

# ATBC/PLA-TP 复合片材的制备及性能研究

任纪州<sup>1</sup>, 李亚娜<sup>1</sup>, 林勤保<sup>2</sup>, 李增辉<sup>1</sup>

(1. 武汉轻工大学, 武汉 430023; 2. 暨南大学 包装工程研究所, 广东 珠海 519070)

**摘要:** **目的** 制备具有抗氧化性的增韧聚乳酸 (PLA) 基片材。**方法** 采用乙酰柠檬酸三丁酯 (ATBC)、聚乳酸与茶多酚 (TP) 共混制备复合片材, 差示扫描量热分析 (DSC) 探究试样的热力学性能, 采用力学性能测试片材的抗拉强度和断裂伸长率, 通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 判断材料内部作用, 采用水接触角和透湿性测试衡量片材的亲水性和阻湿性, 采用 DPPH 法测试片材抗氧化性。**结果** 断裂伸长率最高提升了 108.7%, 而试样的抗拉强度无规律变化; 通过红外测试得出 C=O 向低波数移动。ATBC 和 TP 的加入可以有效促进 PLA 结晶。水接触角测试表明改性前后的 PLA 表面疏水, 而加入了 TP 后, 材料表面显著亲水, 且含有 TP 的试样水蒸气阻隔性变差。抗氧化性测试结果表明, 加入质量分数为 1% 的 TP 后的片材抗氧化性显著提升, 其抗氧化能力相当于质量浓度约为 300 mg/L 的 L-抗坏血酸 (Vc)。**结论** ATBC/PLA-TP 复合片材性能良好且具备发展潜力。

**关键词:** 聚乳酸; 乙酰柠檬酸三丁酯; 茶多酚; 物理性能; 抗氧化性

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)03-0009-07

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.03.002

## Preparation and Properties of ATBC/PLA-TP Composite Sheets

REN Ji-zhou<sup>1</sup>, LI Ya-na<sup>1</sup>, LIN Qin-bao<sup>2</sup>, LI Zeng-hui<sup>1</sup>

(1. Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare toughened polylactic acid (PLA)-based sheets with oxidation resistance. The composite sheets were prepared with blended acetyl tributyl citrate (ATBC), polylactic acid and tea polyphenols (TP). The thermal properties and mechanical properties of the sheets were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), the tensile strength and elongation at break were tested, the chemical interaction within the material was determined by Fourier infrared spectroscopy (FTIR), the hydrophilicity and moisture barrier were tested by water contact angle and moisture permeability, and the resistance to oxidation was tested by DPPH method. The elongation at break increased by 108.7%, while the tensile strength of the specimens changed irregularly. The infrared test showed a shift of C=O to lower wave numbers, and the addition of ATBC and TP effectively promoted PLA crystallization. Water contact angle tests showed that the surface of PLA before and after modification was hydrophobic, while the addition of TP resulted in a significantly more hydrophilic surface and a poorer water vapor barrier for specimens containing TP. The results of the oxidation resistance test showed that the oxidation resistance of the sheets with a mass fraction of 1% of TP was significantly increased, with an oxidation resistance equivalent to L-ascorbic acid (Vc) at a mass concentration of approximately 300 mg/L. Therefore, the ATBC/PLA-TP composite sheet has good properties and potential for development.

**KEY WORDS:** polylactic acid; acetyl tributyl citrate; tea polyphenols; physical properties; oxidation resistance

收稿日期: 2021-06-22

作者简介: 任纪州 (1996—), 男, 武汉轻工大学硕士生, 主攻生物可降解材料。

通信作者: 李亚娜 (1980—), 女, 博士, 武汉轻工大学副教授, 主要研究方向为食品包装材料。

近年来,生物降解材料的需求快速增长,以聚乳酸(PLA)为代表的生物基生物降解材料备受关注。PLA以乳酸为原料聚合而成,具备易加工性、良好的生物相容性和力学性能,但在实际应用中PLA还存在韧性差、耐热性差等缺点<sup>[1]</sup>。为解决韧性差的缺陷,一般情况下通过添加增塑剂改善其性能,常用增塑剂有环氧大豆油(ESO)<sup>[2]</sup>、乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)<sup>[3]</sup>、聚乙二醇(PEG)<sup>[4]</sup>等,其中,ATBC是一种已被美国FDA认可的环保型无毒增塑剂,具有良好的热稳定性和疏水性<sup>[5]</sup>,且用于增塑PLA的实例十分广泛,如Baiardo等<sup>[6]</sup>证明了ATBC和不同分子量的PEG皆可增加PLA的韧性;Arrieta等<sup>[7-8]</sup>将ATBC加入PLA/PHB成功制备出柔韧性降解材料,并通过熔融共混,采用ATBC增塑PLA-PHB/纤维素制备出阻氧阻紫外线的柔性共混膜等。

茶多酚(Tea polyphenols, TP)是一种从绿茶中提取的天然化合物,其化学性能稳定、价格低廉,可作为抗氧化剂并广泛应用于聚合物改性<sup>[9-10]</sup>。Wang等<sup>[11]</sup>制备茶多酚/壳聚糖复合膜,其中茶多酚的加入降低了膜的水蒸气透过率,但抗氧化活性显著提高,扩大了其在活性食品包装中的应用。卢俊宇等<sup>[12]</sup>在可食性马铃薯淀粉/海藻酸钠膜添加不同质量分数的茶多酚,发现茶多酚对复合膜的抗氧化抗菌性均有影响。

文中采用ATBC和TP改性PLA,探究二者不同配比对PLA的力学性能、亲水性能和抗氧化性等性能的影响及其机理,制备PLA基抗氧化片材。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

主要材料:PLA, L130, 东莞市常平东禾塑胶原料经营部;ATBC, 纯度为99.0%, 相对分子质量为402.48, 上海研恬生物科技有限公司;茶多酚, 纯度为97%, 上海麦克林生化科技有限公司;L-抗坏血酸, 分析纯, 相对分子质量为176.12, 上海麦克林生化科技有限公司;乙醇, HPLC级, 上海麦克林生化科技有限公司;2,2-联苯基-1-苦基胍基, 纯度为96%, 上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:双螺杆挤出造粒机, MEDU-22/40, 广州市普同实验分析仪器有限公司;小型流延膜实验机, JYL-30, 佛山市金中河机械有限公司;差示扫描热量仪, DSC-100, 广州皇河仪器科技有限公司;万能材料试验机, WDW-10C, 上海华龙测试仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪, FTIR-850, 天津港东科技股份有限公司;接触角测定仪, JCY, 上海方瑞仪器有限公司;积分球式分光光度计, SP64,

美国X-rite公司;紫外-可见分光光度计, Evolution 201, 美国赛默飞世尔科技公司;恒温恒湿实验箱, GDS-150, 广州市成城实验设备厂;电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司;电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.3 样品制备

将PLA放入鼓风干燥箱中(设置70℃)干燥3h备用,设置双螺杆挤出机各段挤出温度为165、170、175、175、180、175、175、170、165℃,模口温度为165℃,螺杆转速为70 r/min。将ATBC对PLA进行改性,并根据表1配方制备试样母粒。

将制备的母粒放入鼓风干燥箱中设置70℃干燥3h备用,设置流延膜实验机螺杆挤出温度为165、175、180℃,模口温度为165℃,螺杆转速为30 r/min,成型厚度为0.3 mm。以空白PLA为对照。为了方便,以ATBC和TP含量来命名,如P/C5/T0.5表示PLA中ATBC质量分数为5%,TP质量分数为0.5%,制备试样见表1。

表1 PLA/ATBC/TP复合片材配方  
Tab.1 Formula of ATBC/PLA/TP composite sheets

试样编号	试样名称	PLA质量分数/%	ATBC质量分数/%	TP质量分数/%
1	PLA	100	0	0
2	P/C5/T0	95	5	0
3	P/C5/T0.5	94.5	5	0.5
4	P/C5/T1	94	5	1
5	P/C15T0	85	15	0
6	P/C15/T0.5	84.5	15	0.5
7	P/C15/T1	84	15	1

### 1.4 性能表征

#### 1.4.1 红外光谱

FTIR对样品测定,扫描分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32,扫描范围为4000~500 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4.2 差示扫描量热分析(DSC)

根据GB/T 19466.3—2004《塑料差示扫描量热法(DSC)》测定,将每个样品分别裁取10 mg,精确到±0.1 mg,置于陶瓷坩埚中备用。差示扫描量热仪升温程序以10℃/min的速率升至250℃,并恒温5 min,采用单段式加热,冷却至室温并记录结晶曲线。

将样品熔融热焓带入式(1)计算得出结晶度<sup>[13]</sup>。

$$X_c = (\Delta H_f - \Delta H_{cc}) / (\Delta H_f^0 \times w) \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $X_c$  为结晶度;  $\Delta H_f$  为熔融焓;  $\Delta H_{cc}$  为结晶焓;  $\Delta H_f^0$  为PLA完全结晶时的熔融热焓,为93.7 J/g;

$w$  为共混物中 PLA 的质量分数。

### 1.4.3 力学性能

按照 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄塑和薄片的实验条件》测定力学性能。样品用取样器制得, 矩形样品的宽度为 13 mm, 长度为 150 mm, 原始标距为 50 mm, 拉伸实验速度为 5 mm/min, 进行 3 次平行实验。

### 1.4.4 水接触角

按照 GB/T 30693—2014《塑料薄膜与水接触角的测量》测定水接触角。测试水滴为 2  $\mu$ L, 进行 5 次平行实验。

### 1.4.5 透湿性

按照 GB 1037—88《塑料薄膜和片材透水蒸汽性实验方法 杯式法》测定透湿性, 实验温度为 38  $^{\circ}$ C, 相对湿度为 90%, 进行 3 次平行实验。

### 1.4.6 抗氧化性

抗氧化性测试用 DPPH 自由基清除率测定<sup>[14]</sup>, 配置 1000 mg/L 的 DPPH 乙醇母液, 在 4  $^{\circ}$ C 条件下贮存。待测液配置: 取 1 g 样品和 10 mL 乙醇在 40  $^{\circ}$ C 条件下超声萃取 3 h, 稀释母液至 30 mg/L, 现配现用。取 0.1 mL 提取液与 5 mL 的 DPPH 乙醇稀释液黑暗反应 30 min, 用紫外分光光度计测定波长为 517 nm 处的吸光值。进行 3 次平行实验, DPPH 自由基清除率计算式为:

$$P = \left(1 - \frac{A_s - A_c}{A_b}\right) \quad (2)$$

式中:  $A_s$  为待测液与 DPPH 乙醇混合液吸光度;  $A_c$  为待测液与乙醇混合液吸光度;  $A_b$  为乙醇与 DPPH 乙醇混合液吸光度。

以 Vc 溶液为对照, 配置 Vc 溶液质量浓度梯度为 80、130、180、250、280、300 mg/L, 取 0.1 mL 溶液与 5 mL 的 DPPH 乙醇稀释液黑暗反应 30 min, DPPH 自由基清除率按照式 (2) 计算。

## 1.5 统计分析

使用 EXCEL 2020 和 Origin 2017 对实验数据进行分析。

## 2 结果与讨论

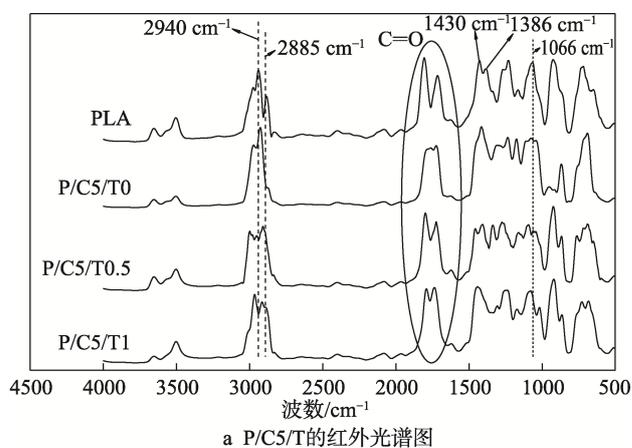
### 2.1 红外光谱

傅里叶红外光谱图见图 1, 在 2940  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动, 2885  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动所导致<sup>[15]</sup>, 1430  $\text{cm}^{-1}$  和 1386  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收峰为  $-\text{CH}_3$  中  $\text{C}-\text{H}$  的弯曲振动造成<sup>[16-17]</sup>,  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动在 1100~1000  $\text{cm}^{-1}$  处<sup>[18]</sup>, 在 1850~1670  $\text{cm}^{-1}$  处代表  $\text{C}=\text{O}$  的特征峰。由图 1 看出, 加入 ATBC 和

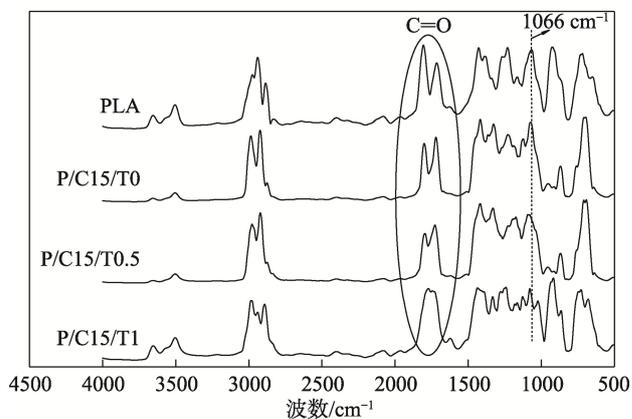
TP 后波数向低值偏移, 说明 PLA 中  $\text{C}=\text{O}$  振动减弱, 造成这种现象可能有 2 种原因: 由于 ATBC 含有较多  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  基团, 与 PLA 分子链形成氢键作用, 且 ATBC 与 PLA 有较好的相容性, 能够与 PLA 形成较强的作用力; TP 中含有较多  $-\text{OH}$  基团, 可与 PLA 分子链形成氢键, 从而造成  $\text{C}=\text{O}$  振动衰弱。ATBC/PLA-TP 试样不仅是物理结合, 其分子间可能存在的相互作用见图 2。

## 2.2 DSC 分析结果

复合材料的 DSC 热力学分析数据见表 2, 复合材料升温曲线见图 3。结合表 2 和图 3 可知, 纯 PLA 的结晶放热峰温度  $t_{cc}$  为 104.5  $^{\circ}$ C, 熔融吸热峰温度  $t_m$  为 168.2  $^{\circ}$ C。可以看出, 当加入增塑剂 ATBC 后, PLA 的结晶放热温度由 104.5  $^{\circ}$ C 降低到 80.5  $^{\circ}$ C 和 84.9  $^{\circ}$ C, 熔融吸热温度由 168.2  $^{\circ}$ C 降至 162.1  $^{\circ}$ C 和 161.8  $^{\circ}$ C, 加入少量的 TP 后, 编号 2、3 和 4 样品的  $T_{cc}$  值有所增加, 这可能是由于晶核密度增加后需要热能来结晶, 但相对于纯 PLA、ATBC 和 TP 的加入可以有效地加速晶体结构的形成。由表 2 得出纯 PLA 的结晶度较低, 而加入 ATBC 后结晶度  $X_c$  值达到 16.87% 和 19.12%, 加入 TP 后结晶度值更高, 说明加入 ATBC 和 TP 后可促进 PLA 结晶<sup>[19]</sup>。P/C5/T1 的结



a P/C5/T 的红外光谱图



b P/C15/T 的红外光谱图

图 1 ATBC/PLA-TP 复合片材的红外光谱  
Fig.1 FTIR spectra of ATBC/PLA-TP composite sheets

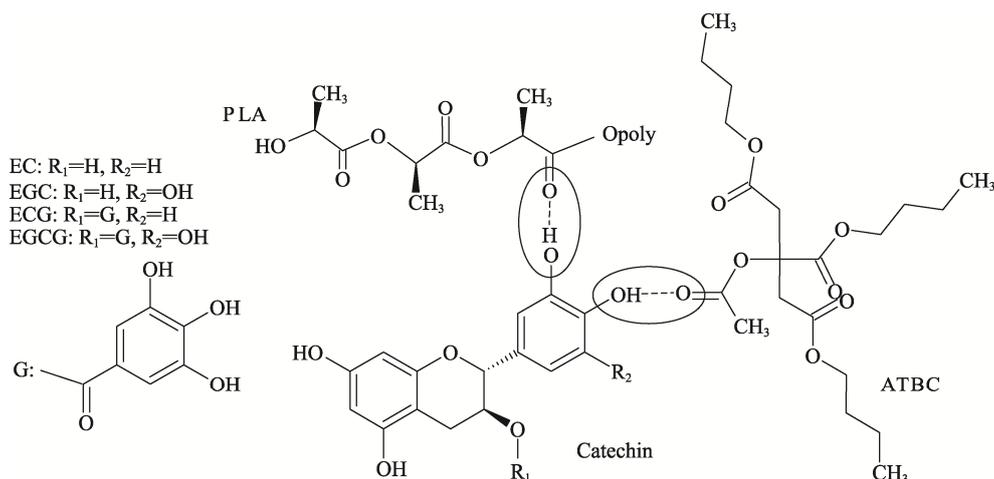


图2 PLA/ATBC/TP 分子内相互作用  
 Fig.2 Intramolecular interaction between PLA, ATBC and TP

表2 ATBC/PLA-TP 复合片材的热力学参数  
 Tab.2 Thermodynamic parameters of ATBC/PLA-TP composite sheets

编号	样品	$t_{CC}/^{\circ}C$	$\Delta H_{CC}/(J \cdot g^{-1})$	$t_m/^{\circ}C$	$\Delta H_f/(J \cdot g^{-1})$	$X_c/\%$
1	PLA	104.5	39.87	168.2	46.36	6.93
2	P/C5/T0	80.5	29.77	162.1	44.79	16.87
3	P/C5/T0.5	86.9	46.63	163.8	75.18	32.23
4	P/C5/T1	82.6	29.06	160.8	48.58	22.14
5	P/C15T0	84.9	27.49	161.8	42.76	19.12
6	P/C15/T0.5	78.7	22.57	159.8	40.90	23.14
7	P/C15/T1	79.3	27.73	160.8	52.3	31.13

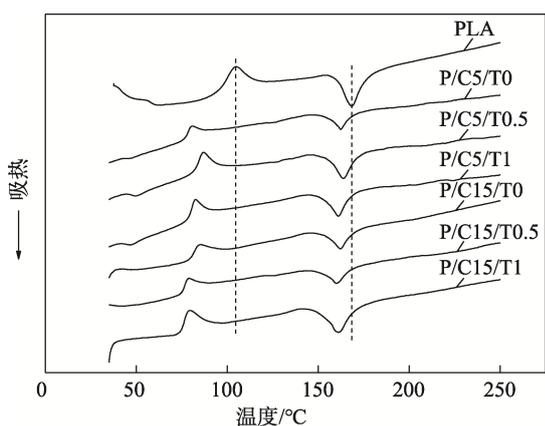


图3 ATBC/PLA-TP 复合片材的 DSC 曲线  
 Fig.3 DSC curve of ATBC/PLA-TP composite sheets

晶度为 22.14%，与 P/C5/T0.5 相比出现下降，认为可能有 2 种原因：材料在制备过程中出现损失，TP 的实际质量分数可能并没有达到 1%；ATBC 分散不均匀，没有起到良好的成核作用。

### 2.3 力学性能

试样的力学性能测试结果见图 4。由图 4 可见，

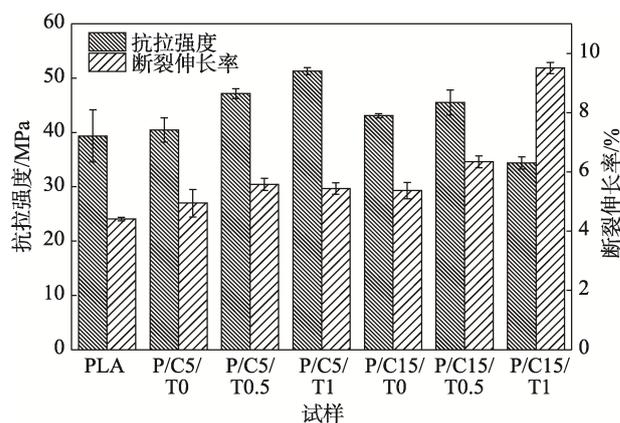


图4 ATBC/PLA-TP 复合片材的抗拉强度和断裂伸长率  
 Fig.4 Tensile strength and elongation at break of ATBC/PLA-TP composite sheets

添加增塑剂后，抗拉强度略微上升。在 ATBC(5%)/PLA 体系中，抗拉强度随着 TP 的加入而增加，而在 ATBC(15%)/PLA 体系中，加入 TP 后抗拉强度并未有明显的增加，反而当茶多酚质量分数为 1%时抗拉强度急剧下降，这可能是由于 ATBC 含量较高，分子较大的 ATBC 在熔融共混时难以插入 PLA 基体中，

ATBC 存在于 PLA 界面上, 导致其只能局限地起到增塑作用<sup>[20]</sup>。

由图 4 可知, ATBC 和 TP 对 PLA 起到一定的增韧效果。当 TP 的质量分数达到 1% 时, P/C15/T1 的断裂伸长率为 9.5%。这可能是由于 TP 中较多的羟基与 PLA 形成较强的氢键作用, 削弱了 PLA 分子间作用力, 增强了分子链的运动性。鉴于 ATBC 中酯基的存在, 可以促进 TP 与 PLA 二者界面相容, 且 ATBC 的增加促使与 PLA 氢键的形成, 影响了 PLA 分子链间作用力, 达到增韧效果<sup>[21]</sup>。

### 2.4 水接触角

水接触角可以表征样品的亲疏水能力, 65° 为疏水表面 (> 65°) 和亲水表面 (< 65°) 的中间值。由图 5 可以看出, 添加 ATBC 可以略微提高 PLA 的疏水性, 而 TP 的加入使得材料变得亲水, 且 TP 含量增加时这一现象更明显。这可能是由于 TP 中 ECG 和 EGCG 等存在多数羟基, 表现出影响表面化学性质的取向。

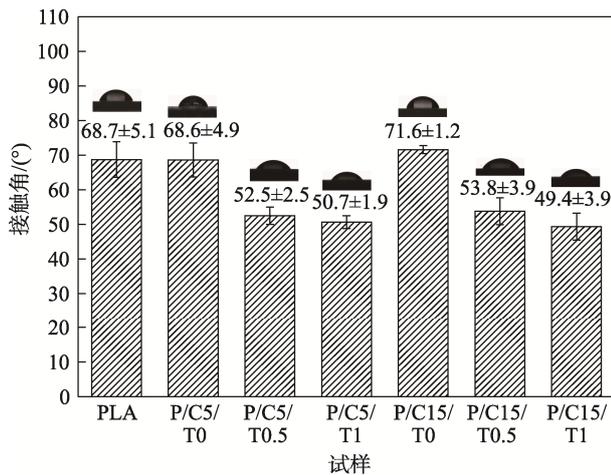


图 5 ATBC/PLA-TP 复合片材的水接触角  
Fig.5 Water contact angle of ATBC/PLA-TP composite sheets

### 2.5 透湿性

水蒸气透过性能测试结果见图 6。水蒸气透过性是衡量样品使用性能的重要指标, 许多生化反应的条件都与水密切相关, 因此控制水分含量对于包装材料尤为关键。由图 6 可知, 纯 PLA 的水蒸气透过系数为  $2.54 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 当加入 ATBC 后, 水蒸气透过系数呈现减小的现象(P/C15/T0), 这可能是由于疏水性的 ATBC 抑制了 PLA 吸附水分子, 导致水蒸气透过系数减少。Wang<sup>[22]</sup>和 Lim<sup>[23]</sup>等也得到了类似的结果。增加 TP 会导致水蒸气透过系数有所增加, 当 TP 质量分数为 1% 时, 水蒸气透过系数增加了 55.12%, 这是由于 TP 中羟基有利于水分子吸附。

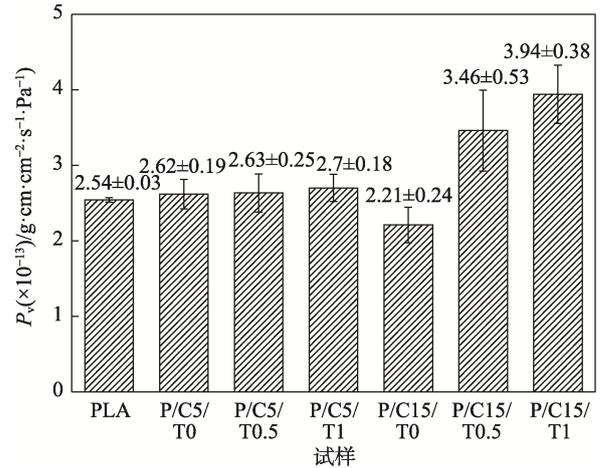
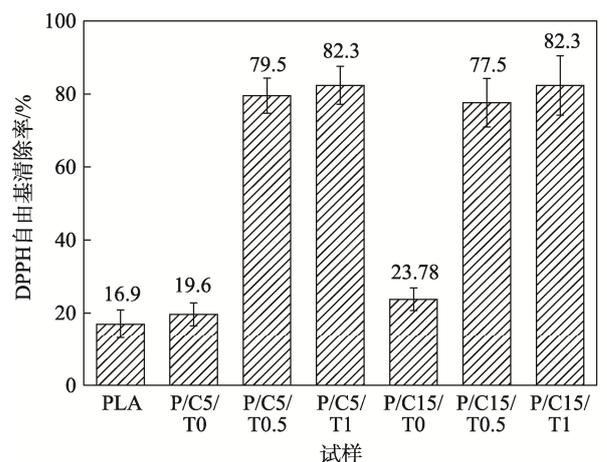


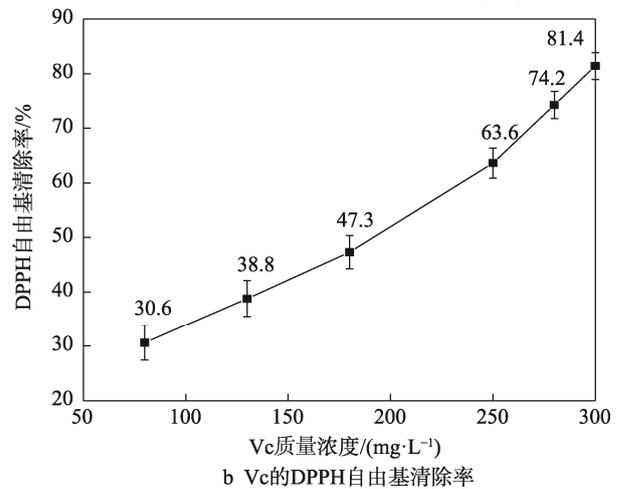
图 6 ATBC/PLA-TP 复合片材的水蒸气阻隔性  
Fig.6 Water vapor barrier of ATBC/PLA-TP composite sheets

### 2.6 抗氧化性

试样的抗氧化测试结果见图 7。抗氧化能力是多酚类物质最重要的性质<sup>[24]</sup>。TP 中儿茶素(EC、EGC、



a ATBC/PLA/TP 的 DPPH 自由基清除率



b Vc 的 DPPH 自由基清除率

图 7 ATBC/PLA-TP 复合片材的 DPPH 自由基清除率  
Fig.7 DPPH free radical scavenging rates of ATBC/PLA-TP composite sheets

ECG、EGCG)等的邻位酚羟基易被氧化成醌类结构,起到抗氧化的效果。此外酚羟基捕捉活性氧等自由基的能力较强,因此具备清除自由基的能力<sup>[25]</sup>。图7中,含有TP试样的DPPH自由基清除率可达到82.33%(P/C15/T1),相当于质量浓度约为300 mg/L的Vc。ATBC能够增加PLA分子链的流动性,从而释放茶多酚,使得邻位酚羟基起到抗氧化作用,因此,TP的加入可以有效提高试样的抗氧化能力,拓展试样的应用途径。

### 3 结语

通过物理性能表征测试和抗氧化性测试,对ATBC和TP的不同比例进行探究,结论如下所述。

1) ATBC、TP与PLA具备良好的生物相容性,相比于纯PLA,加入ATBC和TP后结晶度增加了219.5%~365.1%,断裂伸长率最高提升至108.7%(P/C15/T1)。ATBC和TP的含量不同,抗拉强度并无明显变化,这证明了ATBC和TP对PLA具有协同作用。

2) FTIR显示羰基向低波数移动的趋势,说明ATBC和TP的加入可以产生多而强的氢键,导致PLA中C=O键长增加,伸缩振动削弱。

3) 通过水接触角测试、阻水性测试发现TP为0时,试样表现出疏水的性质,而TP的加入会使得原本疏水的PLA和ATBC/PLA变得更加亲水,TP中羟基存在更易让水蒸气吸附至试样表面,水蒸气透过系数显著增加,ATBC质量分数为15%,TP质量分数为1%时最明显。

4) 加入质量分数为1%的TP后,试样的DPPH自由基清除率显著增加,与Vc的DPPH自由基清除率作对比,其抗氧化性相当于质量浓度约为300 mg/L的Vc溶液。

综合上述实验结果,认为P/C5/T1试样的抗氧化性较高,综合性能更好,具备活性包装的潜力。

#### 参考文献:

[1] ALIOTTA L, VANNOZZI A, CANESI I, et al. Poly(Lactic Acid) (PLA)/Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate) (PBSA) Compatibilized Binary Bio-based Blends: Melt Fluidity, Morphological, Thermo-Mechanical and Micromechanical Analysis[J]. *Polymers*, 2021, 13(2): 218.

[2] ALI F, CHANG Y W, KANG S C, et al. Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Soybean Oil Blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 62(1): 91-98.

[3] 尹静波, 鲁晓春, 曹燕琳, 等. 柠檬酸酯增塑改性聚乳酸[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(1):

151-154.

YIN Jing-bo, LU Xiao-chun, CAO Yan-lin, et al. Preparation and Characterization of Plasticized Poly(Lactic Acid): Citrate Esters as Plasticizers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008, 24(1): 151-154.

[4] 朱艳, 张显勇, 贾仕奎, 等. 低含量增塑剂PEG对PLA性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(12): 1-6.

ZHU Yan, ZHANG Xian-yong, JIA Shi-kui, et al. Effects of Low Content Plasticizer PEG on PLA Performances[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(12): 1-6.

[5] 蔡焱, 吴红枚, 刘武. 柠檬酸酯类、环氧大豆油类增塑剂改性聚乳酸进展[J]. *工程塑料应用*, 2020(5): 160-165.

CAI Yao, WU Hong-mei, LIU Wu. Progress in Modification of Poly(Lactic Acid) by Citrate Ester and Epoxy Soybean Oil Plasticizer[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020(5): 160-165.

[6] BAIARDO M, FRIDONI 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] ARRIETA M P, LOPEZ J, RAYON E, et al. Disintegrability under Composting Conditions of Plasticized PLA-PHB Blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108: 307-318.

[8] ARRIETA M P, FORTUNATI E, DOMINICI F, et al. Bionanocomposite Films Based on Plasticized PLA-PHB/Cellulose Nanocrystal Blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 265-275.

[9] GAO M R, XU Q D, ZENG W C. Effect of Tea Polyphenols on the Tenderness of Yak Meat[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2020, 44(5): 1-10.

[10] MA Y B, ZHANG J X, ZHOU X Q, et al. Effect of Tea Polyphenols on Flavour, Healthcare Components, Physicochemical Properties, and Mechanisms of Collagen Synthesis in Growing Grass Carp (*Ctenopharyngodon Idella*) Muscle[J]. *Aquaculture*, 2021, 534: 736237.

[11] WANG L Y, DONG Y, MEM H T, et al. Preparation and Characterization of Active Films Based on Chitosan Incorporated Tea Polyphenols[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 35-41.

[12] 卢俊宇, 朱芮, 吴贺君, 等. 茶多酚对可食性马铃薯淀粉/海藻酸钠复合膜性能影响及表征[J]. *核农学报*, 2020, 34(10): 2226-2234.

LU Jun-yu, ZHU Rui, WU He-jun, et al. Effect of Tea Polyphenols on the Properties of Edible Potato Starch/Sodium Alginate Composite Films[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34(10): 2226-2234.

[13] GALVEZ J, CORREA AGUIRRE J P, HIDALGO SALAZAR M A, et al. Effect of Extrusion Screw Speed and Plasticizer Proportions on the Rheological,

- Thermal, Mechanical, Morphological and Superficial Properties of PLA[J]. *Polymers*, 2020, 12(9): 2111.
- [14] 赵永波. 蓝莓酸奶中多酚的稳定性及抗氧化活性研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2017: 24.  
ZHAO Yong-bo. Stability of Polyphenols and Antioxidant Activity in Blueberry Yoghurt[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2017: 24.
- [15] ZHOU X X, HUANG S S, YU Y, et al. Outdoor Natural Weathering of Bamboo Flour/Polypropylene Foamed Composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, 33(19): 1835-1846.
- [16] CERRO D, BUSTOS G, VILLEGAS C, et al. Effect of Supercritical Incorporation of Cinnamaldehyde on Physical-Chemical Properties, Disintegration and Toxicity Studies of PLA/Lignin Nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 255-266.
- [17] MOLINARO S, CRUZ ROMERO M, BOARO M, et al. Effect of Nanoclay-Type and PLA Optical Purity on the Characteristics of PLA-Based Nanocomposite Films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 117(1): 113-123.
- [18] CHIENG B W, IBRAHIM N A, THEN Y Y, et al. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties[J]. *Molecules*, 2014, 19(10): 16024-16038.
- [19] 曹增文. 聚乳酸薄膜结构与性能的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020: 59-61.  
CAO Zeng-wen. Investigation of the Relationship between Structures and Properties in Poly(Lactic Acid) Film[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020: 59-61.
- [20] 龚新怀, 辛梅华, 李明春, 等. 茶粉/聚乳酸复合材料的增韧改性[J]. *化工进展*, 2016, 35(10): 3273-3280.  
GONG Xin-huai, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Toughening of Tea Dust/Poly(Lactic Acid) Composites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(10): 3273-3280.
- [21] 王宁. 聚乳酸共混改性研究[D]. 天津: 天津大学, 2007: 69-71.  
WANG Ning. Study on Blending Modification of Poly(Lactic Acid)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007: 69-71.
- [22] WANG N, ZHANG X X, MA X F, et al. Influence of Carbon Black on the Properties of Plasticized Poly(Lactic Acid) Composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(6): 1044-1052.
- [23] LIM J H, KIM J A, KO J A, 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, 80(11): 2471-2477.
- [24] PU Y, DING T, WANG W, et al. Effect of Harvest, Drying and Storage on the Bitterness, Moisture, Sugars, Free Amino Acids and Phenolic Compounds of Jujube Fruit (*Zizyphus Jujuba* Cv. Junzao)[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(2): 628-634.
- [25] 张力平, 孙长霞, 李俊清, 等. 植物多酚的研究现状及发展前景[J]. *林业科学*, 2005, 41(6): 157-162.  
ZHANG Li-ping, SUN Chang-xia, LI Jun-qing, et al. The Present Conditions and Development Trend of Plant Polyphenols Research[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2005, 41(6): 157-162.