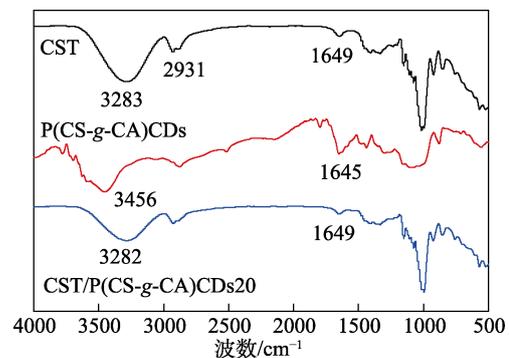


图 2 CST、P(CS-g-CA)CDs 和 CST/P(CS-g-CA)CDs20 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CST, P(CS-g-CA)CDs and CST/P(CS-g-CA)CDs20

由图 2 可见,3283 和 3282 cm^{-1} 处为纯 CST 和 CST/P(CS-g-CA)CDs20 中 O—H 和 N—H 的伸缩振动吸收峰,2931 cm^{-1} 处为—CH₂ 的伸缩振动吸收峰,1649 cm^{-1} 处为—OH 的弯曲振动吸收峰^[19]。在 P(CS-g-CA)CDs 掺入后,CST 在 3283 cm^{-1} 处的一 OH 拉伸振动峰透过率降低并移到 3282 cm^{-1} 。在 CST/P(CS-g-CA)CDs20 中,1649 cm^{-1} 处结合水的一 OH 弯曲振动基本没有变化。该复合薄膜中,P(CS-g-CA)CDs 的一OH 和—NH₂ 基团与玉米淀粉

分子产生氢键作用, 复合薄膜中的—OH 和—NH₂ 基团减少, 吸收峰波数降低, 可以认为 P(CS-g-CA)CDs 通过氢键作用成功地混入到 CST/P(CS-g-CA)CDs20 中。

2.3 力学性能分析

图 3 为不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的应力-应变曲线、拉伸强度和断裂伸长率。

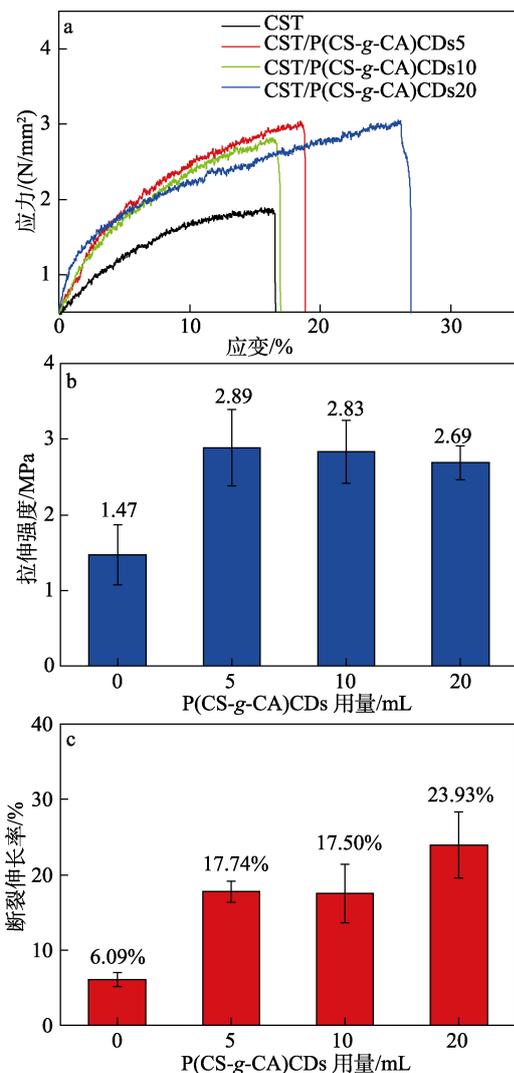


图 3 不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的应力-应变曲线 (a)、拉伸强度 (b)、断裂伸长率 (c)

Fig. 3 Stress-strain curves (a), tensile strength (b) and elongation at break (c) of CST/P(CS-g-CA)CDs composite films with different P(CS-g-CA)CDs dosages

由图 3a 可以看出, 纯 CST 薄膜的力学性能较差; 添加 P(CS-g-CA)CDs 后, 随着 P(CS-g-CA)CDs 用量的增加, 复合薄膜的应力和应变有所提高。由图 3b 中可以看出, CST、CST/P(CS-g-CA)CDs5、CST/P(CS-g-CA)CDs10、CST/P(CS-g-CA)CDs20 的拉伸强度分别 1.47、2.89、2.83、2.69 MPa。图 3c 显示, CST、CST/P(CS-g-CA)CDs20 的断裂伸长率分

别为 6.09%、23.93%, 该复合薄膜的拉伸强度呈先升高后降低趋势, 断裂伸长率整体呈现增加趋势, 归因于 CST 和 P(CS-g-CA)CDs 形成氢键交联网络结构提高了复合薄膜的内聚能密度, 当氢键饱和时, 过量的 P(CS-g-CA)CDs 不与玉米淀粉分子链交联, 起着增塑作用, 润滑玉米淀粉分子链并促进其流动^[20], 增加了复合薄膜的韧性, 降低了其刚性。

对比了本文方法和部分其他改性方法对玉米淀粉薄膜力学性能的影响, 结果如表 1 所示。可以看出, 本文制备的复合薄膜 CST/P(CS-g-CA)CDs20 的拉伸强度明显优于其他几种复合薄膜。

表 1 复合薄膜与之前报道的材料拉伸强度的对比
Table 1 Comparison of tensile strength of composite films and previously reported materials

编号	薄膜	拉伸强度/MPa	参考文献
1	CaCl ₂ /玉米淀粉复合膜	1.05	[21]
2	芦丁-玉米醇溶蛋白粒子/玉米淀粉复合膜	1.77	[22]
3	St-PVA-Pickering-Cur120	2.01	[23]
4	CST/P(CS-g-CA)CDs20	2.69	本工作

注: St 代表玉米淀粉, PVA 代表聚乙烯醇, Pickering 代表皮克林乳剂, Cur 代表姜黄素。

2.4 TG 和 DTG 分析

图 4a 和 b 为 CST 和 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的 TG 和 DTG 曲线。

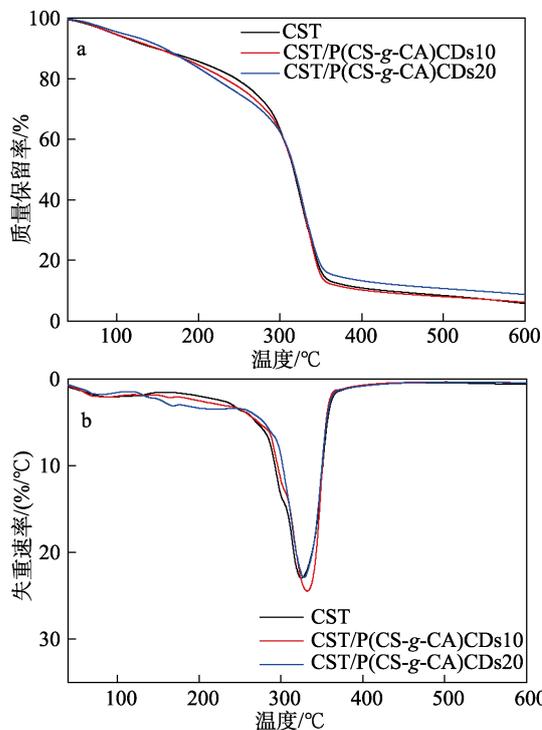


图 4 CST 和 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的 TG (a) 与 DTG (b) 曲线

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of CST and CST/P(CS-g-CA)CDs composite films

从图 4a 可以看出, 3 种薄膜有相似的热降解曲线, 均有 3 个降解阶段: 第 1 阶段, 在 100 °C 左右有部分质量损失, 为样品中少量水分挥发引起的; 第 2 阶段在 180~300 °C 内, 归属于复合薄膜中添加的甘油、P(CS-g-CA)CDs 表面大量的—OH、—NH₂ 以及纯 CST 中的侧基—OH 的分解; 第 3 阶段在 300~350 °C, 是玉米淀粉高分子链的热分解^[24]。从表 2 可以看出, 随着 P(CS-g-CA)CDs 用量的增加, 复合薄膜外延初始分解温度、分解 5% 和分解 50% 时的温度逐渐上升, 残炭率也有所升高, 这与高耐热性 P(CS-g-CA)CDs 的引入有直接关系^[14]。

表 2 不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的复合薄膜的 TG 数据
Table 2 TG data of composite films with different P(CS-g-CA)CDs dosages

	P(CS-g-CA)CDs 用量/mL		
	0	10	20
外延初始分解温度/°C	287.78	298.88	304.31
外延终止分解温度/°C	352.98	350.27	349.32
分解 5% 温度/°C	95.03	95.90	105.79
分解 50% 温度/°C	316.45	317.31	317.71
最大分解速率温度/°C	325.25	332.09	328.51
残炭率/%	5.86	6.26	8.82

2.5 接触角分析

图 5 为不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的接触角测试结果。以 90° 为分界线可辨别材料亲疏水的性质, 当接触角小于 90° 时, 表示复合薄膜亲水性强, 水对其影响大^[25]。

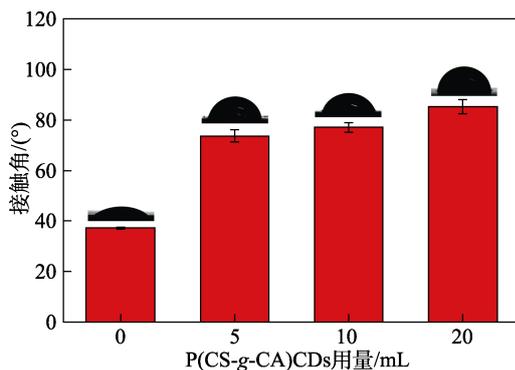


图 5 不同 P(CS-g-CA)CDs 用量 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的接触角
Fig. 5 Contact angle of CST/P(CS-g-CA)CDs composite films with different P(CS-g-CA)CDs dosages

图 5 中, CST、CST/P(CS-g-CA)CDs5、CST/P(CS-g-CA)CDs10、CST/P(CS-g-CA)CDs20 的接触角分别为 37.50°、72.00°、77.55° 和 87.00°。可以看出, 随着 P(CS-g-CA)CDs 用量的增加, 复合薄膜的接触角逐渐增大, 说明薄膜的亲水性能下降, 这是由于 P(CS-g-CA)CDs 和淀粉分子链之间的氢键作用, 氢

键的形成减少了薄膜表面与水之间的相互作用^[26]; 另一方面, 低亲水性 P(CS-g-CA)CDs 的引入也导致复合薄膜亲水性能下降。

2.6 生物降解性能分析

图 6 为不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜土壤降解性。根据参考文献^[27]对该复合薄膜进行了 48 d 土壤测试, 结果显示, CST、CST/P(CS-g-CA)CDs5、CST/P(CS-g-CA)CDs10、CST/P(CS-g-CA)CDs20 48 d 时的质量损失率分别为 60.64%、46.94%、45.16% 和 35.71%。这是由于 P(CS-g-CA)CDs 的加入使复合薄膜亲水性下降, 不利于大量的微生物在复合薄膜表面生存繁殖, 从而减缓了复合薄膜的降解速率^[27]。纯玉米淀粉薄膜易降解, 可应用范围较小, 而添加 P(CS-g-CA)CDs 后的复合薄膜降解速率有所减缓, 说明该聚合物碳点的添加起到了延长复合薄膜使用寿命的作用, 这样可以进一步扩大淀粉基复合薄膜的应用范围。

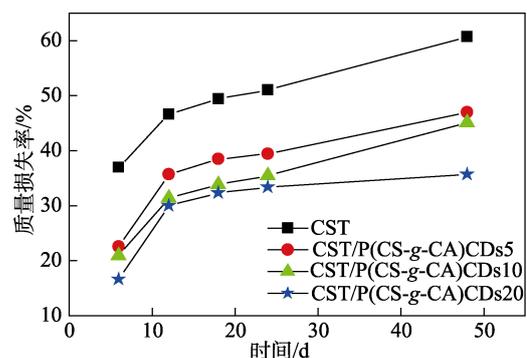


图 6 不同 P(CS-g-CA)CDs 用量的 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的土壤降解性
Fig. 6 Mass loss percentage of CST/P(CS-g-CA)CDs composite films with different P(CS-g-CA)CDs dosages in soil

2.7 转光性能分析

图 7 为不同 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的荧光激发 (E_x) 和发射 (E_m) 光谱。

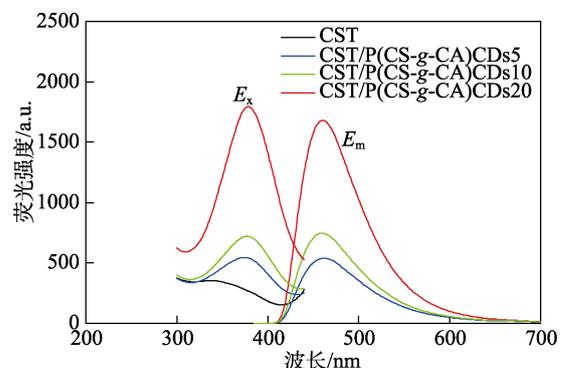


图 7 不同 P(CS-g-CA)CDs 用量 CST/P(CS-g-CA)CDs 复合薄膜的荧光激发和发射光谱
Fig. 7 Fluorescence excitation and emission spectra of CST/P(CS-g-CA)CDs composite films with different P(CS-g-CA)CDs dosages

从图7中发射谱图可以看出, 该复合薄膜转光效果明显, CST无荧光响应, 随着P(CS-g-CA)CDs用量的增加, 薄膜的荧光强度逐渐增大, 其中, CST/P(CS-g-CA)CDs20的荧光强度最强, 转光性能较好, 能有效将374 nm处紫外光区的光转换为459 nm的蓝色荧光。说明CST/P(CS-g-CA)CDs20复合薄膜具有作为转光膜的潜在应用价值, 可用于农用地膜辅助植物生长。

3 结论

(1) 采用流延方法成功制备了CST/P(CS-g-CA)CDs复合薄膜, 对其进行了红外光谱、热学性能、力学性能、降解性能和转光性能等分析。随着P(CS-g-CA)CDs用量的增加, 复合薄膜热稳定性得到提高, 拉伸强度先升高后下降, 断裂伸长率和接触角逐渐增加。对该复合薄膜进行了生物降解性能测试, 结果表明, 随着P(CS-g-CA)CDs用量的增加该复合薄膜生物降解速率减缓。

(2) 该复合薄膜具有一定的转光效果, 其中CST/P(CS-g-CA)CDs20的转光效果最好, 可将374 nm处紫外光区的光转换为459 nm利于作物生长的蓝色荧光, 有望应用于农用转光膜领域。

参考文献:

- 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]. *Carbohydr Polym*, 2016, 137: 452-458.
- OTHMAN S H. Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: Types of biopolymer and nano-sized filler[J]. *Agric Sci Procedia*, 2014, 2: 296-303.
- SHAPII R A, OTHMAN S H, NORDIN N, *et al.* Antimicrobial properties of starch films incorporated with chitosan nanoparticles: *In vitro* and *in vivo* evaluation[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 230: 115602.
- CAI T, SUN H, QIAO J, *et al.* Cell-free chemoenzymatic starch synthesis from carbon dioxide[J]. *Science*, 2021, 373(6562): 1523-1527.
- MOHAMED S A A, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY M A N. Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: A review[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 238: 116178.
- KANATT S R, MAKWANA S H. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-*Aloe* verapackaging film[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 227: 115303.
- MAO H H (毛惠会), XUE M Y (薛茗月), HAN G C (韩国成). Synthesis, properties and applications of fluorescent carbon dots[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2021, 52(1): 1053-1063.
- LI J H (黎剑辉), ZHUANG S L (庄少玲). Research progress on the preparation of carbon dots[J]. *Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*, 2019, 48(10): 3401-3416.
- ZHANG P (张盼), ZHAO S S (赵顺省), WANG Y K (王雅坤). Research progress on synthesis and application of fluorescent carbon dots[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(2): 2019-2026, 2060.
- Editor-in-chief of Beijing Agricultural University (北京农业大学主编). *Plant physiology[M]*. Beijing: China Agricultural Press (中国农业出版社), 1980.
- QIN L J (秦立洁), TIAN Y (田岩). Study on the light conversion performance of high light energy agricultural film[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2002, (3): 55-61.
- LIU R T (刘若同), LI H L (李会利). Synthesis and luminescence properties of carbon quantum dots for light conversion thin films[J]. *Chemistry World (化学世界)*, 2019, 60(8): 533-537.
- ZHAO C P (赵驰鹏), JI B Y (纪冰祎), LIU J L (刘家磊). Research on the development dilemma and countermeasures of agricultural light conversion film[J]. *Agricultural Economics (农业经济)*, 2022, (2): 37-38.
- YU S J (于淑娟), WANG F (汪丰), LUO Z J (罗振静), *et al.* Synthesis of chitosan-based polymer dot fluorescent materials and their anti-ultraviolet aging properties on paper[J]. *J Lumin (发光学报)*, 2017, 38(11): 1443-1449.
- WANG F (汪丰). Preparation of chitosan-based polymeric carbon dot fluorescent nanomaterials and their applications[D]. Guilin: Guangxi Normal University (广西师范学院), 2018.
- ZOU Y Y, YUAN C, CUI B, *et al.* High-amylose corn starch/konjac glucomannan composite film: Reinforced by incorporating β -cyclodextrin [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69: 2493-2500.
- CHEN P, PENG H, ZHANG Z, *et al.* Facile preparation of highly thermosensitive N-doped carbon dots and their detection of temperature and 6-mercaotopurine[J]. *Microchem J*, 2021, 171: 106835.
- LI X M, ZHANG S L, KULINICH S A, *et al.* Engineering surface states of carbon dots to achieve controllable luminescence for solid-luminescent composites and sensitive Be^{2+} detection[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 4976.
- YUN D W, CAI H H, LIU Y P, *et al.* Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myricarubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins[J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 30905-30916.
- XIE W, BAO Q R, LIU Y, *et al.* Hydrogen bond association to prepare flame retardant polyvinyl alcohol film with high performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 5508-5517.
- RAMIREZ J A, ARENAS J V, HERNÁNDEZ A G, *et al.* Improving the mechanical performance of green starch/glycerol/ Li^+ conductive films through cross-linking with Ca^{2+} [J]. *Solid State Ionics*, 2019, 332: 1-9.
- ZHAO H Y (赵海燕), LI W X (李文香), ZHANG S L (张双灵), *et al.* Effect of nano-rutin-zein particles on the properties of corn starch film[J]. *Food Science and Technology (食品科技)*, 2017, 42(7): 223-228.
- LIU D, DANG S, ZHANG L, *et al.* Corn starch/polyvinyl alcohol based films incorporated with curcumin-loaded Pickering emulsion for application in intelligent packaging[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 188: 974-982.
- LIU H P (刘海鹏), FENG L (冯磊), LI L (李玲), *et al.* Preparation, characterization and performance of lotus root starch/whey protein composite film composite membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1228-1232, 1249.
- HOU J M, YAN X X. Preparation of chitosan-SiO₂ nanoparticles by ultrasonic treatment and its effect on the properties of starch film[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 189: 271-278.
- DAI L M, YU H J, ZHANG J, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked starch nanocrystals and self-reinforced starch-based nanocomposite films[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 181: 868-876.
- MUSTAPHA S N H, WAN J S. Effect of hybridization composition and glycerin content on novel corn starch/nata de coco plastic film: Thermal, mechanical, and degradation study[J]. *Food Chem*, 2022, 373: 13144.