

聚乙烯醇基涂膜材料纳米 SiO₂ 改性对其成膜包装效能特性的影响

雷艳雄, 尹月玲, 王佳媚, 靳国锋, 章建浩*

(南京农业大学食品科技学院, 国家肉品质量与安全控制工程技术研究中心, 教育部肉品加工与质量控制重点实验室, 农业部农畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 江苏 南京 21009)

摘要: 采用纳米 SiO₂ 对聚乙烯醇(PVA)基复合涂膜包装材料进行改性, 通过测定 PVA 基纳米复合涂膜材料的成膜透湿率、吸水率、透光率、透气性以及抑菌效果, 研究纳米 SiO₂ 对其成膜包装效能特性的影响。结果表明: 纳米 SiO₂ 改性 PVA 基复合膜的透湿率(18.78g/(m²·d))比未改性 PVA 基复合膜(27.39g/(m²·d))降低 31.43%, 吸水率(1.40%)降低了 35.34%, 透 O₂ 率(0.055g/(m²·d))和透 CO₂ 率(0.174g/(m²·d))分别降低了 17.91% 和 18.31%, 且复合膜的抑菌性能也得到提高。纳米 SiO₂ 改性可显著提高 PVA 基纳米复合涂膜材料的阻隔性, 尤其是阻湿阻水性等成膜包装效能特性, 改善其食品保鲜包装的应用效果。

关键词: 聚乙烯醇; 纳米 SiO₂; 复合改性; 成膜透湿率; 透气性

Effect of PVA-Based Coating Material Modified by Nano-SiO₂ on Properties of Film-forming Package

LEI Yan-xiong, YIN Yue-ling, WANG Jia-mei, JIN Guo-feng, ZHANG Jian-hao*

(Key Laboratory of Meat Processing and Quality Control, Ministry of Education, Key Laboratory of Food Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, National Center of Meat Quality and Safety Control, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Due to the hydrophilic property, the application of poly vinyl alcohol (PVA) in food package is greatly limited. In this paper, the effect of PVA-based composite film modified by adding nano-SiO₂ on packaging efficacy was evaluated by measuring vapor transmission rate, water-absorbing rate, transmittance, gas permeability and antibacterial capability. The results showed that vapor transmission rate (18.78 g/(m²·d)), water-absorbing rate (1.40%) of modified composite film decreased by 35.34%; O₂ and CO₂ penetration (0.055 g/(m²·d) and 0.174 g/(m²·d)) of modified composite film decreased by 17.91% and 18.31%, respectively, compared with those of PVA-based composite film without modification. Moreover, the antibacterial capability of PVA-based composite film was also improved after the modification with nano-SiO₂. Therefore, modification with nano-SiO₂ can significantly enhance the barrier performance, especially vapor barrier performance of PVA-based composite film, and consequently improve the application efficiency in food package.

Key words: poly vinyl alcohol (PVA); nano-SiO₂; composite film modification; vapor transmission rate of composite film; gas permeability

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)06-0232-06

聚乙烯醇(poly vinyl alcohol, PVA) 由于其亲水性能而影响其在食品包装上的应用。通过在传统高分子聚合物包装材料中添加功能性纳米粒子对其改性, 使不同

分子间的相互作用形成的特殊结构来改变或提高包装材料的包装效能特性^[1], 是国际食品包装新材料研究开发的主要方向。纳米 SiO₂ 本身具有表面效应、量子尺寸

收稿日期: 2011-06-03

基金项目: 江苏省科技攻关项目(BE2007320)

作者简介: 雷艳雄(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事畜产品加工与质量控制研究。E-mail: leiyanxiong@163.com

* 通信作者: 章建浩(1961—), 男, 教授, 博士, 主要从事农畜产品加工包装与质量控制研究。

E-mail: nau_zjh@yahoo.com.cn

效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等而常作为一种改性材料,与许多高分子聚合物树脂复合提高其包装效能特性^[2],尤其是降低透湿率,如聚苯乙烯塑料薄膜中添加纳米 SiO₂ 能降低其透水性^[3];在壳聚糖中加入纳米 SiO₂ 透湿率降低了 73.1%,且复合膜机械性能显著提高^[4];孟祥胜等^[5]采用纳米 SiO₂ 对 PVA 薄膜进行改性,发现纳米 SiO₂ 粉体的加入可使 PVA 薄膜耐水性提高为原来的 2.4 倍。

本实验室研究采用硬脂酸、戊二醛对聚乙烯醇进行改性制备咸鸭蛋复合涂膜保鲜包装材料,但仍存在成膜透湿率较大,吸水率高等问题^[6-8]。本实验拟在硬脂酸、戊二醛对 PVA 改性基础上,添加纳米 SiO₂ 对 PVA 基复合涂膜包装材料进行改性,研究纳米 SiO₂ 综合改性对成膜透湿透气性能以及抑菌效果等成膜包装效能特性的影响,为 PVA 基纳米 SiO₂ 复合涂膜包装材料的开发应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

PVA(聚合度 1700,醇解度 88%,工业级) 中国石化集团四川维尼纶厂;纳米 SiO₂(比表面积 380m²/g,粒径 9~40nm) 上海品纯试剂有限公司;硬脂酸 1801(工业级) 中国石化集团四川维尼纶厂;戊二醛(质量分数 25% 溶液) 上海凌峰化学试剂有限公司;大肠杆菌(*Escherichia coli*) 国家肉品质量与安全控制工程技术研究中心;琼脂、牛肉浸膏、蛋白胨 青岛海博生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

85-2 型恒温磁力加热搅拌器 常州国华电器有限公司;AUY120 型电子天平(精确度为 0.1mg) 日本岛津公司;CTHI-250B 型恒温恒湿箱 施都凯仪器设备(上海)有限公司;E-201 型 pH 指示计 上海理达仪器厂;101-0-S 型干燥箱 上海跃进医疗器械厂;722S 型可见分光光度计 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 PVA 单膜的制备

量取 100mL 事先制备好的 50g/L PVA 溶液,然后盛入塑料器皿中在干燥箱里在 55℃ 干燥成膜,成膜厚度为 0.2mm,得到 PVA 单膜。将干燥适宜的膜样置于自封袋里保存备用。

1.3.2 普通 PVA 基复合膜制备

量取 100mL 事先制备好的 50g/L PVA 溶液,取硬脂酸加入 40mL 95% 乙醇中,在 85℃ 加热溶解,当 PVA 水溶液和硬脂酸乙醇溶液的温度达到 85℃ 以上时两溶液混合,加入戊二醛,用 1mol/L 盐酸和 1mol/L NaOH 溶

液调节混合液 pH6.2,在 85℃ 条件下交联反应 45min 后,混匀得到普通 PVA 基复合涂膜包装材料。冷却至室温,然后盛入塑料器皿中在干燥箱里在 55℃ 干燥成膜,成膜厚度为 0.2mm,得到普通 PVA 基复合膜。将干燥适宜的膜样置于自封袋里保存备用。

1.3.3 PVA 基纳米复合膜制备

以成膜透湿率最低为响应目标,采用响应曲面回归优化确定 PVA 基纳米复合涂膜包装材料中纳米 SiO₂ 添加量,将纳米 0.05g SiO₂ 加入到 100mL 50g/L 的 PVA 水溶液中搅拌后置于超声仪中,在超声功率 320W 条件下,超声 20min,使纳米 SiO₂ 均匀分散于 PVA 溶液中,用 1mol/L 盐酸和 1mol/L NaOH 溶液调节混合液 pH6.2。称取一定量的硬脂酸加入到 95% 乙醇中加热溶解。当 PVA/ 纳米 SiO₂ 混合溶液和硬脂酸酒精溶液的温度都达到 85℃ 后两溶液混合,同时加入戊二醛,混合液在 85℃ 恒温交联反应 45min 后置于超声仪中再一次进行超声分散并脱气泡。冷却至室温,然后盛入塑料器皿中在干燥箱里在 55℃ 干燥成膜,成膜厚度为 0.2mm,得到 PVA 基纳米复合膜。将干燥适宜的膜样置于自封袋里保存备用。

1.4 成膜透湿率(vapor transmission rate, WVTR)测定

参照 GB/T 16928—1997《包装材料试验方法》^[9]和 ASTM 材料透湿率测定^[10]方法,称取 3g 无水 CaCl₂ 置于事先烘干至质量恒定的 25 × 40mm 称量瓶中,将膜紧密覆盖在瓶口,并用橡皮筋固定,放入 23℃ 恒温恒湿箱中,于不同湿度条件下放置 24 h 后(及量瓶质量恒定不变时)测定量瓶的增加质量。按式(1)计算成膜的透湿率:

$$WVTR = \frac{m_f - m_i}{D \times S} \quad (1)$$

式中:WVTR 为透湿率/(g/(m²·d)); m_f 和 m_i 为称量瓶最终质量和起始质量/g; S 为膜片的有效面积/m²; D 为时间/d。

1.5 成膜耐水性测定

耐水性用成膜吸水率表征,参照 GB/T 1034—2008《塑料:吸水性的测定》^[11],将样品膜放入 50℃ 烘箱内干燥 24h,冷却称量后将样品膜放入温度 23℃,于不同湿度条件下放置 24h 后再称量。按式(2)计算成膜的吸水率:

$$H/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: H 为成膜的吸水率/%; m_2 为吸水后膜的质量/mg; m_1 为干燥后膜的质量/mg。

1.6 透光率的测定^[12]

将待测样品裁切成矩形,贴于比色皿表面,在400~800nm波长范围内,用可见分光光度计测定其透光率,以空比色皿作为对照,用透光率大小间接表示膜透明度。

1.7 透气性测定

1.7.1 透O₂性测定

膜透O₂性用透O₂率($Q(O_2)$)来表征,其测定方法:采用脱氧剂吸收法,脱氧剂参照文献[13]制备。将脱氧剂置于事先烘干至恒质量的25×40mm称量瓶中,将膜紧密覆盖在瓶口,并用橡皮筋固定,放入23℃恒温恒湿箱中,于不同湿度条件下放置48h后测定量瓶的增质量 Δm (脱氧剂吸收O₂的量)。O₂透过膜被脱氧剂吸收。按式(3)计算成膜的透O₂率:

$$Q(O_2) = \frac{\Delta m}{D \times S} \quad (3)$$

式中: $Q(O_2)$ 为膜的透O₂率/(g/(m²·d)); Δm 为脱氧剂吸收O₂的质量/g; D 为时间/d; S 为膜片的有效面积/m²。

1.7.2 透CO₂性的测定^[14-15]

膜透CO₂性用透CO₂率($Q(CO_2)$)来表征,其测定方法:采用强碱吸收法。将5g KOH置于事先烘干至质量恒定的25×40mm称量瓶中,将膜紧密覆盖在瓶口,并用橡皮筋固定,放入23℃恒温恒湿箱中,于不同湿度条件下放置48h后测定量瓶的增加质量 $\Delta m'$ (KOH吸收CO₂的量)。CO₂透过膜被KOH吸收。按式(4)计算成膜的透CO₂率:

$$Q(CO_2) = \frac{\Delta m'}{D \times S} \quad (4)$$

式中: $Q(CO_2)$ 为膜的透CO₂率/(g/(m²·d)); $\Delta m'$ 为KOH吸收CO₂的质量/g; D 为时间/d; S 为膜片的有效面积/m²。

1.8 抑菌性测定

液体培养基和固体培养基按文献^[16]制备。将*E.coli*接种于液体培养基中,于37℃培养12h,使菌种进入稳定的对数生长期;然后把活化的*E.coli*接种于固体培养基上。将膜样(直径1cm)在无菌条件下贴于上述接有*E.coli*的培养基平板上,放入37℃恒温培养箱中培养24h,与对照平板进行比较,通过测量抑菌圈的直径大小评价膜样抑菌性能的相对强弱。该方法可定性地表征材料的抗菌性。

1.9 数据记录和处理方法

用Microsoft Excel进行数据整理;均值显著性差异分析利用软件SAS 8.2来执行,显著水平设定为 $P \leq 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 成膜透湿率测和吸水率测定

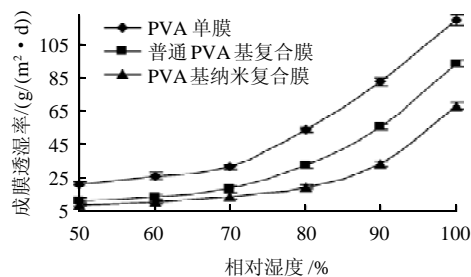


图1 相对湿度对成膜阻水性的影响

Fig.1 Effect of relative humidity on water resistant property of modified composite film

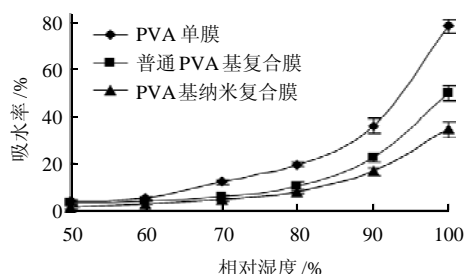


图2 相对湿度对成膜耐水性的影响

Fig.2 Effect of relative humidity on water-absorbing property of modified composite film

由图1、2可以看出,3种成膜透湿率和吸水率随RH变化的趋势符合指数函数 $y=A\exp(x/B)+C$ 。3种涂膜材料成膜透湿率和吸水率均随着环境湿度的增加而增大,即随着环境湿度增大成膜耐水阻湿性能减弱。

在相同湿度环境中,PVA单膜的透湿率始终最大,这是因为PVA含有大量的羟基,随着湿度增加,羟基结合水分子的数目也增多^[21],过多的水蒸气会形成水分子簇使高分子聚集态结构发生改变,削弱了其分子间的相互作用^[22],结果导致了膜吸水溶胀,这种吸水溶胀将引起聚乙烯醇膜结构变化,聚乙烯醇分子链排列松散,高分子链溶胀松弛,自由体积变大,结构变差,膜的致密性下降,阻隔性能大大降低,其次是普通PVA基复合膜,而纳米SiO₂复合膜透湿率始终是最小;表明PVA基纳米复合膜较未普通PVA基复合膜等表现出更优良的阻湿阻水性能;当环境RH增加至70%时,PVA单膜和普通PVA基复合膜的透湿率急剧增大,而纳米改性复合涂膜材料当RH增加至80%时成膜透湿率才出现急剧增大的趋势,说明纳米SiO₂改性能显著降低PVA基复合涂膜材料的成膜透湿性能受环境湿度的影响。

从图2可看出:在不同RH条件下,纳米SiO₂改性

复合膜的吸水率均低于普通 PVA 基复合膜; PVA 单膜在湿度增加到 70% RH 时其吸水率急剧增大($P < 0.05$), 普通 PVA 基复合膜和纳米 SiO_2 改性复合膜的吸水率在环境湿度达到 80% RH 以后才开始急剧增大; 当 RH 为 100% 时纳米 SiO_2 改性复合膜的吸水率仅为 34.31%, 比 PVA 基复合膜(50.06%)降低了 31.46%; 说明纳米 SiO_2 改性 PVA 基复合膜的耐水性能显著提高。

2.2 成膜透气性的测定

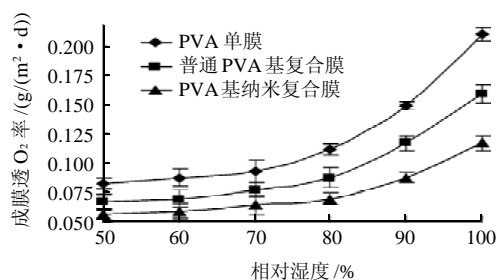


图3 相对湿度对涂膜材料成膜透 O_2 性的影响

Fig.3 Effect of relative humidity on O_2 permeability of modified composite film

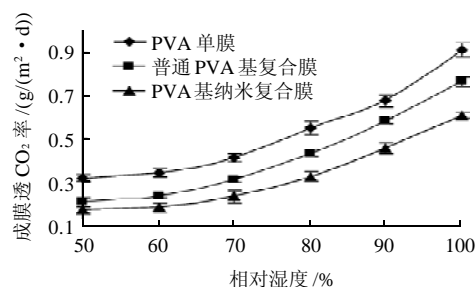


图4 相对湿度对涂膜材料成膜透 CO_2 性的影响

Fig. 4 Effect of relative humidity on CO_2 permeability of modified composite film

由图 3、4 可以看出, 3 种不同涂膜材料成膜透 O_2 率和成膜透 CO_2 率均随着环境相对湿度的增加而逐渐增大, 这说明, 涂膜材料的阻气性受环境相对湿度影响较大。在低湿度的条件下涂膜材料成膜透气率低, 阻气性能好。这是因为少量湿气存在不影响高分子聚集态结构, 即低 RH 环境下, 气体透过膜的速率受其影响亦不显著。在高湿度条件下涂膜材料成膜透气率高, 阻气性能降低。在不同湿度条件下, 添加了纳米 SiO_2 的 PVA 基纳米复合涂膜材料成膜透 O_2 率和透 CO_2 率均是 3 种材料中最低的, 阻气性最强。

从曲线变化的缓急程度可以看出, 加入了纳米 SiO_2 的 PVA 基纳米复合膜与无纳米 SiO_2 的普通 PVA 基复合膜相比阻气性受环境相对湿度影响程度较小, 当环境相对湿度由 50% 增加至 100%, 其成膜透 O_2 率和成膜透 CO_2 率由 RH50% 时的 $0.055\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.174\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增加

至 RH100% 时的 $0.128\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.674\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 分别增加了 114.55% 和 247.13%, 但显著低于未添加纳米 SiO_2 的普通 PVA 基复合膜的 138.81% 和 257.75% ($P < 0.05$)。由此可知, 加入了纳米 SiO_2 的 PVA 基纳米复合涂膜包装材料成膜具有更好的湿度适应性。

比较图 3、4 可以发现, 成膜透 O_2 率要比成膜透 CO_2 率低得多, 这可能是因为 O_2 是非极性气体分子而 CO_2 是极性气体分子, PVA 膜和水分子都是极性物质, 根据“相似相溶”原理, 在相同湿度条件下, CO_2 透过膜的速度比 O_2 透过速度快。所以出现 O_2 的透过率比 CO_2 的透过率小的现象^[17]。

2.3 成膜透光率测定

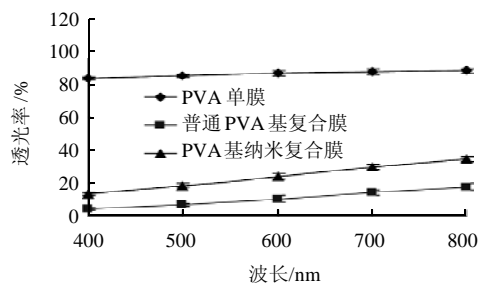
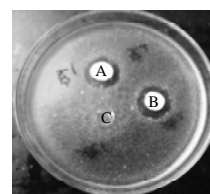


图5 涂膜材料成膜透光率曲线图

Fig.5 The transmittance curve of modified composite film

由图 5 可知, 3 种涂膜材料成膜透光率在 400~800nm 波长范围内随波长的增加而增加, 纳米 SiO_2 改性的复合膜的透光率比 PVA 单膜透光率明显降低($P < 0.05$), 由透明膜变成了半透明膜, 这更进一步说明各种改性剂与 PVA 发生了有效的酯化、交联反应以及氢键结合, 使 PVA 分子链上增加了更多的基团, 分子质量增加, 致密性增强, 透光率下降。在可见光区 400~800nm 不同波长处比较加入了纳米 SiO_2 的复合膜和无纳米 SiO_2 的复合膜透光率可以看出, 加入了纳米 SiO_2 的复合膜透光率均明显高于与无纳米 SiO_2 的复合膜透光率, 在 600 nm 波长下加入了纳米 SiO_2 的复合膜比无纳米 SiO_2 的复合膜透光率提高了 1.34 倍, 这说明纳米 SiO_2 加入有利于成膜提高成膜的透明度。

2.4 成膜抑菌性能测定



A.PVA 基纳米复合膜; B.普通 PVA 复合膜; C.PVA 单膜。

图6 3 种不同涂膜材料抑菌圈

Fig.6 Inhibitory zone diameter of three different coating materials

从3种材料成膜抑菌圈直径(表1)和抑菌圈图(图6)可以看出,未改性的纯PVA单膜几乎没有抑菌性能,而经过改性的复合膜均表现出抑菌效果。比较无纳米SiO₂的PVA基复合膜和PVA基纳米复合膜抑菌圈直径可以发现,加入纳米SiO₂的PVA基纳米复合膜抑菌性有所加强,但不显著($P > 0.05$)。

表1 成膜的抑菌性能

Table 1 Antibacterial capability of modified composite film

成膜抑菌性	膜样		
	PVA单膜	PVA基复合膜	PVA基纳米复合膜
抑菌圈直径/mm	0	15.01 ± 0.55 ^a	16.17 ± 0.70 ^a

注:相同字母表示差异不显著($P > 0.05$)。

3 讨 论

3.1 纳米SiO₂对成膜阻水性、阻气性、吸水性的影响

纳米SiO₂因表面缺氧而偏离了稳定的硅氧结构,其实际的分子式为SiO_{2-x},其中 x 在0.4~0.8之间,表面存在大量不饱和的残键及不同键合状态的羟基^[18],纳米SiO₂的这种结构特性使其易与PVA中的游离羟基之间形成较强的氢键,提高分子间的键力。由于纳米SiO₂尺寸小,容易分布到高分子链的空隙中,与PVA大分子互相结合成为致密立体的网状结构;同时由于纳米SiO₂有巨大的比表面积和很高的表面能,具有较大的活性,PVA可以牢固地吸附在纳米SiO₂表面。PVA和纳米SiO₂都是亲水性物质,PVA对纳米SiO₂的表面有很好的浸润性^[19]。另外,纳米SiO₂的加入增强了PVA与硬脂酸、戊二醛分子间的物理交联作用,改变了水分子在膜中的渗透路径^[20],使水分子难于渗入。而且SiO₂含有的大量羟基还可与水形成氢键,使纳米复合膜的持水率增加。这些因素都促使纳米复合膜的阻隔效能特性和耐水性得到显著提高,有利于纳米复合膜在保水保鲜方面的作用。

由于以上因素综合作用的结果,使得纳米SiO₂能够均匀的分散在PVA水溶液中,并与PVA有良好的界面结合作用,所以PVA基纳米SiO₂复合膜较普通PVA基复合膜表现出更优良的阻水保水性能及湿度适应性。

3.2 纳米SiO₂对成膜透光性的影响

添加了SiO₂的复合膜透光率高于无纳米SiO₂的复合膜。一方面,可能是因为纳米SiO₂的独特结构和表面状态使其表现出一些特殊的光学性能。电子光谱理论认为材料在可见光范围的透光率是由电子跃迁引起的,纳米SiO₂的结构和表面状态会促进其电子波函数的畸变程

度,电子波函数畸变的程度又会促进电子由基态向激发态跃迁的几率,导致光吸收增强^[21-22]。以上原因可能使纳米SiO₂具有很好的透光性^[23],从而提高纳米复合涂膜材料成膜的透光率。郭卫红等^[24]研究结果表明:由于纳米SiO₂粒子尺寸小于可见光波长,加入了纳米SiO₂的纳米复合膜具有高的光泽度和良好的透明度。另一方面,可能是因为PVA与纳米SiO₂之间存在较强的氢键作用。这种分子间的相互作用干扰了PVA分子链原有的晶体结构,而结晶结构直接影响复合膜的透光率等性能,在PVA和纳米SiO₂复合过程中出现了新的分子排列,纳米SiO₂对聚乙烯醇分子具有一定的修饰作用。因此添加纳米SiO₂使复合膜的透光率得到提高。

膜的透光率一般可作为判断相容性好坏的辅助手段^[25],若共混膜中两物质相容性很差,则在两相界面由于光的散射或反射而使膜的透光率变低。由图5透光率曲线看出,在可见光区400~800nm加入了纳米SiO₂的复合膜透光率均明显高于与无纳米SiO₂的复合膜透光率说明共混膜中纳米SiO₂在复合涂膜材料中具有良好的相容性和分散性。

3.3 纳米SiO₂对成膜抑菌性的影响

无纳米SiO₂的PVA基复合膜和PVA基纳米复合膜两者相比,抑菌性能(由抑菌圈表征)虽然有所加强,但不显著。这可能一方面,是因为加入了纳米SiO₂的PVA基纳米复合涂膜材料的抑菌性能主要还是来自于戊二醛破坏细菌外细胞壁蛋白产生的抗菌作用。另一方面,纳米SiO₂具备生理惰性、高吸附性,在杀菌剂的制备中常用作载体^[26],其不像本身具有抑菌作用的纳米TiO₂、纳米Ag等纳米材料,添加到包装材料中可以明显提高包装材料的抑菌防腐性能^[27-28]。但是,纳米SiO₂其本身具有纳米材料的表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性,在一定程度上可以加强涂膜材料的抑菌性能。

4 结 论

纳米SiO₂改性使PVA基复合涂膜材料的成膜透湿率显著降低31.43%、吸水率降低35.34%($P < 0.05$),透O₂率(0.055g/(m²·d))和透CO₂率(0.174g/(m²·d))分别降低了17.91%和18.31%,抑菌性有所加强,说明纳米SiO₂特殊的结构特性改善PVA中羟基的状态而形成致密的网状结构,同时会增强PVA与硬脂酸、戊二醛分子间的交联而改变水分子和气体分子在膜中的渗透路径;纳米SiO₂改性能显著提高了PVA基复合涂膜材料的阻隔性、尤其是阻湿阻水性等成膜包装效能特性,扩大了其湿度适应的范围,能明显改善其食品包装保鲜效果。

参考文献:

- [1] 贾巧英, 马晓燕. 纳米材料及其在聚合物中的应用[J]. 塑料科学, 2001, 142(2): 6-10.
- [2] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [3] RONG Minzhi, ZHANG Mingqiu, ZHENG Yongxiang, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites[J]. Polymer, 2001, 42(1): 167-183.
- [4] 王明力, 司方, 张义明, 等. 壳聚糖 / 纳米 SiO_2 复合膜的制备及机械性能[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2008, 36(7): 36-41.
- [5] 孟祥胜, 王鹏, 毛桂洁. 聚乙烯醇 / 纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 133-136.
- [6] 梁花兰, 章建浩. 聚乙烯醇基涂膜保鲜包装材料制备及对成膜效能特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 77-83.
- [7] 梁花兰. 聚乙烯醇基涂膜材料及其对咸鸭蛋涂膜保鲜包装效果的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009: 39.
- [8] 梁花兰, 雷艳雄, 常辰曦, 等. 聚乙烯醇基涂膜包装对咸鸭蛋保鲜效果的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(4): 87-90.
- [9] 罗祥骥, 周家彦. GB/T 16928 — 1997 包装材料试验方法: 透湿率[S]. 北京: 国家技术监督局, 1997.
- [10] ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials[S]. Designation E, 96-93, 1993: 701-708.
- [11] 曾伟丽, 王浩江, 李思钰, 等. GB/T 1034 — 2008/ISO 62:2008 塑料: 吸水性的测定[S].
- [12] 陈志周, 王建清. 聚乙烯醇成膜性及影响因素研究[J]. 包装工程, 2009, 30(1): 4-7.
- [13] 王佳媚, 靳国锋, 章建浩, 等. 混合型火腿专用脱氧剂研制及脱氧特性研究[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 183-187.
- [14] 叶保平, 黄赣辉. 塑料薄膜透性测定技术研究[J]. 南昌大学学报, 1994, 16(2): 18-22.
- [15] 许文才. 包装测试技术[M]. 北京: 印刷工业出版社, 1994: 33-35.
- [16] 董战峰, 杜予民, 樊李红, 等. 壳聚糖 / 明胶 / TiO_2 三元复合膜的制备与功能特性[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 61-66.
- [17] 叶保平. 食品包装膜的透气机理研究[J]. 包装工程, 1993(1): 23.
- [18] 张玉龙, 李长德. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 95-106.
- [19] 卢金珍. 纳米 SiO_2 改性淀粉基全生物降解薄膜的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2004: 42.
- [20] MIMA S, MIYA M, IWAMOTO R. Highly deacetylated chitosan and its properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28(3): 1909-1917.
- [21] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 516.
- [22] 张立德. 纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 132.
- [23] 汪斌华, 黄婉霞, 刘雪峰, 等. 纳米 SiO_2 的光学特性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 514-517.
- [24] 郭卫红, 唐颂超, 周达飞, 等. 纳米 SiO_2 在 MMA 单体中在位分散聚合的研究[J]. 材料导报, 2000(10): 71-72.
- [25] WEAVER K D, STOFFER J O, DAY D E. Preparation and properties of optically transparent, pressured-cured poly (methyl methacrylate) composites[J]. Polym Compos, 1993, 14: 515-523.
- [26] 刘云颖. 纳米二氧化硅复合抗菌材料的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
- [27] 李红梅. 食品纳米包装材料的制备及对食品保鲜作用的研[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [28] 周进. 纳米技术在食品中的应用[J]. 食品工业, 2004(2): 30-32.