

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.024

碳酸钙对 PBAT/PLA 复合材料性能的影响

李博¹, 李娟², 周万维³, 刘云虎³, 罗珊珊²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014; 3. 贵州省产品质量检验检测院, 贵阳 550001)

摘要: 采用碳酸钙 (CaCO_3) 对聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)/聚乳酸 (PLA) 复合材料进行改性, 并通过吹膜法成功制备出 PBAT/PLA/ CaCO_3 共混薄膜, 并采用热重、差示扫描量热、流变性能和力学性能等一系列测试研究了 CaCO_3 对 PBAT/PLA 复合材料的影响。结果表明, CaCO_3 的加入大大增加了 PBAT/PLA 复合材料的热稳定性, 降低了 PBAT/PLA 复合材料的结晶度, 同时 CaCO_3 对 PBAT/PLA 复合材料起了显著的增强作用, CaCO_3 使 PBAT/PLA 薄膜在力学性能上有了很好的提高, 横向和纵向拉伸强度分别从 21.06 MPa 和 24.35 MPa 提高到了 24.3 MPa 和 28.7 MPa, 硬度达到了 51。 CaCO_3 的加入使 PBAT/PLA 复合材料的复数黏度、储能模量和损耗模量都有一定程度的提高, 进一步证明了 CaCO_3 提高了两相界面的结合强度。

关键词: 聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯; 聚乳酸; 碳酸钙; 复合薄膜; 力学性能

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0136-05

Effect of Calcium Carbonate on Properties of PBAT/PLA Composites

Li Bo¹, Li Juan², Zhou Wanwei³, Liu Yunhu³, Luo Shanshan²

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Material Industrial Technology Institute, Guiyang 550014, China; 3. Institution of Supervision and Inspection Product Quality of Guizhou Province, Guiyang 550001, China)

Abstract: The poly(bu-tylene adipate-co-terephthalate)/poly (lactic acid) (PBAT/PLA) system was modified with calcium carbonate (CaCO_3) and PBAT/PLA/ CaCO_3 blended films were successfully prepared by the blown film method. The effect of CaCO_3 on the PBAT/PLA system was investigated using a series of tests such as thermal weight loss test (TG), differential scanning calorimetry (DSC), rheological performance test andw that the addition of CaCO_3 greatly increases the thermal stability and reduces the crystallinity of the PBAT/PLA composite, while CaCO_3 plays a significant role in enhancing the PBAT/PLA composites, CaCO_3 causes a good improvement in the mechanical properties of the PBAT/PLA films. The transverse tensile strength and longitudinal tensile strength increases from 21.06 MPa and 24.35 MPa to 24.3 MPa and 28.7 MPa, respectively, and the hardness reaches 51. The addition of CaCO_3 increases the composite viscosity, energy storage modulus and loss modulus of the PBAT/PLA composites to a certain extent, further demonstrating that CaCO_3 improves the bond strength at the two-phase interface.

Keywords: poly(bu-tylene adipate-co-terephthalate); poly (lactic acid); CaCO_3 ; laminated film; mechanical property

目前为止,市面上日常使用的包装袋大多仍都是聚乙烯 (PE) 塑料袋,聚丙烯 (PP) 塑料袋和聚氯乙烯 (PVC) 塑料袋等传统包装袋。尽管一次性包装袋带给了人们极大的便利,但是随着人们的生产生活消耗大量的一次性包装袋,这些包装袋的回收和再利用有一定的困难,有超过 60% 的一次性塑料废弃物被填埋或随意丢弃^[1],这将会造成严重的白

色污染。为了克服所带来的严重环境问题,研究和生产既可生物降解又可堆肥的包装材料变得更加有必要^[2-4]。

聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 是一种完全可生物降解的脂肪族和芳香族共聚酯,由聚己二酸丁二酯 (PBA) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的共聚而来。其综合了 PBA 和 PBT 的特性,具有

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52063007), 国家市场监督管理总局科技计划项目 (2020MK095), 贵州省高层次创新型人才项目 (黔科和平台人才 [2019]5630), 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑 [2019]2029, [2020]4Y223), 贵阳市白云区科技项目白科合同 (2019) 24 号

通信作者: 李娟, 硕士, 副研究员, 主要从事聚合物改性研究

收稿日期: 2022-01-12

引用格式: 李博, 李娟, 周万维, 等. 碳酸钙对 PBAT/PLA 复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):136-140.

Li Bo, Li Juan, Zhou Wanwei, et al. Effect of calcium carbonate on properties of PBAT/PLA composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):136-140.

优异的耐热性、较好的延展性和韧性。然而,相对于 PE 来说, PBAT 的拉伸弹性模量和拉强度较低,同时限制了其更广泛的应用^[5-7]。聚乳酸 (PLA) 是通过玉米淀粉的糖化、发酵和开环聚合得到的一种生物可降解脂肪族聚酯,具有良好的生物相容性^[8]。它具有较高的透明度、模量和强度,可与许多石油基塑料相媲美^[9]。PBAT 和 PLA 不仅可以在土壤中很好地生物降解,是很好的可堆肥塑料,而且在淡水、海水、厌氧环境中也可以进行不同程度的降解^[10-11]。然而, PLA 具有熔体强度较低、韧性和热稳定性差,大大地限制了它在大规模吹膜工艺中的应用^[12]。由于 PBAT 和 PLA 的性质相似, PBAT 和 PLA 共混改性通常可以提高这两种聚合物的综合性能^[13]。此外,通过研究发现在 PBAT 中适当加入 PLA 可以提高其拉伸强度^[14]。

然而, PBAT 和 PLA 的分子链段结构差异很大,导致其相容性存在一些问题,会影响共混物的力学性能,尤其当 PBAT 质量分数在 20% 至 50% 之间时,两者几乎不相容,两种物质结晶性、相容性的缺陷导致共混物的力学性能不佳^[7,15]。因此通过增容剂增容共混、嵌段共聚物增容共混、淀粉基共混等方法对 PBAT 和 PLA 的共混物进行增容改性^[16]。尽管 PBAT/PLA 复合材料有很多优异特性,但也有一个明显的缺点是生产成本限制了它们的大规模应用。为了克服这个问题,将可生物降解的共混物与低成本增强材料(如天然纤维和常见矿物)相结合的复合材料进行生产,这样不仅可以降低成本,而且可以提高基体的性能。在添加复合材料中,碳酸钙(CaCO_3)作为一种低成本的材料被广泛使用,在与 PLA/PBAT 共混物复合后具有优异的力学性能^[17]。

笔者采用熔融共混和吹塑成型制备了 PBAT/PLA 薄膜和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合薄膜,并探讨了 CaCO_3 对 PBAT/PLA 共混材料的热稳定性、力学性能和流变性能等的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

PLA : PLA 4032D 挤出级,美国 Nature Works 有限公司;

PBAT : 1908,江苏苏州绿博降解材料有限公司;

CaCO_3 : TC2,以普通 CaCO_3 超细粉作原材料,加入饱和脂肪酸及偶联剂等进行表面处理,通过表面活化设备进行表面处理得到的产品,广西贺州市

科隆粉体有限公司;

聚苯乙烯马来酸酐共聚物: XIBONDTM 220,荷兰 POLYSCOPE 公司。

1.2 主要仪器及设备

小吹膜机: SCM20 型,武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE40A 型,南京瑞亚高聚物制备有限公司;

注塑机: CJ80 m3V 型,震德塑料机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: GFL-230 型,天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型,美国 TA 仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q10 型,美国 TA 仪器公司;

电子万能试验机: WdW210C 型,上海华龙测试仪器公司;

旋转流变仪: MARS 60 型,德国 HAAKE 哈克公司。

1.3 试样制备

先将 PBAT, PLA 和 CaCO_3 样品在 70℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥 48 h,再将 PBAT, PLA、增容剂聚苯乙烯马来酸酐共聚物和 CaCO_3 按照表 1 配比混合均匀,置于同向双螺杆挤出机中进行熔融共混,螺杆转速为 80 r/min,进料段至机头温度分布为 150~175℃,水冷切粒并干燥,将干燥后的粒料使用小吹膜机进行吹膜,收卷速度为 2.8 m/min,薄膜厚度为 0.04 mm。将 3 个试样分别标为 PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/ CaCO_3 。选用 15 份 PLA 和 85 份 PBAT,若 PLA 加入太多会影响断裂伸长率,不适合膜袋的生产工艺,而 PLA 加入过少又没有很好的增强效果,因此笔者选用添加 15 份 PLA。

表 1 材料的制备组成

样品	PBAT	PLA	CaCO_3	增容剂
PBAT	100	-	-	3
PBAT/PLA	85	15	-	3
PBAT/PLA/ CaCO_3	85	15	30	3

1.4 性能测试与表征

TG 测试: 取干燥后的试样 5~10 mg,升温范围为 32~700℃,加热速率为 10℃/min。 N_2 气体氛围,吹扫气 50 mL/min,保护气 20 mL/min。

DSC 分析: 称取 PBAT/PLA 共混材料颗粒 5~8 mg,放入铝坩埚,第一次升温从 20℃ 升温至 210℃,升温速度为 40℃/min,恒温 3 min 以消除

热历史,降温至 20℃,降温速度为 5℃/min,保温 2 min 再以 5℃/min 升温至 210℃,记录曲线。

流变性能测试:在氮气氛围下,测试温度 160℃,先以剪切角频率 10 rad/s 进行应变扫描确定体系线性弹性区,然后进行频率扫描,剪切角频率为 0.1~100 rad/s。

拉伸性能测试:采用 GB/T 1040.1-2006 测试薄膜横向、纵向拉伸强度,采用 GB/T 1040.3-2006 测试横向、纵向断裂标称应变,在电子万能试验机上对 PBAT 薄膜、PBAT/PLA 薄膜和 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合薄膜进行了拉伸性能试验,至少测试 5 个试样,并取算术平均值。

硬度按照 GB/T 2411-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的热稳定性分析

图 1 是 PBAT, PLA, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 的 TG 曲线。

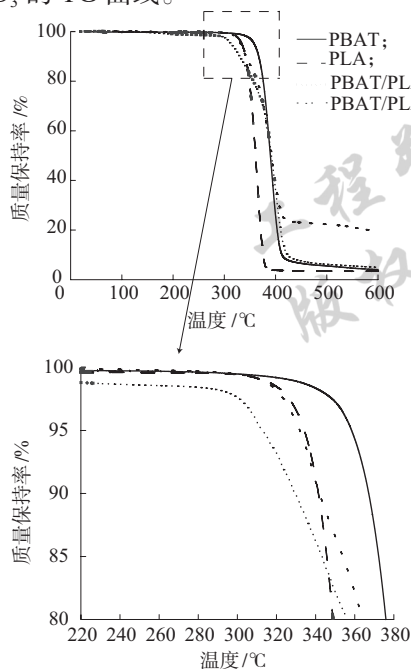


图 1 PBAT, PLA, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 的 TG 曲线

PBAT, PLA, PBAT/PLA/CaCO₃ 三种都留有残炭,表明在这些商用聚合物中都存在添加剂和稳定剂。在添加了 CaCO₃ 的 PBAT/PLA/CaCO₃ 中,其残炭率达到了 19.2%,为 CaCO₃ 的残留。一般考虑复合材料的热稳定在材料分解 10% 的温度记为 $T_{10\%}$ ^[17]。在 PBAT 和 PLA 的共混加工下得到的 PBAT/PLA 的 $T_{10\%}$ 为 329.47℃,而加入 CaCO₃ 后 PBAT/PLA/CaCO₃ 的 $T_{10\%}$ 达到了 341.88℃,可见 CaCO₃ 的加入大大提高了 PBAT/PLA 共混材料的

热稳定性,说明了 CaCO₃ 的加入可以进一步增加二者的相容性。

2.2 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的 DSC 分析

图 2 是为 PBAT, PLA, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 的 DSC 降温曲线。表 2 是其在 5℃/min 降温结晶过程的相关参数。从图 2 和表 2 可以看出,在 PBAT 中加入 PLA 后结晶温度和熔融温度都向高温方向移动。相比于 PBAT/PLA 体系,加入 CaCO₃ 后的复合膜材料 T_c 和 T_m 都有了显著增加,这与前面 TG 的分析吻合,CaCO₃ 的加入提高了 PBAT/PLA 共混材料的热稳定性。而加入 CaCO₃ 后使 PBAT/PLA 结晶度有了明显的减小,这可能是 CaCO₃ 的添加阻碍了分子链的运动,导致结晶能力有所减弱。

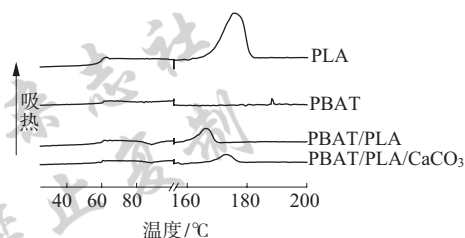


图 2 PBAT, PLA, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 的结晶曲线

表 2 4 种材料的结晶参数

试样	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBAT	71.05	121.62	15.74	13.8
PLA	-	175.67	-	-
PBAT/PLA	87.66	166.35	36.86	32.3
PBAT/PLA/CaCO ₃	91.11	172.84	14.75	12.9

注: T_c —结晶温度; T_m —熔融温度; H_m —熔融热焓; X_c —结晶度。

2.3 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的力学性能

表 3 列出 PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 复合材料的力学性能。其在复合材料吹塑为 0.04 mm 薄膜下测试。

表 3 PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/CaCO₃ 薄膜的力学性能

样品	厚度 / mm	拉伸强度 / MPa		断裂标称应变 / %		硬度 (HD)
		横向	纵向	横向	纵向	
PBAT	0.04	19.47	20.5	449.3	365.3	39
PBAT/PLA	0.04	21.06	24.35	323.9	316.2	44
PBAT/PLA/CaCO ₃	0.04	24.3	28.7	305.7	349.7	51

由表 3 可见,在 PBAT 中加入一定量的 PLA 后, PBAT/PLA 薄膜的横向和纵向的拉伸强度都有所提高,将 PLA 的高强度特点引入到了 PBAT/PLA 共混材料中。通过向 PBAT/PLA 共混材料中加入 CaCO₃ 后,又更加提高了薄膜的横向和纵向拉伸

强度,并分别达到了 24.35 MPa 和 28.7 MPa,这表明 CaCO_3 的加入提高了 PBAT 与 PLA 的两相界面的结合强度,同时在加入 CaCO_3 后,可以使 PBAT/PLA 共混材料的各向同性有不同程度的提高,明显提高抗撕裂性能。

经测量, PBAT 有着很好的横向和纵向断裂标称应变,并分别为 449.3% 和 365.3%,而加入 PLA 后的 PBAT/PLA 两个断裂标称应变均有所下降。可以看到, PBAT 和 PBAT/PLA 的纵向拉伸强度均高于横向拉伸强度,这主要是因为 PBAT 和 PBAT/PLA 薄膜在吹制收卷的过程中在纵向上发生了取向结晶,纵向结晶度高于横向的结晶度的结果。在加入 CaCO_3 后横向断裂标称应变进一步降低,这是由于 CaCO_3 的高刚性降低了 PBAT/PLA 的原有延展性,同时降低了其大分子链的运动能力,从而导致 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的横向断裂标称应变下降。而反观再加入 CaCO_3 后,相比于 PBAT/PLA 共混材料的纵向断裂标称应变有所提高,说明 CaCO_3 的加入在一定程度上破坏了 PBAT/PLA 的结晶度,和 DSC 的表征相吻合。

在硬度方面,加入 PLA 后的 PBAT/PLA 共混材料的硬度 (HD) 可达到 44,在加入 CaCO_3 的 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的硬度 (HD) 可达到 51,说明 CaCO_3 的加入提高了 PBAT/PLA 共混材料的硬度。

2.4 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的流变行为分析

图 3 是 PBAT 与 PBAT/PLA, PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的复数黏度 (η^*) 随频率变化的曲线。由图 3 可知,随着频率的加快, PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的 η^* 都在逐渐降低,呈现出明显的剪切变稀特性。这是因为随着外部剪切力的增大,在复合材料中的分子链缠结能力的减弱,而随之有了很好的流动性,导致了其 η^* 的降低。在

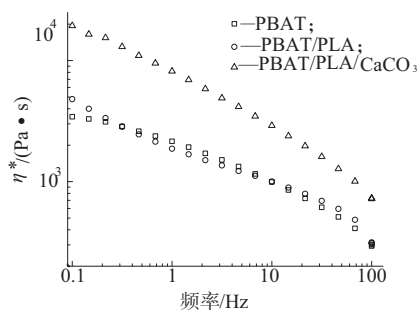


图 3 PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的 η^* 随频率的变化曲线

加入 CaCO_3 后, PBAT/PLA/ CaCO_3 体系的 η^* 明显增大,剪切变稀特性更强,这是由于 CaCO_3 加入可以使 PBAT/PLA 复合材料的两相相容性提高。

在聚合物熔体的动态流变测试中,不但可以表现出可逆的弹性形变,通常用储能模量 (G') 来表征材料的弹性,而且能够表现出聚合物不可逆的黏性流动形变,通常用损耗模量 (G'') 来表征材料的黏性。

图 4 是 PBAT 与 PBAT/PLA, PBAT/PLA/ CaCO_3 两种复合材料的 G' 和 G'' 随频率的变化曲线图。

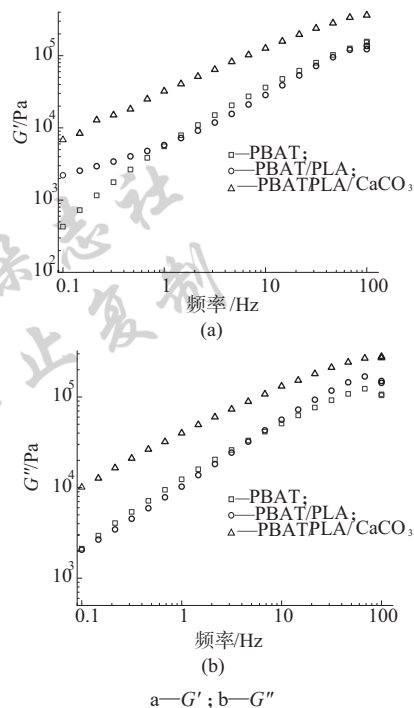


图 4 PBAT, PBAT/PLA 和 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的 G' 和 G'' 随频率的变化曲线

从图 4 可以看出,纯 PBAT 与 PBAT/PLA, PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的 G' 均随频率的增大而不断增加。在低频范围内, PBAT/PLA 复合材料的 G' 明显高于纯 PBAT 的 G' 值,这是由于加入 PLA 后, PLA 与 PBAT 基体间产生相互作用,分子链之间的缠结程度也相应的增加,在较小的作用力下难以破坏这种结构,使材料的 G' 明显升高。在加入 CaCO_3 后,因为其均匀分散于基体大大增加了基体的分子链运动阻力,同时 CaCO_3 对 PBAT 与 PLA 基体间有一定的增容作用,所以 G' 值不断增加。从图 4 可以看出,在整个频率范围内 PBAT/PLA/ CaCO_3 复合材料的 G' 均显著高于 PBAT/PLA。同时在加入 CaCO_3 后的 G'' 也明显增加,这同样是

CaCO₃的增容作用使其增加了分子链在运动过程中产生的内摩擦,进而也增加了分子链运动的黏性耗散。

3 结论

(1) 通过 TG 和 DSC 的表征,说明了 CaCO₃ 的加入大大地增加了 PBAT/PLA 复合材料的热稳定性,同时使 PBAT/PLA 复合材料的结晶度降低。

(2) CaCO₃ 的加入使 PBAT/PLA 复合薄膜在力学性能上有了很大的提高,横向和纵向拉伸强度分别从 21.06 MPa 和 24.3 MPa 提高到了 24.35 MPa 和 28.7 MPa,硬度(HD)达到了 51。说明 CaCO₃ 对 PBAT/PLA 复合材料起了显著的增强作用。

(3) 在流变测试中, CaCO₃ 的加入使 PBAT/PLA 的复数黏度、储能模量和损耗模量都有所提高,进一步证明了 CaCO₃ 提高了两相界面的结合强度。

参考文献

- [1] Roland G, Jenna R J, Kara L L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7). DOI:10.1126/sciadv.1700782.
- [2] Zhu Y, Romain C, Williams C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. Nature, 2016, 540(7633). DOI:10.1038/nature21001.
- [3] Balaji S, Venkatesan R, Mugeeth L, et al. Hydrophobic nanocomposites of PBAT with Cl-fn-POSS nanofiller as compostable food packaging films[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61(1):314-326.
- [4] Mazurchevici A D, Popa R I, Carausu C, et al. Basic mechanical analysis of biodegradable materials[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 968(1). DOI:10.1088/1757-899X-968/1/012010.
- [5] Patricia M S S, Felipe M C, Lais R D S, et al. Disintegration and biodegradation in soil of PBAT mulch films: Influence of the stabilization systems based on carbon black/hindered amine light stabilizer and carbon black/vitamin E[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27(7). DOI:10.1007/s10924-019-01455-6.
- [6] Lai Lei, Li Jiaxu, Liu Pingwei, et al. Mechanically reinforced biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with interactive nano-inclusions[J]. Polymer, 2020, 197. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122518.
- [7] Wang Xin, Peng Shaoxian, Chen Hao, et al. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization[J]. Composites Part B, 2019, 173. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107028.
- [8] Yang Dongsheng, Wang Ziyu, Guo Ziyi, et al. Study on the properties of PLA/PBAT composite modified by nano-hydroxyapatite[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5). DOI:10.1016/j.jmrt.2020.08.062.
- [9] Fenfen L, Caili Z, Yunxuan W, et al. Enhancement of gas barrier properties of graphene oxide/poly (lactic acid) films using a solvent-free method[J]. Materials, 2020, 13(13). DOI:10.3390/ma13133024.
- [10] Gao X, Xie D, Yang C. Effects of a PLA/PBAT biodegradable film mulch as a replacement of polyethylene film and their residues on crop and soil environment[J]. Agricultural Water Management, 2021, 255. DOI:10.1016/J. AGWAT.2021.107053.
- [11] 金琰, 蔡凡凡, 王立功, 等. 生物可降解塑料在不同环境条件下的降解研究进展[J]. 生物工程学报, 2021. DOI:10.13345/j.cjb.210731.
Jin Yan, Cai Fanfan, Wang Ligong, et al. Advance in degradation of biodegradable plastics in different environments[J]. Chin J Biotech, 2021. DOI:10.13345/j.cjb.210731.
- [12] Zhang Naiwen, Zeng Chao, Wang Liang, et al. Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with epoxy-functional styrene acrylic copolymer as reactive agent[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(1):286-292.
- [13] Chen Wenwen, Qi Chenze, Li Yao, et al. The degradation investigation of biodegradable PLA/PBAT blend: Thermal stability, mechanical properties and PALS analysis[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2020. DOI:10.1016/j.radphyschem.2020.109239.
- [14] Chiu Hsien-Tang, Huang Szu-Yuan, Chen Yan-Fu, et al. Heat treatment effects on the mechanical properties and morphologies of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. International Journal of Polymer Science, 2013. DOI:10.1155/2013/951696.
- [15] 王鑫, 石敏, 余晓磊, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 共混改性聚乳酸 (PLA) 高性能全生物降解复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11):1 897-1 909.
Wang Xin, Shi Min, Yu Xiaolei, et al. High performance and fully biodegradable poly (lactic acid) (PLA) composites modified by poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): A review[J]. Materials Reports, 2019, 33(11):1 897-1 909.
- [16] 尚晓煜, 刘晓南, 谢锦辉, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6):157-164.
Shang Xiaoyu, Liu Xiaonan, Xie Jinhui, et al. Advance in research of polylactic acid/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6):157-164.
- [17] Rocha D B, Souza De Carvalho J, de Oliveira S A, et al. A new approach for flexible PBAT/PLA/CaCO₃ films into agriculture[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(35). DOI:10.1002/app.46660.