

研究进展

聚(L-乳酸)的包装特性研究进展

张晓燕，王立立，云雪艳，靳烨，董同力嘎

(内蒙古农业大学食品科学与工程学院，呼和浩特 010018)

摘要：综述了左旋聚乳酸的包装特性，包括力学性能、结晶性能和气体阻隔性能，讨论了左旋聚乳酸的分子取向、结晶形态、物理老化、共混和多层复合工艺对其包装特性的影响，最后提出了今后在包装领域内对 PLLA 主要的工作重点以及展望。

关键词：聚左旋乳酸；包装特性；力学性能；结晶；阻隔性；共混；取向

中图分类号：TS206.4 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2013)23-0121-06

Research Progress on Packaging Characteristics of Poly(L-lactic Acid)

ZHANG Xiao-yan, WANG Li-li, YUN Xue-yan, JIN Ye, DONG Tungalag

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

Abstract: The packaging characteristics of Poly(L-lactic acid) (PLLA) was reviewed, including mechanical, crystallization and gas barrier properties. The influence of molecular orientation, crystal habit, physical aging, blending, and multi-layer composite process of PLLA on its packaging characteristics was discussed. The working emphasis and prospects of PLLA in packaging field were put forward.

Key words: poly(L-lactic acid); packaging characteristics; mechanical property; crystallization; barrier property; blend; orientation

传统的食品包装材料主要有食品包装用纸、塑料制品、金属容器、玻璃容器、陶瓷容器、天然或合成橡胶制品，其中塑料包装材料成为近 40 年来世界上发展最快、用量最大的包装材料，如用于火腿肠衣的聚偏氯乙烯(PVDC)^[1]和用于肉品果蔬包装的乙烯-乙稀醇共聚物(EVOH)^[2]等。食品塑料包装材料与其他包装材料相比在包装特性方面有很多优点，如质轻、力学性能好、适宜的阻隔性和渗透性、优良的化学稳定性和光学性能等。大量使用塑料包装材料已经对环境造成了严重的负担，而且有些塑料包装材料甚至还存在食品安全隐患。

聚乳酸(PLA)是具有优良的生物相容性和生物降解性的一种聚合物材料，其卫生性能良好，是目前备受关注的环境友好包装材料之一^[3-4]。在各种可

降解聚合物材料中，聚乳酸的力学性能和阻隔性能稍差，但目前对其的研究已取得很大的进展。聚乳酸(PLA)具有聚 D-乳酸(PDLA)、聚 L-乳酸(PLLA)和聚消旋乳酸(PDLLA)3 种基本立体构型，其中 PLLA 是研究和应用最广泛的聚乳酸之一，它无毒，可生物降解，并且具有良好的生物相容性，其降解最终产物为 H₂O 和 CO₂，不会造成环境污染^[5-6]。PLLA 适用于吹塑、热塑等各种加工方法，应用十分广泛。比如可用于加工从工业到民用的各种塑料制品、食品包装用品、无纺布、工业及民用布，以及加工成农用织物、保健织物、抹布、卫生用品、室外防紫外线织物、帐篷布、地垫面等，业界对其市场前景十分看好。文中将对 PLLA 的力学性能及阻隔性等包装特性方面的研究进行综述，并对 PLLA 作为包装材料的应用提出了

收稿日期：2013-09-11

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

作者简介：张晓燕(1988-)，女，内蒙古人，内蒙古农业大学硕士研究生，主攻食品包装与储运。

通讯作者：董同力嘎(1972-)，男，蒙古族，内蒙古人，博士，内蒙古农业大学教授、博士生导师，主要研究方向为高分子材料、食品包装与储运。

一些展望。

1 PLLA 薄膜

1.1 取向薄膜

高分子链在外力作用下,由折叠状或无规线团状被拉伸而发生取向。高分子材料的加工一般在熔融态进行,此过程中高分子将发生流动,所以许多高分子产品都有一定程度的取向。高聚物取向后,其力学性能、光学性能和结晶动力学性能,甚至热力学性能都有不同程度的改变,因此研究 PLLA 的取向对 PLLA 材料的加工工艺和改善 PLLA 制品的综合性能具有重要的意义。

与聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚苯乙烯(PS)薄膜相似,PLLA 薄膜的力学性能可以通过机械拉伸取向来改善。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^[7]。Lee 等人报道高度取向的 PLLA 薄膜可在 80 °C 时拉伸实现^[8]。相比之下,Gruber 等人在 63~70 °C 的较低温度范围内进行纵向拉伸,在室温下再进行横向拉伸制备了较高取向度的双向拉伸薄膜^[9],这种取向的 PLLA 薄膜具有较高的结晶度和尺寸稳定性,其结晶有序性和取向取决于横纵向拉伸比^[10]。研究双向拉伸薄膜的力学性能发现,薄膜的弹性强度和模量分别达到了 145 MPa 和 3.8 GPa^[11]。经过双轴拉伸后,又能提高 PLLA 的阻湿性能,Stoclet 等人指出 PLLA 的阻湿性能的提高不是结晶度的变化占主要因素,而结晶区或无定形区的取向才是主要原因^[12]。

1.2 PLLA 的多晶态

PLLA 可形成 α-, β-, 或 γ-晶型并与制备条件相依。研究指出 PLLA 的 α-晶型还有一个亚稳态晶型,叫作 α'-晶型。PLLA 和 PDLLA 具有相同的结晶行为和多晶行为。α-晶型形成于通常条件下,如熔融冷却或从溶剂中结晶^[13~15],而 β-晶型在较高拉伸率的情况下出现^[16],其 γ-晶型较为罕见,有研究者发现在六甲基苯表面上成膜时 PLLA 产生的附生晶具有 γ-晶型^[17]。亚稳定的 α'-晶型在熔融结晶时 110 °C 以下的结晶区域内产生^[18~24],并在高温退火下可转变为 α-晶型^[25],与 PDLLA 共混时产生 α'-晶型的温度区域有变小的趋势^[26]。

1.3 PLLA 薄膜的阻隔性

Siparsky 等人报道 PLLA 的水蒸气渗透系数约为

$9.63 \times 10^{-14} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{[27]}$,说明 PLLA 对水蒸气的阻隔性是较低的。从 Auras 等人的结果看,取向的 PLLA 的水蒸气渗透系数约为 $1.34 \times 10^{-14} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,使对水蒸气阻隔性得到了大幅度的提高^[28],约 PET 的 4 倍,PS 的 3 倍。尽管 PLLA 是极性高分子,在湿度条件的变化下,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^[29]。

从 Lehermeier 等人的研究看,在 PLLA 基质中,CO₂ 的渗透系数为 $1.76 \times 10^{-17} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,O₂ 的渗透系数为 $3.3 \times 10^{-17} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{[30]}$,O₂ 的透过率比 CO₂ 的要高。然而从 Auras 等人测定的数据看,在 Poly(98% L-lactide) 中 CO₂ 的渗透系数在 $(2.77 \sim 4.18) \times 10^{-17} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 之间($25 \sim 45$ °C),比 PS 中的渗透系数 $1.55 \times 10^{-16} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 低,比 PET 中的渗透系数 $1.73 \times 10^{-18} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 要高;对于 O₂ 来说,其渗透系数在 $(3.5 \sim 10.8) \times 10^{-18} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 之间($5 \sim 40$ °C),而且随着水分活度的增加略有降低^[31~32]。从 Auras 的数据来看,在同一温湿度条件下 PLLA 的 CO₂ 的透过率比 O₂ 的要高出 5 倍左右。Lehermeier 和 Auras 等人的研究结果的差别很可能来自于 2 个研究组使用材料的结晶度和膜制备条件的不同而引起的。

Cocca 等人研究了结晶结构对水蒸气阻隔性的影响。尽管结晶度影响了水蒸气渗透系数,但是明显看到具有 α-晶型的 PLLA 对水蒸气的阻隔性比 α'-晶型的要高^[33],α-晶型的 PLLA 中的 O₂ 的渗透系数比 α'-晶型的要低,说明在不同温度下退火将得到不同阻隔性的 PLLA 薄膜^[34~35]。

1.4 物理老化对薄膜的影响

物理老化过程对 PLLA 材料的性能影响也很大。随着物理老化时间的推移,无定形 PLLA 的延展性从 300% (0 h) 减小到 6% (144 h),玻璃化转变温度 T_g 也随之增加^[36]。无定形 PLLA 经过物理老化后升温并冷结晶时,冷结晶速度比起未进行物理老化的 PLLA 要快得多^[37]。这些原因归结于未进行物理老化的 PLLA 分子链中具有较多的高能量态的 gg 构象异构体,这也是未老化的 PLLA 能够容易拉伸很长的主要原因。当物理老化后这些构象异构体转变为低能量态的 gt 构象异构体,与结晶相中的构象相同,所以物理老化的 PLLA 结晶速度加快,这导致了 PLLA 的力学性能和结晶性能的改变^[38]。在 T_g 以下,对无定

形 PLLA 进行物理老化和单轴拉伸时都可以得到介晶结构^[39]。

2 完全可降解共混材料

吴涛^[40]和陈卫丰^[41]等人已对 PLLA 共混材料的研究进展进行了综述。通过添加蒙脱土^[42-26]、 SiO_2 ^[47]、云母石^[48]、淀粉^[49]等添充剂会对 PLLA 的结晶速率、力学性能、热变形温度、氧气阻隔性和生物降解性能均产生影响,添加茶多酚能提高 PLLA 复合膜的抗菌性能^[50]。然而这些添充剂未能改善 PLLA 的韧性,通过与其他具有韧性的完全可降解材料共混将增加 PLLA 的柔韧性。

2.1 PLLA/PCL 共混体系

为了提高 PLLA/聚己内酯(PCL)共混体系的相容性,Wang 等人在 PLLA/PCL 共混物中加入亚磷酸三苯酯,提高了共混体系的相容性,使得 PLLA/PCL 共混物的断裂伸长率比纯 PLLA 有大幅度提高,而且酶解速率得到提高^[51]。杨静泽等人采用熔融共混的方法制备了 PLLA/PCL 共混材料,研究了 PLLA/PCL 共混材料的动力学性能、力学性能、热性能和微观形貌。结果表明,制备的 PLLA/PCL 共混材料为部分相容体系。材料拉伸强度随 PCL 含量的增加先增加后降低,当 PCL 质量分数为 30% 时,材料的拉伸强度为 55.9 MPa,比纯 PLLA 提高了 8%。冲击强度随 PCL 含量的增加而增大,当 PCL 质量分数为 50% 时,材料的冲击强度为 14.7 kJ/m²,比纯 PLLA 提高了 2.5 倍^[52]。

2.2 PLLA/PPC 共混体系

苏璇等人的研究表明随着聚碳酸亚丙酯(PPC)含量的增加,PLLA/PPC 共混材料由典型的脆性断裂向韧性转变,并且共混材料的模量降低,断裂伸长率增加,当 PPC 质量分数为 50% 时,共混物的断裂伸长率达到最大值 62%,比纯 PLLA 的断裂伸长率增加了 16 倍^[53]。

2.3 PLLA/PBS 共混体系

PLLA/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)熔融共混物在无定形区具有一定的相容性^[54],而更多的研究表明,当两组分的相对质量均较高时,PLLA 与 PBS 不相容^[55-57]。Chen 等人发现缩水甘油基功能化合物可作为 PLLA/PBS 共混体系的增溶剂,并提高了共混物的拉伸模量和断裂伸长率。在 PLLA/PBS 共混体系中,PBS 起成核作用,提高了 PLLA 的冷结晶速率^[58-60]。

3 PLLA 的多层膜

PLLA 多层膜的制备方法有效地提高了其阻隔性。在 PLLA 表面上涂覆壳聚糖/纳米黏土涂层,其氧气的透过率从 $736 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 大幅度降低到 $4 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,水蒸气透过率从 $556 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 减小到 $431 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ ^[61]。Svagan 等人利用壳聚糖作为介质,PLLA 表面上沉积了多层蒙脱土,层数达到 70 层时氧气透过率降低了 2 个数量级,透湿率降低了 20%^[62]。将塑化的小麦面筋蛋白膜作为中间层,两面涂覆 PLLA 制备多层膜后,PLLA 的透氧系数和透湿系数分别降低至大约 1/200 和 1/2^[63]。Fukuzumi 等人在 PLLA 的表面上沉积纳米纤维,制备出高阻氧性透明薄膜,其透氧系数降低至 1/746^[64]。

张新林等人利用等离子体增强化学气相沉积法在厚度为 40 μm 的 PLLA 基材上可以成功制备高阻隔 SiO_x 层,当沉积 SiO_x 层厚度为 174 nm 时, SiO_x 粒子堆积排列均匀致密,PLA 薄膜阻隔性得到明显改善,透氧率从原膜的 $167.52 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低到 $17.88 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,透湿率从原膜的 $132.93 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低到 $15.23 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ ^[65]。

4 结语

PLLA 和 PLLA 复合材料的无定形和结晶结构、结晶度、取向、物理老化、相容性以及相分离等众多因素影响着 PLLA 的力学、热学和加工性能,这种复杂的关系也对 PLLA 的气体阻隔性起到决定性作用。虽然无定形 PLLA 薄膜的加工和使用比结晶性 PLLA 薄膜要有利一些,但结晶性的 PLLA 的尺寸稳定性、阻隔性等方面比无定形 PLLA 要好。

由于聚乳酸自身成本高,而且作为包装材料的各种包装特性还不完全满足要求,越来越多的研究者仍然为 PLLA 的包装特性的调节和完善而努力工作。将来 PLLA 作为软包装材料仍需进一步研究,主要表现为:制备高强度、高韧性 PLLA 膜材料;提高 PLLA 的阻湿性能;在食品药品包装中的实际应用。

参考文献:

- [1] 江红波,柴朋飞,聂兴龙.浅谈 PVDC 及其在肉制品包装中的应用[J].肉类工业,2010(11): 6-7.

- JIANG Hong-bo, CHAI Peng-fei, NIE Xing-long. Introduction to PVDC and Its Application in Meat Products Packaging[J]. Meat Industry, 2010(11): 6-7.
- [2] 马沛嵒,苑会林. 乙烯-乙烯醇共聚物的应用及研究进展[J]. 塑料科技, 2005, 167(3): 54-58.
- MA Pei-lan, YUAN Hui-lin. Application and Research Progress of Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer [J]. Plastics Science and Technology, 2005, 167(3): 54-58.
- [3] GARLOTTA D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid) [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9(2): 63-84.
- [4] LI S, TENON M, GARREAU H, et al. Enzymatic Degradation of Stereocopolymers Derived from L-, DL-and Meso-lactides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67(1): 85-90.
- [5] JAMES LUNT. Large-acale Production, Properties and Commercial Application of Polylactic Acid Polymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59: 145-152.
- [6] 娄玲,尹静波,高战团,等. L-丙交酯和聚L-乳酸的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 72-75.
- LOU Ling, YIN Jing-bo, GAO Zhan-tuan, et al. The Preparation and Properties of L-lactide and Poly (L-lactide) [J]. Polymermater IALS Science and Engineering, 2003, 19(2): 72-75.
- [7] KAWASHIMA, NOBUYUKI, OGAWA, et al. Polylactic Acid "LACEA" [J]. Biopolymers Online, 2002.
- [8] 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(5): 907-914.
- [9] 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]. 1996-01-16.
- [10] OU X, CAKMAK M. X-ray Studies of Structural Development during Sequential and Simultaneous Biaxial of Poly-lacti Acid Film[J]. ANTEC, 2003: 1701-1705.
- [11] 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, 35(6): 69-73.
- WENG Yun-xuan. Review of Study of Synthesis, Production, Process and Application of PLA [J]. China Plastics Industry, 2007, 35(6): 69-73.
- [12] DELPOUVE, NICOLAS, GREGORY STOCLET, et al. Water Barrier Properties in Biaxially Drawn Poly (Lactic Acid) Films[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(15): 4615-4625.
- [13] IWATA, TADAHISA, YOSHIHARU DOI. Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-lactic Acid) Single Crystals [J]. Macromolecules, 1998, 31(8): 2461-2467.
- [14] ALEMAN C, LOTZ B, PUIGGALI, et al. Crystal Structure of the α -form of Poly (L-lactide) [J]. Macromolecules, 2001, 34(14): 4795-4801.
- [15] SASAKI S, ASAKURA T. Helix Distortion and Crystal Structure of the α -Form of Poly (L-lactide) [J]. Macromolecules, 2003, 36(22): 8385-8390.
- [16] ELING B, GOGOLEWSKI S, PENNINGS A J. Biodegradable Materials of Poly (L-lactic Acid): 1. Melt-spun and Solution-spun Fibres [J]. Polymer, 1982, 23(11): 1587-1593.
- [17] CARTIER L, OKIHARA T, IKADA Y, et al. Epitaxial Crystallization and Crystalline Polymorphism of Polylactides [J]. Polymer, 2000, 41(25): 8909-8919.
- [18] LORENZO D, MARIA L. Crystallization Behavior of Poly (L-lactic Acid) [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(3): 569-575.
- [19] YASUNIWA M, TSUBAKIHARA S, IURA K, et al. Crystallization Behavior of Poly (L-lactic Acid) [J]. Polymer, 2006, 47(21): 7554-7563.
- [20] PAN P, ZHU B, KAI W, et al. Effect of Crystallization Temperature on Crystal Modifications and Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 54-62.
- [21] ZHANG J, DUAN Y, SATO H, et al. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly (L-lactic Acid) Revealed by Infrared Spectroscopy [J]. Macromolecules, 2005, 38(19): 8012-8021.
- [22] KAWAI T, RAHMAN N, MATSUBA G, et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-lactic Acid) [J]. Macromolecules, 2007, 40(26): 9463-9469.
- [23] ZHANG J, TASHIRO K, TSUJI H, et al. Disorder-to-order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly (L-lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC [J]. Macromolecules, 2008, 41(4): 1352-1357.
- [24] YASUNIWA, MUNEHISA, KOJI I, et al. Melting Behavior of Poly(L-lactic Acid): Effects of Crystallization Temperature and Time [J]. Polymer, 2007, 48(18): 5398-5407.
- [25] PAN P, ZHU B, DONG T, et al. Polymorphic Transition in Disordered Poly (L-lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures [J]. Macromolecules, 2008, 41(12): 4296-4304.
- [26] PAN P, LIANG Z, DONG T, et al. Blending Effects on Polymorphic Crystallization of Poly (L-lactide) [J]. Macromolecules, 2009, 42(9): 3374-3380.

- [27] SIPARSKY G L, VOORHEES, et al. Water Transport in Polylactic Acid(PLA), PLA/Polycaprolactone Copolymers, and PLA/Polyethylene Glycol Blends [J]. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, 5(3): 125–136.
- [28] AURAS R A, PAUL S P, JAGJIT J S. 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.
- [29] AURAS R A, HARTE B, SELKE S, et al. Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films [J]. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2003, 19(2): 123–135.
- [30] LEHERMEIER, HANS J, DORGAN J R, et al. Gas Permeation Properties of Poly(Lactic Acid) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(2): 243–251.
- [31] AURAS R, BRUCE H, SUSAN S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835–864.
- [32] AURAS R, BRUCE H, SUSAN S. 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.
- [33] COCCA M, LORENZO M L D, MALINCONICO M, et al. Influence of Crystal Polymorphism on Mechanical and Barrier Properties of Poly(L-lactic Acid) [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(5): 1073–1080.
- [34] COURGNEAU C, DOMENEK S, LEBOSS R, et al. Effect of Crystallization on Barrier Properties of Formulated Polylactide [J]. *Polymer International*, 2012, 61(2): 180–189.
- [35] DRIESKENS M, PEETERS R, MULLENS J, et al. Structure Versus Properties Relationship of Poly(Lactic Acid). I. Effect of Crystallinity on Barrier Properties [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, 47(22): 2247–2258.
- [36] PAN Peng-ju, BO Zhu, YOSHIO I. Enthalpy Relaxation and Embrittlement of Poly(L-lactide) during Physical Aging [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(26): 9664–9671.
- [37] PAN P, LIANG Z, DONG T, et al. Roles of Physical Aging on Crystallization Kinetics and Induction Period of Poly(L-lactide) [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(21): 8011–8019.
- [38] PAN P, ZHU B, DONG T, et al. Conformational and Microstructural Characteristics of Poly(L-lactide) during Glass Transition and Physical Aging [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129: 184902.
- [39] ZHANG T, HU J, DUANY, et al. Physical Aging Enhanced Mesomorphic Structure in Melt-quenched Poly(L-lactic acid) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(47): 13835–13841.
- [40] 吴涛, 赵西坡, 林真, 等. 完全降解聚乳酸共混复合材料的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2013(2): 84–88.
- WU tao, ZHAO Xi-po, LIN Zhen, et al. The Research Progress of Fully Biodegradable Polylactic Acid Blends Material [J]. *Polymer Bulletin*, 2013(2): 84–88.
- [41] 陈卫丰, 居学成, 翟茂林. 完全生物降解聚乳酸共混复合材料的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(2): 171–174.
- CHEN Wei-feng, JU Xue-cheng, ZHAI Mao-lin. The Research Progress of Fully Biodegradable Polylactic Acid Blends Material [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(2): 171–174.
- [42] BANDYOPADHYAY S, CHEN R, GIANNELIS E P. Biodegradable Organic Inorganic Hybrids Based on Poly(L-lactic acid) [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering Washington*, 1999, 81: 159–160.
- [43] SINHA R S, YAMADA K, OKAMOTO M, et al. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-performance Biodegradable Materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(7): 1456–1465.
- [44] 任杰, 董博. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究 [C]//全国高分子学术论文报告会. 北京, 2005: 1097–1100.
- REN Jie, DONG Bo. Study on the Preparation and Properties of Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites [C]//The National Polymer Academic Papers Report. Beijing, 2005: 1097–1100.
- [45] KOH H C, PARK J S, JEONG M, et al. Preparation and Gas Permeation Properties of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes [J]. *Desalination*, 2008, 233(1): 201–209.
- [46] RHIM J W, HONG S I, HA C S. Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/Nanoclay Composite Films [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 612–617.
- [47] 张予东, 张二琴, 郭有钢, 等. 聚乳酸/纳米 SiO₂ 复合材料的熔融和冷结晶行为 [J]. *化学研究*, 2012, 23(6): 79–85.
- ZHANG Yu-dong, ZHANG Er-qin, GUO You-gang, et al. Melting Behavior and Cold Crystallization of Poly(L-lactic acid)/Nano-silica Composite [J]. *Chemical Research*, 2012, 23(6): 79–85.
- [48] SINHA R S, YAMADA K, OKAMOTO M, et al. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites 3. High-performance Biodegradable Materials [J]. *Chemistry of Materials*,

- 2003,15(7):1456-1465.
- [49] 李申,周晔,任天斌,等.聚乳酸/淀粉复合材料的制备及性能研究[J].塑料,2006,35(4):7-11.
- LI Shen,ZHOU Ye,REN Tian-bin,et al. Study on the Preparation and Properties of Polylactide/Starch Blends [J]. Plastics,2006,35(4):7-11.
- [50] DUFRESNE C J,FARNWORTH E R. A Review of Latest Research Findings on the Health Promotion Properties of Tea [J]. The Journal of Nutritional Biochemistry,2001,12(7):404-421.
- [51] WANG L,MA W,GROSS R A,et al. Reactive Compatibilization of Biodegradable Blends of Poly (Lactic Acid) and Poly(ϵ -caprolactone) [J]. Polymer Degradation and Stability,1998,59(1):161-168.
- [52] 杨静泽,胡珊,高虎亮.聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究[J].工程塑料应用,2013,41(5):26-28.
- YANG Jing-ze,HU Shan,GAO Hu-liang. Properties of Poly-lactic Acid/Polycaprolactone Blends [J]. Engineering Plastics Application,2013,41(5):26-28.
- [53] 苏璇,韩常玉,庄宇刚,等.聚乳酸与聚丙撑碳酸酯共混体系的性能[J].应用化学,2007,24(4):480-482.
- SU Xuan,HAN Chang-yu,ZHUANG Yu-gang,et al. Properties of Polylactic Acid/Poly Propylene Carbonate Blends [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,2007,24(4):480-482.
- [54] PARK J W,SEUNG S I. Phase Behavior and Morphology in Blends of Poly (L-lactic Acid) and Poly (Butylene Succinate) [J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,86(3):647-655.
- [55] CHEN G X,KIM H S,KIM E S,et al. Compatibilization-like Effect of Reactive Organoclay on the Poly (L-lactide)/Poly (Butylene Succinate) Blends [J]. Polymer,2005,46(25):11829-11836.
- [56] SHIBATA M,INOUE Y,MIYOSHI M. Mechanical Properties, Morphology, and Crystallization Behavior of Blends of Poly (L-lactide) with Poly (Butylene Succinate-co-L-lactate) and Poly (Butylene Succinate) [J]. Polymer,2006,47(10):3557-3564.
- [57] PARK J W,IM S S,KIM S H,et al. Biodegradable Polymer Blends of Poly (L-lactic Acid) and Gelatinized Starch [J]. Polymer Engineering and Science,2000,40(12):2539-2550.
- [58] CHEN G X,KIM H S,KIM E S,et al. Compatibilization-like Effect of Reactive Organoclay on the Poly (L-lactide)/Poly (Butylene Succinate) Blends [J]. Polymer,2005,46(25):11829-11836.
- [59] SHIBATA M,INOUE Y,MIYOSHI M. Mechanical Properties, Morphology, and Crystallization Behavior of Blends of Poly (L-lactide) with Poly (Butylene Succinate-co-L-lactate) and Poly (Butylene Succinate) [J]. Polymer,2006,47(10):3557-3564.
- [60] PARK J W,IM S S,KIM S H,et al. Biodegradable Polymer Blends of Poly (L-lactic Acid) and Gelatinized Starch [J]. Polymer Engineering and Science,2000,40(12):2539-2550.
- [61] PARK S H,LEE H S,CHOI J H,et al. Improvements in Barrier Properties of Poly (Lactic Acid) Films Coated with Chitosan or Chitosan/Clay Nanocomposite [J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125(1):675-680.
- [62] SVAGAN A J,ÅKESSON A,CÁRDENAS M,et al. Transparent Films Based on PLA and Montmorillonite with Tunable Oxygen Barrier Properties [J]. Biomacromolecules,2012,13(2):397-405.
- [63] CHO S W,GALLSTEDT M,HEDENQVIST M S. Properties of Wheat Gluten/Poly(Lactic Acid) Laminates [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2010,58(12):7344-7350.
- [64] FUKUZUMI H,SAITO T,IWATA T,et al. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-mediated Oxidation [J]. Biomacromolecules,2008,10(1):162-165.
- [65] 张新林,许文才,王正铎,等.聚乳酸薄膜表面 SiO_x 层的制备与阻隔性研究 [J].中国印刷与包装研究,2010,2(5):61-64.
- ZHANG Xin-lin,XU Wen-cai,WANG Zheng-duo,et al. Preparation and Barrier Property of SiO_x Layer on Polylactic Acid Film [J]. China Printing and Packaging Study,2010,2(5):61-64.