

增塑剂对聚乳酸/热塑淀粉复合膜性能的影响

于力^{1,2}, 李继兰¹, 钟宇¹

(1.上海交通大学 农业与生物学院, 上海 200240; 2.中华全国供销合作总社济南果品研究院, 济南 250014)

摘要: **目的** 改善聚乳酸(PLA)/热塑淀粉(TPS)共混复合膜的使用性能。**方法** 探究乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)和环氧大豆油(ESO)2类增塑剂对复合膜力学性能、透湿性、透光性、微观结构及热力学性能的影响。**结果** 增塑剂的添加可显著改变复合膜力学性能,当ATBC添加量(质量分数)从10%升至20%时,复合膜断裂伸长率增加38倍,而抗拉强度仅为前者的36%。单一ATBC或ESO的添加对复合膜透湿性及透光性影响基本一致,且优于复合增塑剂效果。增塑剂对复合膜体系能够起到一定增容效果,但会造成热分解起始温度下降。对于单一增塑剂,ATBC的增塑效果更为优良;ATBC和ESO复合增塑剂虽具有一定协同作用,但由于二者相容性较差,在总添加量相同的情况下,其对复合膜的增塑作用相较于单一ATBC未展现出明显优势。**结论** ATBC添加量为20%的复合膜拥有最佳综合性能。

关键词: 复合膜; 聚乳酸/热塑性淀粉; ATBC; ESO; 性能

中图分类号: TB484.3; TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)05-0121-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.05.017

Effects of Plasticizer on Properties of PLA/TPS Composite Films

YU Li^{1,2}, LI Ji-lan¹, ZHONG Yu¹

(1.School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2.Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: The paper aims to improve the performance of polylactic acid (PLA)/thermoplastic starch (TPS) blended composite film. The effects of acetyl tributyl citrate (ATBC) and epoxidized soybean oil (ESO) plasticizer on mechanical properties, moisture permeability, light transmittance, microscopic structures and thermodynamic properties of the composite. The addition of plasticizer could significantly change the mechanical properties of the composite film. When the dosage of ATBC increased from 10% to 20%, the elongation at break of the film increased by 38 times, while the tensile strength was only 36%. The addition of single ATBC or ESO had a substantially uniform effect on the moisture permeability and light transmission of the composite film, and the effect was superior to the blended plasticizer. The two plasticizers had certain synergistic effects, but using simultaneously could cause a decrease in the onset temperature of thermal decomposition. For the single plasticizer, ATBC was better than ESO. However, due to their poor compatibility, ATBC/ESO mixture did not exhibit obvious advantages over the single plasticizer ATBC under the same dosage. The composite film with an ATBC addition of 20% has the best overall performance.

KEY WORDS: composite film; PLA/TPS; ATBC; ESO; properties

收稿日期: 2019-10-21

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFD0401305)

作者简介: 于力(1997—),女,上海交通大学硕士生,主攻食品加工与包装。

通信作者: 钟宇(1983—),女,博士,上海交通大学副教授,主要研究方向为食品加工与包装。

聚乳酸是一种人工合成的脂肪族聚酯,具有优良的理化性能,且来源广泛,可循环再生,被认为是良好的石油基塑料替代品。作为食品包装,其安全性已得到欧盟、美国和日本等多个国家和地区的认可^[1]。使用聚乳酸与淀粉共混制备环境友好、成本合理的食品包装,不仅能够实现完全生物降解,对接触食品无毒无害,更能减少对不可再生的石化资源的依赖,意义重大^[2]。

亲水性的淀粉和疏水性的聚乳酸直接共混相容性弱,使得复合材料界面结合强度低、脆性大、加工性能差,这限制了材料的广泛开发与应用。将淀粉在共混前进行热塑改性,是解决两相相容性的有效方法之一^[3]。此外,对聚乳酸/淀粉体系进行增塑改性,既可提升体系的相容性,也可提高柔韧性,改善加工性能^[4]。Sun 等^[5]考察了 ATBC(乙酰柠檬酸三乙酯)、TEC(柠檬酸三乙酯)、PEG(聚乙二醇)、PPG(聚醚多元醇)、甘油、山梨醇等多种增塑剂对聚乳酸/淀粉体系性能的影响,结果表明,随着前 4 种增塑剂含量的提高,共混物的抗拉强度和弹性模量均呈现降低趋势,而断裂伸长率明显提高;甘油能够达到相似效果,但其无法与聚乳酸相容;山梨醇的加入则呈现相反趋势。多种增塑剂之间是否会产生协同作用,复合增塑剂对 PLA/淀粉体系的影响,目前鲜有研究。

由于亲水性增塑剂在聚乳酸基体中的相容性差,易导致相分离,文中选用 2 种环保型亲脂性增塑剂:乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)和环氧大豆油(ESO),探究单一增塑剂或复合增塑剂对聚乳酸/热塑淀粉复合膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料

主要材料:聚乳酸(REVODE 110 透明挤出级),熔点:155~160℃,抗拉强度≥50 MPa,断裂伸长率≥3.0%,浙江海正生物材料股份有限公司;热塑性淀粉(HL-100C 食品级),熔点:150~160℃,抗拉强度<3 MPa,断裂伸长率为8%~14%,武汉华丽生物有限公司;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC 分析纯),环氧大豆油(ESO 分析纯),无水氯化钙(AR 96%,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 设备

主要设备:转矩流变仪(PolyLab OS),德国热电卡尔斯鲁赫有限公司;盖片机,美国 Carver 公司;质构仪(TA.XT PLUS),英国 Stable Micro System 公司;紫外可见分光光度计(UV-1800),岛津国际贸易(上海)有限公司;热重分析仪(TGA/Pyris 1),美国 PerkinElmer 公司;多功能 X 射线衍射仪(201537296),

德国 Bruker 公司;红外光谱仪(IR/Nicolet 6700),美国 Thermo Fisher 公司;扫描电子显微镜(TESCAN-MAIA),上海巨纳科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜的制备

将聚乳酸和淀粉置于 80℃下的真空干燥箱中 12 h,以去除水分,备用^[6]。按照聚乳酸与淀粉的质量比为 6:4 称取聚乳酸和热塑性淀粉,增塑剂添加量见表 1。采用转矩流变仪共混,共混温度为 150℃,共混转子转速为 40 r/min,时间为 15 min。将熔融造粒产物经冷却,热压法制膜,冷却后备用。

表 1 共混体系增塑剂添加量
Tab.1 Plasticizer addition of the blending system

类型	编号	ATBC 质量分数/%	ESO 质量分数/%
无增塑剂	0	—	—
单一增塑	1	10	—
	2	15	—
	3	20	—
	4	—	5
	5	—	10
	6	—	15
复合增塑	7	5	10
	8	5	15
	9	10	5
	10	10	10
	11	15	5

1.3.2 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜性能的测定

1) 力学性能测定。参考 Zhuang^[7]的方法,将复合膜切成 1.5 cm×8 cm 的样条,固定在质构仪 A/TG 拉伸探头上,探头标距为 50 mm。测试中探头以 0.8 mm/s 的速度恒速拉伸至膜断裂,测定 6 组平行数据取均值。计算抗拉强度及断裂伸长率。

2) 透光性能测定。按照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定标准》用 UV-1800 紫外可见分光光度计测定厚度为 60~80 μm 的复合膜的透光率(T_{600}),测定 3 组平行数据取均值。

3) 透湿性能测定。按照 ASTM E 96—80^[8]的方法,采用拟杯子法测量水蒸气透过系数。每个透湿杯均由树脂玻璃制成,其内径为 57 mm,内部深度为 15 mm。在透湿杯中加入无水氯化钙,覆盖复合膜样品,于湿度为(50±2)%、温度为(23±1)℃的恒温恒湿箱中平衡 1 h,每隔 1 h 取出,并测量透湿杯的质量。测定 3 组平行数据取均值,水蒸气透过系数(P_v)计算式为:

$$P_v = \Delta m \cdot d / (A \cdot t \cdot \Delta p) \quad (1)$$

式中: P_v 为水蒸气透过系数($\text{g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$);

t 为间隔时间 (s); Δm 为 t 时间内的质量增量 (g); d 为试样厚度 (cm); A 为水蒸气透过面积 (cm^2); Δp 为试样两侧的水蒸气压差 (Pa)。

4) 膜性能指标评价。采用模糊综合评价法^[10], 引入隶属度函数, 正效应:

$$X_{(u)} = (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}) \quad (2)$$

负效应:

$$X_{(u)} = 1 - (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}) \quad (3)$$

式中: $X(u)$ 是待分析点的隶属度函数值; X_i 为待分析点的数据值; $X_{\max}$ 为待分析点所在数据列的最大值; $X_{\min}$ 则是待分析点所在数据列的最小值。

考察的性能指标有断裂伸长率 (正效应)、抗拉强度 (正效应)、水蒸气透过系数 (负效应)、透光率 (负效应), 其综合评价的权重子集 $Y = \{0.4, 0.3, 0.2, 0.1\}$ 。依据膜性能评价结果 (S), 从 ATBC 添加组、ESO 添加组、复合增塑剂添加组分别选择一个性能最优的样本进行微观结构表征及热力学性能测定。

5) 微观结构表征 (SEM)。用液氮淬断待观测膜材料, 得到平整截面, 并喷金 30 s。通过高分辨场发射扫描电子显微镜 (TESCAN-MAIA) 对复合膜的横截面微观结构进行成像。

6) 晶体结构表征 (XRD)。采用多功能 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE Da Vinci) 测定复合膜的结晶情况。测试参数设定为: 电压 40 V, 电流 40 mA, 速度 $5^\circ/\text{min}$, 扫描区域在 $5^\circ \sim 60^\circ$ 。

7) 红外光谱分析 (FTIR)。采用红外光谱仪 (Nicolet 6700) 测定复合膜在 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的谱图变化。

8) 热失重分析 (TG)。采用热重分析仪 (TGA/Pyris 1), 将 $5 \sim 10 \text{ mg}$ 的样品置于氧化铝加热皿中, 在 60 mL/min 的氮气流量保护下, 以 10°C/min 的速度使温度从 30°C 升至 600°C , 分析热重损失。

9) 统计分析。数据结果均表示为平均值 $\pm$ 标准偏差, 采用 IBM SPSS Statistics 24 进行方差分析, $P \leq 0.05$ 被认为具有统计学意义。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对复合膜力学性能的影响

添加不同增塑剂的复合膜的抗拉强度 (TS) 和断裂伸长率 (EB) 见表 2。由于聚乳酸与热塑性淀粉两相相容性较差, 与纯聚乳酸相比, 未添加增塑剂的共混体系的抗拉强度显著降低, 且断裂伸长率也较纯聚乳酸降低。增塑剂的添加降低了链段分子间应力, 使复合膜柔韧性增强的同时抗拉性能降低。其中 ATBC 对复合膜的增韧能力较优, ESO 未表现出明显的增韧能力, 膜脆性较大。分别添加质量分数 15% 的 ATBC

和 ESO 的体系中, 复合膜断裂伸长率分别为 34.47% 和 0.94%。龚新怀等^[9]指出, ATBC 质量分数为 15% 的聚乳酸/竹粉共混膜的断裂伸长率为 35.6%, 与文中实验结果相似。ATBC 相对分子质量为 402.48, 仅为 ESO 相对分子质量的 42.4%, 故在共混体系中更易分散进入大分子链空隙, 增强链段的活动能力。

在增塑剂含量一致的情况下, 复合增塑剂膜的抗拉性能较强。例如当 ATBC 和 ESO 质量分数为 15% 时, 复合膜抗拉强度分别为 6.31 MPa 和 6.75 MPa, 而 ATBC-ESO (1:2) 膜的抗拉强度为 10.09 MPa。韧性改善方面, 复合增塑剂优于 ESO, 但较 ATBC 弱。总体来说, 复合增塑剂在一定程度上改变了复合膜断裂伸长率与抗拉强度负相关的关系, 这是由于复合增塑剂具有一定协同性, 使体系中存在一定次级力键, 使链段既具有一定活动能力, 同时又存在相互作用力, 这与吴磊燕等^[11]对复合增塑剂的研究结果相似。

2.2 增塑剂对复合膜透湿性能与透光性能的影响

由表 2 可见, 增塑剂含量的增加使得复合膜较纯聚乳酸的水蒸气透过系数 (P_v) 值略增大, 在添加量小于 15% 时, 单一 ATBC 或 ESO 增塑膜的 P_v 值与无增塑剂添加对照组基本一致。9 号样品 (ATBC (10%), ESO (5%)) 水蒸气透过系数最高, 为 $7.68 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 原因为复合增塑剂相容合效果差, 体系均匀性不够, 导致水的扩散性强。

由表 2 可知, 在膜厚度为 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ 范围内, ATBC 和 ESO 单一增塑剂增塑的复合膜透光性基本一致且显著低于复合增塑剂增塑的复合膜。尽管 2 种增塑剂均为亲油性, 但相容性有限, 导致体系致密性降低, 透光率增加, 最大相差近 50%。

2.3 增塑剂对复合膜基础性能影响评价

不同聚乳酸/热塑性淀粉复合膜性能的模糊综合评价结果 (S) 见表 2。由表 2 可知, ATBC 单一增塑的聚乳酸/热塑性淀粉复合膜赋值结果较高, 其中 ATBC 添加量为 20% 的样品表现最佳。左迎峰等^[12]探究含 ATBC 的二元复合增塑剂对聚乳酸/竹纤维复合材料力学性能的影响, 得出结论 ATBC、甘油复合增塑剂对复合材料增塑效果优于 ATBC 单一增塑。这是由于甘油相对分子质量较小, 更能弥补 ATBC 由于相对分子质量大而难以分散进入分子链段中发挥作用的不足。

为进一步探究增塑剂对复合膜性能的影响, 根据赋值结果, 选取增塑剂添加量分别为 ATBC (20%), ESO (5%), ATBC/ESO (15%/5%) 的样品进行微观结构及热稳定性分析。

表 2 复合膜材料性能测试数据
Tab.2 Properties of composite films

编号	厚度/ μm	力学性能		透光率 $T_{600}/\%$	水蒸气透过率 $P_v(\times 10^{-13})/$ ($\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	评价 结果
		抗拉强度/ MPa	断裂伸长率/ $\%$			
0	69.46 ± 3.21^a	16.97 ± 0.29^f	0.14 ± 0.04^a	13.96 ± 2.12^a	3.02 ± 0.47^{ab}	—
1	71.02 ± 6.94^a	12.06 ± 1.45^e	2.19 ± 0.48^b	13.91 ± 1.79^a	2.34 ± 0.37^a	0.599
2	70.89 ± 6.83^a	6.31 ± 1.12^b	34.47 ± 6.98^d	13.62 ± 2.60^a	3.18 ± 0.39^{ab}	0.594
3	62.90 ± 5.48^a	4.35 ± 0.62^a	54.49 ± 11.32^c	15.04 ± 0.91^a	3.14 ± 0.23^{ab}	0.647
4	67.05 ± 5.17^a	10.37 ± 1.28^d	0.75 ± 0.16^b	14.64 ± 1.03^a	2.51 ± 0.51^{ab}	0.511
5	72.94 ± 5.55^a	6.56 ± 0.18^{bc}	0.82 ± 0.13^b	13.47 ± 0.34^a	2.90 ± 0.25^{ab}	0.366
6	70.11 ± 9.34^a	6.75 ± 0.38^{bc}	0.94 ± 0.11^b	15.73 ± 3.29^a	4.97 ± 0.10^c	0.264
7	67.56 ± 5.85^a	10.09 ± 1.71^d	1.51 ± 0.23^b	19.21 ± 3.54^c	4.92 ± 0.38^c	0.349
8	66.11 ± 4.81^a	10.45 ± 0.92^d	1.95 ± 0.16^b	17.63 ± 1.31^b	2.62 ± 0.96^a	0.398
9	64.45 ± 2.17^a	9.59 ± 0.82^d	2.49 ± 1.62^b	17.72 ± 3.08^b	7.68 ± 0.58^d	0.255
10	67.56 ± 1.39^a	7.95 ± 1.09^c	1.46 ± 0.43^b	20.38 ± 2.28^c	2.56 ± 0.12^{ab}	0.337
11	71.56 ± 3.01^a	4.91 ± 0.38^a	25.46 ± 5.21^c	16.78 ± 0.09^b	3.44 ± 0.30^{ab}	0.417

注：用邓肯法进行多重比较，同列标有不同小写字母者表示组间差异显著 ($P < 0.05$)

2.4 复合膜截面结构观察 (SEM)

复合膜微观截面结构见图 1。比较复合膜截面图像可知，ATBC/ESO (15%/5%) 与 ESO (5%) 样品的两相界面清晰，淀粉颗粒嵌入连续相，呈现出明显的相分离现象，由此推断分子应力难以在两相界面传递，宏观呈现出力学性能差的特点；而 ATBC (20%) 样品的两相相容性较好，界面差异不明显，因此具有较好的力学性能。另外，ATBC/ESO (15%/5%) 和 ESO (5%) 样品的连续相均呈现多孔状，前者尤为明显，可能是复合增塑剂相容性有限^[13]以及 ESO 分散性差导致，该结果与水蒸气透过系数测试结果一致。

2.5 复合膜结晶特性的表征 (XRD)

XRD 衍射图见图 2，聚乳酸为非晶的无定形态，热塑性淀粉在 2θ 为 7.0° , 15.2° , 17.4° , 21.6° , 23.8° 处存在明显的晶体峰。

复合膜晶体峰位置基本与热塑性淀粉一致，证明

并未诱导聚乳酸结晶衍射峰^[6]。左迎峰等^[13]在研究甘油、PEG400、甲酰胺和乙二醇对聚乳酸/淀粉增塑体系的影响时指出，复合材料 XRD 衍射峰归因于热塑性淀粉，与文中研究结果一致。在非晶体存在的情况下，XRD 同一位置的衍射峰高和面积代表着晶体成分的多少^[13]。复合膜在 $2\theta = 21.6^\circ$ 处衍射峰的强度与面积顺序均为 $b > a > c$ ，说明 ATBC (20%) 增塑膜的结晶度最小，可以更好地改善热塑性淀粉与聚乳酸之间的界面结合力，提高聚乳酸与热塑性淀粉两相的相容性。此外，ATBC 中的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 基团^[13]能够与淀粉分子链上的羟基形成分子间的氢键，更大程度降低淀粉的表面极性。

2.6 复合膜红外光谱分析 (FTIR)

复合膜红外谱见图 3，聚乳酸在 1751 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动的特征吸收峰，在 1183 , 1129 , 1050 cm^{-1} 处均出现了酯基 $\text{C}-\text{O}$ 基团的伸缩振动峰。在 2996 , 2940 cm^{-1} 附近位置出现了微弱的 $-\text{CH}_3$ 基团吸

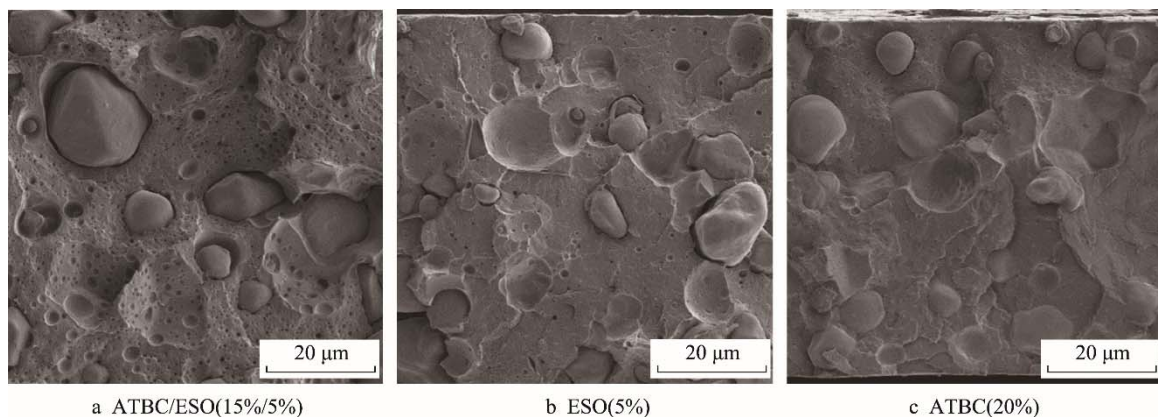


图 1 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜材料 SEM 截面
Fig.1 SEM section view of PLA/TPS composite films

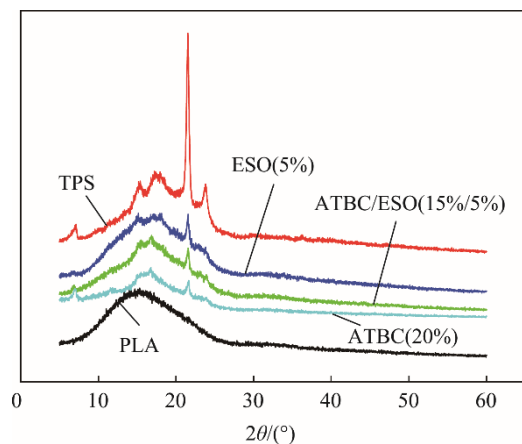


图 2 聚乳酸、热塑性淀粉及复合膜材料 XRD 衍射图
Fig.2 XRD pattern of PLA/TPS/composite films

收峰。而淀粉在 3335 cm^{-1} 位置有—OH 基团较宽的特征吸收峰,在 $2919, 2850\text{ cm}^{-1}$ 位置出现了较强的—CH₂ 基团特征峰,在 1018 cm^{-1} 位置出现了 C—O 伸缩振动及 C—OH 弯曲振动特征峰。

相较纯聚乳酸及热塑性淀粉的红外谱图,复合膜在 3400 cm^{-1} 处的—OH 特征峰基本消失,推测可能是增塑剂小分子与热塑性淀粉的羟基结合所致。原热塑性淀粉中位于 $2919, 2850\text{ cm}^{-1}$ 处结晶态的亚甲基吸收峰大幅度减弱,证明复合膜大部分处于无定形态,与 XRD 结果相吻合^[15]。此外,复合膜材料在 C—O 基团的吸收峰有偏移,因为增塑剂的 C=O 与聚乳酸

的—OH 之间形成氢键,这种相互作用力也能达到降低聚乳酸分子链段作用力的作用^[16]。

2.7 复合膜热稳定性分析 (TG/dTG)

聚乳酸、热塑性淀粉、复合膜的热重分析曲线见图 4, dTG 曲线见图 5。由图 4 可知,纯聚乳酸热稳定性较好,分解温度为 $339\text{ }^{\circ}\text{C}$;热塑性淀粉稳定性较差,出现 3 个失重阶段:第 1 阶段 ($t \leq 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) 为水分等易挥发性物质损失;第 2 阶段 ($200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq t \leq 330\text{ }^{\circ}\text{C}$) 质量损失最高,为淀粉分子链断裂分解;第 3 阶段 ($t \geq 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) 是发生碳化所致^[17]。最终剩余质量为对淀粉进行塑化改性的小分子残留物质。

复合膜分解起始温度和最快分解温度与聚乳酸相比都有所降低,这主要归因于热塑性淀粉较差的耐热性能。此外,复合膜的热重曲线呈现不同质量损失情况。ESO (5%) 共混体系有 3 个失重阶段:第 1 阶段在 $312\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,为淀粉大分子链的断裂分解;第 2 阶段在 $366\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右速率达到最大值,为聚乳酸大分子链的断裂分解;第 3 阶段在 $472\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右速率达到最大值为碳化作用所致。ATBC/ESO (15%/5%) 以及 ATBC (20%) 复合膜热重曲线基本重合,与 ESO (5%) 体系相比,增加了一个失重阶段,分别在 $217.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $224.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处质量损失速率最大,为 ATBC 分解以及水分等易挥发物质的挥发所致;最终复合膜材料基本无质量残余,可能因为增塑剂的加入破坏了淀粉的多羟基结构,降低了灰化作用。

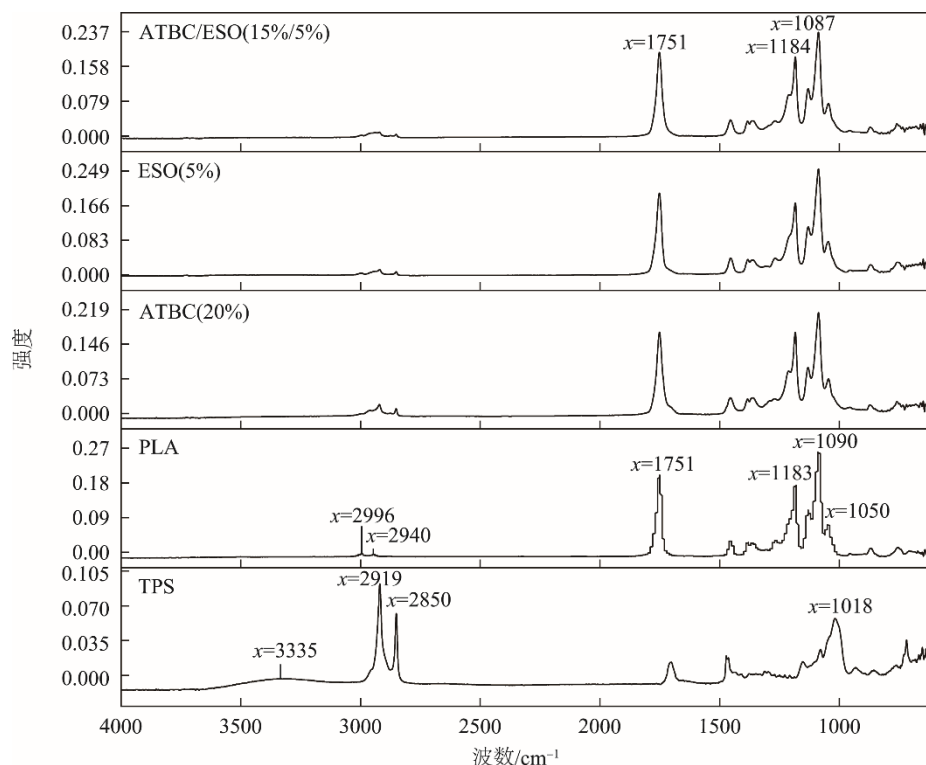


图 3 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜材料 FTIR 分析结果
Fig.3 FTIR analysis result of PLA/TPS composite films

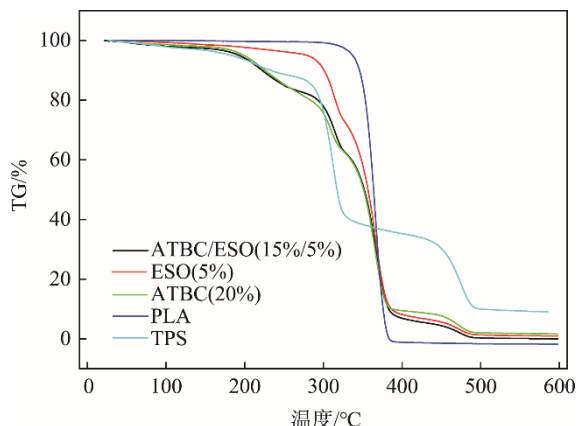


图4 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜材料 TG 分析
Fig.4 TG analysis of PLA/TPS composite films

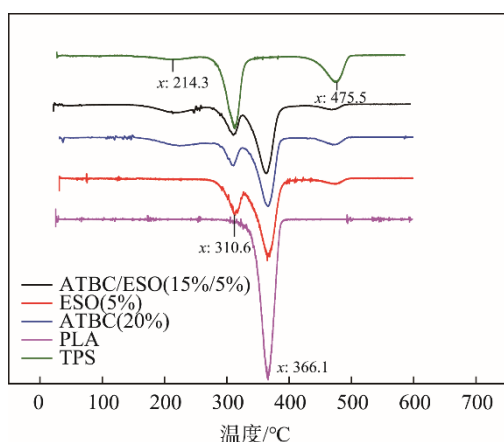


图5 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜材料 dTG 分析
Fig.5 dTG analysis of PLA/TPS composite films

3 结语

乙酰柠檬酸三丁酯和环氧大豆油分子能够插入聚乳酸/热塑性淀粉体系空隙,降低分子间应力,提升链段活动能力,降低共混体系结晶状态,在一定程度上降低复合膜的抗拉性能和热稳定性。乙酰柠檬酸三丁酯对聚乳酸/淀粉共混体系的增塑作用更为显著,添加量越大,共混复合膜的断裂伸长率越大。而复合增塑剂虽具有一定协同作用,但相容性较差,整体增塑性能并不理想。结合复合膜基本性能、微观结构和热稳定性,乙酰柠檬酸三丁酯质量分数为20%的复合膜呈现出最优良的性能。

参考文献:

- [1] DONA I. A Literature Review of Poly (Lactic Acid)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9(2): 63—84.
- [2] 魏巍, 魏益民, 张波. 淀粉/聚乳酸共混可降解材料研究进展[J]. 包装工程, 2007, 28(1): 23—26.
WEI Wei, WEI Yi-min, ZHANG Bo. Progress of the Blends of Starch and Poly Lactic Acid[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(1): 23—26.
- [3] 左迎峰. 干法酯化淀粉/聚乳酸复合材料相容性及其性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014: 1—30.
ZUO Ying-feng. Study on Compatibility and Properties of Dry Method Esterified Starch/PLA Composites[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014: 1—30.
- [4] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 109—116.
DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress of Polylactic Acid Modification for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(5): 109—116.
- [5] KE T, SUN X. Thermal and Mechanical Properties of Poly (Lactic Acid) and Starch Blends with Various Plasticizers[J]. American Society of Agricultural Engineers, 2001, 44(4): 945—953.
- [6] 赵乾, 徐斌, 姜黎, 等. 乙酰柠檬酸三正丁酯增塑改性淀粉/聚乳酸共混材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 47—51.
ZHAO Qian, XU Bin, JIANG Li, et al. Structure and Properties of Starch/Poly(Lactic Acid) Blends Plasticized by Acetyl Tributyl Citrate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(4): 47—51.
- [7] ZHUANG C, JIANG Y, ZHONG Y, et al. Development and Characterization of Nano-bilayer Films Composed of Polyvinyl Alcohol, Chitosan and Alginate[J]. Food Control, 2017, 86: 191—199.
- [8] ASTM (1987), Standard Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E 96-80)[S].
- [9] JIANG Y, ZHAO Y, WANG D, et al. Influence of the Addition of Potato, Okara, and Konjac Flours on Antioxidant Activity, Digestibility, and Quality of Dumping Wrappers[J]. Journal of Food Quality, 2018, Article ID 4931202, 11 pages.
- [10] 龚新怀, 辛梅华, 李明春, 等. 环氧大豆油增塑聚乳酸/茶渣生物质复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(4): 54—58.
GONG Xin-huai, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Study on Preparation and Properties of PLA/TW Bio-composites Plasticized with ESO[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4): 54—58.
- [11] 吴磊燕, 温其标, 杨晓泉, 等. 响应面法优化复合塑化剂玉米醇溶蛋白膜延伸率的研究[J]. 现代食品科技, 2009, 25(3): 270—274.
WU Lei-yan, WEN Qi-biao, YANG Xiao-quan, et al. Study on Elongation of Zein Films with Compound Plasticizer by Response Surface Methodology[J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(3): 270—274.
- [12] 左迎峰, 李文豪, 李萍, 等. 竹纤维/聚乳酸可降解复合材料的增塑改性[J]. 林业工程学报, 2018, 3(1): 77—82.
ZUO Ying-feng, LI Wen-hao, LI Ping, et al. Plasticiza-

- tion of Bamboo Fiber/Poly(lactic Acid Degradable Composite)[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(1): 77—82.
- [13] 左迎峰, 顾继友, 张彦华, 等. 增塑剂种类对淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 功能材料, 2015, 46(6): 6044—6048.
ZUO Ying-feng, GU Ji-you, ZHANG Yan-hua, et al. Effect of Plasticizer Types on the Properties of Starch/Poly(lactic acid) Composites[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(6): 6044—6048.
- [14] 王宁. 聚乳酸共混改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
WANG Ning. Study on Blending Modification of Poly(lactic acid)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [15] 云雪艳. 高韧性、高选择透过性聚乳酸薄膜的制备及其对果蔬的气调保鲜效果[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017: 1—40.
YUN Xue-yan. High Toughness and Permselective Poly(lactic acid) Membranes and Its Beneficial Effect of MAP Packaging of Fruits and Vegetables[D]. Huhhot: Inner Mongolia University, 2017: 1—40.
- [16] 龚新怀, 戴忠豪, 赵升云, 等. 乙酰柠檬酸丁酯增韧竹粉/聚乳酸生物质复合材料的制备与性能[J]. 高分子通报, 2017(11): 67—73.
GONG Xin-huai, DAI Zhong-hao, ZHAO Sheng-yun, et al. Preparation and Properties of Bamboo Flour/Poly(lactic acid) Biocomposites Toughened with Acetyl Tributyl Citrate[J]. Polymer Bulletin, 2017(11): 67—73.
- [17] 崔丽伟, 展海军, 张佳佳, 等. 热重分析法测定大米中淀粉含量[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 167—170.
CUI Li-wei, ZHAN Hai-jun, ZHANG Jia-jia, et al. Determination of Starch Content in Rice by Thermo Gravimetric Analysis[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2017, 32(9): 167—170.