

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.028

聚乳酸改性及在包装领域的应用

晋慧斌

(河南建筑职业技术学院, 郑州 450002)

摘要: 主要介绍了聚乳酸 (PLA) 的制备、改性以及在包装领域中的应用。指出通过改变 PLA 立构规整度、与其它单体共聚或与高分子、有机和无机增韧增强剂共混等方法可以很大程度上改善 PLA 的韧性、耐穿刺性能和耐热性等性能, 制备出满足包装应用性能的材料。并且, PLA 优异的生物可降解性能和生物可再生性, 在很大程度上缓解了资源和环境的压力, 是一种发展前景广泛的包装材料。

关键词: 包装材料; 生物质基材料; 聚乳酸; 共聚; 复合; 应用

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0135-04

Modification of Polylactic Acid and Its Application in Packaging

Jin Huibin

(Henan Technical College of Construction, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : As a type of new packing materials, the preparation, modification and application in packing of polylactic acid (PLA) were reviewed. It was pointed out that the ductility, puncture resistance and heat resistance properties of PLA could be improved by improving the isotacticity of PLA, copolymerization with other monomers and blending with polymeric, organic or inorganic assistant. Moreover, the excellent biodegradability and biological renewability of PLA effectively relieve the pressure of resources and environment. PLA is promising packaging material.

Keywords : packing material ; biomass based material ; polylactic acid ; copolymerization ; composite ; application

按照聚合物主链结构, 聚酯可分为芳香族聚酯和脂肪族聚酯两大类; 而按照原料来源, 聚酯则可分为石油基聚酯和生物质基聚酯。聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种石油基芳香族聚酯, 其优异的力学性能、加工性能、耐化学腐蚀性等优异性能使其成为了一种应用最为广泛的包装材料^[1-2]。除 PET 外, 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚萘二酸乙二酯 (PEN)、聚萘二酸丁二酯 (PBN) 等也可用于包装材料^[3-8]。而在加工过程中, 通常需要改变加工工艺或添加助剂使这类聚酯材料具有优异的应用性能。不过, PET 类的石油基芳香族聚酯降解十分困难, 物理方法无法做到环保级回收^[9-10], 而化学方法的回收成本则较高^[11-12], 容易造成资源浪费和石油污染。

近年来, 随着聚乳酸 (PLA) 和聚己内酯 (PCL) 的兴起, 脂肪族聚酯在包装领域的应用受到了广泛的关注^[13-17]。这类聚酯材料的生产原料通常来源于生物质, 且材料本身具有优异的生物可降解性能。不过与芳香族聚酯相比, 这类生物质基脂肪族聚酯的力学强度、耐穿刺性能和耐热性通常较差, 往往无法满足包装材料所需。因此, 无论在学术研究, 还是工业生产中, 都将研究重点关注在脂肪族聚酯的改性上, 致力于提高其力学特性以满足包装材料所需。笔者主要介绍了 PLA 的制备、改性及其在包装材料中的应用。

1 高等规度 PLA 材料

PLA 是由丙交酯开环聚合所得的脂肪族聚酯材料, 常见的 PLA 具有明显的机械脆性, 且耐热性较差, 0.46 MPa 下的热负荷温度仅为 54℃, 其耐热性和力学性能较难满足包装材料的性能需求^[18]。PLA 主链中的重复单元中含有一个手性碳原子, 这就导致了 PLA 具有左旋 (PLLA) 和右旋 (PDLA) 两种立体几何构型。相比混旋型 PLA, PLLA 和 PDLA 由于其立构规整度高, 使得其具有更为优异的力学性能和耐热性, PLLA 和 PDLA 的软化点可达 170 ~ 180℃。而 PLLA 和 PDLA 两种材料的外消旋复合体的力学性能和耐热性还要优于 PLLA 和 PDLA, 其软化温度可达到 230℃^[19]。因此, 提高 PLA 的规整度是一种提高其力学性能和耐热性能的有效手段。

S. Tabthong 等^[20] 利用希夫碱基的铝配合物作催化剂, 苄醇为引发剂, 引发了丙交酯的开环聚合。其研究表明, 当在引发 L 型丙交酯或 L 型和 D 型丙交酯的外消旋混合物时, 能够制备出高等规度的 PLLA, P_m 值 (等规序列比例) 高达 0.8。Sun Yangyang 等^[21] 制备并筛选了一种多元醇型的钠、钾配合物 / 大位阻的芳香醇的催化体系, 在催化 L 型

联系人: 晋慧斌, 讲师, 主要从事建筑材料及其加工工艺研究

收稿日期: 2017-10-03

和D型丙交酯的外消旋混合物的开环聚合时,得到了一种高等规度 PLLA 材料, P_m 值高达 0.94。L. E. Chile 等^[22] 也制备了一系列的全同 PLA, 并对其热性能和流变性能进行了测试。其实验结果表明, 所制备的全同 PLA 具有较为优异的耐热性能, 材料在 310℃ 以上才开始分解, 玻璃化转变温度和热变形温度分别高达 55℃ 和 175℃。

除了制备高等规度的全同 PLA 外, 国内外研究学者还通过改变聚合物的微观结构来进一步提高 PLA 材料的应用性能。例如, 立构嵌段共聚物、立构梯度共聚物等。东为富等^[23] 制备了一种 PLLA-PDLA-PLLA 三嵌段的等规 PLA 嵌段共聚物, 由于聚合物链中 PLLA 序列和 PDLA 序列链段可以形成立构复合物, 所制备的 PLA 立构嵌段共聚物具有十分优异的耐热性能, 软化点高达 200℃ 左右。东为富等制备的 PLA 立构复合物的软化点未达到 230℃ 左右, 主要是由于 PLLA 序列长度和 PDLA 序列长度不同, 因此未形成完全立构复合物。若要制备完全立构复合物, 仅需制备出链段长度相等的 PLLA 和 PDLA, 然后通过简单的溶液共混便可制得。杨欢等^[24] 通过以上方法制备出了 PLA 的立构复合物, 经过性能测试发现, 该 PLA 的立构嵌段共聚物的软化点可高达 223~250℃。

2 PLA 共聚物材料

最常见的 PLA 共聚物便是丙交酯和己内酯的共聚物材料。PLA 的韧性较差, 但力学性能较好; 而聚己内酯 (PCL) 的力学性能较差, 但韧性较好, 因此二者的共聚物既具有较好的力学性能, 又具有较高韧性。李娟^[25] 利用一种金属锌催化剂制备了 PCL-PLA 两段共聚物, 通过改变 PCL 和 PLA 的嵌段长度, 可将共聚物软化点在 54~165℃ 范围内灵活调节。不同嵌段结构的共聚物之间性能差距也较大, 胡晶^[26] 以含有端羟基的聚己内酯为引发剂, 引发了丙交酯的聚合, 从而制备出了具有不同 PCL 和 PLA 嵌段长度的 PCL-PLA 两嵌段共聚物。对具有不同嵌段长度的 PCL-PLA 两嵌段共聚物的吸水率进行了测试, 研究发现当 PLA 和 PCL 嵌段含量均为 50% 时, 共聚物的吸水率最低, 1 h 内吸水率仅为 0.25%, 12 h 时吸水率也仅为 1.5%, 且 12 h 之后, 该共聚物的吸水率没有明显变化。另外, 该嵌段共聚物具有较为优异的力学性能, 并且随着 PLA 链段长度的增加, 共聚物的力学性能逐渐得到提高。当 PCL 和 PLA 嵌段长度比例为 1/9 时, 共聚物的拉伸强度高达 16.9 MPa, 断裂伸长率高达 139.9%, 拉伸弹性模量高达 221.2 MPa。另外, PCL 大分子引发剂的分子量对所制备的嵌段共聚物的力学性能也具有较为显著的影响。当 PCL 分子量较高时, 所制备的嵌段共聚物具有适中的拉伸强度和弹性模量以及较高的断裂伸长率, 是一种软而韧的材料; 而当 PCL 的分子量较低时, 所制备的共聚物

材料的拉伸强度和弹性模量则较低, 力学性能较差。共聚物微观结构对其性能的影响也较为显著, 例如无规共聚物的性能则与嵌段共聚物的性能大不相同。刘士琦等^[27] 制备了一种 CL 和 LA 的无规共聚物, 然后将其与 PLA 进行共混, 所制备的复合材料具有较为优异的力学性能。当共聚物含量为 30% 时, 所制备的改性 PLA 材料的应力应变曲线中出现了明显的屈服现象, 断裂伸长率高达 200%, 韧性得到了明显的改善。

除了与己内酯共聚外, 丙交酯与其他单体共聚所制备的材料也具有较为优异的性能。例如, 邓冰峰等^[28] 利用辛酸亚锡作为催化剂, 通过熔融聚合的方法制备了己内酯-乙交酯-丙交酯三嵌段共聚物 (PCGL)。通过对其吸水性能测试发现, 当己内酯嵌段长度在共聚物中物质的量百分比为 50% 时, 该共聚物的吸水率较低, 50 h 内的吸水率仅为 2% 左右; 而己内酯嵌段长度在共聚物中物质的量百分比为 70% 时, 该共聚物的吸水率进一步降低, 50 h 内的吸水率仅为 1% 左右。另外, 通过利用异氰酸酯三聚体对该共聚物进行固化后, 进行涂膜的力学性能测试, 研究结果表明, 该共聚物涂膜的拉伸强度高达 14.34~26.13 MPa, 拉伸弹性模量高达 306~692 MPa。而且该三嵌段共聚物依然具有较为优异的可降解性能, 在天然海水中的降解速率可达 5~10 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。窦庶华等^[29] 制备了一种 PLA 和聚酰亚胺 (PI) 的三嵌段共聚物, 由于 PI 嵌段的存在, 能使得 PLA-PI-PLA 的疏水性得到明显改善。并且该三嵌段共聚物的分子量较高, 而且能够通过改变反应条件在一定范围内进行调节。另外, 所制备的三嵌段共聚物的主链中含有大量的活性反应位点, 这些反应位点可用作进一步功能化处理, 从而赋予该共聚物一定抗菌、生物活性、细胞相容性等功能性, 进而应用到包装、组织工程及医疗等领域。姜梓琰等^[30] 首先制备 PLA 的齐聚物 (OLA), 然后在 1,6-己二异氰酸酯做扩链剂的条件下, 与聚丙二醇 (PPG) 进行扩链反应, 制备了一种 PLA-PPG 的嵌段共聚物。通过对其热性能进行测试发现, 该共聚物的起始分解温度为 280℃, 熔点为 140℃, 分解温度远高于熔点, 赋予了这种材料较宽的加工窗口。另外, 通过对其力学性能测试发现, 与纯 PLA 相比, 该 PLA-PPG 嵌段共聚物的韧性得到了一定程度的改善。

3 PLA 复合材料

除化学方法以外, 物理改性也是一种提高 PLA 韧性和耐热性的有效手段, 通常情况下是采用有机、无机或其它聚合物材料的增强材料与 PLA 进行共混。例如, 陈卫等^[31] 采用熔融共混的方法, 在 PLA 基体中添加了扩链剂 Joncryl ADR 4370S, 然后利用双螺杆挤出机挤出造粒, 得到改性的 PLA 粒料。通过对改性 PLA 的力学性能研究发现, 在 PLA

基体中添加质量分数为 0.4% 的 Joncryl ADR 4370S 时,所制备改性 PLA 粒料的力学性能较优异。拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、悬臂梁缺口冲击强度分别为 70.24 MPa, 127.06 MPa, 3 825.10 MPa, 34.3 J/m。金泽枫^[32]首先在 PLA 基体中添加了对苯二甲酸丁二酯 (PBAT),并以聚己二酸作共混增容剂。当 PBAT 的含量为 30% 时,所改性 PLA 断裂伸长率提高至 56.4%,约为纯 PLA 的 30 倍;冲击强度高达 395.5 J/m,也相当于纯 PLA 的 30 倍。这说明, PBAT 的加入,可以有效增韧 PLA,并且 PLA 的韧性在一定范围内随 PBAT 含量的增加而提高。随后又在 PBAT 改性的增韧型 PLA 中添加了质量分数为 20% 的碳纤维,通过力学测试发现,碳纤维的加入进一步提高了 PLA 的强度,拉伸弹性模量提高至 5 600 MPa,弯曲弹性模量提高至 6 200 MPa。

肖湘莲等^[33]制备了一种聚碳酸丁二酯 (PBC)/PLA 复合材料,并详细研究了 PBC 含量对 PLA 基体材料性能的影响。实验结果表明,当 PBC 质量分数为 7% 时,改性 PLA 的断裂伸长率高达 200.9%,远高于纯 PLA。这说明 PBC 能够有效增韧 PLA。还在该共混材料中添加了乙酰基柠檬酸三正丁酯 (ATBC),当 ATBC 含量为 3% 时, PLA/PBC 复合材料的力学性能最佳。另外,还用丙烯酸酯类 (ACR) 型抗冲改性剂 UF100 来改善 PLA 的性能,所制备的 PLA/UF100 的韧性和抗冲击型都较为优异。除了高分子增韧剂或有机增韧剂外,无机粒子也可以作为 PLA 的增韧剂。例如,张向南等^[34]在 PLA 基体中添加了各种不同的无机纳米粒子,通过对所制备的复合材料进行力学性能测试发现,改性 PLA 不仅韧性得到明显提升,其拉伸强度等也得到明显提高。

4 PLA 改性材料在包装领域的应用

我国每年对包装材料的需求和消耗量巨大,从而产生大量的废弃塑料,造成了严重的环境污染和资源浪费,因此寻求可再生和可生物降解塑料包装材料是一个亟待解决的问题。迫于这种形势, PLA 作为新一代包装材料发展迅速,是 21 世纪最有前途的环境友好型包装材料。而且除了优异的生物可再生性和生物可降解性能, PLA 还具有十分优异的透光性、透气性和可加工性能^[35]。

李志杰等^[36]利用辛酸亚锡作催化剂直接制备了 PLA 包装材料,并研究了不同聚合条件下 PLA 的产率变化。其实验结果表明,当聚合温度为 180℃,聚合时间为 12~14 h,催化剂用量为聚合单体用量的 0.5%(物质的量分数)时,可以以较高产率制得 PLA 包装材料。王瑜^[37]制备了一种玉米秸秆纤维增强的 PLA 发泡材料,通过对该材料分子结构和界面形态的研究发现,玉米秸秆纤维和 PLA 具有较好的相容性。为了将其用作包装材料,通过改变玉米秸秆纤维的含量和发泡材料的加工工艺对其性能进行了优化。当玉米

秸秆纤维的质量分数为 15%,热压压力为 15 MPa,热压温度为 200℃,保压时间为 5 min 时,所制备的 PLA 发泡材料的表观密度最小,为 0.568 g/cm³,材料发泡膨胀率为 61%,拉伸强度高达 8.031 MPa,热分解温度高于 320℃,吸水率为 0.3% 左右,是一种理想的包装材料。

纳米纤维素的拉伸强度为 7 500 MPa,拉伸弹性模量高达 100~140 GPa 左右,是一种理想的增强材料。邹萍萍^[38]以直径为 20~30 nm,长度为 200~400 nm 的纳米纤维素做为增强材料,制备了一种 PLA 发泡包装材料。其研究发现,当在复合材料中加入聚乙二醇作增容剂时,可以有效改善纳米纤维素和 PLA 的相容性,当纳米纤维素的质量分数为 6% 时,便可在 PLA 基体中形成连续的网络结构,所制得的 PLA 包装材料的拉伸强度可高达 36.34 MPa,断裂伸长率高达 195.02%。纳米纤维素在 PLA 基体中起到异相成核剂的作用,当其质量分数为 8% 时,相应材料的断面泡孔最多。而当发泡温度为 100℃,发泡时间为 4 h 时,所得 PLA 包装材料的泡孔密度为 3×10^{10} /cm³,且分布均匀,是一种理想的微发泡包装材料。

虞建强等^[39]也利用纳米纤维素对 PLA 进行了增强,在 PLA 中添加质量分数均为 10% 的纳米纤维素和聚乙二醇作增强剂和共混增容剂,在 100℃,30 r/min 的条件下,利用密炼机进行密炼 5~10 min,最终制得了一种应用性能理想、可生物降解的包装材料。覃宇悦等^[40]在 PLA 中添加了质量分数为 2%~10% 的丁香精油、肉桂精油、茴香精油、柠檬草精油等天然植物抗菌精油,然后按照质量比为 (60~90)/(10~40) 与聚三亚甲基碳酸酯进行共混,所制备的共混材料的拉伸强度可高达 11~27 MPa,断裂伸长率高达 120%~200%,对大肠杆菌 and 金黄葡萄球菌的抑菌率超过 90% 和 95%,是一种高性能抗菌包装材料。揣成智等^[41]将质量比例为 (60~90)/(10~40)/(0.5~9) 的 PLA、聚丁二酸丁二酯和扩链剂进行密炼制得扩链的 PLA 材料,然后在 30 r/min,140~180℃下,利用双螺杆挤出机进行挤出造粒,干燥后再利用吹膜机吹膜,得到扩链的 PLA 包装材料。所制备的包装材料具有较为优异的韧性,拉伸强度高于 200 MPa,撕裂强度高于 50 N/mm,断裂伸长率高于 200%,性能指标符合 GB/T 16958-1997 标准,是一种优异的包装材料。

5 结语

PLA 具有优异的透光性、透气性、力学性能和生物可降解性能,是一种具有巨大应用潜力的包装材料。不过, PLA 质脆,且耐热性较差,在一定程度上限制了其应用。具有高等规度的 PLA 的力学性能和耐热性能要远远高于无规 PLA,而且制备立构嵌段共聚物或 PLA 的立构复合体还可

以进一步改善 PLA 的应用性能;采用与其他单体共聚的方法也可以改善 PLA 的性能,并且通过改变共聚物的组成和微观结构也可以灵活调节共聚物的性能。除化学方法外,通过物理共混的方法制备 PLA 复合材料也能够改善 PLA 的韧性和拉伸强度等性能,常见的增强和增韧剂主要有高分子增韧剂、有机增韧剂和无机增韧剂。通过上述方法对 PLA 进行改性,PLA 的韧性和拉伸强度等可以有效得到改善,是一种应用前景广泛的包装材料。

参考文献

- [1] 孙永泰. 塑料包装, 2015(1):8-11.
Sun Yongtai. *Plastics Packaging*, 2015(1):8-11.
- [2] 洪桂香. 塑料包装, 2016, 26(4):1-8.
Hong Guixiang. *Plastics Packaging*, 2016, 26(4):1-8.
- [3] 薛艳丽. 塑料制造, 2010(8):71-73.
Xue Yanli. *Plastics Manufacture*, 2010(8):71-73.
- [4] 胡宏武. 包装世界, 2004, 14(3):41-41.
Hu Hongwu. *Packaging World*, 2004, 14(3):41-41.
- [5] 徐洁. 上海氯碱化工, 2006(2):26-31.
Xu Jie. *Shanghai Chlor Alkali Chemical Industry*, 2006(2):26-31.
- [6] 曹华, 等. 北京印刷学院学报, 2008, 16(4):21-27.
Cao Hua, et al. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2008, 16(4):21-27.
- [7] 白木. 印刷世界, 2008(3):53-55.
Bai Mu. *Print World*, 2008(3):53-55.
- [8] 陈秀娟. 塑料制造, 2013(1):56-59.
Chen Xiujuan. *Plastics Manufacture*, 2013(1):56-59.
- [9] 李瑞芳. 广东化工, 2009, 36(7):302-305.
Li Ruifang. *Guangdong Chemical Industry*, 2009, 36(7):302-305.
- [10] 李永真, 等. 化学工程与装备, 2010(6):145-146.
Li Yongzhen, et al. *Chemical Engineering & Equipment*, 2010(6):145-146.
- [11] Zhou Xueyuan, et al. *Pure & Applied Chemistry*, 2012, 84(3):789-801.
- [12] Wang Qian, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(2):340-348.
- [13] 郑宁来. 塑料, 2010(5):113-113.
Zheng Ninglai. *Plastics*, 2010(5):113-113.
- [14] 戴宏民, 等. 包装学报, 2015(1):1-6.
Dai Hongmin, et al. *Packaging Journal*, 2015(1):1-6.
- [15] 戴宏民, 等. 包装工程, 2016(3):18-24.
Dai Hongmin, et al. *Packaging Engineering*, 2016(3):18-24.
- [16] 张群. 食品与生物技术学报, 2016, 35(7):784.
Zhang Qun. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2016, 35(7):784.
- [17] 梁敏, 等. 塑料工业, 2015, 43(10):1-5.
Liang Min, et al. *China Plastics Industry*, 2015, 43(10):1-5.
- [18] 庞烜. 外消旋丙交酯的立体选择性聚合催化剂 [D]. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, 2007.
- Pang Xuan. *Catalysts for the Stereoselective Polymerization of racemic-Lactide*[D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [19] Darensbourg D J, et al. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(5):2360-2371.
- [20] Tabthong S, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(19):6846-6861.
- [21] Sun Yangyang, et al. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(1):136.
- [22] Chile L E, et al. *Macromolecules*, 2016, 49(3):909-919.
- [23] 东为富, 等. 工程塑料应用, 2011, 39(11):17-19.
Dong Weifu, et al. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(11):17-19.
- [24] 杨欢, 等. 塑料工业, 2016, 44(4):31-34.
Yang Huan, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4):31-34.
- [25] 李娟. 有机锌配合物催化的 ϵ -己内酯和 L-丙交酯开环(共)聚合 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
Li Juan. *Ring-opening (co)polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide catalyzed by zinc complexes*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [26] 胡晶. 聚己内酯/丙交酯聚酯共聚物的合成及性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Hu Jing. *Study on the synthesis and properties of polycaprolactone / lactide polyester copolymer*[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [27] 刘士琦, 等. 黑龙江科学, 2016, 7(16):1-3.
Liu Shiqi, et al. *Heilongjiang Science*, 2016, 7(16):1-3.
- [28] 邓冰峰, 等. 涂料工业, 2017, 47(1):6-11.
Deng Bingfeng, et al. *Paint & Coatings Industry*, 2017, 47(1):6-11.
- [29] 窦庶华, 等. 功能材料, 2012, 43(3):317-319.
Dou Shuhua, et al. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(3):317-319.
- [30] 姜梓琰, 等. 化工新型材料, 2016(3):205-207.
Jiang Ziyan, et al. *New Chemical Materials*, 2016(3):205-207.
- [31] 陈卫, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):21-24.
Chen Wei, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(8):21-24.
- [32] 金泽枫. 增韧增强聚乳酸 3D 打印材料的制备及打印工艺研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
Jin Zefeng. *Study on the toughening and reinforcing poly toughening and reinforcing polylactic acid used in 3D printing and its printing process*[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [33] 肖湘莲, 等. 塑料助剂, 2016(3):63-66.
Xiao Xianglian, et al. *Plastics Additives*, 2016(3):63-66.
- [34] 张向南, 等. 塑料科技, 2013, 41(6):63-66.
Zhang Xiangnan, et al. *Plastic Technology*, 2013, 41(6):63-66.

- [19] Koo W T, et al. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 223:301–310.
- [20] 张岩,等. 高等学校化学学报, 2013, 34(5):1 092–1 098.
Zhang Yan, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
- [21] 王广凤,等. 分析化学, 2013, 41(4):608–615.
Wang Guangfeng, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(4):608–615.
- [22] 张岩,等. 高等学校化学学报, 2013, 34(5):1 092–1 098.
Zhang Yan, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(5):1 092–1 098.
- [23] 张立,等. 分析化学, 2013, 41(12):1 795–1 800.
Zhang Li, et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(12):1 795–1 800.
- [24] 刘忠成,等. 应用化学, 2015, 32(3):245–254.
Liu Zhongcheng, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(3):245–254.
- [25] Wan Chieh Hao, et al. *Catalysis Today*, 2016, 278:237–246.
- [26] 刘树武,等. 硅酸盐通报, 2016, 35(4):1 090–1 095.
Liu Shuwu, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(4):1 090–1 095.
- [27] Dong Xinyi, et al. *Langmuir*, 2012, 28(1):293–298.
- [28] 王天雷,等. 化工进展, 2013, 32(7):1 584–1 590.
Wang Tianlei, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(7):1 584–1 590.
- [29] Wang Qiang, et al. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7):4 124–4 155.
- [30] 周亚洲,等. 无机化学学报, 2012, 28(1):137–142.
Zhou Yazhou, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(1):137–142.
- [31] 袁素璐,等. 无机化学学报, 2015, 31(6):1 099–1 104.
Yuan Sujun, et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(6):1 099–1 104.
- [32] 王凯茜,等. 环境科学学报, 2017, 37(8):2 944–2 950.
Wang Kaixi, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(8):2 944–2 950.
- [33] 孙军,等. 高等学校化学学报, 2015(3):581–588.
Sun Jun, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015(3):581–588.
- [34] 苏彦勋,等. 中国光学, 2014, 7(2):267–273.
Su Yehnsun, et al. *Chinese Journal of Optics*, 2014, 7(2):267–273.
- [35] 张锋,等. 山东大学学报: 医学版, 2015, 53(8):38–43.
Zhang Feng, et al. *Journal of Shandong University: Health Sciences*, 2015, 53(8):38–43.
- [36] 马朝阳,等. 口腔材料器械杂志, 2017, 26(2):67–73.
Ma Chaoyang, et al. *Chinese Journal of Dental Materials and Devices*, 2017, 26(2):67–73.
- [37] 王沛,等. 科学通报, 2017, 62(12):1 233–1 240.
Wang Pei, et al. *Chin Sci Bull*, 2017, 62(12):1 233–1 240.
- [38] 雷文茜,等. 高分子学报, 2017(5):744–751.
Lei Wenxi, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(5):744–751.
- [39] 陈小璇,等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7):121–124.
Chen Xiaoxuan, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(7):121–124.
- [40] 王伟,等. 工业安全与环保, 2017, 43(3):33–37.
Wang Wei, et al. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2017, 43(3):33–37.

(上接第 138 页)

- [35] 杨云. 食品安全导刊, 2015(12):57–58.
Yang Yun. *China Food Safety*, 2015(12):57–58.
- [36] 李志杰,等. 中国印刷与包装研究, 2010, 02(2):52–56.
Li Zhijie, et al. *China Printing and Packaging Study*, 2010, 02(2):52–56.
- [37] 王瑜. 基于聚乳酸 / 玉米秸秆纤维食品包装材料发泡性能及其模型研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Wang Yu. Study on foaming properties and models of food packaging materials based on polylactic acid / corn straw fiber [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [38] 邹萍萍. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Zou Pingping. Study on preparation and foaming of biodegradable food packaging materials with polylactic acid / nano cellulose [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [39] 虞建强,等. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解食品包装材料及其制备方法: 中国, CN104830037A[P]. 2015-05-26.
Yu Jianqiang, et al. Biodegradable food packaging materials and preparation methods of polylactic acid / nanoscale cellulose: CN 104830037A[P]. 2015-05-26.
- [40] 覃宇悦,等. 一种聚乳酸抗菌活性包装材料及其制备方法: 中国, CN104212136A[P]. 2014-07-24.
Qing Yuyue, et al. An antibacterial activity packaging material for polylactic acid and its preparation method: CN 104212136A[P]. 2014-07-24.
- [41] 揣成智,等. 一种增强增韧聚乳酸全降解包装材料及其制备方法: 中国, CN102079850A[P]. 2009-11-30.
Chuai Chengzhi, et al. An enhanced toughened polylactic acid fully degradable packaging material and its preparation method: CN 102079850A[P]. 2009-11-30.