

文章编号:1008-1534(2020)01-0011-06

## 增塑剂对淀粉基复合薄膜性能的影响

王朋园,杜晓威,刘建业,牛春梅

(河北科技大学材料科学与工程学院,河北石家庄 050018)

**摘要:**淀粉是最具发展潜力的天然生物降解材料之一,但由其制备的薄膜力学性能较差,脆性也较大。为了提升淀粉基薄膜的韧性,以甘油、木糖醇、聚乙烯醇(PVA1788)、聚乙二醇(PEG400)和山梨醇作为增塑剂,对淀粉基复合薄膜进行增塑改性,探究不同增塑剂对淀粉基复合薄膜性能的影响。结果表明:增塑剂对淀粉基复合薄膜的拉伸性能影响显著,当甘油和 PVA1788 的添加量分别为水基的 2.63% 和 0.95% 时,共同增塑得到的淀粉基复合薄膜满足拉伸强度高于 5 MPa、断裂伸长率大于 20% 的性能要求;甘油分别与木糖醇和 PEG400 复配制得的复合薄膜的断裂伸长率也有明显提高;从溶解度来看,甘油与 PEG400 复配增塑时,淀粉基复合薄膜的溶解度最大,溶解性能最好;与甘油复配增塑膜相比,单一甘油增塑膜的表面更加平整,甘油与淀粉基复合薄膜的相容性最好。通过加入增塑剂,可以得到与明胶胶囊薄膜力学性能相当的淀粉基复合薄膜,未来有望替代明胶制备淀粉基植物胶囊。

**关键词:**天然高分子化学;增塑剂;甘油;复合薄膜;淀粉

中图分类号:O636.1 文献标识码:A doi: 10.7535/hbgykj.2020yx01003

## Effect of plasticizers on the properties of starch-based composite film

WANG Pengyuan, DU Xiaowei, LIU Jianye, NIU Chunmei

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

**Abstract:** Starch is one of the most potential natural biodegradable materials, but the film prepared by it has poor mechanical properties and is also brittle. In order to improve the toughness of starch based films, glycerol, xylitol, polyvinyl alcohol (PVA1788), polyethylene glycol (PEG400) and sorbitol are used as plasticizers to plasticize starch based composite films, and the effects of different plasticizers on the properties of starch based composite films are explored. The results show that the addition of plasticizer has a significant effect on the tensile properties of starch-based composite films. The starch-based composite films obtained by co-plasticizing can meet the performance requirements of tensile strength higher than 5 MPa and breaking tensile rate higher than 20%, when the addition of glycerol and PVA1788 are 2.63% and 0.95% of starch, respectively. In addition, the breaking elongation of the starch based composite films prepared with glycerol and xylitol and PEG400 respectively has a significant increase. From the solubility point of view, when compounding glycerol with PEG400, the starch based

收稿日期:2019-09-19;修回日期:2019-11-15;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(E2016208083)

第一作者简介:王朋园(1992—),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事天然多糖改性方面的研究。

通讯作者:牛春梅副教授。E-mail: sjzncm@163.com

王朋园,杜晓威,刘建业,等.增塑剂对淀粉基复合薄膜性能的影响[J].河北工业科技,2020,37(1):11-16.

WANG Pengyuan, DU Xiaowei, LIU Jianye, et al. Effect of plasticizers on the properties of starch-based composite film[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2020, 37(1): 11-16.

composite film has the largest solubility and the best solubility; compared with the compounding film, the surface of the single glycerol based composite film is smoother, and the compatibility between glycerol and starch based composite film is the best. By adding plasticizer, starch based composite film with the same mechanical properties as gelatin capsule film can be obtained, which is expected to replace gelatin to prepare starch based plant capsule in the future.

**Keywords:** natural polymer chemistry; plasticizer; glycerol; composite film; starch

淀粉由葡萄糖分子聚合而成,是细胞中碳水化合物最普遍的储藏形式,在食品行业应用广泛<sup>[1]</sup>。淀粉具有来源广、价格低、可生物降解等优点,被认为是最具发展潜力的天然生物降解材料<sup>[2]</sup>。羟丙基淀粉是环氧丙烷在碱性条件下与淀粉发生醚化反应的生成产物,相对于原淀粉来说,其具有很好的增稠、黏合等性能,同时具有很好的保水性能,常被用于制备淀粉基薄膜。但单独由淀粉制备的薄膜力学性能较差,脆性较大,制约了其在实际生活中的应用,必须在淀粉颗粒中加入一定量的增塑剂<sup>[3]</sup>。增塑剂种类包括多元醇、醇胺类等低分子质量的有机小分子和无机金属盐类(氯化镁<sup>[4]</sup>、硝酸镁<sup>[5]</sup>)等。一般认为在极性基团或氢键的相互作用下,淀粉分子链间形成了许多范德华交联<sup>[6]</sup>。增塑剂分子进入淀粉分子之间,破坏其交联结点,同时增塑剂的进入也使淀粉分子间的距离增大,导致分子链柔性增加<sup>[7]</sup>,从而提高了淀粉胶膜的韧性。

邹文中等<sup>[8]</sup>将不同比例的甘油与木糖醇添加到大豆蛋白中,制成大豆蛋白塑料。实验结果表明,采用 2 种增塑剂复合增塑,可使大豆蛋白塑料的拉伸强度和杨氏模量均得到增加。MELO FIORI 等<sup>[9]</sup>通过添加聚乙二醇和钠基黏土纳米填料改性羧甲基纤维素,通过实验证明了聚乙二醇和钠基黏土纳米填料共同作用能够提高羧甲基纤维素的拉伸力学性能和模量,并且可以降低水蒸气的渗透性。ZHANG 等<sup>[10]</sup>采用聚乙二醇、甘油和 1,2-丙二醇 3 种不同增塑剂,制备了羟丙基甲基纤维素和羟丙基淀粉的聚合物共混膜。结果表明,增塑剂对共混物的多尺度结构影响很大,导致力学性能发生显著变化。结晶度随甘油>PEG>PG 级数的增加而增加,而 PEG 和 PG 降低了所有样品非晶区的致密性。

目前市售的胶囊一般为明胶胶囊,制备工艺较为复杂,使用明胶制备的空心胶囊易滋生微生物,且易碎。此外,伊斯兰教、犹太教等对动物的禁忌使得有价值的明胶胶囊被拒之门外。本实验分别以甘油、木糖醇、聚乙烯醇(PVA1788)、聚乙二醇(PEG400)和山梨醇作为增塑剂,对淀粉基复合薄膜进行增塑改性,探究不同增塑剂对淀粉基复合薄膜

性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与设备

羟丙基淀粉,苏州高峰淀粉科技有限公司提供;卡拉胶、结冷胶、山梨醇,巨海公司提供;甘油,天津市永大化学试剂开发中心提供;PVA1788,上海臣启化工科技有限公司提供;PEG400,济南铭亮化工有限公司提供;木糖醇,山东福田药业有限公司提供;硝酸镁,天津市鼎盛鑫化工有限公司提供;宽温淀粉酶,邢台市太和生物化学技术有限公司提供。

电子天平,常熟市双杰测试仪器厂提供;冲片机,承德试验机厂提供;游标卡尺,天津市量具厂提供;电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司提供;微机控制万能试验机,深圳万测试验设备有限公司提供;蔡司金相显微镜(S8 APO),德国卡尔蔡司股份公司提供。

### 1.2 淀粉基复合薄膜的制备

以水为基准,定量称取 14.7%(质量分数,下同)的羟丙基淀粉、1.0%的结冷胶、0.7%的卡拉胶,放入盛有水的三口瓶中,在 90 °C 温度下进行糊化。糊化完全后,加入酶进行降解,通过调节胶液的酸碱度,使胶液的 pH 值达到 10,控制酶降解时间为 10 min。降解后,加入增塑剂,即将甘油分别与山梨醇、PVA1788、木糖醇以及 PEG400 复合,搅拌均匀后,保温脱泡 1 h。将胶液流延于自制聚酯模具中,放入烘箱,干燥成膜,控制淀粉基复合薄膜的水含量为 15%。揭膜,将淀粉基复合薄膜放入盛有  $Mg(NO_3)_2$  饱和溶液的干燥塔内,于 25 °C 平衡 48 h。通过控制胶液的倒出量控制淀粉基复合薄膜的厚度,烘干后淀粉基复合薄膜的厚度为  $(0.2 \pm 0.05)$  mm。

### 1.3 明胶膜的制备

取一定质量的明胶,在 50 °C 水浴温度下加热搅拌至完全溶解,配置质量分数为 14.7%的明胶溶液,保温脱泡 1 h,流延于自制的聚酯模具中,放入烘箱,干燥成膜,控制明胶膜的水含量为 15%。揭膜,将明胶膜放入盛有  $Mg(NO_3)_2$  饱和溶液的干燥塔内,于 25 °C 平衡 48 h,控制明胶膜的厚度为

( $0.2 \pm 0.05$ ) mm。

#### 1.4 测试样条制备及性能测试

**样条制备:**利用冲片机,将淀粉基复合薄膜与明胶膜制成长 120 mm、宽 25 mm、窄部分宽度 6 mm 的哑铃形状。

**厚度测量:**使用电子游标卡尺在样条窄部分处进行厚度测量,随机取 3 个点进行测量,取平均值。

**力学性能测定:**利用微机控制万能试验机进行测试,测试的国际标准号为 GB 13022—1991,初始距离为 80 mm,标距为 25 mm,拉伸速度为 5 mm/min,夹距为 25 mm。平行样每组 3 个,取平均值。

**溶解度测定:**将淀粉基复合薄膜制成规格为 20 mm×20 mm 的样品,放入烘箱中,于 50 °C 烘干至恒重  $m_1$ 。之后将样品放入盛有 50 mL 蒸馏水的烧杯中进行溶解,溶解 1 h 后进行抽滤,然后放入 50 °C 烘箱中烘干至恒重,称其质量  $m_2$ 。利用式(1)进行溶解度计算:

$$\text{溶解度} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

**显微镜观察:**利用蔡司金相显微镜观察膜表面的形貌,任意截取淀粉基复合薄膜 20 mm×20 mm,置于显微镜载物台,调节放大倍数至能清楚观察到膜表面的形貌为止。

## 2 结果与讨论

### 2.1 明胶膜的力学性能

确定明胶膜的测试条件与淀粉基复合膜的测试条件相同,分别对明胶膜的力学性能进行 3 次测定,取平均值,详见表 1。

表 1 明胶膜的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of gelatin film

力学性能	测定次数			平均值
	1	2	3	
拉伸强度/MPa	5.32	5.12	4.92	5.12
断裂伸长率/%	19.56	21.38	23.44	21.46

由表 1 中的数据可以看出,淀粉基复合薄膜代替明胶膜作为空心胶囊膜,首先要满足拉伸强度大于 5 MPa、断裂伸长率大于 20% 的要求。

### 2.2 甘油增塑剂对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

图 1 所示为单独使用甘油作为增塑剂,以水作为基准,加入甘油的质量分数对薄膜力学性能的影响。由图 1 可知,随着甘油质量分数的增加,淀粉基复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都呈现先增加后减少的趋势。当甘油质量分数为 2.63% 时,拉伸强度最

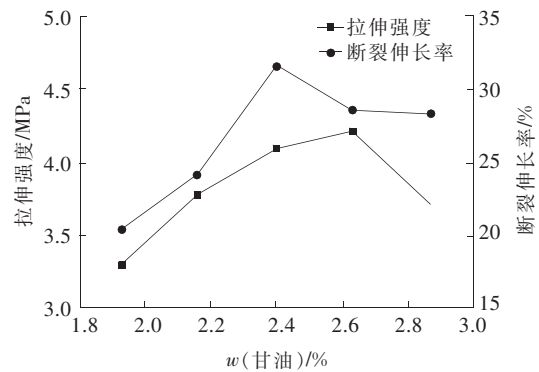


图 1 甘油加入量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

Fig.1 Effect of the addition of glycerol on mechanical properties of starch-based composite film

大,而甘油质量分数为 2.4% 时,断裂伸长率最高。甘油作为增塑剂在一定程度上提高了淀粉基复合薄膜的力学性能,主要是因为甘油属于小分子多元醇类增塑剂<sup>[11]</sup>,含有的羟基具有亲水性,与淀粉结合成膜时均匀,且渗透能力和形成氢键的能力较强。

### 2.3 甘油与木糖醇复合增塑对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

木糖醇为白色粉末,属于五碳糖醇,因含有羟基而极易溶于水。以水为基准时,固定加入甘油的质量分数为 2.63%,木糖醇加入量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响如图 2 所示。随着木糖醇含量的增加,拉伸强度先降低后增加,断裂伸长率则呈现增加的趋势。木糖醇与甘油都可以破坏淀粉基复合薄膜分子间的作用力<sup>[12]</sup>,从而使断裂伸长率增加。在淀粉中加入木糖醇可以使淀粉基复合薄膜表面结构平滑,而且可使淀粉膜的断裂伸长率有明显提高,这与李大军等<sup>[13]</sup>的结论一致。

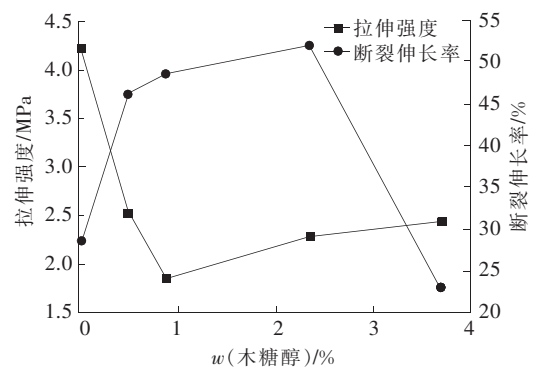


图 2 木糖醇加入量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

Fig.2 Effect of xylitol content on mechanical properties of starch-based composite film

木糖醇的加入明显改善了淀粉基复合薄膜的韧性,断裂伸长率得到明显提高,但拉伸强度比单一甘

油增塑淀粉基复合薄膜有所降低。如果制得的产物对强度要求不高,韧性要求较高,则可以选择甘油与木糖醇作为增塑剂。

#### 2.4 甘油与 PVA1788 复合增塑对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

PVA 中含有大量亲水基团,可使得到的复合膜具有良好的亲水性,溶解度随水温的升高而增大,具有很好的成膜性<sup>[14]</sup>。

PVA1788 加入量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响如图 3 所示。一般来说,水溶液的黏度随聚合度的增大而增大,添加少量 PVA1788 后,淀粉基复合薄膜成膜后的拉伸强度增加,但是断裂伸长率明显降低。随着 PVA1788 加入量的增加,拉伸强度呈现先增加后降低的趋势,断裂伸率先降低后增加。这是因为 PVA 与淀粉之间相互作用的增强,导致淀粉基复合薄膜的结构更加细密,但 PVA 的加入同时也限制了淀粉分子间的相互作用,当 PVA 的含量达到一定数值之后,PVA 与淀粉交联过多限制了分子链的伸展,从而降低了力学性能<sup>[15]</sup>。当甘油质量分数为 2.63%,PVA1788 的质量分数为 0.95%时,淀粉基复合薄膜的拉伸强度为 5.71 MPa,断裂伸长率为 26.15%,明显高于加入单一甘油制得的淀粉基复合薄膜的相关数据。

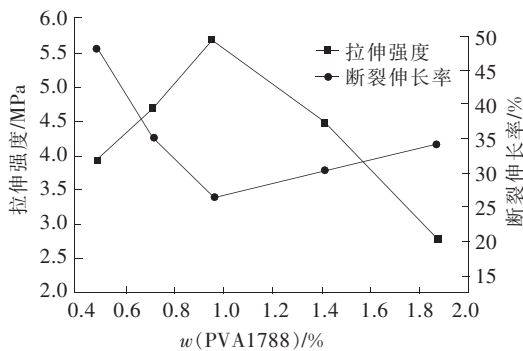


图 3 PVA1788 加入量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

Fig.3 Effect of PVA1788 addition on mechanical properties of starch-based composite film

#### 2.5 甘油与 PEG400 复合增塑对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

PEG 是一种水溶性较高的亲水性聚合物,端基为 2 个羟基,呈线性或支化链状结构<sup>[16]</sup>,是一种很好的溶剂和增溶剂。孙圣麟<sup>[17]</sup>通过研究高性能淀粉与聚羟基脂肪酸酯复合膜的制备,发现甘油与 PEG400 复合增塑体系的增塑效果优于甘油单一增塑,且 PEG400 的加入增大了复合膜的结晶度。

PEG400 添加量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响如图 4 所示,保持甘油质量分数为 2.63%,PEG400 加入量为 0.38%时的拉伸强度相对较大。但随着 PEG400 加入量的增加,其对拉伸强度的影响并不大,而此时断裂伸长率比单一甘油增塑膜的断裂伸长率要高。增塑剂甘油、PEG400 均为小分子物质,这些小分子物质的加入减弱了淀粉基复合薄膜分子间的作用力,使淀粉基复合薄膜的断裂伸长率增强,拉伸强度降低<sup>[18]</sup>。

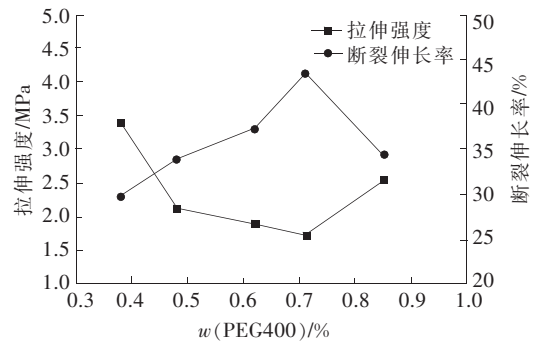


图 4 PEG400 添加量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

Fig.4 Effect of PEG400 addition on mechanical properties of starch-based composite film

#### 2.6 甘油与山梨醇增塑对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

以水为基准,固定甘油质量分数为 2.63%,山梨醇含量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响如图 5 所示。随着山梨醇含量的增加,淀粉基复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都呈现先增加后降低的趋势。淀粉基复合薄膜在分子链间形成了许多范德华交联,山梨醇分子进入淀粉基复合薄膜之间,破坏了交联点<sup>[19]</sup>,同时增塑剂使得淀粉基复合薄膜分子间的距离增大,从而提高了淀粉基复合薄膜的韧性<sup>[20]</sup>。

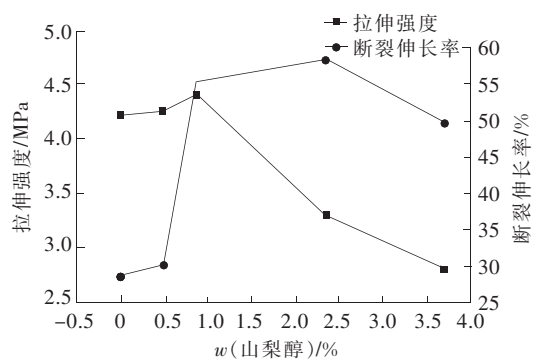


图 5 山梨醇添加量对淀粉基复合薄膜力学性能的影响

Fig.5 Effect of sorbitol addition on mechanical properties of starch-based composite film

但是随着山梨醇含量的增加,淀粉基复合薄膜的性质变差,这主要是因为羟基数目的增多,使得结合水分子的数目也增多,淀粉基复合薄膜的致密性降低,拉伸强度降低,结构变差。

## 2.7 溶解性

不同种类增塑剂的溶解度见图 6。由图 6 可以看出,甘油和 PEG400 复配时,淀粉基复合薄膜的溶解性是最优的。溶解度的大小取决于分子间引力,PEG400 与淀粉基复合薄膜的溶解性较好,可能是因为 PEG400 为液体,且为线性或支化链状结构,端基为羟基,与甘油复配,羟基数增加,亲水性增加,出现了淀粉基复合薄膜溶解度增大的现象。此外,PEG400 多作为固体分散剂的载体,有良好的物理分离作用,减弱了粒子聚集和凝结的能力<sup>[21]</sup>。采用甘油和山梨醇作为增塑剂制得的淀粉基复合薄膜溶解性是较差的,可能是因为山梨醇与葡萄糖分子的 2,3 位羟基形成了强烈的氢键缔合。以甘油与 PVA1788 作为增塑剂制得的淀粉基复合薄膜的溶解性也较差,可能是由于其大分子内和分子间存在较强的氢键<sup>[22]</sup>,阻碍了 PVA 的水溶性,且本实验采用的是 PVA1788,醇解度为 88%,其中残余的醋酸根是疏水性基团,阻碍了 PVA 在水中的溶解,造成所制备的淀粉基复合薄膜的溶解性较差。

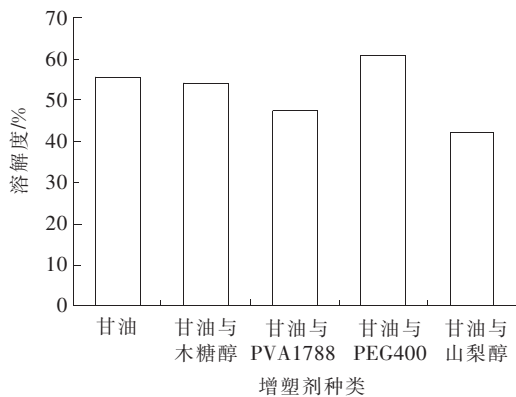


图 6 不同种类增塑剂的溶解度

Fig.6 Solubility of different plasticizers

## 2.8 增塑剂种类对淀粉基复合薄膜形貌的影响

图 7 所示为在显微镜放大倍数为 1 000 倍时,观察到的不同增塑剂增塑的淀粉基复合薄膜的显微图。由图 7 可以看出,以甘油为增塑剂得到的淀粉基复合薄膜的表面相对平整,说明甘油与淀粉相容性较好,且甘油塑化效果好,在淀粉混合胶液中分散能力强。而其他 4 种复配增塑剂增塑的淀粉混合薄膜表面粗糙不平,说明相容性相对较差。

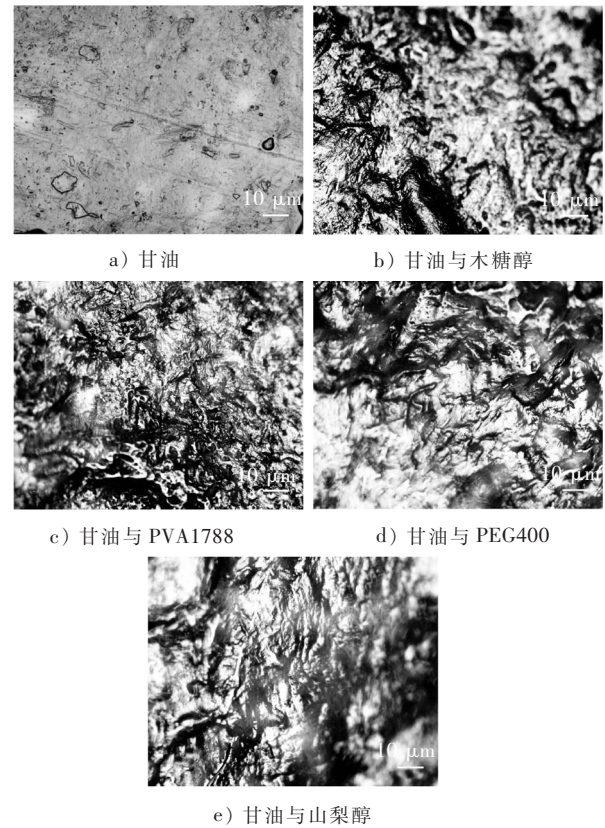


图 7 不同增塑剂增塑的淀粉基复合薄膜显微图

Fig.7 Micrographs of different plasticizers on starch-based composite film

## 3 结论

1)从力学性能来看,明胶膜的拉伸强度为 5.12 MPa,断裂伸长率为 21.46%。甘油与 PVA1788 复配增塑淀粉基复合薄膜时,甘油质量分数为 2.63%,PVA1788 加入量(质量分数)为 0.95%,淀粉基复合薄膜的拉伸强度为 5.71 MPa,断裂伸长率为 26.15%。二者相比,淀粉基复合薄膜的力学性能略高,基本可以得到满足要求的淀粉基复合薄膜。

2)从溶解度来看,甘油与 PEG400 复配增塑时,淀粉基复合薄膜的溶解度最大,溶解性能最好。

3)与甘油复配增塑膜相比,单一甘油增塑膜的表面更加平整,甘油与淀粉基复合薄膜的相容性最好。

4)有关淀粉基空心胶囊的应用尚未开展,今后将对此做进一步的研究。

## 参考文献/References:

[1] 徐晶,侯菲.可食性食品保鲜膜的研制[J].食品科学,2011,32(10):318-321.

XU Jing, HOU Fei. Preparation of edible food preservative film

- [J]. Food Science, 2011, 32(10): 318-321.
- [2] GUTIÉRREZ T J, TAPIA M S, PÉREZ E, et al. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45: 211-217.
- [3] JANJARASSKUL T, KROCHTA J M. Edible packaging materials[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1: 415-448.
- [4] 江献财, 夏超, 叶德展, 等. 氯化镁增塑改性聚乙烯醇[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(8): 1872-1876.  
JIANG Xiancai, XIA Chao, YE Dezhan, et al. Properties of poly(vinyl alcohol) plasticized by magnesium chloride[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(8): 1872-1876.
- [5] 简绍菊, 杨为森, 林维晟. 尿素/硝酸镁复配增塑聚乙烯醇的性能研究[J]. 武夷学院学报, 2016, 35(9): 21-24.  
JIAN Shaoju, YANG Weisen, LIN Weisheng. Study on properties of PVA film plasticized with mixture of urea/magnesium nitrate [J]. Journal of Wuyi University, 2016, 35(9): 21-24.
- [6] 中国科学技术大学高分子物理教研室. 高聚物的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [7] 于晓慧. 新型高性能聚酰亚胺超薄薄膜的结构设计、制备及研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.  
YU Xiaohui. Structure Design, Fabrication and Study of novel High Performance Ultra-thin Polyimide Films[D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [8] 邹文中, 杨晓泉, 温其标, 等. 甘油和木糖醇复合增塑剂对大豆蛋白塑料性能的影响[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(8): 86-89.  
ZOU Wenzhong, YANG Xiaoquan, WEN Qibiao, et al. Influence of complex plasticizers containing glycerol and xylitol on the soy protein plastic characteristics[J]. Food Research and Development, 2006, 27(8): 86-89.
- [9] de MELO FIORI A P S, CAMANI P H, dos SANTOS ROSA D, et al. Combined effects of clay minerals and polyethylene glycol in the mechanical and water barrier properties of carboxymethylcellulose films[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 140: 111644.
- [10] ZHANG Liang, WANG Xianfen, LIU Hongsheng, et al. Effect of plasticizers on microstructure, compatibility and mechanical property of hydroxypropyl methylcellulose/hydroxypropyl starch blends[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 141-148.
- [11] 胡世明. 大豆蛋白质材料的化学改性和增塑研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011.  
HU Shiming. Study on Chemical Modification and Plastification of Soy Protein isolate[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2011.
- [12] 齐红涛, 赵河林, 王磊. 分子间作用力相关概念及其教学分析[J]. 化学教育, 2014, 35(23): 13-17.
- [13] 李大军, 尹晨, 张永智. 可食性玉米淀粉膜的制备及改性剂对膜性能的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(5): 199-204.
- LI Dajun, YIN Chen, ZHANG Yongzhi. Conformation of edible corn starch membrane and its properties modified with regulators [J]. Journal of Northwest Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition), 2012, 40(5): 199-204.
- [14] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1082-1087.  
ZHU Erbin, XIN Meihua, LI Mingchun, et al. Hydrogen-bonding and compatibility of chitosan/polyvinyl alcohol blend films [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5): 1082-1087.
- [15] 安永超. 木薯淀粉/聚乙烯醇/壳聚糖生物降解薄膜制备及性能研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2015.  
AN Yongchao. The Study on Preparation and Properties of Cassava Starch/Polyvinyl Alcohol/Chitosan Biodegradable Films[D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2015.
- [16] 刘淑琼, 刘瑞来, 赵升云, 等. PLA/BF 复合材料的增塑研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(4): 75-79.  
LIU Shuqiong, LIU Ruilai, ZHAO Shengyun, et al. Study on plasticization of PLA/BF composite materials [J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(4): 75-79.
- [17] 孙圣麟. 高性能淀粉/聚羟基脂肪酸酯复合膜的制备及性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.  
SUN Shenglin. Preparation and Properties of Starch/Polyhydroxyalkanoate Composite Films with High Performance [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2016.
- [18] 王霞, 曹龙奎, 闫美珍, 等. 增塑剂对可降解薄膜力学性能的影响[J]. 农产品加工(学刊), 2013(7): 1-2.  
WANG Xia, CAO Longkui, YAN Meizhen, et al. Plasticizer influenced in mechanical property of the biodegradable film[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2013(7): 1-2.
- [19] 陈馥, 何坤忆, 罗米娜, 等. 微球型有机硼交联剂的制备与性能评价[J]. 精细石油化工, 2018, 35(5): 6-9.  
CHEN Fu, HE Kunyi, LUO Mina, et al. Preparation and performance evaluation of microsphere organic boron cross linking agent[J]. Speciality Petrochemicals, 2018, 35(5): 6-9.
- [20] 朱杰. 淀粉基食品包装材料结构与增塑剂迁移的关系研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
ZHU Jie. Study on the Relation between Structure and Plasticizer Migration of Starch-Based Food Packaging Materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [21] 陈亮. 聚乙烯乙二醇类与药物释放[J]. 国外医药——合成药、生化药、制剂分册, 1992(2): 126.
- [22] 叶树集, 李传召, 张佳慧, 等. 生物分子结合水的结构与动力学研究进展[J]. 物理学报, 2019, 68(1): 77-93.  
YE Shuji, LI Chuanzhao, ZHANG Jiahui, et al. Research progress of molecular structure and dynamics of biological water [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(1): 77-93.