

PLLA/PBAT 单轴拉共混膜的力学性能及气体透过性

云雪艳, 刘孟禹, 李晓芳, 董同力嘎

(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 研究单轴拉伸聚乳酸/聚对苯二甲酸丁二酯 (PLLA/PBAT) 共混薄膜的热学、力学和气体透过性能。**方法** 通过双螺杆熔融挤出后再进行单轴拉伸, 制备出不同共混比例的无定型 PLLA/PBAT 共混薄膜材料, 并对其热学、力学和气体透过性进行研究。**结果** PLLA 和 PBAT 是个完全不相容的共混体系, PBAT 的添加加速了 PLLA 的冷结晶速度, 改善了单轴拉伸 PLLA 薄膜的纵向和横向的柔韧性, 最大断裂伸长率可达 29%。提高了气体透过性和 CO_2/O_2 选择透过性, CO_2/O_2 透过比相对于纯 PLLA 的 3.8 提高到 7.6。**结论** 柔性 PBAT 的添加改善了 PLLA 的刚性, 提高了材料的柔韧性, PBAT 对 CO_2 有较好的吸附性和扩散性, 提高了材料的 CO_2 透过量 and CO_2/O_2 选择透过性能。

关键词: 生物可降解性; 共混; 透气性; 选择透过性能; 力学性能

中图分类号: TB484.6; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0084-06

Mechanical Property and Gas Permeability of Uniaxial Drawn PLLA/PBAT Blending Film

YUN Xue-yan, LIU Meng-yu, LI Xiao-fang, DONG Tungalag
(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: The work aims to study the thermal, mechanical properties and gas permeability of uniaxial drawn poly(l-lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PLLA/PBAT) blending film. The uniaxial drawn PLLA/PBAT blending films with different PBAT contents were prepared via a twin screw extruder, and the thermal, mechanical properties and gas permeability thereof were studied. PLLA and PBAT were totally incompatible blending systems. The addition of PBAT accelerated the cold crystallization rate of PLLA and improved the flexibility of uniaxial drawn PLLA film in the vertical and horizontal directions, with the maximum elongation at break of 29%. The gas permeability and permselectivity of CO_2/O_2 were improved. Compared to the transmittance (3.8) of pure PLLA, the transmittance of CO_2/O_2 was improved to 7.6. The addition of PBAT improves the rigidity of neat PLLA and enhances the flexibility of materials. Due to good adsorbability and diffusivity of PBAT for CO_2 , the CO_2 permeability and the permselectivity of CO_2/O_2 of the material are well improved.

KEY WORDS: biodegradability; blending; gas permeability; permselectivity; mechanical properties

随着日益严重的白色污染以及石油等不可再生资源的巨大消耗, 制备新型的可生物降解材料成为包装领域研究的热点。聚(L-乳酸)(PLLA)是一种环境友好型可降解脂肪族聚酯, 具有与聚酯相似的机械强度, 与聚苯乙烯相似的光泽度和清晰度等。同时, PLLA的可塑性与聚苯乙烯相似, 加工性能优良, 能适应挤出、模塑、浇注成型、熔融纺、溶液纺、吹塑等工厂化加工工艺, 且具有良好的印刷性能和二次加

工性能^[1]。PLLA具有良好的生物相容性和降解性, 已广泛用于生物医学领域。PLLA薄膜作为食品包装材料用于生鲜食品的包装起步较晚, 其最重要的原因有2点: PLLA为脆性材料, 抗冲击性差; 气体的透过性和二氧化碳/氧气(CO_2/O_2)的选择透过性较低。为了克服上述缺点, 一般对PLLA进行改性后使用, 其中共混改性是其提高柔韧性最有效的途径之一。将PLLA与线性低密度聚乙烯熔融共混以增韧PLLA,

收稿日期: 2016-12-31

基金项目: 国家自然科学基金(21564012); 内蒙古自治区科技创新引导奖励资金项目(209-202111)

作者简介: 云雪艳(1990—), 女, 内蒙古农业大学博士生, 主要研究方向为食品包装与储运。

PLLA 的冲击强度可从 20 J/m 提高到 660 J/m^[2]。同样添加聚乙二醇 (PEG)^[3-4]、聚丙二醇 (PPG)^[5]、Ecoflex^[6]、聚酯聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)^[7]和柠檬酸酯^[8]等小分子聚合物或柔性较好的聚合物也可以提高 PLLA 的韧性。在之前的工作中使用了互穿网络技术,以 C₆₀ 或环糊精为连接节点,以 PEG 为网络联接高分子的网状高分子与无定形和结晶性 PLLA 共混,得到了具有很高韧性的 PLLA 膜材料^[9-10]。

PLLA 基和淀粉基可降解薄膜结合气调包装和低温技术,可将鲑鱼片的保存期延长到 9 d^[11]。将草莓封藏在 PLLA 容器中,在 10 °C 可保存 18 d。PLLA 应用在青椒、生菜气调包装中也起到了延长保鲜期的效果^[12-14]。将小麦蛋白涂覆于包装纸以提高阻隔性能,并用于双孢蘑菇的气调包装。在室温、相对湿度 80% 环境下保存,包装内部气氛与外界交换达到平衡时, O₂ 分压和 CO₂ 分压分别在 12, 5 kPa 左右,双孢蘑菇的良好状态,其保鲜程度优于未涂覆包装和 PVC 包装^[15]。溶液流延制备 PLLA/PCL/桂皮醛复合膜,并用于草莓的气调包装,包装内部形成了高 CO₂、低 O₂ 的气氛环境,大幅度延长了其保质期^[16]。这些研究结果表明可降解材料可代替传统的气调包装材料。

为了使果蔬气调包装内达到并维持最佳保藏气氛条件,应依据不同果蔬呼吸特征,通过控制薄膜的制备工艺控制薄膜透气性和 CO₂/O₂ 选择透过性。一般来说,用于生鲜果蔬类的气调包装材料的 CO₂/O₂ 的透气比处于 (8~10):1 之间较为理想,且要求薄膜具有较适宜的水蒸气透过性,避免结露的产生^[17]。PLLA 的水蒸气、CO₂ 和 O₂ 的透过率比 EVOH、PVDC 和尼龙等薄膜要高几十至几百倍,PLLA 具有可以作为生鲜果蔬类包装材料的潜力。对应用于生鲜食品的气调包装材料来说,还要考虑气体阻隔性和 CO₂ 和 O₂ 渗透系数之比与食品的呼吸强度要匹配。不同的生鲜食品的生理活性也不同,所需的气调包装材料的包装特性也有很大的差别。在了解 PLLA 的各项包装特性的基础上,调整和控制其水蒸气和气体分子的渗透性,使其更加适宜于生鲜食品包装是非常重要的。

Auras 等测定在 PLLA 中 CO₂ 的渗透系数为 $2.77 \times 10^{-17} \sim 4.18 \times 10^{-17} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (25~45 °C),比 PS 中的渗透系数低,比 PET 中的要高。对于 O₂ 来说,其渗透系数为 $3.5 \times 10^{-18} \sim 10.8 \times 10^{-18} \text{ kg} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (5~40 °C),而且随着水分活度的增加而略降低^[18]。从 Auras 的数据来看 CO₂ 的透过率比是 O₂ 的 5 倍左右。经研究发现 PLLA 薄膜的 CO₂/O₂ 透过比只有 3 左右,这种差距的产生可能在材料的制备和测试方式上^[19]。文中旨在改善 PLLA 的脆性,调控其透过性能和选择透过比,为其在气调软包装中进一步应用提供理论基础。

1 实验

1.1 材料与设备

材料: PLLA (4032D, NatureWorks, USA)、PBAT (Biocosafe 2003, 德国)。设备: 双螺杆流延挤出拉伸机组 (PPT-3/SJ2-20-250, 广州市普同实验分析仪器有限公司)、拉力剥离试验机 (XH-8750, 东莞星汇电子有限公司)、压差法透气仪 (Lyssy L100-5000, Illinois, USA)、差示扫描量热分析仪 (Q20, TA, USA)。

1.2 方法

1) PLLA/PBAT 共混膜的制备。将总质量约 10 kg 的 PLLA 和 PBAT 母粒,按质量比 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 混合,40 °C 真空干燥 4 h 后注入双螺杆挤出机,螺杆挤出温度为 215 °C。熔融挤出后形成的铸片调节固定辊和移动辊的速度,80 °C 进行单轴拉伸成膜,并在室温收卷。样品命名为 PLLA/PBAT(x), 数字 x 代表 PBAT 在共混物中的质量分数。

2) 差示扫描量热分析 (DSC)。用 Q20 差示扫描量热分析仪在氮气保护下测定试样的热学性能,样品 (5~8 mg) 在 190 °C 恒温 2 min 熔融,然后以 10 °C/min 的升温速率降温到 -50 °C,最后再升温到 190 °C。

3) 调制式差式扫描量热分析 (MDSC) 测试。调制式差式扫描分析对拉伸薄膜进行热分析,氮气为保护气体,以专用铝盘压片并置于加热盘上。MDSC 主要测试条件:将样品冷却到 -50 °C 后,以 2 °C/min 的升温速率加热到 190 °C,其测试周期为 60 s,振幅为 0.318 °C。

4) 薄膜的力学性能测试。使用拉伸机对样品 (样品尺寸:哑铃状,脖颈长 28 mm,宽 5 mm) 在室温下进行拉伸测试,拉伸速率:50 mm/min,仪器直接输出拉伸力、拉伸距离等参数,再计算出断裂伸长率、屈服强度和弹性模量等力学参数。每组 5 个平行样品。

5) 氧气、二氧化碳透过性能测试。薄膜的气体透过参照 GB/T 1038—2000 使用 Lyssy L100—5000 压差法透气仪进行测试。5 °C 测试温度下,分别通入 O₂ 和 CO₂ 以测试薄膜对 O₂ 和 CO₂ 的透过率,每个样品测试 2 个平行样。仪器直接输出氧气透过量 (OTR) 和二氧化碳透过量 (CTR) (cm³/(m²·d)), 根据式 (1) 可计算出氧气透过系数 (OP) 和二氧化碳透过系数 (CP) (cm³·m/(m²·d·Pa)) 以及 CP/OP 之比。

$$\text{透气系数} = \frac{\text{透氧量} \times D}{\Delta p} \quad (1)$$

式中: D 为薄膜厚度 (m); Δp 为薄膜两侧氧气压差 (Pa), 即一个标准大气压 ($1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)。

2 结果与讨论

2.1 差示扫描量热分析

从 DSC 降温曲线可以观察 PLLA 和 PLLA/PBAT 共混材料的非等温结晶行为。将样品加热到 190 °C 后以 10 °C/min 的降温速度冷却到 -50 °C, 见图 1a。在降温过程中, 纯 PLLA 薄膜在 95.3 °C 出现了结晶峰, 再降温到 60 °C 左右时出现了玻璃化转变温度 (t_g), 随之平滑直线到 -50 °C。对 PLLA/PBAT 共混薄膜来说, 上述 PLLA 的热转变峰出现之外在 20 ~ 40 °C 温度范围里出现了又一个新的放热峰, 属于 PBAT 相的结晶峰, 而且此结晶温度 (t_{c1}) 随着 PBAT 的含量的增加而升高, 其结晶焓 (ΔH_{c1}) 也随之增加。升温过程中 PLLA 的 t_g 约为 59.9 °C, 与 PLLA/PBAT 共混后, PLLA 的 t_g 几乎无变化, 说明 PLLA 和 PBAT 是不相容体系, 见图 1b。

由表 1 知, PLLA 的冷结晶峰出现在 114.1 °C, 当添加 PBAT 时其冷结晶峰降低到 99 °C 左右。随着 PBAT 的含量的增加, 冷结晶温度 (t_{cc}) 几乎不再变化, 说明 PBAT 对 PLLA 起到了稀释作用。这个结果也说明, 在冷却过程中 PLLA 在 10 °C/min 的降温速度下未能充分结晶, 在其随后的升温过程中又开始冷结晶。PBAT 的结晶焓很小, 升温过程中 PBAT 的熔融峰与 PLLA 的结晶峰重合, 未能明显地观察到, 而 PLLA 的熔融峰均出现在 170 °C 左右, 结晶度在 7% ~ 12% 范围内略微波动, 变化很小, 说明 PLLA 和 PBAT 是个非相容体系。

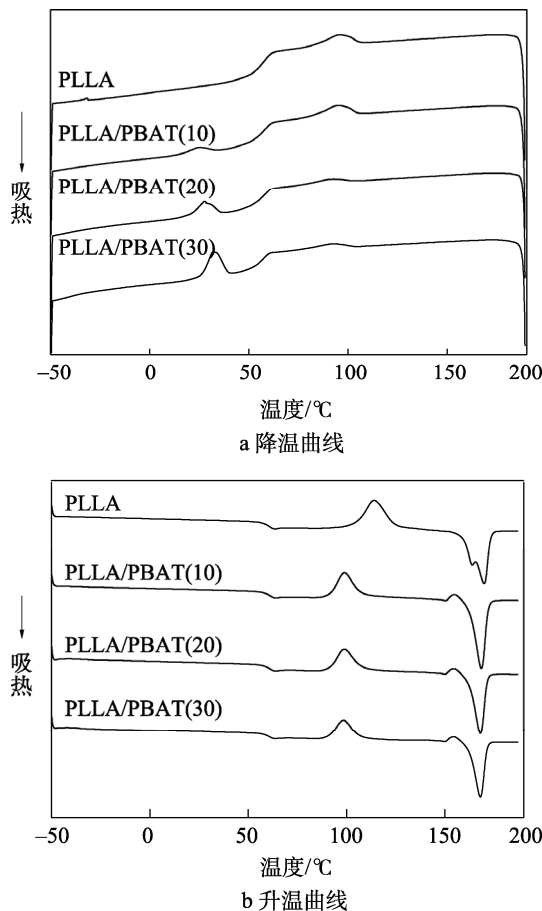


图 1 PLLA 和 PLLA/PBAT 复合膜的 DSC 降温曲线和随后的升温曲线

Fig.1 DSC cooling and heating scans of PLLA and PLLA/PBAT blend films

表 1 PLLA 和 PLLA/PBAT 共混薄膜的 DSC 降温 and 升温过程中的热学参数
Tab.1 Thermal characteristics of PLLA and PLLA/PBAT blend film on DSC cooling and heating scans

样品	降温过程				升温过程					
	PBAT		PLLA		PLLA					
	$t_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{c1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{c2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLLA	—	—	95.3	3.5	59.9	114.1	35.8	170.0	42.4	7.1
PLLA/PBAT(10)	24.5	8.1	94.5	3.6	60.7	99.1	30.0	168.5	38.0	8.6
PLLA/PBAT(20)	27.5	11.1	91.3	2.6	61.2	99.0	29.4	168.0	36.8	7.9
PLLA/PBAT(30)	31.8	12.2	91.2	2.1	61.0	98.5	26.3	168.0	37.6	12.1

注: T_{c1} , ΔH_{c1} 为 PBAT 的结晶和熔融焓; T_{c2} , ΔH_{c2} 为 PLLAT 的结晶和熔融焓, 升温过程只有 PLLA 热力学参数

2.2 调制差式扫描量热分析

利用 MDSC PLLA 对 PLLA/PBAT 共混薄膜本体的热学性能进行分析, 其热学参数见表 2。MDSC 较传统的 DSC 相比, 可以提供“总热流”, 同时把“总热流”分为与热容相关的可逆热流和动力学相关的不可逆热流。在可逆热流曲线中可以更加清楚的看到样品的玻璃化转变和熔融行为, 而不可逆热流曲线中主要体现样品的结晶行为。样品的总热流曲线见图 2a。在升温过程中, t_g 附近出现一个由于焓松弛引起的吸

热峰, 说明淬火处理使得 PLLA 分子链中具有较多的高能量态的 gg 构象转变为低能量态的 gt 构象^[20-21]。进一步的升温, 在 85.6 °C 附近出现了冷结晶峰, 在 168.6 °C 出现了一个较为复杂的 PLLA 的熔融峰。PLLA 与 PBAT 共混以后, 从 MDSC 总热流上看, 玻璃化转变、冷结晶以及熔融行为非常接近纯 PLLA 的热学行为。MDSC 的可逆热流曲线见图 2b, 可以看到 PLLA 的玻璃化转变温度出现在 65.4 °C, 随着 PBAT 的添加, 此玻璃化转变温度几乎没有发生变化。

表 2 PLLA 和 PLLA/PBAT 共混薄膜的 MDSC 升温过程中的热学参数
Tab.2 Thermal characteristics of PLLA and PLLA/PBAT blend film on MDSC heating scan

样品	PBAT				PLLA			
	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLLA	—	—	65.4	85.6	45.2	168.6	49.1	4.1
PLLA/PBAT(10)	—	—	62.5	82.9	37.9	168.6	46.0	8.7
PLLA/PBAT(20)	-30.5	—	62.5	79.8	35.3	168.0	45.3	10.9
PLLA/PBAT(30)	-26.5	113.3	64.3	79.0	37.9	168.0	51.7	14.9

因在混合物中 PBAT 的含量较少，其玻璃化转变温度没有明显看出，放大曲线后可以看到约在-30 ℃左右，与 PLLA 的共混含量几乎无关。这个结果表明 PLLA 和 PBAT 两者是完全非相容体系。

从图 2c 的不可逆热流曲线中可以看到，PLLA 的冷结晶峰出现在 85 ℃，随着 PBAT 添加量的增加， t_{cc} 明显向低温方偏移，说明 PLLA 的冷结晶速度加快。这个结果与图 1b 的现象有所不同。图 1b 的 DSC 曲线是在将样品熔融后冷却到-50 ℃，然后直接升温到 190 ℃的过程，升温过程中 PLLA 的玻璃化转变温度附近没有出现由焓松弛引起的吸热峰，这是因为 DSC 过程中所用的淬火时间非常短，PLLA 的构象处于最高的能态。研究表明无定型 PLLA 在室温中达到最低能时需要 48 h^[17]，而图 2 中的样品是在室温中放置至少 2 个月以上的样品，PLLA 已经充分得到了构象的转变，产生出足够多的局部有序结构。从结果可知，PBAT 的含量的增加，且淬火时间足够长时，PBAT 的稀释作用对 PLLA 的局部有序结构的产生更有利，从而有力地促进了升温过程中冷结晶速度。从图 2c 可知，在 150 ℃左右出现了重结晶峰，而从图 2b 观察到在重结晶之前 PLLA 开始熔融，说明 PLLA 熔融的同时又开始结晶，结晶的 PLLA 在 160 ℃时彻底熔融。混合物中 PBAT 的含量少，且 PBAT 本身的结晶度较低，从 DSC 曲线中观察不到明显 PBAT 的熔融峰。在图 2b 中仅可以在 PLLA/PBAT(30)的曲线中观察到 115 ℃左右 PBAT 的熔融峰。

2.3 PLLA/PBAT 共混膜的力学性能分析

PBAT 材料是一种柔韧性较好的聚合物，与脆性 PLLA 共混成型时有利于提高 PLLA 的柔韧性。实验将 PLLA 和 PBAT 通过不同比例共混后经过双螺杆挤出并进一步单轴拉伸后成膜。PLLA 和 PLLA/PBAT 薄膜的弹性模量、屈服强度和断裂伸长率等力学参数见表 3。薄膜材料是有一定的拉伸方向的取向单轴拉伸膜，对拉伸纵向和横向方向力学性能都进行了测试分析。

纵向拉伸试验是指沿材料拉伸取向方向进行施力，而横向拉伸试验则是在与取向垂直的方向施力。从表 3 中可看出，PLLA 纵向拉伸的弹性模量高达

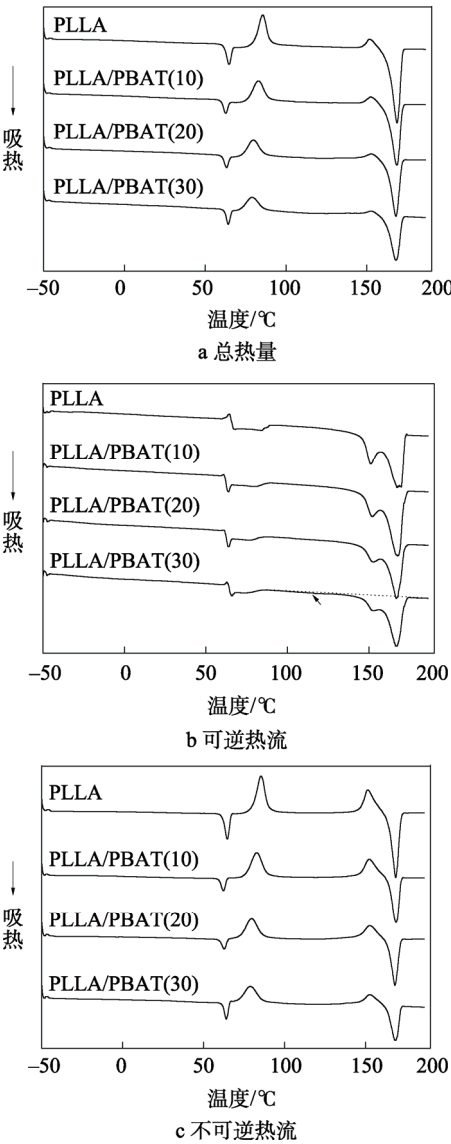


图 2 PLLA 和 PLLA/PBAT 复合膜的 MDSC 升温曲线
Fig.2 MDSC heating scan of PLLA and PLLA/PBAT blend films

1249 MPa，约是横向拉伸的 2 倍。添加柔性 PBAT 时，PLLA 的 2 个方向的弹性模量均下降，且随着 PBAT 含量的增加而急剧减少，说明 PBAT 的添加增加了 PLLA 的柔性。与 PLLA 的拉伸行为相似，PLLA/PBAT 共混材料的取向方向的弹性模量大于取向垂直方向，说明材料的取向有利于提高材料的刚性。

表 3 PLLA/PBAT 共混膜的力学性能
Tab.3 Tensile properties of PLLA/PBAT blend films

测试方向	样品名	弹性模量/MPa	屈服强度/MPa	断裂伸长率/%
纵向拉伸	PLLA	1249±312	64.9±22.9	5.5±1.5
	PLLA/PBAT(10)	596±59	47.5±11.1	9.2±1.3
	PLLA/PBAT(20)	385±23	27.9±1.1	15.1±1.8
	PLLA/PBAT(30)	308±12	15.3±3.2	17.3±3.5
横向拉伸	PLLA	640±89	22.5±4.7	3.8±0.5
	PLLA/PBAT(10)	474±39	26.1±3.7	13.8±1.9
	PLLA/PBAT(20)	241±71	21.2±3.8	16.9±0.9
	PLLA/PBAT(30)	73±40	12.4±1.1	29.1±2.1

PLLA 纵向拉伸的屈服强度高达 64.9 MPa, 而横向的仅为 22.5 MPa, 这是因为从严格意义上讲横向拉伸时 PLLA 并没有达到屈服强度就发生了脆性断裂。从断裂伸长率的数据上也可看出, 横向拉伸时 PLLA 的断裂伸长率仅为 3.8%, 比纵向拉伸率的小得多, 说明取向后横向方向的脆性得到大幅度提高。当添加 PBAT 后, PLLA 纵向和横向拉伸曲线都产生了屈服点, 且随着 PBAT 含量的增加, 屈服强度降低, 断裂伸长率增大。说明 PBAT 的添加使 PLLA 在取向方向和取向垂直方向的柔韧性得到了改善。

2.4 PLLA/PBAT 共混膜的 O₂ 和 CO₂ 选择透过性

采后的生鲜果蔬仍会进行呼吸作用, 因此需要具有适宜透气性的材料来进行包装。包装内部气氛通过塑料容器壁与外部环境进行气体交换形成较理想的低 O₂、高 CO₂ 气氛环境。一般来说, 果蔬类产品的控制气氛包装要求包装材料具有较适宜的气体选择

透过性, 应选用具有较好的透气性和高 CO₂/O₂ 选择透过性的材料, 以适应内装果蔬食品的呼吸作用。PLLA/PBAT 共混薄膜的透 CO₂ 和 O₂ 性能以及 CO₂/O₂ 选择透过比见表 4。PLLA 的氧气透过量为 191.1 cm³/(m²·d), 氧气透过系数为 7.55 cm³·m/(m²·d·Pa), CO₂/O₂ 选择透过比仅为 3.8。以上数据表明 PLLA 阻隔性较高, CO₂/O₂ 选择透过比较低, 不适宜于生鲜果蔬包装。与 PBAT 共混后, 材料的氧气透过量略增大, 但透过系数变化不明显。其 CO₂ 的透过量大幅度提高, 透过系数明显增大, 说明 PBAT 对 CO₂ 有较好的吸附和扩散能力, CO₂ 更易透过薄膜。随着 PBAT 的含量的提高 CO₂/O₂ 选择透过比从 3.8 逐渐提高到 7.6, 基本达到适宜果蔬包装的最佳透过比。综合力学性能和气体透过性结果表明, PLLA/PBAT(30)共混薄膜表现出优异的包装特性, 更适合于果蔬类生鲜食品的包装。

表 4 PLLA/PBAT 共混薄膜的透 CO₂ 和 O₂ 性能
Tab.4 The CO₂ and O₂ permeability of PLLA/PBAT blending films

样品	D/μm	OTR/ (cm ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹)	OP/ (cm ³ ·m·m ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	CTR/ (cm ³ ·m ⁻² ·d ⁻¹)	CP/ (cm ³ ·m·m ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	CP/ OP
PLLA	39.9	191.1±11	7.55±0.43	726±73	28.62±2.88	3.8
PLLA/PBAT(10)	37.3	220±8	8.12±0.29	1293±93	47.75±3.43	5.9
PLLA/PBAT(20)	37.3	237±8	8.75±0.29	1483±85	54.77±3.14	6.3
PLLA/PBAT(30)	31.7	259±17	8.13±0.56	1958±49	61.45±1.54	7.6

4 结语

通过双螺杆挤出并流延拉伸成型后得到无定型 PLLA 和 PLLA/PBAT 共混薄膜。柔韧性 PBAT 的添加, 大幅度提高了 PLLA 的柔顺性和韧性。PBAT 的添加对 PLLA 薄膜得氧气的透过量几乎无影响, 但大大增加了材料的 CO₂ 的透过量, 有效地提高了 PLLA 对 CO₂/O₂ 选择透过性。PLLA 的 CO₂/O₂ 选择透过比从 3.8 提高到 7.6, 其主要原因在于 PBAT 对 CO₂ 具有较好的吸附和扩散作用。

参考文献:

- [1] KRICHELDORF H R. Syntheses and Application of Polylactides[J]. Chemosphere, 2001, 43(1): 49—54.
- [2] ANDERSON K S, LIM S H, HILLMYER M A. Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-density Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(14): 3757—3768.
- [3] SONG Y P, WANG D Y, WANG X L, et al. A Method for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Toughness of PLA[J]. Polymers for Advanced

- Technologies, 2011, 22(12): 2295—2301.
- [4] HASSOUNA F, RAQUEZ J M, ADDIEGO F, et al. New Approach on the Development of Plasticized Polylactide (PLA): Grafting of Poly(Ethylene Glycol) (PEG) Via Reactive Extrusion[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(11): 2134—2144.
- [5] PIORKOWSKA E, KULINSKI Z, GALESKI A, et al. Plasticization of Semicrystalline Poly(L-lactide) with Poly(Propylene Glycol)[J]. *Polymer*, 2006, 47(20): 7178—7188.
- [6] BAIARDO M, FRISONI G, SCANDOLA M, et al. Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(7): 1731—1738.
- [7] 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*, 2007, 47(10): 3557—3564.
- [8] JIANG L, WOLCOTT M P, ZHANG J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(Butylene Adipate-co-terephthalate) Blends[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 199—207.
- [9] KAI W, ZHAO L, ZHU B, et al. Enforcing Effect of Double-fullerene End-capped Poly(Ethylene Oxide) on Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(2): 109—113.
- [10] DONG T G, JIN Y, GUO X, et al. Improving the Toughness of Poly (L-lactic acid) by Interpenetrating Network Structure[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 239/240/241/242(2): 1919—1922.
- [11] PETTERSEN M K, BARDET S, NILSEN J, et al. Evaluation and Suitability of Biomaterials for Modified Atmosphere Packaging of Fresh Salmon Fillets[J]. *Packaging Technology & Science*, 2011, 24(4): 237—248.
- [12] EVA A, HAYATI S, RAFAEL A, et al. Postharvest Shelf Life Extension of Blueberries Using a Biodegradable Package[J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(1): 120—127.
- [13] KOIDE S, SHI J. Microbial and Quality Evaluation of Green Peppers Stored in Biodegradable Film Packaging[J]. *Food Control*, 2007, 18(9): 1121—1125.
- [14] DEL N M A, CONTE A, CANNARSI M, et al. Use of Biodegradable Films for Prolonging the Shelf Life of Minimally Processed Lettuce[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 85(3): 317—325.
- [15] GUILLAUME C, SCHWAB I, GASTALDI E, et al. Biobased Packaging for Improving Preservation of Fresh Common Mushrooms (*Agaricus bisporus*, L)[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2010, 11(4): 690—696.
- [16] QIN Y, LIU D, WU Y, et al. Effect of PLA/PCL/ Cinnamaldehyde Antimicrobial Packaging on Physicochemical and Microbial Quality of Button Mushroom (*Agaricus Bisporus*)[J]. *Postharvest Biology & Technology*, 2015, 99(3): 73—79.
- [17] 章建浩. 生鲜食品贮藏保鲜包装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- ZHANG Jian-hao. Fresh Food Fresh-keeping Packaging Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2009.
- [18] AURAS R, HARTE B, SELKE 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.
- [19] 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, 5(2): 61—64.
- ZHANG Xin-lin, XU Wen-cai, WANG Zheng-duo, et al. Preparation and Barrier of SiO_x Layer on Polylactic Acid Film[J]. *China Printing and Packaging Study*, 2010, 5(2): 61—64.
- [20] PAN P, ZHU B, DONG T, et al. Conformational and Microstructural Characteristics of Poly(L-lactide) During Glass Transition and Physical Aging[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(18): 184902—184902.
- [21] 于振菲, 王羽, 梁晓红, 等. 物理老化过程对聚乳酸阻隔性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015(9): 82—86.
- YU Zhen-fei, WANG Yu, LIANG Xiao-hong, et al. Effect of Physical Aging on Barrier Property of Poly (L-lactic)[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015(9): 82—86.