

复合固体推进剂基体/填料界面研究现状

孟胜皓 俞卫博 刘宏波 李 晨 杜仕国

(军械工程学院弹药工程系, 石家庄 050003)

摘 要 复合固体推进剂广泛应用于航天火箭及常规战备武器中,其基体与填料间的界面问题一直是科研工作者关注的焦点。因基体/填料界面属于推进剂的弱作用点,研究界面问题可在一定程度上反映推进剂的整体结构完整性。简要介绍了目前关于固体推进剂中基体/填料界面的主要研究方法,从物相表征和力学测试两方面进行分类,分别介绍了红外光谱、显微镜、X 射线光电子能谱、接触角测量及拉伸测试法和动态力学性能测试法在基体/填料界面处的应用,并介绍了几种常见界面作用理论。通过总结和对比,展望了固体推进剂基体/填料界面研究的发展方向,指出界面研究将朝着对单一界面进行研究、从微观角度测试力学性能以及界面分子动力学研究的方向发展。

关键词 固体推进剂,基体/填料,界面,作用机理

Research progress on the matrix/filler interface of composite solid propellant

Meng Shenghao Yu Weibo Liu Hongbo Li Chen Du Shiguo

(Department of Ammunition Engineering, Ordnance Engineering College,
Shijiazhuang 050003)

Abstract The composite solid propellant which matrix/filler interface problem was widely focused, was used in rockets and conventional weapons extensively. As a key, the matrix/filler interface had a close connection with the structural integrity of composite solid propellants. The research methods of interface in the aspects of characterization and test were reviewed. The application of infrared spectroscopy, microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, contact angle, tensile test and dynamic mechanical measurement as well as several effect mechanisms were introduced and compared. In the future, the studies of sole interface, micromechanical test and molecular dynamics were the research focuses for the matrix/filler interface.

Key words solid propellant, matrix/filler, interface, mechanism

复合固体推进剂是一种具有特定性能的含能复合材料,作为一种动力源大量应用于战术导弹、战略导弹和中远程火箭弹等常规武器中^[1-4],它通常以聚氨酯高分子粘合剂为基体,填充大量的含能固体填料交联固化而成。固体推进剂在长期贮存^[5-8]、长途运输和勤务处理等过程中能否保持整体结构完整性极其重要,一旦其内部结构损坏,形成大面积裂痕,在点火过程中会发生局部压力骤增、烧穿、点火失效甚至爆炸等危险情况^[9-10]。由于固体推进剂组分复杂,常用的高氯酸铵、黑索金、铝粉等固体颗粒又都属于非补强性填料,当复合固体推进剂受到外力作用时,由于应力集中效应,填料颗粒附近的粘合剂基体会率先形成微小的孔洞,随着外力的加深,微小孔

洞会沿着填料颗粒表面逐渐扩展,最终导致填料与粘合剂基体完全脱离,即“脱湿”现象^[11-12]。因此,研究粘合剂基体与填料的界面作用具有重要意义。

国内外学者对复合固体推进剂基体与填料之间的界面作用进行了大量研究,但由于固体推进剂内部结构复杂,界面状态和形貌变化不一,且“脱湿”现象的发生与推进剂老化、填料性质、外界应力等都密切相关,因此,研究界面的方法种类繁多,各有侧重。

1 固体推进剂基体/填料界面表征方法

1.1 红外光谱法

红外光谱的测试方法有多种,常见的 KBr 压片法能用来研究固体粉末的化学结构变化;利用表面

红外测试技术能测定界面处的红外光谱而不受试样基体的干扰,反映试样表面层($<5\mu\text{m}$)的结构信息。在丁羟推进剂的初期研究阶段,由于固体填料与基体相容性太差而不能被大量采用,后来引入了键合剂,大幅度提高了其界面相容性。利用红外光谱可研究键合剂与固体填料之间是否生成新的官能团,判断键合剂的质量和作用机理。Hori 等^[13-14]选取几种键合剂分别添加到丁羟推进剂粘合剂中,并分别测试了不同键合剂与高氯酸铵混合前后的红外光谱图,发现氮杂环丙烷类键合剂与高氯酸铵之间存在氢键作用,而烯羟基聚胺衍生物键合剂与高氯酸铵之间是靠离子键结合的。Gui 等^[15]采用原位漫反射红外光谱法研究了硝酸酯增塑聚醚(NEPE)高能推进剂固化过程中衬层和推进剂官能团 $-\text{NCO}$, $-\text{NH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{NO}_2$ 以及羰基的含量变化,进而得到相关组分的迁移信息,同时根据阿累尼乌斯关系式估算了衬层及推进剂固化的反应速率常数和表观活化能。

1.2 显微镜法

固体推进剂的填料粒径大约在几微米到几百微米之间,利用扫描电子显微镜或者光学显微镜可以清楚地观察填料与基体的结合状况,直观地得到填料在基体中的分散性及相容性等信息。McDonald 等^[16]分别利用扫描电子显微镜和光学显微镜研究了丁羟推进剂在不同湿度环境下,高氯酸铵颗粒大小及形貌的变化规律及对燃烧特性的影响。研究结果表明,湿度的增大使高氯酸铵晶粒增大,比表面积减少,最终导致推进剂的燃烧速率降低。Zhang 等^[17-18]制备了一系列硼酸酯键合剂并将其应用于四组元丁羟固体推进剂中,使用扫描电子显微镜分别观察了添加三(2-甲基氮丙啶)氧化磷(MAPO)键合剂和硼酸酯(BEBA)键合剂的固体推进剂断裂形貌图^[17]。结果表明,添加 MAPO 的推进剂断面存在严重的“脱湿”现象,而添加 BEBA 的推进剂断面光滑平整,基体与填料界面仍结合紧密,这一现象也与力学性能测试结果相吻合。

1.3 X射线光电子能谱

X射线光电子能谱(XPS)是将具有一定能量的X射线照射在固体表面,激发出其表面分子的内层电子产生光电子,通过测定内层电子能级谱的化学位移,进而确定材料中原子结合状态和电子分布状态,并根据元素具有的特征电子结合能及谱图的特征谱线,鉴定几乎所有的元素(氢、氦除外)。XPS技术的典型取样深度一般小于10nm,恰好可以用

来研究表界面处的化学元素状态,该技术已被公认为研究聚合物复合材料界面结构与性能最好的技术之一。魏小琴等^[19]利用XPS研究了端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂老化过程中的元素组成、化学价态及含量变化,认为HTPB推进剂老化过程中高氯酸铵分解产物与粘合剂基体的反应是导致推进剂老化的主要因素。Chen 等^[20]制备了3种键合剂并将其涂敷在高氯酸铵和黑索金表面,采用XPS进行表征,通过对其表面元素进行窄谱分析,发现键合剂与高氯酸铵和黑索金之间均存在氢键作用,且作用力大小各不相同。

1.4 接触角法

表面润湿程度对于材料间的结合情况至关重要,材料的表面张力和粘附功决定了材料的润湿程度。固体表面的接触角能在一定程度上反映材料的表面张力和界面粘附功,进而反映界面强度的大小。张兴高等^[21]测量了丁羟推进剂老化过程中基体和填料的接触角变化,进而计算出粘附功和界面张力,发现在定应变和无应变条件下随着老化时间的延长,粘附功减小,界面张力增大,填料基体界面粘结性变差,且定应变条件下界面劣化速率远高于无应变状态。喻鸿钢^[22]采用测量接触角的方法系统地研究了丁羟四组元固体推进剂中各组分的表面性质及组分间的粘结状况,并进一步分析了键合剂与黑索金及高氯酸铵的作用机理,解释了键合剂的键合作用及对界面粘结性能的影响。简而言之,接触角法就是测量2种物质在某一状态下的接触角大小,通过比较接触角来推测这一状态下2种物质的结合性能。

2 固体推进剂基体/填料界面测试方法

复合固体推进剂损伤大致可分为固体填料损伤、基体材料损伤、固体填料与基体之间的界面损伤^[23]。这3种损伤往往相互影响、相互耦合,形成复杂的非线性现象。对于用刚度较大的粒子填充的高聚物而言,复合材料中的微损伤一般以固体填料与基体之间界面脱粘形成微孔洞或微裂纹为主^[24]。因此,测试复合固体推进剂力学性能的方法可以用来测试基体/填料界面的粘结情况。

2.1 拉伸试验法

拉伸试验通常指在一定的温度、湿度和应变速率下,对一定形状的试样施加一个或多个方向上的拉伸载荷直到发生破裂,研究试样从开始受力至破裂失效过程中的应力-应变关系曲线。按照受力的

维度,分为单轴、双轴和三轴拉伸试验,其中最常用的是单轴拉伸试验。王国强等^[25]采用单轴拉伸试验研究了 HTPB 固体推进剂热加速老化的力学性能,用 Berthlot 方程预估了 HTPB 推进剂的寿命,为其更可靠地在武器系统中的应用提供参考。由于固体推进剂发动机在点火发射时有可能受到高应变速率下的外力冲击,因此近年来部分学者重点研究了在不同应变速率和不同温度条件下固体推进剂的拉伸试验效果。Wang 等^[26-28]分别采用单轴拉伸试验和双轴拉伸试验研究了固体推进剂在不同应变速率和不同温度条件下的力学性能变化。研究发现,在低应变速率条件下推进剂失效机理主要为“脱湿”及粘合剂基体撕裂,而在高应变速率条件下的失效机理是以粒子脆断为主的固体填料损伤。

2.2 动态力学性能试验法

动态力学性能试验是指测试固体推进剂在交变载荷作用下产生的响应。该方法不仅可以研究固体推进剂粘合剂的内耗作用、形态结构转变,还可以对界面粘结、“脱湿”现象、固体内部缺陷等进行测试研究。正确地解析动态响应谱图中松弛转变的物理本质可了解材料内部微观结构,建立微观力学性能与宏观力学性能的关系。Herrmann 等^[29]利用动态力学性能试验法研究了 KS32 型推进剂受到冲击载荷前后的变化,发现其受到外力冲击后损耗系数曲线发生了改变,证明样品局部破坏或者固体填料与粘合剂基体的界面受损。该方法还可以帮助理解微观层面的一些作用机理,Aurilia 等^[30]通过动态力学试验与微结构分析,发现添加质量分数 2% 的有机改性层状硅酸盐 OMLS 后,热塑性聚氨酯出现新形态的作用机理,并且热塑性聚氨酯纳米复合物的性质主要由软段界面以及 OMLS 和硬段决定。

3 界面作用理论

关于复合材料界面的相互作用力一般认为可分为 3 种,分别是摩擦力、分子间作用力以及化学键力^[31-32],复合固体推进剂基体与填料间同样存在这 3 种力。了解界面作用机理一方面可通过测定相关参数表征 2 种物质的结合性能,另一方面可从改善相关参数的角度提高界面相互作用。

3.1 润湿吸附理论

在复合固体推进剂中,固体填料与基体间界面的形成可分为 2 个阶段:一是粘流态的基体与固体填料发生接触或润湿的过程;二是粘流态基体的固化过程。其中,第一阶段是填料与基体形成紧密接

触而导致界面良好结合的前提条件,要使粘合剂基体与填料紧密接触,粘合剂必须彻底地浸润固体表面。当粘合剂润湿固体填料达到平衡时,参量之间的关系可用 Young 方程表示[见式(1)]。

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} \quad (1)$$

式中, γ_{sv} 为填料表面张力,N/m; γ_{lv} 为粘合剂的表面张力,N/m; γ_{sl} 为粘合剂填料间的界面张力,N/m; θ 为两相接触角,(°)。

θ 角越大,界面结合强度越大。同时应注意,单纯以粘合剂在固体表面的润湿程度来判定固体填料与粘合剂的粘结效果是不全面的。以上分析是从热力学角度表示润湿程度与粘结强度的关系,在两相混合过程中还涉及到润湿速度,而润湿速度受体系表面粗糙度、黏度、相对分子质量等因素的影响。为了形成良好的粘结,要求润湿速度大于粘合剂的固化速度,否则难以形成结合良好的界面。邱丰等^[33]采用分子动力学方法研究了 Pb 液滴在 Ni(100)晶面、(110)晶面和(111)晶面的铺展润湿行为。结果表明,Pb 液滴在 Ni(100)及(111)基底上的润湿铺展现象呈各向同性,而在 Ni(110)基底上的润湿铺展现象呈明显的各向异性。关于粘合剂在固体填料润湿行为的分子动力学模拟研究目前鲜有报道。

3.2 化学键理论

化学键理论的主要内容是:两相物质在接触过程中会发生化学反应而形成化学键,相较于由分子相互作用产生的范德华力,化学键力是界面粘合强度的主要贡献者。该理论认为,化学键的能量范围在 200~1050 kJ/mol,而一般范德华力的能量范围在 10~25 kJ/mol,至于靠机械摩擦作用产生的摩擦力作用更微,因此化学键可以阻止分子链在界面上的滑动,有效增强界面的粘结性能。按照化学键理论,界面两相表面含有大量活性基团,通过化学反应形成化学键,如果不能直接发生化学反应可引入偶联剂,通过偶联剂的媒介作用使两相间形成化学键。

固体推进剂中键合剂的使用正是利用了这一点,由于固体填料与粘合剂之间难以直接发生反应,加入的键合剂可参与粘合剂的固化反应与粘合剂形成化学键,同时可与固体填料发生化学反应或者形成氢键、离子键等具有较强的相互作用。虽然化学键理论是较早提出的界面理论之一,但仍有许多界面现象难以用该理论解释。另外,化学键的形成不仅要求界面分子要达到一定近的距离,还必须符合一定的量子化学条件,因此总的来说,化学键的数量有限,比次价键的数量要少得多。虽然化学键的强

度比范德华力要高很多,但是在界面中存在的仍然是范德华力。

3.3 酸碱作用理论

酸碱作用理论由 Fowks F M 最先提出,他认为聚合物基复合材料的填料和基体均可视为广义的酸碱,根据酸碱值可判定基体和填料的界面结合强度。可通过测定已知酸碱度的物质 A 和未知物 B 的相互作用求出未知物 B 的表面酸碱度。根据测得的填料和基体的酸碱值,可计算推进剂填料与基体间的酸碱作用焓,评判界面结合强度。参考文献[34-37]报道,邓剑如课题组对固体推进剂中组分间界面酸碱作用进行了大量研究,发现利用酸碱参数值可以很好地表征组分间的结合强度及键合剂的作用效果,为推进剂中填料的选择、填料表面改性及界面优化提供了理论和方法指导。酸碱作用理论与润湿吸附理论都是从分子间作用力的角度出发来表征界面强度,不同的是润湿吸附理论是从分子极性角度来表征,酸碱作用理论是从分子酸碱值角度进行表征。

另外,还有静电引力理论、过渡层理论等,静电引力理论认为基体和填料具有不同的电子带结构,两相接触时会发生电子转移从而形成双电层,两相靠这种双电层产生的静电力进行粘结。过渡层理论认为基体/填料界面处有一定的厚度,并且通过均匀传递界面应力来增强界面粘结强度。

以上几种理论均能从某种角度解释界面的作用原理,但是每种理论都有自身局限性,单一理论不能普遍地解释固体推进剂中所有界面现象,往往需要多种理论进行多角度解释。实际上,基体/填料的界面非常复杂,不同体系中的界面形式也不尽相同,有些界面理论也只是假设和猜想结果,还没有相关的实验进行直接证明。

4 结语

基体/填料界面问题一直是固体推进剂发展中不可忽视的研究重点。从界面表征方法、力学测试手段和界面作用机理 3 个方面对固体推进剂中的基体/填料界面研究现状进行了总结,为研究新型推进剂的界面作用以及解释界面作用机理提供了思路 and 依据。目前,可从以下方面开展基体/填料界面作用的研究:

(1)设计相关实验,制备单一基体/填料界面相进行研究,以减少其他因素的干扰。

(2)从微观角度测试界面处的力学性质及变化

规律。

(3)从分子动力学角度深入研究界面的形成过程及界面粘结强度关系。

参考文献

- [1] Chaturvedi S, Dave P N. Solid propellants: AP/HTPB composite propellants [J/OL]. Arabian Journal of Chemistry, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>.
- [2] Huggett C, Bartley C E, Mills M M. Solid propellant rockets [M]. New Jersey: Princeton University Press, 2015: 1-176.
- [3] 张炜, 鲍桐, 周星. 火箭推进剂 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 143-159.
- [4] 侯林法. 复合固体推进剂 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 1994: 36-52.
- [5] 杜永强, 郑坚, 彭威, 等. HTPB 推进剂贮存老化建模及寿命预估研究综述 [J]. 化工进展, 2016, 35(S2): 219-224.
- [6] 秦浩, 杜仕国, 闫军, 等. 固体推进剂老化性能研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1862-1865.
- [7] 王玉峰, 董可海, 曲凯, 等. 复合固体推进剂振动疲劳损伤耗散特性研究 [J]. 四川兵工学报, 2015, 36(11): 23-25.
- [8] 陈广南. 固体火箭发动机机械撞击载荷作用下安全性研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2015.
- [9] Sojourner T S, Richardson D E, Allen B D, et al. Solid rocket booster reliability and historical failure modes review [C]. 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 2015.
- [10] Wu W E, Chen C, Fu X, et al. The correlation between chemical stability and binder network structure in NEPE propellant [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2017, 42(5): 1-7.
- [11] Zhou Q C, Xu J S, Chen X, et al. Review of the adhesively bonded interface in a solid rocket motor [J]. The Journal of Adhesion, 2016, 92(5): 402-428.
- [12] Naya T, Kohga M. Influences of particle size and content of RDX on burning characteristics of RDX-based propellant [J]. Aerospace Science and Technology, 2014, 32(1): 26-34.
- [13] Hori K, Iwama A, Fukuda T. On the adhesion between hydroxyl-terminated polybutadiene fuel-binder and ammonium perchlorate. Performance of bonding agents [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1985, 10(6): 176-180.
- [14] Hori K, Iwama A, Fukuda T. FT-IR spectroscopic study on the interaction between ammonium perchlorate and bonding agents [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1990, 15(3): 99-102.
- [15] Gui D, Zong Y, Ding S, et al. In-situ characterization and cure kinetics in NEPE propellant/HTPB liner interface by microscopic FT-IR [J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2017, 42(4): 410-416.
- [16] McDonald B A, Rice J R, Kirkham M W. Humidity induced burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammoni-

- um perchlorate/HTPB composite propellant[J]. Combustion and Flame, 2014, 161(1): 363-369.
- [17] Zhang X L, Liu M E, Tan X L, et al. Synthesis and application of borate ester bonding agents for a four-component hydroxyl-terminated polybutadiene propellant[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(6): 831-837.
- [18] Zhang X L, Liu M E, Liu W Z, et al. Synthesis and interfacial adhesion interaction of borate ester bonding agents used for HTPB propellant[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 41(5): 814-821.
- [19] 魏小琴, 杨万均, 罗天元, 等. X 射线光电子能谱在 HTPB 推进剂老化机理研究中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 52-57.
- [20] Chen Y, Liu Y F, Shi L, et al. Study on the synthesis and interfacial interaction performance of novel dodecylamine-based bonding agents used for composite solid propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(1): 50-59.
- [21] 张兴高, 张炜, 芦伟, 等. HTPB 推进剂填料/基体界面粘性能老化特性研究[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 269-273.
- [22] 喻鸿钢. 复合固体推进剂界面粘结的预估、表征及优化[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [23] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014: 56-92.
- [24] 王建祥, 陈建康, 白树林. 基于损伤演化的共混/填充高聚物体系本构关系研究进展[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 1-7.
- [25] 王国强, 史爱娟, 丁黎, 等. 丁羟推进剂的热加速老化化学性能及寿命预估[J]. 火炸药学报, 2015, 38(1): 47-50.
- [26] Wang Z J, Qiang H F, Wang G, et al. Tensile mechanical properties and constitutive model for HTPB propellant at low temperature and high strain rate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(24): 42104-42112.
- [27] Wang Z J, Qiang H F, Wang G. Experimental investigation on high strain rate tensile behaviors of HTPB propellant at low temperatures[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(6): 814-820.
- [28] Wang Z J, Qiang H F, Wang G, et al. A new test method to obtain biaxial tensile behaviors of solid propellant at high strain rates[J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(6): 515-524.
- [29] Herrmann M, Förster-Barth U, Bohn M A, et al. Microstructure of the HMX-Based PBX KS32 after mechanical loading[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2015, 40(6): 880-885.
- [30] Aurilia M, Piscitelli F, Sorrentino L, et al. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite; the role of the interfaces[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 925-936.
- [31] 赵俊会. 高分子化学与物理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [32] 杨彪. 聚合物材料的表面与界面[M]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [33] 邱丰, 王猛, 周化光, 等. Pb 液滴在 Ni 基底润湿铺展行为的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2013, 62(12): 120203-120209.
- [34] 朱锦涛, 邓剑如, 盛亚俊, 等. 界面酸碱作用理论在聚合物基复合材料界面粘接性能研究中的应用[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2002, 29(3): 20-24.
- [35] 喻鸿钢, 邓剑如, 申红光, 等. 丁羟推进剂组分间界面酸碱作用研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(6): 659-662.
- [36] 张习龙, 刘苗娥, 王祝愿, 等. BEBA 对丁羟推进剂界面粘接作用的研究[J]. 固体火箭技术, 2016, 39(5): 667-671.
- [37] 崔瑞禧, 张炜, 邓剑如. 硼酸酯键合剂在丁羟四组元推进剂中作用机理研究[J]. 推进技术, 2010, 31(4): 448-451.

收稿日期: 2017-07-10

修稿日期: 2018-09-10

(上接第 27 页)

- [30] Oleyaei S A, Almasi H, Ghanbarzadeh B, et al. Synergistic reinforcing effect of TiO₂ and montmorillonite on potato starch nanocomposite films; thermal, mechanical and barrier properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152: 253-262.
- [31] 宋贤良, 叶盛英, 钟明军, 等. 掺杂纳米 TiO₂ 对小麦蛋白膜力学性能的影响及表征[J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 533-537.
- [32] 常欢, 李东立, 刘辉, 等. 纳米 SiO₂ 改性聚丙烯薄膜的制备及力学性能研究[J]. 北京印刷学院学报, 2016, 24(6): 68-70.
- [33] De Silva R T, Mantilaka M, Ratnayake S P, et al. Nano-MgO reinforced chitosan nanocomposites for high performance packaging applications with improved mechanical, thermal and barrier properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 739-747.
- [34] 王坤, 王稳航, 张义, 等. 添加单宁对明胶可食膜性质的影响[J]. 现代食品科技, 2017, 33(3): 251-256.
- [35] 董俊秀, 孙辉, 陈文锋, 等. 生物可降解 PLA/PCL 共混包装薄膜的结构与阻隔性能研究[J]. 包装世界, 2017(1): 31-33.
- [36] 陈晨伟, 陈柚吉, 许哲玮, 等. 微晶纤维素改性对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 85-90.
- [37] Noshirvani N, Ghanbarzadeh B, Fasihi H, et al. Starch-PVA nanocomposite film incorporated with cellulose nanocrystals and MMT: a comparative study[J]. International Journal of Food Engineering, 2016, 12(1): 37-48.
- [38] Dang K M, Yoksan R. Morphological characteristics and barrier properties of thermoplastic starch/chitosan blown film[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150: 40-47.

收稿日期: 2018-06-12