



太原理工大学学报  
*Journal of Taiyuan University of Technology*  
ISSN 1007-9432, CN 14-1220/N

## 《太原理工大学学报》网络首发论文

题目：聚乳酸/单宁酸复合材料的制备与性能研究  
作者：艾雨为，任素霞，董莉莉，张修强  
网络首发日期：2020-12-14  
引用格式：艾雨为，任素霞，董莉莉，张修强. 聚乳酸/单宁酸复合材料的制备与性能研究. 太原理工大学学报.  
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/14.1220.N.20201211.1638.006.html>



**网络首发：**在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认：**纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 聚乳酸/单宁酸复合材料的制备与性能研究

艾雨为，任素霞，董莉莉，张修强

(河南省生物质能源重点实验室，河南 郑州 450008)

**摘要：**聚乳酸 (Poly lactic acid, PLA) 是一类具有良好热加工和机械性能同时又可生物降解的绿色环保高分子材料，其在实际应用中存在耐热性差，质硬而脆等缺点。本研究以聚乳酸和天然植物多酚单宁酸 (Tannic acid, TA) 为原料利用共混改性的方法制备得到一系列不同单宁酸添加量的聚乳酸/单宁酸 (PLA/TA) 复合膜，利用 X 射线衍射仪、傅立叶红外变换光谱仪、热重分析仪、万能拉力试验机、紫外可见分光光度计对复合材料进行表征及性能测试。结果表明，在 PLA/TA 复合膜中，聚乳酸链段和单宁酸分子之间存在较强的氢键作用，且聚乳酸链段的甲基与单宁酸中的苯环可形成共轭体系，单宁酸的加入明显提高了复合膜的耐热性能和机械性能。此外，由于所添加的单宁酸的具备丰富的多酚结构，使复合膜具有较强的紫外屏蔽功能，在包装材料领域具有潜在的应用前景。

**关键词：**聚乳酸；单宁酸；共混改性；复合膜

中图分类号：O63

文献标志码：A

## Preparation and Properties of Poly Lactic Acid / Tannic Acid Composites

AI Yuwei, REN Suxia, DONG Lili, ZHANG Xiuqiang

(Henan Key Lab of Biomass Energy, Zhengzhou 450008, China)

**Abstract:** Polylactic acid (PLA) is a kind of green and environmental friendly polymer materials with good thermal processing and mechanical properties and biodegradability, however, the properties of poor heat resistance, hardness and brittleness greatly limits the applications of PLA related materials. In this study, a series of PLA/TA composite films composed of PLA and tannic acid (TA) with different TA contents were prepared. X-ray diffractometer, FTIR spectrometer,

---

基金项目：河南省科学院项目 (200606031; 200606004)

通讯作者：任素霞 (1980-)，女，博士，研究员，主要从事生物质基纳米材料方面的研究 (E-mail) rensuxia2004@163.com

thermal gravimetric analyzer, electromechanical universal testing machine and ultraviolet-visible spectrophotometer were used to characterize and investigate the properties of the composite materials, respectively. The results show that the strong hydrogen bonding between PLA polymer chains and TA molecules are found, meanwhile a conjugated system between methyl in PLA and benzene ring in TA are formed in the composite film, which greatly improves the heat resistance and mechanical properties of the obtained composite films. In addition, the composite materials possess strong UV shielding function due to the polyphenol structure of TA, which has potential application prospects in the field of packaging materials.

**Key words:** poly lactic acid; tannic acid; blending modification; composite films

近百年来,人类世界的很多进步都得益于塑料的使用。与传统的金属和玻璃等材料相比,塑料用途广泛,具有一定的成本效益<sup>[1]</sup>。全球每年生产塑料超过3亿吨<sup>[2]</sup>,我国塑料制品的年产量超过1500万吨,位居全球第二<sup>[3]</sup>。但是,大部分的塑料制品如聚乙烯和聚氯乙烯等是以不可再生的石油为原料加工生产的,在自然界难以降解,长期累积会造成极大的环境污染<sup>[4]</sup>。到2050年,塑料行业所占用的石油能源将占世界能源消耗的20%<sup>[5]</sup>。为缓解石油资源紧缺和石油基塑料制品带来的白色污染,寻找可生物降解的环保型包装材料成为当前研究热点。

通过生物单体聚合而成的生物基材料能够有效地替代传统的石油基高分子材料,具有节约石油资源,降低环境污染,改善生态环境,利于发展循环经济等优点<sup>[6]</sup>。根据来源不同,生物基材料可分为天然高分子材料(如淀粉、壳聚糖、纤维素等)和人工合成高分子材料(如聚乳酸等)<sup>[7]</sup>。其中,聚乳酸(PLA)是一种新型的可降解的绿色环保材料<sup>[8]</sup>,是由可再生的植物资源(如木薯、玉米、甜菜等)经过微生物的发酵得到乳酸后聚合而成的热塑性脂肪族聚酯。在众多生物物质高分子材料中,聚乳酸被认为是最有前景的高分子材料<sup>[9]</sup>。聚乳酸具有良好热加工性能和机械性能,透明度高,气体阻隔性强,且具有优异的可生物降解性和生物相容性<sup>[10]</sup>。聚乳酸可直接与生物体液接触,作为能量代谢物质在体内循环,在自然界能够在多种酶和微生物的作用下经生态循环转化为二氧化碳和水<sup>[11]</sup>。此外,生产聚乳酸所需要的能耗只需生产石油基聚合物的25%~55%,能够在一定程度上节约能源<sup>[12]</sup>。但与传统石油基材料相比,聚乳酸材料存在耐热性

能差、结晶能力弱、质硬而脆和降解周期不易把控等缺点<sup>[13]</sup>。通常采用混合功能性填充材料的方法来改善聚乳酸薄膜的性能<sup>[14]</sup>。纳米纤维素、金属纳米粒子（银、氧化锌、二氧化钛等）等各种功能填料，以及天然生物活性物质（精油、柚子籽提取物、柠檬烯等）已被用于改善聚乳酸薄膜的物理化学和生物性能<sup>[15-23]</sup>。

单宁酸是一种广泛存在于植物根、茎、叶和果实中的天然植物多元酚，具有独特的分子结构、较好的生物相容性和较高的化学反应活性，可与各种基团和分子形成配位键、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆叠、疏水相互作用以及静电相互作用等不同形式的键合和相互作用，是一种优异的功能性材料。单宁酸在功能微胶囊构筑、表面功能化改性、贵金属纳米材料和自组装材料制备等方面有广泛的应用<sup>[24]</sup>。

单宁酸中存在大量的酚羟基，使其与其他材料复合时可形成强烈的范德华力和氢键作用，从而进一步提高复合材料的热稳定性，力学性能等物理化学性能。然而目前利用单宁酸对聚乳酸进行改性制备复合材料的研究仍较少，因此本文以制备功能型聚乳酸薄膜为目的，采用单宁酸共混改性聚乳酸的方法来提高聚乳酸基复合膜的热稳定性，力学性能并使其具有紫外屏蔽功能，通过红外光谱、热重分析、X射线衍射及紫外分光光度计等对复合材料进行表征来研究不同单宁酸添加量对聚乳酸基复合薄膜的热稳定性、力学性能、紫外屏蔽性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

聚乳酸（P875095 聚乳酸，Mw ~60,000，麦克林）；单宁酸（ACS reagent，Sigma-Aldrich）；三氯甲烷（分析纯，天津市富宇精细化工有限公司）。

### 1.2 样品制备

将聚乳酸与单宁酸分别以 100 : 0，95 : 5，90 : 10，85 : 15，80 : 20 的质量比例添加至一定量的三氯甲烷中，混合液的固含量为 5%，磁力搅拌 8 h 使其充分溶解，得到透明均一的混合物。取 10 g 上述混合物平铺于玻璃皿中，并置于水平干燥操作台使其自然流延成膜，待膜干燥后收集并封存备用，样品依次标记为 neat PLA，5T-PLA，10T-PLA，15T-PLA 和 20T-PLA。

### 1.3 样品表征及性能测试

利用傅立叶红外光谱仪（Nicolet IS5，赛默飞世尔科技公司）和 X 射线衍射

仪(Ultima IV 日本理学株式会社)对纯 PLA 膜和 PLA/TA 复合膜进行结构表征。使用同步热分析仪(SDT-Q600, 美国 TA 公司), 万能拉力试验机(AGS-X-5KN, 株式会社岛津制作所)和紫外分光光度计(UV-3150, 株式会社岛津制作所)对纯 PLA 膜和 PLA/TA 复合膜材料分别进行热性能, 力学性能和透光性能的分析测试。

## 2.结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

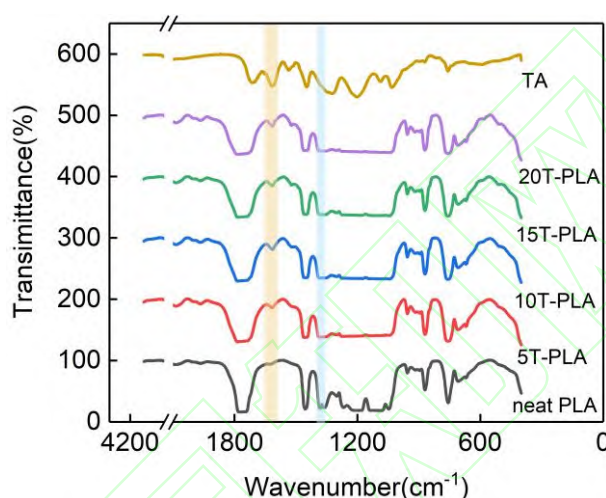


图 1 TA 和不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of TA and PLA/TA composite films with different TA contents

图 1 为纯 PLA 膜与 PLA/TA 复合膜的红外谱图, 由图可知, PLA/TA 复合膜与纯 PLA 膜的谱图特征基本一致。从 FTIR 谱图中可以明显看出, 添加 TA 后的复合膜与纯 PLA 膜相比, 在  $1613\text{ cm}^{-1}$  处出现较为明显的苯环吸收峰, 说明 TA 与聚乳酸成功复合<sup>[26]</sup>。纯 PLA 膜在  $1389\text{ cm}^{-1}$  处出现了甲基的变形振动吸收峰, 随着 TA 含量的增加, 该峰逐渐红移, 当 TA 含量占比为 20% 时, 特征峰右移至  $1350\text{ cm}^{-1}$ 。这是由于 TA 中的苯环与 PLA 中的甲基形成共轭体系, 共轭效应下电子云密度平均化, 吸收峰向低波数方向移动, 且由于氢键的作用, 谱峰有变宽的趋势<sup>[25]</sup>。除上述谱峰变化以外, 谱图中没有出现其他新的特征峰, 说明复合材料中没有新的官能团产生, PLA 和 TA 之间作用力主要是物理作用, 两者通过氢键作用以及苯环和甲基的共轭效应达到分子水平的复合。

## 2.2 XRD 分析

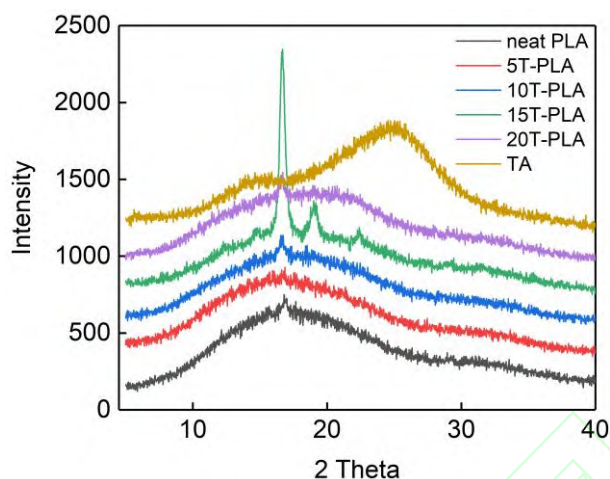


图 2 TA 和不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜 X 射线衍射曲线

Fig.2 XRD curves of TA and PLA/TA composite films with different TA contents

利用 XRD 分析研究了 TA 添加量对 PLA/TA 复合膜晶体结构的影响, 结果如图 2 所示。可以看出, 纯 PLA 在  $16^\circ$  和  $19^\circ$  出现了衍射峰, 代表稳定  $\alpha$  晶体的  $(200) / (110)_\alpha$  晶面和  $(203)_\alpha$  晶面反射, TA 的加入并未改变 PLA 材料的晶型, 但随着 TA 量的增加, PLA/TA 复合膜在  $16^\circ$  和  $19^\circ$  两处的衍射峰呈现出先减弱后增强再减弱的趋势, 说明 5%TA 的加入没有更好地促进复合材料的结晶。但是随着 TA 添加量继续增加, 衍射峰不断加强, 直至 TA 添加量为 15%, 衍射峰较强, 同时在  $14^\circ$  和  $22^\circ$  出现相对的弱衍射峰, 是  $\alpha$  形式 PLA 的  $(010)_\alpha$  和  $(015)_\alpha$  晶面反射<sup>[27-29]</sup>。TA 添加量为 20% 时在  $16^\circ$  和  $19^\circ$  处的衍射峰较 TA 添加量为 15% 的复合膜弱, 但与纯 PLA 膜相比, 衍射峰强度有一定的提升。可能是由于适量 TA 的加入与 PLA 形成一定的分子间相互作用有助于复合材料的更好地结晶, 较少或较多 TA 的加入都会有部分作为杂质扰乱复合材料的晶形结构<sup>[30]</sup>。由此证明添加适量的 TA 能有效地促进聚乳酸的结晶, 提高材料稳定性。

## 2.3 热性能分析

### 2.3.1 材料的 DSC 表征

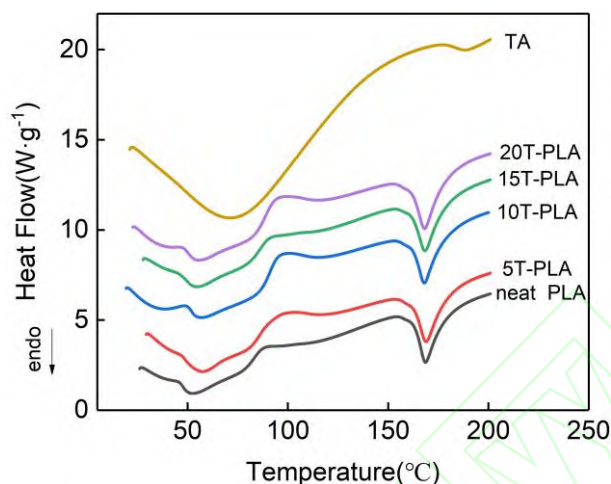


图 3 TA 和不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜差示扫描热分析曲线

Fig.3 DSC curves of TA and PLA/TA composite films with different TA contents

不同质量比的 PLA/TA 复合膜的 DSC 曲线如图 3 所示，由图可知，纯 PLA 膜的 DSC 曲线出现三个特征峰。第一个峰是位于 50~55 °C 的吸热峰，该峰对应的是 PLA 的玻璃化转变温度，在该温度下，PLA 由玻璃态向高弹态转变，是 PLA 中无定形部分从冻结状态到解冻状态的一种松弛现象。第二个峰出现在 88 °C，为 PLA 的放热结晶峰，对应的是 PLA 的结晶温度。该峰峰形较缓且不明显，表明 PLA 中结晶区域较少。第三个峰是由于 PLA 的热解而形成的吸热熔融峰，出现在 168 °C 处，该温度为 PLA 的熔融温度。与纯 PLA 膜相比，不同质量比的 PLA/TA 复合膜的玻璃化转变温度变化不大，但随着 TA 含量的增加，玻璃化转变温度呈现出先增大后减小的趋势，纯 PLA 的玻璃化转变温度为 51 °C，复合材料膜中 TA 质量占比为 5% 和 10% 时其玻璃化转变温度为 57 °C，TA 含量继续增加为 15% 和 20% 时，玻璃化转变温度降为 55 °C。这是由于 TA 含量的增加，PLA 分子链的自由空间有所减小，主分子链的运动受到阻碍，PLA 分子间束缚力增大<sup>[30]</sup>。PLA/TA 复合膜的结晶温度变化与纯 PLA 相比较为明显，普遍出现右移升高的现象，当 TA 添加量为 10%，结晶温度最高，达到 99 °C，高于纯 PLA 的结晶温度（88 °C）。随着 TA 的添加量继续增大，复合膜的结晶温度较 10% 添

加量时有所下降,但仍然高于纯 PLA,说明 TA 的添加有利于提高复合膜的结晶温度。由上结果可知,复合膜结晶温度与玻璃化转变温度的变化较为一致,适量 TA 的添加使得 TA 和 PLA 分子间氢键以及苯环和甲基的共轭效应最大化提高了复合材料的性能。相较于前两个峰形的变化,不同 TA 添加量复合膜的熔融峰基本没有较大变化,说明 TA 的加入对材料的熔融温度没有太大的影响,可能是由于添加量未达到能够改变复合膜熔融温度的状态。因此,在 PLA 材料中,添加适量的 TA 有助于提高复合材料的热性能。

### 2.3.2 材料的 TG 表征

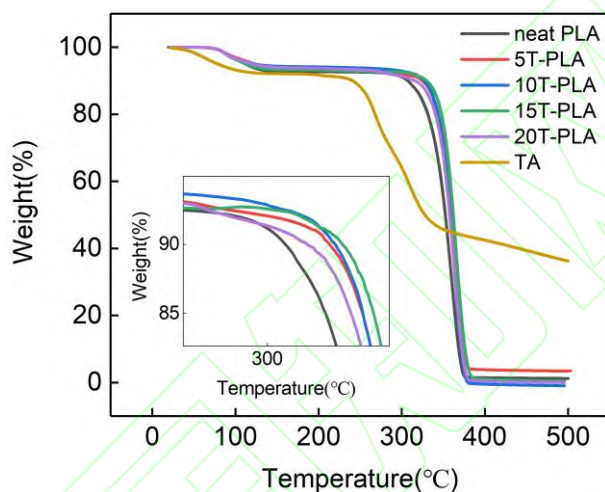


图 4 TA 和不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜 TG 曲线

Fig.4 TG curves of TA and PLA/TA composite films with different TA contents

表 1 不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜热解温度表

Tab.1 Thermal decomposition properties of PLA/TA composite films with different TA contents

| 样品       | $T_s$ (°C) | $T_{d-5}$ (°C) | $T_{d-10}$ (°C) | $T_{d-50}$ (°C) | $T_{max}$ (°C) |
|----------|------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| neat PLA | 302        | 111            | 307             | 352             | 375            |
| 5T-PLA   | 319        | 122            | 324             | 359             | 380            |
| 10T-PLA  | 323        | 122            | 326             | 358             | 379            |
| 15T-PLA  | 325        | 112            | 329             | 362             | 383            |
| 20T-PLA  | 312        | 120            | 315             | 357             | 381            |

注:  $T_s$ 、 $T_{d-5}$ 、 $T_{d-10}$ 、 $T_{d-50}$ 、 $T_{max}$  分别表示样品的初始分解温度,失重 5%、10%、50% 时对应温度和最大分解温度

图 4 和表 1 为 PLA 膜和 PLA/TA 复合膜的 TG 曲线和热解温度表。如图所示，PLA 膜表现出与 PLA/TA 复合膜相似的热稳定性，TA 的添加并未改变 PLA 的热解特性。PLA 膜和 PLA/TA 复合膜在 100 °C 附近均有一定的失重现象，质量损失约为 12%，这是由于样品中结合水和自由水蒸发导致的。PLA 膜的起始分解温度为 302 °C，随着 TA 添加量增大，PLA/TA 复合膜起始分解温度呈现先升高后降低的趋势，其中 15T-PLA 复合膜表现出最高的起始分解温度。PLA/TA 复合膜在失重 5%、10% 和 20% 时的对应温度均高于 PLA 膜，且随着 TA 含量的增加呈现先升高后降低的趋势。从图中可以看出，TA 的初始分解温度低于 PLA，复合材料中 TA 的加入没有使其初始分解温度和最大分解温度降低，反而较纯 PLA 有较大的提升，可能是由于 TA 添加量在一定范围时，与 PLA 形成的氢键及苯环和甲基的共轭作用较强，使得 PLA 大分子链堆砌得更加规整，缠绕更加紧密，需要吸收更多的热量才能分解，超过一定量时一部分 TA 没有较好地与 PLA 复合导致 PLA 分子内化学键作用力减弱<sup>[31]</sup>。说明适量 TA 的加入在一定程度上能够提高材料的热稳定性。

## 2.4 力学性能

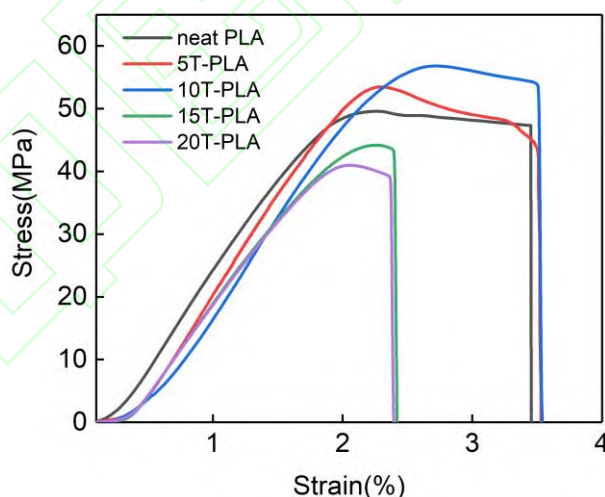


图 5 不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜拉伸强度图

Fig.5 Tensile strength curves of PLA/TA composite films with different TA contents

表 2 不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜拉伸强度和弹性模量

Tab.2 Tensile strength and elastic Modulus of PLA/TA composite films with different TA contents

| 样品       | 弹性模量 (GPa) | 拉伸强度 (MPa) |
|----------|------------|------------|
| neat PLA | 3.06       | 49         |
| 5T-PLA   | 3.28       | 53         |
| 10T-PLA  | 3.16       | 57         |
| 15T-PLA  | 2.93       | 45         |
| 20T-PLA  | 2.93       | 41         |

弹性模量代表物体弹性变形难易程度, 拉伸强度是材料产生最大均匀塑性变形的应力, 均是材料的力学性能的象征。图 5 给出了纯 PLA 膜和 PLA/TA 复合膜的应力-应变曲线, 弹性模量和拉伸强度的结果如表 2 所示。可以看出, 添加适量 TA 后的复合膜较纯 PLA 膜在力学性能上有一定程度的提升。随着 TA 含量的增加, PLA/TA 复合膜弹性模量和拉伸强度均出现先增大后减小的规律; 但复合膜的断裂伸长率未明显增大, 且当 TA 含量较高时, 断裂伸长率减小。当 TA 添加量为由 5% 增加至 10% 时, PLA/TA 复合膜弹性模量由最高的 3.28 GPa 减小至 3.16 GPa, 但仍高于纯 PLA 膜。当 TA 含量高于 10% 时, PLA/TA 复合膜的弹性模量较纯 PLA 有了明显下降。同时, 拉伸强度随着 TA 的加入先增大, 在 TA 添加量为 10% 时呈现最大值 57 MPa; 但继续增加 TA 添加量, 复合膜的拉伸强度下降至 41 MPa, 低于纯 PLA 膜的 49 MPa。PLA/TA 复合膜的力学性能随着 TA 的添加呈现先增强后降低, 主要是 TA 的添加量低于 10% 时, 复合膜的氢键作用较为明显, 结构相较纯 PLA 膜更为紧密, 使得复合膜有较高的拉伸强度从而提升了材料的力学性能; 当 TA 添加量为 15% 和 20% 时, 复合膜中起主导作用的 PLA 大分子链含量减少, 分子间作用力减小, 导致复合膜强度降低, 同时由于单宁酸短分子链镶嵌在 PLA 大分子主链中, PLA 链段不能得到很好的拉伸, 导致复合膜拉伸强度降低<sup>[25,32]</sup>。

## 2.5 紫外屏蔽性能

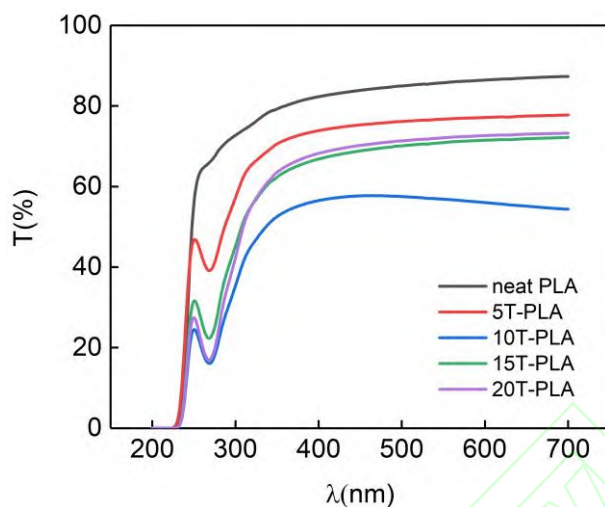


图 6 不同 TA 添加量的 PLA/TA 复合膜透过率谱图

Fig.6 Transmittance of PLA/TA composite films with different TA contents

图 6 为 PLA 及其复合材料的透过率谱图,从图中可以看出,与 PLA 膜相比,PLA/TA 复合膜的透过率下降较多,尤其是在紫外光区域出现较强的吸收峰,说明复合膜对紫外光的屏蔽作用明显增强。复合膜的透过率随着 TA 含量的增加呈现出先上升后下降的趋势,但均低于纯 PLA 的透过率。在波长低于 360 nm 的紫外光范围内,PLA 膜和复合膜透过率迅速降低。与纯 PLA 膜相比,PLA/TA 复合膜在紫外光的高频短波 UVC 范围 267 nm 处出现明显的吸收峰。由此可见,与纯 PLA 膜相比,PLA/TA 复合膜在紫外区透过率较低,具有良好的紫外屏蔽性能。这主要是因为 TA 分子中的多酚结构使其具有较强的紫外吸收能力,尤其是在能量高、破坏能力大的紫外区,屏蔽作用更强<sup>[24]</sup>。

## 3.结论

本文以聚乳酸和单宁酸为原料,采用共混改性的方法制备不同质量占比的聚乳酸/单宁酸复合膜。红外分析表明聚乳酸和单宁酸之间具有氢键作用以及苯环和甲基的共轭效应;X 射线衍射表征表明添加适量的单宁酸提高了复合材料的结晶度;热重分析与力学性能表征表明添加适量的单宁酸对聚乳酸的热稳定性和机械性能有一定的提升,紫外光透过率表征表明 PLA/TA 复合膜有较强的紫外屏蔽功能。PLA/TA 复合膜优良的紫外屏蔽性能使其具有作为特殊包装材料的应用潜

力。

## 参考文献

[1] North E J, Halden R U. Plastics and environmental health: the road ahead[J]. *Reviews on Environmental Health*, 2013, 28(1):1-8.

[2] Halden R U. Plastics and health risks[J]. *Annual Review Public Health*, 2010, 31(1):179-194.

[3] 魏海英, 郭红革. 聚乳酸薄膜材料的阻隔性研究进展[J]. *包装工程*, 2017, 38(11):23-29

WEI H Y, GUO H G. Research progress of barrier properties of polylactic acid film[J]. *Packing Engineering*, 2017, 38(11): 23-29

[4] Qiu S, Zhou Y, Waterhouse G I N, et al. Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127487

[5] 李燕, 曹朵, 贾凤安, 等. 生物基可降解塑料及其在农业领域的研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(9): 2397-2400.

LI Y, CAO D, JIA F A, DAI J K, et al. Bio-based degradable plastic and its research progress in agriculture[J]. *Applied Chemical Industry*, 2020, 49(9): 2397-2400.

[6] 周成飞, 庞道双. 新型生物基聚合物的合成及应用研究进展[J]. *合成技术及应用*, 2019, 034(1):22-28.

Zhou C F, Pang D S. Research progress in synthesis and application of new bio-based polymers[J]. *Synthetic Technology and Application*, 2019, 034(1):22-28.

[7] 何依谣. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.

HE Y Y. Study on poly(lactic acid)/nanocrystalline cellulose biodegradable food packing films and the application of broccoli preservation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018

[8] 刘文龙, 雷英杰, 莫晓琴, 等. 三种添加物对聚乳酸复合膜性能影响[J]. *包装工程*, 2020, 41(17):71-77.

LIU W L, LEI Y J, MO X Q, et al. Effect of three additives on performance of polylactic acid composite film[J]. *Packing Engineering*, 2020, 41(17):71-77.

[9] 柴洪彬. 聚乳酸/纤维素纳米晶复合材料的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.

Chai H B. Study on the fabrication and properties of polylactic acid/cellulose nanocrystals composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.

[10] 栗凤娟. 载药聚乳酸微球的设计与制备[D]. Yangzhou: 扬州大学, 2012

Li F J. Design and preparation of drug loaded PLA microspheres[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2012

[11] Farah S, Anderson D G, Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107:367-392.

[12] Erwin T.H.Vink, Karl R. Ra bago, David A. Glassnerb, et al. Applications of life cycle assessment to NatureWorks polylactide (PLA) production[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80(3):403-419.

[13] Srisa A, Harnkarnsujarit N. Antifungal films from trans-cinnamaldehyde incorporated poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for bread packaging[J]. *Food Chemistry*, 2020, 333:127537

[14] Nile A, Djebedjian B, El-Naggar M. Numerical and experimental study of water hammer in viscoelastic pipes with and without extended partial blockage[J]. *Bulletin of the Faculty of Engineering Mansoura University*, 2020, 43(3):1-13.

[15] Gong X, Pan L, Tang C Y, et al. Preparation, optical and thermal properties of CdSe-ZnS/poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 66(4):494-499.

[16] Shankar S, Rhim J W. Preparation of antibacterial poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with grapefruit seed extract[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 846-852.

[17] Shankar S, Rhim J W. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019,

21:100327.

[18] Shankar S, Wang L F, Rhim JW. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films[J]. *Materials*, 2018, 93:289-298.

[19] Othman S H, Ling H N, Talib R A, et al. PLA/MMT and PLA/halloysite bio-nanocomposite films: mechanical, barrier, and transparency[J]. *Journal of Nano Research*, 2019, 59: 77-93.

[20] Nedim G, Salih P, M. Hakki A, et al. The fabrication of bilayer polylactic acid films from cross-linked starch as eco-friendly biodegradable materials: Synthesis, characterization, mechanical and physical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 127:109588.

[21] Yang C, Zhu B, Wang J, et al. Structural changes and nano-TiO<sub>2</sub> migration of poly (lactic acid)-based food packaging film contacting with ethanol as food simulant[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 139:85-93.

[22] Anuar H., Nur Fatin Izzati A. B., Sharifah Nurul Inani S. m., et al. Impregnation of cinnamon essential oil into plasticised polylactic acid biocomposite film for active food packaging[J]. *Journal of Packaging Technology and Research*, 2017, 1(3): 149-156.

[23] 任素霞, 陈洪, 董莉莉, 等. 静电纺丝制备复合纳米纤维聚丙烯腈/纳米纤维素晶体/银及其性能[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2019, 57(2): 428-432.

Ren S X, Chen H, Dong L L, et al. Preparation of PAN/CNC/Ag composite nanofibers by electrospinning and its properties[J]. *Journal of Jilin University ( Science Edition)*, 2019, 57(2): 428-432.

[24] 李冬冬, 蔡超, 杨萌, 等. 基于单宁酸的功能材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2017(9): 10-20.

Li D D, Cai C, Yang M, et al. Progress in the application of tannic acid to the functional materials[J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2017(9): 10-20

[25] 费燕娜. 聚乳酸/茶多酚复合纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南

大学, 2013.

Fei Y N. Preparation and property study of PLA/TP composite nanofibrous membranes[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.

[26] Zhang T, Yu Q, Fang L, et al. All-Organic Multilayer Coatings for Advanced Poly(lactic acid) Films with High Oxygen Barrier and Excellent Antifogging Properties[J]. *Acs Applied Polymer Materials*, 2019, 1(12):3470-3476.

[27] Pilic BM, Radusin TI, Ristic IS, et al. Hydrophobic silica nanoparticles as reinforcing filler for poly (lactic acid) polymer matrix[J]. *Hemijaska Industrija*, 2016, 70(1): 73-80.

[28] Yoshito I, Khosrow J, Hideto T, et al. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactide)s[J]. *Mecromolecules*, 1987, 20(4): 904-906

[29] 许国宇. 可降解聚乳酸/聚乙烯醇食品包装材料的制备及其改性研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.

Xu G Y. Study on preparation and modification of degradable poly lactic acid/polyvinyl alcohol food packaging materials[D]. Taiyuan: North University of China, 2020.

[30] 张显勇. 聚乳酸基纳米复合材料的制备与结晶行为研究[D]. 汉中: 陕西理工大学, 2019.

Zhang X Y. Preparation of crystallization behavior of polylactic acid based nanocomposites[D]. Hanzhong: Shaanxi University of Technology, 2019.

[31] Fael H, Demirel A L. Tannic acid as a co-former in co-amorphous systems: Enhancing their physical stability, solubility and dissolution behavior[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, 581:119284.

[32] Shibata M , Nakai K . Preparation and properties of biocomposites composed of bio - based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose[J]. *Journal of Polymer ence Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(4): 425-433.