

挤压吹塑过程中淀粉的粉、母粒、膜 三态结构演变规律

Evolution of powder, master batch and film structure of starch in the process of extrusion blowing

朱 洁¹ 崔 波¹ 高 伟² 王 琨¹ 贾思强¹

ZHU Jie¹ CUI Bo¹ GAO Wei² WANG Kun¹ JIA Si-qiang¹

(1. 齐鲁工业大学[山东省科学院], 山东 济南 250000; 2. 山东农业大学, 山东 泰安 271000)

(1. Qilu University of Technology[Shandong Academy of Sciences], Jinan, Shandong
250000, China; 2. Shandong Agricultural University, Taian, Shandong 271000, China)

摘要:目的:研究淀粉在挤压吹塑过程中粉、母粒、膜三态的结构演变规律。方法:以羟丙基二淀粉磷酸酯为原料,通过挤压吹塑制备淀粉膜。采用傅里叶红外光谱—衰减全反射(FTIR-ATR)、X-射线衍射(XRD)、热稳定分析仪(TGA)、凝胶渗透色谱(GPC)等技术手段,分析淀粉在粉态、母粒态和膜态下的结晶结构、热稳定性及分子结构变化。结果:经挤压后,淀粉晶型由粉态的 A 型转变为母粒态和膜态的 V 型,且膜态样品的衍生峰强度相比于母粒态增加;淀粉分子发生降解导致相对分子质量降低;同时,三态样品的水分含量和溶解度呈不同的变化趋势。结论:挤压吹塑过程中,挤压机的高温、高剪切,促进成了膜组分间的相互作用,破坏了淀粉分子结构。

关键词:挤压吹塑;粉态;母粒态;膜态;结晶结构;热稳定性

Abstract: Objective: In order to study the structure evolution of three states of powder, masterbatch and film of starch during extrusion blowing. **Methods:** Using hydroxypropyl distarch phosphate as raw material, starch film was prepared by extrusion blow molding. Using Fourier Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), X-ray Diffraction (XRD), Thermal Stability Analyzer (TGA), Gel Permeation Chromatography (GPC) and other technical means, crystal structure, thermal stability and molecular structure changes of the starch were

analyzed in powder state, masterbatch state and film state. **Results:** After extrusion, the starch crystal form changed from powder state A to masterbatch state and film state V, and the derived peak intensity of the film state sample increased compared with the masterbatch state; the degradation of starch molecules resulted in the relative molecular mass at the same time, and the moisture content and solubility of the three-state samples show different trends. **Conclusion:** In the extrusion blow molding process, the high temperature and high shear of the extruder promote the interaction between the film-forming components and destroy the molecular structure of starch.

Keywords: extrusion blowing; powder state; masterbatch state; film state; crystal structure; thermal stability

传统石油基塑料不可降解的缺陷造成了严重的环境污染^[1]。淀粉基生物降解塑料可在短时间内被微生物利用,最终分解成二氧化碳和水^[2-3],对环境几乎没有负面影响。而淀粉廉价易得、分布广泛、可再生,是最具潜力替代石油基塑料的天然可降解材料之一,成为近年来可降解材料的研究热点。

在众多的成膜方式中,挤压吹塑因其经济、高效的^[4-5]生产模式而被广泛应用于传统塑料的制备。因此,以淀粉为原材料,通过传统挤压吹塑方式制备淀粉复合膜,是淀粉膜材料实现规模化生产和利用的必要条件。挤压造粒吹塑过程主要分为 3 步:混料,造粒和吹塑。首先将物料在高速混料机中混合均匀,再通过双螺杆挤压机对混匀的物料进行挤压,制备母粒,其原理是控制并调节挤压机腔体温度至原材料的熔融温度以上,促使原材料由固体转变为具有流动性的液体^[6-7],经过螺杆的剪切、挤压,使物料团聚成球得到粒状物,此粒状物在挤压

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2019YFD1002704);山东省重点研发计划项目(编号:2017YYSP024);山东省自主创新重大专项(编号:2019JZZY010722)

作者简介:朱洁,女,齐鲁工业大学(山东省科学院)在读硕士研究生。

通信作者:崔波(1971—),男,齐鲁工业大学(山东省科学院)教授,博士。E-mail:cuibopaper@163.com

收稿日期:2021-03-16

吹塑技术中称为母粒。最后将母粒通过单螺杆挤压机吹塑成膜。

然而,由于天然淀粉含有丰富的分子内和分子间氢键,其熔融塑化温度高于分解温度,使其不适于挤压吹塑成膜工艺^[8-10]。研究^[9,11]发现,增塑剂因形成氢键的能力强,通过竞争性形成氢键的方式破坏淀粉分子间或分子内的氢键,增加淀粉链的移动性,从而降低淀粉的熔融温度,使其呈现热塑性。常见的增塑剂有甘油^[12]、柠檬酸^[13]、山梨醇^[14]、聚乙二醇^[15]等。Ballesteros-Martínez 等^[16]研究甘油与山梨醇对马铃薯淀粉的增塑效果,结果表明,甘油的增塑效果优于山梨醇。Nordin 等^[17]利用甘油作为增塑剂制备玉米淀粉膜,促使玉米淀粉颗粒和甘油之间形成了氢键。Gao 等^[18]以甘油和不同种类的小分子糖为复合增塑剂,通过挤压吹塑工艺制备淀粉膜,研究发现小分子糖降低了淀粉聚合物分子间的黏附力,促进了淀粉颗粒的破碎和融化,呈良好的增塑效应。此外,单硬脂酸甘油酯被普遍应用于挤压吹塑制备淀粉膜工艺中,一方面,其亲水基团可与淀粉分子相互结合,降低淀粉的熔融温度,改善淀粉膜的抗水敏感性和力学性能;另一方面,单硬脂酸甘油酯在挤压吹塑制备淀粉膜的过程中,还有良好的润滑作用,提高淀粉膜的生产效率。预试验结果表明,添加单硬脂酸甘油酯物料的最佳螺杆转速是未添加单硬脂酸甘油酯物料的最佳转速的 5 倍之多。

在挤压吹塑制备淀粉膜过程中,通过添加助剂可显著改善淀粉膜的力学性能和疏水性能。Zhai 等^[19]将淀粉与 PBAT 共混,并通过挤压吹塑制备淀粉-PBAT 复合膜,其抗拉强度和断裂伸长率显著高于纯淀粉膜。Cheng 等^[20]以淀粉和蜂蜡为基质,研究不同布魯姆值明胶对挤压吹塑制备淀粉-明胶-蜂蜡膜性能的影响,结果表明较高布魯姆值明胶通过影响蜂蜡在薄膜基质中的迁移和结晶特性,促使了淀粉颗粒的熔化和破裂,进而淀粉膜获得更高的热稳定性和较低的水溶解度。Sun 等^[21]研究表明交联剂显著改善了淀粉膜的透光性、阻水性能及力学性能。然而,当前挤压吹塑淀粉膜的研究大多聚焦于使用助剂改善淀粉膜性能,非淀粉基质本身在挤压造粒、吹塑过程中的结构与形态变化。而通过研究淀粉基质的结构与形态变化,不仅有利于探求淀粉在挤压造粒、吹塑过程中的分子演变规律,更能够明晰淀粉与助剂之间的作用机制,利于构建开发新型增强剂,更进一步提升淀粉膜的性能。

试验拟以羟丙基二淀粉磷酸酯为基质,单硬脂酸甘油酯为润滑剂,经甘油塑化,通过挤压吹塑制备淀粉膜。利用 X-射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱-衰减全反射(FTIR-ATR)、热稳定分析仪(TGA)和凝胶渗透色谱(GPC)等技术手段系统研究淀粉颗粒在挤压造粒、吹塑成膜后的结构与形态变化,为探索淀粉分子成膜机理以

及进一步改善淀粉膜性能提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

羟丙基二淀粉磷酸酯:工业级,杭州普罗星淀粉有限公司;

单硬脂酸甘油酯:分析级,上海源叶生物技术有限公司;

甘油:分析级,天津富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器设备

混料机:SHR-50A 型,张家港市宏基机械有限公司;

双螺杆挤压机:SHJ-20 型,南京市杰恩特塑料机械有限公司;

单螺杆挤压吹塑机:1200mlF 型,张家港市联江机械有限公司;

X-射线衍射(XRD):Ultima IV 型,日本理学公司;

傅里叶红外光谱-衰减全反射(FTIR-ATR):Thermo Nicolet is10 型,赛默飞世尔科技公司;

热稳定分析仪(TGA):STA6000 型,珀金埃尔默仪器公司;

扫描电镜(SEM):FEI Quanta200 型,荷兰 FEI 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备 准确称取一定量的淀粉和单硬脂酸甘油酯置于高速搅拌机内,低速(5 Hz)搅拌 5 min,再将 30% 的甘油(淀粉干基计)通过助剂添加口缓慢(50 mL/min)加入混合物料中,添加完毕后,将转速调整为 15 Hz,搅拌 10 min。最后将混合均匀的物料即粉态样品装入聚乙烯自封袋中密封静置 24 h。

采用双螺杆挤压机对上述粉料进行挤压造粒,制备热塑性淀粉。其中双螺杆挤压机从喂料口到出口的各加料区温度依次为 60,90,105,110,120,120 °C,喂料速度为 270 r/min,螺杆转速为 450 r/min。挤出的热塑性淀粉经切割,得到小颗粒状的母粒即母粒态样品,将其密封在聚乙烯自封袋中静置 24 h。

通过单螺杆挤压吹塑机进行吹膜,制得淀粉膜即膜态样品。单螺杆挤压吹塑工艺参数为:从喂料口到出膜口的温度依次为 70,100,115,120,130,130 °C,螺杆转速 750 r/min。

在测定凝胶色谱,含水量和溶解度时,需用液氮对母粒态和膜态样品进行冷冻,磨碎,过 80 目筛处理,并放置在温度 23 °C,湿度 53% 的环境中平衡 7 d 后,测定相应的性质。

1.3.2 X 射线衍射(XRD)的测定 为了反映膜制备过程中三态样品长程有序结构的变化,通过 X-射线衍射仪测定在粉、母粒、膜三态下样品中淀粉的结晶性能。仪器参数设置为电压 40 kV,电流 40 mA。衍射角测试范围为:

4°~40°,扫描速率为1(°)/min。

1.3.3 傅里叶红外光谱—衰减全反射(FTIR-ATR) 傅里叶红外光谱反映了样品分子的短程结晶有序性,通过傅里叶红外光谱仪测定各个样品原状态下的红外光谱。扫描范围为400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为64次,分辨率为4 cm⁻¹。用OMNIC 8.2软件对1 200~900 cm⁻¹范围内的图谱进行去卷积处理,并计算1 047,1 022,992 cm⁻¹吸光度比值。

1.3.4 热重分析(TGA) 通过热稳定分析仪分析样品的热稳定性,根据升温过程中样品的重量损失,研究三态样品的降解温度及最终的降解程度。将5 mg左右的样品放入坩埚中,以20 °C/min的升温速率,测定30~600 °C的温度范围内的失重率。

1.3.5 凝胶色谱(GPC) 称取5 mg样品,加入1 mL DMSO,100 °C溶解10 h后,加入3 mL无水乙醇,12 000 r/min离心10 min,去除上清液,沉淀用无水乙醇洗涤两次,放入烘箱中烘干,用3 mL 0.1 mol/L NaNO₃将沉淀溶解,在121 °C的高压灭菌锅中处理20 min,12 000 r/min离心10 min,取上清液过0.45 μm膜注入样品瓶。仪器参数设置为流动相NaNO₃的速率为1 mL/min,柱温为25 °C,3种柱子的型号分别为WAT011525 250,WAT011530 500,PL1149-6260,依次以串联的方式连接在一起,并用示差检测器对信号进行收集。

1.3.6 含水量和溶解度的测定 称取一定量的粉、母粒、膜三态样品(m_1),105 °C烘箱中烘干至恒重,再次分别称量样品的重量(m_2),通过重量差计算水分含量。烘干后的样品置于50 mL蒸馏水中,25 °C下震荡(100 r/min)24 h。不溶于105 °C下干燥至恒重,再次称量质量(m_3)。测试一式3份。

$$W_c = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

$$S = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

W_c ——样品含水量,%;

S ——样品在水中的溶解度,%;

m_1 ——初始样品质量,g;

m_2 ——除去水分后的样品质量,g;

m_3 ——样品在水中的剩余质量,g。

1.3.7 统计分析 使用SPSS对数据进行方差分析。Tukey检验用于比较平均值之间的差异, $P < 0.05$ 被认为具有统计学意义,结果显示为平均值±标准差。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1是淀粉在挤出成膜过程中3种状态淀粉样品的

红外光谱图。由图1可知,在900~1 200 cm⁻¹范围内,3种状态淀粉样品的红外光谱图差异明显,在1 000 cm⁻¹处的粉态样品的单峰经挤压后转变为双峰,说明淀粉原本的晶型结构经挤压后已被破坏。图2为三态样品在900~1 200 cm⁻¹范围内去卷积后的光谱图,其中1 047 cm⁻¹的吸收峰与淀粉团聚的结晶结构相对应,1 022 cm⁻¹处的吸收峰对应淀粉大分子的不规则团聚,995 cm⁻¹处的吸收峰对应淀粉链上羟基的弯曲振动^[22]。1 047/1 022 cm⁻¹吸光度比值可以用来量化颗粒的有序程度,而1 022/992 cm⁻¹可以作为非晶态与有序结构比例的量度,反映淀粉分子中无定形结构的比例。对比粉态与母粒态结果见表1,1 047/1 022 cm⁻¹吸光度比值由0.650减少到0.151,有序程度下降;1 022/992 cm⁻¹吸光度比值从0.434增加到0.982,无定型区的比例大幅度增加,其原因可能是淀粉颗粒在挤压造粒过程中,由于螺杆间的剪切作用,淀粉颗粒结晶区被破坏,分子链暴露,甘油分子与分子链通过较强的氢键连接,阻碍了淀粉分子内和分子间的相互作用。而对比母粒态与膜态结果,1 047/1 022 cm⁻¹吸光度比值从0.151到0.149,略有下降,1 022/992 cm⁻¹吸光度比值从0.982到1.027小幅度上升,两组吸光度的比值与粉态到母粒态的比值变化趋

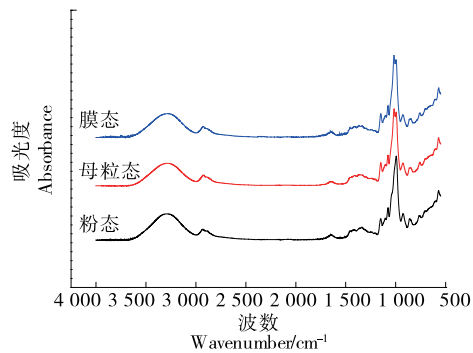


图1 三态样品的 ATR 光谱图

Figure 1 ATR spectra of three different states

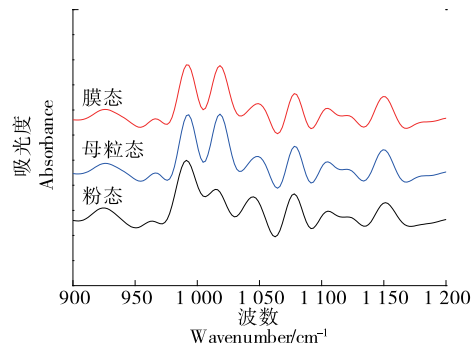


图2 三态样品900~1 200 cm⁻¹范围内去卷积后的 ATR 光谱图

Figure 2 ATR spectrogram after deconvolution in the range 1 200~900 cm⁻¹ of three states

表 1 三态样品不同波数下的吸光度及相对应数值之比[†]Table 1 Three states absorbance and ratio of corresponding values under different wavelength ($n=3$)

样品	992 cm^{-1}	1 022 cm^{-1}	1 047 cm^{-1}	1 022/992 cm^{-1}	1 022/1 047 cm^{-1}
粉态	2.016 $\pm$ 0.009 ^a	0.875 $\pm$ 0.008 ^a	0.573 $\pm$ 0.020 ^a	0.434 $\pm$ 0.005 ^a	0.650 $\pm$ 0.021 ^a
母粒态	1.802 $\pm$ 0.059 ^b	1.770 $\pm$ 0.020 ^b	0.273 $\pm$ 0.010 ^b	0.982 $\pm$ 0.021 ^b	0.151 $\pm$ 0.009 ^b
膜态	1.915 $\pm$ 0.022 ^a	1.979 $\pm$ 0.015 ^c	0.295 $\pm$ 0.006 ^b	1.020 $\pm$ 0.019 ^c	0.149 $\pm$ 0.002 ^b

[†] 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

势相似。造成这种小幅度变化的原因可能是,母粒态样品经单螺杆挤压吹塑获得膜态样品,单螺杆挤压吹塑温度高于双螺杆造粒温度,较高温度有利于脂质的溶出^[23],使单硬脂酸甘油酯在螺杆剪切力的作用下可能被分解为更小的脂质,而链长更短的脂质更易于淀粉脂质复合物的形成^[24],从而导致更多淀粉脂质复合物的形成阻碍淀粉分子间的重排,使膜态样品的短程有序性呈较低值。

2.2 XRD 图谱分析

图 3 为淀粉在挤出成膜过程中 3 种状态样品的 XRD 衍射图,粉状样品在 15°,17°,18°,23°处有明显的特征峰,属于典型的 A 型结晶结构,经过造粒及吹塑后,淀粉分子失去了原本的结晶结构,母粒态样品和膜态样品在 13°和 20°处有较高的衍射峰,表明淀粉的晶型由 A 型转变为 V 型。粉状样品在螺杆挤压机腔体的高温、高压、高剪切作用下,淀粉颗粒由固态转变为熔融态,淀粉结构被破坏,分子链溶出,淀粉分子间氢键断裂,淀粉链的迁移率增加,直链淀粉与单硬脂酸甘油酯相互作用,形成了淀粉脂质复合物,使得样品在 13°和 20°处形成衍射峰,表明 V 型结晶结构形成^[25]。其中膜态样品在 20°处的衍射峰强度强于母粒态样品的,其原因可能是单螺杆挤压温度高于双螺杆挤压,在更高温度下形成的淀粉脂质复合物呈更有序的结晶结构^[26]。17°为支链淀粉的特征峰,在母粒态样品和膜态样品的 XRD 图谱中未观察到其衍射峰,表明淀粉脂质复合物的存在,阻碍了淀粉支链淀粉的重结晶。

2.3 热稳定性分析

图 4 是淀粉在挤出成膜过程中 3 种状态样品的热重分析图,三态样品的热分解大概都有 3 个阶段。对于粉

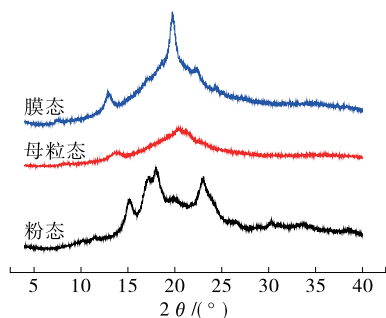


图 3 三态样品的 XRD 谱图

Figure 3 XRD spectrum of three-state samples

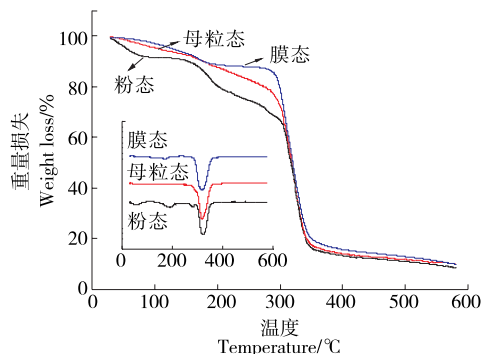


图 4 三态样品的重量损失曲线

Figure 4 Weight loss curve of three-state samples

态样品,第一个阶段(50~105 °C)是粉态样品中水分散失阶段,包括自由水和结合水;第二阶段(150~250 °C)主要对应甘油的降解,可能是粉态样品为物理混合的原料,物料分子间虽以氢键的形式相互连接,但作用力较弱,因此在一定温度范围内,甘油会发生降解;第三阶段是淀粉和单硬脂酸甘油酯的降解,单硬脂酸甘油酯在 281 °C 和 425 °C 处有两个分解峰,而经物理混合后,425 °C 处的峰消失,可能是因为单硬脂酸甘油酯与淀粉在物理混合阶段的相互作用,降低了单硬脂酸甘油酯的降解温度。

经过挤压后得到的母粒态样品,第二阶段降解峰明显减小,说明大量的甘油分子与淀粉相互作用,游离的甘油分子减少,且 281 °C 处的降解峰消失,证明淀粉分子与单硬脂酸甘油酯相互作用,形成了淀粉脂质复合物。但膜态样品第二阶段的降解峰更突出的原因可能是甘油的降解。甘油在高温、高压、低水分条件下有一定的抗增塑效应,一部分淀粉分子与甘油分子以游离态的形式存在^[27]。

膜态样品第三阶段的初始降解温度(265 °C)比母粒态样品的第三阶段的初始降解温度(274 °C)略有降低,其原因可能是在单螺杆吹塑过程中形成了更短链的淀粉脂质复合物,使得膜态样品第三阶段的初始降解温度降低。Marinopoulou 等^[28]结果表明,淀粉脂质复合物的热稳定性随脂肪酸链长的增加而增加,较短链长的淀粉脂质复合物的热稳定性更低。

2.4 凝胶色谱分析

凝胶色谱的原理是经处理后的样品经过一定规格的

色谱柱,根据组分相对分子质量的大小被分开,相对分子质量大的组分被先淋洗出来(即淋洗时间短),相对分子质量小的组分被后淋洗出来(即淋洗时间长)^[29]。淀粉是由脱水葡萄糖结构单元通过糖苷键连接而成的多羟基天然高聚物,主要由直链淀粉和支链淀粉两种葡聚糖组成。直链淀粉由几百个葡萄糖结构单元组成,而支链淀粉由几千个葡萄糖组成,相对分子质量则较大^[30]。粉态样品的相对分子量超出色谱柱的最大量程。在色谱柱允许的范围内,可测定挤压后的样品的相对分子质量,其原因可能是在高温、高压、高剪切力的情况下,淀粉分子间的氢键被破坏,分子链长也由于剪切力的作用而被分解为短链。此外,从图5可以看出,膜态样品的相对于母粒态样品保留时间更长,这可能与膜态样品经历了两次挤压过程有关。一次挤压后的母粒态样品,由于单螺杆吹塑机腔体的温度升高,再次处于熔融状态,在剪切力的作用下,淀粉分子链被切割为分子链更小的短链,形成相对分子质量更小的膜态。

2.5 含水量和溶解度分析

表2是淀粉在挤出成膜过程中3种状态含水量和溶解度。其中粉态样品具有最大的含水量。这是由于试验研究的粉态样品是淀粉与甘油、单硬脂酸甘油酯通过物理混合得到的混合物,所以其不仅仅包括了淀粉与水分的相互作用,还涉及甘油、单硬脂酸甘油酯对水分的吸收。故其含水量变化与纯淀粉的含水量变化不一致。母粒态样品的含水量相比于粉态样品含水量降低,与其在挤压造粒过程中甘油和淀粉分子相互结合有关。膜态样品含水量相较于母粒态样品略有升高,可能是由于甘油在高温、高压和低水分条件下的抗增塑作用,部分淀粉和甘油以游离态的形式存在,促使膜态样品的含水量增加。通过溶解度测定分析可知,粉态样品的溶解度为32.407%,这与甘油和单硬脂酸甘油酯与水分的相互作用有关;而经挤压后的母粒态样品的溶解度大幅度增加,高剪切力使得淀粉颗粒的分子量下降,导致母粒态样品的

表2 三态样品含水量及溶解度变化[†]

Table 2 Changes in water content and solubility of three states ($n=3$) %

样品	含水量	溶解度
粉态	17.303±1.037 ^a	32.407±0.110 ^a
母粒态	16.443±1.115 ^a	50.593±0.538 ^b
膜态	16.457±0.664 ^a	32.630±0.075 ^a

[†] 同列字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

溶解度增加^[31]。而经再次挤压后的膜态样品溶解度降低,表明物质间结合程度更高。

3 结论

与物理混合的粉态样品相比,经挤压、吹塑两个过程后,淀粉母粒态和膜态样品的短程有序性呈下降趋势,晶型则由A型结晶态转变为V型。挤压过程中的高剪切力,使得样品的相对分子质量逐级减少,从而影响母粒态、膜态样品的热稳定性,使得样品的初始分解温度从281℃降低到274℃和265℃。由于淀粉膜货架期短,限制了其推广应用,后续将通过选择合适的老化抑制剂,延缓淀粉膜的老化速率,提高淀粉膜的货架期,从而使淀粉膜得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 罗克研. 从“限塑令”到“禁塑令”[J]. 中国质量万里行, 2020(10): 71-73.
- [2] LUO Ke-yan. From "plastic restriction order" to "plastic ban order"[J]. China Association for Quality Promotio, 2020(10): 71-73.
- [3] 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.
- [4] LIN Chuan, LUO Ren-yong, CHEN Yuan-wen, et al. Research status of starch-based degradable materials[J]. Processing of Agricultural Products, 2019(8): 78-80.
- [5] FENANDES M, SALVADOR A, ALVES M M, et al. Factors affecting polyhydroxyalkanoates biodegradation in soil[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182: 109-140.
- [6] JOHN R, WAGNER Jr, ELDRIDGE M. Extrusion blow molding[J]. Extrusion, 2014: 593-601.
- [7] RODRÍGUEZ-CASTELLANOS W, MARTÍNEZ-BUSTOS F, RODRIGUE D, et al. Extrusion blow molding of a starch-gelatin polymer matrix reinforced with cellulose[J]. European Polymer Journal, 2015, 73: 335-343.
- [8] DORP E R, BLUME C, HAEDCKE T, et al. Process-dependent structural and deformation properties of extrusion blow molding parts[J]. Polymer Testing, 2019, 77: 105903.
- [9] MICHELS P, GROMMES D, OECKERATH A, et al. An integrative simulation concept for extrusion blow molded plastic bottles[J]. Finite Elements in Analysis and Design, 2019, 164: 69-78.
- [10] ZHU Bi-hua, ZHAN Jin-ling, CHEN Long, et al. Amylose crystal

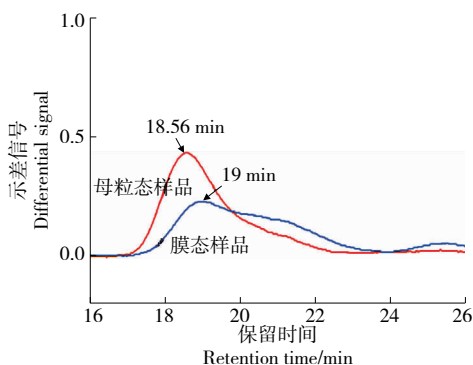


图5 凝胶色谱保留时间曲线

Figure 5 Retention time curve of gel permeation chromatography

- seeds: Preparation and their effect on starch retrogradation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105805.
- [9] LIU Yun-fei, CHEN Jun, WU Jian-yong, et al. Modification of retrogradation property of rice starch by improved extrusion cooking technology[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 213: 192-198.
- [10] KAHVAND F, FASIHI M. Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 140: 775-781.
- [11] WILLIAM Neil Gilfillan A, LALEHVASH Moghaddam A John. Thermal extrusion of starch film with alcohol[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 170: 92-99.
- [12] GIZ A S, BERBEROGLU M, BENER S, et al. A detailed investigation of the effect of calcium crosslinking and glycerol plasticizing on the physical properties of alginate films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 49-55.
- [13] SHI Rui, ZHANG Zi-zheng, LIU Quan-yong, et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 748-755.
- [14] LIM W S, OCK S Y, PARK G D, et al. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100556.
- [15] SHOJAEE Kang Sofla M, MORTAZAVI S, SEYFI J. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 232: 115-784.
- [16] BALLESTEROS Martínez L, CERVERA Pérez C, ANDRADE Pizarro R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film[J]. *NFS Journal*, 2020, 20: 1-9.
- [17] NORDIN N, OTHMAN S H, RASHID S A, et al. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106: 105884.
- [18] GAO Wei, LIU Peng-fei, LI Xiang-yang, et al. The co-plasticization effects of glycerol and small molecular sugars on starch-based nanocomposite films prepared by extrusion blowing[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 133: 1 175-1 181.
- [19] ZHAI Xiao-song, WANG Wen-tao, ZHANG Hui, et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 239: 116231.
- [20] CHENG Yue, WANG Wen-tao, ZHANG Rui, et al. Effect of gelatin bloom values on the physicochemical properties of starch/gelatin-beeswax composite films fabricated by extrusion blowing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 113: 106-466.
- [21] SUN Sheng-lin, LIU Peng-fei, JI Na, et al. Effects of various cross-linking agents on the physicochemical properties of starch/PHA composite films produced by extrusion blowing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 964-975.
- [22] XIA Jian, ZHU Dong, CHANG Hong-miao, et al. Effects of water-deficit and high-nitrogen treatments on wheat resistant starch crystalline structure and physicochemical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115905.
- [23] DE Pilli, TERESA Jouppila, KIRSI Ikonen, et al. Study on formation of starch-lipid complexes during extrusion-cooking of almond flour[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 87(4): 495-504.
- [24] CHEN Bing-yuan, GUO Ze-bin, MIAO Song, et al. Preparation and characterization of lotus seed starch-fatty acid complexes formed by microfluidization[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 237: 52-59.
- [25] KANG Xue-min, YU Bin, ZHANG Hong-xia, et al. The formation and in vitro enzymatic digestibility of starch-lipid complexes in steamed bread free from and supplemented with different fatty acids: Effect on textural and retrogradation properties during storage[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1 210-1 219.
- [26] LEE Min Hyeock, KIM Ha Ram, LIM Woo Su, et al. Formation of debranched wheat starch-fatty acid inclusion complexes using saturated fatty acids with different chain length [J]. *LWT*, 2021, 141: 110867.
- [27] CHANG Y P, KARIM A, SEOW C C. Interactive plasticizing-anti-plasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(1): 1-8.
- [28] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N. An investigation into the structure, morphology and thermal properties of amylo maize starch-fatty acid complexes prepared at different temperatures[J]. *Food Research International*, 2016, 90: 111-120.
- [29] ZHANG Bin, QIANG Huang, LUO Fa-xing. Structural characterizations and digestibility of debranched high-amylose maize [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28: 174-282.
- [30] ZHANG Liang, WANG Yan-fei, LIU Hong-sheng, et al. Developing hydroxypropyl methylcellulose /hydroxypropyl starch blends for use as capsule materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98 (1): 73-79.
- [31] WARAMBOI J G, GIDLEY M J, SOPADE P A. Influence of extrusion on expansion, functional and digestibility properties of whole sweetpotato flour[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2): 1 136-1 145.