

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.007

氧化石墨烯增强淀粉 / 聚乙烯醇全生物降解薄膜的性能

李慧¹, 薛志飞², 田家瑶¹, 龚国利²

(1. 陕西科技大学设计与艺术学院, 西安 710021; 2. 陕西科技大学食品与生物工程学院, 西安 710021)

摘要: 以高直链玉米淀粉 (HACS) 与聚乙烯醇 (PVAL) 按质量比 40 : 60 混合, 添加不同质量分数的氧化石墨烯 (GO), 使用丙三醇作为增塑剂, 戊二醛作为交联剂, 采用溶液流延法制备 HACS/PVAL/GO 共混膜。通过傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、同步综合热分析仪等对共混膜的表面形态、拉伸性能、水蒸气透过率、透光率、热稳定性进行分析测试。研究发现, 在共混膜中添加适量 GO 可以有效提高共混膜的结晶度、拉伸强度、断裂伸长率、透光率和热稳定性。当添加 GO 质量分数为 0.04% 时, 共混膜的结晶度、拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值, 分别为 43.75%, 10.12 MPa, 205.72%; 当添加 GO 质量分数为 0.06% 时, 共混膜拥有最高的透光率, 为 86.08%; 当添加 GO 质量分数分别为 0.04%, 0.06% 时, 共混膜的水蒸气透过率分别为 1 962.53, 1 878.04 g/(m²·24 h)。

关键词: 淀粉; 聚乙烯醇; 氧化石墨烯; 生物降解薄膜

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0038-07

Properties of Starch / Polyvinyl Alcohol Fully Biodegradable Film Enhanced by Graphene Oxide

Li Hui¹, Xue Zhifei², Tian Jiayao¹, Gong Guoli²

(1. School of Art and Design, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. School of Food and Bioengineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract : High amylose corn starch (HACS) and polyvinyl alcohol (PVAL) at a mass ratio of 40 : 60, and different mass fractions of graphene oxide (GO) were added. Glycerol was used as plasticizer, and glutaraldehyde as crosslinking agent, HACS/PVAL/GO blends were prepared by solution flow casting. The surface morphology, tensile properties, water vapor transmittance, light transmittance and thermal stability of the blend film were tested by Fourier transform infrared spectrometer, X-ray diffractometer, scanning electron microscope and synchronous comprehensive thermal analyzer. It is found that adding appropriate amount of GO into the blend film can effectively improve the crystallinity, tensile strength, elongation at break, light transmittance and thermal stability of the blend film. When the mass fraction of GO is 0.04%, the crystallinity, tensile strength and elongation at break of blend film reach the maximum, which are 43.75%, 10.12 MPa and 205.72%, respectively. When the mass fraction of GO is 0.06%, the film has the highest light transmittance, which is 86.08%. When the mass fraction of GO is 0.04% and 0.06%, the water vapor transmittance of the blend film is 1 962.53, 1 878.04 g/(m²·24 h), respectively.

Keywords : starch ; polyvinyl alcohol ; graphene oxide ; biodegradable film

生物降解地膜作为一项实用农业技术,在引进我国后得到大规模推广应用,为农作物增产增收做出了突出贡献,但塑料薄膜的难降解问题也给农业生产带来巨大的环境问题。我国始终大力推行生态文明建设,近年来大力推行各项禁塑法令,致力于全

面禁塑,优化产业结构,保障经济发展的可持续性,努力争取在 2060 年前实现碳中和^[1]。全生物降解地膜是一类能被生物完全降解、不会对土壤造成污染的新型薄膜,对于推行全面禁塑,保护农田生态环境,促进农业可持续发展具有关键性作用^[2]。新型

基金项目: 2019 年陕西省科技厅重点项目 (2019NY-194), 2020 年陕西省西安市未央区科技计划项目 (202038), 2021 年陕西省重点研发计划项目 (2021NY-124)

通信作者: 龚国利, 教授, 博士, 主要从事应用微生物技术方面的研究工作

收稿日期: 2021-10-19

引用格式: 李慧, 薛志飞, 田家瑶, 等. 氧化石墨烯增强淀粉 / 聚乙烯醇全生物降解薄膜的性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12) : 38-44.

Li Hui, Xue Zhifei, Tian Jiayao, et al. Properties of starch / polyvinyl alcohol fully biodegradable film enhanced by graphene oxide[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12) : 38-44.

全生物降解地膜的研发、大规模使用,甚至逐渐替代传统农用地膜,也是薄膜覆盖技术发展的必由之路。

目前,市面上常见的生物降解地膜多采用聚乳酸,聚己内酯,聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯等可降解的合成类聚合物,或以淀粉、纤维素、木质素等天然高分子材料为原料制备^[3]。淀粉(S)作为自然界中丰富的天然高分子材料,以其低廉的价格以及优异的降解性能受到广泛的关注^[4]。但由于以S单一原料生产的地膜的力学性能、透光率等与以合成类聚合物生产的地膜相比具有一定差距,使用量远低于合成类聚合物生物降解地膜。研究者们通过对S进行热塑性改性^[5]、添加纳米材料作为增强剂^[6]、与其它合成类聚合物共混制备复合膜^[7]等方法,增强薄膜的性能。其中氧化石墨烯(GO)作为一种增强剂,近些年来备受青睐,广泛应用于全生物降解薄膜的研究中。Shang Zihan等^[8]采用溶液浇铸法制备了丝素蛋白/GO复合膜,发现GO的加入导致了链构象的变化,增强了复合膜的力学性能,表面粗糙度显著降低;N. Kiangkitiwan等^[9]以细菌纤维素为原料,通过废气染色法制备了细菌纤维素/GO复合膜,通过对复合膜的扫描电子显微镜(SEM)分析和力学性能研究,发现GO穿透细菌纤维素基体,提高了复合膜的拉伸强度和断裂伸长率;F. H. Lyn等^[10]通过对壳聚糖/GO复合膜的制备及性能研究,发现GO的添加有效地增强了复合膜的力学性能,降低了复合膜的透气性和水蒸气透过率,提高了复合膜的致密性。

笔者以高直链玉米S(HACS)为主要原料,与聚乙烯醇(PVAL)共混,添加GO作为增强剂,制备系列淀粉基全生物降解薄膜,通过对其性能的研究评价GO作为增强补强剂制备S基全生物降解薄膜的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HACS:食品级,上海源叶生物科技有限公司;

PVAL:1788,分析级,山东西亚化学工业有限公司;

GO:工业级,中国科学院成都有机化学有限公司;

戊二醛、丙三醇:分析级,天津市天立化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

实验室涂布机:XT-300型,石家庄西替机械

科技有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Smart Lab型,日本Rigaku公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Vertex70型,德国布鲁克公司;

SEM:Q45型,美国FEI公司;

数显游标卡尺:精度为0.02 mm,上海美耐特实业有限公司;

伺服材料多功能高低温控制试验机:AI-7000-NGD型,高特威尔(东莞)有限公司;

水蒸气透过率测试仪:W3/060型,济南兰光机电技术有限公司;

紫外分光光度计:UV-5200型,上海元析仪器有限公司;

同步综合热分析仪:STA409PC型,德国耐驰公司。

1.3 共混膜的制备

(1) HACS/PVAL铸膜液的制备。

将3.6 g PVAL加入到100 mL去离子水中,于95℃水浴搅拌溶解1 h,加入PVAL质量30%的丙三醇,制得透明PVAL水溶液;将2.4 g HACS加入到100 mL去离子水中,使用90℃水浴锅搅拌糊化30 min,加入HACS质量30%的丙三醇,制得均匀HACS糊化液;边搅拌边将PVAL水溶液加入到HACS糊化液中,在90℃继续搅拌30 min,使之充分混合;向混合液中加入液体总体积1%的质量分数为2.5%的戊二醛溶液作为交联剂,用磁力搅拌器以600 r/min的转速继续搅拌1 h,制得HACS/PVAL铸膜液。

(2) HACS/PVAL/GO铸膜液的制备。

称取10 mg GO粉末,加入到含有200 mL去离子水的试剂瓶中,超声波水浴1 h制得0.5 mg/mL的GO分散液,称取3.6 g PVAL,2.4 g HACS分别制备100 mL的水溶液,共混制备混合液,向共混液中分别加入GO质量为HACS和PVAL总固体质量0.02%,0.04%,0.06%,0.08%,0.10%的GO分散液(简称GO质量分数分别为0.02%,0.04%,0.06%,0.08%,0.10%),并加入液体总体积1%的质量分数为2.5%的戊二醛溶液作为交联剂,用磁力搅拌器以600 r/min的转速继续搅拌1 h,制得HACS/PVAL/GO铸膜液。

(3) HACS/PVAL/GO共混膜的制备。

将HACS/PVAL/GO铸膜液倾倒在聚四氟乙

烯板上,使用实验室涂布机,用100 μm 规格的涂布棒,以15 mm/min的速度进行涂膜,涂膜后将聚四氟乙烯板于温度25℃、相对湿度50%的环境下干燥24 h,揭膜,制得HACS/PVAL/GO生物全降解共混膜。

1.4 性能测试

(1) XRD 分析。

使用XRD仪进行分析,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描步长为 0.02° ,扫描速度为 $20^{\circ}/\text{min}$ 。

(2) FTIR 分析。

使用FTIR仪进行分析,波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4.0 cm^{-1} ,扫描次数为16次。

(3) SEM 观察。

对薄膜样品进行烘干,固定在载物台上喷金,使用SEM观察薄膜的表面形貌,加速电压为30 kV。

(4) 厚度测试。

采用数显游标卡尺进行测试,每个样品测试5次,取平均值。

(5) 力学性能测试。

采用伺服材料多功能高低温控制试验机进行测试,样品测试规格为 $10\text{ mm}\times 100\text{ mm}$,固定初始距离为50 mm,测试速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$,测试3次,取平均值。

(6) 水蒸气透过率测试。

取直径为72 mm的薄膜样品,在温度 30°C 、相对湿度90%条件下,测试面积为 33 cm^2 试样的水蒸气透过率,测试3次,取平均值。

(7) 透光率测试。

使用紫外分光光度计测量薄膜样品的吸光度,将薄膜裁成 $10\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的矩形,贴在比色皿的透光一侧,以空白比色皿作为对照,测量在波长为600 nm处的吸光度值,测量5次,取平均值,并通过式(1)计算透光率^[11]:

$$L = (1 - \frac{A_{600}}{d}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: L ——透光率;

A_{600} ——600 nm处的吸光度;

d ——膜厚度。

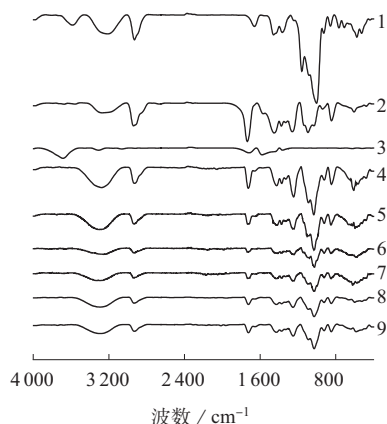
(8) 热重(TG)分析。

采用同步综合热分析仪进行测试,取9~11 mg样品,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 30°C 升温到 600°C ,升温过程全程使用 N_2 保护,流量为 $10\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

HACS, PVAL, GO及添加不同质量分数GO的HACS/PVAL/GO共混膜的FTIR谱图如图1所示。



1—HACS; 2—PVAL; 3—GO; 4—HACS/PVAL;
5—添加GO质量分数0.02%的HACS/PVAL/GO;
6—添加GO质量分数0.04%的HACS/PVAL/GO;
7—添加GO质量分数0.06%的HACS/PVAL/GO;
8—添加GO质量分数0.08%的HACS/PVAL/GO;
9—添加GO质量分数0.10%的HACS/PVAL/GO

图1 HACS, PVAL, GO及添加不同质量分数GO的HACS/PVAL/GO共混的FTIR谱图

由图1可知, PVAL/HACS/GO共混膜特征峰中包含了PVAL, HACS, GO样品的部分特征峰, 包含有PVAL, HACS, GO在 3300 cm^{-1} 附近的羟基伸缩振动峰, 2928 cm^{-1} 附近的甲基碳氢键之间的拉伸振动峰, 1730 cm^{-1} 附近的羟基弯曲振动峰, 1426 cm^{-1} 附近由PVAL和HACS碳氢键的伸缩振动引起的吸收峰, 1360 cm^{-1} 附近由HACS和GO碳氢键弯曲振动引起的吸收峰, 1020 cm^{-1} 附近的基本碳骨架之间的弯曲振动峰和甲基的伸缩振动峰, 845 cm^{-1} 附近的碳碳双键伸缩振动峰, 576 cm^{-1} 附近由淀粉骨架模式振动引起的吸收峰。其中共混膜中 3300 cm^{-1} 附近羟基伸缩振动峰波数向高频方向位移, 而 1734 cm^{-1} 附近的羟基弯曲振动峰向低频方向位移, 主要原因是共混后相较于共混前减弱了氢键作用力; 1020 cm^{-1} 附近的吸收峰向高频方向位移, 主要原因可能是PVAL与HACS的碳链糅合在一起, 形成了频率介于两者之间的碳骨架弯曲振动吸收峰; 576 cm^{-1} 附近的吸收峰向高频方向位移, 主要原因是共混后PVAL削弱了淀粉的骨架模式振动; 在HACS和GO样品中, 3600 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为游离的羟基伸缩振动峰, 共混后消失

的原因可能是由于复合膜在 3300 cm^{-1} 附近的强峰信号干扰所导致的。共混膜与原材料样品图谱对比没有出现新的特征峰,仅表现为特征峰的偏移,表明 GO 与 PVAL 和 HACS 之间为物理结合。共混膜的 FTIR 光谱的变化,表明 GO 与 HACS 和 PVAL 可以良好地结合在一起,提高共混膜的相容性和结构稳定性。

2.2 XRD 分析

HACS, PVAL, GO 样品及添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—HACS; 2—PVAL; 3—GO; 4—HACS/PVAL;
5—添加 GO 质量分数 0.02% 的 HACS/PVAL/GO;
6—添加 GO 质量分数 0.04% 的 HACS/PVAL/GO;
7—添加 GO 质量分数 0.06% 的 HACS/PVAL/GO;
8—添加 GO 质量分数 0.08% 的 HACS/PVAL/GO;
9—添加 GO 质量分数 0.10% 的 HACS/PVAL/GO

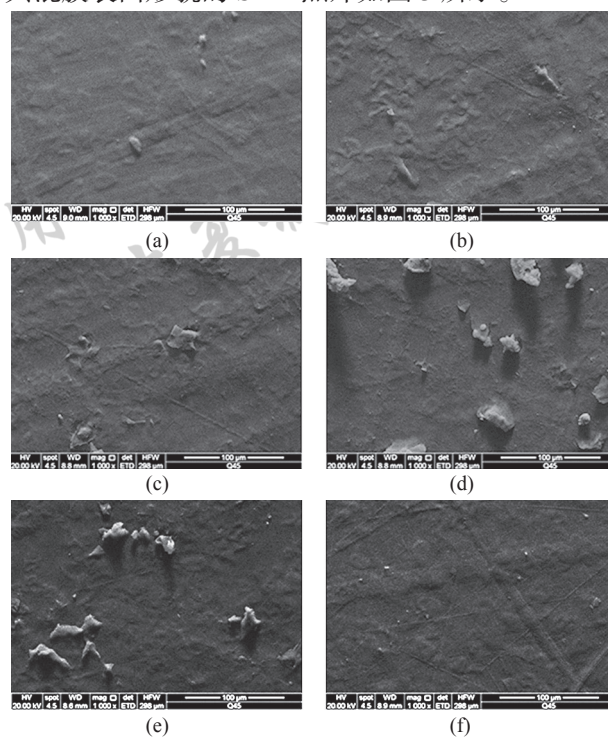
图 2 HACS, PVAL, GO 及添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的 XRD 谱图

从图 2 可以看出, HACS 的衍射峰在 2θ 为 $15.3^\circ, 17.4^\circ, 18.3^\circ, 23.0^\circ$ 附近, PVAL 的衍射峰主要在 2θ 为 $19.5^\circ, 24.7^\circ, 40.8^\circ$ 附近, GO 的衍射特征峰在 2θ 为 12.6° 附近,而当三种材料制备成为共混膜时,共混膜的特征峰均在 2θ 为 19.5° 附近,原因可能是制备成共混膜后, PVAL 在 2θ 为 24.7° 和 40.8° 处较弱的衍射峰强度减弱,未能被检测到; HACS 在糊化过程的糊化作用会破坏其晶体结构,导致 HACS 和 GO 的特征峰都没有出现在共混膜中,也可能是 PVAL 的强特征峰抑制了 HACS 特征峰信号的原因;由于 GO 添加量相对较低,可能

低于 XRD 仪的检测限。这与 H. M. Afzal 等^[12]和 Xie Jiawen 等^[13]的研究结果一致。测试结果表明,当添加 GO 质量分数为 0%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.10% 时,共混膜的结晶度分别为 34.14%, 41.30%, 43.75%, 38.85%, 37.78%, 34.28%, 少量添加 GO 可提高共混膜的结晶度,当 GO 添加质量分数超过 0.04% 后,反而会降低共混膜的结晶度,原因可能是由于析出的 GO 在共混膜体系中产生微应力,阻碍了共混膜中 PVA 和 S 的分子链段排列,导致共混膜的结晶度下降。

2.3 SEM 分析

添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜表面形貌的 SEM 照片如图 3 所示。



a—HACS/PVAL;

b—添加 GO 质量分数 0.02% 的 HACS/PVAL/GO;
c—添加 GO 质量分数 0.04% 的 HACS/PVAL/GO;
d—添加 GO 质量分数 0.06% 的 HACS/PVAL/GO;
e—添加 GO 质量分数 0.08% 的 HACS/PVAL/GO;
f—添加 GO 质量分数 0.10% 的 HACS/PVAL/GO

图 3 添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜表面形貌的 SEM 照片

从图 3 可以看出, HACS 和 PVAL 之间形成的共混膜结构较为致密,可有效起到隔绝空气的作用,表现出较好的保温保墒能力^[14]。GO 添加量较低时,薄膜表面相对光滑、平坦,随着 GO 添加量的逐渐增加,GO 以颗粒形态析出,并附着于薄膜表面。如

果过量的 GO 大量存在,会导致薄膜的致密性降低,从而影响薄膜的力学性能以及保温保湿能力^[15]。研究发现,适宜的 GO 质量分数为 0.02%~0.06%,此时薄膜表面 GO 析出量较少,薄膜光滑、平坦。

2.4 拉伸性能分析

添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的拉伸性能如图 4 所示。

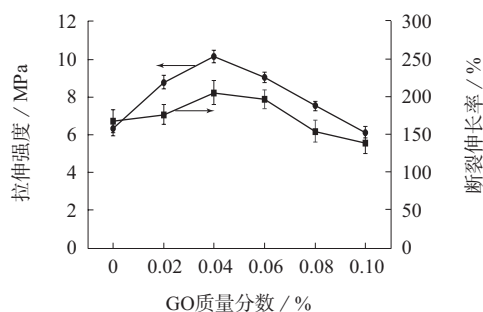


图4 添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的拉伸强度及断裂伸长率

从图 4 可以看出,当添加 GO 质量分数为 0.04% 时, HACS/PVAL/GO 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,拉伸强度由未添加 GO 时的 6.31 MPa 提高到 10.12 MPa,断裂伸长率由未添加 GO 时的 167.44% 提高到 205.72%。随着 GO 添加量的增加, HACS/PVAL/GO 共混膜的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,主要原因是当 GO 添加量处于相对较低水平时,随着 GO 添加量的增加,共混膜的结晶度逐渐增大,分子链之间的紧密程度逐渐增强,从而提高了共混膜的拉伸强度。继续增加 GO 的添加量,由于过量的 GO 析出影响共混膜中的分子链排列,应力集中现象导致拉伸强度下降。断裂伸长率也随 GO 添加量的增加呈现先增大后减小的趋势,主要原因是 GO 添加量较低时, GO 与 PVAL 和 HACS 结合良好,形成大量氢键,增强了分子链之间的作用力,提高了共混膜的断裂伸长率,继续增加 GO 的添加量,过量 GO 的析出影响共混膜拉伸时分子链的形变能力,表现为在更低拉伸作用下即发生断裂,导致共混膜的断裂伸长率降低。

2.5 水蒸气透过率

水蒸气透过率是地膜的一项重要指标,它反映了薄膜对薄膜内部保湿的能力,薄膜保湿能力的强弱关系到地膜对农作物的作用效果。添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的水蒸气透过率如图 5 所示。

从图 5 可以看出, GO 的添加有效降低了共混

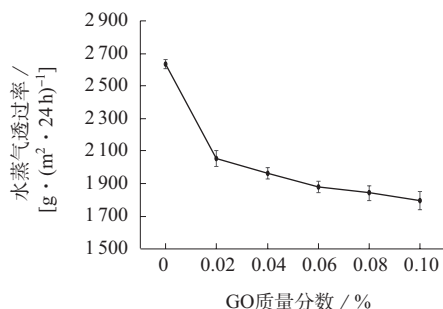


图5 添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的水蒸气透过率

膜的水蒸气透过率,提高了共混膜的保湿能力。在添加 GO 之前共混膜具有较高的水蒸气透过率,达到 2636.29 g/(m²·24 h),添加 GO 后,共混膜的水蒸气透过率显著降低,降低幅度随着 GO 添加量的增加而增大,当添加 GO 质量分数分别为 0.04%, 0.06% 时,水蒸气透过率分别为 1962.53, 1878.04 g/(m²·24 h),当添加 GO 质量分数达到 0.10% 时,水蒸气透过率达到最小值,为 1792.92 g/(m²·24 h),原因可能是 GO 与 PVAL 和 HACS 之间形成的大量氢键作用,使薄膜形成了更加致密的网状结构,提高了共混膜的结晶度,增强了共混膜分子链之间的作用力,水蒸气分子通过薄膜的难度增大^[16]。

2.6 透光率分析

添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的透光率如图 6 所示。

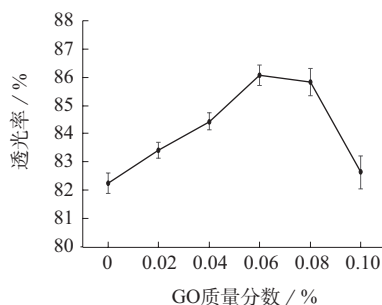


图6 添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的透光率

从图 6 可以看出,随着 GO 添加量的增加, HACS/PVAL/GO 共混膜呈现先增大后减小的趋势,当添加 GO 质量分数为 0.06% 时。共混膜的透光率达到最大值,为 (86.08±0.37)%。主要原因可能是加入 GO 后,少量的 GO 在共混膜中均匀分布,与 PVAL 和 HACS 良好的结合形成致密的网状结构,提高了共混膜的相容性,使共混膜的透光率升高,继续增加 GO 的添加量,过量的 GO 析出在共混膜表面,阻碍了光线通过共混膜,反而导致共混膜的透光率降低。

2.7 TG 分析

添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线如图 7 所示。

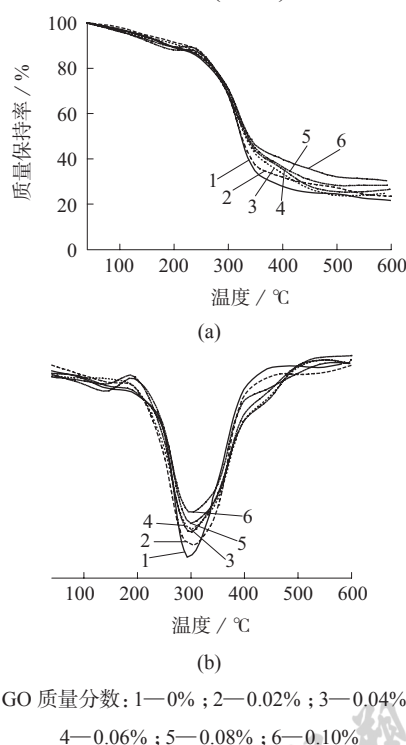


图 7 添加不同质量分数 GO 的 HACS/PVAL/GO 共混膜的 TG 和 DTG 曲线

从图 7a 可以看出, HACS/PVAL/GO 共混膜的热损失过程主要分为三个阶段,第一阶段的质量损失主要是由于共混膜中水和甘油的挥发所导致的,温度区间为 40~270 °C,该阶段的质量损失率为 18% 左右;第二阶段的质量损失速率最快,质量损失率也最大,温度区间为 270~370 °C,其质量损失的主要原因是 HACS 和 PVAL 分子主链的随机断裂,该阶段的质量损失率达到 45% 左右;第三阶段的质量损失在 370 °C 之后,该阶段主要是 HACS 和 PVAL 分子的热分解^[13]。在 600 °C 条件下,当添加 GO 质量分数分别为 0%,0.02%,0.04%,0.06%,0.08%,0.10% 时,共混膜的残炭率分别为 21.56%,23.32%,24.96%,26.47%,28.24%,30.17%,共混膜的残炭率随 GO 添加量的增加而增大,主要原因为: (1) GO 自身的热稳定相对 HACS 和 PVAL 较高,在加热至 600 °C 时自身质量残余较高; (2) GO 的添加增强了复合膜的热稳定性,使共混膜的残炭率增大。

从图 7b 可以看出,未添加 GO 的共混膜的最大热分解速率温度为 306.8 °C,而添加 GO 质量分数分别为 0.02%,0.04%,0.06%,0.08%,0.10% 时,共混膜

的最大热分解速率温度分别为 312.4,318.1,315.4,314.8,310.7 °C,均略高于未添加 GO 的共混膜,说明 GO 的添加增强了共混膜的热稳定性,这与 GO 的热稳定性较高以及 GO 与 HACS 和 PVAL 之间形成强烈的氢键作用有关^[17]。

3 结论

HACS/PVAL/GO 共混膜中的 GO 与 HACS 和 PVAL 之间的结合为物理结合,没有发生新的化学反应,没有产生新的官能团;共混膜的结晶峰主要为 PVAL 的特征峰,随着 GO 添加量的增加,共混膜的结晶度、拉伸性能、透光率呈现先增大后减小的趋势,而水蒸气透过率逐渐减小,添加 GO 可提高共混膜的热稳定性。当添加 GO 质量分数为 0.04% 时,共混膜的结晶度、拉伸强度、断裂伸长率均达到最大值,分别 43.75%,10.12 MPa,205.72%;当添加 GO 质量分数为 0.06% 时,共混膜的透光率达到最大值,为 86.08%;当添加 GO 质量分数分别为 0.04%,0.06% 时,共混膜的水蒸气透过率分别为 1 962.53,1 878.04 g/(m²·24 h)。

参考文献

- [1] 吕指臣,胡鞍钢. 中国建设绿色低碳循环发展的现代化经济体系: 实现路径与现实意义 [J]. 北京工业大学学报: 社会科学, 2021(6):35-43.
Lyu Zhichen, Hu Angang. China's construction of a modern economic system with green and low-carbon circular development: realization path and practical significance [J]. Journal of Beijing University of Technology: Social Sciences Edition, 2021(6):1-9.
- [2] Menossi M, Mario C, Alvarez V A, et al. Current and emerging biodegradable mulch films based on polysaccharide bio-composites. A review [J]. Agronomy for Sustainable Development, 2021. doi:10.1007/s13593-021-00685-0.
- [3] 丁茜,余佳,蒋馨漫,等. 生物降解地膜材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12):150-153.
Ding Xi, Yu Jia, Jiang Xinman, et al. Research progress on biodegradable mulching film materials [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):150-153.
- [4] Thessrimuang N, Prachayawarakorn J. Characterization and properties of high amylose mung bean starch biodegradable films cross-linked with malic acid or succinic acid [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27:234-244.
- [5] Zhang Shuidong, He Yan, Yin Yue, et al. Fabrication of innovative thermoplastic starch bio-elastomer to achieve high toughness poly(butylene succinate) composites [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206:827-836.

- [6] Olivato J B, Marini J, Pollet E, et al. Elaboration, morphology and properties of starch / polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118:250–256.
- [7] Niranjana Prabhu T, Prashantha K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications[J]. Polymer Composites, 2018, 39(7):2 499–2 522.
- [8] Shang Zihan, Yan Yinan, Jiang Jie, et al. Facile fabrication of silk fibroin / graphene oxide composite films and real-time morphological observation in stretching[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(47).doi:10.1002/app.51403.
- [9] Kiangkitiwan N, Srikulkit K. Preparation and properties of bacterial cellulose / graphene oxide composite films using dyeing method[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61(6):1 854–1 863.
- [10] Lyn F H, Tan C P, Zawawi R M, et al. Physicochemical properties of chitosan / graphene oxide composite films and their effects on storage stability of palm-oil based margarine[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 117.doi:10.1016/j.foodhyd.2021.106707.
- [11] Leal N, de Oliveira Ragazzo G, Cerri B C, et al. Physicochemical properties of konjac glucomannan / alginate films enriched with sugarcane vinasse intended for mulching applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165:1 717–1 726.
- [12] Afzal H M, Al-Harhi M A, Sreekumar P A. Hybrid Ni-Al layered double hydroxide / graphene reinforced polyvinyl alcohol / starch blends[J]. Polymer Composites, 2020, 41(10).doi:10.1002/pc.25708.
- [13] Xie Jiawen, Huang Lichen, Wang Rui, et al. Novel visible light-responsive graphene oxide / Bi₂WO₆ / starch composite membrane for efficient degradation of ethylene[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246(1).doi:10.1016/j.carbpol.2020.116640.
- [14] Gadhave R, Das A, Mahanwar P, et al. Starch based bioplastics: The future of sustainable packaging[J]. Open Journal of Polymer Chemistry, 2018, 8:21–33.
- [15] Mansoori E, Behzad T, Shafieizadegan-Esfahani A R. Preparation and characterization of corn starch / soy protein biocomposite film reinforced with graphene and graphene oxide nanoplatelets[J]. Polymers advanced technologies, 2019, 30(9):2 301–2 312.
- [16] Lin Derong, Huang Yichen, Liu Yuanqiang, et al. Physico-mechanical and structural characteristics of starch / polyvinyl alcohol / nanotitanium photocatalytic antimicrobial composite films[J]. LWT—Food Science and Technology, 2018, 96:704–712.
- [17] Wang Jinyu, Chen Xin, Zhang Chenggang, et al. Transparent konjac glucomannan / cellulose nanofibril composite films with improved mechanical properties and thermal stability[J]. Cellulose, 2019, 26:3 155–3 165.

欢迎订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》编辑部订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2022 年定价 20 元 / 期,全年 240 元。目前编辑部尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系编辑部。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2022 年定价 20 元 / 期,全年 240 元。目前编辑部尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系编辑部。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 编辑部已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2020 年底共 48 卷 374 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2020 年底

共 29 卷 142 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》编辑部

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>