

MOF-199/聚乳酸复合薄膜的制备及性能研究

王保营, 康星雅, 郭冉冉, 李璐瑶, 李菲, 张岩

(河南牧业经济学院, 郑州 450046)

摘要: **目的** 探索功能配合物 MOF-199 对聚乳酸 (PLA) 的改性作用以及 MOF-199 添加量对 PLA 薄膜性能的影响。**方法** 采用溶液共混流延的方式将 MOF-199 与 PLA 复合制备复合薄膜, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、红外光谱 (IR) 研究复合薄膜的表面形貌和组分, 通过测试复合薄膜的色差、透光率、雾度、力学性能、水蒸气透过率及紫外可见吸收光谱等, 研究 MOF-199 含量对复合薄膜性能的影响。**结果** 随着 MOF-199 添加比例的增大, 复合薄膜的水蒸气透率先升高后降低, 最大值为 $1.186 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 各复合薄膜的透光率均在 91% 以上, 最大断裂伸长率基本在 2.1%~2.5% 之间, 拉伸强度降低, 紫外吸收能力逐渐增大。与纯 PLA 薄膜相比, 当 MOF-199 的质量分数为 5.0% 时, 复合薄膜在 210 nm 处的紫外吸光度提高了约 1.6 倍。**结论** 配合物 MOF-199 的加入可提高 PLA 复合薄膜的抗紫外性能和水蒸气透过性能, 制备的复合薄膜在抗紫外及气调包装领域具有潜在应用价值。

关键词: 配合物; MOF-199; 聚乳酸; 复合薄膜; 抗紫外性能

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0078-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.011

Preparation of MOF-199/Poly (Lactic Acid) Composite Films and Its Properties

WANG Bao-ying, KANG Xing-ya, GUO Ran-ran, LI Lu-yao, LI Fei, ZHANG Yan

(Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the functional modifications of poly (lactic acid) (PLA) through the incorporation of complex MOF-199 and study the effect of MOF-199 with different concentrations on the properties of PLA films. MOF-199/PLA composite films were prepared by solution blending and film casting method. The surface morphology and chemical structure of the composite films were characterized by scanning electron microscope (SEM) and fourier transformation infrared spectroscopy (IR) spectrum. The color difference test, transmittance/haze test, mechanical measurement, water vapor permeability test and ultraviolet-visible spectrum were performed to evaluate the influence of different MOF-199 contents on properties of the composite films. With the increase of MOF-199 concentration, the water vapor permeability of the composite films increased to $1.186 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ and then decreased. The tensile strength decreased and the transmittance of the films slightly decreased to 91%, and the maximum elongation at break of the films was kept in the range of 2.1%-2.5%. The incorporation of MOF-199 enhanced the UV absorption property of PLA. Compared with the pure PLA film, the UV absorbance at 210 nm was improved by almost 1.6 times when the amount of MOF-199 was reached to 5.0%. Therefore, the addition of MOF-199 can improve the UV shielding property and water

收稿日期: 2019-12-23

基金项目: 河南牧业经济学院科研创新基金 (XKYCXJJ2017011); 河南牧业经济学院博士启动基金 (53000160); 河南省高等学校重点科研项目 (19A430016); 河南牧业经济学院重点培育学科建设项目 (503/14020813)

作者简介: 王保营 (1985—), 男, 博士, 河南牧业经济学院讲师, 主要研究方向为功能包装复合薄膜。

通信作者: 张岩 (1972—), 女, 博士, 河南牧业经济学院副教授, 主要研究方向为功能包装复合材料及食品安全。

vapor permeability of the prepared MOF-199/PLA composite films. It is proposed that the prepared composite films may have the potential applications in anti-ultraviolet or modified atmosphere packaging.

KEY WORDS: coordination compound; MOF-199; poly (lactic acid); composite film; anti-ultraviolet property

目前,不可降解塑料的大量使用造成了严重的“白色污染”,因此可降解塑料的开发利用正日益引起人们的重视。聚乳酸(PLA)作为一种新型的生物基材料,具有原料来源丰富、生物相容性好、可生物降解等优点,是替代不可降解塑料的一种理想选择^[1-3]。PLA 存在耐热性差、功能性不足、韧性与弹性模量不高等问题,因此,国内外研究者都在设法通过共混、共聚、增塑等改性技术增强 PLA 复合材料的性能^[4],尤其是共混改性技术,因其工艺简单、操作方便,已成为当前 PLA 改性研究中最常用的技术手段^[5]。

功能配合物是由有机配体与金属离子通过配位作用形成的一类新型有机-无机杂化材料,具有丰富的结构和功能^[6]。MOF-199 是功能配合物的一个典型代表,具有优良的吸附、催化、选择性气体透过、抗菌等多种功能。近年来,将功能配合物与高分子材料复合,如将 MOF-199 作为功能组分,改进 PLA 高分子材料的力学性能、结晶性、热稳定性及吸附性等,逐渐受到了人们的关注^[7-9]。笔者曾通过 MOF-199 与 PLA 共混,发现 MOF-199 的加入可有效提高 PLA 复合材料的耐热性和结晶度,大大加宽了 PLA 复合材料的热加工温度窗口^[10]。

由于 MOF-199 具有多孔结构和选择性气体透过性能,因此在选择性透气的调包薄膜领域具有很好的应用前景。MOF-199 还具有一定的紫外吸收活性,虽然可作为抗紫外包装的紫外吸收剂,但关于含 MOF-199 薄膜材料的包装性能研究鲜有报道。此研究在前期研究的基础上,拟进一步采用溶液流延法制备 MOF-199/PLA 复合薄膜,并对复合薄膜的形貌、组分、光学性能、力学性能、阻隔性能等进行表征,以分析比较 MOF-199 含量对 PLA 复合薄膜性能的影响,探索制备具有优良光学、阻隔性能的 MOF-199/PLA 复合薄膜,并初步讨论其在包装中的潜在应用。

1 实验

1.1 原料与试剂

主要原料与试剂:聚乳酸, Nature Works 2002D 粉;无水乙醇,天津市永大化学试剂有限公司;DMF (N,N-二甲基甲酰胺)、二氯甲烷、三乙胺,天津市科密欧化学试剂有限公司;醋酸铜,天津市光复精细化工研究所;均苯三甲酸(H_3BTC),上海阿拉丁生化科技股份有限公司,所用试剂均为分析纯,实验过

程所用蒸馏水为实验室自制。

1.2 主要仪器与设备

主要仪器与设备:傅里叶变换红外光谱仪(IRAFFINITY-1 型),日本岛津株式会社;台式高速离心机(JW-2019H 型),安徽嘉文仪器装备有限公司;紫外可见分光光度计(TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;智能电子拉力试验机(XLW(PC)型),济南兰光机电技术有限公司;环压专用取样器(PN-RCC152 型),杭州品享科技有限公司;薄膜厚度测定仪(CHY-C2A 型),济南兰光机电技术有限公司;透光率/雾度测定仪(WGT-S 型),上海申光仪器仪表有限公司;色彩色差计(CR-400/410 型),日本柯尼卡美能达株式会社;扫描电子显微镜(Quanta 200/EDAX 型),美国 FEI 公司。

1.3 MOF-199 及复合薄膜的制备

MOF-199 参照文献[11]制备,取 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ (860 mg, 4.31 mmol) 溶解于 12 mL 体积比为 1:1:1 的 DMF/EtOH/ H_2O 混合溶液中,制得醋酸铜溶液;再取均苯三甲酸(H_3BTC) (500 mg, 2.38 mmol) 溶解于 12 mL 体积比为 1:1:1 的 DMF/EtOH/ H_2O 混合溶液中,并加入 0.5 mL 的三乙胺,制得 H_3BTC 溶液;然后在搅拌条件下将醋酸铜溶液滴加到 H_3BTC 溶液中,生成蓝色的 MOF-199 配合物,继续搅拌 12 h 后,离心分离,并分别用 EtOH 和 H_2O 各洗涤 3 次,将产物在 80 °C 的烘箱中干燥 24 h;随后进一步研磨粉碎,制得 MOF-199 粉末。

采用溶液流延法制备 MOF-199/PLA 复合薄膜,制备过程见图 1。先固定 MOF-199 和 PLA 的总质量为 5 g,分别按 MOF-199 的质量分数为 0, 0.5%, 1.0%, 3.0% 和 5.0% 称取相应质量的 MOF-199 和 PLA;然后,先往 25 mL 的二氯甲烷中加入称取的 PLA,在室温下磁力搅拌至 PLA 全溶,再将相应配比量的 MOF-199 加入到 PLA 溶液中,继续搅拌 30 min 后制得铸膜液;随后将制得的铸膜液放在洁净的玻璃板上,用线棒刮膜,并放在室温下干燥 24 h 后揭下薄膜;得到的复合薄膜在 40 °C 的烘箱中干燥 24 h 后放入干燥器中备用,制备的 MOF-199/PLA 复合薄膜厚度约为 $(23 \pm 2) \mu m$ 。

1.4 复合薄膜的性能测定

1) 厚度测试。利用薄膜厚度测定仪进行测定,在薄膜上随机选取 5 个点进行测量,结果取平均值。

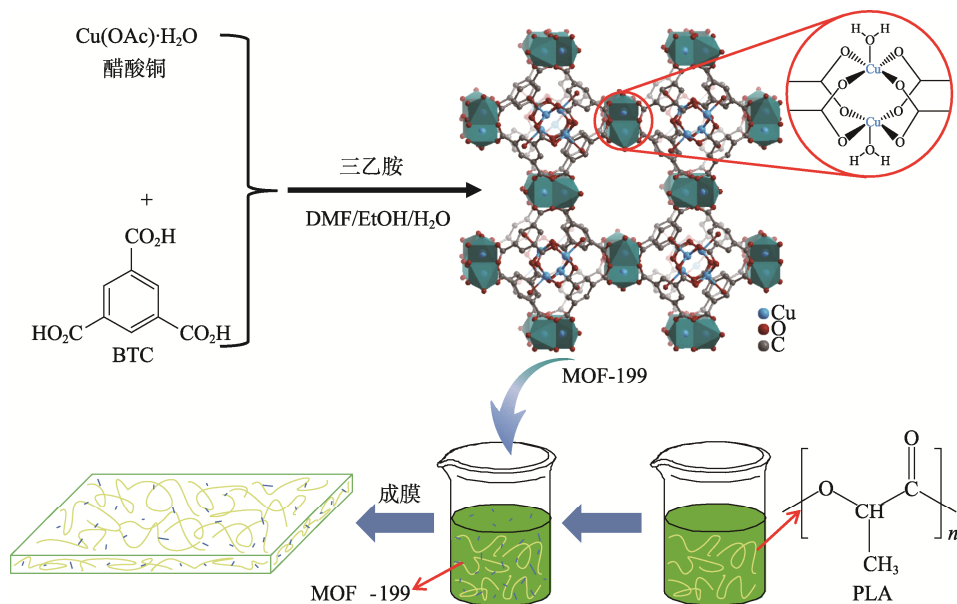


图1 MOF-199及MOF-199/PLA复合薄膜的制备过程

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of MOF-199 and MOF-199/PLA films

2) 扫描电镜分析。将薄膜样品切成小片,用导电胶将其固定在金属基座上,再对样品进行喷金处理;设置扫描电压为10 kV,用扫描电子显微镜观察纯PLA膜及复合薄膜的表面形貌。

3) 红外光谱分析。利用傅里叶变换红外光谱仪分析纯PLA和MOF-199/PLA复合薄膜的组分,选择ATR模式,扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为32。

4) 色差。采用色差计对薄膜颜色进行测量,每个薄膜样品随机选取5个点进行测试,结果取平均值。以 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 值表示不同薄膜间的颜色差别,其中 L^* 为明亮程度,其值为正时表示颜色偏亮,为负时表示颜色偏暗; a^* 表示从红色至绿色的变化,当 a^* 为正值时颜色偏红,为负值时颜色偏绿; b^* 表示从黄色至蓝色的变化, b^* 为正值时颜色偏黄,为负值时颜色偏蓝; ΔE 为色差,其值越大表示色差越大,计算见式(1)。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

5) 透光率与雾度测试。取厚度均匀的 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 薄膜样品,放入仪器专用夹具中,在透光率/雾度测定仪上测定薄膜的透光率和雾度。

6) 力学性能测试。参照GB/T 1040.1—2006,利用智能电子拉力机测量纯PLA和MOF-199/PLA复合薄膜的力学性能。采用环压专用取样器将样品裁切成 $15.2 \text{ cm} \times 1.27 \text{ cm}$ 的长条,设定标距为10 cm,测试时的拉伸速度为 200 mm/min 。

7) 水蒸气透过率测试。根据GB/T 1037—1988,将试样裁成面积为 33.18 cm^2 的圆片,采用减重法在相对湿度为90%,温度为 $38 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下测定试样的水蒸气透过率,每种薄膜样品测试3次。

8) 紫外可见光谱测试。取大小为 $5.0 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 的样品,以空气为参比,放到紫外可见分光光度计的比色皿中,测试其吸光度,测量波长范围为 $200 \sim 900 \text{ nm}$,测量间隔为1 nm。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

合成的MOF-199颗粒、纯PLA及不同MOF-199含量的MOF-199/PLA复合薄膜的表面微观形貌见图2。从图2可以看出,合成的MOF-199颗粒呈棒状,长度及直径分布较宽。为了便于MOF-199在PLA基体中分散,MOF-199在加入前,对其先进行了研磨粉碎处理。从纯PLA及不同MOF-199含量的MOF-199/PLA复合薄膜的表面微观形貌可以看出,纯PLA薄膜呈现出平整、致密的表面,表现为均相结构。加入MOF-199后,在复合薄膜的表面上可观测到一些灰白色斑点,这应该是加入的MOF-199颗粒,其直径基本分布在 $0.5 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ 的范围内,表明研磨有效降低了MOF-199的粒径。当MOF-199的质量分数低于3.0%时,MOF-199在复合薄膜表面能分散开;当MOF-199质量分数达到5.0%时,MOF-199颗粒发生了团聚,这将在复合薄膜中产生微观的相分离,并在一定程度上会对复合薄膜的性能产生影响^[12]。综上,采用溶液共混流延法制备MOF-199/PLA复合膜时,不利于高浓度MOF-199在PLA中的分散,因此,可采用球磨等方式先将MOF-199进一步研细或直接制备成纳米晶,这有利于提高MOF-199在PLA中的分散均匀度。

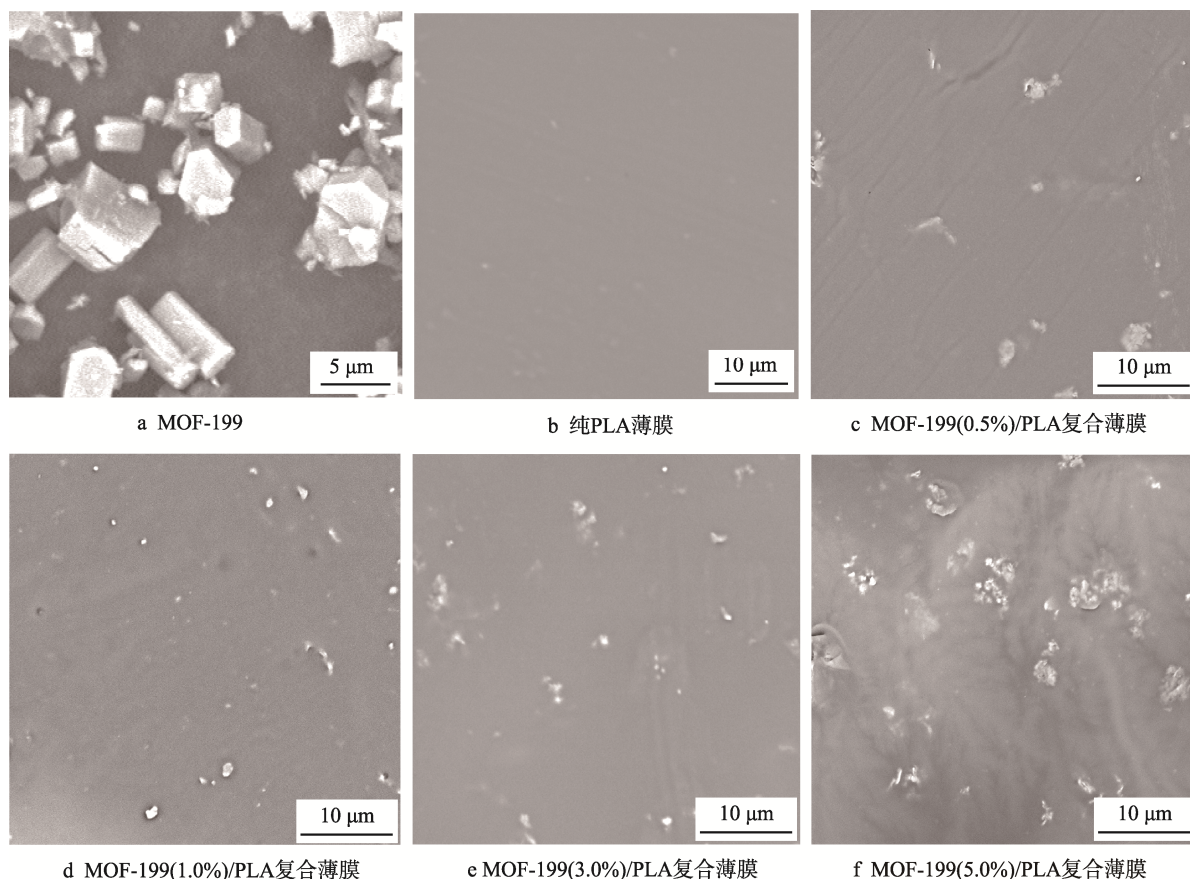


图 2 MOF-199、纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的表面扫描电镜图片
Fig.2 SEM micrographs of MOF-199, pure PLA and different MOF-199/PLA films

2.2 红外光谱分析

纯 PLA 和不同 MOF-199 含量的 MOF-199/PLA 复合薄膜的红外光谱见图 3。由图 3 可知, 各薄膜样品均在 1747 , 1181 , 1082 cm^{-1} 处出现了相似的特征吸收峰, 这分别对应 PLA 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{C}-\text{O}$ 反对称伸缩振动和 $\text{C}-\text{O}$ 对称伸缩振动吸收峰^[13]。随着 MOF-199 含量的增加, 在 1640 cm^{-1} 处逐渐出现了

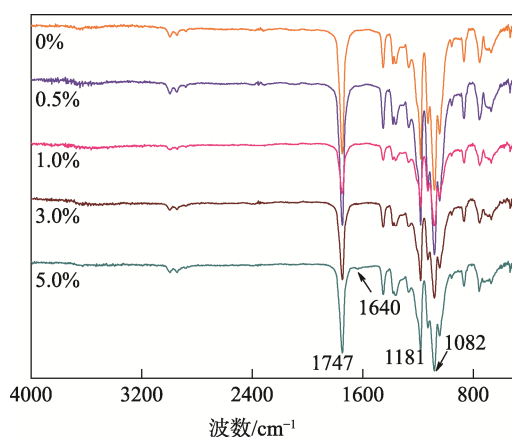


图 3 纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的红外光谱
Fig.3 IR spectrum of pure PLA and different MOF-199/PLA films

新的吸收峰, 对应 MOF-199 中苯环的振动峰^[10], 这证明了复合薄膜中 MOF-199 的存在。在所有曲线中, PLA 特征峰并没有表现出明显的位置移动或强度变化, 这表明 MOF-199 的加入没有明显改变 PLA 的微观结构^[14]。

2.3 色差

添加 MOF-199 对复合薄膜颜色的影响见表 1。由表 1 可知, 随着 MOF-199 含量的增加, 复合薄膜的 L^* , a^* , b^* 均逐渐下降, ΔE 值逐渐上升, 说明复合薄膜的色差逐渐变大。当 MOF-199 质量分数为 5.0% 时, 复合薄膜的 ΔE 值达到最大值 (8.91), L^* 下降了 3.1%, 表明薄膜明度有所减弱; a^* , b^* 均偏向负值, 说明添加 MOF-199 的 PLA 薄膜颜色偏向蓝色, 这主要是由于 MOF-199 自身呈现浅蓝色, 当添加到 PLA 薄膜中后, 复合薄膜也呈现出一定的浅蓝色^[15]。

2.4 透光率与雾度

MOF-199 含量对 MOF-199/PLA 复合薄膜透光率和雾度的影响见图 4, 与纯 PLA 薄膜相比, 随着 MOF-199 含量的增加, 复合薄膜透光率虽呈现出逐渐下降的趋势, 但透光率整体下降幅度不大。所有 MOF-199/PLA 复合薄膜的透光率均在 91% 以上, 表

表1 复合薄膜的颜色
Tab.1 Color of the composite films

MOF-199 质量分数/%	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	98.71±0.05 ^a	-0.14±0.02 ^a	0.06±0.02 ^a	0.76±0.02 ^e
0.5	98.23±0.10 ^b	-0.78±0.05 ^b	-0.27±0.03 ^b	1.56±0.08 ^d
1.0	97.81±0.03 ^c	-1.65±0.04 ^c	-0.71±0.06 ^c	2.75±0.05 ^c
3.0	97.05±0.12 ^d	-3.81±0.11 ^d	-1.74±0.08 ^d	5.55±0.14 ^b
5.0	95.62±0.12 ^e	-6.70±0.19 ^e	-3.14±0.14 ^e	8.91±0.21 ^a

注：同列数据上标的字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

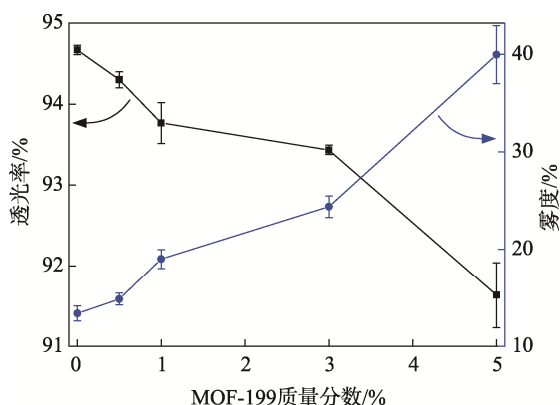


图4 纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的透射率与雾度

Fig.4 Transmittance and haze of neat PLA and different MOF-199/PLA films

明 MOF-199 的加入对复合薄膜的透光性影响不大。各复合薄膜的雾度随着 MOF-199 含量的增加呈现逐渐上升的趋势,当 MOF-199 质量分数为 5.0% 时,复合薄膜的雾度达到最大,为 39.96,这是由于复合薄膜中的 MOF-199 颗粒对透射光线具有一定的反射和散射作用,从而导致复合薄膜的雾度增大。由上述结果可知,复合薄膜同时具有较大的透光率和雾度,因此可用于一些需要磨砂效果的塑料包装上。

2.5 力学性能

复合薄膜的拉伸强度和最大断裂伸长率见图 5。从图 5 可以看出,添加 MOF-199 对复合薄膜的最大断裂伸长率影响不大,各复合薄膜的最大断裂伸长率均在 2.1%~2.5% 之间。当 MOF-199 的质量分数为 5.0% 时,复合薄膜的最大断裂伸长率最低,为 2.1%,与纯 PLA 薄膜的最大断裂伸长率 (2.3%) 相比,稍微下降。从拉伸强度看,添加 MOF-199 的复合薄膜的拉伸强度均明显降低,纯 PLA 薄膜的拉伸强度为 32.38 MPa,当 MOF-199 的质量分数为 0.5%、1.0%、3.0% 和 5.0% 时,相应复合薄膜的拉伸强度分别下降了约 56.5%、50.1%、55.9% 和 58.6%。结合扫描电镜分析结果可知,这主要是因为 MOF-199 的加入削弱了 PLA 分子链间的氢键和范德华力;由于存在一部

分 MOF-199 团聚颗粒,产生了应力集中,从而使复合薄膜的拉伸强度降低^[16-17]。

2.6 水蒸气透过性

MOF-199 含量对复合薄膜水蒸气透过系数的影响见图 6,可以看出,随着 MOF-199 含量的增加,复合薄膜的水蒸气透过系数呈现先上升后下降的趋势。当 MOF-199 的质量分数为 3.0% 时,复合薄膜的水蒸气透过系数最大,为 $1.186 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;

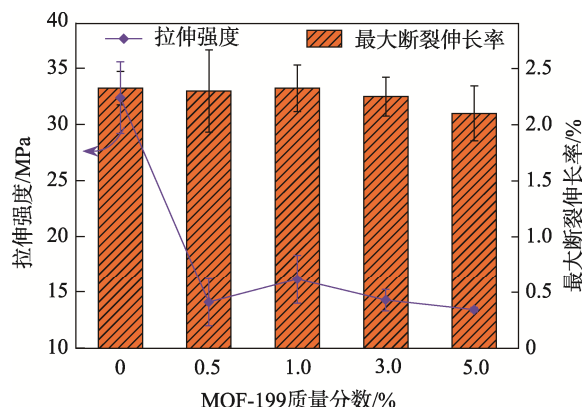


图5 纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的力学性能
Fig.5 Mechanical performance of neat PLA and different MOF-199/PLA films

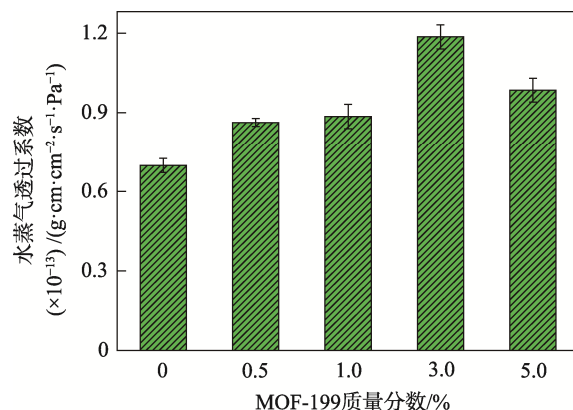


图6 纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的水蒸气透过性能

Fig.6 Water vapor permeability of neat PLA and different MOF-199/PLA films

当 MOF-199 的质量分数为 5.0% 时, 虽然复合薄膜的水蒸气透过系数降低, 但仍高于纯 PLA 的水蒸气透过系数 ($0.698 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$), 表明 MOF-199 的加入提高了 PLA 复合薄膜的水蒸气透过性能。这是因为将 MOF-199 加入复合薄膜中后, 由于其自身具有多孔性以及 MOF-199 颗粒与 PLA 之间存在间隙, 可为水分子提供扩散通路, 从而使复合薄膜的水蒸气透过系数增加^[18]。当 MOF-199 的质量分数大于 5.0% 时, 可能会因为 MOF-199 颗粒发生团聚, 导致其在 PLA 基材中分布不均, 进而使水蒸气透过系数降低^[19]。

2.7 紫外可见吸收光谱分析

不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的紫外可见吸收光谱见图 7。由图 7 可知, 在 400~900 nm 范围内, 纯 PLA 薄膜对入射光线吸收较弱, 吸光度在 0.112 以下。与纯 PLA 薄膜相比, 复合薄膜的吸光度随 MOF-199 含量的增加略有升高, 这主要是由 MOF-199 颗粒对入射光线的阻挡及散射所致。当 MOF-199 的质量分数为 5% 时, 其吸光度均在 0.346 以下。纯 PLA 薄膜在 200~240 nm 的范围内表现出了一定的紫外吸收作用, 其最大吸收峰在 210 nm 处, 吸光度为 2.151。与纯 PLA 薄膜相比, 各复合薄膜在 400 nm 以下时, 其吸光度开始出现较大幅度的增加, 表明复合薄膜紫外吸收性能得到增强。各复合薄膜在 210 nm 左右出现了最大吸收峰, 且吸光度的峰值随 MOF-199 含量的增大而增加。当 MOF-199 的质量分数为 5.0% 时, 其吸光度峰值达到了 3.570, 是纯 PLA 薄膜吸光度峰值的 1.6 倍。上述实验结果表明, MOF-199 的加入可以有效提高 PLA 复合薄膜的紫外吸收性能, 并同时使其在可见光范围内保持较高的透明度。这主要是因为 MOF-199 中含有大量具有紫外吸收活性的羧基基团, 当其加入复合薄膜后, 可进一步增强复合薄膜的紫外

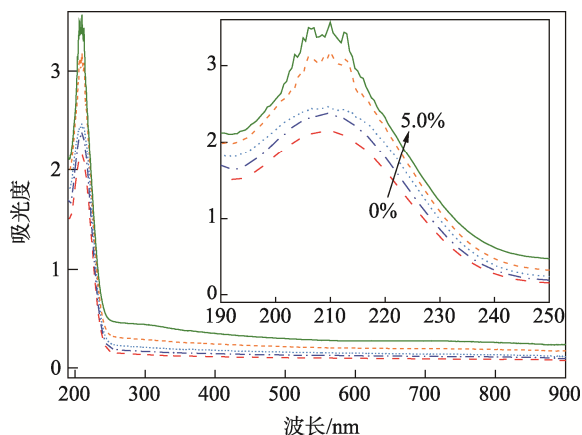


图 7 纯 PLA 及不同 MOF-199/PLA 复合薄膜的紫外可见光谱

Fig.7 UV spectrum of neat PLA and different MOF-199/PLA films

吸收性能。由于 MOF-199/PLA 复合薄膜表现出较纯 PLA 薄膜更好的紫外吸收性能, 且其紫外吸收性能的强弱还可通过调节 MOF-199 的含量进行控制, 因此 MOF-199/PLA 复合薄膜将在一些对紫外光敏感的产品包装上具有潜在应用, 如果蔬、饮料的包装等, 能有效吸收紫外线, 保护内包装物的外观和口味, 延长其保质期^[20-21]。

3 结语

文中采用溶液流延的方式成功制备了系列 MOF-199/PLA 复合薄膜。MOF-199 的加入增强了 PLA 复合薄膜的紫外吸收性能, 提高了复合薄膜的水蒸气透过率。复合薄膜的最大断裂伸长率变化不大, 拉伸强度降低。复合薄膜在可见光区具有较高的透明度, 所制备的复合薄膜在抗紫外或气调包装领域具有一定的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] NURUL FAZITA M R, JAYARAMAN K, BHATTACHARYYA D, et al. Green Composites Made of Bamboo Fabric and Poly (Lactic Acid) for Packaging Applications-a Review[J]. Materials, 2016, 435(9): 1—29.
- [2] 王志刚, 胡广, 任杰. 聚乳酸基生物降解共混物的制备及应用[J]. 塑料, 2017, 46(2): 131—135.
WANG Zhi-gang, HU Guang, REN Jie. Preparation and Application of Polylactic Acid Biodegradable Blends[J]. Plastics, 2017, 46(2): 131—135.
- [3] NOFAR M, SACLIGIL D, CARREAU P J, et al. Poly (Lactic Acid) Blends: Processing, Properties and Applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 307—360.
- [4] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(5): 109—116.
DUAN Rui-xia, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, et al. Research Progress of Polylactide Modification for Packaging[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(5): 109—116.
- [5] 苏桂仙, 李光辉, 张红霞, 等. 聚乳酸复合材料共混改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 18—20.
SU Gui-xian, LI Guang-hui, ZHANG Hong-xia, et al. Research Progress of Polylactide Composite Material Modified with Blend[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(7): 18—20.
- [6] CUI Y, LI B, HE H, et al. Metal-organic Frameworks as Platforms for Functional Materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 483—493.
- [7] KATHURIA A, AL-GHAMDI S, ABIAD M G, et al. The Influence of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Metal Organic Framework on the Permeability and Perm-selectivity of

- PLLA-MOF Mixed Matrix Membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(46): 42764.
- [8] SHI Z, XU C, CHEN F, et al. Renewable Metal-organic-frameworks-coated 3D Printing Film for Removal of Malachite Green[J]. Rsc Advances, 2017, 7(79): 49947—49952.
- [9] HUI S, XIAN Y L, LAI Y C, et al. Evaluation of the Mercury Ions Adsorption Capacity of Copper-based Metal Organic Frameworks/Poly (Lactic Acid) Composites[J]. Polymer-plastics Technology and Materials, 2020, 59(5): 505—516.
- [10] 王保营, 王超群, 李璐瑶, 等. MOF-199 改性聚乳酸复合材料的制备及热性能[J]. 塑料, 2019, 48(5): 39—42.
- WANG Bao-ying, WANG Chao-qun, LI Lu-yao, et al. Preparation and Thermodynamic Properties of PLA Composites Incorporated with MOF-199[J]. Plastics, 2019, 48(5): 39—42.
- [11] TRANCHEMONTAGNE D J, HUNT J R, YAGHI O M. Room Temperature Synthesis of Metal-organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0[J]. Tetrahedron, 2008, 64(36): 8553—8557.
- [12] 陈晨伟, 陈柚吉, 许哲玮, 等. 微晶纤维素改性对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 95—100.
- CHEN Chen-wei, CHEN You-ji, XU Zhe-wei, et al. Effect of Modified Microcrystalline Cellulose on Properties of Poly-(Vinyl Alcohol) Film[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 95—100.
- [13] NIU X, LIU Y, SONG Y, et al. Rosin Modified Cellulose Nanofiber as a Reinforcing and Co-antimicrobial Agents in Polylactic Acid/Chitosan Composite Film for Food Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 183: 102—109.
- [14] 尹兴, 孙诚, 李悦, 等. 纳米纤维素/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 70—74.
- YIN Xing, SUN Cheng, LI Yue, et al. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers/Poly (Lactic Acid) Composite Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 70—74.
- [15] 杨福馨, 王金鑫, 石秋霞, 等. 柚皮浆/聚乙烯醇保鲜膜的制备及其在鱼品防霉包装中的应用[J]. 包装学报, 2017, 9(2): 50—55.
- YANG Fu-xin, WANG Jin-xin, SHI Qiu-xia, et al. Pomelo Pulp/Polyvinyl Alcohol Fresh-keeping Packaging Film Preparation and Its Application in Fish[J]. Packaging Journal, 2017, 9(2): 50—55.
- [16] SHI X, DAI X, CAO Y, et al. Degradable Poly (Lactic Acid)/Metal-organic Framework Nanocomposites Exhibiting Good Mechanical, Flame Retardant, and Dielectric Properties for the Fabrication of Disposable Electronics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(14): 3887—3894.
- [17] SHANKAR S, WANG L F, RHIM J W. Incorporation of Zinc Oxide Nanoparticles Improved the Mechanical, Water Vapor Barrier, UV-light Barrier, and Antibacterial Properties of PLA-based Nanocomposite Films[J]. Materials Science and Engineering: C, 2018, 93: 289—298.
- [18] ZHAO Z, WANG S, YANG Y, et al. Competitive Adsorption and Selectivity of Benzene and Water Vapor on the Microporous Metal Organic Frameworks (HKUST-1)[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 259: 79—89.
- [19] TAN B, THOMAS N L. A Review of the Water Barrier Properties of Polymer/Clay and Polymer/Graphene Nanocomposites[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 595—612.
- [20] NARAYANAN M, LOGANATHAN S, VALAPA R B, et al. UV Protective Poly (Lactic Acid)/Rosin Films for Sustainable Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 99: 37—45.
- [21] PAN F Y, CHEN L, JIANG Y Z, et al. Bio-based UV Protective Films Prepared with Polylactic Acid (PLA) and *Phoebe Zhennan* Extractives[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 582—587.