

聚乳酸薄膜材料的阻隔性研究进展

魏海英, 郭红革

(齐鲁工业大学, 济南 250353)

摘要: **目的** 综述聚乳酸薄膜材料的优缺点和影响其阻隔性的因素及改性技术, 为包装 (尤其是食品软包装) 行业提供理论基础。**方法** 以聚乳酸薄膜材料为主, 总结影响聚乳酸阻隔性的自身原因, 从物理改性、复合改性、化学改性和表面涂覆处理等方面进行阐述。**结果** 聚乳酸可生物降解, 其制备和降解都不会污染环境, 但阻隔性差, 必须对其进行改性, 各种改性方法均有优劣。**结论** 聚乳酸薄膜材料的改性技术仍存在不足, 有待开发和完善一种不牺牲材料的生物相容性、设备简单、成本又低的改性技术。**关键词:** 聚乳酸; 可生物降解; 阻隔性能; 改性技术

中图分类号: TB484.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)11-0023-07

Research Progress of Barrier Properties of Polylactic Acid Film

WEI Hai-ying, GUO Hong-ge

(Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

ABSTRACT: The work aims to review the advantages and disadvantages of polylactic acid film materials and the factors and modified technology affecting the barrier properties, in order to provide theoretical basis for packaging, especially food flexible packaging industry. Based on polylactic acid film materials, the self-reason for the impact on polylactic acid barrier properties was summarized. The modification method of polylactic acid film was elaborated in such aspects as physical modification, compound modification, chemical modification and surface coating treatment. Polylactic acid was biodegradable, and its preparation and degradation did not pollute the environment, but it needed to be modified because of its poor barrier properties. Various modification methods had their respective advantages and disadvantages. As the modification technology of polylactic acid film material still has some shortcomings, a kind of simple and low-cost equipment without sacrificing the biocompatibility of materials is to be developed and improved.

KEY WORDS: polylactic acid; biodegradable; barrier properties; modified technology

为缓解石油资源紧缺和白色污染, 使用可生物降解的环保型材料迫在眉睫。难降解的塑料垃圾是白色污染的主要来源, 我国每年的塑料制品产量超过 1500 万 t^[1], 全球排名第二, 2015 年包装行业占全球塑料使用量近 40%^[2]。此外, 大部分的塑料聚氯乙烯、聚乙烯等以不可再生的石油为原料^[3], 由于其不能自然降解, 长期堆积会对环境造成危害^[4]。在各种塑料包装材料中, 聚乳酸(PLA)最具应用潜力。聚乳酸透明性及可印刷性良好, 且其基本原料——乳酸是人体固有的生理物质之一, 对人体无毒无害, 在食品包装市场上的应用前景广阔。聚乳酸是生物基包装材料, 相

比于其他石油基塑料具有许多优势, 如循环性、可回收性和安全性等。此外, 石油价格不断上涨, 导致石油基树脂价格不断提高, 也使 PLA 与传统合成树脂的价差减小, 因此, PLA 是在成本和性能上可与石油基塑料相竞争的植物基塑料。然而, 目前用 PLA 替代聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等石油基塑料的做法仅适用于对阻隔性要求较低的食品包装应用。PLA 对水蒸气、氧气、二氧化碳和氮气的阻隔性都较低^[5-6], 这可能会影响改性气氛包装(MAP)或碳酸饮料中的某些产品的质量和安全性。提高 PLA 的阻隔性, 使其在与 PET 及其他高性能塑料 (如聚酰胺(PA), 聚偏

收稿日期: 2016-12-19

作者简介: 魏海英 (1990—), 女, 齐鲁工业大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 郭红革 (1969—), 女, 齐鲁工业大学副教授, 主要研究方向为高分子结构与性能。

二氯乙烯(PVDC)或聚乙烯醇(PVA))的竞争中更具优势。阻隔性是衡量包装材料的重要标准,如透湿率(WVTR)和透氧率(OTR)等^[7],因此,利用阻隔性得到提高后的PLA来替代传统塑料包装材料对实现可持续发展非常有利。

1 聚乳酸

1.1 优缺点

聚乳酸是很受欢迎的高分子材料^[8-9],由可再生的生物植物资源(如玉米、大豆等)为原料通过化学方法合成^[8-10],广泛应用于包装、农业、医疗等领域^[11]。PLA可生物降解,并被美国食药局新规所认可,且可用于与酸性、油性等食品直接接触。PLA硬度较高,拉伸和弯曲模量高于传统通用树脂,具有良好的生物相容性和可生物降解性,降解的最终产物是H₂O和CO₂,无二次污染,成为取代传统塑料最有潜力的高聚物之一^[12]。然而,PLA自身也存在一些缺点,使其应用范围受到限制,如其柔韧性较差,冲击强度和断裂伸长率均低于通用树脂^[13]。由PLA的结构可知,PLA分子链中的羰基与邻近氧原子键共平面,而且与邻近碳原子的距离很近,不易旋转,造成分子链柔性差,呈现质硬且脆、抗冲击性差等特点^[14-15],此外,PLA熔融时易在酸、碱、醇及水的作用下发生降解,耐热性差^[16]。普通包装材料的透湿率和透氧率分别低于10 g/(m²·d)和100 cm³/(m²·(10⁻⁵ Pa)·d),高阻隔食品包装对于水蒸气及氧气的透过率要求分别在1 g/(m²·d)和1 cm³/(m²·(10⁻⁵ Pa)·d)以下^[17],PLA透湿率和透氧值分别在1 g/(m²·d)和1 cm³/(m²·(10⁻⁵ Pa)·d)以上,只能满足普通包装要求。为了更好地提高聚乳酸的阻隔性,满足特殊包装要求,需要对PLA进行改性来保证运输和存储过程中的安全和完整性^[18]。国内外许多专家对聚乳酸的改性进行了研究,通过对PLA原料配方和对其薄膜的改性来提高对氧气和水蒸气等的阻隔性,从而提升其与石油衍生的塑料产品间的竞争力^[19]。

1.2 应用

近年来PLA的应用越发广泛,主要因为PLA可以替代不可再生并且逐年减少的化石原料资源,为石油化工生产开拓新的原料来源。据欧洲生物塑料协会报道,2014年全球PLA生产量已超过27 000 t,预计在2019年翻1番。根据该协会报道,目前PLA最大的消费领域是食品、饮料和化妆品的包装。因为PLA的生物相容性,且对其功能特性的改性相对容易,使得它在其他市场也非常具有竞争性,如在生物医疗器械、纺织品、汽车电器和3D印刷等领域^[20]。

1) 医学领域。PLA因其独特的生物降解性和生

物相容性,最先进入医用领域,且已获得较为成功的应用,如一次性输液用具、医用支架、免拆型手术缝合线、手术器件等。

2) 包装领域。阻隔膜越来越广泛地应用到食品、药品等的包装领域,主要是为了防止空气中的水蒸气和氧气进入包装,导致食品、药品变质。PLA被认为可逐渐替代食品包装中的PET,因为两者的外观、热学性能和力学性能相似^[5]。此外,传统塑料很难分解,因此,在包装市场上用PLA替代传统树脂具有无限潜力,目前已经用PLA生产了一次性餐具、包装袋等^[13]。

3) 电子器件。随着电子信息的快速发展,电子元器件向着功能化、便携化发展,如日本NEC公司利用了PLA替代手机外壳、一些标准化插件和电脑外壳等。

PLA的应用领域还有很多,如建筑、服装和汽车等,随着对PLA的深入研究,其应用范围将会进一步扩大。

2 影响聚乳酸阻隔性的因素

影响PLA阻隔性的因素主要包括分子结构(自由体积等)、凝聚状态(结晶度、定向程度等)和外界因素(温度、湿度等)等。

1) 自由体积。聚乳酸是极性物质,易与极性小分子相互作用,自由体积决定了小分子在分子链之间的透过、溶解和扩散过程。Netramai等对聚乳酸和其他聚合物的自由体积进行了估算,研究发现随着自由体积的增大,阻隔性下降^[15]。

2) 结晶度。结晶度是聚合物中结晶区域所占的比例,聚乳酸是否结晶与L-乳酸的含量有关。一般情况下,L-乳酸含量越高,结晶度越高,聚乳酸阻隔性越好,但研究人员针对结晶度对聚乳酸阻隔性的影响持有不同的观点,有的认为结晶度越大PLA阻隔性越好,也有的认为结晶度对其阻隔性影响较小^[13, 15]。

3) 定向程度。双向拉伸制备的PLA薄膜比流延和吹塑制备的薄膜阻隔性要好,此外,PLA阻隔性随支化程度变大、支链变长而变差。Lehermeier^[21]等研究了气体阻隔性与聚合物支化结构的关系。

4) 温湿度。Holm^[22]等发现在其他条件一定的情况下,温度升高,聚乳酸阻水性能下降。随着湿度的增加,由于氢键的作用,聚乳酸吸附水分子能力变强,对聚乳酸起到增塑作用,聚乳酸阻隔性下降。同时水分子又填充了自由体积,使得聚乳酸自由体积减小,聚乳酸阻隔性提高。两者相互作用下最终导致聚乳酸整体的阻隔性下降^[15]。

5) 增塑剂。聚乳酸中加入增塑剂会使聚乳酸阻隔性降低,这是因为其分子链结构影响了溶解度和扩

散参数^[14]。影响聚乳酸阻隔性的因素还有很多,具体的工艺过程需要具体分析。

3 聚乳酸的改性及其对气体阻隔性的影响

国内外对 PLA 的改性主要有物理改性、复合改性、化学改性和表面涂覆等,物理改性和复合改性方法比较简单,化学改性相对来说更复杂。为满足某些产品苛刻的阻隔性要求^[23],通过在表面涂覆无机层可显著提高其对气体的阻隔性能^[15],如涂覆 Al_2O_3 ^[24]等,并进一步研究电晕处理对 PLA 气体阻隔性的影响。

3.1 物理改性

物理改性主要包括共混和增塑改性。共混是将 2 种或多种组分进行混合,通过调节比例来达到改性目的。制备的混合物除了具有各组分的优良性能外还可呈现出新的性能^[10],但也可能存在共混不均匀使得结合分子易于脱落等现象^[25]。

Byun^[26]等将聚乙二醇、二丁基羟基甲苯、维生素 E 和 PLA 共混制备抗氧化活性包装薄膜,提高了薄膜的断裂伸长率和氧气阻隔性。Jost^[27]等将 PLA 与聚羟基丁酸-羟基戊酸共聚酯(PHBV)共混,加入相容剂等来增强两者的相容性,结果显示 PLA 与 PHBV 混合物的阻隔性能非常高,当 PLA 中 PHBV 的质量分数为 20%~35%时薄膜的阻隔性最高,当 PHBV 质量分数为 25%时其 WVTR 值降低了 46%。Antonella^[28]等将 PLA 与质量分数分别为 1%, 3%和 5%的氧化锌(ZnO)混合制备生物复合薄膜,结果显示复合薄膜的氧气和二氧化碳透过率有所下降,但对水汽的透过率略有增加。纯 PLA 以及 ZnO 质量分数分别为 1%, 3%, 5%的 PLA-ZnO 薄膜的氧气透过率分别为 (2.23 ± 0.22) , (1.83 ± 0.03) , (1.81 ± 0.24) 和 $(1.84 \pm 0.06) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{Pa}) \cdot \text{d})$, 二氧化碳透过率分别为 (8.00 ± 0.20) , (6.67 ± 0.14) , (6.96 ± 0.04) , $(6.86 \pm 0.26) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,从获得的数据来看,ZnO 质量分数为 1%的 PLA/ZnO 复合薄膜对氧气和二氧化碳气体的阻隔性最好,这与 ZnO 在薄膜中的均匀分布有关。Pilic^[29]等通过溶液浇铸法制备 PLA 膜和具有不同疏水性气相 SiO_2 纳米粒子质量分数(0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%)的复合 PLA 膜。实验证明,添加 SiO_2 纳米颗粒的复合 PLA 膜对氧气、水蒸气等的阻隔性都得到改善,当 SiO_2 的质量分数为 0.2%时,复合膜的气体透过率几乎都下降了 50%。以上分析表明物理改性可以很好地提高薄膜的阻隔性能。

3.2 复合改性

复合改性包括与纤维、无机材料和有机物质的复合,也包括多层复合,即通过一定的工艺将 2 种或几种阻隔性能不同的薄膜复合到一起^[30]。通过多层复合

方法将阻隔性能优异的薄膜复合在一起,可提高薄膜的阻隔性,但是复合薄膜容易出现褶皱等现象,影响薄膜的阻隔性。

2007 年,Rhim^[31]等研究 3 种纳米粘土材料对 PLA 阻隔性能的影响,结果发现 PLA 薄膜的阻湿性均有不同程度的提高。同年,Zenkiewicz^[32]等在聚乳酸中加入质量分数为 5%的 MMT,薄膜的水蒸气、氧气和二氧化碳的透过量分别下降了 40%, 40%和 80%。此外,当挤出吹塑比为 4 时,挤出吹塑聚乳酸纳米复合薄膜的水蒸气、氧气和二氧化碳的透过量还能够再降低 10%~27%,这主要是因为挤出吹塑时,MMT 晶片的有序化程度增大。2015 年,Jung^[33]等将蜂蜡溶解于氯仿中搅拌 30 min,然后将 PLA 和增塑剂加入溶液在 50 °C 下搅拌 6 h,随后超声处理,真空干燥,最后流延成膜。结果表明,当加入质量分数为 1%的蜂蜡和 3%的乙酰柠檬酸三正丁酯时薄膜的透湿率达到最小值。2016 年,Trifol^[34]等制备 PLA/CNF(纤维素纳米纤维), PLA/CNC(纳米晶体纤维素)和 PLA/C30B(有机改性蒙脱石粘土)3 种 PLA 纳米复合材料,并评价其阻隔性能,结果表明所有纳米复合材料均比纯 PLA 的阻隔性更好,这可能是因为复合材料的结晶度高于纯 PLA,且所有纳米复合材料的 WVTR 值比纯 PLA 大幅度降低。由此可以看出,向 PLA 基质中加入纳米填料是改善 PLA 阻隔性的有效办法。

Kakroodi^[35]等引入原位微纤维的方法,将 PLA 分别和 PA6, PA610 和 PA1010 微原纤维复合制备原位微纤维复合材料,观察形态后可知分散的 PA 转变为直径接近 200 nm 长且柔的微原纤维状。结果表明,极少量的 PA 微原纤维(质量分数为 3%时)就可引起 PLA 阻隔性的显著改善。若 PA 微原纤维质量分数达到 9%,复合材料的 WVTR 和 OTR 值相比于纯 PLA 降低了 30%~40%。

3.3 化学改性

化学改性主要将其他功能基团与聚乳酸进行反应,通过共价键来结合,而物理改性是通过分子间的范德华力,因此化学改性结合力较强^[25]。化学改性主要包括共聚、交联和表面改性。共聚是将 2 种或多种化合物在一定条件下聚合成一种物质的反应,根据聚合物分子结构不同分为无规、嵌段、交替和接枝共聚^[36]。共聚改性聚乳酸的物质通常是具有羟基、氨基的高分子和无机材料^[37]。交联改性是生物活性分子与聚合物在交联剂的催化或辐射下,形成化学键来改变其性能的一种方法^[14]。羊森林^[38]等用质量分数为 10%的邻苯二甲酸二辛酯与聚乳酸在交联试剂的催化下发生反应,聚合物的加工性能、结晶度和阻隔性得到明显提高。表面改性主要包括表面化

学处理、表面接枝改性与等离子体表面处理。该方法通过改变薄膜表面物化性质,增强表面极性、提高内聚能密度使表面分子链产生交联,从而提高制品阻隔性能^[30]。徐梁^[39]等将 PLA 接枝到硅灰石粒子表面,结果表明复合材料分散得非常均匀。

等离子体处理可不受材料表面形状的限制,使材料表面产生许多滞留时间很长的活性基团,达到表面接枝改性的目的。等离子体中粒子的能量足够引起聚合物内各种化学键的断裂或重组,使材料表面的高分子发生降解,而断裂的小分子产物被清除出去^[40]。Tenn^[41]等利用疏水等离子体(CF_4 , CF_4/H_2 , $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ 等)对 PLA 表面进行处理,结果表明薄膜的阻隔性得到显著提高,特别是使用 $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ 等离子体时,水接触角从原膜的 70° 变为 110° 。Miao^[42]等将 CNC 与丙交酯原位开环聚合合成 CNC-PLA 纳米与 PLA 的混合材料,由于 CNC 良好的相容性和分散性,复合材料透明性高,其阻隔性与 PET 薄膜相当。化学改性可以很好地提高聚乳酸的阻隔性,但相比于其他改性方法,该方法较复杂一些。

3.4 表面涂覆

许多聚合物材料是吸湿性材料,高相对湿度下会吸收水分导致聚合物溶胀,从而产生多孔或开放结构,失去其阻隔性,因此需升级现有的包装材料。表面涂覆利用化学气相沉积(CVD)^[43-44]、原子层沉积(ALD)^[45]、层层自组装(LBL)^[46]等技术在聚合物表面沉积金属氧化物或氮化物,从而在薄膜表面形成致密且阻隔性能优异的涂层^[35]。

Mattioli^[44]等用 CVD 方法将氢化非晶碳沉积到 PLA 薄膜的表面,当处理时间为 5 min 时,氢化非晶碳/PLA 薄膜的透湿量和透氧量显著下降。周莹^[46]等通过氧化石墨烯(GO)和 PVA 分子间的氢键作用,采用 LBL 方法在 PLA 薄膜表面自组装制备 $(\text{GO}/\text{PVA})_n$ 多层膜结构,结果表明多层结构可显著降低 PLA 的 OTR 值,当沉积层数增加到 40 层,GO 质量浓度为 1 mg/mL, PVA 质量分数为 1%时,多层结构氧气透过系数下降了 99.58%。

Mericer^[47]等用大气等离子体活化聚乳酸膜表面,将不相容的微纤化纤维素分别涂覆在无定形聚乳酸和半晶形聚乳酸上制备多层复合膜,结果表明多层膜的氧气阻隔性提高了 1 个数量级以上。Rhim^[45]等制备了聚乳酸涂覆板,结果表明涂覆后的纸板表面平整,涂层溶液的浓度影响涂层厚度和质量,涂覆 PLA 的纸板拉伸强度降低,水蒸气透过性降低明显。

Hirvikorpi^[23]等利用 ALD 法在聚乳酸涂布纸板(简称 B(PLA))和聚乙烯涂覆纸板(简称 B(PE))上分别沉积 25 和 50 nm 厚度的 Al_2O_3 ,通过电晕预处理测量薄膜的 OTR 和 WVTR 值。结果表明,电晕处理后 B(PE)

和 B(PLA)的 OTR 值分别从 $(7900 \pm 1600) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$ 和 $(420 \pm 10) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$ 降低到 $(5700 \pm 140) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$ 和 $(328 \pm 1) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$,从数据上可知电晕处理改善了基底的阻隔性能,这可能是由预处理引起的表面交联。总的来说, B(PE)电晕处理的影响大于 B(PLA)。在预处理后, B(PLA)上沉积 25 和 50 nm 厚的 Al_2O_3 层的 OTR 值从 $(17 \pm 5) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$ 升到 $(80 \pm 50) \text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot (10^{-5} \text{ Pa}) \cdot \text{d})$,厚度为 50 nm 的 Al_2O_3 层的阻氧效果没有得到进一步提高,这可能是由于厚 ALD 膜的裂纹行为引起^[23]。电晕处理后 B(PE)和 B(PLA)的 WVTR 值分别从 $(7.0 \pm 0.9) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $(64.9 \pm 1.6) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 降低到 $(6.2 \pm 0.4) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $(60.5 \pm 0.4) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,从数据上来看,电晕预处理仅略微改善了 2 种未涂覆基底的水蒸气阻隔性能。对于 B(PLA),在没有电晕预处理的情况下沉积 25 nm 厚 Al_2O_3 的 WVTR 值最小达到 $(1.4 \pm 0.2) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,此时阻水性能最好。电晕处理反而削弱了其阻水性,这可能是由于不均匀或过度的电晕处理造成。

Hirvikorpi^[24]等利用 roll-to-roll 工艺将不同厚度的 Al_2O_3 沉积到 40 μm 厚的 PLA 薄膜上,结果表明 PLA/ Al_2O_3 结构显著提高了聚合物对气体的阻隔性。聚合物的表面化学性质对氧气阻隔性有一定的影响,例如在玻璃纸(CEL)上沉积 25 nm 厚的 Al_2O_3 ,其氧气阻隔性优于聚乳酸,这是因为 CEL 是抗静电的,沉积的过程中会吸收较少的带电颗粒,且对过程中的各种缺陷不敏感,而 PLA 对缺陷的敏感度远高于 CEL。

表面涂覆技术固然可以很好地提高 PLA 薄膜的气体阻隔性,但是设备较为复杂,成本较高,此外界面粘附力^[48]问题还有待进一步的研究。

4 结语

无论是通过何种方式对聚乳酸进行改性,均可影响聚乳酸的阻隔性,不同的应用对聚乳酸的阻隔性要求也不一样。在改性技术中还需要进一步关注以下问题。

1) 对于聚乳酸复合体系,其阻隔性能取决于填充物与聚乳酸的相容性及界面粘附力。填料含量和大小都会影响复合体系的阻隔性能,一定程度下,随着填料含量或尺寸的增加,水蒸气扩散参数减小,常用纤维材料对聚乳酸进行改性,但是纤维材料具有亲水性,有时会导致复合材料削弱其力学性能。

2) 聚乳酸是源于植物并由人工合成的可生物降解高分子材料,改性时不可牺牲其生物降解性和生物相容性,尤其需注意填充物与 PLA 的相容性。

3) 通过与 ALD 结合涂覆无机层是提高聚乳酸阻

隔性的发展方向之一,但薄膜与涂层的界面附着力问题还有待进一步的探讨。研究表明,经电晕处理后的聚乳酸薄膜对无机涂层的附着力增强,界面附着力受到多种因素的影响,如玻璃化转变温度、熔点、表面能、接触角等。

PLA在包装膜领域的应用非常受到重视,但是聚乳酸力学性能差、阻隔性差等缺点严重限制其应用范围,因此找到一种效率高、成本低、绿色无污染的改性方式尤为重要。随着改性技术的不断进步,PLA在包装材料上将会得到更广泛的生产和使用。

参考文献:

- [1] 武战翠. 聚乙烯醇基生物可降解复合材料的制备及性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
WU Zhan-cui. Preparation and Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol Composites[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [2] 张虹. 第二十二届中国国际包装工业展重磅打造塑料包装机械专区[R]. 天津: 工程机械, 2015.
ZHANG Hong. Twenty-second China International Packaging Industry Exhibition to Build Plastic Packaging Machinery Area[R]. Tianjin: Construction Machinery and Equipment, 2015.
- [3] 颜克福. 聚乳酸(PLA)吹塑薄膜成型的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
YAN Ke-fu. Study on Polylactic Acid (PLA) Blow Molding[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [4] 张也. 可生物降解聚乳酸膜的改性研究[D]. 吉林: 长春工业大学, 2016.
ZHANG Ye. The Research of Modifying of Biodegradable Polylactide Film[D]. Jilin: Changchun University of Technology, 2016.
- [5] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835—864.
- [6] JAMSHIDIAN M, TEHRANY E A, IMRAN M, et al. Poly-lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 2010, 9(5): 552—571.
- [7] 吴玲玲. 氧化石墨烯表面改性聚乳酸薄膜的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
WU Ling-ling. The Preparation and Performance Research of Using Graphene Oxide to Surface-modified PLA Film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [8] 王身国. 可生物降解的高分子类型、合成和应用[J]. *化学通报*, 1997(2): 45—48.
WANG Shen-guo. Biodegradable Polymer Type, Synthesis and Application[J]. *Chemistry*, 1997(2): 45—48.
- [9] 马超. 生物降解塑料的应用前景[J]. *辽宁化工*, 2006, 35(4): 19—22.
MA Chao. Application Prospect of Biodegradable Plastics[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2006, 35(4): 19—22.
- [10] 李玉. 聚乳酸基纳米复合材料制备及结构与性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
LI Yu. Preparation of Polylactide-based Nanocomposites and Research on Structure and Properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [11] 周廷美, 张英. 包装物流概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
ZHOU Ting-mei, ZHANG Ying. Introduction to Packaging Logistics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [12] MAJID J, MUHAMMAD I, MURIEL J, et al. Polylactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9(5): 552—571.
- [13] 雷燕湘. 聚乳酸技术与市场现状及发展前景[J]. *当代石油石化*, 2007, 15(1): 39—43.
LEI Yan-xiang. Polylactic Acid Technology and Market Status and Development Prospect[J]. *Petroleum & Petrochemical Today*, 2007, 15(1): 39—43.
- [14] 苏瑞霞. 聚乳酸的改性与应用性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2014.
SU Rui-xia. Study on Modification of Polylactic and Its Application Performance[D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2014.
- [15] 赵健. 聚乳酸水蒸气阻隔性的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
ZHAO Jian. Study on the Water Vapor Barrier of Polylactic or Poly(Lactic Acid)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [16] 高延敏. 生物可降解聚乳酸薄膜改性材料的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011.
GAO Yan-min. Study on Biodegradable Films of Poly(Lactic Acid) Modified Materials[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011.
- [17] ELRAWEMI M, BLUNT L, FLEMING L, et al. Metrology of Al₂O₃ Barrier Film for Flexible CIGS Solar Cells[J]. *International Journal of Energy Optimization & Engineering*, 2015, 4(4): 46—60.
- [18] KROCHTA M, MULDER-JOHNSTON C. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities[J]. *Food Technology*. 1997, 51(2): 61—74.
- [19] BAI H W, HUANG C, XIU H, et al. Significantly Improving Oxygen Barrier Properties of Polylactide via Constructing Parallel-aligned Shish-kebab-like Crystals with Well-interlocked Boundaries[J]. *Bio Macromolecules*, 2014, 15(4): 1507—1514.
- [20] ROCCASMITT J R, LAGORCETACHON A, IACONELLI C, et al. How High Pressure CO₂ Impacts PLA Film Properties[J]. *Express Polymer Letters*, 2017, 11(4): 320—333.

- [21] LEHERMEIER H J, DORGAN J R, WAY J D. Gas Permeation Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 190(2): 243—251.
- [22] HOLM V K, MORTENSEN G, RISBO J. Quality Changes in Semi-hard Cheese Packaged in a Poly (Lactic Acid) Material[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(3): 401—410.
- [23] HIRVIKORPIA T, VAHA-NISSIA M, HARLINA A, et al. Effect of Corona Pre-treatment on the Performance of Das Barrier Layers Applied by Atomic Layer Deposition onto Polymer-coated Paperboard[J]. *Applied Surface Science*, 2010(7): 736—740.
- [24] HIRVIKORPI T, LAINE R, KILPI V, et al. Barrier Properties of Plastic Films Coated with an Al_2O_3 Layer by Roll-to-Roll Atomic Layer Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2014(5): 164—169.
- [25] 唐志民, 马新宾. 聚乳酸的化学改性及研究进展[J]. *现代化工*, 2016(5): 17—20.
TANG Zhi-min, MA Xin-bin. Chemical Modification of Poly(Lactic Acid) and Its Research Progress[J]. *Modern Chemical Industry*, 2016(5): 17—20.
- [26] BYUN Y J, KIM Y T, WHITESIDE S. Characterization of an Antioxidant Polylactic Acid(PLA) Film Prepared with α -tocopherol, BHT and Polyethylene Glycol Using Film Cast Extruder[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100(2): 239—244.
- [27] JOST V, KOPITZKY R. Blending of Polyhydroxybutyrate-co-valerate with Polylactic Acid for Packaging Applications-Reflections on Miscibility and Effects on the Mechanical and Barrier Properties[J]. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 2015, 29(2): 221—246.
- [28] ANTONELLA M, A, CLARA S, DONATELLA D, et al. Polylactic Acid/Zinc Oxide Bio Composite Films for Food Packaging Application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016(8): 254—262.
- [29] PILIC M, RADUSIN I, RISTIC S, et al. Hydrophobic Silica Nanoparticles as Reinforcing Filler for Poly(Lactic Acid) Polymer Matrix[J]. *Hemijaska Industrija*, 2016, 70(1): 73—80.
- [30] 胡敏, 向贤伟, 谭井华, 等. 高阻隔分子包装材料的发展现状[J]. *广州化工*, 2015, 43(9): 11.
HU Min, XIANG Xian-wei, TAN Jing-hua, et al. The Development Status of High Barrier Polymer Packaging Materials[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(9): 11.
- [31] RHIM J W, HONG S I, CHANGSIK H. Tensile, Water Vapor Barrier and Antimicrobial Properties of PLA/nanoclay Composite Films[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(2): 612—617.
- [32] ZENKIEWICZ M, RICHERT J, ROZANSKI A. Effect of Blow Moulding Ratio on Barrier Properties of Polylactide Nanocomposite Films[J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(2): 251—257.
- [33] JUNG H L, JEONG A K, JUNG A K, et al. Preparation and Characterization of Composites Based on Polylactic Acid and Beeswax with Improved Water Vapor Barrier Properties[J]. *Journal of Food Science*, 2015(1): 55—58.
- [34] TRIFOL J, PLACKETT D, SILLARD C, et al. A Comparison of Partially Acetylated Nanocellulose, Nanocrystalline Cellulose, and Nanoclay as Fillers for High-Performance Polylactide Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016(14): 1—11.
- [35] KAKROODI A R, KAZEMI Y, NOFAR M, et al. Tailoring Poly(Lactic Acid) for Packaging Applications via the Production of Fully Bio-based in Situ Microfibrillar Composite Films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017(8): 772—782.
- [36] 王娟. 纳米纤维素/聚乳酸可生物降解复合材料的制备及性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
WANG Juan. Study on the Preparation and Properties of Nanocellulose Crystal/Poly(Lactic Acid) Biodegradable Composites[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
- [37] 张佩弦, 赵西坡, 彭少贤. 聚乳酸共聚改性的研究现状及发展[J]. *化工时刊*, 2016, 30(8): 33—36.
ZHANG Pei-xian, ZHAO Xi-po, PENG Shao-xian. Research Progress in Copolymerization Modification of Poly (Lactic Acid)[J]. *Chemical Industry Times*, 2016, 30(8): 33—36.
- [38] 羊森林, 吴智华, 杨伟. 交联增塑对聚乳酸性能的影响[J]. *塑料工业*, 2008, 36(12): 57—60.
YANG Sen-lin, WU Zhi-hua, YANG Wei. Effect of Cross Linking and Plasticization on Property of PLA [J]. *China Plastics Industry*, 2008, 36(12): 57—60.
- [39] 徐梁, 黄虹, 李又兵, 等. 聚乳酸表面接枝改性硅灰石/聚乳酸复合材料的力学及降解性能研究[J]. *塑料科技*, 2011, 39(7): 76—80.
XU Liang, HUANG Hong, LI You-bing, et al. Studies on Mechanical and Degradation Properties of PDLA-g-wollastonite/PDLA Composite[J]. *Plastics Science and Technology*, 2011, 39(7): 76—80.
- [40] 田冶, 杨菊林, 杨媛, 等. 聚乳酸膜氨等离子处理的表面性能[J]. *化工进展*, 2007, 26(8): 1156—1158.
TIAN Ye, YANG Ju-lin, YANG Yuan, et al. Surface Characteristics of PLA Film Modified by Ammonia Plasma[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(8): 1156—1158.
- [41] TENN N, FOLLAIN N, FATYEYEVA K, et al. Impact of Hydrophobic Plasma Treatments on the Barrier Properties of Poly(Lactic Acid) Films[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(11): 26—37.
- [42] MIAO C, HAMAD W Y. In-situ Polymerized Cellulose Nanocrystals (CNC)-Poly (L-Lactide) (PLLA) Nanomaterials and Applications in Nanocomposite Processing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016(3): 549—558.
- [43] 张新林, 许文才, 王正铎, 等. 聚乳酸表面 SiO_x 层的制备与阻隔性能研究[J]. *中国印刷与包装研究*,

- 2010, 5(2): 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, 5(2): 61—64.
- [44] MATTIOLI S, PELTZER M, FORTUNATI E, et al. Structure, Gas-barrier Properties and Overall Migration of Poly(Lactic Acid) Films Coated with Hydrogenated Amorphous Carbon Layers[J]. Carbon, 2013(3): 274—282.
- [45] RHIM J W, LEE J H, HONG S I. Increase in Water Resistance of Paperboard by Coating with Poly (Lactide)[J]. Packaging Technology and Science, 2007, 20(6): 393—402.
- [46] 周莹. 氧化石墨烯/聚乙烯醇提高聚乳酸薄膜阻隔性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- ZHOU Ying. Research on Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol to Improve Barrier Properties of PLA Film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [47] MERICER C, MINELLI M, ANGELIS M, et al. Atmospheric Plasma Assisted PLA/microfibrillated Cellulose (MFC) Multilayer Biocomposite for Sustainable Barrier Application[J]. Industrial Crops and Products, 2016(3): 235—243.
- [48] LAHTINEN K, JOHANSSON P, KAARIAINEN T, et al. Adhesion of Extrusion-Coated Polymer Sealing Layers to a Fiber-based Packaging Material with an Atomic Layer Deposited Aluminum Oxide Surface Coating[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 52(9): 1985—1990.

《水产品保鲜技术》特色栏目征稿函

水产品是人类优质蛋白质的主要来源之一, 富含人体多种必需氨基酸。由于其水分和蛋白质含量高, 组织柔软, 且自身易携带大量细菌, 在贮运、加工与销售过程中, 往往易引起变色、变味, 甚至腐败变质, 大大降低了食用价值。对渔获后的水产品应当及时采取相应的保鲜处理措施, 以延长货架期。目前, 国内外常用的水产品保鲜技术主要有低温保鲜、生物保鲜、气调保鲜、辐照保鲜、超高压保鲜等, 如何更好利用生物保鲜剂进行水产品保鲜已成为国内外专家学者研究的热点。

鉴于此, 本刊拟围绕“水产品保鲜技术”问题这一主线, 作系列的专项报道。编辑部特邀请水产品领域的专家为本栏目撰写稿件, 以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主, 也可为综述性研究, 请通过网站投稿, 编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部