

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241028002

聚乳酸材料的阻气性能研究进展

肖梦兰*, 彭钟海, 谢冰和, 黎惠红

[捷通(广州)检测技术服务有限公司, 广州 510730]

摘要: 在环境污染、能源紧缺的社会背景下, 发展性能优异的生物可降解包装材料替代传统石油基材料迫在眉睫。聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)强度高、刚性大、加工性能好、高度透明, 且来源广泛、价格较低, 成为最具有竞争力的生物可降解材料, 但是其阻气阻水性能相对较差, 不能满足高性能要求的食品包装, 限制了其在食品包装领域的发展。基于气体分子的渗透理论, 本文分析了 PLA 材料的气体分子阻隔机制, 从两个方面阐述了 PLA 材料阻隔性能的改进方法。一是在 PLA 的基体内设置不渗透性的气体分子扩散障碍物, 可通过填充无机或有机纳米材料设置气体阻隔屏障和调控晶体结构(提高晶体结晶度、定向排列晶体)的方式进行; 二是对 PLA 表面进行改性, 即减少气体分子与聚合物表面的接触, 可通过对聚合物材料的表面涂覆阻隔涂层来实现。最后本文分析了各种 PLA 材料阻气性能改性方法的优势和弊端, 并对其研究趋势和应用前景进行了展望, 以期开发阻气性能优良、绿色环保的食品包装提供参考。

关键词: 聚乳酸; 生物降解; 阻气性能; 改性方法

Research progress on gas barrier properties of polylactic acid material

XIAO Meng-Lan*, PENG Zhong-Hai, XIE Bing-He, LI Hui-Hong

[Access (Guangzhou) Testing Technology Service Co., Ltd., Guangzhou 510730, China]

ABSTRACT: In the context of environmental pollution and energy scarcity, it is imperative to develop biodegradable packaging materials with superior performance to replace traditional petroleum-based materials. Polylactic acid (PLA) stands out as the most competitive biodegradable material due to its high strength, rigidity, good processing performance, high transparency, wide range of sources, and low price. However, its relatively poor gas and water barrier properties cannot meet the high gas barrier requirements of food packaging, limiting its development in the field of food packaging. Based on the theory of gas molecule permeability, this paper analyzed the gas molecular barrier mechanism of PLA, and elaborated on the modification methods of polymer barrier performance from 2 directions. Firstly, impermeable gas molecule diffusion barriers could be set up within the PLA matrix by filling with inorganic or organic nanomaterials to set up gas barrier barriers and regulating the crystal structure (increasing crystal crystallinity, aligning crystals in a directional manner). Secondly, the surface of the PLA could be modified by reducing the contact between gas molecules and the polymer surface, which could be achieved by coating the surface of the polymer material with a barrier coating. Finally, this paper analyzed the advantages and disadvantages of various methods for modifying the gas barrier properties of PLA, and prospected their research trends and applications, aiming to provide references for the development of green and

*通信作者: 肖梦兰, 助理工程师, 主要研究方向为环保食品包装材料。E-mail: 314097325@qq.com

*Corresponding author: XIAO Meng-Lan, Assistant Engineer, Access (Guangzhou) Testing Technology Service Co., Ltd., Building 27 and First Floor of Building 17 No.4 Shiyang Road, Huangpu District, Guangzhou 510730, China. E-mail: 314097325@qq.com

environmentally friendly food packaging with excellent gas barrier properties.

KEY WORDS: polylactic acid; biodegradation; gas barrier properties; modification method

0 引言

随着人们生活节奏和生活方式的改变,食品塑料包装的使用量越来越大。迄今为止,约有 40%的石油基材料用于生产食品包装,全球每年约消耗 5000 亿个塑料袋^[1]。并且,大部分食品包装短时间使用后就被丢弃,由此产生的塑料废弃物也因此日益增长,给全球环境带来的负担日益突出,塑料制品的消耗和处置成为环境保护领域的一个重要挑战。近年来,超过 60 多个国家政府积极制定、实施限塑禁塑的法令,对一次性塑料实行禁令或征税的政策。开发对环境友好的生物基塑料成为众多研究人员的研究对象^[2-7]。

聚乳酸(polylactic acid, PLA)是一种具有众多环保特性的高分子材料,其生产过程能耗低、原材料来源广泛,成本低、并具有生物可降解性。同时,PLA 安全性良好,对环境无毒,已成为众多研究者们最热门的研究对象之一,也越来越广泛地用于食品包装。然而,尽管 PLA 具有诸多优良特性,在实际应用过程中仍然面临一些挑战。如 PLA 的阻气性能相对较差,与聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)相比,其水蒸气透过率和氧气透过率高出 1 个数量级。为减少食品包装内物质被氧化、水分活化等,满足商品足够的货架寿命,保持食品的质地、风味、颜色和营养利用率,食品包装对氧气、水蒸气的阻隔性有较高要求,这导致其在食品高要求领域的应用受到了限制。近年来,研究者不断探索 PLA 的改性方法,不断改善其缺陷,拓宽其应用。PLA 材料阻气性能的提高有助于推动其在食品包装中的广泛应用,为解决环境污染问题提供现实的解决方案。

1 PLA 材料阻隔性能的改进机制

气体分子在聚合物中渗透是一个复杂的过程,主要分为 3 个阶段:(1)气体分子在高浓度一侧吸附于聚合物表面;(2)气体分子在聚合物内部扩散直至通过聚合物;(3)气体分子在低浓度一侧从聚合物表面解吸。基于气体分子的渗透过程,对于 PLA 材料阻隔性能的改进主要从两个方面进行:一是在 PLA 的基体内设置不渗透性的气体分子扩散障碍物,使气体小分子在材料中的渗透路径变弯曲,降低气体分子的渗透系数,常采用填充纳米材料或是对晶体结构调控的方式进行。二是对 PLA 表面进行改性,即减少气体分子与聚合物表面的接触,从而使溶解度系数降低,可通过在 PLA 表面涂覆阻隔涂层来实现。

2 PLA 材料阻气性能改性方法

2.1 纳米材料填充改性

在 PLA 基体中加入纳米填料后,纳米粒子在其中充当

物理屏障。气体分子渗透聚合物时,不能通过纳米填料,仅能在聚合物基体中沿着更加曲折的路径扩散,因此其渗透率降低,聚合物的气体阻隔性功能得到有效提高。纳米填充材料可以是无机或有机的。常用于提高 PLA 材料阻气性能的无机纳米材料主要有纳米黏土和石墨烯,有机纳米材料主要为纳米纤维素(nanocellulose, NC)。

2.1.1 无机纳米材料填充改性

纳米黏土是一种纯净的黏土,其成本低,在包装应用中得到广泛研究^[8-11]。常见的纳米黏土包括蒙脱土(montmorillonite, MMT)、高岭石、海泡石等,其中最常用的为 MMT。MMT 是一种单层分子为三明治结构的片层结构硅酸盐材料,具有大长径比,在聚合物层中扩散后,能形成有效的纳米阻隔墙,常用于改善 PLA 的阻气性能。早期,研究者主要通过添加不同比例的 MMT 至 PLA 中,以研究不同添加量对其阻气性能的影响^[12-13]。由于 MMT 层之间存在大量的无机离子,具有亲水性,容易在 PLA 基体内发生团聚,与 PLA 共混比例较难控制。后来研究者引入增容剂对 MMT 进行改性,以提高其在 PLA 基体中的分散性。环氧扩链剂是一种含有环氧基团的化合物,能够与 PLA 基体发生反应,可作为增容剂提高 MMT 与 PLA 基体的相容性。LI 等^[14]利用环氧扩链剂(epoxy chain extender, CE)接枝有机蒙脱土(organic montmorillonite, OMMT),合成 CE-OMMT,然后将 OMMT 和 CE-OMMT 分别与 PLA 进行熔融共混制备 OMMT/PLA 复合膜和 CE-OMMT/PLA 复合膜。CE-OMMT 相比 OMMT,其在 PLA 中有较好的分散性,在 PLA 基质中形成更好地阻气屏障。相比纯 PLA 膜,CE-OMMT/PLA 复合膜的氧气透过率和水蒸气透过率分别下降了 57.74%和 44.79%。聚合物通过在 MMT 表面接枝聚合物链段,也可以提高 MMT 与 PLA 的相容性。如聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)具有良好的亲水性和黏结性,可以与 MMT 表面的羟基形成氢键,促进 MMT 在 PLA 基体中的分散。SHAR 等^[15]引入 PVA 对 OMMT 进行插层,然后与 PLA 混合制备了 PLA/PVA/OMMT 薄膜。实验结果表明,PVA 与 PLA 基体具有较好的相容性,使其较好地分散在 PLA 基体中。当 PVA 加入量为 1 wt%时,氧渗透率相比纯 PLA 降低了 52.8%,同时具有优异的机械性能。此外,研究者也利用天然高分子材料来提高 MMT 与 PLA 的相容性。DELORME 等^[16]将糊化后的醋酸淀粉(starch acetate, SA)附着在 MMT 上,作为一种增强纳米材料 SA-MMT,并将此增强纳米材料与 PLA/SA 复合膜进行复合。糊化后的 SA 的加入增强了 MMT 与 PLA 基质的相容性,有助于 MMT 在基质中的剥离/分散,从而让 PLA/SA 膜表现出良好的水/氧阻隔性能,其韧性也得到增

强。通过添加这些增容剂, 可以提高 MMT 在 PLA 基体中的分散性, 从而更有效地形成阻隔层, 提高 PLA 的阻气性能。然而, 选择合适的增容剂需要考虑多种因素, 包括 PLA 的类型、MMT 的特性以及最终应用的要求。

石墨烯是一种由单层碳原子紧密结合在一起形成的二维蜂窝状晶格结构的材料, 厚度只有 0.35 nm, 具有极大的比表面积和长径比, 是非常理想的高阻隔纳米填料^[17]。由于石墨烯在聚合物基体中容易团聚, 且改性较难, 研究者们更多选择易于改性的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)填充 PLA, 以提高其与 PLA 的相容性。HUANG 等^[18]使用有机溶剂二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF)和用超声处理法制备了 GO/DMF 的悬浮液, 再通过溶液共混法制备了 PLA/GO 薄膜。GO 的加入使得 PLA 薄膜的氧气渗透系数显著降低。当 GO 的体积分数为 1.37% 时, PLA 薄膜的氧气渗透系数降低了 45%。周莹^[19]用层层自组合法制备了 GO/PVA/PLA 薄膜, 随着组装层数增加, 阻隔性能不断提高。当 GO 质量浓度为 1 mg/mL, 组装层数为 40 层的时候, 氧气透过系数相对于 PLA 原膜降低了 99.58%。还有研究者使用极低含量(0.0344 vol%)的 GO 纳米片, 在 PLA 基体中构建了 GO 纳米片的三维气体屏障网络, 使 PLA 膜的氧气渗透系数降低了约 78%^[20]。近年来, 研究者通过优化工艺, 用 GO 改进 PLA 材料阻气性能的技术不断提高, 有些高阻气性的 GO/PLA 薄膜的制备工艺已申请了专利^[21-23]。虽然石墨烯在改善 PLA 阻气性能方面表现优异, 但因其成本相对较高, 尚难以大规模推广应用。同时, 石墨烯对于人体健康长远影响方面的研究还不充分。因此, 还需要进一步研究和确认其用于食品包装中的安全性。

2.1.2 有机纳米材料填充改性

用于提高阻气性能的有机纳米材料主要为 NC。NC 是由天然纤维素制备得到的纳米级别的纤维素, 可分为纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC)、纤维素纳米纤维(cellulose nanofibers, CNF)^[24]。NC 来源丰富、成本低、可再生和自然降解、无毒无害、比表面积大, 具有高极性和很好的阻氧性能。相比传统石油基聚合物如 PET、乙烯-乙醇共聚物(ethylene-vinyl alcohol copolymer, EVOH), 具有更低的透氧性^[25], 目前应用 NC 提高聚合物的阻气性能成为研究的热点之一^[26-29]。然而, NC 具有高亲水性, 在高湿度下, 纤维间的氢键发生断裂, 影响其阻气性能。此外, NC 与聚合物的相容性较差, 制备 PLA/NC 材料时, 其在 PLA 上的黏附力不足, 影响 NC 在 PLA 中的分散性。因此, 需要对 NC 进行亲水性和相容性的改性, 使 PLA 材料发挥更好的阻气性能, 拓展其应用。黄睿等^[30]分别用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和聚丙二醇(polypropylene glycol, PPG)作为亲水改性剂和相容改性剂, 对 CNF 进行改性, 制备 CNF-PPG 纳米粒子, 然后将其添加至 PLA/聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(polybutylene adipate polybutylene terephthalate, PBAT)聚合

物基体中, 制备了 PLA/PBAT/CNF-PPG 复合薄膜。该薄膜具有良好的阻隔性能, 同时热稳定性和机械性能也表现优异。这表明用此种方法对 CNF 改性后, CNF 表面极性得到有效地改善, 其疏水性和分散性得到提升。YANG 等^[31]采用层层自组合法在远程等离子体改性的 PLA 薄膜表面组装阳离子水性聚氨酯(waterborne polyurethane, WPU)和羧基化 CNF 的交替层。其中远程等离子体用于改善 PLA 表面的亲水性, WPU 具有出色的生物相容性, 可提高复合膜层间的黏附性。当组装至 12 层后, PLA 薄膜的氧气透过率从 $695 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ dbar})$ 下降至 $3.15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \text{ dbar})$, 同时, 水蒸气透过率从 $150.50 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降至 $55.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。此条件下的 PLA 复合薄膜可用于包装肉类及其他对阻水/氧气要求高的食品。GUIVIER 等^[25]用电晕处理 PLA, 增加 PLA 表面附着力, 同时用壳聚糖(chitosan, CS)对 NC 进行疏水改性, 然后制备了 PLA/NC 多层膜。该多层膜在高湿度下的氧气阻隔性能也高于常用的乙基乙醇材料。采用生物来源的 CS 作为疏水改性剂方法制备的 PLA/NC 多层膜是完全的生物源复合薄膜。在石油资源日益紧缺的情形下, 使用生物来源改性剂值得研究者们进一步深入研究。

2.1.3 杂化纳米材料填充改性

将两种或以上的纳米材料组合成杂化材料作为填料, 成为研究者近些年热门的研究对象。杂化纳米材料各组分各有优势, 可以弥补单一纳米材料的局限性, 从而增强复合材料的性能。卞福萍等^[32]将 Ag 纳米粒子(Ag nanoparticles, AgNP)和 CNF 添加至 PLA/聚丁二酸丁二醇酯(polybutylene succinate, PBS)薄膜中, 制备了具有三明治结构的 PLA/PBS/CNF/AgNP 复合薄膜。该复合薄膜的水蒸气透过率和氧气透过率大幅下降, 同时其机械性能也有很大程度的提升, 这和 CNF 具有良好的阻隔性能和机械性能有关。同时 AgNP 的加入还使该薄膜具有抗菌性能, 优异的综合性能表明该复合薄膜是一种非常有潜力的绿色食品包装材料。LI 等^[33]采用溶液共混法, 在 PLA 中掺入 GO/乙酰化木质素(acetylated lignin, ACL)杂化纳米, 相比单一加入 GO 或 ACL, ACL/GO 的加入更有效改善了 PLA 薄膜的韧性和水蒸气性能。这是由于 GO 和 ACL 的组合增加了 GO 在 PLA 中的分散性。JANG 等^[34]通过水解正硅酸乙酯, 将 SiO_2 接枝到 GO 表面, 制备了 GO- SiO_2 杂化纳米, 然后通过熔融共混法制备了不同接枝比例的 GO- SiO_2 /PLA 复合材料。性能测试表明, 在 GO 表面接枝 SiO_2 可以增加 GO 薄片的层间距, 从而改善其熔融分散性。当 SiO_2 接枝率为 45.65% 时, GO 在 PLA 中以单层形式得到了良好的剥离和分散, 从而显著提升了其结晶性能、机械性能和阻隔性能。

杂化纳米材料可以协同增强填料在聚合物基质中更好的分散, 同时也赋予复合薄膜更多的功能。杂化纳米材料的原材料成本较低, 且加工简单, 对提升 PLA 的综合性能, 拓宽其高功能应用具有重要意义。

2.1.4 纳米填料取向度改性

选择合适的纳米材料以及使用必要的改性剂协同提升 PLA 材料的阻气性能非常关键。同时,提高纳米材料在 PLA 基体中的取向度也是其发挥阻气性能的重要影响因素。依据 BHARADWAJ 模型^[35],当“纳米阻隔墙”沿垂直于气体分子扩散方向分布时,可以实现最大的阻隔效率。为了提高纳米材料的取向度,可通过一定的加工条件来实现。THELLEN 等^[36]发现,将 5%(质量分数)的 OMMT 填充至 PLA,经过拉伸吹塑加工后,OMMT 分子在 PLA 基体中形成一种取向结构并实现了更好的分散效果,可以获得较好的阻气性能,其中,氧气透过率降低了 48%,水蒸气透过率降低了 50%。LUDWICZAK 等^[37]在 PLA 和 PBAT 共混薄膜中加入 5% 的改性 MMT,通过挤压成型对 PLA/PBAT 薄膜进行定向,实验结果证明,PBAT 和 5% MMT 的加入使 PLA 的氧气阻隔性能大幅降低了近 3 倍。通过改善纳米填料的取向度,大幅提升了 PLA 的阻气效率。由于效率的提高,理论上能实现更低阻隔填料的用量,从而降低填料成本。

2.2 晶体结构调控

晶体是一种不可渗透的理想阻隔相材料^[38]。PLA 作为一种半晶聚合物,对其晶体结构进行调控可以有效提高晶体的阻隔效率。晶体结构调控的方式主要有提高结晶度和定向排列晶体。

2.2.1 提高结晶度

引入成核剂是常用的提高 PLA 结晶度的方法。无机纳米材料来源广泛且成本低,不但可以增加 PLA 基体中的气体曲折效应,同时也是 PLA 结晶的有效成核剂^[39-41]。为了加强纳米材料对 PLA 的成核作用,使用增容剂对纳米材料改性,能更有效促进 PLA 的结晶。SHARAFI 等^[42]使用溶液浇筑法将 3、5 和 7 wt% 的表面接枝淀粉后的接枝淀粉纳米晶体(grafting starch nanocrystals, g-SNC)与 PLA 混合制备成 PLA 纳米薄膜,研究了 g-SNC 纳米颗粒对 PLA 的结晶行为及对氧和水阻隔性能的影响。研究发现,g-SNC 作为有效的成核剂,增加了 PLA 的结晶度,当其添加量从 3 wt% 增加至 5 wt% 时,无论 g-SNC 添加量如何,PLA 薄膜都对水和氧气有更好的阻隔性能。当 PLA 基质中加入 5 wt% 的 g-SNC 纳米颗粒时,PLA 薄膜的水蒸气透过率和氧气透过率得到最大改善,分别降低了约 70% 和 50%。LI 等^[43]利用乙二醇二缩水甘油醚(ethylene glycol diglycidyl ether, EGDE)修饰 OMMT,采用熔融共混法制备了不同重量百分比的 PLA/EGDE/OMMT 薄膜。研究发现,PLA 的结晶度在经修饰过的 OMMT 作用下显著得到提高。PLA 晶体充当 OMMT 层之间空间的桥梁,使得相邻的 OMMT 层通过 PLA 晶体连接起来,形成独特的阻隔屏障,从而使 PLA/EGDE/OMMT 薄膜的阻氧性能得到明显的提升,其中 PLA/EGDE4/OMMT-6 膜的氧气透过率降低最为突出,与纯 PLA 膜相比,降低幅度为 79%。

优化加工技术也是一种提高 PLA 结晶度的有效策略。

当 PLA 在加工过程中(例如挤出或注塑成型)受到剪切力时,分子链沿流动方向定向。这种排列会促进聚合物基质内结晶域的成核和生长,从而显著提高 PLA 的整体结晶度。使用剪切流动场协同纳米填料提高 PLA 的结晶速度是一个很好的策略^[44]。徐欢等^[45]通过液相剪切法将 MMT 在 PLA 溶液中高效剥离为纳米片结构(MMT nanosheets, MNS),同时用刮刀涂覆法,分别制备了 MNS 含量分别为 2%、5% 和 10% 的 PLA 纳米复合薄膜。经过强剪切流场的作用,MMT 片层的径向尺寸从 2~5 μm 减少至 1~2 μm 。充分剥离的 MNS 具有极高的表面活性和异相成核能力,显著提高了 PLA 的结晶能力(结晶度从纯 PLA 的 1.6% 升至 18.6%~25.1%)。MNS 改性后的 PLA 薄膜的阻氧性能得到了全面提升,其中添加了 10% MNS 的 PLA 复合薄膜的氧气透过率下降幅度最大,较纯 PLA 降低了 97.7%。退火是一种后加工热处理工艺。它的作用是将材料加热到特定温度,然后缓慢冷却以改变其微观结构和性能。对于 PLA,退火会显著影响其结晶。在退火过程中,通常控制在理想的结晶温度(100~120 $^{\circ}\text{C}$),这时聚合物分子运动增强了分子重排,并进一步堆积到晶体域中,从而促进了晶体结构的生长。随着 PLA 逐渐冷却,分子链可以以更有序和稳定的结构组织自己,从而进一步提高结晶度^[46]。PASTOREK 等^[47]的研究表明,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 30、60 和 90 min 时,纯 PLA、PLA-高岭土 PLA-木粉混合物的结晶度均得到提高,木粉和高岭土引起的 PLA 均质和非均相结晶同时得到增强。KATANYOOTA 等^[48]采用双轴拉伸和退火工艺研究 PLA/热塑性淀粉(thermoplastic starch, TPS)/PBAT 的结晶性能及对阻氧性能的影响。通过提高拉伸速率和增加退火时间,PLA 的结晶度随之增加。当以 150 mm/s 的拉伸速率和 60 s 的退火时间进行双轴拉伸时,PLA/TPS/PBAT 薄膜增加的有序结构和结晶度让其氧阻隔性能提高了 10 倍,同时拉伸性能也大幅提升。

2.2.2 定向排列晶体

晶体的排列密切影响 PLA 的阻气性能。COCCA 等^[49]研究表明,相比疏松、无序的 α' 晶型,有序的 α 晶型使 PLA 的阻气性能更优异。王珊珊等^[50]的研究也证实了这一点,这主要归因于 α 晶型中大分子链排列更加有序及链间相互作用力更强。

通过引入高效成核剂,能有效实现 PLA 晶体的排列。BAI 等^[51]借助高效成核剂 TMC328 将 PLA 的大球晶转成为独特排列为串状结构的晶体,形成高度有序且边界互锁的晶体形貌,最终所制备薄膜的氧气透过率降低了约 50 倍。LI 等^[52]将含有成核剂的 PLA 与同时引入成核剂和石墨烯的 PLA 共挤出制备多层薄膜,经等温处理,在石墨烯诱导作用下,成核剂自组装形成垂直于界面的固态原纤维,原纤维进一步诱导 PLA 外延生长获得沿薄膜表面方向均匀分布的取向片晶。与片晶未取向的 PLA 复合薄膜样品相比,氧气透

过率降低了 85.4%。

另外, 研究者还常用施加外场的方法来诱导 PLA 的晶体有序排列。如力场诱导可使 PLA 晶体沿着力场方向定向排列, 这是制备取向复合材料的一种常用方法。邹振宇等^[53]采用不同双向拉伸(biaxially oriented, BO)工艺制备了 BOPLA 薄膜。随着拉伸比增大、拉伸温度升高, PLA 晶体的结晶度越高和排列越规整, BOPLA 的氧气阻隔性能越好。在 130 °C 拉伸温度下, 氧气透过率降低了 59.7%(相比 80 °C)。类似的, 有研究者利用微波场诱导 PLA 晶体定向排序。冯昭璇等^[54]以 GO 和碳纳米管(carbon nanotube, CNT)为功能化纳米补强剂, 在微波场下辐射 5 min, 制备了聚左旋乳酸(poly-L-lactic acid, PLLA)/GO 和 PLLA/CNT 复合薄膜材料。偏光显微镜观察结果表明, 微波辐射对 PLLA 晶相生长起到促进作用。同时, 碳基纳米材料 GO 和 CNT 作为成核剂, 在微波场下具有更显著的异相成核作用, 诱导 PLLA 分子链段定向重排, 形成规整的晶体排序。GO 或 CNT 质量分数为 0.5%时, 较纯 PLLA, PLLA/GO 和 PLLA/CNT 复合薄膜的氧气渗透系数分别降低了 51.2%和 67.3%。

晶体结构调控技术虽然能显著提升复合膜的阻气效率, 但也存在局限性, 如加工过程复杂, 工艺参数控制要求高, 有些还需要特定的设备(如使用微波辐射)。这些局限性意味着低生产效率和高生产成本。因此, 晶体调控技术离规模化应用还有较远的距离, 面临较多的挑战, 这些挑战还需要进一步的研究和技术开发来克服。

2.3 表面涂覆

在 PLA 表面涂覆高阻隔材料可以减少气体分子与聚合物表面的接触, 使其溶解度系数降低, 从而提高薄膜的气体阻隔性。表面涂覆技术包括化学气相沉积^[55]、原子层沉积^[56]、层层自组装^[57]等。

在 PLA 表面涂覆氧化物(如氧化铝、氧化硅)或碳材料, 可以形成一层极薄但非常致密的薄膜, 从而有效阻挡气体的渗透。WEI 等^[58]利用介质阻挡放电等离子辅助原子层沉积的方法, 在 PLA 薄膜表面涂覆三氧化二铝, 在小于 65 °C 的温度下, 三氧化二铝沉积厚度约为 60 nm 的时候, PLA 薄膜的水蒸气透过率降低了 2 个数量级。LI 等^[59]采用等离子体增强化学气相沉积技术制备了氧化硅(silicon oxide, SiOx)涂层, 沉积在 PLA 表面。SiOx 涂层使 PLA 薄膜的水蒸气透过率从(104.8±2.5) g·m⁻²·day 降至(48.4±1.7) g·m⁻²·day, 氧气透过率从(510.0±5.6) mL·m⁻²·day 降至(125.7±2.8) mL·m⁻²·day。MATTIOLI 等^[60]的研究表明, 用化学气相沉积方法在 PLA 薄膜的表面沉积氢化非晶碳涂层, 在处理时间为 5 min 时, 氢化非晶碳/PLA 薄膜的阻水性能和阻氧性能都明显提升, 氧气透过率下降了 55%, 水蒸气渗透系数降低了 68%。

纳米材料具有良好的阻气性能, 许多研究者将纳米基混合材料涂覆在 PLA 表面, 也达到很好的阻气效果。例如,

张玲等^[61]将硅烷偶联剂处理的 GO 和光固化涂料水性聚氨酯丙烯酸酯制成光固化材料阻隔涂层, 研究该涂层对 PLA 阻氧性能的影响。在光引发剂作用下, 硅烷偶联剂处理的 GO 与附着力优异的聚氨酯丙烯酸酯基体结合后, 更好地附着在 PLA 基体上, 从而实现良好的氧气阻隔性能。PARK 等^[62]将 MMT 与 CS 混合物制成阻隔涂料, PLA 薄膜表面经过该涂层处理后, 其氧气透过量降低了 95%, 水蒸气透过量降低了 14%。该涂层提高了氧气阻隔性能, 但对阻水性能的改善有限, 这是由于 CS 具有强亲水性, 影响了整体阻水性能。另外, 有研究者用纳米混合涂料, 在 PLA 表面上进行多层涂覆, 也实现了 PLA 材料阻气性能的大幅提升。SVAGN 等^[63]在 PLA 薄膜表面交替涂覆了 20 次的 MMT 和 CS 层, 制备的多涂层 PLA 薄膜的氧气透过率降低了两个数量级, 水蒸气透过率降低了 70%, 同时具有很好的透明度。唐武飞等^[64]将带负电的 GO、带正电的 CS 和带负电的改性水溶性聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP), 制备了 CS/GO-APP/PLA 薄膜。APP 协同 CS/GO 逐层均匀覆盖在 PLA 薄膜表面, 涂覆 10 次后, 膜的氧气透过率下降了 98.5%, 阻燃性能也得到了增强。

此外, 为了更好地延长食物保质期, 可将生物活性物质(如具抗菌、抗氧化活性的物质)和天然高分子阻隔材料制成复合涂料, 涂覆在 PLA 薄膜表面, 不但能改善薄膜的阻气性、还使薄膜具有抗菌、抗氧化性能。GULZAR 等^[65]在明胶/CS 溶液中加入单宁酸(tannic acid, TA)和壳寡糖(chitooligosaccharides, COS), 用静电纺丝法制备明胶/壳寡糖纳米纤维(gelatin/chitosan nanofibers, GC-NF)。涂覆了 GC-NF 涂层的 PLA 薄膜, 其水蒸气透过率比纯 PLA 膜低, 这归因于 NF 涂层对于薄膜结构的阻隔屏障作用。同时, 生物活性物质 TA 和 COS 的加入使该薄膜具有抗菌和抗氧化性能, 能有效抑制或延缓微生物的生长和脂质的氧化。BOŽOVIĆ 等^[66]选择天然没食子酸作为天然抗氧化剂, 与明胶混合成复合涂料, 涂覆在 PLA 膜表面。考虑涂层在加工过程中可能发生断裂或涂层分层, 在该研究中还采用了电晕放电处理, 以期对明胶的黏附性进行改进。实验结果表明, 电晕处理没有明显改善明胶与 PLA 之间的黏附力, 但是电晕处理协同没食子酸明胶涂层进一步降低了 PLA 薄膜的氧气渗透性。同时, 没食子酸的加入, 使 PLA 薄膜具有良好的抗氧化性能, 可以用于对氧敏感的食品包装。

表面涂覆技术能显著提高 PLA 材料的阻气性能, 但实际应用中也存在一些局限性。如涂覆材料的成本高, 涂覆层的制备可能需要特殊的设备和技术。同时, 涂覆层的长期稳定性也是一个考虑因素, 特别是在暴露于紫外线、氧气、湿度等环境因素时, 涂覆层可能随着时间的推移而退化, 导致阻隔性能下降。在应用这些表面涂覆技术时, 需综合考虑包括涂覆材料的成本、加工的可行性以及最终应用对阻气性能的具体要求。

3 结束语

综上所述, 根据 PLA 聚合物的气体阻隔机制, 使用纳米填料填充、进行晶体调控和在聚合物表面涂覆阻隔涂层均是常用的提高聚合物薄膜阻气性能的有效手段。

在纳米材料充填改性方面, 一方面是选择具有高阻隔性能的纳米材料, 以提高 PLA 材料的气体阻隔性能。MMT 和 GO 这两种纳米材料具有二维片层结构, 具有较大的比表面积, 该结构特性使其在 PLA 中形成有效的气体阻隔屏障。然而, 作为纳米材料, 其在基体中的分散性一直是研究的难题, 使用量不当不仅不能发挥其阻气作用, 还可能会导致 PLA 材料在加工过程中出现拉伸性能下降, 脆性增加等问题, 影响其适用性和可加工性能。选择合适的增容剂能显著提高纳米材料与 PLA 的相容性, 使其更好分散, 具有更好的气体屏蔽作用。目前使用较多的增容剂是非生物来源的(如有机溶剂)。为了促进食品包装的可持续发展, 生物来源的增容剂值得未来更多深入的研究。NC 是来源天然的具有高比表面积的纳米材料, 相比无机纳米材料, 其符合持续发展的要求, 是非常具有发展前景的可持续食品包装材料。然而, 因其致密的结晶区域和强烈的分子之间氢键作用, 在生产加工中需要使用苛刻的溶解条件, 并且通常需要用到的昂贵且会产生污染的有机溶剂, 同时生产过程烦琐, 能耗高, 限制了其在食品包装中的应用。因此需要进一步寻找更为绿色、成本更低的 NC 加工制备方法, 以推进其规模化的商用应用。除了选择高阻隔纳米材料和提高其在 PLA 材料中的分散性, 通过添加特定的成核剂、优化加工条件改善填充纳米材料的结晶形态(结晶度、取向、排列等), 也能提升纳米材料的阻隔性能。这个方法与 PLA 晶体调控方法实质上是相同的, 二者都是通过材料的结晶变化而使 PLA 材料的阻气性能得到改善。有些情况下, 二者的结晶变化是同时进行的, 这样能实现更高效率的阻隔性能改善。目前结晶形态的调控涉及复杂的加工步骤和参数调整, 需要较高的技术进行精确控制, 同时复杂的工艺可能导致生产成本高昂。随着未来加工技术的精细化和智能化, 该技术可能成为非常有发展前景的 PLA 材料阻气性能改性方法。使用高阻隔涂层材料, 对 PLA 表面进行涂覆, 能显著提升 PLA 的阻气性能。同时表面涂覆还可用于单一薄膜、纸基材料。此外, 将天然阻隔材料与生物活性物质制备成混合涂料, 用该涂料进行涂覆的 PLA 材料兼具优异的阻气性、抗菌性和抗氧化性等, 且天然环保, 非常适用于绿色食品包装, 今后仍是热门的研究方向。不管使用哪种阻气性能改性方法, 都需同时关注提升 PLA 的其他性能, 如力学性能、耐热性能、可降解性能等, 以满足产品包装实际应用所需的综合性能。随着更多新型阻气材料的开发和各种改性技术的进步, PLA 的阻气性能有望得到进一步提升, 这将扩大 PLA 在包装领域的应用范围, 使其市场应用前景更加广阔。

参考文献

- [1] SULEMAN R, AMJAD A, ISMAIL A, *et al.* Impact of plastic bags usage in food commodities: An irreversible loss to environment [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2022, 29(33): 49483–49489.
- [2] 王燕. 可降解塑料行业绿色低碳发展[J]. *塑料助剂*, 2024(2): 58–62.
WANG Y. Green and low-carbon development of the degradable plastics industry [J]. *Plast Addit*, 2024(2): 58–62.
- [3] 陈展, 周臻, 王雨萌, 等. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯基生物可降解塑料在近海环境中的降解特征[J]. *海洋环境科学*, 2024, 43(4): 581–590.
CHEN Z, ZHOU C, WANG YM, *et al.* Degradation characteristics of poly (butylene adipate-co-terephthalate)-based biodegradable plastics in offshore environment [J]. *Mar Environ Sci*, 2024, 43(4): 581–590.
- [4] 文麒麟, 贾雪华, 孙炎君, 等. 生物可降解塑料包装薄膜的制备及应用进展[J]. *中国塑料*, 2024, 38(9): 112–122.
WEN QL, JIA XH, SUN YJ, *et al.* Research progress in preparation and applications of biodegradable plastic packaging films [J]. *China Plast*, 2024, 38(9): 112–122.
- [5] 孟凡悦, 文悦, 李琛, 等. 生物基塑料包装需氧生物降解研究进展[J]. *中国塑料*, 2024, 38(4): 109–115.
MENG FY, WEN Y, LI C, *et al.* Research progress in aerobic biodegradation of bio-based plastic packaging materials [J]. *China Plast*, 2024, 38(4): 109–115.
- [6] 安艳霞, 刘欣, 雷永伟, 等. 生物基活性食品包装材料的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(18): 190–200.
AN YX, LIU X, LEI YW, *et al.* Advance in bio-based active food packaging materials [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(18): 190–200.
- [7] 迟敏, 李利元, 黄东杰. 淀粉基食品薄膜在肉制品保鲜中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(12): 117–125.
CHI M, LI LY, HUANG DJ. Application of starch-based food films in preservation of meat products [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(12): 117–125.
- [8] BARROS C, MIRANDA S, CASTRO O, *et al.* LDPE-nanoclay films for food packaging with improved barrier properties [J]. *J Plast Film Sheet*, 2023, 39(3): 304–320.
- [9] DESHMUKH RK, HAKIM L, AKHILA K, *et al.* Nano clays and its composites for food packaging applications [J]. *Int Nano Lett*, 2023, 13(2): 131–153.
- [10] BALCIK-TAMER Y. Development of citric acid crosslinked biodegradable chitosan/hydroxyethyl cellulose/organo-modified nanoclay composite films as sustainable food packaging materials [J]. *Polym-plast Tech Mat*, 2023, 62(9): 1138–1156.
- [11] 王杰, 辛德华, 李晖, 等. 纳米黏土与二氧化硅协同改性聚乳酸研究[J]. *中国塑料*, 2024, 38(7): 43–48.
WANG J, XIN DH, LI H, *et al.* Effect of hybrid reinforcement of nanoclay and silica on properties of poly (lactic acid) [J]. *China Plast*, 2024, 38(7): 43–48.
- [12] KOH-HCPARK JS, JEONG MA, *et al.* Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes [J]. *Desalination*, 2008, 233(1-3): 201–209.
- [13] LI Y, REN PG, ZHANG Q, *et al.* Properties of poly (lactic acid)/organo-montmorillonite nanocomposites prepared by solution intercalation [J]. *J Macromol Sci B*, 2013, 52(8): 1041–1055.
- [14] LI B, LI J, HUANG S, *et al.* Design of novel polylactide composite films with improved gas barrier and mechanical properties using epoxy chain

- extender-grafted organic montmorillonite [J]. *J Polym Sci*, 2023, 61(15): 1572–1583.
- [15] SHAR AS, ZHANG C, SONG X, *et al.* Design of novel PLA/OMMT films with improved gas barrier and mechanical properties by intercalating OMMT interlayer with high gas barrier polymers [J]. *Polymers*, 2021, 13(22): 3962.
- [16] DELORME AE, RADUSIN T, MYLLYTIE P, *et al.* Enhancement of gas barrier properties and durability of poly (butylene succinate-co-butylene adipate)-based nanocomposites for food packaging applications [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(6): 978.
- [17] LI JX, LAI L, WU LB, *et al.* Enhancement of water vapor barrier properties of biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) films with highly oriented organomontmorillonite [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(5): 6654–6662.
- [18] HUANG HD, REN PG, XU JZ, *et al.* Improved barrier properties of poly (lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets [J]. *J Membrane Sci*, 2014, 464: 110–118.
- [19] 周莹. 氧化石墨烯/聚乙烯醇提高聚乳酸薄膜阻隔性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- ZHOU Y. Research on graphene oxide-polyvinyl alcohol to improve barrier properties of PLA film [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016
- [20] XU PP, ZHANG SM, HUANG HD, *et al.* Highly efficient three-dimensional gas barrier network for biodegradable nanocomposite films at extremely low loading levels of graphene oxide nanosheets [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(13): 5818–5827.
- [21] 淡宜, 付零, 黄云, 等. 一种具备高阻隔性能的聚乳酸薄膜及其制备方法: 中国, CN202311034531.8 [P]. 2023-11-03.
- DAN Y, FU L, HUANG Y, *et al.* A polylactic acid film with high barrier properties and its preparation method: China, CN202311034531.8 [P]. 2023-11-03.
- [22] 李沅鸿, 张启纲, 王威威, 等. 一种聚乳酸气体阻隔复合膜的制备方法: 中国, CN202011467167.0 [P]. 2023-02-03.
- LI YH, ZHANG QG, WANG WW, *et al.* A preparation method for polylactic acid gas barrier composite film: China, CN202011467167.0 [P]. 2023-02-03.
- [23] 黄华东, 徐平平, 李忠明, 等. 一种含三维阻隔网络的高阻隔聚乳酸薄膜的制备方法: 中国, CN201911060164.2 [P]. 2022-01-14.
- HUANG HD, XU PP, LI ZM, *et al.* A preparation method for a high-barrier polylactic acid film with a three-dimensional barrier network: China, CN201911060164.2 [P]. 2022-01-14.
- [24] 白辰雨, 王天卉, 卢昕娜, 等. 纤维素纳米化处理技术研究现状[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(14): 465–473.
- BAI CY, WANG TH, HU XN, *et al.* Research progress on preparation of nanocellulose [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2023, 44(14): 465–473.
- [25] GUIVIER M, ALMEIDA G, DOMENEK S, *et al.* Resilient high oxygen barrier multilayer films of nanocellulose and polylactide [J]. *Carbohydr Polym*, 2023, 312: 120761.
- [26] 吴奇, 卢昕娜, 卢舒瑜, 等. 纤维素纳米纤维复合膜的制备及其作为食品包装材料的优异性能研究进展[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(17): 436–444.
- WU Q, HU XN, LU SY, *et al.* Research progress on preparation of composite film based on cellulose nanofibrils and its excellent properties as food packaging materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2024, 45(17): 436–444.
- [27] 栾夏雨, 郝站华, 卢家慧, 等. 纳米纤维素复合材料在食品包装中的应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(22): 341–347.
- LUAN XY, HAO ZH, LU JH, *et al.* Research progress of nanocellulose composites in food packaging [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(22): 341–347.
- [28] 陈倩茜, 常春雨. 纤维素纳米纤维在食品包装领域的研究进展[J]. *包装工程*, 2022, 43(23): 1–8.
- CHEN QQ, CHANG CY. Research progress of cellulose nanofibers in food packaging [J]. *Packag Eng*, 2022, 43(23): 1–8.
- [29] 张关涛, 张东杰, 李娟, 等. 纳米纤维素的制备及其在食品包装材料中应用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 430–437.
- ZHANG GT, ZHANG DJ, LI J, *et al.* Research progress of fabrication of nano-cellulose and its application in food packaging materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(3): 430–437.
- [30] 黄睿, 李小全, 卞福萍, 等. 功能化纳米纤维素复合 PLA/PBAT 薄膜的制备及性能[J]. *精细化工*, 2023, 40(6): 1253–1263.
- HUANG R, LI XQ, BIAN FP, *et al.* Preparation and properties of functionalized nanocellulose PLA/PBAT composite film [J]. *Fine Chem*, 2023, 40(6): 1253–1263.
- [31] YANG X, LI R, LIU N. Effect of remote plasma assisted WPU/CNF multilayer coating assembly on PLA film properties [J]. *Colloid Surface A*, 2024, 688: 133519.
- [32] 卞福萍, 黄睿, 李小全, 等. 功能化纳米纤维素复合聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯薄膜的制备及性能[J]. *纤维素科学与技术*, 2023, 31(4): 13–19.
- BIAN FP, HUANG R, LI XQ, *et al.* Preparation and properties of functionalized nanocellulose PLA/PBS composite films [J]. *J Cellul Sci Technol*, 2023, 31(4): 13–19.
- [33] LI X, YU H, DING J, *et al.* Synergistically enhanced toughness and water vapour barrier performance of polylactic acid by graphene oxide/acetylated lignin composite [J]. *Mater Lett*, 2022, 313: 131829.
- [34] JIANG W, SUN C, ZHANG Y, *et al.* Preparation of well-dispersed graphene oxide-silica nanohybrids/poly (lactic acid) composites by melt mixing [J]. *Polym Test*, 2023, 118: 107912.
- [35] BHARADWAJ RK. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(26): 9189–9192.
- [36] THELLEN C, ORROTH C, FROIO D, *et al.* Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (l-lactide) blown films [J]. *Polymer*, 2005, 46(25): 11716–11727.
- [37] LUDWICZAK J, FRACKOWIAK S, LELUK K. Study of thermal, mechanical and barrier properties of biodegradable PLA/PBAT films with highly oriented MMT [J]. *Materials*, 2021, 14(23): 7189.
- [38] MICHAELS AS, BIXLER HJ. Solubility of gases in polyethylene [J]. *J Polym Sci*, 1961, 50(154): 393–412.
- [39] 徐如岩, 姚兰, 王亚明. PLA 纳米复合材料结晶行为的研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(3): 166–171.
- XU RY, YAO L, WANG YM. Recent progress on crystallization behavior of PLA nanocomposites [J]. *Eng Plast Appl*, 2024, 52(3): 166–171.
- [40] 鄂毅, 邹海燕, 毛晨, 等. 聚乳酸/银纳米线纳米复合材料的制备与结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(2): 80–87.
- E Y, ZOU SY, MAO C, *et al.* Preparation and crystallization behavior of polylactic acid/AgNWs nanocomposites [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2022, 38(2): 80–87.
- [41] 李桂丽, 谢丹, 夏学莲, 等. 纤维素纳米纤维对聚乳酸结晶、流变和拉伸性能的影响[J]. *中国塑料*, 2023, 37(4): 17–22.

- LI GL, XIE D, XIA XL, *et al.* Study on crystallization, rheological behavior and tensile properties of poly (lactic acid)/cellulose nanofiber composites [J]. *China Plast*, 2023, 37(4): 17–22.
- [42] SHARAFI ZS, FATHI B, AJJJ A, *et al.* Crystallinity and gas permeability of poly (lactic acid)/starch nanocrystal nanocomposite [J]. *Polymers*, 2022, 14(14): 2802.
- [43] LI F, ZHANG C, WENG Y. Improvement of the gas barrier properties of PLA/OMMT films by regulating the interlayer spacing of OMMT and the crystallinity of PLA [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(30): 18675–18684.
- [44] WANG Y, LIU C, SHEN C. Crystallization behavior of poly (lactic acid) and its blends [J]. *Polym Cryst*, 2021, 4(3): e10171.
- [45] 徐欢, 柯律, 唐梦珂, 等. 液相剪切原位剥离蒙脱土纳米片增强高阻氧聚乳酸[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(11): 23–31.
- XU H, KE L, TANG MK, *et al.* In-situ liquid exfoliation of montmorillonite nanosheets in poly (lactic acid) to resist oxygen permeation [J]. *Chem J Chin Univ*, 2022, 43(11): 23–31.
- [46] GAO P, MASATO D. The effects of nucleating agents and processing on the crystallization and mechanical properties of polylactic acid: A review [J]. *Micromachines*, 2024, 15(6): 776.
- [47] PASTOREK M, KOVALCIK A. Effects of thermal annealing as polymer processing step on poly (lactic acid) [J]. *Mater Manuf Process*, 2018, 33: 1674–1680.
- [48] KATANYOOT P, JARIYASAKOOLROJ P, SAN A. Mechanical and barrier properties of simultaneous biaxially stretched polylactic acid/thermoplastic starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films [J]. *Polym Bull*, 2023, 80(5): 5219–5237.
- [49] COCCA M, LORENZO M, MALINCONICO M, *et al.* Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly (l-lactic acid)-science direct [J]. *Eur Polym J*, 2011, 47(5): 1073–1080.
- [50] 王珊珊, 袁亮, 刘洁, 等. 凝聚态结构对 PLA/PPC 共混物结构及水蒸气阻隔性的影响[J]. *包装工程*, 2021, 42(23): 15–24.
- WANG SS, YUAN L, LIU J, *et al.* Effect of condensed structures on the structure and water vapor barrier properties of polylactic acid/poly propylene carbonate blends [J]. *Packag Eng*, 2021, 42(23): 15–24.
- [51] BAI HW, HUANG CM, XIU H, *et al.* Significantly improving oxygen barrier properties of polylactide via constructing parallel-aligned shish-kebab-like crystals with well-interlocked boundaries [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(4): 1507–1514.
- [52] LI CH, JIANG T, WANG JF, *et al.* Enhancing the oxygen-barrier properties of polylactide by tailoring the arrangement of crystalline lamellae [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(5): 6247–6255.
- [53] 邹振宇, 刘小超, 刘跃军. 双向拉伸工艺对 PLA 薄膜结晶、力学、阻隔及光学性能的影响[J]. *包装学报*, 2023, 15(3): 17–24.
- ZOU ZY, LIU XC, LIU YJ. Effect of biaxial stretching process on crystallization, mechanical, barrier and optical properties of PLA films [J]. *Packag J*, 2023, 15(3): 17–24.
- [54] 冯昭璇, 尹晓梦, 岳维勋, 等. 微波辐射与碳基纳米材料协同实现聚乳酸结晶形态调控与高性能化[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(3): 148–154.
- FENG ZX, YIN XM, YUE WX, *et al.* Synergistic effect of microwave radiation and carbon-based nanomaterials on crystallization morphology and high performance of polylactic acid [J]. *J China Univ Petro (Ed Nat Sci)*, 2021, 45(3): 148–154.
- [55] 张新林, 许文才, 王正铎, 等. 聚乳酸薄膜表面 SiO_x 层的制备与阻隔性研究[J]. *中国印刷与包装研究*, 2010, 2(5): 61–64.
- ZHANG XL, XU WC, WANG ZD, *et al.* Preparation and barrier property of SiO_x layer on polylactic acid film [J]. *China Print Packag Study*, 2010, 2(5): 61–64.
- [56] SUN MZ, ZHU SS, Zhang C, *et al.* HDPE/EVOH multilayered, high barrier films for flexible organic photovoltaic device packaging [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(2): 259–266.
- [57] 郭坤, 李伟杰, 王晓玲. 层层自组装聚合物材料的制备及应用[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(4): 341–348.
- GUO K, LI WJ, WANG XL. Construction and applications of multilayered polymer materials by layer-by-layer assembly [J]. *J Southwest Minzu Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 46(4): 341–348.
- [58] WEI HY, GUO HG, ZHOU ML, *et al.* DBD plasma assisted atomic layer deposition alumina barrier layer on self-degradation polylactic acid film surface [J]. *Plasma Sci Technol*, 2019, 21(1): 76–82.
- [59] LI Y, REN J, WANG B, *et al.* Development of biobased multilayer films with improved compatibility between polylactic acid-chitosan as a function of transition coating of SiO_x [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 165(9): 1258–1263.
- [60] MATTIOLI S, PELTZER M, FORTUNATI E, *et al.* Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly (lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers [J]. *Carbon*, 2013(3): 274–282.
- [61] 张玲, 陈寿, 孙耀明, 等. FGO-WPUPA 光固化阻隔涂层的制备及其对 PLA 薄膜阻氧性能的影响[J]. *中国塑料*, 2017, 31(8): 35–40.
- ZHANG L, CHEN S, SUN YM, *et al.* Preparation of FGO-WPUPA barrier coating and its effect on oxygen barrier performance of PLA film [J]. *China Plast*, 2017, 31(8): 35–40.
- [62] PARK SH, LEE HS, CHOI JH, *et al.* Improvements in barrier properties of poly (lactic acid) films coated with chitosan or chitosan/clay nanocomposite [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125: E675–E680.
- [63] SVAGN AJ, AKESSON A, CARDENAS M, *et al.* Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(2): 397–405.
- [64] 唐武飞, 彭晓华, 陈寿, 等. 聚乳酸/氧化石墨烯阻隔、阻燃多功能薄膜的制备及其性能研究[J]. *塑料包装*, 2019, 29(4): 48–52.
- TANG WF, PENG XH, CHEN S, *et al.* Studying on the poly (lactic acid)/grapheneoxide multi-functional films with barrier and flame-retardancy [J]. *Plast Packag*, 2019, 29(4): 48–52.
- [65] GUIZAR S, TAGRIDA M, NILSUWAN K, *et al.* Electrospinning of gelatin/chitosan nanofibers incorporated with tannic acid and hitooligosaccharides on polylactic acid film: Characteristics and bioactivities [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 133: 107916.
- [66] BOŽOVIĆ A, TOMAŠEVIĆ K, BENBETTAIEB N, *et al.* Influence of surface corona discharge process on functional and antioxidant properties of bio-active coating applied onto PLA films [J]. *Antioxidants*, 2023, 12(4): 859.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)

作者简介



肖梦兰, 助理工程师, 主要研究方向
为环保食品包装材料。

E-mail: 314097325@qq.com