

技术专论

聚乳酸单轴拉伸膜的包装特性研究

于振菲, 吴佳鑫, 赵子龙, 王爽爽, 靳烨, 董同力嘎

(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 研究了不同拉伸比的 PLLA 薄膜的热学性能、阻隔性能和热收缩性能。**方法** 采用双螺杆挤出流延试验机单轴拉伸制备了不同拉伸比的 PLLA 热收缩膜和定向拉伸膜, 采用差示扫描量热分析仪(DSC)、透湿仪和透氧仪对不同拉伸比的 PLLA 薄膜的热学性能和阻隔性能进行了评估, 并对 PLLA 膜的热收缩性进行了测定。**结果** 热收缩膜的拉伸比由 1 增大到 6.5 时, PLLA 的结晶度由 0.2% 增加到 41.8%, 结晶速率明显提高, 阻隔性得到了一定的改善。随着拉伸比例的增大, 热收缩率随之增大。定向拉伸膜的结晶度得到了大幅度提高, 其阻隔性也得到了改善, 但不呈现热收缩性。**结论** 通过单轴拉伸可以有效地提高 PLLA 薄膜的结晶速率和结晶度, 经过中等拉伸比例的 PLLA 薄膜, 其阻湿阻氧能力相对较强。

关键词: 聚乳酸; 阻隔性能; 结晶性能; 热收缩性能

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)01-0023-05

Packaging Characteristics of Uniaxially Stretched Poly(L-lactic acid) Film

YU Zhen-fei, WU Jia-xin, ZHAO Zi-long, WANG Shuang-shuang, JIN Ye, DONG Tungalag

(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: Objective To study the thermal, barrier and thermal shrinkage properties of PLLA films with different draw ratios. **Methods** PLLA thermal shrinkage films with different draw ratios and uniaxially stretched PLLA films were prepared by a twin-screw extruder. Thermal shrinkage and barrier properties of the PLLA films with different draw ratios were measured by an DSC, a water vapor permeability tester and an oxygen permeability tester. **Results** The crystallinity of PLLA increased from 0.2% at ratio=1 to 41.8% at ratio=6.5, and the crystallization rate and crystallinity increased significantly. The barrier properties of PLLA were improved by the orientation and crystallization. The shrinkage films showed an excellent thermal shrinkage behavior, while the stretched films losted their thermal shrinkage. **Conclusion** Uniaxial stretching could effectively improve the crystallization rate and crystallinity of PLLA films. The moisture and oxygen barrier properties of the PLLA films are relatively good after medium stretching.

KEY WORDS: poly(L-lactic acid); crystallization behavior; barrier property; thermal shrinking

聚左旋乳酸(PLLA)是一种环境友好型的脂肪族可降解高分子材料,是不可多得的环保包装材料之一。目前 PLLA 已广泛用于生物医学领域,也可作为短保质期食品的包装材料^[1-3]。PLLA 薄膜材料可以

通过熔融挤出流延和吹膜方法制备,也可以对其进行单轴或双轴拉伸成膜^[4]。

将塑料薄膜在其玻璃化转变温度至熔点的某一温度下拉伸到原长度的几倍,然后在绷紧状态下,在

收稿日期: 2013-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(51163010); 内蒙古草原英才科研基金(2011)

作者简介: 于振菲(1989—),女,内蒙古人,内蒙古农业大学硕士生,主攻食品包装与储运。

高于其拉伸温度且低于熔点的温度区间内进行热处理定型,最后急速冷却至室温,制得定向拉伸膜。未经热处理定型的定向拉伸薄膜称为热收缩膜。热收缩膜的聚合物大分子的定向分布状态是不稳定的,在高于拉伸温度和低于熔点温度条件下,分子热运动使大分子从定向分布状态恢复到无规则线团状态,使热收缩膜沿着拉伸方向收缩还原。这种热收缩性能被应用于食品包装,对包装食品具有很好的保护性、商品展示性和经济适用性。经过定向拉伸的薄膜,其拉伸强度、阻隔性能、耐热性能和透明度等将得到提高。

Kawashima 等人将 PLLA 片材在 60 ~ 80 °C 下拉伸 2 ~ 10 倍得到单向拉伸薄膜^[5]。PLLA 薄膜的取向随着拉伸速度、温度和比率的变化而改变,高应变速率、低温和高拉伸比有利于 PLLA 在取向过程中应变诱导结晶。Lee 等人报道高度取向的 PLLA 薄膜应在 80 °C 时拉伸^[6]。相比之下,Gruber 等人在较低温度(约为 63 ~ 70 °C)进行纵向拉伸,在室温下进行横向拉伸制备了取向较高的双向拉伸薄膜^[7],这种取向的 PLLA 薄膜具有较高的结晶度和尺寸稳定性,并且结晶有序性和取向取决于横纵向拉伸比。研究拉伸薄膜的物理性能发现,膜的强度和模量都很高,分别达到 145 MPa 和 3.8 GPa^[8-10]。PLLA 对水蒸气的阻隔性比较低,但取向后其对水蒸气的阻隔性有所提高,在湿度变化条件下,水蒸气渗透系数几乎没有变化,而且随着温度的上升有下降的趋势^[11-12]。经过双轴拉伸后,能够提高 PLLA 的阻湿性能,Stoclet 等人指出 PLLA 阻湿性能的提高结晶度的变化不是主要因素,结晶区或无定形区的取向才是主要原因^[13]。对于 O₂ 来说,PLLA 的阻隔性也很低,随着水分活度的增加,阻隔性会略有增加^[14-15]。

该实验选用 NatureWorks 公司的 PLLA 母粒(4032D),通过熔融挤出流延法进行单轴拉伸制备热收缩膜和定向拉伸膜,研究拉伸比对其热学性能、阻隔性能以及热收缩性的影响。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:PLLA(4032D),美国 NatureWorks 公司,购于东莞市黄江银杰塑料有限公司。

实验设备:双螺杆挤出流延拉伸机组,PPT-3/SJ2

-20-250,广州市普同实验分析仪器有限公司;热压机,R3202,武汉启恩科技发展有限责任公司;透湿仪,PERMATRAN-W3/61,MOCON Co., USA;透氧仪,Model 8001, Illinois;差示扫描量热分析仪,DSC,Q20,TA Instruments;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9243B5-111,上海新苗医疗器械制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PLLA 单轴拉伸膜的制备

将总质量约为 10 kg 的 PLLA 母粒在温度为 80 °C 的真空干燥箱中干燥 4 h。将干燥后的母粒注入双螺杆挤出机,螺杆组温度依次在 180 ~ 215 °C 之间调整,挤出温度为 215 °C。经熔融挤出后形成铸片,通过调节固定辊和移动辊的速度,在 80 °C 下进行纵向拉伸,收卷制得热收缩膜。拉伸比例通过公式(1)得到:

$$R = \frac{S_m}{S_f} \quad (1)$$

式中: S_m 为移动辊的转速; S_f 为固定辊的转速。通过调节移动辊和固定辊的转速,制得不同拉伸比例的热收缩膜。在绷紧状态下,将 PLLA 薄膜置于温度为 90 °C 的环境下进行退火定型 2 h,即可得到定向拉伸膜。试样标记 $R=2, 3.5, 5, 6.5$, 分别表示拉伸倍数为 2, 3.5, 5, 6.5 倍。未拉伸的 PLLA 膜用热压机在温度为 215 °C 的条件下热压制得,拉伸比标记 $R=1$ 。

1.2.2 差示扫描量热测试

用 DSC 测定 PLLA 试样的热学性能,并在 N₂ 保护下进行测试。以 10 °C/min 的升温速率将样品从 0 °C 升温到 170 °C。

1.2.3 透氧透湿性测试

水蒸气透过率(WVTR)和氧气透过率(OTR)分别在温度 25 °C、相对湿度 50%,温度 25 °C、相对湿度 0%的条件下进行测试。每组测试 2 个平行样,取其平均值作为实验结果。水蒸气透过系数(WVP)和氧气透过系数(OP)分别通过公式(2)和公式(3)进行计算:

$$WVP = \frac{WVTR \times D}{p_s \times (RH_2 - RH_1)} \quad (2)$$

$$OP = \frac{OTR \times D}{\Delta p} \quad (3)$$

式中: D 为薄膜的平均厚度, m; p_s 为测定温度下水的饱和蒸汽压, Pa(温度为 25 °C 时水的饱和蒸汽压为 3.169×10^3 Pa); RH_1 为测试腔上部的相对湿度,

$RH_1 = 0\%$; RH_2 为测试腔下部的相对湿度, $RH_2 = 50\%$; Δp 为薄膜两侧氧气压差, $\Delta p = 1.013 \times 10^5$ Pa。

1.2.4 热收缩性

试验采用哑铃状样品(长为 5 cm, 宽为 1 cm), 在平行颈处标记测试距离为 2 cm, 放置在恒温鼓风干燥箱中, 在温度为 80 °C 下对样品进行热收缩测试。待样品不再收缩时, 测量标记测试距离长度 L , 并用公式(4)计算热收缩率:

$$\text{热收缩率} = \frac{L}{2} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

热收缩膜和定向拉伸膜的 DSC 升温曲线见图 1, 其热学参数见表 1—2。从图 1a 可以看出, 随着拉伸比的增大, PLLA 的玻璃化转变温度(T_g)从 56.7 °C 增加到 62.1 °C, 其冷结晶温度(T_c)从 125.9 °C 减小到 73.7 °C。未拉伸 PLLA 膜($R=1$)表现出极慢的结晶速度, 在升温过程中结晶很少。拉伸 PLLA 在升温过程中更容易结晶, 且结晶焓(ΔH_c)和熔融焓(ΔH_m)都很大, 说明取向后 PLLA 更容易结晶。在高拉伸倍数

时, 冷结晶温度非常接近 T_g , 经过取向后 PLLA 的结晶速度得到大幅度提高。PLLA 热收缩膜的结晶度随着拉伸比的提高而得到大幅度提高。从表 1 中可以

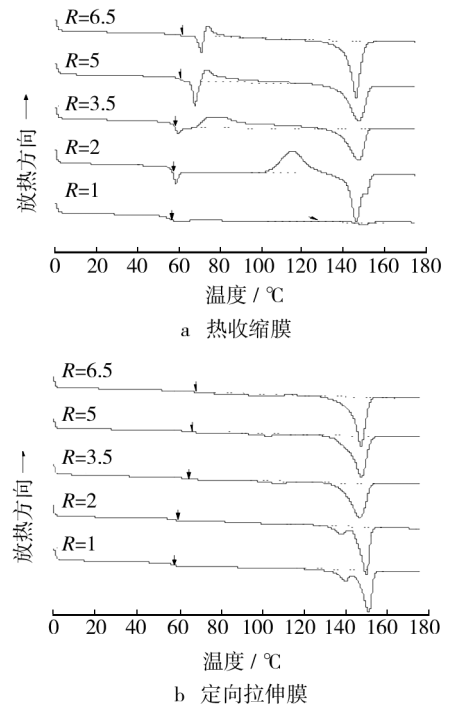


图 1 PLLA 热收缩膜和定向拉伸膜的 DSC 升温曲线
Fig. 1 DSC curves of PLLA thermal shrinkage film and uniaxially stretched PLLA film

表 1 PLLA 热收缩膜的 DSC 特征参数
Tab.1 DSC characteristic parameters of PLLA thermal shrinkage films

拉伸比	热收缩膜					
	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	冷结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶焓 $\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	熔融焓 $\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	结晶度 $X_c/\%$
R=1	56.7	125.9	150.1	2.45	2.65	0.2
R=2	57.3	115.1	146.2	37.91	39.61	1.8
R=3.5	58.2	78.4	147.3	37.12	39.92	3.0
R=5	60.4	73.9	147.3	24.34	40.14	17.0
R=6.5	62.1	73.7	146.4	12.76	41.66	41.8

表 2 PLLA 定向拉伸膜的 DSC 特征参数
Tab.2 DSC characteristic parameters of uniaxially stretched PLLA films

拉伸比	定向拉伸膜					
	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	冷结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶焓 $\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	熔融焓 $\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	结晶度 $X_c/\%$
R=1	58.4	-	137.8, 149.7	0	38.1	40.9
R=2	59.5	-	139.5, 150.8	0	40.3	43.3
R=3.5	65.1	-	110.2, 146.7	0	44.7	48.0
R=5	66.1	-	105.8, 147.4	0	45.2	48.5
R=6.5	67.7	-	103.2, 147.4	0	46.4	49.8

注: PLLA 膜的结晶度 $X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H^0}$, ΔH^0 为完全结晶时 PLLA 的结晶熔融热 ($\Delta H^0 = 93.11$ J/g)^[16]。

看出,未拉伸 PLLA 膜($R=1$)的结晶度仅为0.2%,拉伸2倍后其结晶度达到1.8%,而拉伸比为6.5倍时结晶度达到41.8%。由此,6.5倍拉伸热收缩膜升温时冷结晶焓很小,其熔融焓大部分来自原始膜结晶的熔融。这说明无定形 PLLA 在80℃进行拉伸成形时,随着拉伸倍数的提高,分子链的取向度随之提高,PLLA 结晶度也大幅度提高。

热收缩膜在绷紧状态下,在90℃退火定型后得到定向拉伸膜。从图1b中可以看出,在拉伸比相同的条件下,定向拉伸膜相对于热收缩膜, T_g 都有所提升,说明热变形温度得到提高。在升温过程中未出现冷结晶过程,说明样品在90℃退火处理时结晶充分,结晶度在40%~50%之间,其结晶度随着拉伸比的提高略有增加。在高拉伸比的情况下,清晰地看到在100℃附近出现了吸热峰,且随着拉伸比的增加呈降低趋势。这可能是因为在高拉伸倍数的情况下晶片变薄,或产生结晶缺陷,致使升温时此区域的熔融温度变得很低。

2.2 阻隔性能

阻隔性用透过量和透过系数表示,其中透过系数是与薄膜厚度无关的量,最能表征材料的本性。PL-

LA 膜的厚度,水蒸气和氧气的透过量、透过系数值见表3—4。从表3和表4中看到,随着拉伸比从1增大到6.5倍,PLLA 膜的厚度逐渐变薄,水蒸气和氧气的透过量逐渐增大。

PLLA 膜的透过系数都表现出先减小后增大的趋势。对于 PLLA 热收缩膜,2倍拉伸 PLLA 膜的 WVP 为 $2.12 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,明显低于未拉伸 PLLA 膜($R=1$)。3.5倍拉伸 PLLA 膜的 OP 值为 $1.53 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,低于其他薄膜材料。在 PLLA 定向拉伸膜的试样中,2倍拉伸 PLLA 膜的水蒸气和氧气的透过系数较低,说明2倍拉伸 PLLA 膜的透湿和透氧性能较低。从表3和表4中还可发现,定向拉伸膜的阻湿和阻氧性能均优于热收缩膜,这主要是因为定向拉伸膜的结晶度比热收缩膜的高,从而阻碍了气体分子的通过。试验结果表明,在未添加任何添加剂下,单轴拉伸和退火处理可以提高 PLLA 的阻湿和阻氧性能。阻隔性的提高源于分子链段的取向和结晶,取向和结晶度越高,则阻隔性越高。在拉伸过程中,出现结晶缺陷会导致阻隔性降低。在这2种原因的推动下可以看出,中等拉伸比(2~3.5倍)对水蒸气和氧气有很好的阻隔性。

表3 PLLA 薄膜的厚度、水蒸气透过量和水蒸气透过系数

Tab.3 Thickness, water vapor transmission rate and water vapor permeability of PLLA films

拉伸比	热收缩膜			定向拉伸膜		
	薄膜厚度 D/m	水蒸气透过率 $/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	水蒸气透过系数($\times 10^{-10}$) $/(\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	薄膜厚度 D/m	水蒸气透过率 $/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	水蒸气透过系数($\times 10^{-10}$) $/(\text{g} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$
$R=1$	272 ± 4.24	154.63 ± 4.12	3.08 ± 0.07	365 ± 1.13	113.25 ± 10.3	3.05 ± 0.06
$R=2$	169 ± 0.71	172.23 ± 3.87	2.12 ± 0.06	173 ± 2.08	125.77 ± 6.89	1.59 ± 0.11
$R=3.5$	75 ± 2.83	523.36 ± 9.03	2.87 ± 0.01	75 ± 0.51	395.05 ± 6.65	2.15 ± 0.06
$R=5$	65 ± 0.71	619.83 ± 9.79	2.92 ± 0.01	65 ± 0.65	518.32 ± 3.27	2.48 ± 0.04
$R=6.5$	59 ± 2.12	734.15 ± 9.91	3.19 ± 0.07	60 ± 0.71	632.72 ± 2.24	2.75 ± 0.05

表4 PLLA 薄膜的厚度、氧气透过量和氧气透过系数

Tab.4 Thickness, oxygen transmission rate and oxygen permeability of PLLA films

拉伸比	热收缩膜			定向拉伸膜		
	薄膜厚度 D/m	氧气透过率 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数($\times 10^{-12}$) $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	薄膜厚度 D/m	氧气透过率 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	氧气透过系数($\times 10^{-12}$) $/(\text{cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$
$R=1$	268 ± 1.41	57 ± 2.70	1.75 ± 0.08	260 ± 6.67	58.1 ± 0.01	1.73 ± 0.04
$R=2$	176 ± 1.55	79.6 ± 1.39	1.61 ± 0.05	163 ± 2.05	65 ± 2.96	1.20 ± 0.07
$R=3.5$	76 ± 1.39	176.1 ± 3.23	1.53 ± 0.06	76 ± 1.06	168 ± 2.54	1.46 ± 0.04
$R=5$	66 ± 1.75	255.1 ± 1.19	1.93 ± 0.04	66 ± 1.83	250.1 ± 6.12	1.90 ± 0.01
$R=6.5$	60 ± 3.50	341.7 ± 11.78	2.36 ± 0.06	60 ± 1.91	289.1 ± 12.33	2.01 ± 0.06

2.3 热收缩性能

PLLA 热收缩膜和定向拉伸膜的热收缩照片见图 2,其热收缩率见图 3。从图 2 可以看出, $R=1$ 的热收缩膜和定向拉伸膜都没有出现热收缩现象,与原始尺寸一致。拉伸之后的 PLLA 热收缩膜具有很高的热收缩能力,并且随着拉伸比的增大其热收缩率变大。当 $R=6.5$ 时,热收缩率达到了 77.5%。主要是因为拉伸成形后迅速降到室温,在 T_g 以下分子链段取向的状态被“冻结”,松弛时间变得无限长,热收缩膜成形后过了半年后还具有很强的热收缩性能。从图 2 和图 3 中看出,PLLA 定向拉伸膜几乎没有发生收缩现象,尺寸稳定性较高,在退火处理时,链段的松弛现象迅速发生,且结晶度大幅度提高,从而失去了收缩性。

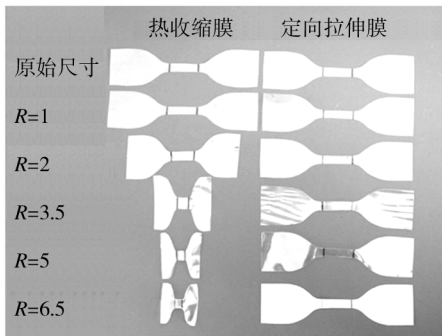


图 2 PLLA 薄膜的热收缩照片

Fig. 2 Thermal shrinkage photograph of PLLA films

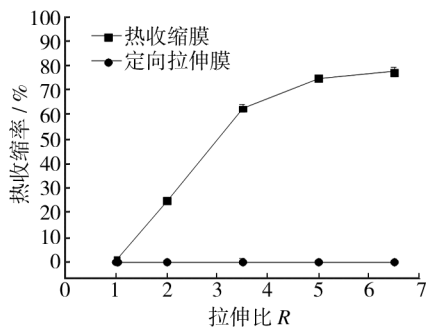


图 3 PLLA 薄膜的热收缩率

Fig. 3 Thermal shrinkage rate of PLLA films

3 结语

PLLA 在高弹体状态下可制备热收缩膜和定向拉伸膜。单轴拉伸可以有效地提高 PLLA 薄膜的结晶速率和结晶度,其中中等拉伸比时 PLLA 薄膜的阻湿

阻氧能力较强。退火处理后,PLLA 的阻隔性增强。热收缩膜的收缩能力很强,可用于热收缩包装。定向拉伸膜的尺寸稳定性很好,可用于普通塑料包装。

参考文献:

- [1] 梁艳书,王高升. 绿色包装材料——生物降解塑料[J]. 包装工程,2002,23(1):30—33.
LIANG Yan-shu, WANG Gao-sheng. The Biodegradable Plastics—Green Packaging Material [J]. Packaging Engineering, 2002, 23(1): 30—33.
- [2] 马靓. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的研究及其在包装领域的应用[J]. 包装工程,2010,31(3):119—123.
MA Liang. Research and Application of Polylactic Acid (PLA) Biodegradable Plastics in Packaging Field [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 119—123.
- [3] 张晓惠,黎厚斌. 聚乳酸改性及其在包装领域的应用[J]. 包装工程,2008,29(8):237—239.
ZHANG Xiao-hui, LI Hou-bin. Modification of Polylactic Acid and Its Application in Packaging [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8): 237—239.
- [4] LIM L T, AURAS R, RUBINO M. Processing Technologies for Poly (Lactic Acid) [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8): 820—852.
- [5] KAWASHIMA N, OGAWA S, OBUCHI S, et al. Applications and Commercial Products [J]. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002: 251—274.
- [6] LEE J K, LEE K H, JIN B S. Structure Development and Biodegradability of Uniaxially Stretched Poly (L-lactide) [J]. European Polymer Journal, 2001, 37: 907—914.
- [7] GRUBER P R, KOLSTAD J J, RYAN C M, et al. Melt-stable Amorphous Lactide Polymer Film and Process for Manufacturing Thereof; US, 5484881 [P]. 1996.
- [8] 翁云宣. 聚乳酸合成、生产、加工及应用研究综述[J]. 塑料工业, 2007(S1): 69—73.
WENG Yun-xuan. Review of Study of Synthesis, Production, Process and Application of PLA [J]. China Plastics Industry, 2007(S1): 69—73.
- [9] 陈朝泉. 双向拉伸聚乳酸薄膜特性及应用前景[J]. 塑料包装, 2007, 17(2): 20—21.
CHEN Zhao-quan. Characteristics and Application Prospects of Poly(lactic Acid) Biaxially Oriented Film [J]. Plastics Packaging, 2007, 17(2): 20—21.
- [10] 肖明宇,潘红霞,徐永卫,等. 双向拉伸聚乳酸膜的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(12): 71—74.

- Biological Basis of Horticulture & Curdeuing Products [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [10] 王博, 李光乐, 林茂, 等. 减压贮藏保鲜技术优点及问题探析[J]. 广东农业科学, 2012, 39(2): 79—82.
WANG Bo, LI Guang-le, LIN Mao, et al. Discussion about the Advantages and Problems of Hypobaric Storage [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2012, 39(2): 79—82.
- [11] 颜廷才, 王淑琴, 李江阔, 等. 减压贮藏对辽西鲜枣衰老的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(2): 157—161.
YAN Ting-cai, WANG Shu-qin, LI Jiang-kuo, et al. Effects of Hypobaric Storage on Senescence of Jujube in the West of Liaoning [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2007, 38(2): 157—161.
- [12] 庄青, 王庆国. 换气周期对减压贮藏冬枣品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(8): 125—127.
ZHUANG Qing, WANG Qing-guo. Effect of Interval Ventilation Time on Quality of 'Dongzao' Jujube during Hypobaric Storage [J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(8): 125—127.
- [13] 王士奎, 牟其云, 李文香, 等. 不同压力条件对平菇减压贮藏效果的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 978—981.
WANG Shi-kui, MU Qi-yun, LI Wen-xiang, et al. Effect of Different Pressure on the Hypobaric Storage of Pleurtus Ostreatus [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 978—981.
- [14] 周兵, 励建荣, 黄建颖, 等. 壳聚糖衍生物对香菇生物涂膜保鲜的研究[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(9): 212—216.
ZHOU Bing, LI Jian-rong, HUANG Jian-ying, et al. Effects of Chitosan Derivate Coating on the Postharvest Lentinus Edoes [J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(9): 212—216.
- [15] LI T, ZHANG M, WANG S. Effects of Temperature on Agrocybe Chaxingu Quality Stored in Modified Atmosphere Packages with Silicon Gum Film Windows [J]. LWT—Food Science and Technology, 2008, 41(6): 965—973.
- [16] KIM K M, KO J A, LEE J S, et al. Effect of Modified Atmosphere Packaging on the Shelf-life of Coated, Whole and Sliced Mushrooms [J]. LWT—Food Science and Technology, 2006, 39(4): 365—372.
- [17] TAO F, ZHANG M, HANGQING Y, et al. Effects of Different Storage Conditions on Chemical and Physical Properties of White Mushrooms after Vacuum Cooling [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(3): 545—549.
- [18] JIANG T. Effect of Alginate Coating on Physicochemical and Sensory Qualities of Button Mushrooms (Agaricus Bisporus) under a High Oxygen Modified Atmosphere [J]. Postharvest Biology and Technology, 2013, 76: 91—97.
- [19] 李合生, 孙群, 赵世杰. 植物生理生化实验原理和技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
LI He-sheng, SUN Qun, ZHAO Shi-jie. Principle and Technology of Plant Physiology and Biochemistry Experiment [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2003.
- [20] GUILLAUME C, SCHWAB I, GASTALDI E, et al. Biobased Packaging for Improving Preservation of Fresh Common Mushrooms (Agaricus Bisporus L) [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 11(4): 690—696.
- [21] 陈少裕. 膜脂过氧化对植物细胞的伤害[J]. 植物生理学通讯, 1991, 27(2): 84—90.
CHEN Shao-yu. Injury of Membrane Lipid Peroxidation to Plant Cell [J]. Plant Physiology Communications, 1991, 27(2): 84—90.

(上接第27页)

- XIAO Ming-yu, PAN Hong-xia, XU Yong-wei, et al. Preparation of Polylactic Acid Biaxially Oriented Film and Their Properties [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(12): 71—74.
- [11] AURAS R, SINGH S P, SINGH J J. Evaluation of Oriented Poly(Lactide) Polymers vs Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers [J]. Packaging Technology and Science, 2005, 18(4): 207—216.
- [12] AURAS R, HARTE B, SELKE S, et al. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films [J]. Journal of Plastic Film, 2003, 19(2): 123—135.
- [13] DELPOUVE N, STOCLET G, SAITER A, et al. Water Barrier Properties in Biaxially Drawn Poly(Lactic Acid) Films [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(15): 4615—4625.
- [14] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Poly(lactides) as Packaging Materials [J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835—864.
- [15] AURAS R, HARTE B, SELKE S J. Effect of Water on the Oxygen Barrier Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polylactide Films [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1790—1803.
- [16] FISCHER E W, STERZEL H J, WEGNER G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions [J]. Colloid and Polymer Science, 1973, 251: 980—990.