

新材料技术

不同聚乳酸对聚乳酸/淀粉共混复合膜的影响

于力^{1,2}, 李继兰¹, 钟宇²

(1. 中华全国供销合作总社济南果品研究院, 济南 250014;

2. 上海交通大学 农业与生物学院, 上海 200240)

摘要: **目的** 探究不同聚乳酸基材对聚乳酸/热塑性淀粉共混复合膜基础性能的影响, 筛选最适合的聚乳酸基材。**方法** 选取 REVODE 101, REVODE 110, REVODE 711B 等 3 种聚乳酸原材料作为基材, 与热塑性淀粉共混, 采用热压法制备复合膜, 并对复合膜进行动态热力学性能、力学性能、透湿性、水溶性及水分含量的表征。**结果** 以 REVODE 110 为基材制备的复合膜玻璃化转变温度 (t_g) 最高, 在增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯质量分数为 20% 时 t_g 为 36.16 °C, 室温下稳定性最佳; 其力学性能、透湿性以及水溶性与 REVODE101 复合膜相近, 且显著优于 REVODE 711B 复合膜, 3 种复合膜透光性无显著差异, 透光率 T_{600} 均在 14% 左右。**结论** 3 种聚乳酸材料中, REVODE 110 是最适宜制备聚乳酸/淀粉复合膜的聚乳酸基材。

关键词: 生物可降解包装膜; 聚乳酸; 热塑性淀粉; 熔融共混; 性能

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)09-0085-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.09.013

Effects of Different PLAs on the PLA/TPS Composite Films

YU Li^{1,2}, LI Ji-lan¹, ZHONG Yu²

(1. Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China;

2. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effect of different polylactic acid substrates on the basic performance of polylactic acid/thermoplastic starch blended composite films, and screen the polylactic acid substrates which are suitable as the raw materials. Three kinds of polylactic acid (REVODE 101, REVODE 110 and REVODE 711B) were selected as the substrates and blended with the thermoplastic starch to prepare the composite films through hot pressing. The dynamic thermomechanical properties, mechanical properties, moisture permeability, water solubility and water content of the composite films were characterized. The results showed that the composite film prepared with REVODE 110 had the highest glass transition temperature (t_g) compared with the others, and the t_g was 36.16 °C when the mass fraction of plasticizer acetyl tributyl citrate (ATBC) was 20%. Then, it had the best stability at room temperature. What's more, its mechanical properties, moisture permeability and water solubility were similar to those of REVODE 101, but much better than those of REVODE 711B. The transmittance of these three composite films was similar, which was all around 14% (T_{600}). REVODE 110 is the most suitable polylactic acid substrate for polylactic acid/starch composite films.

KEY WORDS: biodegradable film; PLA; TPS; melt blending; 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: 李继兰 (1981—), 女, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为果蔬贮藏保鲜。

聚乳酸是一种以淀粉、纤维素等碳水化合物为原料,经水解、发酵、纯化成小分子化合物,后通过聚合反应得到的一种脂肪族聚酯。聚乳酸原料来源广泛,不但可再生,而且能够完全生物降解,且有良好的生物相容性,对人体无害、无刺激^[1]。由于其强度高,理化特性优良,与传统聚烯烃树脂加工性能相似,被认为是在一次性消费品领域替代聚烯烃塑料的优良选择。聚乳酸存在脆性大、柔韧性差、价格昂贵等缺点,使其应用受到一定限制^[2]。将淀粉填充到聚乳酸连续相中,不仅能大大降低聚乳酸材料的生产成本,而且能诱导聚乳酸成核结晶、改善性能。Ke等^[3]对不同比例混合的淀粉/聚乳酸体系进行了物理性能的研究,结果表明淀粉的添加对聚乳酸的热力学性能无显著影响,但复合材料的抗拉强度和断裂伸长率均随淀粉含量的上升而降低。当淀粉质量超过总质量的60%时,聚乳酸难以成为连续相,样品的吸水性也急剧增高。目前国内外关于聚乳酸/淀粉共混体系的研究多集中在基材对比对共混体系性能的影响以及增塑增容改性等方面,而关于聚乳酸基材自身对共混体系性能的影响则鲜有研究。研究选取3种不同类型的聚乳酸为基材分别制备聚乳酸/热塑性淀粉复合膜,探究聚乳酸基材对复合膜综合性能的影响,选择最适宜的聚乳酸基材。

1 实验

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:聚乳酸(REVODE 101, REVODE 110, REVODE 711B 透明挤出级),浙江海正生物材料股份有限公司,其中REVODE 101 熔点在150~155℃,抗拉强度≥50 MPa,断裂伸长率≥3.0%;REVODE 110 熔点为155~160℃,抗拉强度≥50 MPa,断裂伸长率≥3.0%;REVODE 711B 为经生物可降解高分子聚丁二酸丁二醇酯(PBS)增韧的聚乳酸复合材料,其中聚乳酸与PBS质量比为7:3,熔点为145~150℃;热塑性淀粉(HL-100C 食品级),武汉华丽生物有限公司,熔点为150~160℃,抗拉强度<3 MPa,断裂伸长率为8%~14%;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC,分析纯),无水氯化钙(96%,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司。3类聚乳酸材料晶体特征表征(XRD)见图1。

1.2 仪器与设备

主要实验设备: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;恒温恒湿箱(HPP 750),德国Memert有限公司;动态热机械分析仪(Q800),

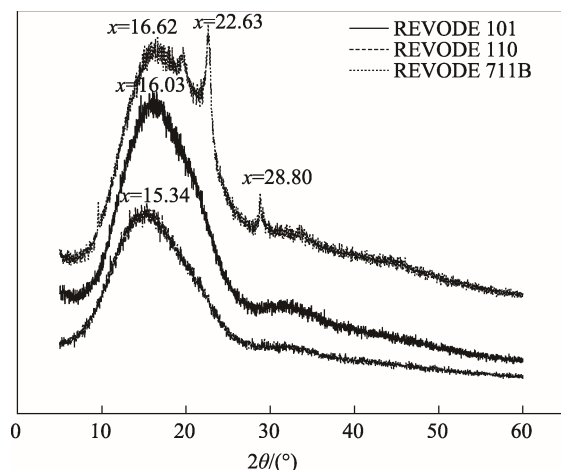


图1 聚乳酸 XRD 衍射图

Fig.1 XRD pattern of PLA

美国 TA Instruments 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温度 80℃ 下的真空干燥箱中 12 h 去除水分^[4],备用。按聚乳酸与淀粉质量比为 6:4 分别称取 3 种不同的聚乳酸(REVODE 101, REVODE 110, REVODE 711B)和热塑性淀粉,同时按干物质质量分数的 20% 称取乙酰柠檬酸三丁酯。将总质量为 50 g 的共混样品放入转矩流变仪中熔融共混,共混温度为 150℃,转子转速为 40 r/min,时间为 15 min。将熔融造粒产物经冷却,热压法制膜备用。

1.3.2 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜性能的测定

1.3.2.1 力学性能的测定

参考 Zhuang^[5]描述的方法,将复合膜材料切成 1.5 cm×8 cm 的样条,将样品固定在 A/TG 拉伸探头上。探头以 0.8 mm/s 的速度恒速拉伸至膜断裂。2 次测定共混材料的力学性能分别在制膜完成的第 1 天和第 7 天,包括抗拉强度及断裂伸长率。测定 6 组平行数据取均值。计算抗拉强度及断裂伸长率。

1.3.2.2 水分含量测定

按照 Rambabu 等^[6]的方法,将膜样本于相对湿度为 50% 环境下充分平衡,将 2 cm×2 cm 的膜样品置于(105±1)℃ 的烘箱干燥 3 h 至质量不变。每个样品平行测定 3 次,根据干燥前后的样品的质量差计算膜样品水分含量。

1.3.2.3 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 50~70 μm 为复合膜材料透光率(T_{600})。测定 3 组平行数据,并取均值。

1.3.2.4 溶解性能测定

依据庄晨俊^[7]描述的方法,称取质量约为 10 mg

的膜样本，在装有硅胶干燥剂的干燥器中 48 h 至质量不变 (m_0)，浸没于 10 mL 蒸馏水中于室温下静置 24 h 后将水倒出，将膜样品再次放入干燥器中至质量不变 (m_1)。计算膜样品溶解性，采用 3 组数据取均值。溶解度 S 计算见式 (1)。

$$S=(m_0-m_1)/m_0$$

(1)

1.3.2.5 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。透湿杯由树脂玻璃制成，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，于相对湿度为(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) 的计算见式 (2)。

$$P_v=\Delta m/A\cdot t$$

(2)

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 为质量增量稳定后的 2 次间隔时间 (s)； Δm 为 t 时间内的质量增量 (g)； d 为试样厚度 (cm)； A 为试样透水蒸气的面积 (cm^2)； Δp 为试样两侧的水蒸气压强差 (Pa)。

1.3.2.6 DMA 测试

将膜样条 (11 mm×8 mm) 放置于动态热机械分析仪固定位点，通入液氮降温至 0，按 3 °C/min 速率升温至 90 °C，记录储能模量 (E') 和 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线。

1.3.3 膜性能指标评价

采用模糊综合评价法^[9]，引入隶属度函数为：

正效应：

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

(2)

负效应：

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

(3)

式中： $X(u)$ 为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。计算出综合评估指数 (S) 作为所有参数的累积加权值。

$$S=\sum_i\lambda_iX_{ij}$$

(4)

考察的性能指标有抗拉强度 (正效应)、断裂伸长率 (正效应)、水蒸气透过系数 (负效应)、玻璃态

转化温度 (正效应)、透光率 (负效应)、水溶性 (负效应)、水分含量 (负效应) 其综合评价的权重子集 Y 为 {0.2, 0.2, 0.2, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1}。

1.4 统计分析

数据结果均表示为平均值±标准偏差，并用 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 结果与分析

2.1 不同聚乳酸对复合膜力学性能的影响

聚乳酸/淀粉复合膜的抗拉强度 (TS) 和断裂伸长率 (EB) 见表 1。聚乳酸与热塑性淀粉共混后显著降低了聚乳酸材料的抗拉强度，而断裂伸长率显著提高。这是由于在此共混体系中，热塑性淀粉作为分散相嵌于作为连续相的聚乳酸中，且两相相容性较差，热塑性淀粉相一定程度上破坏了聚乳酸链间的强相互作用，导致抗拉强度降低；同时，增塑剂 ATBC 能与聚乳酸和热塑性淀粉分子发生强相互作用，破坏聚乳酸/热塑性淀粉共混物中原有的氢键，通过降低共混物的结晶度从而达到提高断裂伸长率的结果^[4]。膜样品制备当日，3 种复合膜样品的抗拉强度和断裂伸长率无显著差异。放置 7 d 后，复合膜抗拉强度均有一定程度的提升，以 REVODE 110 为基材的复合膜呈现出更好的稳定性，以及更好的抗拉性能。此外，3 个实验复合膜样本均表现出随时间推移抗拉能力呈上升趋势，2，3 号样本断裂伸长率随放置时间增长呈下降趋势，考虑为淀粉重结晶，使抗拉能力增强，韧性降低。龚新怀等^[9]在对聚乳酸共混膜的研究中添加质量分数为 15% 的 ATBC，其膜断裂伸长率为 35.6%，与文中基本一致。水分子作为小分子增塑剂，其含量对膜物理和力学性能均有影响，聚乳酸/热塑性淀粉复合膜的水分含量见表 2，热塑性淀粉为亲水性物质，增加成膜基质的分子链间距，从而导致复合膜的水分含量较高^[10]，对比力学性能测定结果可得，REVODE 711B 膜含水率最低，为 14.46%，其断裂伸长率也最低。复合膜断裂伸长率与其水分含量在一定范围内呈正相关。

表 1 复合膜力学性能
Tab.1 Mechanical properties of composite films

聚乳酸基材	抗拉强度/MPa		断裂伸长率/%	
	制备当日	7 d 后	制备当日	7 d 后
REVODE 101	2.80 ± 0.52 ^a	4.12 ± 0.68 ^a	45.62 ± 9.35 ^a	69.05 ± 2.88 ^c
REVODE 110	4.35 ± 0.62 ^a	6.30 ± 0.33 ^b	54.49 ± 11.32 ^a	45.15±5.74 ^b
REVODE 711B	3.97 ± 0.27 ^a	4.57 ± 0.66 ^a	40.22 ± 5.87 ^a	17.76±3.94 ^a

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 ($P<0.05$)

2.2 不同聚乳酸对复合膜材料透光性能的影响

3 种聚乳酸材料见图 2, 聚乳酸/热塑性淀粉复合膜材料的透光性能见表 2。纯聚乳酸膜透光率经测定为 90%~95%, REVODE711B 膜透光率为 14%~18%, 热塑性淀粉为非透明物质。选择厚度为 50~70 μm 的 3 个实验复合膜材料样本, 测定透光率 (T_{600}), 3 种复合膜材料透光性 (T_{600}) 均在 13%~16%之间, 经统计学分析无显著差异。因 REVODE 711B 为基材的样本膜厚度显著较薄, 认为以 REVODE 711B 为基材的样本透光性最差, 另外 2 组透光性能则无显著差别, 与 3 种聚乳酸原材料透光性能基本相吻合, 这是由于 REVODE 711B 是由 PBS 增韧的复合聚乳酸材料, 而 PBS 非透明, 因此降低了成品复合膜的透光性。

2.3 不同聚乳酸对复合膜水溶性的影响

聚乳酸为强疏水性的高分子物质, 3 类聚乳酸基材均不溶于水, 而淀粉为亲水性物质, 所以复合膜材料由于填充相淀粉而呈现微弱的水溶性。水溶性越高, 抵抗环境湿度的能力越弱。聚乳酸/热塑性淀粉复合膜的水溶性见表 2。分析表 2 中数据, 以 REVODE 110 为基材的实验组溶解性为 0.055 mg/g, 仅为 REVODE 711B 实验组的 44%。

2.4 不同聚乳酸对复合膜透湿性能的影响

聚乳酸/热塑性淀粉复合膜的透湿性能见表 2。聚

乳酸为强疏水性的高分子物质, 纯聚乳酸膜 P_v 值为 $8.00 \times 10^{-15} \sim 17.00 \times 10^{-15} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{[11]}$, 由于热塑性淀粉的亲水性, 复合膜水蒸气透过系数较聚乳酸数量级增加。周晓明等^[12]测定聚乳酸/豌豆淀粉膜(质量比为 5:5)时的水蒸气透过系数为 $2.7 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 文中聚乳酸与热塑性淀粉质量比为 6:4, 阻水性能显著优于前者。膜的透湿系数主要受其水分吸收能力及水分子在膜中的扩散控制^[13], 实验中, 尽管 REVODE 110 复合膜的水分含量显著高于 REVODE 711B 膜, 其水蒸气透过系数仅为 REVODE 711B 膜的 60%, 表明 REVODE 110 膜中的水分迁移得到更大抑制。

2.5 不同聚乳酸对复合膜动态机械热力分析

动态热机械分析记录了黏弹性材料的力学性能与频率、温度和时间的关系, 对高聚物玻璃化转变、结晶、交联等运动敏感^[14]。复合膜的动态机械热力学测试曲线见图 3。

储能模量(E')-温度曲线反映材料的刚性特性。由图 3a 可知, 3 种复合膜的储能模量均随温度升高而降低, 则膜刚性随温度升高而降低。REVODE 110 膜样品在低于 51.9 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内储能模量皆大于另外 2 个实验组, 即在正常室温储存和使用环境中, 以 REVODE 110 为基材的实验组刚性最强, 与抗拉性能的测定结果一致。同时由图 3a 可知在 68.6 $^{\circ}\text{C}$ 附近, 3 组实验组的储能模量均呈现上升趋势,

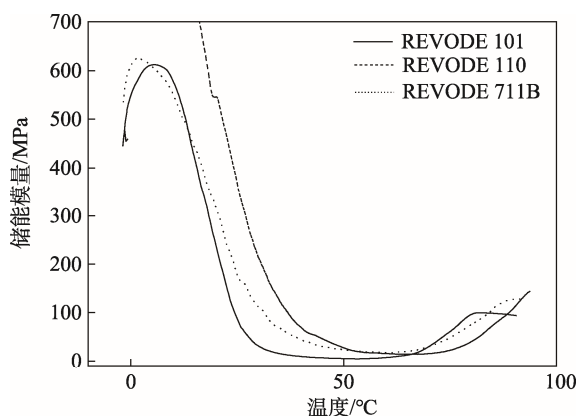


图 2 聚乳酸原材料
Fig.2 Raw materials of PLA

表 2 复合膜性能测试数据
Tab.2 Test data of properties of composite films

聚乳酸基材	厚度/ μm	水分质量分数/%	透光率 $T_{600}/\%$	水蒸气透过系数 ($\times 10^{-13}$)/($\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$)	水溶性(0.01mg/g 水)	S
REVODE 101	61.67 $\pm$ 4.43 ^b	18.70 $\pm$ 0.0025 ^b	14.88 $\pm$ 2.12 ^a	4.15 $\pm$ 0.46 ^{ab}	12.50 $\pm$ 3.04 ^{ab}	0.38
REVODE 110	63.33 $\pm$ 5.39 ^b	18.13 $\pm$ 0.0003 ^b	15.44 $\pm$ 1.33 ^a	3.14 $\pm$ 0.23 ^a	5.50 $\pm$ 1.41 ^a	0.73
REVODE 711B	54.34 $\pm$ 2.41 ^a	14.46 $\pm$ 0.0202 ^a	13.47 $\pm$ 3.12 ^a	5.20 $\pm$ 0.34 ^b	24.00 $\pm$ 0.71 ^b	0.26

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($P < 0.05$)



a 储能模量-温度曲线

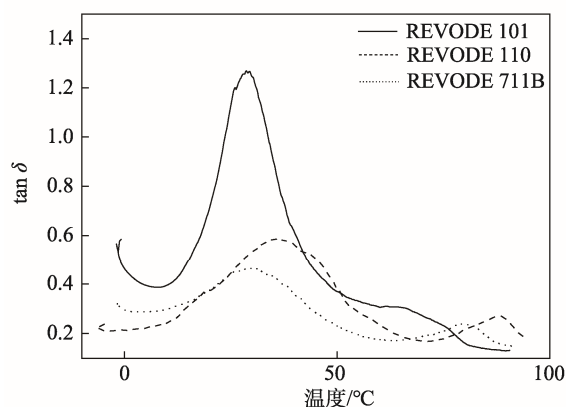
b $\tan \delta$ -温度曲线

图 3 不同聚乳酸基材的复合膜材料 DMA 曲线

Fig.3 DMA curves of composite films with different PLA substrates

这是由于出现冷结晶现象，在聚合物样品升温到 t_g 以上时，链段重新具有活动能力而产生的结晶现象。由图 3a 可知膜样品冷结晶温度基本一致，无显著差异。

由图 3b 可知，在 0~100 °C 范围内，可以从聚合物材料机械性能的剧变识别聚合物的玻璃化转变，所有样本都只存在一个玻璃化转变温度区域，因为聚乳酸与热塑性淀粉两相之间的相互作用使共混体系为热力学相容体系，由 $\tan \delta$ -温度曲线峰值可得复合膜实验组的 t_g ，见图 4。REVODE 110 膜样品 t_g 最高，为 36.16 °C，因此其在室温下呈现状态最为稳定，与力学性能的测试结果一致。3 组样本的 t_g 均小于纯聚乳酸 t_g ，这是由于增塑剂 ATBC 的增塑作用使链段柔性增强，活动能力增强，使链段在更低的温度下即出现松弛现象。此外，由图 3b 可知，以 REVODE 101 为基材的样品 $\tan \delta$ 损耗峰峰值最高，意味着该样品的共混体系内链段的运动能力最强，而以 REVODE 711B 为基材的样本 $\tan \delta$ 损耗峰最宽，意味着共混体系均匀性最差^[15]。

利用模糊评价法，综合考察复合膜力学性能、水分敏感程度、稳定性、透光性等，结果见表 2 各实验组 S 值。由表 2 可知，REVODE 110/淀粉膜的得分明

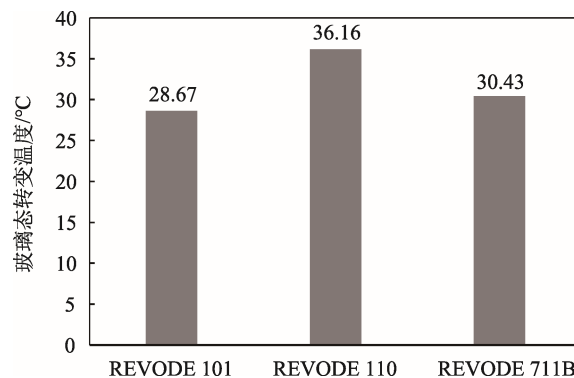


图 4 不同聚乳酸基材的复合膜材料玻璃化转变温度

Fig.4 Tg of composite films with different PLA substrates

显高于其他膜，说明 REVODE 110 是最适宜的聚乳酸基材。

3 结语

聚乳酸与热塑性淀粉共混后，复合膜较纯聚乳酸膜力学性能降低，玻璃化转变温度降低，透湿率增加，透光率降低，呈现微弱的水溶性。其中，以 REVODE 110 为基材的复合膜样本综合评价最高，放置 7 d 后的抗拉强度比另外 2 个实验组高出约 50%，玻璃化转变温度最高，为 36.12 °C，即在室温下稳定性最好；透光性、透水性、水溶性方面均表现良好，因此，REVODE 110 最适宜应用到聚乳酸/淀粉复合材料中。后续将考察增塑剂选配、纳米活性粒子对复合膜体系性能的影响。

参考文献：

- [1] 张海龙. 聚乳酸在生物医药领域的改性研究进展[J]. 高分子通报, 2012(12): 74—78.
ZHANG Hang-long. Progress of Modification of Polylactide in Biomedicine Fields[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2012(12): 74—78.
- [2] MAO J, TANG Y, ZHAO R, et al. Preparation of Nano fibrillated Cellulose and Application in Reinforced Pla/starch Nanocomposites Film[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(4): 728—738.
- [3] KE T, SUN X. Physical Properties of Poly (Lactic Acid) and Starch Composites with Various Blending Ratios[J]. Cereal Chemistry, 2000, 77(6): 761—768.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] RAMBABU K, BARATH G, BANAT F, et al. Mango Leaf Extract Incorporated Chitosan Antioxidant Film for Active Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 126: 1234—1243.
- [7] 庄晨俊. 壳聚糖 DD 对 ES 成膜特性及保鲜效果的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2019: 12.
- ZHUANG Chen-jun. Effects of Deacetylation Degree on Properties and Preservation Properties of Chitosan Films by Electrostatic Spraying[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019: 12.
- [8] ASTM E96—80, Standard Methods for Water Vapor Transmission of Materials (E96—80)[S].
- [9] 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/Polylactic Acid Biocomposites Toughened with Acetyl Tributyl Citrate[J]. Polymer Bulletin, 2017(11): 67—73.
- [10] ANTONIOU J, LIU F, MAJEED H, et al. Physico-chemical and Thermomechanical Characterization of Tara Gum Edible Films: Effect of Polyols as Plasticizers[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(1): 359—365.
- [11] 赵建建. 聚乳酸水蒸气阻隔性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011: 5.
- ZHAO Jian-jian. Water Vapor of Polylactide or Poly(lactic acid)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011: 5.
- [12] 周晓明, 盛杰, 刘旭, 等. 豌豆淀粉/聚乳酸双层膜的制备与性能表征[J]. 生物质化学工程, 2018, 52(2): 18—22.
- ZHOU Xiao-ming, SHENG Jie, LIU Xu, et al. Preparation and Characterization of Pea Starch/Poly(lactic acid) Double Layer Film. Biomass Chemical Engineering, 2018, 52(2): 18—22.
- [13] ZHONG Y, LI Y. Effects of Surfactants on the Functional and Structural Properties of Kudzu (Pueraria Lobata) Starch/Ascorbic Acid Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(3): 622—628.
- [14] 史凡. 聚乳酸/淀粉共混材料的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010: 29.
- SHI Fan. Preparation and Properties Study on the PLA/Starch Blend Materials[D]. Shanghai: Dong Hua University, 2010: 29.
- [15] 司鹏, 郝妮媛, 刘阳, 等. PLA/PBAT 薄膜的制备及其降解性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(10): 68—72.
- SI Peng, HAO Ni-yuan, LIU Yang, et al. Preparation and Degradation Properties of PLA/PBAT Film[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(10): 68—72.