

单体比例对丙烯酸酯水性上光油性能的影响

王永涛, 乔晓龙, 崔冬冬, 陈默
(曲阜师范大学, 日照 276800)

摘要: **目的** 探究聚合软硬单体比例对水性上光油性能的影响。 **方法** 以丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为软硬单体, 过硫酸铵为引发剂, 采用半连续自由基乳液聚合方式合成目标上光油, 通过改变配方中软硬单体的质量比, 分析单体比例对水性上光油的成膜性、吸水率、玻璃化转变温度, 以及涂覆后的明度、光滑度、耐磨性和耐水性等性能的影响。 **结果** 软硬单体质量比在17:13到2:3(接近1:1)时, 由于亲水与疏水基团的共同作用, 水性上光油成膜性、明度、光滑度和耐磨性达到最佳。 **结论** 实验合成的环保水性上光油具有优良的成膜性和透明度, 可以满足印刷品和纸包装材料涂覆时的综合性能要求。

关键词: 单体比例; 丙烯酸酯; 水性上光油

中图分类号: TB484.6; TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)03-0048-06

Effects of Monomer Ratio on the Waterborne Varnish Properties of Acrylate

WANG Yong-tao, QIAO Xiao-long, CUI Dong-dong, CHEN Mo
(Qufu Normal University, Rizhao 276800, China)

ABSTRACT: To discuss the effects of the polymerizing soft and hard monomer ratio on the waterborne varnish properties of acrylate. Waterborne acrylate varnish was prepared by semi-continuous radical emulsion polymerization using butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as the soft and hard monomers, and ammonium persulfate as the initiator. By changing the mass ratio of soft monomer and hard monomer in the formula, the effects of monomer ratio on the properties of waterborne acrylate were analyzed, including film-forming property, water absorption and the glass transition temperature as well as its transparency, smoothness, wear resistance and water resistance after coating. The film-forming property, transparency, smoothness and wear resistance of the waterborne varnish were optimal when the soft and hard monomer ratio was 17:13~2:3 (close to 1:1) due to the interactions between hydrophobic and hydrophilic groups. The environment friendly waterborne varnish synthesized by the experiment had excellent film-forming property and transparency, which could meet the comprehensive performance requirements for coating of print and paper packaging materials.

KEY WORDS: monomer ratio; acrylate; waterborne varnish

传统BOPP、PET塑膜复合纸虽在耐磨性、光泽度等方面性能优异, 但不利于废纸的回收利用, 易对环境造成污染。上光油是用于印刷品上的一种装饰性和保护性功能涂料, 经其涂覆的纸张可很好地解决纸塑复合膜难回收等问题, 且其外观可与塑膜纸相媲

美。其中, 水性上光油是由水、合成树脂单体以及助剂通过乳液聚合而成, 具有无毒、无污染、低刺激、低VOC(常温易挥发有机物质的总称)、低成本、来源广等特点^[1-2], 逐渐成为上光油研发的重点, 并有望广泛应用于书刊、食品与医药包装等领域。采用丙烯酸酯

收稿日期: 2014-06-07

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(201310446034); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2012CL019); 广东省产品包装与物流普通高校重点实验室开放基金(2011008)

作者简介: 王永涛(1990—), 男, 山东滨州人, 曲阜师范大学工学院本科生, 主攻包装材料与工程。

通讯作者: 陈默(1977—), 女, 博士, 曲阜师范大学工学院副教授, 主要研究方向为食品包装与安全。

类单体经共聚反应制得上光油乳液^[3],并对其成膜性、光泽度和耐磨性等进行测试,分析了制备单体组成对水性上光油性能的影响,得出水性上光油性能最佳时软硬单体比例,为环保型水性上光油^[4]的研制与开发提供参考。

1 实验仪器与材料

实验仪器:DF-II集热式磁力加热搅拌器,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;恒温恒湿试验箱,无锡市兰博科技有限公司;X-Rite938型分光光度计,深圳市大伟兴科技有限公司;DC-BKP10000B型电脑测控别克式平滑度仪,四川省长江造纸仪器厂;摩擦系数仪,济南兰光机电技术有限公司;QFS-A型涂布耐洗刷性测试仪,天津市京润建筑仪器厂;DSC-200PC差示扫描量热仪,德国耐驰公司。

主要原料:丙烯酸丁酯BA(AR),天津博迪化工股份有限公司;甲基丙烯酸甲酯MMA(AR),天津博迪化工股份有限公司;丙烯酸(AR),天津博迪化工股份有限公司;过硫酸铵(AR),天津市大茂化学试剂厂;十二烷基硫酸钠,青岛市化学试剂有限公司;碳酸氢钠,天津市广成化学试剂有限公司;亿王纸业 double A生产的A4纸,超市购买。

2 实验方法

2.1 水性上光油乳液制备

实验采用半连续乳液聚合方法进行树脂合成^[5-6]。

参考fox公式^[7],实验选择主要单体丙烯酸丁酯(BA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的质量比分别为17:13,5:4,41:42,6:7和2:3等5个样品,记为样品1—5,其配方见表1。具体实验步骤^[8-9]如下所述。

1) 用量筒量取去离子水和混合组分1(取15%),加入三口瓶中作打底乳液。

2) 用量筒量取去离子水和乳化剂(混合组分2),混合均匀后加入三口瓶。

3) 配制质量分数10%的过硫酸铵引发剂(混合组分3)。

4) 向混合组分2中加入混合组分3,在80℃下保温20 min。

5) 滴加剩余混合组分1(剩余的85%),约1 h滴完。

6) 滴加质量分数为2%的过硫酸铵引发剂(混合组分4),确保反应体系内无单体残留,约5 min滴完,保温2 h以上。

7) 降温至45~50℃,加碳酸氢钠调节pH值为7~8。

该上光油的制备在单体饥饿状态下进行聚合^[10-11],即单体滴加速度小于反应聚合速度。实验重复3次,所得上光油乳液备用。

2.2 上光油涂覆及性能测试

将制得的上光油用线棒涂布器定量、均匀地涂布到A4纸张上,待纸张干燥后备用。每次实验均涂覆3张。

测试上光油的成膜性、吸水率、玻璃化转变温度,以及涂覆纸的明度、平滑度、耐水性、耐摩擦性和附着

表1 不同单体质量比下上光油组分配方

Tab.1 Formula of waterborne acrylate varnish with different monomer mass ratios

g

配方	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
丙烯酸丁酯(BA)	28.3	26.5	26.5	23.1	20
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	21.7	23.5	23.5	26.9	30
丙烯酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
混合组分1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
AES	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
有机硅	1	1	1	1	1
混合组分2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
去离子水	5	5	5	5	5
混合组分3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
去离子水	5	5	5	5	5
混合组分4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
去离子水	5	5	5	5	5

性等参数,进而分析聚合单体比例导致的上光油性能差异。

2.2.1 上光油性能测试

1) 成膜性。上光油的成膜性用涂刷观察法测定。将上光油在 25 ℃ 下用线棒涂布器涂布约 100 μm 厚,自然干燥后观察上光油膜是否出现开裂、发白、粉化等现象。

2) 吸水率。上光油吸水率按照 HG/T 3856—2006 测试而得^[12]。首先按规定制备 3 块试样。涂覆前测量紫铜片的质量,2 次涂覆干燥后,将试样垂直浸入盛有 (23 ± 2) ℃ 蒸馏水的烧杯中,浸水 24 h 后,用镊子取出,迅速用滤纸吸干涂膜表面的水分,立即称重。上光油吸水率 W 按公式(1)计算得到。

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为紫铜片质量; m_1 为浸水前试样质量; m_2 为浸水后试样质量。

3) 玻璃化转变温度。上光油的玻璃化转变温度的测定参考 GB/T 19466.3—2004^[10]。升温程序为:−100 ℃ 保温 5 min,然后以 10 ℃/min 的速率升温至 200 ℃,保温 10 min;以 10 ℃/min 的速率降温至 −100 ℃,保温 10 min,再以 10 ℃/min 的速率升温至 200 ℃。

4) 固含量。按照 GB 1725—79(88)先将干燥洁净的培养皿在 160 ℃ 烘箱内焙烘 30 min。取出放入干燥器中,冷却至室温后称量。用磨口滴瓶取样,以减量法称取 2 g 试样,置于已称量的培养皿中,使试样均匀地流布于容器的底部,然后放于一定温度的恒温恒湿烘箱内焙烘约 10 min 后,取出放入干燥器中冷却至室温后称量,再放入烘箱内焙烘 30 min,取出放入干燥器中冷却至室温后称量,至前后 2 次称量的质量差不大于 0.01 g 为止。试验平行测定 2 个试样。固体含量 X 按式(2)计算:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_1 为容器质量; m_2 为焙烘后试样和容器质量; m 为试样质量。

2.2.2 上光油涂覆纸性能测试

1) 明度。采用 X-Rite938 型分光光度计测试纸张的 Lab 值,以确定涂覆纸的透明度和上光油的明度。实验以基材(白纸)作为校正白板,对涂覆纸张进行测试并记录其 Lab 值。实验同一试样选取不同位置测试 10 次,取平均值。

2) 表面平滑度。用 DC-BKP10000B 型电脑测控别克式平滑度仪测试纸张的平滑度,用摩擦因数仪测定纸张表面粗糙度。测试平滑度时,首先裁切 50 mm × 50 mm 的 10 个试样,将其放置在玻璃毡上,选择合适档位进行测试。用摩擦因数仪测定涂覆纸张的最大静摩擦因数 μ_s 和动摩擦因数 μ_d ,每张涂覆纸测试 6 次。

3) 耐水及耐摩擦性能。涂覆纸的耐水性是将浸湿的滤纸(20 mm × 20 mm)同时覆盖在已涂覆的不同试样上,以纸张透湿先后作为耐水性能指标。

实验采用 QFS-A 型涂布耐洗刷性测试仪测试涂覆纸张的耐摩擦性能,该仪器执行 GB/T 9266—88 标准,毛刷与纸张压力为 (4.5 ± 0.02) N。实验时,将试样粘贴至玻璃板上,分别进行无水摩擦和有水试验,以考察水对纸张耐摩擦性能的影响。

3 结果与讨论

上光油的成膜性、附着性、耐水性、明度、平滑度及耐磨性是评价上光油质量的重要指标,黏度、吸水率和玻璃化转变温度等对上光油性能也有重要影响。实验在测定上述性能参数的基础上,分析不同单体比例对上光油及其涂敷纸性能的影响规律。

3.1 固含量

固含量对上光油的黏度和流平性起着重要作用。通过测量得到各样品的固含量,样品 1—5 的固含量分别为 48.2%, 49.6%, 49.4%, 48.7%, 49.1%。

可以看出,在实验范围内不同单体质量比所制备的上光油固含量变化不大,可以确保上光油固含量符合使用要求。

3.2 成膜性

反复实验发现,软单体比例越大,所制上光油在纸张上的成膜性越好,特别是软单体的添加量超过所添加单体总量的 50% 时,其成膜性能明显提高^[13]。其原因是软硬单体的质量比接近 1:1 时,较多的软单体聚合物在上光油成膜过程中发挥了重要的作用。若软单体的比例继续增大,上光油成膜性虽好,但其耐水性、耐摩擦性等显著降低。成膜性好坏是优异上光油的关键,基于此,实验选用软、硬单体质量比为 17:13, 5:4, 41:42, 6:7 和 2:3 的上光油为研究对象,进行聚合单体比例的选定和性能测试分析。

3.3 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度(t_g)是水性上光油的固有性质,是其分子运动形式的宏观表现,直接影响材料的使用性能和工艺性能。实验对不同样品分别测试了其玻璃化转变温度^[14-15],结果见表2,其DSC随温度的变化曲线见图1(以样品2为例)。由差示扫描量热计测得的 t_g (实验值)可看出,该值与Fox公式预测获得的 t_g (计算值)有较大的偏差。

表2 不同单体比例时上光油的 t_g 值

Tab.2 t_g values of waterborne acrylate varnish with different monomer ratios

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
t_g 计算值	-5	0	5	10	20
t_g 实验值	5	8	10	20	30

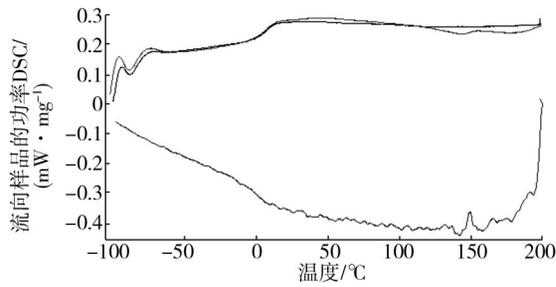


图1 样品2的DSC曲线
Fig.1 DSC curve of sample 2

3.4 上光油明度

明度表示物质反光度的大小,该实验以纸张涂覆光油前后反光程度的大小改变来反映上光油的透明度。实验用分光光度计对涂覆纸明度的相关参数进行测试,取Lab值中L值(L表示明亮度,+L高,表示较白;-L高,表示较黑)对其进行分析,结果见图2。

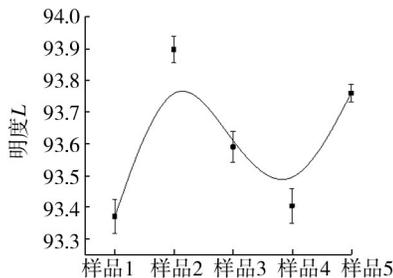


图2 软硬单体质量比不同时的明度值

Fig.2 L values of waterborne acrylate varnish with different soft and hard monomer mass ratios

从图2可看出,涂覆纸张明度均有不同程度的下降,涂覆纸明度随上光油软硬单体质量比的不同,表现为先上升后下降继而又上升的曲线。上光油软硬单体质量比为5:4时,其涂覆纸明度值较好。随着硬单体质量比的增加,明度值增加;当硬单体比例超过软单体时,玻璃化转变温度先降低而后又增加。可见,就明度值而言,软硬单体质量比为1:1时,上光油的明度可达到较优效果。

3.5 表面平滑度

平滑度表示纸张涂覆后表面的光滑程度,其在一定程度上能够表示涂覆光油后纸张表面的粗糙程度。受试涂覆纸平滑度随单体质量比不同的变化趋势见图3。

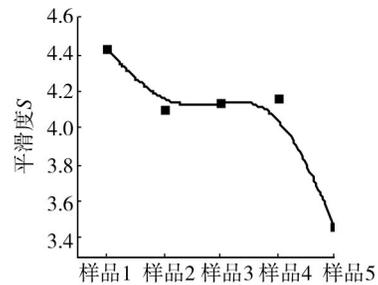


图3 不同的上光油平滑度值

Fig.3 Smoothness values of waterborne acrylate varnish with different

由图3可知,软硬单体质量比对上光油涂膜后的平滑度有一定影响。观察曲线的变化规律,涂覆纸平滑度大致随上光油软硬单体质量比的减小而降低,说明随着硬单体的增加,涂膜的平滑度越来越差。图3显示,单体质量比在5:4到6:7之间时曲线出现平台,说明当软硬单体质量比在此范围内,上光油的表面平整度较好,且变化较小。实验发现,虽然软单体比例较高时上光油成膜性好,但其流平性较差。值得指出的是,影响平滑度的因素较多,如涂布均匀程度、纸张表面性能、干燥方式等,实验时还需多方面考虑。

摩擦因数是印刷和包装行业实现自动化操作的重要基础,实验对涂覆纸的动态和静态摩擦因数进行了测定,结果见图4。

因为软硬单体质量比为17:13时,软单体含量超过硬单体,导致上光油表面的黏度过大,无法测得涂覆纸的摩擦因数,所以图4中曲线起点从5:4开始。涂覆纸摩擦因数随产品单体质量比变化的曲线是先上升后下降,单体质量比在41:42时,摩擦因数达到峰值。对于上光油来说,要求最大静摩擦因数 μ_s 比

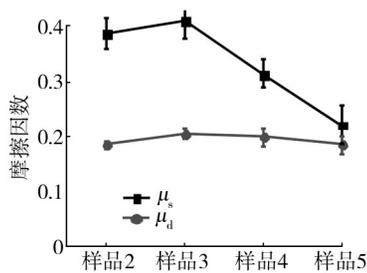


图4 不同单体质量比对上光油摩擦因数的影响

Fig.4 Effect of monomer mass ratio on μ_s and μ_d of waterborne acrylate varnish

动摩擦因数 μ_d 略大,这样上光油既能经受一定摩擦,其表面又尽可能光滑。基于以上考虑,软硬单体比例选择接近1:1时,涂敷纸最大静摩擦系数和动摩擦系数适中,其表面光滑程度较好。

3.6 吸水率、耐水性和耐摩擦性

吸水率是衡量上光油性能的一个重要指标。吸水率低,上光油涂覆印刷品后,可使涂覆纸在潮湿环境中不易吸水溶胀,从而可进一步拓展其使用范围。对不同单体质量比制得的上光油吸水率进行测定,结果见图5。

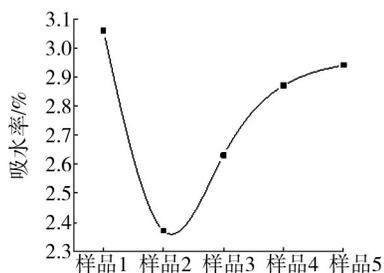


图5 软硬单体质量比对吸水率的影响

Fig.5 Effects of soft and hard monomer mass ratio on the water absorption of varnish

由图5可知,上光油的吸水率最小值出现在5:4到41:42之间,而软硬单体质量比高于或低于此范围时,上光油的吸水率都有所增加。据此,说明吸水率与软硬单体质量比存在密切关系。当软硬单体的质量相近时,由于亲水与疏水基团的共同作用,形成的膜比较稳定。另外,影响上光油吸水率的因素有很多,比如涂膜时的干燥度、成膜助剂的用量等。

上光油附着牢固程度决定产品的使用寿命。为了分析上光油的附着力大小,实验对试样的耐水浸泡、耐水摩擦、干态摩擦及其附着性进行了测试。

上光油膜的静态耐水(干态)和水作用下(湿态)

的耐磨性有关数据见表3。

表3 不同软硬单体对上光油耐磨性和耐水性的影响

Tab.3 Effect of soft and hard monomer ratio on the abrasion resistance and water resistance of waterborne acrylate varnish

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
摩擦性(湿)/次	13	38	83	29	2
摩擦性(干)/次	601	699	583	305	150
耐水性	++	+++	++	++	+

注:以“+”多少表示上光油的耐水性优劣。

表3中数据表明,随着硬单体含量的增加,上光油的耐磨性和耐水性总体呈下降趋势。特别是软硬单体质量比为5:4时,上光油的耐磨性达到最好。其原因主要是软硬单体质量比接近1:1时,反应形成的胶束离子大小比较均匀,成膜后的阻力较小,因而其耐摩擦性能越高。软硬单体质量比的变化对上光油的耐水性也有明显影响,但由于影响上光油耐水性的因素很多,比如涂布时的厚度、上光油的附着性等,因此表3中上光油耐水性的变化有一定波动。

经多次涂覆实验,上光油的附着性随着软单体含量的增加而增强,软硬单体质量比大于41:42时,所制上光油附着性较好,但质量比为6:7时,有部分涂覆膜易剥落,硬单体比例再大时,上光油无法附着。实验得出,软单体含量越多,玻璃化转变温度越低,因而软单体对上光油的附着性发挥着重要的作用。若软单体含量过高时,会出现上光油的流平性能差的问题。从上光油的附着性和流平性考虑,软硬单体含量相近时,上光油性能优异。

4 结语

水性上光油性能主要取决于软硬单体比例(质量比),软单体所占比例越多,产品的成膜性能好,但耐磨性差;硬单体较多,产品耐磨但成膜性差。软硬单体质量比为41:42到5:4,即软硬单体质量比接近1:1时,软硬单体在聚合成链过程中,软硬单体交错排列,具有成膜性好、平滑度优、透明度高和耐磨性强等优点,其合成工艺成熟稳定、简单合理。

参考文献:

- [1] 蔡训儒,张浩,徐卫兵,等. 高分子乳化剂的合成及其在水性上光油中的应用研究[J]. 包装工程,2011,32(7):65—68.
CAI Xun-ru, ZHANG Hao, XU Wei-bing, et al. Synthesis of

- Polymer Emulsifier and Its Application in Waterborne Varnish[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7):65—68.
- [2] OVERBEEK A, BUCKMANN F, MARTIN E, et al. New Generation Decorative Paint Technology[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48(2):125—139.
- [3] 罗弘, 卫志贵. 丙烯酸系乳液共聚物玻璃化转变温度的研究[J]. 精细化工, 1997, 14(5):42—45.
LUO Hong, WEI Zhi-gui. Study on T_g of Acrylic Emulsion Copolymer[J]. Fine Chemicals, 1997, 14(5):42—45.
- [4] MOAYED S H, FATEMI S, POURMAHDIAN S. Synthesis of a Latex with Bimodal Particle Size Distribution for Coating Applications Using Acrylic Monomers[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(4):312—319.
- [5] HANSEN N M, JANKOVA K, HVILSTED S. Fluoropolymer Materials and Architectures Prepared by Controlled Radical Polymerizations[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(2):255—293.
- [6] 辛秀兰, 朱贤玲, 杨华, 等. 高粘度高光泽苯丙乳液制备研究[J]. 包装工程, 2008, 29(1):24—26.
XIN Xiu-lan, ZHU Xian-ling, YANG Hua, et al. Preparation of High Viscosity and High Gloss Styrene-acrylic Ester Emulsion[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(1):24—26.
- [7] FOX T. Influence of Different and Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System[J]. Bull Am Phys Soc, 1956, 1(2):123.
- [8] GUO J S, ANDERHOFF J W. Microemulsion Polymerization of Styrene[J]. Poly Sci Polym Chem Ed, 1989, 27(2):691—710.
- [9] 金振华. 环保型水性上光油的研制与应用[J]. 包装工程, 2003, 24(1):16—17.
JIN Zhen-hua. Study and Application of Keep Condition Watermanship Glaze Oil[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(1):16—17.
- [10] 李红强, 宫瑾, 王雷, 等. 印刷纸张用苯丙水性上光油的研制[J]. 包装工程, 2004, 25(1):59—61.
LI Hong-qiang, GONG Jin, WANG Lei, et al. Preparation of Water-borne Lustering Oil on Printing Papers[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(1):59—61.
- [11] 高运福, 辛秀兰, 肖阳. 环保型水性上光油的研制及研究进展[J]. 包装工程, 2005, 26(5):109—114.
GAO Yun-fu, XIN Xiu-lan, XIAO Yang. Study and Development of Environmental Protective Water Based Glaze Oil[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5):109—114.
- [12] 齐晓堃. 印刷材料及适性实验指导书[M]. 北京:印刷工业出版社, 2009.
QI Xiao-kun. Experimental Instructions of Printing Materials and Printability[M]. Beijing:Printing Industry Press, 2009.
- [13] 赵景菊, 曲丽雯, 张晓东. 环保型上光油的制备及性能研究[J]. 青岛大学学报:工程技术版, 2009, 24(2):85—89.
ZHAO Jing-ju, QU Li-wen, ZHANG Xiao-dong. The Preparation and Performance Testing of an Environmental Varnish[J]. Journal of Qingdao University: E&T, 2009, 24(2):85—89.
- [14] ISO 11357—2:1999(E), 塑料—差示扫描量热法(DSC)第2部分:测定玻璃化转变温度[S].
ISO 11357—2:1999(E), Plastic—Differential Scanning Calorimetry(DSC)—Part 2:Determination of Glass Transition Temperature[S].
- [15] 刘杰凤, 黄敏, 金烈. 水性印刷纸张上光油用乳液的合成及性能[J]. 涂料工业, 2007, 36(6):56—58.
LIU Jie-feng, HUANG Min, JIN Lie. Synthesis and Properties of Clear Finish for Printing Papers[J]. Paint& Coatings Industry, 2007, 36(6):56—58.
-
- (上接第41页)
- Systems by Response Surface Method[J]. Journal of Southwest Forestry University, 2012(5):86—91.
- [13] 张一鸣, 袁媛, 郭明辉. 响应面法优化亚麻纤维/聚乳酸复合材料的制造工艺[J]. 东北林业大学学报, 2012(8):86—89.
ZHANG Yi-ming, YUAN Yuan, GUO Ming-hui. Manufacturing Process of Flax Fibers/Poly(lactic Acid) Composites Based on Response Surface Methodology[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2012(8):86—89.
- [14] GUAN J, HANNA M A. Functional Properties of Extruded Foam Composites of Starch Acetate and Corn Cob Fiber[J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3):255—269.
- [15] 付庆伟. 淀粉生物降解泡沫材料的制备及性能研究[D]. 天津:天津大学, 2007.
FU Qing-wei. Preparation and Study on the Performances of Starch-based Biodegradable Foams[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [16] 武娟娟, 康勇刚. 淀粉-纤维复合发泡缓冲材料的研究[J]. 包装工程, 2011, 32(3):39—42.
WU Juan-juan, KANG Yong-gang. Development of Starch-fiber Composite Foaming Cushion Material[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3):39—42.
- [17] XU Y, HANNA M A. Preparation and Properties of Biodegradable Foams from Starch Acetate and Poly (Tetramethylene Adipate-co-terephthalate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(4):521—529.
- [18] FRDRIC C, ERIC P, PATRICE D, et al. Starch-based Nano-biocomposites: Plasticizer Impact on the Montmorillonite Exfoliation Process[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(4):941—947.