浇铸法制备的聚乳酸膜的机械特性及阻隔性能

朱俊友，唐传核，尹寿伟

（华南理工大学食品科学与工程学院，广东广州 510640）

摘要：本文研究了不同聚乙二醇（PEG2000）含量(0wt%~20wt%)的聚乳酸（PLA）膜的拉伸性能及阻隔性能，同时探究结晶老化过程对这些性能的影响。不同 PEG 含量的 PLA 膜在 25 ℃和相对湿度 50%环境中存放不同时间，测定其拉伸、透水和透氧特性。同时用扫描电镜揭示 PLA 膜的微结构。结果表明，PLA 属于结晶较慢的部分结晶聚合物，而 PEG 可有效塑化 PLA 但同时也促进 PLA 结晶老化。PEG 结晶以球粒状均匀分布在 PLA 基质内。在塑化和促进结晶两种效果共同作用下，含 10 wt% PEG 的 PLA 膜有较高的强度（拉伸应力和弹性模量分别为 37.8 MPa，1721.4 MPa）和最大的断裂延伸率（63.75%）。PEG 在最佳用量（10wt%）时，透氧性（OP）及透水性（WVP）最小，PLA 和 PEG 的单纯结晶行为也使 WVT 和 OP 减小，而相分离会导致它们增大。添加 10wt% PEG 的 PLA 膜具有比较理想的膜拉伸性能和较低的 WVP 和 OP 渗透性以及一定的紫外线阻隔效果，适合应用于食品包装用膜。

关键词：浇铸法；聚乳酸膜；老化；机械特性；阻隔性能

文章篇号：1673-9078(2017)6-207-213 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.6.031

Mechanical Characteristics and Barrier Properties of Polylactic Acid Films Prepared by Casting Method

ZHU Jun-you, TANG Chuan-he, YIN Shou-wei

(College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The tensile and barrier properties of polylactic acid (PLA) films with different polyethylene glycol (PEG) content (0wt%~20wt%) were investigated, and the effect of crystallization and aging process on these properties of the films were also evaluated. PLA films containing different PEG content were stored in conditions of 25 ℃ and 50% relative humidity for different times. Then, the tensile properties, water vapor permeability (WVP), and oxygen permeability (OP) of the films were measured, and the microstructure of each film was examined by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that PLA was a polymer that crystallized partially and relatively slowly. PEG could effectively plasticize PLA and promote the aging and crystallization of PLA. PEG crystals were uniformly distributed in the PLA matrix and were spherical in shape. Under the combined effect of plasticization and promotion of crystallization, the PLA film with 10wt% PEG had a relatively high strength (tensile stress and elasticity modulus were 37.8 MPa and 1721.4 MPa, respectively) and the maximum elongation at break (63.75%). With the optimal amount of added PEG (10wt%), the minimum OP and WVP were obtained. The OP and WVP values were decreased by the simple crystallization behaviors of PLA and PEG and were increased by phase separation. In conclusion, PLA film containing 10 wt% PEG had satisfactory tensile properties and low OP and WVP, exhibited a certain effect on blocking ultraviolet (UV) rays, and was suitable for food packaging.

Key words: casting method; polylactic acid film; aging; mechanical properties; barrier properties

聚乳酸(Polylactic acid，PLA)是以乳酸为主要原料聚合得到的聚合物，原料来源充分而且产品通过水解作用可以生物降解[1,2]，作为食品包装材料，其向食品中扩散迁移的量(0.018×10^{-6})比常见食品中乳酸含有量还要小很多，还不到人们日常饮食中所含乳酸量的0.25%，一般认为是安全的(Generally Recognized As Safe，GRAS)[3,4]。

PLA 易加工，具有好的拉伸强度（tensile strength，TS）和弹性模量（elastic modulus，EM）[5~7]，其玻璃化转变温度（T_g）比较高（约 59 ℃）[8,9]，这些特性使其成为有希望的包装材料。然而，PLA 的断裂延伸率（Elongation at break，EAB）为 3.5%~4%[9~12]，因此 PLA 是相当脆而硬的聚合物[13,14]，其高的脆度和差的阻隔性能限制了其应用领域。

通过添加塑化剂可以改善 PLA 膜的机械性能，聚

收稿日期：2016-10-29

基金项目：国家自然科学基金面上项目（31471628）；广州市珠江科技新星专项（201506010063）

作者简介：朱俊友（1977-），男，博士研究生，研究方向：植物蛋白工程

通讯作者：尹寿伟（1978-），男，博士，教授，研究方向：植物蛋白工程

乙二醇（Polyethylene glycol，PEG）与 PLA 有很好的相容性，是塑化效果最佳的塑化剂之一。PEG 作为塑化剂可以显著地减小 PLA 的玻璃化转变温度（T_g），降低膜拉伸应力和弹性模量，同时增大 PLA 膜的断裂延伸率，改善膜的机械性能。PEG 的用量越大，分子量越小，其效果越明显[15]。

另一方面，塑化剂也会促进 PLA 结晶老化[16~20]。老化是聚合物内非结晶相的一个固有特性，与时间和温度有关，并导致聚合物链的分子流动性降低，从而直接影响材料的物理和机械特性，比如玻璃化转变温度(T_g)，结晶，脆性和拉伸强度[9,16,21]。

PEG 可以促进 PLA 冷结晶，当大分子量的 PEG(8000、10000)含量达到 20wt%时，由于 PLA 和 PEG 的冷结晶甚至会有相分离现象发生[11,22]。相分离继而会影响膜的阻隔性能。食品包装材料对氧和水分的阻隔性能有要求，否则，食品品质就会因氧化或受潮受到影响。

目前 PLA 膜大都采用高温挤压或挤出成膜，退火过程 PLA 在短时间内就发生结晶从而变脆[23]。本实验采用浇注成膜方法，应用中等分子量 PEG(2000)作为塑化剂，研究塑化后 PLA 膜的机械性能和阻隔性能。通过塑化膜微观结构的分析，探讨塑化膜的性质。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

聚乳酸（4032D），美国 NatureWorks 公司；PEG(2000)，熔点 53~55 ℃，日本三洋化学制品实业公司；三氯甲烷，分析纯（A.R.），广州化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

电子数显千分尺（0.001 mm），中国桂林广陆数字测控股份有限公司；拉伸压缩材料试验机（INSTRON 5565），美国英斯特朗公司；透湿性测试仪（TSY-T1H），中国济南兰光机电技术有限公司；压差法气体渗透仪（VAC-V1），中国济南兰光机电技术有限公司；扫描电镜（EVO18），德国卡尔蔡司公司。

1.3 方法

1.3.1 塑化膜制备

称量聚乳酸(PLA)和聚乙二醇(PEG2000)溶解于氯仿中，使聚乙二醇含量分别为 PLA 和 PEG 总量的 5wt%、10wt%、15wt%和 20wt%，不含聚乙二醇的 PLA 作为对照，磁力搅拌 1 h，配制成 3.5% (*m/V*)溶液。分别取 46 mL（1.6 g）配制好的溶液倒入铺有聚四氟乙烯薄膜的玻璃板（10 cm×17 cm）中，玻璃板表面覆盖一层刺有若干孔的保鲜膜以控制氯仿蒸发速率，在通风橱中干燥过程控制在 5 h 以上，得到 PLA 薄膜。

1.3.2 膜厚度测量

电子数显千分尺测量膜上若干位置厚度，取平均值。用于拉伸实验的条形膜样沿长边取位测量，用于测量氧气和水分渗透特性的圆形膜样在四周及中心任取均匀分布开的位点测量。

1.3.3 机械性能

测量前膜在 25 ℃，相对湿度 50%的环境（参照 ASTM D882-10）分别放置 2 d、5 d 和 8 d。把膜剪切成 2.5 cm×10 cm 的长方形。拉伸部分最初间隔 5 cm。拉伸压缩材料试验机以 60 mm/min 的速度拉伸，得到拉伸膜的断裂延伸率(EAB)、拉伸应力（tensile stress，TS）和弹性模量（EM）。

1.3.4 透水特性

参照 ASTM E96 标准方法测量膜透水性能。测试前，膜在 25 ℃、相对湿度 50%环境下放置 12 h 时以上。选取没有破裂、气泡和针孔的完好膜。应用 TSY-T1H 透湿性测试仪测量时，15 mL 蒸馏水放入杯子（口直径 4.5 cm），膜固定在杯子上，试样尺寸 Φ74 mm，膜测试面积 33 cm^2。测试仪中，膜一侧为纯净水，另一侧为干燥剂形成的干燥空间，整个实验过程中，使得膜两侧的相对湿度差保持在 90%左右，实验平衡时间设定为 180 min。

根据水蒸气渗透性（Water Vapor Permeability，WVP）公式：

$$\mathrm{WVP(g\cdot m/m^2\cdot 24h\cdot Pa)}=\frac{\mathrm{WVT\times d}}{\mathrm{\Delta RH\%\times Pa_{T饱和}}}$$

计算膜的透水性能，其中，

$$\mathrm{WVT(g/m^2\cdot 24h)}=\frac{24\times\Delta M}{A\times t}$$

注：WVT 为水蒸气透过量，d 为膜厚度（μm），ΔRH 为仪器显示的相对湿度差值，$Pa_{T\ 饱和}$为测试温度下水的饱和蒸汽压（Pa）。

1.3.5 透氧特性

测量前样品膜贮藏在 25 ℃、相对湿度 50%环境不少于 2 d。制备直径为 9.7 cm 的膜样，其中测试面积 38.48 cm^2。利用压差法气体渗透仪（VAC-VI）测试膜的氧气渗透特性（Oxygen permeability，OP，$cm^3\cdot cm/cm^2\cdot s\cdot Pa$）。氧气压力调为 0.5 MPa，抽真空时间设定为 6 h。

1.3.6 扫描电镜测试

用导电双面胶把膜粘贴在金属样品台的侧面，喷金，用扫描电镜(Scanning electron microscope，SEM)

观察膜的横断面。设备超高压（EHV）设定为 10 kV。

1.3.7 膜透光性及不透明度

应用分光光度计扫描各膜对波长在 200 nm~800 nm 范围内光的透过率，针对不透明度，取 500 nm 的吸光度值，由公式：Film opaque(A/mm)=-logT/x 计算不透明度，公式中 A 代表吸光度，T 表示光透过率，x 为膜厚度（mm）。

1.3.8 统计分析

实验数据都经由标准差（StDev）分析。单因素方差分析（ANOVA）采用 SPSS Statistics 22.0 软件的 Duncan 分析数据的显著性差异（p<0.05）。

2 结果与讨论

2.1 机械性能

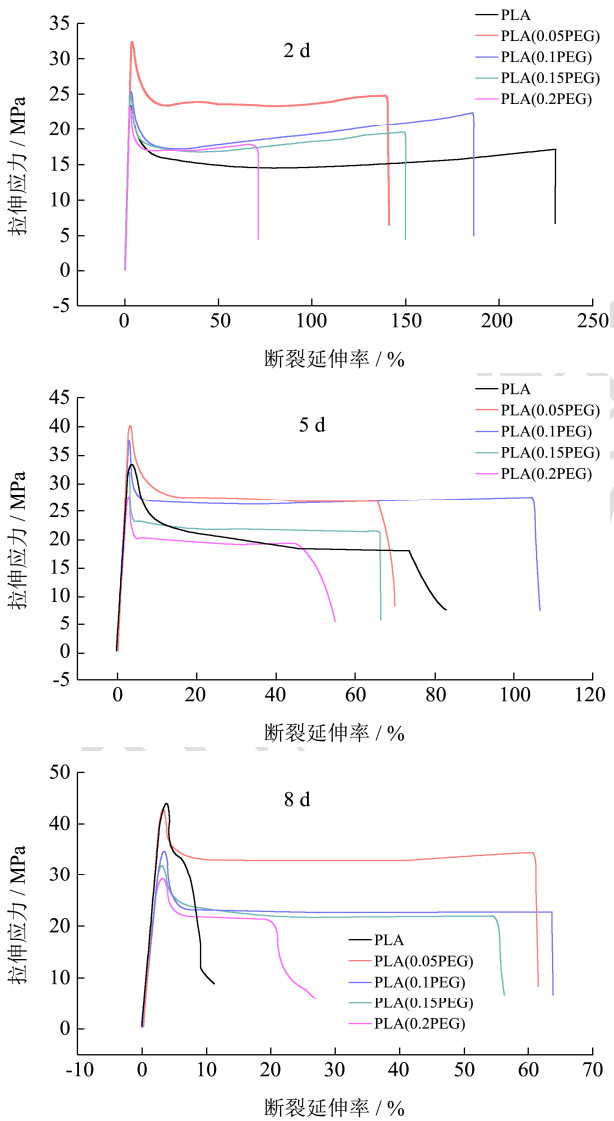


图 1 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜的拉伸特性

Fig.1 Tensile properties of PLA films with different PEG content and storage times

制备的各 PLA 膜厚度约为 75 μm（73.6~78 μm）。不同 PEG 添加量及不同存放时间的 PLA 膜的拉伸结果见表 1，图 1 为具有代表性的拉伸曲线。拉伸结果表明，各 PEG 含量膜断裂延伸率都随着存放时间的增加而减小，其中纯 PLA 膜由 2 d 时的最大断裂延伸率 230%减小至 8 d 时的 3.9%；添加塑化剂的膜，2 d 时的断裂延伸率都低于纯 PLA 膜，至第 8 d 时塑化膜的 EAB 都远大于纯 PLA 膜的 EAB。对于塑化膜，塑化剂添加量在 10wt%以下时，EAB 随塑化剂添加量的增加而增大；塑化剂添加量超过 10wt%时，塑化膜的 EAB 反而随塑化剂添加量增加而变小。

诸多文献中[6,9,11,12]报道的纯 PLA 膜 EAB 与本实验的 3.9%接近，而报道的这些膜大都采用高温挤压或挤出成膜，退火降温过程中半数结晶时间可短到 17 min[23]。本实验采用浇注法制备的 PLA 膜，其 EAB 历经 8 d 才缩小至 3.9%，说明 PLA 为慢结晶聚合物。

添加塑化剂的膜，2 d 时测得的断裂延伸率都明显低于纯 PLA 膜，说明 2 d 时塑化剂已经促使膜出现了冷结晶；8 d 后，塑化 PLA 膜 EAB 明显大于纯 PLA 膜，且效果显著，因此可以说 PEG 不但对 PLA 起明显塑化效果，而且促进 PLA 结晶速率。但由不添加塑化剂的 PLA 膜 EAB 的变化可以发现 PLA 的结晶并不依赖于 PEG 的存在。

MIHIR SHETH 用 PEG(20000)塑化 PLA 挤出成膜，结论是当 PEG 含量小于 50%时，随着 PEG 的增加，拉伸应变(strain)增加，弹性模量减小；当 PEG 含量高于 50%时，随着 PEG 含量增加，断裂延伸率（EAB）迅速下降[20]；而 PEG（10000）塑化的高温挤压 PLA 膜，此临界值是 20%，且 PEG 含量超过 20%时由于 PLA 和 PEG 结晶致使它们出现相分离现象[11]。PEG400 在 10%(*m/m*)浓度内，随着用量的增大，断裂延伸率不断增大，超过 10%时，随着用量增加断裂延伸率反而减小[15]。本实验中 PEG2000 含量高于 10%时 EAB 下降的事实说明 PEG2000 的最大用量是 10%，此结论也被扫描电镜测定实验所验证。

随着存放时间增加，所有膜拉伸应力(TS)都增加，且塑化剂添加量大 TS 增加幅度小。至第 8 d 时，不同膜的 TS 值随塑化剂添加量的增加而减小。不同膜弹性模量(EM)随时间的变化趋势相似于 TS 变化趋势，存放至 8 d 时，EM 值随添加塑化剂量的增加而变小。

从拉伸性能基本稳定的第 8 d 结果可知，针对 PEG10%以内的 EAB，TS 和 EM，PLA 添加 PEG 后，膜的断裂延伸率增加，拉伸应力和弹性模量减小，且塑化剂用量越大其值变化越大，而超过该添加量，拉伸性能并不完全符合该变化趋势。因此关于塑化剂的

效果，并不能简单概括为用量越大效果越明显。

表 1 不同 PEG 添加量及不同储存时间 PLA 膜的拉伸特性实验值

Table 1 Measured tensile parameters of PLA films with different PEG content and storage times

PLA 膜	时间/d	0%PEG	5%PEG	10%PEG	15%PEG	20%PEG
断裂延伸率/%	2	230±34.1^{ax}	139.6±41.3^{ay}	190±19.4^{axy}	151.8±11.9^{ay}	70±24.9^{az}
	5	74±14.1^{by}	66±24^{by}	104±19.4^{bx}	66±11.1^{by}	45±15.2^{aby}
	8	3.9±0.3^{cy}	60.2±28.7^{bx}	63.75±15.5^{cx}	54.4±18.2^{bx}	19.25±2.2^{by}
拉伸应力/MPa	2	23.2±3.6^{ay}	32±0.8^{ax}	25.1±3.8^{ay}	26.7±3.7^{ay}	23.7±1.1^{ay}
	5	34.6±2.8^{bxy}	40.2±3.1^{bx}	37.8±0.35^{bx}	32.1±1.28^{by}	27.7±2.5^{az}
	8	42.1±2.8^{cx}	41.1±2.2^{bx}	34.8±2.4^{by}	31.5±1.9^{bz}	28.8±1.6^{bz}
弹性模量/MPa	2	1257.2±245.3^{ax}	1371.1±184^{ax}	1170.1±201.3^{ax}	1443.8±248.2^{ax}	1183.4±43.9^{ax}
	5	1627.1±115^{bxy}	1675±164^{bx}	1662.2±30.8^{bxy}	1495±41.2^{ay}	1389.8±89.2^{bz}
	8	1955±160.8^{cx}	1789.4±75^{bxy}	1721.4±192.6^{by}	1542.5±130^{az}	1432.5±48.7^{cz}

注：a、b 和 c 表示不同时间的显著性差异；x、y 和 z 表示不同塑化剂添加量的显著性差异，(p<0.05)，下同。

2.2 透水性能

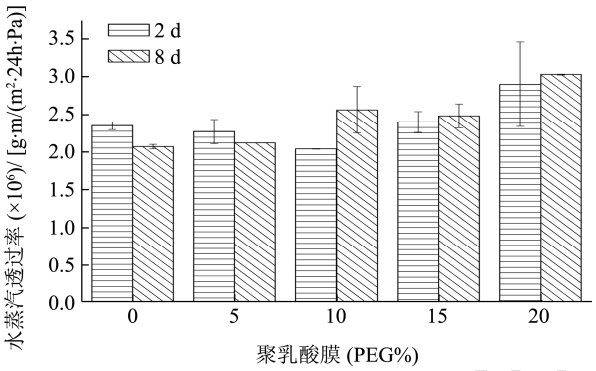


图 2 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜的水分透过率

Fig.2 Water vapor permeability of PLA films with different PEG content and storage times

在 PEG 添加的范围内，水分透过系数差别不大，在同一个数量级。数据及变化趋势见表 2，图 2 为表中数据的直观柱状图。PEG 添加量在 10%范围内时，WVP 随 PEG 增加而降低，但 PEG 添加量超过 10%时，WVP 有不断增加的趋势；存放后，较低 PEG 含量 WVP 降低，较高含量 WVP 升高。8 d 后的 WVP 基本是随着 PEG 含量的增加而增加。

WVP 随 PEG 含量和结晶老化的变化趋势可能有两方面的因素，一方面是结晶以及高 PEG 含量时出现的相分离，单纯结晶使 WVP 降低，而相分离却使 WVP 增加，而相分离是导致膜性能变化的主要影响因素，Avolio Roberto 用低聚乳酸做塑化剂高温挤压成膜时也得到相似结论[16]。另一方面，由于 PEG 结晶到一定程度后其结晶量基本不变[19]，含量高时，非结晶的 PEG 会以非晶态存在于 PLA 基质内，其水溶性特性导致高含量 PEG 时 WVP 增加。PEG 含量在 10%以内及存放 8 d 时较低含量（0%，5%）膜的透水性体现了单纯的结晶过程；结晶并导致相分离和过多非晶态 PEG 的影响体现在 PEG 含量 10%以上时的变化过程。

表 2 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜的水分、氧气渗透性及不透明度实验值

Table 2 WVP, OP, and opacity values of PLA films with different PEG content and storage times

膜	时间/d	PLA	PLA(5%PEG)	PLA(10%PEG)	PLA(15%PEG)	PLA(20%PEG)
透湿性(×10^6)/(g·m/m^2·24h·Pa)	2	2.35±0.05^{ab}	2.27±0.16^{ab}	2.04±0.004^{b}	2.4±0.14^{ab}	2.9±0.56^{a}
	8	2.07±0.03^{c}	2.12± 0.001^{c}	2.56±0.31^{b}	2.48±0.16^{bc}	3.03±0.007^{a}
透氧性(×10^{14})/(cm^3·cm/cm^2·s·Pa)	2	9.12±0.87^{a}	7.64±0.16^{bc}	4.99±0.26^{d}	6.76±0.31^{c}	8.11±0.15^{ab}
	8	5.06±0.62^{a}	3.61±0.06^{b}	3.67±0.13^{b}	5.29±0.65^{a}	4.57±0.27^{ab}
不透明度	2	1.19±0.004^{b}	2.03±0.24^{ab}	2.53±0.04^{a}	2.77±0.71^{a}	3.09±0.52^{a}
	8	1.67±0.01^{b}	2.17±0.08^{b}	3.12±0.34^{a}	3.66±0.56^{a}	3.72±0.41^{a}

2.3 氧气渗透性能

膜存放过程伴随着冷结晶，由结果可知（图 3），不管是纯 PLA 还是塑化膜，8 d 时的氧气渗透性能（OP）都比 2 d 时小，即 OP 值都因冷结晶而明显减小。存放 2 d 的膜，纯 PLA 的 OP 为 9.12×10^{-14}(cm^3·cm/cm^2·s·Pa)，膜的 OP 先随塑化剂的添加而减小，至 10wt%时达到最小值 4.99×10^{-14} (cm^3·cm/cm^2·s·Pa)，之后随着塑化剂的增加透氧性能增加，详细结果见表 2。

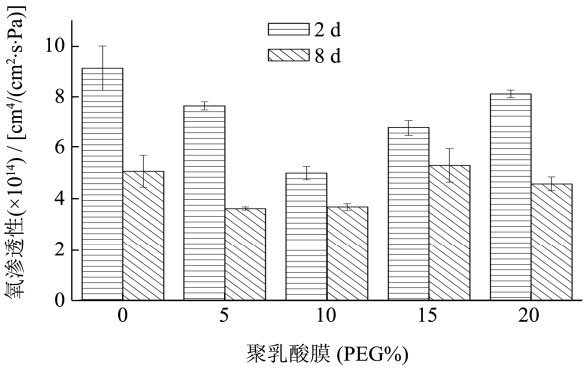


图 3 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜的氧气渗透系数

Fig.3 Oxygen permeability of PLA films with different PEG content and storage times

Cécile Courgneau 用高温挤压法制备了纯 PLA 膜，他认为伴随着冷结晶过程其氧气渗透系数不断减小[24]。Nuria Burgos 和 Avolio Roberto 用低聚乳酸塑化聚乳酸，采用高温挤压方法制备膜，膜的透氧率(OTR)随塑化剂用量增加而增加，随存放时间的延长而降低[9,16]。本实验中各膜 8 d 后的 WVP 都比 2 d 时的低，而两种情况最主要区别就是结晶量的差异，说明了单纯冷结晶使 OP 降低，这跟两参考文献结论一致。OP 随 PEG 含量增多而先减小后增加的变化趋势，首先，在 10wt%含量以内，随着 PEG 含量增加，结晶量增多，所以 OP 减少，而超过 10wt%时，相分离现象的出现致使 OP 增加。

2.4 扫描电镜结果及分析

由图 4 中 PLA 及塑化 PLA 膜横断面扫描电镜结果可以看到，纯 PLA 膜横断面均匀，2 d 时可以依稀看到较少结晶粒，8 d 时明显较多结晶粒分布在 PLA 基质内，塑化膜横断面出现了分布均匀的小孔，PEG 含量越高小孔越密集，PEG 含量较低（5%）时，8 d 的孔密度较大（图 4b1~b2），PEG 含量在 10%以上时小孔密度基本恒定。小孔的出现是 PEG 在 SEM 过程中被高温所溶化留下的空隙。关于 PEG 在 PLA 基质内的结晶形态有不同的说法，Márcia Maria Favaro Ferrarezi 认为 PEG 分子链有可能包裹在 PLA 坚硬的基质内[18]；Y.Hu 则认为 PEG 促进 PLA 结晶成球粒并均匀分散在基质内，PEG 结晶习性也是形成球粒，球粒 PEG 结晶嵌在 PLA 球形晶体内[19,25]。扫描电镜图的结果与这些看法显然不同。从膜横断面微观结构（图 4b~e）可以看到，在界面处没有出现任何 PLA 晶体球粒，而只有熔点低的 PEG 晶体溶化留下的空隙。结晶的 PEG 以球粒状均匀分布在 PLA 膜基质内。PEG 含量 10%以上时，基质内空隙没有增加的现象，说明 PEG 结晶到一定程度后，其结晶量基本不变[25]。过多的 PEG 以非晶态形式存在于空隙间的基质中，并导致了透水性能的增加。

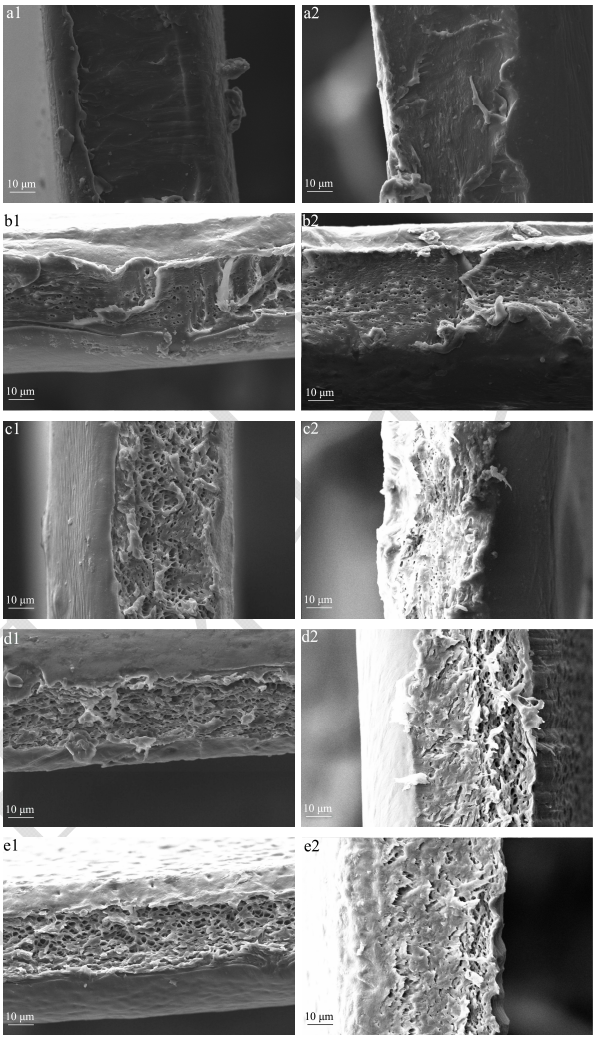


图 4 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜横截面扫描电镜图

Fig.4 SEM images of the cross-sectional microstructure of PLA films with different PEG content and storage times

注: a~e 分别对应 PEG 含量 0wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt%；1 代表 2 d，2 代表 8 d。

2.5 透光性能

由 200 nm~800 nm 扫描的透光率（图 5）可知，各膜透光率随 PEG 含量的增加及存放时间的延长而减小。针对不透明度，取 500 nm 的透光率值，由公式 Film opaque(*A*/mm)=-logT/*x* 计算（*A* 代表吸光度，*T* 表示光透过率，*x* 为膜厚度 mm）。500 nm 处得到的不透明度值（表 2）可以反映各膜的透明度。塑化膜随着 PEG 的加入及存放时间的不断增加，不透明度不断增加，其原因是形成的不断增多的结晶粒对光线的折射，甚至是相分离导致的折射的增强。

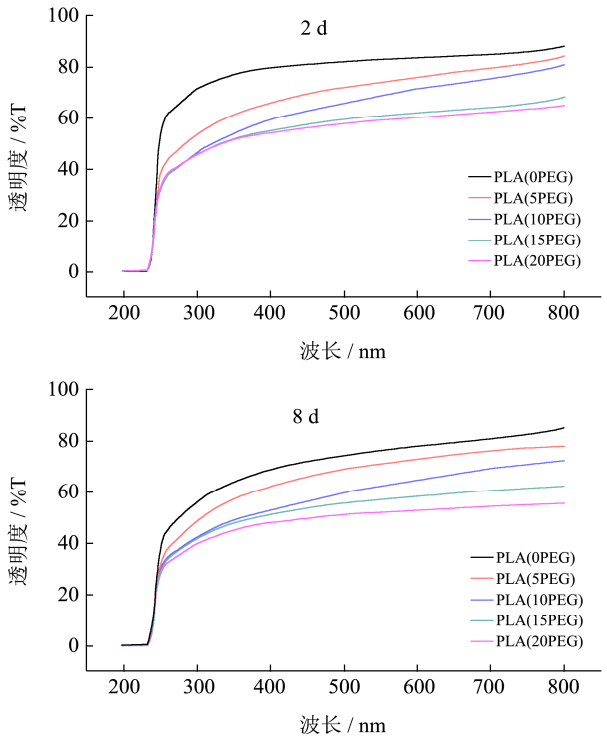


图 5 不同 PEG 含量及不同储存时间 PLA 膜透光率

Fig.5 Transmittance of PLA films with different PEG content and storage times

3 结论

3.1 PLA 属于结晶较慢的部分结晶聚合物，纯 PLA 膜常温下（25 ℃）冷结晶过程可持续 8 d。PEG 可有效塑化 PLA 膜，但同时也促进 PLA 冷结晶，单纯的冷结晶过程使得不同 PEG 含量的 PLA 膜的延伸性减小，强度增大。PEG2000 的最佳用量是 10wt%，用量在 10wt%以内，EAB 随 PEG 含量增加而增加；用量超过 10wt%时，EAB 随 PEG 的增加而减小。膜冷结晶过程稳定后，塑化膜的 EAB 都明显高于纯 PLA 膜的 EAB，而 TS 和 EM 随 PEG 含量的增加而减小。单纯的冷结晶现象提高各 PLA 膜的阻隔性，而高 PEG 含量（10wt%以上）导致的相分离使得膜的阻隔性能变差。纯 PLA 膜质地均匀，伴随着储存过程出现的结晶粒均匀分布在膜基质内。PEG 塑化膜，结晶 PEG 以球粒状均匀分布在膜基质中，且随着 PEG 含量增加球粒密度不断增加，直至 10%时达到恒定。

3.2 添加 10wt% PEG 的 PLA 膜，即使经历结晶老化仍然有较高的延伸性和强度，OP 最小，WVP 没有明显上升，相比于纯 PLA 膜其不透光度增加，可以一定程度上阻隔紫外线，是较为理想的可应用于食品包装的膜材料。

参考文献

[1] Vouyiouka Stamatina, Theodoulou Pavlos, Symeonidou Antonia, et al. Solid state polymerization of poly (*Lactic Acid*): Some fundamental parameters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2473-2481

[2] Song Xiu-yan, Wang Hui, Yang Xue-qun, et al. Hydrolysis of poly (lactic acid) into calcium lactate using ionic liquid[Bmim][OAc] for chemical recycling [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 110: 65-70

[3] Conn R E, Kolstad J J, Borzelleca J F, et al. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer [J]. Food Chem. Toxic., 1995, 33(4): 273-283

[4] Ramot Yuval, Zada Moran Haim, Domb Abraham J, et al. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 153-162

[5] Bonilla J, Fortunati E, Vargas M, et al. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(2): 236-243

[6] Jamshidian Majid, Tehrany Elmira Arab, Imran Muhammad, et al. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3): 380-389

[7] Lai Sun-Mou, Wu Sheng-Huang, Lin Gwo-Geng, et al. Unusual mechanical properties of melt-blended poly (lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2014, 52: 193-206

[8] Greco Antonio, Maffezzoli Alfonso. Cardanol derivatives as innovative bio-plasticizers for poly-(lactic acid) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 132: 213-219

[9] Burgos Nuria, Martino Verónica P, Jiménez Alfonso. Characterization and aging study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(2): 651-658

[10] Ramos Marina, Jiménez Alfonso, Peltzer Mercedes, et al. Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging [J]. Food Chemistry, 2014, 162(11): 149-155

[11] Jia Zhi-yuan, Tan Juan-juan, Han Chang-yu, et al. Poly (ethylene glycol-co-propylene glycol) as a macromolecular plasticizing agent for polylactide: thermomechanical properties and aging [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2): 1105-1117

[12] Jacobsen S, Fritz H G. Plasticizing polylactide-the effect of different plasticizers on the mechanical properties [J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(39): 1303-1310

[13] Jandas P J, Mohanty S, Nayak S K. Sustainability, compostability, and specific microbial activity on agricultural mulch films prepared from poly (*Lactic acid*) [J]. Industral & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50): 17714-17724

[14] Hassouna Fatima, Marie Jean, Addiego Frédéric, et al. New development on plasticized poly (*lactide*): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion [J]. European Polymer Journal, 2012, 48(2): 404-415

[15] Baiardo Massimo, Frisoni Giovanna, Scandola Mariastella, et al. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (*L-lactic acid*) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(7): 1731-1738

[16] Roberto Avolio, Rachele Castaldo, Gennaro Gentile, et al. Plasticization of poly (*lactic acid*) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties [J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 533-542

[17] Kulinski Z, Piorkowska E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly (*L-lactide*) [J]. Polymer, 2005, 46(23): 10290-10300

[18] errarezi Márcia Maria Favaro, Taipina Márcia de Oliveira, Silva Laura Caetano Escobar da, et al. Poly (*Ethylene Glycol*) as a compatibilizer for poly (*Lactic Acid*)/thermoplastic starch blends [J]. J. Polym. Environ., 2013, 21: 151-159

[19] Hu Y, Hu Y S, Topolkaraev V, et al. Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly (*lactide*) with poly (*ethylene glycol*) [J]. Polymer, 2003, 44(19): 5681-5689

[20] Sheth Mihir, Kumar R Ananda, Davé Vipul, et al. Biodegradable polymer blend of poly (*lactic acid*) and poly (*ethylene glycol*) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(8): 1495-1505

[21] Martin O, Avérous L. Poly (*lactic acid*): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems [J]. Polymer, 2001, 42(14): 6209-6219

[22] Hu Y, Rogunova M, Topolkaraev V, et al. Aging of poly (lactide)/poly (*ethylene glycol*) blends. Part 1. poly (*lactide*) with low stereoregularity [J]. Polymer, 2003, 44(19): 5701-5710

[23] Anderson Kelly S, Hillmyer Marc A. Melt preparation and nucleation efficiency of polylactide stereocomplex crystallites [J]. Polymer, 2006, 47(6): 2030-2035

[24] Courgneau Cécile, Domenek Sandra, LebosséRégis, et al. Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide [J]. Polym. Int., 2012, 61(2): 180-189

[25] Hu Y, Hu Y S, Topolkaraev V, et al. Aging of poly (*lactide*)/poly (ethylene glycol) blends. Part 2. poly (*lactide*) with high stereoregularity [J]. Polymer, 2003, 44(19): 5711-5720

现代食品科技