

研究进展

多糖类天然高分子/PVA可生物降解共混膜的研究进展

高喜平¹, 王晓¹, 杜丽媛², 赵子潇³, 王晓欢¹, 姚大虎¹, 张玉清¹

(1. 河南科技大学, 洛阳 471023; 2. 黎明化工研究设计院有限责任公司, 洛阳 471000;

3. 浙江大学, 杭州 310027)

摘要: **目的** 综述天然高分子(淀粉、羧甲基纤维素、壳聚糖、海藻酸钠和木质素)与聚乙烯醇(PVA)复合制备可生物降解共混膜的方法及性能的研究进展。**方法** 分类讨论淀粉、羧甲基纤维素、壳聚糖、海藻酸钠、木质素分别与PVA进行共混制备共混膜的方法及应用。**结果** 总结了多糖类天然高分子/PVA共混膜的研究与应用进展,并指出了该类共混膜今后发展的方向。**结论** 多糖类天然高分子/PVA可生物降解共混膜的研究是目前科研的热点之一,该共混膜对降低环境污染和节约能源具有重要的意义,具有广阔的应用前景。

关键词: 聚乙烯醇; 天然高分子; 共混膜; 生物降解

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0074-06

Research Progress in Polysaccharide Natural Polymer/PVA Biodegradable Blend Films

GAO Xi-ping¹, WANG Xiao¹, DU Li-yuan², ZHAO Zi-xiao³, WANG Xiao-huan¹,
YAO Da-hu¹, ZHANG Yu-qing¹

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Liming Research and Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, China; 3. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT: The research progress in preparation and property of the polysaccharide natural polymer/PVA biodegradable blend films using PVA and polysaccharide natural polymers such as starch, carboxymethyl cellulose, chitosan, sodium alginate and lignin as raw materials was reviewed in this paper. In this paper, method and application of blending of starch, carboxymethyl cellulose, chitosan, sodium alginate and lignin respectively with PVA in order to prepare the blend films were discussed. The researches and applications of the polysaccharide natural polymer/PVA biodegradable blend films were summarized. And the future development of the blend films was pointed out. The research of the polysaccharide natural polymer/PVA biodegradable blend films is one of the hot spots in scientific research fields. The blend films have important significance for reducing environmental pollution and saving energy. Therefore, the blend films have broad application prospects in the future.

KEY WORDS: poly(vinyl alcohol); natural polymer; blend films; biodegradation

近年来,以石油为原料制备的包装塑料在带给人们生产生活便利的同时,其废弃后所导致的“白色污染”问题日趋严重,已严重威胁到人类赖以生存的自

然环境。石油是一种不可再生的资源,随着被大量的开采利用,其也面临枯竭的危机。为了解决不可降解包装材料所面临的环境和资源问题,人们逐渐认识到

收稿日期: 2015-08-03

基金项目: 河南科技大学青年基金(2013QN007); 河南科技大学启动基金(13480052); 河南科技大学大学生研究训练计划(2015058); 河南科技大学培育基金(2013ZCX005)

作者简介: 高喜平(1979—),男,河南社旗人,博士,河南科技大学讲师,主要研究方向为高分子材料。

研究和开发以天然高分子为原料的包装材料的重要性。天然高分子是指来源于自然界中的动、植物及微生物资源,常见的如淀粉、纤维素、壳聚糖、海藻酸盐、甲壳素、胶原、明胶等,其具有来源丰富、可再生、无毒、生物相容性好等优点^[1-3]。这些天然高分子材料在废弃后易被自然界中的微生物所降解,具有良好的生物降解性,属环境友好型材料。开发和利用天然高分子作为包装材料已成为研究的热点。

纯天然高分子在用作膜材料时,由于其自身结构和性质的特点,其膜往往存在质脆、力学性能差、不耐水及潮湿环境下易变质等缺陷^[4-6],限制了它的广泛应用。为了改善纯天然高分子膜的这些缺点,扩大其应用范围和领域,通常需对其进行改性处理。共混改性是一种操作简单、效果明显的改性方法^[7]。聚乙烯醇(PVA)与天然高分子共混改性是一种常见的改性方法。PVA是一种无毒的水溶性高分子,由聚醋酸乙烯酯水解得到,具有良好的成膜性、力学性能、生物相容性、耐溶剂性能等,且可降解^[8-10];它易溶于热水,在室温下具有较低的溶解能力。将PVA与天然高分子共混制备共混膜,可改善纯天然高分子膜的缺陷,从而扩大天然高分子的应用领域。这里综述了天然高分子(如淀粉、羧甲基纤维素、壳聚糖、海藻酸钠等)与PVA复合制备可生物降解共混膜的研究进展,对共混膜的制备方法、结构表征及性能测试等进行了阐述。

1 淀粉与PVA共混

淀粉是由许多葡萄糖单元经糖苷键连接而成的多糖类天然高分子,具有来源广泛、可再生、价格低廉、可生物降解、可食用等优点,被广泛地应用在组织工程、食品药品包装等领域。淀粉与PVA共混制备的淀粉/PVA共混膜既保留了淀粉的良好降解性又提高了淀粉膜的力学性能,已成为科研领域的研究热点之一。目前,淀粉/PVA共混膜的制备主要有熔融共混法和溶液共混法,其中以溶液共混、流延成形法最为常见,其实施起来较为简便,而熔融共混、吹膜法则应用较少。

许立帆等^[11]以马铃薯淀粉、PVA为原料,在甘油为增塑剂的条件下,采用熔融共混、吹塑成形法制备了PVA/淀粉共混膜。研究结果表明,随增塑剂用量的增加,物料的加工温度降低,说明增塑剂降低了共混物的熔点;PVA/淀粉共混物的优选造粒温度为165~180℃,吹膜温度为205~220℃较佳;筛选了共混物较佳的配比条件。

谭英杰等^[12]以玉米淀粉和PVA为原料,甘油为增塑剂,采用溶液共混法制备了淀粉/PVA膜,考察了原料配比、甘油含量对共混膜力学性能、耐油性能和结晶性能的影响。李增和等^[13]以甲醛为交联剂、甘油为增塑剂,成功制备了甲醛改性的淀粉/PVA共混膜,并考察了淀粉与PVA的质量比、反应温度、甲醛用量等对共混膜性能的影响。

Luo等^[14]采用溶液法制备了玉米淀粉/PVA共混膜,考察了淀粉的糊化及添加剂(甘油和尿素)对共混膜的形貌和热行为的影响。研究表明,由糊化淀粉制备的共混膜的熔点高于未糊化淀粉所制备的共混膜的熔点,这是由于淀粉在糊化过程中破坏了淀粉颗粒的晶体结构,从而增强了淀粉与PVA之间的氢键作用;甘油和尿素的加入降低了共混膜的起始热失重温度。

Hua等^[15]首先以淀粉和乳酸为原料,在NaOH为催化剂的条件下,采用接枝共聚的方法制备了淀粉-聚乳酸接枝共聚物,然后再将该接枝共聚物与PVA以溶液共混法制备了淀粉-聚乳酸接枝共聚物/PVA复合膜。研究结果表明,与淀粉/PVA共混膜相比,淀粉-聚乳酸接枝共聚物/PVA复合膜的抗拉强度和断裂伸长率分别提高了69.15%和84.22%,而吸水率降低了50.39%,热稳定性有所提高;这些表明,对淀粉进行改性,可提高淀粉/PVA共混膜的力学性能、耐水性和热稳定性。

淀粉与PVA共混制备的淀粉/PVA可生物降解共混膜,具有较好的力学性能、阻隔性、生物降解性,且有价格较低的优势,因此,该共混膜今后在食品、药品、农业等方面具有广阔的应用前景。

2 羧甲基纤维素与PVA共混

羧甲基纤维素,简称CMC,是一种水溶性纤维素醚,是可再生天然纤维素的重要衍生物之一,通常具有实用价值的是其钠盐,因此CMC往往指的是羧甲基纤维素钠^[16-17]。CMC来源广泛、价格低廉,具有优良的成膜性、可生物降解性,但CMC单独用作膜材料时存在膜质脆、耐水性较差的缺点^[18-19],因此很少单独用作包装材料,一般多与其他高分子进行共混改性来使用。目前,其与PVA进行共混改性以提高其力学性能和耐水性已成为研究的热点之一。

周江月等^[20]以PVA和CMC为原料,采用溶液共混法制备了PVA/CMC共混膜,对共混膜进行了结构表征和性能测试。结果表明,PVA/CMC共混膜的综合力

学性能较单一组分有所提高;利用 CaCl_2 溶液和磷酸溶液可有效地对共混膜进行交联,交联后的共混膜在醇水混合溶液中可稳定存在。

杨海燕等^[21]以戊二醛为交联剂制备了交联改性的PVA/CMC共混膜。研究表明,共混膜的阻水性和阻氧性在戊二醛质量分数为8%以前,随戊二醛用量的增加而逐渐降低,但超过8%后,共混膜的阻氧性反而有所降低。成膜液的质量分数对膜的阻氧性影响较为显著,尤其在成膜液质量分数为5%时,膜的阻氧效果最好。

王碧等^[22]以明胶、CMC和PVA为原料,以溶液共混法制备了可望用在农业包装领域的肥料缓释包膜,并研究了膜的结构及性能。结果表明,在甘油增塑下,经过戊二醛交联,体系中组分间发生了交联作用,同时组分间的氢键等相互作用,使共混体系形成了一个稳定的复合体;戊二醛交联使共混膜的结晶度发生了一定的改变;戊二醛和甘油对膜的力学性能、吸水率有着明显的影响。

Ibrahim等^[23]以溶液共混法分别制备了PVA/纤维素膜和PVA/CMC膜,并对两者进行了比较。结果表明,CMC在PVA基体中的分散情况比溶解后的纤维素在PVA基体中的分散情况好,且PVA/CMC膜的断面较为平整、光滑;与纯PVA膜相比,PVA/CMC共混膜的化学气体透过率和水分透过率都较低,表明PVA/CMC共混膜的阻隔性较为明显。Sayed等^[24]也以溶液共混法制备了不同PVA含量的PVA/CMC共混膜,并研究了膜的热性能。结果显示,PVA/CMC共混膜的热稳定性随组分中CMC含量的增加而增强。

目前,PVA/CMC共混膜的制备主要是采用水溶液共混法,研究多集中于结构和性能方面,而对于膜的应用研究和制备方法报道不多。

3 壳聚糖与PVA共混

壳聚糖是一种仅次于纤维素的第二大生物多糖,是迄今为止发现的天然多糖中唯一的碱性多糖,也是为数不多的具有荷电性质的天然高分子^[25-26]。其通常由甲壳素经过脱乙酰化反应制得,在自然界中含量丰富^[27-28]。壳聚糖具有良好的成膜性、阻隔性、抗菌性、生物降解性和生物相容性等^[29-31],将它用作包装材料已成为研究的热点之一。壳聚糖单独用作膜材料时存在着质脆、力学性能差等缺陷,限制了它的应用,它与PVA共混改性已广为报道。

Bonilla等^[32]采用溶液共混法制备了不同PVA含量

的PVA/壳聚糖共混膜,并对其进行了性能测试及结构表征。结果表明,共混膜中PVA与壳聚糖的相容性良好;与纯PVA相比,共混膜的断裂伸长率明显降低,但其硬度和抗拉强度则升高了;两者共混后,随壳聚糖含量的增加,共混膜的结晶度降低;壳聚糖的加入,提高了膜的抗菌性。

李佳睿^[33]以溶液共混法制备壳聚糖/PVA共混膜,并研究了增塑剂甘油的用量对共混膜抗拉强度、断裂伸长率、吸水率的影响。结果表明,当甘油质量分数为7%时,共混膜的综合性能最优,透光性较好,力学性能提高,吸水量较低。李璇等^[34]以壳聚糖、PVA为成膜的基体材料,向共混体里面加入药物水杨酸,制备了水杨酸-壳聚糖/PVA共混膜,并考察了水杨酸对膜性能的影响。

李若慧等^[35]采用溶液共混法制备了壳聚糖/PVA共混膜,以猪大肠为粘附对象,考察了不同工艺条件下所制备的共混膜对猪大肠的粘附特征,得到了较佳的工艺条件。Wang等^[36]以溶液共混法制备了负载有乳酸链球菌素的具有抗菌性的PVA/壳聚糖共混膜,并对其进行结构表征和性能测试。结果表明,PVA含量、壳聚糖含量对共混膜的水蒸气透过率、氧气透过率有明显影响;该共混膜对药物具有缓释效果,且具有抗菌性。

壳聚糖具有良好的生物相容性、生物降解性、抗菌性等,且无毒,但与淀粉、羧甲基纤维素相比,其成本较高,如用作普通的包装材料,不具有价格优势。壳聚糖/PVA共混膜多应用于燃料电池隔膜、药物载体膜、分离膜等附加值高的领域。

4 海藻酸钠与PVA共混

海藻酸钠(SA)是一种从褐藻类的海带或马尾藻中提取的多糖类高分子,其分子结构由1,4-聚- β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古罗糖醛酸组成,是海藻酸众多衍生物中的一种,其分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$,相对分子量为32 000~200 000左右^[37-38]。海藻酸钠具有良好的成膜性、生物相容性和生物降解性,且SA膜的阻氧性较好,被广泛应用于多种用途的膜材料制备。纯SA膜质脆、耐水性差,但与PVA共混改性可改善这些缺陷。PVA/SA共混膜的常见制备方法是溶液共混法。

陈红等^[39]以溶液共混法制备了不同PVA含量的PVA/SA共混膜,比较了膜的表面形态,并测试了膜的溶胀率、透气率和吸水率。其结果为,当PVA与SA

质量比为4:1时,共混膜为均匀透明、表面光滑且富有弹性的膜;共混膜的溶胀度随膜中PVA含量的增加而增大,在PVA与SA质量比为4:1时,膜的溶胀率最大,此时的透气率 $90.26(\text{g/m}^2)\cdot\text{h}$,与理想敷料的透气率 $104(\text{g/m}^2)\cdot\text{h}$ 接近,该共混膜可望在医用敷料方面得到应用。

任德财等^[40]采用溶液共混法制备了PVA/SA/多壁碳纳米管复合膜,并测试了性能。结果表明,当PVA与SA在等质量共混时,相容性较好;添加碳纳米管后,复合膜的抗拉强度增大,热稳定性增强;PVA/SA膜对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附效率较低,添加碳纳米管后,随着碳纳米管质量的增加,复合膜对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的吸附效率增加,碳纳米管添加量为60 mg时,其吸附率达到96.84%。

杨连利等^[41]制备了PVA-SA/钠化累托石(Na^+REC)复合膜,并研究了膜的结构及性能。研究结果表明,添加少量的PVA可与SA和 Na^+REC 形成插层型纳米复合膜;当PVA质量为SA质量的10%时,所制得的PVA-SA/ Na^+REC 复合膜的插层效果最好,该膜与SA/ Na^+REC 膜相比,抗拉强度提高了42.2%,断裂伸长率提高了35.4%,且复合膜具有较好的透光性和气液阻隔性。

Yang等^[42]用戊二醛为交联剂,制备了戊二醛交联改性的PVA/SA共混膜。结果表明,随SA含量的增加,共混膜的结晶度和熔点在降低;戊二醛交联影响着PVA/SA共混膜的离子电导率和渗透率,经过戊二醛交联后,PVA/SA共混膜对甲醇的渗透率明显降低。

PVA/SA共混膜由于所具有的生物相容性、力学性能和生物降解性等,因此可用作食品包装材料、医药敷料膜、分离膜。同时,SA中的羧基可与重金属离子作用,该膜还可用作水处理方面的吸附膜。

5 木质素与PVA共混

木质素是一种可再生的天然高分子,广泛存在于种子植物体中^[43],其与纤维素、半纤维素是构成植物骨架的主要成分。在自然界中,木质素含量丰富,是仅次于纤维素的第二大可再生植物资源。木质素具有无毒、可再生等优点,但存在着难以加工、难降解等特点,因此很难被利用。木质素分子结构中含有甲氧基、羟基、羰基等活泼官能团,因此可对其进行改性然后再加以利用。

姜黎等^[44]以改性后的木质素磺酸钙(HLS)和PVA为原料,在甘油增塑下,制备了HLS/PVA共混膜,并对

共混膜进行了结构表征和性能分析。结果表明,氢键作用使HLS和PVA两者具有较好的相容性;HLS对PVA膜具有增强和增加热稳定的效果;甘油增塑使共混膜的玻璃化转变温度、熔点、结晶度降低,而使相容性和韧性提高。

苏玲等^[45]以碱木质素和PVA为原料,甲醛为交联剂,采用溶液共混法制备甲醛交联的碱木质素/PVA膜。研究结果表明,与纯PVA膜相比,碱木质素加入后共混膜 CO_2 和 O_2 的透气性都减小,而甲醛交联后,上述气体的透过性增大;接触角实验显示,加入木质素后共混膜接触角变大,亲水性降低;甲醛交联后膜的接触角大于交联前的,说明交联后膜的耐水性提高。姜伟童等^[46]也以甲醛为交联剂制备了交联的碱木质素/PVA膜,并考察了该膜对钾肥、镁肥的缓释作用。结果表明,与纯PVA交联膜相比,碱木质素的加入不利于钾的缓释,而适量的碱木质素有利于镁的缓释,加入碱木质素的质量分数可达20%;加入适量甲醛有利于镁的缓释,加入的质量分数为3.59%时效果较佳;缓释膜肥对钾的缓释主要是分子结构的物理阻挡作用,而镁缓释既有物理阻挡作用还有木质素的螯合作用。

木质素虽然价廉易得,但难以加工,这限制了它的广泛应用。今后PVA/木质素共混膜的发展方向,首先是要解决制备、加工方面的难题。

6 结语

由PVA与多糖类天然高分子所制备的可生物降解共混膜,得到了国内外科研工作者的关注,但受加工方法、生产成本及性能等多方面因素的影响,与传统的石油基塑料薄膜相比,多糖类天然高分子/PVA共混膜的应用还远不够广泛。在制备方面,多以溶液共混、流延成形法为主,该法与PP,PVC和PE等传统包装材料的熔融共混、吹塑成形法相比,存在产能低、难以精准控制膜厚等缺点。如何规模化、标准化制备该类共混膜以及提高其耐水性等是今后的研究方向之一。

参考文献:

- [1] 张权,张婉玉,尹进,等.可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J].包装工程,2015,36(13):40—46.
ZHANG Quan, ZHANG Wan-yu, YIN Jin, et al. Preparation and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 40—46.
- [2] 何乐,陈复生,刘伯业,等.天然高分子可降解材料的研究与发展[J].化工新型材料,2011,39(5):4—6.

- HE Le, CHEN Fu-sheng, LIU Bo-ye, et al. New Direction of Natural Biodegradable Polymer Materials[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(5): 4—6.
- [3] SIONKOWSKA A. Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials: Review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(9): 1254—1276.
- [4] CHEN C H, WANG F Y, MAO C F, et al. Studies of Chitosan: Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol)/Gelatin Ternary Blend Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2008, 43(1): 37—42.
- [5] 尹国平, 陈志周, 张琳. 天然高分子/PVA 可生物降解材料研究[J]. 包装学报, 2013, 5(3): 20—24.
- YIN Guo-ping, CHEN Zhi-zhou, ZHANG Lin. Research on Natural Polymer/PVA Biodegradable Materials[J]. Packaging Journal, 2013, 5(3): 20—24.
- [6] YOON S D, PARK M H, BYUN H S. Mechanical and Water Barrier Properties of Starch/PVA Composite Films by Adding Nano-sized Poly(Methyl Methacrylate-co-acrylamide) Particles[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 676—686.
- [7] SU J F, HUANG Z, YUAN X Y, et al. Structure and Properties of Carboxymethyl Cellulose/Soy Protein Isolate Blend Edible Films Crosslinked by Maillard Reactions[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(1): 145—153.
- [8] 刘捷, 聂磊, 汤克勇. SiO₂/胶原水解物-聚乙烯醇杂化复合膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 59—63.
- LIU Jie, NIE Lei, TANG Ke-yong. Preparation and Properties of SiO₂/Collagen Hydrolysate Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Composite Films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 59—63.
- [9] CHATTERJEE B, GUPTA P N. Nanocomposite Films Dispersed with Silica Nanoparticles Extracted from Earthworm Humus[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012(23): 3355—3364.
- [10] HU H W, XIN J H, HU H, et al. Glutaraldehyde-Chitosan and Poly(Vinyl Alcohol) Blends, and Fluorescence Their Nano-silica Composite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 91(1): 305—313.
- [11] 许立帆, 苑会林, 李洪飞. PVA/淀粉薄膜挤出吹塑工艺及性能研究[J]. 塑料, 2008, 38(2): 83—86.
- XU Li-fan, YUAN Hui-lin, LI Hong-fei. The Technology of PVA/Starch Bubble Film[J]. Plastics, 2008, 38(2): 83—86.
- [12] 谭英杰, 梁玉蓉, 袁丁. 淀粉基/聚乙烯醇复合薄膜的制备及性能研究[J]. 中北大学学报, 2012, 33(3): 304—308.
- TAN Ying-jie, LIANG Yu-rong, YUAN Ding. Preparation and Properties of Starch-Based/PVA Composite Films[J]. Journal of North University of China, 2012, 33(3): 304—308.
- [13] 李增和, 丛洪杰, 杨柳, 等. 淀粉/聚乙烯醇全降解缓释塑料薄膜的制备与性能研究[J]. 化工科技, 2010, 18(6): 29—33.
- LI Zeng-he, CONG Hong-jie, YANG Liu, et al. Preparation and Properties of Starch/Polyvinyl Alcohol Full Degradable Plastics Membrane[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2010, 18(6): 29—33.
- [14] LUO X G, LI J W, LIN X Y. Effect of Gelatinization and Additives on Morphology and Thermal Behavior of Corn Starch/PVA Blend Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1595—1600.
- [15] HUA Y M, WANG Q L, TANG M R. Preparation and Properties of Starch-g-PLA/poly(vinyl alcohol) Composite Film[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(2): 384—388.
- [16] 汪学荣, 阚建全, 邓尚贵. 羧甲基纤维素钠在食品工业中应用及研究现状[J]. 粮食与油脂, 2006(3): 42—45.
- WANG Xue-rong, KAN Jian-quan, DENG Shang-gui. Application and Studying Situation of Sodium Carboxymethyl Cellulose in Food Industry[J]. Cereals and Oils, 2006(3): 42—45.
- [17] RACHTANAPUN P, LUANGKAMIN S, TANPRASERT K, et al. Carboxymethyl Cellulose Film from Durian Rind[J]. LWT Food Science and Technology, 2012, 48(1): 52—58.
- [18] GHANBARZADEH B, ALMASI H. Physical Properties of Edible Emulsified Films Based on Carboxymethyl Cellulose and Oleic Acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(1): 44—49.
- [19] MUPPALLA S R, KANATT S R, CHAWLA S P, et al. Carboxymethyl Cellulose-Polyvinyl Alcohol Films with Clove Oil for Active Packaging of Ground Chicken Meat[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2014, 2(2): 51—58.
- [20] 周江月, 李光, 李玲俐, 等. 聚乙烯醇-羧甲基纤维素钠共混膜的制备与性能[J]. 功能高分子, 2009, 22(3): 307—312.
- ZHOU Jiang-yue, LI Guang, LI Ling-li, et al. Preparation and Characterization of PVA CMC Blend Films[J]. Journal of Functional Polymers, 2009, 22(3): 307—312.
- [21] 杨海燕, 邹平, 陈宗道. 甜菜羧甲基纤维素与聚乙烯醇复合膜阻隔特性影响因素的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 203—206.
- YANG Hai-yan, ZOU Ping, CHEN Zong-dao. Study on Affecting Factors of Barrier Properties of Beet Carboxymethyl Cellulose-Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. Food Science, 2008, 29(10): 203—206.
- [22] 王碧, 李建凤, 邱艳. 明胶-聚乙烯醇-羧甲基纤维素三元复合肥料缓释膜及其性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2011, 21(5): 18—24.
- WANG Bi, LI Jian-feng, QIU Yan. Study on Preparation and Properties of Gelatin-Polyvinyl alcohol Carboxymethyl Cellulose Complex Film of Slow Release Fertilizer[J]. Leather Science and Engineering, 2011, 21(5): 18—24.
- [23] IBRAHIM M M, KOSCHELLA A, KADRY G, et al. Evaluation of Cellulose and Carboxymethyl Cellulose/Poly(Vinyl Alcohol) Membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1): 414—420.

- [24] SAYED S, MAHMOUD K H, FATAH A A, et al. DSC, TGA and Dielectric Properties of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blends[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2011 (21):4068—4076.
- [25] 吕勇, 宋词, 龙柱, 等. 不同脱乙酰度壳聚糖制备及涂布纸包装性能研究[J]. *包装工程*, 2013, 34 (11):1—4.
LYU Yong, SONG Ci, LONG Zhu, et al. Preparation of Chitosan with Different Degree of Deacetylation Value and Packaging Performance of Its Coated Paper[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34 (11):1—4.
- [26] 梁凯, 杜予民, 李艳, 等. 三偏磷酸钠交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备及其性能研究[J]. *分析科学学报*, 2012, 28 (4):455—458.
LIANG Kai, DU Yu-min, LI Yan, et al. The Properties and Preparation of Stmp-crosslinked Chitosan/PVA Blend Films [J]. *Journal of Analytical Science*, 2012, 28 (4):455—458.
- [27] 吴刚. 壳聚糖的应用[J]. *滁州学院学报*, 2005, 7 (1):110—112.
WU Gang. Application of Chitosan[J]. *Journal of Chuzhou University*, 2005, 7 (1):110—112.
- [28] KOWALCZYK D, KORDOWSKA W M, NOWAK J, et al. Characterization of Films Based on Chitosan Lactate and Its Blends with Oxidized Starch and Gelatin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015 (7):350—359.
- [29] PANDELE A M, IONITA M, CRICA L, et al. Synthesis, Characterization, and in Vitro Studies of Grapheme Oxide/Chitosan-Polyvinyl Alcohol Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102 (1):813—820.
- [30] 申景博, 韩永生. 壳聚糖-淀粉-聚乙烯醇共混改善壳聚糖膜性能的研究[J]. *包装工程*, 2007, 28 (12):52—56.
SHEN Jing-bo, HAN Yong-sheng. Study on Improving Properties of Chitosan Film by Blending Chitosan, Starch and PVA [J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28 (12):52—56.
- [31] LIU Z Y, GE X J, LU Y, et al. Effects of Chitosan Molecular Weight and Degree of Deacetylation on the Properties of Gelatine-Based Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 26 (1):311—317.
- [32] BONILLA J, FORTUNATI E, TAR S L, et al. Physical, Structural and Antimicrobial Properties of Poly Vinyl Alcohol/Chitosan Biodegradable Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35 (1):463—470.
- [33] 李佳睿. 增塑剂对壳聚糖-PVA共混膜性能的影响[J]. *内蒙古民族大学学报*, 2013, 28 (1):31—33.
LI Jia-rui. Effects of Plasticizer on the Properties of Chitosan PVA Blend Films[J]. *Journal of Inner Mongolia University for Nationalities*, 2013, 28 (1):31—33.
- [34] 李璇, 李明春, 辛梅华, 等. 水杨酸-壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28 (12):122—125.
LI Xuan, LI Ming-chun, XIN Mei-hua, et al. Preparation and Properties of Salicylic Acid Chitosan Poly (Vinyl Alcohol) Blend Films[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28 (12):122—125.
- [35] 李若慧, 常康威, 张立华, 等. 工艺条件对壳聚糖和聚乙烯醇共混膜的生物粘附性影响[J]. *化工新型材料*, 2012, 40 (7):131—133.
LI Ruo-hui, CHANG Kang-wei, ZHANG Li-hua, et al. Bio-adhesion Property of Blend Membrane of Chitosan and Polyvinyl Alcohol[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40 (7):131—133.
- [36] WANG H L, ZHANG R, ZHANG H, et al. Kinetics and Functional Effectiveness of Nisin Loaded Antimicrobial Packaging Film Based on Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015 (2):64—71.
- [37] 王秀娟, 张坤生, 任云霞, 等. 海藻酸钠凝胶特性的研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29 (2):259—262.
WANG Xiu-juan, ZHANG Kun-sheng, REN Yun-xia, et al. Study on the Gelling Properties of Sodium Alginate[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2008, 29 (2):259—262.
- [38] NAGASAWA N, MITOMO H, YOSHII F, et al. Radiation Induced Degradation of Sodium Alginate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69 (3):279—285.
- [39] 陈红, 俞珊, 徐静, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钠复合膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39 (9):62—63.
CHEN Hong, YU Shan, XU Jing, et al. Preparation and Performance Research of PVA/SA Composite Membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39 (9):62—63.
- [40] 任德财, 林鹏, 赵冬梅, 等. 聚乙烯醇/海藻酸钠/碳纳米管复合膜的制备及其吸附性能[J]. *化工新型材料*, 2013, 41 (7):51—53.
REN De-cai, LIN Peng, ZHAO Dong-mei, et al. Preparation and Adsorption of Polyvinyl alcohol/Sodium Alginate/MWNTs Blend Films[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41 (7):51—53.
- [41] 杨连利. 聚乙烯醇-海藻酸钠/累托石纳米复合膜结构及性能研究[J]. *包装工程*, 2011, 32 (3):5—8.
YANG Lian-li. Study of Structure and Property of Polyvinyl Alcohol Sodium Alginate/Na-Rectorite Nanofilm[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32 (3):5—8.
- [42] YANG J M, WANG N C, CHIU H C. Preparation and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate Blended Membrane for Alkaline Solid Polymer Electrolytes Membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014 (1):139—148.
- [43] MIRANDA C S, FERREIRA M S, MAGALHAES M T, et al. Starch-Based Films Plasticized with Glycerol and Lignin from Piassava Fiber Reinforced with Nanocrystals from Eucalyptus [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2 (1):134—140.

参考文献:

- [1] 黄颖为. 包装机械结构与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
HUANG Ying-wei. The Structure and Design of Packaging Machinery[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2007.
- [2] 吕帅, 张裕中. 高粘稠物料在灌装阀体内的流动状态分析[J]. 包装工程, 2012, 33(15): 10—15.
LYU Shuai, ZHANG Yu-zhong. CFD Analysis of High Viscous Material in Filling Piston[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(15): 10—15.
- [3] RAHAMAN M F, BARI S, VEALE D. Flow Investigation of the Product Fill Valve of Filling Machine for Packaging Liquid Products[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85(2): 252—258.
- [4] 屠凤莲, 崔岩. 下开阀式塑料灌装阀[J]. 包装工程, 2014, 35(7): 101—103.
TU Feng-lian, CUI Yan. Plastic Filling Valve Opening by Valve-stem Moving Down[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(7): 101—103.
- [5] JIANG Jun-xia, LI Qin-liang, WU Zhi-chao, et al. Numerical Simulation of Mould Filling Process for Pressure Plate and Valve Handle in LFC[J]. China Foundry, 2010, 7(4): 367—372.
- [6] BARI S, VEALE D. Improvement of BIB Packaging Product Filling Valve CIP Performance and Efficiency[J]. Food and Bioproducts Processing. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part C, 2012, 90(4): 849—857.
- [7] 庆波, 李东波, 何非. 双列旋转式灌装机设计[J]. 包装工程, 2014, 35(19): 69—72.
QING Bo, LI Dong-bo, HE Fei. Design of Double-row Rotary Filling Machine[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 69—72.
- [8] 刘筱霞. 包装机械[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [9] 陈昌伟, 胡国清, 张冬至. 灌装阀及旋盖头测试实验装置设计[J]. 包装工程, 2009, 30(3): 47—49.
CHEN Chang-wei, HU Guo-qing, ZHANG Dong-zhi. Design of Testing Device for Filling Valve and Capping Head[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(3): 47—49.
- [10] 闻邦椿. 机械设计手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
WEN Bang-chun. Mechanical Design Manual[M]. Beijing: China Machine Press, 2010.
- [11] 丁毅, 贾向丽, 李国志. 半流体液料的灌装阀口径的确定[J]. 包装工程, 2007, 28(5): 78—79.
DING Yi, JIA Xiang-li, LI Guo-zhi. Determination on Filling Valve Caliber for Semiliquid[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(5): 78—79.
- [12] 王海兵, 叶鹏, 苗加乐, 等. 重力灌装阀的改进[J]. 轻工机械, 2012, 30(2): 90—93.
WANG Hai-bing, YE Peng, MIAO Jia-le, et al. Improvement on Gravity Filling Valve[J]. Light Industry Machinery, 2012, 30(2): 90—93.
- [13] 高燕红, 刘茂生. 液体灌装系统方案[J]. 航空精密制造技术, 2009, 45(4): 61—62.
GAO Yan-hong, LIU Mao-sheng. Design of Liquid Filling System[J]. Aviation Precision Manufacturing Technology, 2009, 45(4): 61—62.
- [14] 吴其叶. 高精度液体定量灌装阀系统的结构及原理[J]. 轻工机械, 2003(2): 58—59.
WU Qi-ye. The Structure and Principle of the High Precision Quantitative Liquid Filling Valve[J]. Light Industry Machinery, 2003(2): 58—59.
- [15] 孔祥玉, 顾建新, 刘瑜. 外置式流体机械灌装阀[J]. 饮料工业, 2002, 5(5): 37—41.
KONG Xiang-yu, GU Jian-xin, LIU Yu. Externally Positioned Mechanical Liquid Filling Valve[J]. Beverage Industry, 2002, 5(5): 37—41.

(上接第79页)

- [44] 姜黎, 叶德展, 张明华, 等. 木质素磺酸钙/聚乙烯醇共混体系的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 32—37.
JIANG Li, YE De-zhan, ZHANG Ming-hua, et al. Structure and Properties of Lignosulfonate Calcium/Polyvinyl Alcohol Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(5): 32—37.
- [45] 苏玲, 方桂珍. 甲醛交联碱木质素-聚乙烯醇薄膜的透光性和透气性[J]. 农业工程学报, 2014, 30(4): 239—246.
SU Ling, FANG Gui-zhen. Light Transmittance and Gas Per-

- meability of Alkaline Lignin-Polyvinyl Alcohol Film with Formaldehyde Crosslinker[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(4): 239—246.
- [46] 姜伟童, 于淼, 房雷, 等. 交联碱木质素-聚乙烯醇基钾镁缓释膜肥对钾、镁的缓释性能[J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(6): 165—170.
JIANG Wei-tong, YU Miao, FANG Lei, et al. Release Performance for K and Mg from Alkaline Lignin/Polyvinyl Alcohol Cross Linked Slow Release Film Fertilizer[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2014, 36(6): 165—170.