

微晶纤维素改性对聚乙烯醇薄膜性能的影响

陈晨伟^{1,2}, 陈柚吉¹, 许哲玮¹, 马亚蕊¹, 刘晋良¹, 谢晶^{1,2}

(1.上海海洋大学, 上海 201306; 2.上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: **目的** 研究不同添加量的微晶纤维素(MCC)对聚乙烯醇(PVA)薄膜性能的影响。**方法** 通过共混溶液流延法制备得到 MCC 质量分数不同(0%, 1%, 2%, 3%, 4%)的 PVA 薄膜, 测定分析 MCC 含量不同对 PVA 薄膜的颜色、光学性能、力学性能、阻隔性能、热稳定性和表面微观形态的影响。**结果** 随着 MCC 含量的增加, PVA 薄膜的透光率和断裂伸长率显著降低, 雾度和抗拉强度显著增加, 与纯 PVA 薄膜相比, MCC 质量分数为 4% 的 PVA 薄膜的抗拉强度增加了 64.8%, 断裂伸长率降低了 14.7%, 水蒸气透过系数显著降低。当 MCC 质量分数从 0% 增加到 3% 时, 薄膜的氧气透过系数由 $2.145 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低到 $1.393 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 但当 MCC 质量分数为 4% 时, 薄膜的氧气透过系数略有增加。MCC 的加入使得薄膜的热稳定性提高, 初始分解温度略有升高, 当 MCC 质量分数为 4% 时, 薄膜表面和横截面局部区域可以观察到少量的大颗粒出现团聚现象。**结论** MCC 的加入提高了 PVA 薄膜的力学性能、疏水性、阻隔性、热稳定性, 控制好其加入量可以有效改善 PVA 薄膜的性能。

关键词: 微晶纤维素; 聚乙烯醇; 薄膜; 力学性能

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0085-06

Effect of Modified Microcrystalline Cellulose on Properties of Poly-(Vinyl Alcohol) Film

CHEN Chen-wei^{1,2}, CHEN You-ji¹, XU Zhe-wei¹, MA Ya-rui¹, LIU Jin-liang¹, XIE Jing^{1,2}

(1. Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research

Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to research the effect of microcrystalline cellulose (MCC) with different concentrations on the properties of poly-(vinyl alcohol) film. The PVA films containing MCC with different concentrations (0%, 1%, 2%, 3% and 4% of PVA weight) were prepared by solution casting method. The effect of microcrystalline cellulose (MCC) with different concentrations on the properties of poly-(vinyl alcohol) film was detected and analyzed, including color, optical property, mechanical property, barrier property, thermal stability and topographical microstructure. With the increasing concentration of MCC, the light transmittance and elongation at break of the PVA films decreased significantly, and the haze and tensile strength increased significantly. Compared with the pure PVA film, the tensile strength of the PVA film containing 4% MCC increased by 64.8% and the elongation at break decreased by 14.7%. The water vapor transmission coefficient of the PVA films decreased significantly. When the concentration of MCC increased from 0% to 3%, the oxygen transmission coefficient of the PVA films decreased from $2.145 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ to $1.393 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. However, the oxygen transmission coefficient of the PVA film containing 4% MCC increased slightly. The thermal stability of PVA films was improved and their initial decomposition temperatures slightly increased with MCC added to the films. The agglomeration of large particles on the surface and part of the cross section of the PVA film containing 4% MCC was observed. The mechanical property, hydrophobicity, barrier property and thermal stability are improved by incorporating MCC in the PVA films. The properties of the PVA films can be improved effectively by properly controlling the addition of MCC.

KEY WORDS: microcrystalline cellulose; poly-(vinyl alcohol); film; mechanical property

收稿日期: 2016-07-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0400106); 上海市科委工程中心能力提升项目 (16DZ2280300); 上海市高校青年教师培养资助计划 (B-5409-13-0014); 上海海洋大学科技发展专项 (A2-0203-00-100218); 上海市大学生创新项目 (A1-2042-16-0003); 上海海洋大学骆肇莞科技创新项目 (A1-0204-00-1033)

作者简介: 陈晨伟 (1983—), 男, 上海海洋大学讲师, 主要研究方向为食品包装与保鲜技术。

通讯作者: 谢晶 (1968—), 女, 博士, 上海海洋大学教授、博导, 主要研究方向为食品冷冻冷藏与保鲜技术。

近年来,石油基塑料包装材料(如聚乙烯、聚丙烯等)引起日益严峻的环境问题,使可生物降解包装材料成为国内外的研究热点。聚乙烯醇(PVA)是一种可生物降解的合成高分子聚合物,因其生物降解性和优异的成膜性、黏结性、气体阻隔性等优点,被广泛应用于工业、医药及食品接触包装材料领域^[1]。目前国内关于以 PVA 为基材的薄膜改性研究较多,如利用柠檬酸、硼酸、纳米材料(纳米 SiO₂、纳米蒙脱土、纳米纤维素)等对 PVA 基薄膜进行改性^[2-7],可改善聚乙烯醇薄膜的力学性能、疏水性能、热稳定性能、阻隔性能等,也有较多研究报道了以 PVA 为基材的活性包装薄膜以及活性物质对其性能的影响^[8-10]。

微晶纤维素作为纤维素的一种重要衍生物,由天然纤维素经稀酸水解而得,具有较好的刚性、结晶度和力学性能等特点,由于其成本低、来源广、可再生、可生物降解、安全无毒等优点,被广泛应用于食品、药品、化妆品等领域,同时也被用于制备高分子材料的环保型填料和增强改性材料。国内外较多研究报道了 MCC 对不同高分子材料的增强改性研究,如聚乙烯、聚乙烯醇、大豆分离蛋白等材料^[11-13]。目前国内学者基于 MCC 对聚乙烯醇薄膜的改性研究中,主要集中在增强改性方面,未见有对薄膜阻隔性能影响的报道。文中以聚乙烯醇为成膜基材,制备 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜,研究 MCC 添加量不同对 PVA 薄膜外观、力学性能、阻隔性能、热稳定性和表面微观形态的影响,为制备高性能 PVA 薄膜提供基础。

1 实验

1.1 主要材料和仪器

主要材料:PVA 树脂(聚合度为 1700,醇解度为 99%),中国石化上海石油化工股份有限公司;丙三醇、微晶纤维素、吐温-80,分析纯,国药集团,其中微晶纤维素为微晶形非纤维状粉末,颗粒呈坚硬棒状,粒度为 20~100 μm,水分含量为 6%,几乎不溶于水和稀酸,但可分散在水中。

主要仪器:电子天平,YP202N 型,上海精密科学仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF101 型,邦西仪器科技(上海)有限公司;恒温恒湿箱,BPS-800CL 型,上海一恒科学仪器有限公司;色差仪,CR-400/410 型,柯尼卡美能达控股公司;透光率、雾度测定仪,WGT-S 型,上海精密科学仪器有限公司;螺旋测微仪,桂林广陆数字测控股份有限公司;干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;智能电子拉力试验机,DIAMON XLW 型,气体渗透测试仪,DIAMON G2/132 型,济南兰光机电技术有限公司;水蒸气透过率测试仪,PERMANTRAN-W[®] Model

1/50 型,美国膜康公司;热重分析仪,TG 209 F1 型,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;电子扫描显微镜,HITACHI S-3400N 型,日立集团。

1.2 方法

1.2.1 薄膜制备

首先将 MCC 分散于蒸馏水中,再向其中加入 PVA 树脂,参考文献[14]的制备方法,通过溶液流延法制备得到 MCC 质量分数不同(0%,1%,2%,3%,4%)的 PVA 薄膜,再装入高阻隔铝箔袋中抽真空密封保存备用。

1.2.2 薄膜性能测定

1)厚度。采用螺旋测微仪随机在薄膜上取 5 点,测量厚度,取平均值。

2)色差。采用色差仪对薄膜颜色进行测量,以 L^* , a^* , b^* 和 ΔE 值来表示不同薄膜间的颜色差别,每组样品测 5 个平行,取平均值。 L^* 为明亮程度; a^* 为从红色至绿色的变化范围; b^* 为从黄色至蓝色的变化范围; ΔE 为色差,其值越大表示色差越大,计算公式为:

$$\Delta E = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{0.5}$$

3)透光率与雾度。裁剪厚度均匀的 40 mm×40 mm 薄膜样品,在透光率、雾度测定仪上测定薄膜的透光率和雾度。

4)力学性能。薄膜抗拉强度和断裂伸长率的测定按照 ASTM D882—91 在电子拉力试验机上进行。将待测薄膜裁成 80 mm×15 mm 的试样,原始标距为 50 mm,拉伸速度为 50 mm/min。每个样品测 5 个平行,取平均值。

5)氧气透过性能。氧气透过率采用基于压差法的气体渗透仪进行测量,参照 GB 1038—2000,采用渗透系数($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)表征薄膜的氧气透过性能。每个样品做 3 个平行,取平均值。

6)水蒸气透过性能。水蒸气透过率采用水蒸气透过率测试仪进行测量,采用水蒸气透过系数($\text{g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)表征薄膜的水蒸气透过性能。设置测量参数:温度为 25 ℃;渗透侧湿度为 100%;干燥侧湿度为 10%;有效测试面积为 50 cm²。每个样品做 3 个平行,取平均值。

7)溶胀率。参照文献[1]中的方法,裁剪厚度均匀的 40 mm×40 mm 薄膜样品,放入干燥箱内于 65 ℃ 条件下烘干至质量不变,接着将薄膜样品浸没到含蒸馏水的烧杯中,然后将烧杯置于恒温箱内于 25 ℃ 条件下放置 24 h,最后将薄膜样品取出,用滤纸小心擦干薄膜表面的水。每个样品做 3 个平行,取平均值。溶胀率(ϕ)的计算为:

$$\varphi = \frac{m_e - m_i}{m_i} \times 100\%$$

式中： m_i 为薄膜样品烘干后的质量； m_e 为薄膜样品溶胀后的质量。

8)热稳定性。将薄膜样品裁切成小碎片，取 5~7 mg 样品于坩埚内放置于热重分析仪中进行测量，测量温度范围为 30~700 ℃，升温速率为 10 ℃/min，氮气作为保护气体，流速为 20 mL/min。

9)电镜。将薄膜样品裁切成小片，通过导电胶固定在金属台面上，表面喷金后放入电子扫描显微镜中观察薄膜的表面和横截断面微观形态，加速电压为 5 kV。观察薄膜的横截断面时，薄膜样品在液氮中断裂后再固定在金属台面。

1.3 数据分析

数据分析采用 SPSS 软件的方差分析，采用

Duncan's 进行多组样本间差异显著性分析。

2 结果与讨论

2.1 色差和光学性能

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的颜色、透光率和雾度见表 1。可知,PVA 薄膜的 L^* 和 a^* 值随着 MCC 含量的增加而降低，而 b^* 和 ΔE 值增加，但幅度均较小，表明薄膜的亮度稍有变暗，颜色略有变化。PVA 薄膜的透光率随着 MCC 含量的增加而显著降低 ($P<0.05$)，而雾度显著增加($P<0.05$)，这主要是由于 MCC 均匀分布在 PVA 薄膜内，其本身的不透明性及其对透射光线的阻碍和反射作用所导致，与其他改性物质（如蒙脱土^[6]、木质素^[15]等）加入 PVA 薄膜中得到的结果相似。

表 1 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的颜色、透光率和雾度
Tab.1 Color, transmittance and haze of PVA films containing different MCC concentration

MCC 质量分数/%	L^*	a^*	b^*	ΔE	透光率/%	雾度/%
0	93.95±0.76 ^a	-0.65±0.01 ^a	4.67±0.01 ^c	0.42±0.08 ^d	92.61±0.10 ^e	0.80±0.05 ^e
1	93.77±0.40 ^b	-0.71±0.02 ^b	4.72±0.03 ^{bc}	0.59±0.04 ^c	89.38±0.95 ^d	8.26±0.91 ^d
2	93.72±0.35 ^b	-0.79±0.02 ^c	4.78±0.02 ^b	0.67±0.03 ^c	86.15±1.13 ^c	14.52±1.07 ^c
3	93.58±0.06 ^c	-0.80±0.02 ^c	4.89±0.09 ^a	0.84±0.08 ^b	81.73±0.82 ^b	17.93±0.84 ^b
4	93.48±0.32 ^d	-0.84±0.01 ^d	4.96±0.08 ^a	0.96±0.04 ^a	80.22±0.61 ^a	22.82±0.93 ^a

注：表 1—3 中同列数据上标的字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 力学性能

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的抗拉强度和断裂伸长率见表 2。纯 PVA 薄膜的抗拉强度为 31.12 MPa，与相关研究^[16]中的纯 PVA 薄膜抗拉强度值相近。由表 2 可知，随着薄膜中 MCC 含量的增加，PVA 薄膜的抗拉强度显著增加($P<0.05$)，而断裂伸长率显著降低($P<0.05$)。与纯 PVA 薄膜相比，MCC 质量分数为 4%的 PVA 薄膜的抗拉强度增加 64.8%，断裂伸长率降低 14.7%。结果表明 MCC 的加入可提高 PVA 薄膜的力学性能，降低薄膜的延展性，这主要是因为 MCC 尺寸较小，表面存在较多的羟基，其表面的大量羟基以及分子链中的 O—C—C 键都易与 PVA 分子中的羟基形成氢键作用^[16—17]，并与 PVA 有良好的界面结合，使其分子间作用力增加、分子链流动性降低。同时也可能是因为 MCC 和 PVA 发生交联，使薄膜形成三维网状结构^[18]，从而导致薄膜的断裂伸长率降低。

2.3 水蒸气透过性能

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的水蒸气透过系数见表 3。可知，MCC 加入 PVA 薄膜中使薄膜的水蒸气透过系数略有降低，并随着加入量的增加而显著降低($P<0.05$)。纯 PVA 薄膜的水蒸气透过系数为

表 2 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of PVA films containing different MCC concentration

MCC 质量分数/%	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
0	0.053 ± 0.001 ^c	31.12 ± 0.83 ^e	186.23 ± 3.69 ^a
1	0.067 ± 0.001 ^a	43.13 ± 0.83 ^d	170.32 ± 2.21 ^b
2	0.062 ± 0.002 ^b	48.17 ± 1.16 ^c	164.57 ± 1.07 ^c
3	0.064 ± 0.004 ^{ab}	50.15 ± 0.44 ^b	160.89 ± 1.83 ^d
4	0.067 ± 0.001 ^a	51.30 ± 0.56 ^a	158.82 ± 1.02 ^e

5.958×10^{-15} g/(m·s·Pa)，MCC 质量分数为 4%的 PVA 薄膜的水蒸气透过系数降为 3.244×10^{-15} g/(m·s·Pa)，较纯 PVA 薄膜降低了 45.6%。这主要是因为 MCC 为棒状多孔结构，它的加入使小分子物质透过薄膜的通道变得更加曲折，增加小分子物质的扩散透过路径，从而提高薄膜对水蒸气的阻隔性能。此外，PVA 分子链中含有许多羟基，在水分子透过薄膜的过程中，水分子被吸收，与分子链产生相互作用，使 PVA 薄膜内的分子间作用力降低，薄膜的柔韧性增加，从而加速水分子的扩散^[19]。因为 MCC 不溶于水，随着 MCC 的加入，可提高 PVA 薄膜的疏水性能，同时削弱水分子在薄膜中的扩散能力。

表 3 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的水蒸气透过系数、氧气透过系数和溶胀率
Tab.3 WVP, OTR and swelling ratio of PVA films containing different MCC concentration

MCC 质量分数/%	水蒸气透过系数 ($\times 10^{-15}$)/(g·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	氧气渗透系数 ($\times 10^{-16}$)/(cm ³ ·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	溶胀率/%
0	5.958±0.354 ^a	2.145±0.061 ^a	348.26±5.51 ^a
1	4.441±0.262 ^b	1.816±0.045 ^b	313.62±3.54 ^b
2	4.007±0.145 ^c	1.680±0.051 ^c	305.08±4.46 ^c
3	3.460±0.172 ^d	1.393±0.103 ^d	301.71±5.13 ^c
4	3.244±0.240 ^e	1.902±0.066 ^b	298.37±3.79 ^c

2.4 氧气透过性能

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的氧气透过系数见表 3。当 PVA 薄膜中的 MCC 质量分数从 0% 增加到 3% 时, PVA 薄膜的氧气透过系数显著降低, 但降低幅度较小, 其中 MCC 质量分数为 3% 的 PVA 薄膜氧气阻隔性能最好。这主要是因为 MCC 的加入可增加氧气分子扩散透过薄膜的路径, 从而降低薄膜的氧气透过性。PVA 薄膜贮藏在一定湿度环境下, 被薄膜吸收的水分子与聚合物分子链中的羟基相互作用^[20], 削弱原有聚合物分子间的氢键作用, 增加聚合物链段的流动性, 促进氧分子在薄膜中的渗透扩散。PVA 薄膜疏水性能的提高, 在一定程度上可减弱氧气扩散透过薄膜的能力。当 PVA 薄膜中的 MCC 质量分数为 4% 时, PVA 薄膜的氧气透过率略有增加, 但仍小于未添加 MCC 的薄膜, 这可能是因为随着薄膜中 MCC 含量的增加, MCC 出现一定的团聚现象, 减弱 MCC 与 PVA 基质间的相互作用, 同时可能形成较大尺寸的孔洞, 失去原有的增加“扩散透过路径”效应, 且在一定程度上影响薄膜结构的紧密性, 从而减弱对氧气的阻隔性能。

2.5 溶胀率

由表 3 可知, MCC 的加入可降低 PVA 薄膜的溶胀率, 并随着加入量的增加而降低。对比纯 PVA 薄膜, MCC 质量分数为 1%, 2%, 3%, 4% 的 PVA 薄膜的溶胀率分别降低了 9.9%, 12.4%, 13.4%, 14.3%。结果表明, MCC 的加入使 PVA 薄膜内部结构更不易吸收、结合水分子, 从而导致薄膜溶胀率降低, 这与该薄膜水蒸气透过率的结果相一致。这主要是因为 MCC 与 PVA 分子链之间的氢键结合作用, 使得 MCC 与 PVA 界面之间产生强烈的粘合作用, 而 MCC 的刚性比 PVA 分子链的刚性大, 从而抑制薄膜的溶胀性能。

2.6 热稳定性

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的热降解过程见图 1。可知, 所有 PVA 薄膜热降解行为相似, 主要分为 3 个阶段。第 1 阶段从起始温度到 200 °C, 质量损失率约为 10%, 主要是因为温度升高使薄膜中的水分

蒸发所致; 第 2 阶段从 200 °C 到 350 °C, 质量损失率约为 60%, 主要是因为 PVA 内部分子链的断裂引起降解^[21]以及 MCC、甘油等改性助剂的降解; 第 3 阶段从 380 °C 到 520 °C, 质量损失率约为 20%, 主要是因为 PVA 进一步降解为碳焦。对比纯 PVA 薄膜, 含 MCC 的 PVA 薄膜的初始分解温度略有升高, 并且随着 MCC 含量的增加而增加, 表明薄膜的热稳定性得到一定改善。这主要是因为聚乙烯醇和 MCC 之间通过氢键相互作用, 使薄膜内部分子间作用力和内聚能增加, 从而形成更加紧密的薄膜网络结构。

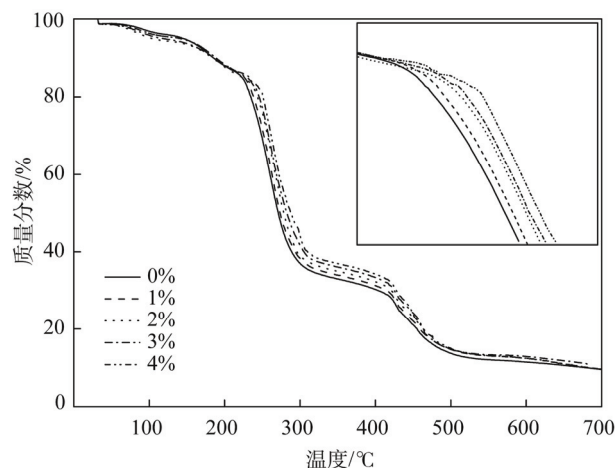


图 1 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的热失重分析
Fig.1 TGA thermograms of PVA films containing different MCC concentration

2.7 薄膜表面微观形态

MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的扫描电镜表面和横截面形态见图 2。纯 PVA 薄膜表面和横截面均匀致密且光滑, 这与相关的研究报道^[22-23]一致。随着 MCC 的加入, PVA 薄膜表面和横截面均变得粗糙, 由图 2 可以观察到薄膜表面有稀疏的斑点, 并且随着 MCC 含量的增加而变得密集。另外, 从横截面可以看出, MCC 较均匀地分散在 PVA 薄膜中。当 MCC 质量分数为 4% 时, 薄膜表面和横截面的局部区域可以观察到少量的大颗粒聚集, 这主要是因为薄膜制备过程中 MCC 出现一定的团聚所致, 在一定程度上影响了薄膜结构的紧密性, 也可能是导致 PVA 薄膜氧气透过系数略有增加的原因之一。李本刚等^[24]

将纳米纤维素晶体加入聚乙烯醇薄膜中, 研究发现随着纳米纤维素晶体含量的增加, 其在 PVA 薄膜基体中发生局部团聚, 但通过对纳米纤维素晶体进行改性, 其局部团聚可得到一定程度的抑制。

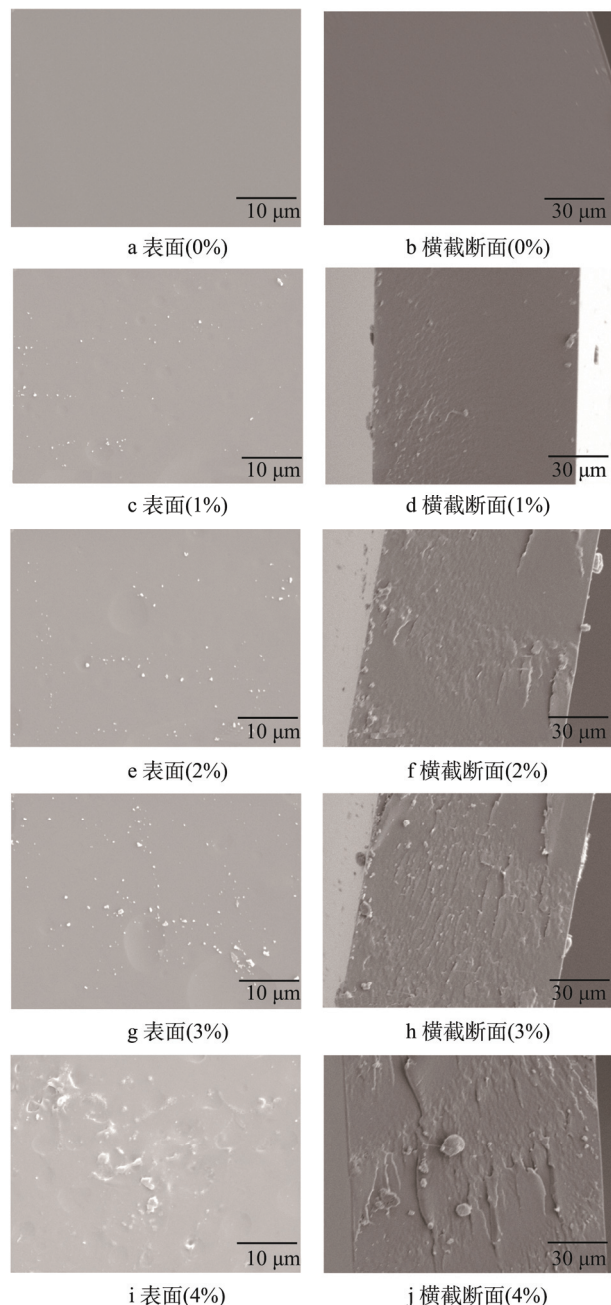


图 2 MCC 质量分数不同的 PVA 薄膜的表面和横截面形态电子显微镜

Fig.2 SEM micrographs of the surface and cross section of PVA film samples containing different MCC concentration

3 结语

MCC 的加入对 PVA 薄膜各方面的性能均有一定影响。随着 MCC 加入量的增加, 对 PVA 薄膜的颜色稍有影响, 使其透光率和断裂伸长率显著降低, 雾度和抗拉强度显著增加; 同时提高了 PVA 薄膜的疏水

性能, 使薄膜的水蒸气透过系数、溶胀率显著降低, MCC 质量分数为 4% 的 PVA 薄膜的阻湿性能最好; 当 MCC 质量分数从 0% 增加到 3% 时, 薄膜的氧气透过系数显著降低, 但降低幅度较小, 其中 MCC 质量分数为 3% 的 PVA 薄膜氧气阻隔性能最好, 当 MCC 质量分数为 4% 时, 薄膜的氧气透过系数略有增加; 提高了薄膜的热稳定性, 使薄膜的初始分解温度略有升高; 薄膜表面变得粗糙, 当 MCC 质量分数为 4% 时, 薄膜表面和横截断面的局部区域可以观察到少量的大颗粒团聚现象, 在一定程度上影响了薄膜结构的紧密性。综上所述, MCC 的加入, 提高了 PVA 薄膜的力学性能、疏水性、阻隔性和热稳定性, 结合薄膜使用要求, 控制好其加入量可以有效改善 PVA 薄膜的性能, 以将其作为包装材料更好地应用于相关领域的产品包装, 同时也为在此基础上制备聚乙烯醇基活性包装材料提供基础。

参考文献:

- [1] LIU Gui-chao, YE Song, WANG Jia-mei, et al. Effects of Nanoclay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of PVOH-based Nanocomposite Films[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57(2): 562—568.
- [2] 张燕, 杨福馨, 蒋硕, 等. 柠檬酸/PVA 抗菌薄膜性能的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(21): 10—14.
ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Properties of Citric Acid-loaded PVA Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(21): 10—14.
- [3] 徐伟, 杨锐, 蒋涛. 硼酸改性聚乙烯醇薄膜的制备及性能研究[J]. 胶体与聚合物, 2012, 30(3): 109—111.
XU Wei, YANG Rui, JIANG Tao. Preparation and Performance of Poly(Vinyl Alcohol) Film Modified by Boric Acid[J]. Chinese Journal of Colloid & polymer, 2012, 30(3): 109—111.
- [4] 雷艳雄, 尹月玲, 靳国锋, 等. 纳米 SiO₂ 对基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 359—364.
LEI Yan-xiong, YIN Yue-ling, JIN Guo-feng, et al. Effect of Nano-SiO₂ on Water Vapor Transmission Rate of Formed Film of PVA-based Composite Coating-packaging Material[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(10): 359—364.
- [5] 白露, 张力平, 曲萍, 等. 聚乙烯醇/纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能及结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 984—989.
BAI Lu, ZHANG Li-ping, QU Ping, et al. Pervaporation Properties and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)/Cellulose Nanocrystal Composite Membranes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(4): 984—989.
- [6] JOHANSSON C, CLEGG F. Hydrophobically Modified Poly(Vinyl Alcohol) and Bentonite Nanocomposites Thereof: Barrier, Mechanical, and Aesthetic Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 132(13): 55—58.

- [7] PEREIRA A L, NASCIMENTO D M, FILHO M S, et al. Improvement of Polyvinyl Alcohol Properties by Adding Nanocrystalline Cellulose Isolated from Banana Pseudostems[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 112(1): 165—172.
- [8] 陈晨伟, 段恒, 杨福馨, 等. 释放型食品抗氧化活性包装膜研究进展[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 36—42.
CHEN Chen-wei, DUAN Heng, YANG Fu-xin, et al. Research Progress in Release-type Food Antioxidant Active Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 36—42.
- [9] 孙森. 基于丁香精油/ β -环糊精包合物的聚乙烯醇抗菌膜的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
SUN Miao. The Preparation and Properties Research on the Antimicrobial Film of Polyvinyl Alcohol Based on Clove Oil β -cyclodextrin Inclusion[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [10] 陈晨伟, 谢晶, 贺璇璇, 等. 含 α -生育酚的 PE/PVA 活性包装膜对鲜切苹果品质的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(21): 17—21.
CHEN Chen-wei, XIE Jing, HE Xuan-xuan, et al. Effect of PE/PVA Active Packaging Film Containing α -Tocopherol on Quality of Fresh-cut Apple[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(21): 17—21.
- [11] 宋洪赞, 罗志强, 秦维超, 等. 改性微晶纤维素/线性低密度聚乙烯复合材料的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 104—107.
SONG Hong-zan, LUO Zhi-qiang, QIN Wei-chao, et al. Rheological Behaviors of Modified Microcrystalline Cellulose/Linear Low Density Polyethylene Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(5): 104—107.
- [12] 李春光, 彭伟功, 崔节虎, 等. 甘蔗渣微晶纤维素增强聚乙烯醇复合膜的性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 146—148.
LI Chun-guang, PENG Wei-gong, CUI Jie-hu, et al. Study on Poly(Vinyl Alcohol) Composite Film Reinforced by Bagasse Cellulose Microcrystal[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(9): 146—148.
- [13] 刘欢, 王新伟, 贺连斌, 等. 微晶纤维素对大豆分离蛋白可食性复合膜性能的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 86—88.
LIU Huan, WANG Xin-wei, HE Lian-bin, et al. Effect of Microcrystalline Cellulose on Properties of Soy Protein Isolating Edible Films[J]. Food and Machinery, 2010, 26(6): 86—88.
- [14] 陈晨伟, 段恒, 贺璇璇, 等. 茶多酚改性对聚乙烯醇膜吸湿特性及抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 40—44.
CHEN Chen-wei, DUAN Heng, HE Xuan-xuan, et al. Effect of Tea Polyphenols on Moisture Absorption and Antioxidant Activity of Poly-(Vinyl Alcohol)-based Film[J]. Food Science, 2016, 37(1): 40—44.
- [15] 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.
- [16] 李春光, 许可, 崔节虎, 等. 聚乙烯醇/玉米秸秆微晶纤维素复合膜的制备与性能[J]. 化工新型材料, 2012, 40(5): 48—50.
LI Chun-guang, XU Ke, CUI Jie-hu, et al. Preparation and Property of Corn Stalks Cellulose Microcrystal Reinforced Poly(Vinyl Alcohol) Composites[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(5): 48—50.
- [17] 王海英, 孟围, 刘志明. 不同原料NCC对NCC/PVA复合膜性能的影响[J]. 化工新型材料, 2013, 41(9): 90—95.
WANG Hai-ying, MENG Wei, LIU Zhi-ming. Effect of Different Materials NCC on Performance of NCC/PVA Composite Membrane[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(9): 90—95.
- [18] 田景阳, 朱琦, 张璠, 等. 纳米微晶纤维/聚乙烯醇复合薄膜的制备及性能[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(3): 22—24.
TIAN Jing-yang, ZHU Qi, ZHANG Fan, et al. Preparation and Property of Composite Films of Nano-Crystalline Cellulose/Polymer-Poly Vinyl Alcohol[J]. Paper Science & Technology, 2012, 31(3): 22—24.
- [19] BONILLA J, FORTUNATI E, ATARÉS L, et al. Physical, Structural and Antimicrobial Properties of Poly Vinyl Alcohol-Chitosan Biodegradable Films[J]. Food Hydrocolloids, 2014(5): 463—470.
- [20] MARCOS B, AYMERICH T, MONFORT J M, et al. Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging. Journal of Food Science, 2010, 75(8): 502—507.
- [21] LÓPEZ-DE-DICASTILLO C, ALONSO J M, CATALÁ R, et al. Improving the Antioxidant Protection of Packaged Food by Incorporating Natural Flavonoids into Ethylene-vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) Films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(20): 958—964.
- [22] PRIYA B, GUPTA V K, PATHANIA D, et al. Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Biodegradable Starch/PVA Composite Films Reinforced with Cellulosic Fibre[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(9): 171—179.
- [23] HU D, WANG L. Preparation and Characterization of Antibacterial Films Based on Polyvinyl Alcohol/Quaternized Cellulose[J]. Reactive and Functional Polymers, 2016(1): 90—98.
- [24] 李本刚, 曹绪芝, 夏天宇, 等. 聚乙烯醇/改性纳米纤维素晶体纳米复合薄膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 152—156.
LI Ben-gang, CAO Xu-zhi, XIA Tian-yu, et al. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Modified Nanocrystalline Cellulose Nanocomposite Films[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(7): 152—156.