

纳米纤维素/聚乳酸复合材料的降解性能

赵媛, 陈宜昭, 王娟, 黄崇杏
(广西大学, 南宁 530004)

摘要: **目的** 研究纳米纤维素/聚乳酸(NCC/PLA)复合薄膜在不同降解条件下的降解情况。**方法** 在 pH 值为 3, 7, 11 的溶液及紫外光照射条件下, 降解自制的复合薄膜, 通过测失重率、扫描电子显微镜观察、X 射线光电子能谱分析等手段, 分析 pH 值、光照和 NCC 的添加与复合材料降解能力间的关系, 研究其降解机理, 并与纯 PLA 薄膜对比。**结果** NCC/PLA 复合薄膜在碱性条件下质量损失最快, 酸性稍慢, 中性更慢, 紫外光照射下最慢, 复合薄膜质量损失均比纯 PLA 薄膜多。在 pH 值为 3 和 7 的溶液及紫外光照射降解后, NCC/PLA 复合薄膜氧碳原子数量的比值均比未降解时增大, 分别提高了 35.16%, 36.66%, 38.65%。**结论** NCC 的添加提高了 NCC/PLA 复合薄膜的降解性能, 在不同降解过程中, 薄膜表面 C 原子所占比例减少, 相对地 O 原子所占比例增加, 氧碳原子数量的比值增大。

关键词: 纳米纤维素; 聚乳酸; 复合材料; 降解

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)11-0020-07

Degradation Property of the Nano-cellulose Crystal/Poly (Lactic Acid) Composite

ZHAO Yuan, CHEN Yi-zhao, WANG Juan, HUANG Chong-xing
(Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: This work aimed to study the degradation property of the Nano-cellulose crystal/poly (lactic acid) composite under four different degradation conditions. Degradation experiments were conducted with homemade NCC/PLA composite films in different solutions (pH=3, pH=7 and pH=11) and under ultraviolet, then the relationship between the degradation property of composite films (before and after degradation) and pH, light, NCC was analyzed through the weight loss rate measurement, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Furthermore, its degradation mechanism was studied, and compared with that of pure PLA films. The degradation rate of NCC/PLA composite films in alkaline condition was the fastest, followed by acidic condition, and then neutral condition, while the degradation in UV irradiation condition was the slowest. The degradation rate of NCC/PLA composite film was faster than that of pure PLA film under different degradation conditions. O/C of NCC/PLA composite film increased after the acid, alkali, ultraviolet degradation by 35.16%, 36.66% and 38.65% respectively as compared to that before degradation. Addition of nano-cellulose crystal improved the degradation property of the NCC/PLA composite film. In different degradation processes, the ratio of carbon atoms on the composite films decreased, and correspondingly the ratio of Oxygen atoms increased, therefore the O/C ratio increased.

KEY WORDS: nano-cellulose crystal; poly (lactic acid); composite; degradation

收稿日期: 2015-11-12

作者简介: 赵媛(1991—), 女, 四川攀枝花人, 广西大学硕士生, 主攻绿色包装与食品包装安全。

通讯作者: 黄崇杏(1977—), 女, 壮族, 广西柳州人, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为绿色包装材料。

随着环境问题的凸显和石油资源的过度消耗, 人们日益青睐绿色可降解的环保材料^[1-4]。聚乳酸(PLA)的可降解性和生物相容性良好, 且绿色环保, 对人体无毒, 现已应用于合成材料、组织工程和包装制品等领域^[5]; 由于 PLA 制品性脆, 热性能、耐冲击性能较差、成本高, 因此通常对其改性以推广应用^[6]。纳米纤维素(NCC)原料来源广泛, 是 1 种可再生资源, 并且具有优良的可降解性及生物相容性^[7-8], 可作为填充材料添加到 PLA 中。NCC 与 PLA 共混并通过使用偶联剂改善界面作用, 可增强 NCC 与疏水性 PLA 之间的界面黏结, 提高相容性。制得的复合材料, 其力学性能和降解性能都得到一定改善^[9-10]。

在 PLA 的降解过程中, 主要为水解降解, 其降解发生于大分子主链的酯键水解断裂, 分子量降低形成可溶性齐聚物或单体, 使得材料质量损失, 强度降低^[11]。降解速率同时还会受到环境温湿度、酸碱性等因素的影响^[12]。此外, 随着水解产生的端羧基对 PLA 本体水解起着催化作用^[13], 使得 PLA 降解速度不断加快。对于 PLA 的降解国内已有相关的研究。徐晓强^[14]以改性剑麻纤维共混聚乳酸制得复合材料, 发现剑麻纤维的加入显著加快了基体 PLA 的水解, 且碱处理样品可提高整体降解速率; 梁晓斌^[15]制备了汉麻/聚乳酸降解复合材料, 发现环境 pH 值的降低催化了 PLA 酯键水解反应的进行, 使 PLA 出现自催化现象。

这里测量了不同降解条件下薄膜降解失重率, 并采用 SEM 对薄膜的表面形貌进行分析, 以 XPS 对薄膜表面原子价态变化进行研究, 从不同角度分析了 NCC/PLA 复合薄膜降解变化原因, 为以后纳米纤维素改性聚乳酸等生物质复合材料提供参考依据。

1 实验

1.1 材料和仪器

材料: PLA(4032D), 购自美国 Nature Works; H₂SO₄, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; NaOH, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 偶联改性 NCC, 实验室自制, 采用硅烷偶联剂 kh560 改性。

仪器: 台式真空干燥箱, DZF-6020 型, 上海精宏实验设备公司; 混炼机, SK160B 型, 常州市弗雷德机械制造公司; 平板硫化机, XLB-D25 型,

青岛亚华机械公司; 多功能光化学反应仪, SGY-1 型, 南京斯东柯电气设备公司; 扫描电子显微镜, S-3400N 型, 日本日立公司; X 射线电子光谱化学分析仪, AXIS Ultra DLD 型, 日本岛津-KRATOS 公司; 分析天平, AL104 型, 瑞士梅特勒-托利多公司。

NCC/PLA 复合薄膜制备方法(选取前期实验制备薄膜最佳工艺条件)为: PLA 母料于 85 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 加入 NCC(5%)混合均匀后于混炼机中熔融共混(温度为 190 °C, 转速为 120 r/min), 然后将混合物料在平板硫化机上压制(压制温度为 200 °C, 压制压力为 10 MPa, 压制时间为 4 min), 最后将压制好的成品取出在干燥器中冷却至室温。

纯 PLA 薄膜制备方法同上, 物料全部为 PLA 颗粒。

1.2 方法

1.2.1 酸、碱溶液降解

取 NCC/PLA 薄膜和纯 PLA 薄膜并将其裁剪至 3 mm × 3 mm 大小, 放置在真空干燥箱中, 调节干燥箱温度至 90 °C, 保持温度干燥 24 h。分别将盛有 H₂SO₄ (pH 值为 3), 水 (pH 值为 7) 和 NaOH (pH 值为 11) 溶液的烧杯放入 100 °C 水浴锅中, 待烧杯内溶液温度恒定后, 再分别放入 2 种薄膜试样, 使其发生降解, 每隔 2 h 取 1 次样。

1.2.2 紫外光降解

取已裁剪干燥好的 2 种薄膜样品, 将 2 种薄膜置于多功能光化学反应仪样品台照射环境下, 模拟太阳光照射, 每 7 d 取样 1 次。

经多次平行实验, 统计薄膜降解失重率变化情况, 因此划分该实验中的降解时间段为: 酸性和中性条件下, 第 3 天为降解中期, 第 6 天为降解末期; 紫外光照射条件下, 第 2 周为降解中期, 第 4 周为降解末期。由于碱性条件下, 2 h 内薄膜降解完全, 因此未考虑。

1.2.3 降解薄膜失重率测试

将未降解的干燥薄膜用分析天平称量, 记录初始质量数据; 将降解后的薄膜, 用蒸馏水清洗干净后于 40 °C 烘箱中干燥 24 h, 然后使用分析天平称量, 通过以下公式计算复合薄膜降解失重率 w :

$$w = \frac{m_0 - m_e}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为未降解薄膜质量; m_e 为降解后薄膜质量。

1.2.4 SEM 观察

取处于降解中期和降解末期的 2 种薄膜试样, 以蒸馏水除去残留的溶液, 并放置在真空干燥箱中加热 24 h 除去水分。待其冷凉后对表面喷金再进行 SEM 观察。

1.2.5 XPS 分析

分别取大小为 $8\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的未降解处理的 NCC/PLA 复合薄膜和相同大小、处于不同降解条件下降解末期的复合薄膜试样。保持试样干燥, 用 Kratos AXIS Ultra DLD 分析仪分析能谱。X 衍射源为 Monochromatic Al Co, 功率为 $15\text{ kV}/(15\text{ mA})$; 样品室的真空度小于 $1.33 \times 10^{-7}\text{ Pa}$, 光电子入射角为 90° ; 在通过能为 192 eV 的低分辨率 X 射线能谱下, 计算得到氧碳原子数量的比值, O 原子的灵敏度因子为 0.75, C 原子的灵敏度因子为 0.32。在高分辨率能谱下对 C_{1s} 进行分峰处理, 分析薄膜表面碳价态比例变化。 C_{1s} 表示碳元素的峰按照碳原子的化合价态进行分峰得到的峰的集合, 并以 C_1 的结合能 284.8 eV 进行校准。

2 结果与分析

2.1 失重率

在 pH 值为 3, 7, 11 的溶液及紫外光照射这 4 种条件下, 纯 PLA 薄膜和 NCC/PLA 复合薄膜发生了降解, 测得薄膜质量损失(失重率)的结果见图 1。

由图 1 可知, 在 pH 值为 3 的酸性降解过程中, 3 d 内 2 种薄膜的失重率均不大, 第 4 天起则突然增大。这可能是因为后期水解产生较多羧基使得溶液 pH 值进一步降低, H^+ 浓度增大, 使酯键断裂加剧。pH 值为 7 的中性条件下, 纯 PLA 薄膜与 NCC/PLA 复合薄膜在前 2 d 质量没有较大变化, 之后几天 2 种薄膜失重率迅速增大。这可能是因为前期降解速率不大, 后期降解产生较多端羧基造成自催化效应, 加快了降解速率^[16]。在 pH 值为 11 的碱性环境下, 纯 PLA 薄膜在 2 h 后失重率为 77.59%, 1 d 内全部降解, 而 NCC/PLA 薄膜在 2 h 内全部降解。这可能是因为水解时酸性产物与碱中和, 使化学平衡向酯键水解方向移动, 加剧了薄膜降解。由于 NCC/PLA 复合薄膜在 pH 值为 11 的溶液中 2 h 内完全降解, 降解速率太快, 难以采样, 因此无 2 ~

24 h 时间段的降解失重率图, 后续也不包括复合薄膜在 pH 值为 11 的溶液下的 SEM 和 XPS 检测与分析。从不同酸碱环境分析 2 种薄膜的降解速率, 均是碱性最快, 酸性次之, 中性最慢。这可能是因为酸、碱对薄膜降解有催化或反应作用, 而碱性环境下降解效果最佳。

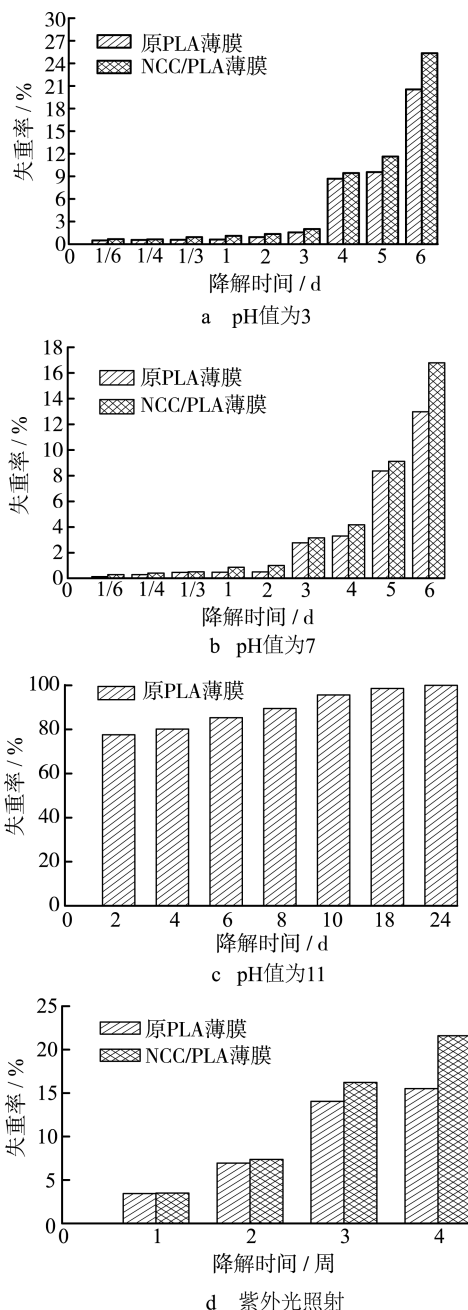


图 1 在不同降解环境下 PLA 和 NCC/PLA 薄膜的失重率
Fig.1 The variation of weight loss rate for PLA and NCC/PLA films under different degradation conditions

在紫外光降解条件下, 随着时间增加, 薄膜失重率增大, 但降解速度都不快。4 周之后纯 PLA 薄膜和 NCC/PLA 复合薄膜失重率分别为 15.51% 和 21.60%。

与此同时,发现含有 NCC 成分的复合薄膜比纯 PLA 薄膜失重率更大,更易降解。这可能是 NCC 的添加改善了材料的结构,NCC 富含的羟基能吸收水分,扩散到 PLA 表面并聚集在酯键周围,从而加速了降解的进程。

2.2 薄膜表面形貌分析

这里在不同降解条件下,采用 SEM 观察复合薄膜在降解中期及末期的表面形貌,并以纯 PLA 薄膜作对比。

2.2.1 降解中期薄膜形貌分析

在 pH 值为 3 和 7 的溶液及紫外光照射降解条件下,处于降解中期时的纯 PLA 薄膜与 NCC/PLA 复合薄膜 SEM 图见图 2。

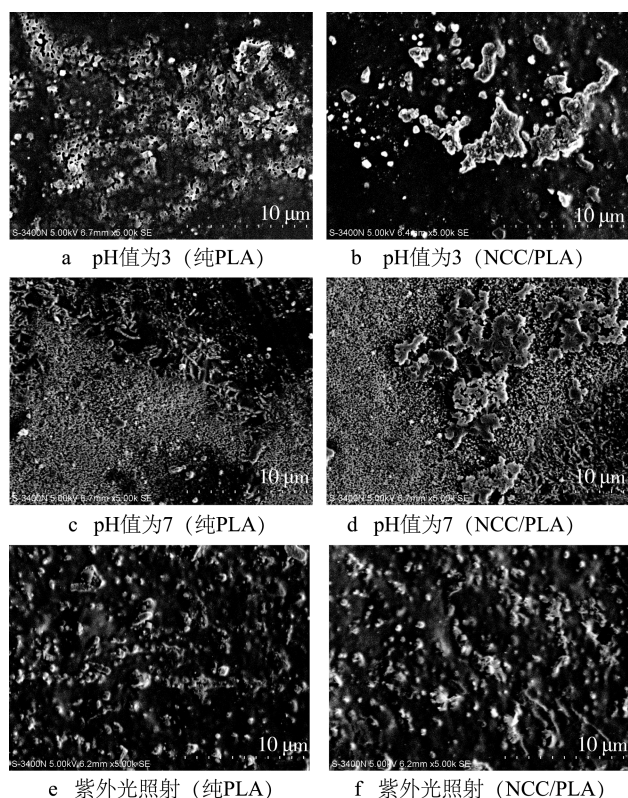


图 2 纯 PLA 薄膜和 NCC/PLA 复合薄膜在降解中期时的 SEM 图 (×5000)

Fig.2 The SEM images of PLA and NCC/PLA films in the middle stage of degradation

对比图 2a 和 2b,可明显看出,在酸性降解条件下,纯 PLA 薄膜的表面有很多小孔和小凸起物,而复合薄膜表面有较大块状物、较大的颗粒,表面更为粗糙。对比图 2c 和 2d 发现,2 种薄膜表面变得疏松多孔且凹凸不平,纯 PLA 薄膜表面结构发生变化,出现很多微小颗粒以及棒状物,而复合薄膜表面变化更明显,有面积颗粒状物质堆积。对

比图 2e 和 2f 发现,在紫外光降解条件下,2 种薄膜表面的变化区别不大,但复合薄膜表面某些地方有孔洞。这可能是因为该 NCC 分子相对较小(其平均粒径约为 16 nm),在紫外光的催化作用下首先发生分子链断裂,破坏了整体结构,紧接着 PLA 分子的酯键断裂使得材料降解。

2.2.2 降解末期薄膜形貌分析

在 pH 值为 3 和 7 的溶液及紫外光照射降解条件下,处于降解末期时的纯 PLA 薄膜与 NCC/PLA 复合薄膜 SEM 图见图 3。

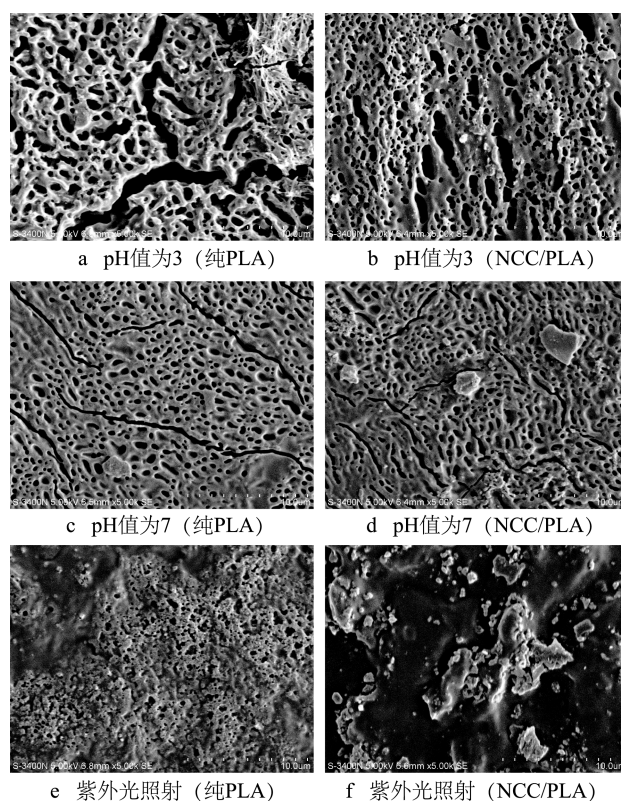


图 3 纯 PLA 薄膜和 NCC/PLA 复合薄膜在降解末期时的 SEM 图 (×5000)

Fig.3 The SEM images of PLA and NCC/PLA films in the late stage of degradation

对比图 3a 和 3b 可观察到纯 PLA 薄膜已裂解成网状结构,呈现较大的裂缝和孔。复合薄膜表面呈现稍小孔洞,表面出现颗粒状的 NCC。对比图 3c 和 3d 发现 2 种薄膜表面均有缝隙和小孔,结构疏松粗糙,可清楚地观察到在复合薄膜结构中附着 NCC,其表面有明显块状物,这可能是团聚的 NCC。对比图 3e 和 3f 发现 2 种薄膜表面有明显差别,纯 PLA 薄膜表面变得更为粗糙,且有许多微孔和颗粒物,而复合薄膜表面可明显观察到凹凸不平状,呈现出大量不同大小的块状结构。这可能是因为,在降解末期,复合薄膜内部的降解

速率加大导致更多分子链断裂,使得较多主链降解为低聚物,因而其表面比中期的时候遭到了更严重的侵蚀与破坏。

2.3 薄膜 XPS 分析

2.3.1 氧碳原子数量的比值分析

由于氧碳原子数量的比值可反映分子结构中各基团比例变化情况,因此对不同降解条件下的复合薄膜进行 XPS 分析。未降解处理的 NCC/PLA 复合薄膜以及在不同条件下降解末期的复合薄膜的低分辨率 X 射线能谱见图 4, 其分析结果见表 1。

表 1 NCC/PLA 复合薄膜的氧碳原子浓度和比例
Tab.1 The O/C ratio and C_{1s} , O_{1s} peak areas of non-degraded and degraded NCC/PLA films

NCC/PLA	原子所占比例%		氧碳原子数 量的比值
	碳原子	氧原子	
未降解	71.37	28.63	0.401
酸降解末期	64.86	35.14	0.542
水降解末期	64.58	35.42	0.548
紫外光降解末期	64.25	35.75	0.556

由图 4 及表 1 可知,在 pH 值为 3 和 7 的溶液和紫外光降解条件下,降解末期复合薄膜的氧碳原子数量的比值比未降解薄膜的要大,这可能是因为 NCC 促进了复合薄膜的降解,聚合物酯键断裂并有可溶性齐聚物及小分子单体生成、扩散,使得薄膜表面 C 原子所占比例减少,相对地 O 原子所占比例增加,氧碳原子数量的比值增大。

2.3.2 表面 C 原子价态的分析

为了进一步探讨 NCC 的添加和复合材料降解能力之间的关系,分析了在不同降解环境下,降解末期薄膜表面 C 原子价态的变化情况。薄膜表面 C 原子在复合薄膜表面的结合方式包括 3 种^[17-18],用 C_1 , C_2 和 C_3 表示,相应地在分峰图上有 3 个大小不同的峰。 C_1 为只和 C 和 H 相连接的 C 原子 ($-C-H-$, $-C-C-$); C_2 为在 σ 键上连着 1 个 O 原子的 C 原子 ($-C-O-$); C_3 为连着 1 个羰基 O 原子的 C 原子,或者连着 2 个非羰基 O 原子的 C 原子 ($-C=O$, $O-C-O$),这里的复合薄膜没有 $O-C-O$ 结构,因此 C_3 代表 $-C=O$;通常 C_{1s} 的标准结合能是 284.6 eV^[19],分峰得到的 C_1 , C_2 , C_3 的束缚能分别为 284.6, 286.5, 288.3 eV 左右^[20]。

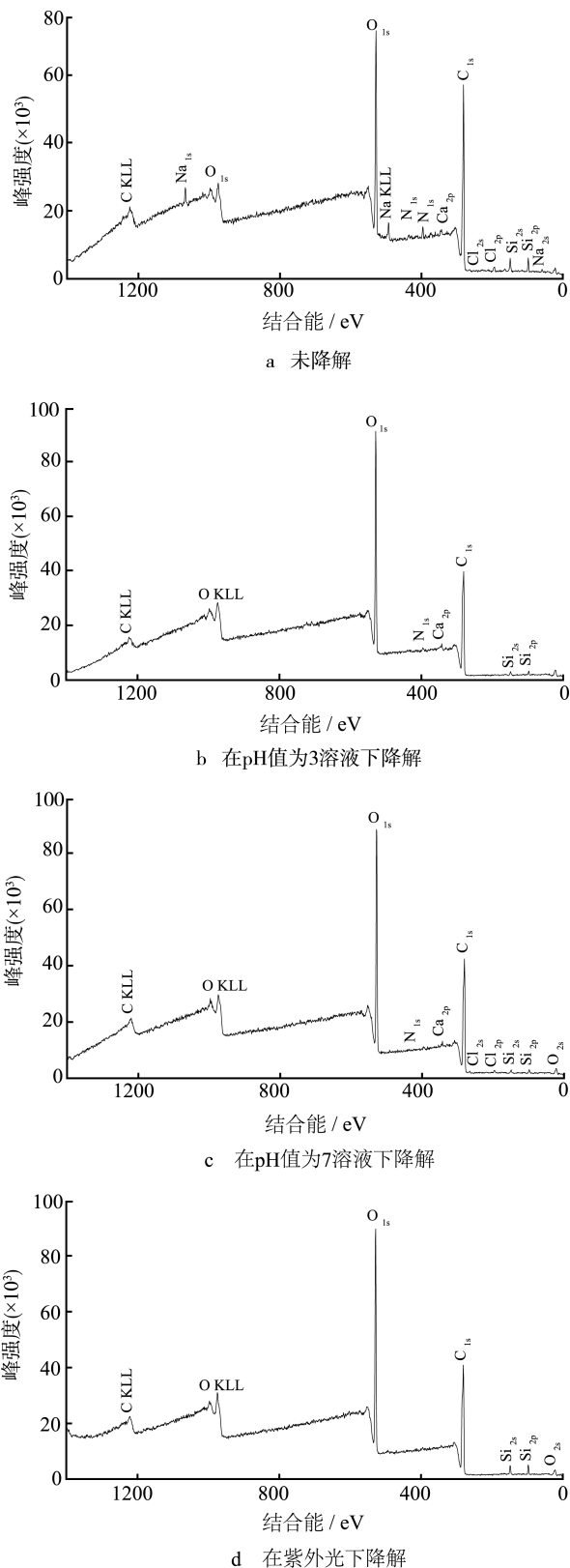


图 4 NCC/PLA 复合薄膜低分辨率 X 射线能谱
Fig.4 The low-resolution scanned XPS spectra of NCC/PLA films

未降解的 NCC/PLA 复合薄膜以及在不同条件下降解末期的复合薄膜的 XPS 高分辨率能谱见图 5。该能谱进行了分峰处理, C 原子各价态比例变

化情况见表 2。

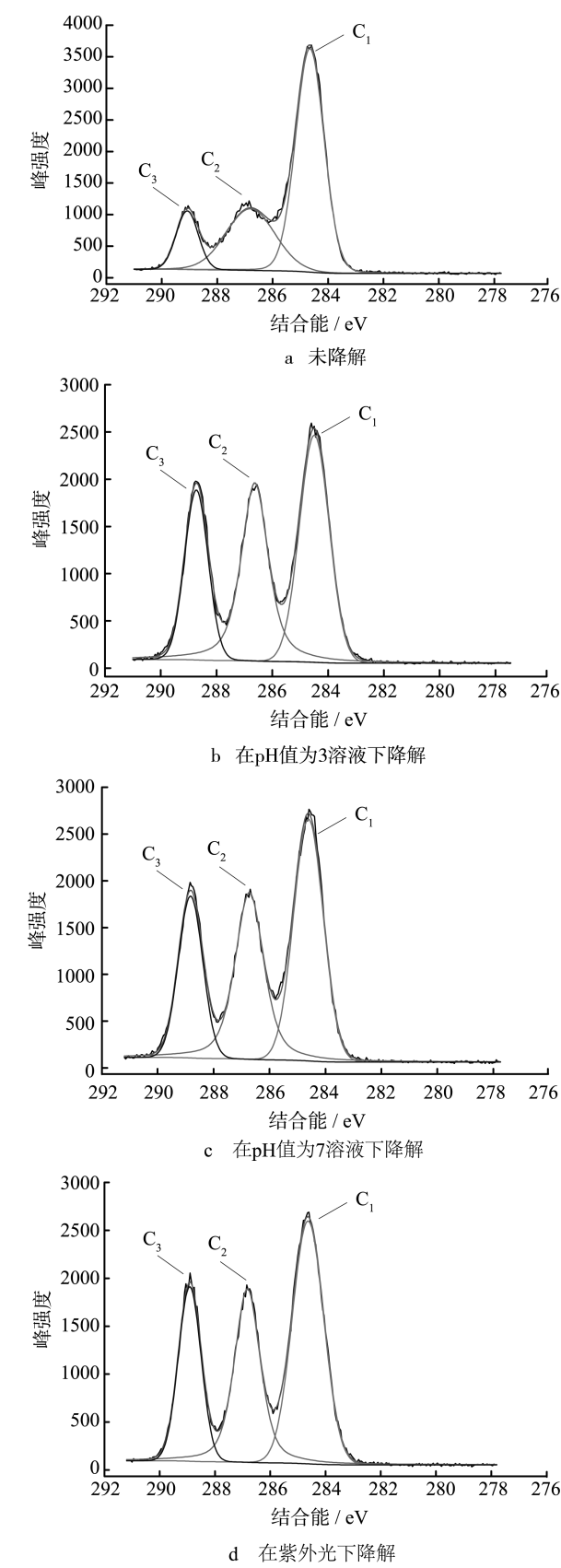


图 5 NCC/PLA 复合薄膜 C_{1s} 分峰图
Fig.5 The C_{1s} spectra of non-degraded and degraded NCC/PLA films

表 2 C 原子各价态比例变化
Tab.2 The carbon valence changes of non-degraded and degraded NCC/PLA films

NCC/PLA	C 原子各价态比例/%		
	C ₁	C ₂	C ₃
未降解	59.85	28.28	11.87
酸降解末期	40.08	36.47	23.45
水降解末期	41.06	36.37	22.57
紫外降解末期	43.28	34.01	22.71

由表 2 可发现,NCC/PLA 复合薄膜经 pH 值为 3 和 7 的溶液和紫外光降解处理后,降解末期时其表面 C_1 比例均有所降低,从未降解时的 59.85% 分别降低到 40.08%, 41.06%, 43.28%。相对地,各降解条件下 C_2 的比例从未降解时的 28.28% 分别提高到 36.47%, 36.37%, 34.01%。降解后 C_3 的比例也相对地升高,从未降解时的 11.87% 分别提高到 23.45%, 22.57%, 22.71%。由于 O 原子在 C_2 和 C_3 中存在,因此 C_2 和 C_3 比例的提高意味着 O 原子比例的提高,相对地 C 原子的比例降低,氧碳原子数量的比值增大。

3 结语

这里通过将 NCC/PLA 复合薄膜与纯 PLA 薄膜分别在 pH 值为 3, 7, 11 的溶液及紫外光照射环境里降解,得到薄膜降解后的失重率,并采用 SEM 以及 XPS 对复合薄膜的表面结构进行了详细研究。

2 种薄膜在碱性降解条件下质量损失最快,酸性稍慢,中性条件更慢,而紫外光照射质量损失最慢。在所有的降解过程中,纯 PLA 薄膜的失重率均比 NCC/PLA 复合薄膜的低,说明 NCC 的添加使得薄膜降解能力增强。

从 SEM 图可以看出,降解中期纯 PLA 薄膜和复合薄膜的表面均有所损坏,有许多微孔,呈现许多颗粒或块状结构,粗糙不平;到了降解末期,2 种薄膜表面和内部结构破坏明显,分布着大量疏松孔洞和裂痕。结合失重率可发现,薄膜的表面形貌破坏程度与上述失重率变化相对应,失重率越大其结构损坏越严重。

通过 XPS 分析可知,经 pH 值为 3 和 7 的溶液或紫外光降解处理后降解末期的 NCC/PLA 复合薄膜的氧碳原子数量的比值均增加,增加量分别为 35.16%, 36.66%, 38.65%。在对应的 C_{1s} 分峰图

中,各降解条件下 C_1 所占比例均有所降低,而 C_2 和 C_3 比例均增大,整体上薄膜的 C 原子所占比例减小,相对地 O 原子所占比例增大,进而氧碳原子数量的比值增大。

参考文献:

- [1] 铁晓华. 中国石油资源与经济的可持续发展研究[J]. 商场现代化, 2010(22):78—79.
TIE Xiao-hua. Study on Sustainable Development of China's Oil Resources and the Economy[J]. Market Modernization, 2010(22):78—79.
- [2] 陈瑞峰, 张丽, 魏珣. 我国化工新材料产业发展现状及应用热点——绿色环保新材料与新型民用新材料[J]. 化学工业, 2011, 29(8):1—9.
CHEN Rui-feng, ZHANG Li, WEI Xun. Development and Application of Advanced Chemical Materials in Environment Protection and New Civilian Use[J]. Chemical Industry, 2011, 29(8):1—9.
- [3] 许文才, 刘鹏, 李东立, 等. 可降解抑菌功能薄膜的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(11):1—4.
XU Wen-cai, LIU Peng, LI Dong-li, et al. Preparation and Properties of Biodegradable and Controllable Bacteriostatic Functional Film[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11):1—4.
- [4] 李正阳. 生物降解热塑性全淀粉塑料研制分析[J]. 橡塑技术与装备, 2015(14):1—3.
LI Zheng-yang. Development and Analysis of Full-Starch Biodegradable Thermoplastic Plastic[J]. Plastics Technology and Equipment, 2015(14):1—3.
- [5] 吴选军, 袁继祖, 余永富. 可生物降解聚乳酸纳米复合材料的进展[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(1):127—131.
WU Xuan-jun, YUAN Ji-zu, YU Yong-fu. Progress in Nanocomposites Based on Biodegradable Polylactide Matrix[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1):127—131.
- [6] 曹燕琳, 尹静波, 颜世峰. 生物可降解聚乳酸的改性及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006(10):90—97.
CAO Yan-lin, YIN Jing-bo, YAN Shi-feng. Recent Research Advance in Biodegradable PLA Modification and Application[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006 (10):90—97.
- [7] SAKURADA I, NUKUSHINA Y, ITO T. Experimental Determination of the Elastic Modulus of Crystalline Regions in Oriented Polymers[J]. Journal of Polymer Science, 1962(5):651—660.
- [8] COX P A. Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties[M]. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [9] MEHTA R, KUMAR V, BHUNIA H, et al. Synthesis of Poly (Lactic Acid): A Review[J]. Journal of Macromolecular Science, 2005, 45(4):325—349.
- [10] PEGO A, SIEBUM B, LUYN M, et al. Preparation of Degradable Porous Structures Based on 1, 3-trimethylene Carbonate and D, L-lactide Polymers for Heart Tissue Engineering[J]. Tissue Engineering, 2003, 9(5): 981—994.
- [11] 朱久进, 王远亮, 胡勇, 等. 聚乳酸的合成、微观结构及性能[J]. 包装工程, 2005, 26(2):1—3.
ZHU Jiu-jin, WANG Yuan-liang, HU Yong, et al. Synthesis, Microstructure and Properties of Polylactide[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(2):1—3.
- [12] 张敏, 崔春娜, 宋洁, 等. 聚乳酸降解的影响因素和降解机理的分析[J]. 包装工程, 2008, 29(8):16—18.
ZHANG Min, CUI Chun-na, SONG Jie, et al. Analysis of the Factors Influencing Degradability and Degradation Mechanism of Polylactic Acid[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8):16—18.
- [13] 朱莉芳, 闫玉华. 聚乳酸的合成与降解机理[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2006, 3(1):42—47.
ZHU Li-fang, YAN Yu-hua. Progress in Research on Preparation and Degradation of Poly (Lactic Acid) [J]. Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2006, 3(1):42—47.
- [14] 徐晓强. 改性剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的性能和降解行为研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
XU Xiao-qiang. Research on the Performance and Degradation Behavior of Modified Sial Fiber Reinforced PLA Biocomposites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.
- [15] 梁晓斌. 汉麻/聚乳酸全降解复合材料的制备和性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2010.
LIANG Xiao-bin. Study to the Preparation and Properties of the Fully-degradable Hemp Fiber/Polylactic Acid Composite[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2010.
- [16] 姜皎洁, 刘文涛, 唐新颖, 等. PLA 的酸性降解及其机理分析[J]. 包装工程, 2014, 35(23):13—16.
JIANG Jiao-jie, LIU Wen-tao, TANG Xin-ying, et al. Acid Degradation of PLA and Its Mechanism[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(23):13—16.
- [17] 王海莉, 肖生苓, 岳金权, 等. 存储温度对保鲜纸中亚氯酸钠留着率的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(17):12—16.
WANG Hai-li, XIAO Sheng-ling, YUE Jin-quan, et al. Effect of Different Storage Temperatures on the Residual Rate of Sodium Chlorite on Preservative Papers[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(17):12—16.
- [18] JOHANSSON L S, CAMPBELL J, FARDIM P, et al. An XPS Round Robin Investigation on Analysis of Wood Pulp Fibres and Filter Paper[J]. Surface Science, 2005(1):126—132.
- [19] 黄崇杏, 杨崎峰, 王双飞. 白腐菌改性 CTMP 浆纤维表面的 XPS 分析[J]. 中国造纸, 2011, 30(7):7—11.
HUANG Chong-xing, YANG Qi-feng, WANG Shuang-fei. Fiber Surface Characterization of CTMP Pulps Modified by White-rot Fungi[J]. China Pulp & Paper, 2011, 30(7):7—11.
- [20] 张叶青, 冯彦洪, 瞿金平, 等. 蒸汽爆破预处理 PLA 剑麻复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(4):30—33.
ZHANG Ye-qing, FENG Yan-hong, QU Jin-ping, et al. Research on Properties of PLA/Steam Explosion Pretreatment Sisal Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(4):30—33.