

硅藻土添加对 HDPE/LDPE 基抗氧化活性膜性能的影响

卢莉璟¹, 卢立新^{1,2}, 包俊青¹, 唐亚丽^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究硅藻土添加量对 HDPE/LDPE 基抗氧化活性膜的拉伸强度、阻氧阻湿性能、热封性能等物理性能及抗氧化剂在活性膜中释放性能的影响。**方法** 以硅藻土为活性膜内层的无机填料, 乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为无机填料增容剂, 槲皮素为抗氧化剂, 采用共挤流延法制备外层为 HDPE、内层为 LDPE 的 HDPE/LDPE 基多层抗氧化活性膜, 通过改变内层膜中硅藻土的添加量调整槲皮素从活性膜中的释放。**结果** 添加硅藻土的质量分数为 0, 1%, 2%, 3%, 4%时, 槲皮素扩散系数 $D(\text{cm}^2/\text{s})$ 分别为 5.91×10^{-13} , 2.30×10^{-11} , 1.59×10^{-11} , 2.44×10^{-11} , 3.22×10^{-11} 。随着硅藻土的增加, 活性膜的热封强度逐渐减小, 拉伸强度先增加后减小, 透氧系数、透湿系数均呈先减小后增加的趋势。**结论** 硅藻土的添加对活性膜的拉伸性能、阻氧阻湿性能影响较小, 显著削弱了活性膜的热封性能, 使达到平衡时槲皮素的最终释放量增加; 硅藻土的添加及添加量的改变能有效调整槲皮素的释放。

关键词: 抗氧化活性膜; 硅藻土; 共挤流延; 扩散系数; 槲皮素

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)15-0061-06

The Influences of Diatomite Addition on the Performance of HDPE/LDPE Antioxidant Active Film

LU Li-jing¹, LU Li-xin^{1,2}, BAO Jun-qing¹, TANG Ya-li^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology of Jiangsu Province, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the influence of diatomite addition and amount on the release property of antioxidant and the physical properties such as tensile strength, oxygen and moisture barrier properties, heat sealing properties of HDPE/LDPE antioxidant active film. HDPE/LDPE antioxidant active film was prepared by co-extrusion casting method. The outer layer was HDPE, and the inner layer was LDPE with the diatomite as inorganic filler and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as the compatibilizer for the inorganic filler, and quercetin as the antioxidant. The release rate of quercetin was adjusted through changing the diatomite amount in the inner layer. As a result, when the diatomite amount was 0, 1%, 2%, 3%, 4%, the diffusion coefficient $D(\text{cm}^2/\text{s})$ of quercetin were 5.91×10^{-13} , 2.30×10^{-11} , 1.59×10^{-11} , 2.44×10^{-11} and 3.22×10^{-11} accordingly. With the increase of diatomite amount, the heat seal strength gradually decreased, tensile strength firstly increased and then decreased, and oxygen and moisture permeability coefficient were first decreased and then increased. In conclusion, the addition and amount of diatomite have few effects on the tensile properties, oxygen and moisture barrier properties of the film, but significantly weaken the sealing performance of the active film. Besides, the addition of diatomite made the final release amount of quercetin increased, and changing the amount of diatomite can effectively adjust the release rate of quercetin.

KEY WORDS: antioxidant active film; diatomite; co-extrusion cast; diffusion coefficient; quercetin

收稿日期: 2016-02-04

作者简介: 卢莉璟(1990—), 女, 河南信阳人, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术与安全。

通讯作者: 卢立新(1966—), 男, 江苏宜兴人, 博士, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、运输包装。

随着食品抗氧化包装技术的不断发展,抗氧化活性膜在包装领域的研究受到越来越多的关注^[1]。与单层抗氧化活性膜相比,多层抗氧化活性膜不仅能够阻止抗氧化剂与包装外部环境接触从而提高抗氧化剂有效利用率,而且更容易满足食品包装的基本性能要求^[2]。

高密度聚乙烯(HDPE)由于具有较好的力学性能、阻湿性及加工的适应性而多被用于多层复合膜的外层。低密度聚乙烯(LDPE)是最重要的通用塑料,它具有粘合性能好、加工成型性优良、成本低廉等优点,常用于多层复合膜的内层或粘合层。LDPE 高分子链结构较规整,分子排列紧密,结晶度相对较高,因此与无机填料及多种添加剂如抗氧化剂、抗菌剂等相容性差^[3],加入无机填料或添加剂后其成膜加工性变差。此外,LDPE 为非极性聚合物,因此疏水性抗氧化剂或抗菌剂不易在 LDPE 基质中移动,使得 LDPE 中此类添加剂的释放及其缓慢^[4],限制了其在某些特定领域的应用。乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)是在聚乙烯主链上无规则地含有乙酸酯(VA)的线性热塑性树脂,柔韧性较好,其与无机填料或添加剂具有很好的相容性。在塑料工业中,EVA 常作为增容剂加入 LDPE 中改善 LDPE 与无机填料或添加剂的相容性^[5-6]。

硅藻土是一种常见的无机填料,具有独特的微孔结构,孔隙度高、比表面积大、化学稳定性好^[7]。由于硅藻土多孔结构的存在,其具有较强的吸附作用。将硅藻土作为填充剂加入到薄膜中,可以吸附气体、水以及添加剂等,并对聚合物的表面结构有一定的影响^[8],且通过改变硅藻土的添加量可以调整添加剂如抗氧化剂、抗菌剂从活性膜中的释放。

这里以硅藻土为活性膜内层的无机填料,乙烯-醋酸乙烯共聚物为无机填料增容剂,槲皮素为抗氧化剂,采用共挤流延法制备外层为 HDPE、内层为 LDPE 的 HDPE/LDPE 基多层抗氧化活性膜。通过改变内层膜中硅藻土的添加量调整槲皮素从活性膜中的释放,并研究硅藻土的添加对活性膜中槲皮素释放的扩散系数 D 和活性膜的拉伸性能、阻湿阻氧性能以及热封性能等基本包装性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验试剂:高密度聚乙烯,FE0070, LG 化学;

低密度聚乙烯,LD100AC,埃克森美孚;乙烯-醋酸乙烯共聚物,460,美国杜邦;槲皮素标准品,国药集团化学试剂有限公司;槲皮素,国药集团化学试剂有限公司;甲醇,色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;磷酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙醇(95%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硅藻土,AR,国药集团化学试剂有限公司。

主要实验仪器设备:五层流延共挤机,LAB TECH 工程有限公司;Ultimate3000 高效液相色谱仪(HPLC),美国戴安公司;LRX PLUS 5KN 电子材料试验机,英国劳埃德仪器公司;TYS-T 透湿测试仪,济南兰光机电技术有限公司;BYT-B1 透气测试仪,济南兰光机电技术有限公司;SL-2 CRIMP 热封仪,美国 LAKO。

1.2 方法

复合抗氧化活性膜内层膜中增容剂 EVA、抗氧化剂槲皮素的添加量及硅藻土的配比见表 1。

表 1 复合膜的内层膜配方
Tab.1 The formula of inner layer of laminated film
g

膜样 序号	LDPE 的质量	EVA 的质量	槲皮素 的质量	硅藻土 的质量
M0	150	50	4	0
M1	150	50	4	2
M2	150	50	4	4
M3	150	50	4	6
M4	150	50	4	8

1.2.1 HDPE/LDPE 基抗氧化活性膜的制备

按照表 1 配方称取树脂并配料,在混合器中混合均匀;螺杆温度设定为 170 ℃,待温度升到预设温度后,将混合粒料加入料斗中,调整螺杆转速并微调牵引速度,制备得到大小合适、粗细均匀的 LDPE/EVA 熔融共混粒料;设定 HDPE 挤出线的加热温度为 210 ℃,LDPE/EVA 共混粒料挤出线的加热温度为 170 ℃。将 HDPE 树脂和 LDPE/EVA 熔融共混粒料分别加入相应的料斗中,调整冷却辊、夹辊转速和收辊牵引速度,挤出流延制得厚度合适均匀的薄膜。手工将薄膜裁切后放入真空干燥器中储存以用于后续实验研究。

1.2.2 活性膜物理性能测试

1) 拉伸强度测试。抗氧化活性膜的拉伸强度按照 GB 1040.3—2006 进行测定。试样尺寸为 150

mm × 15 mm; 拉伸速度为 200 mm/min; 每个配方活性膜取 5 个试样测试, 最终结果取平均值。

2) 热封性能测试。抗氧化活性膜的热封强度按照 GB/T 2358—1998 进行测定。试样尺寸为 100 mm × 15 mm; 拉伸速度为 300 mm/min; 每个配方活性膜取 10 个试样测试, 最终结果取平均值。

3) 阻氧性能测试。抗氧化活性膜的透氧系数按照 GB/T 1038—2000 进行测定。每个配方活性膜取 3 个试样测试, 最终结果取平均值。

4) 阻湿性能测试。抗氧化活性膜的透湿系数按照 GB 1037—1988 进行测定。每个配方活性膜取 3 个试样测试, 最终结果取平均值。

1.2.3 活性膜中抗氧化剂释放速率测定估算

1) 高效液相色谱条件^[9]。色谱柱为 Acclaim 120-C18(250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为甲醇和质量分数 0.2% 的磷酸水溶液(体积比为 1:1), 流速为 1.0 mL/min, 进样量为 10 μL, 检测波长为 360 nm, 柱温为 30 ℃。

2) 槲皮素从活性膜向食品模拟液中的释放测试。根据欧盟 Commission Direction 2007/19/EC 中对食品模拟物的规定, 选用乙醇(95%)作为脂类食品模拟物^[10]。将不同配方的活性膜剪成 80 mm × 40 mm 的矩形膜样, 测量厚度并精密称量后放入 40 mL 棕色样品瓶中, 在样品瓶中加入 40 mL 食品模拟液, 用带聚四氟乙烯垫片的瓶盖密封, 摇匀后置于 37 ℃ 的生化培养箱中, 进行释放实验。定期取样品瓶中的模拟液 0.5 mL, 然后补加 0.5 mL 与样品瓶中模拟液相同的空白模拟液, 摇匀密封后继续放入生化培养箱中进行释放实验。将所抽取的模拟液经有机微孔滤膜过滤后, 使用 HPLC 测定溶液中槲皮素的吸收峰, 再根据标准曲线 $y=0.6632x-0.2183$, $R^2=0.9998$ (x 为槲皮素质量浓度, y 为峰面积, 线性范围为 0.2 ~ 40 μg/mL) 计算得到槲皮素的质量浓度。重复以上过程取样, 测量并计算槲皮素质量浓度, 直至提取液中槲皮素质量浓度不再变化, 释放达到平衡为止。

3) 扩散系数的估算。添加在包装材料中的活性物质从活性膜向外界迁移或释放的速率快慢常用扩散系数 D 表征。槲皮素从活性膜向食品模拟物中迁移的扩散系数 D 可表征为:

$$\frac{M_t}{M} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{d_p^2} Dt \right]$$

式中: M_t 为任意 t 时间释放到食品模拟液中的抗氧化剂的量; M_{∞} 为释放达到平衡时释放到食品模拟液中的抗氧化剂的量; d_p 为活性膜厚度。

2 结果与讨论

用流延共挤机制备得到的共挤多层膜表面光滑平整, 厚度为 98 ~ 112 μm。通过扫描电镜观察, 外层 HDPE 层厚度为 46 ~ 55 μm, 内层 LDPE 层中含有槲皮素、EVA 和硅藻土, 其厚度为 50 ~ 60 μm。

2.1 硅藻土对活性膜物理性能的影响

2.1.1 拉伸强度

硅藻土质量分数对活性膜拉伸强度影响见图 1a。随着活性膜内层硅藻土添加量从 0 份增加到 8 份(质量分数为 4%), 活性膜的拉伸强度呈现先增加后减小的趋势。当硅藻土的质量分数为 1% 时, 活性膜的拉伸强度达到最大值 20.4 MPa; 当硅藻土质量分数在 1% ~ 4% 之间时, 随着硅藻土的增加, 活性膜的拉伸强度逐渐减小, 质量分数为 4% 时活性膜拉伸强度最小为 17.7 MPa。这主要是由于聚合物在加热后变成熔融状态, 硅藻土分散在聚合物基体中。由于硅藻土具有多孔结构, 在熔融混炼时, 高聚物大分子经由螺杆转动而产生的挤出剪切作用以熔体状态被挤压进硅藻土的大孔中, 硅藻土分子分散在聚合物基体中, 两者具有较好的粘结作用^[11]。当添加量较小时, 硅藻土作为无机填料对活性膜拉伸强度具有增强作用。当硅藻土含量增多时, 微粒之间的团聚使粒子尺寸变大, 无机填料周围区域会产生应力集中, 从而导致活性膜拉伸强度降低。

由图 1a 还可以看出, 与未添加硅藻土的空白活性膜对比, 添加硅藻土的活性膜拉伸强度变化并不显著, 当硅藻土质量分数为 1% 时拉伸强度增加量最大为 6.8%, 当硅藻土质量分数为 4% 时拉伸强度减小量最大为 7.2%。这说明质量分数在 1% ~ 4% 时, 硅藻土的添加对共挤活性膜的拉伸强度影响不大。这主要是由于多层共挤活性膜拉伸强度主要由外层 HDPE 层提供, 内层膜中组分的改变对活性膜拉伸性能影响不显著。

2.1.2 热封性能

硅藻土质量分数对活性膜热封强度的影响见

图 1b。随着多层活性膜内层硅藻土添加量从 0 份增加到 8 份(质量分数为 4%), 活性膜热封强度逐渐减小, 当硅藻土质量分数为 4% 时, 活性膜的热封强度最小, 达到 17.8 MPa。与未添加硅藻土的空白活性膜 M0 相比, 添加硅藻土的活性膜的热封强度减小的最大幅度为 27.6%。这是由于在聚合物加热熔融时, 硅藻土颗粒的存在阻断了聚合物基体内部的分子交联, 使得在塑料材料热封处存在缺陷, 导致活性膜热封强度降低^[12]。添加量越大, 硅藻土颗粒越容易团聚, 所形成粒子尺寸越大, 使得热封缺陷越明显, 最终导致活性膜热封强度显著降低。

2.1.3 阻氧性能

硅藻土质量分数对活性膜阻氧性能的影响见图 1c。随着多层活性膜内层硅藻土添加量从 0 份增加到 8 份(质量分数为 4%), 活性膜的透氧系数呈先减小后增加的趋势, 即活性膜的阻氧能力先增强后减弱。这是由于硅藻土的添加量较小时, 熔融状态下的聚合物与硅藻土有一定的粘结作用, 两者分子间结合紧密, 氧气分子不易通过, 因此活性膜的阻氧能力稍微增强; 当硅藻土含量较大时, 硅藻土颗粒易团聚, 粒子尺寸变大, 同时由于硅藻土具

有微孔从而增加了薄膜的微孔数量, 故活性膜对氧气的阻隔能力变弱^[13]。

2.1.4 阻湿性能

硅藻土质量分数对活性膜阻湿性能的影响见图 1d。随着多层活性膜内层硅藻土的添加, 活性膜的透湿系数呈先减小后增加的趋势, 即活性膜对水蒸气的阻隔能力先增强后减弱。这是由于硅藻土的添加量较小时, 熔融状态下的聚合物分子进入硅藻土微孔中, 两者分子间结合紧密, 水蒸气分子不易通过, 且硅藻土对水蒸气分子具有一定的吸附作用, 因此活性膜的阻湿能力增强; 当含量较大时, 硅藻土颗粒易团聚, 粒子尺寸变大, 同时由于硅藻土具有微孔增加了薄膜的微孔数量, 故活性膜的阻湿能力变弱^[13]。

2.2 硅藻土对活性膜中槲皮素释放性能的影响

硅藻土质量分数对活性膜中槲皮素释放性能的影响见图 1e, 不同硅藻土添加量下槲皮素从抗氧化活性膜中向食品模拟液中迁移的扩散系数 D 和释放达到平衡时模拟液中的槲皮素质量浓度 C 见表 2。

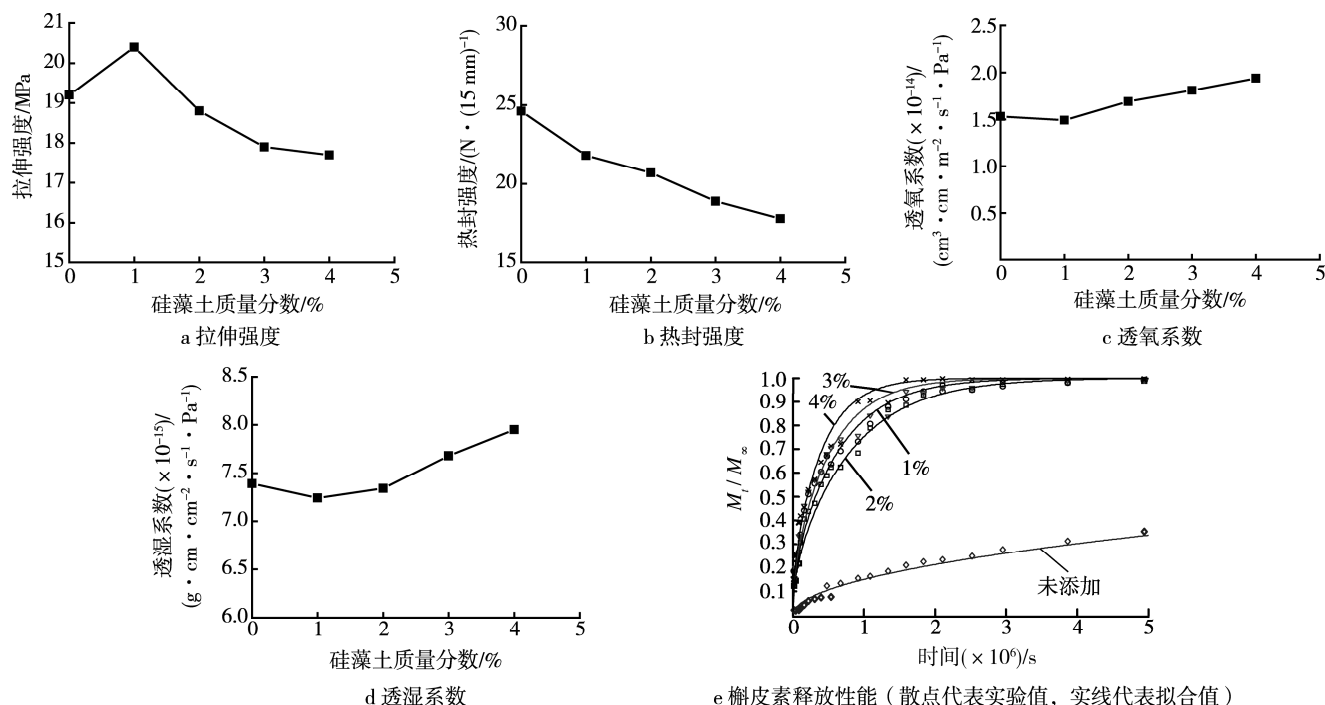


图 1 不同硅藻土质量分数对活性膜的影响

Fig.1 Influence of diatomite amount on the properties of active film

从图 1e 中可以看出, 当硅藻土的质量分数为 1%~4% 时, 槲皮素从复合膜向食品模拟液中扩散的释放曲线轮廓非常相似, 且在试验结束时(约

60 d 内) 释放均达到平衡。从表 2 可以看出, 当硅藻土的质量分数为 1%, 2%, 3%, 4% 时, 扩散系数 D 分别为 2.30×10^{-11} , 1.59×10^{-11} , 2.44×10^{-11} ,

$3.22\times10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$, 均在同一数量级上, 与未添加硅藻土的复合膜相比, D 值增大了 2 个数量级。当硅藻土的质量分数在 1%~4% 时, 槲皮素的扩散系数 D 先减小后增大, 当质量分数为 2% 时, D 值达到最小, 即释放最慢; 与未添加硅藻土的复合膜相比, 添加了硅藻土的复合膜在试验结束时向食品模拟物中释放的槲皮素的量显著增加。

由于硅藻土的微孔结构对槲皮素具有吸附作用, 槲皮素从活性膜向食品模拟物中的释放包含以下 3 个过程: 液体食品模拟物, 即乙醇(95%)与活性膜表面接触; 槲皮素从聚合物基质内部向外扩散, 直至到达内层膜与模拟液的接触面逐渐被模拟液溶解; 被溶解的槲皮素摆脱硅藻土的吸附和膜的束缚从膜基质中释放到食品模拟物中。硅藻土的添加增大了活性膜内表面与模拟液的接触面积, 从而使内层膜中的槲皮素更多更快地释放到模拟液中。另一种可能的原因是, 硅藻土的添加使多层活性膜的内层膜中出现了微孔结构^[14], 从而使更多的槲皮素摆脱内层膜基质的束缚迁移到模拟液中, 与未添加硅藻土的空白膜相比, 添加硅藻土的活性膜中的槲皮素释放到模拟液中的量显著增加。另外, 随硅藻土添加量的增加, 槲皮素的扩散系数 D 和分配系数 K 均呈先减小后增大的趋势。这可能是因为, 当添加量在 1%~2% 时, 硅藻土在复合膜内层中的分布相对较均匀, 此时, 硅藻土添加量的增加使得槲皮素在复合膜活性层中扩散的迂曲度增大且吸附作用增强^[15], 从而导致扩散系数 D 随着硅藻土添加量增加有略微的减小; 当添加量在 3%~4% 时, 硅藻土在聚合物中分散的均匀性变差, 复合膜活性层的内表面粗糙程度增大, 使得活性层内表面与模拟液的接触面积增大, 因此槲皮素的释放速率逐渐加快, 释放量增多。

表 2 不同硅藻土含量活性膜中槲皮素的扩散系数和平衡质量浓度

Tab.2 Diffusion coefficient and equilibrium concentration of the quercetin in active film with different amount of diatomite

膜样 序号	硅藻土质 量分数/%	扩散系数 D / ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	平衡质量浓度 $C/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
M0	0	5.91×10^{-13}	7.02
M1	1	2.30×10^{-11}	26.87
M2	2	1.59×10^{-11}	26.91
M3	3	2.44×10^{-11}	25.56
M4	4	3.22×10^{-11}	32.03

3 结语

随着硅藻土的增加, HDPE/LDPE 基抗氧化活性膜的拉伸强度先增加后减小, 当硅藻土质量分数为 1% 时, 拉伸强度最大; 与空白膜相比, 硅藻土的添加对活性膜的拉伸强度影响并不显著。随着硅藻土的增加, HDPE/LDPE 基抗氧化活性膜的热封强度显著减小, 最大减小量达 27.6%。同时抗氧化活性膜的透氧系数、透湿系数均呈先增加后减小的趋势, 但硅藻土的添加对活性膜的阻氧阻湿能力影响并不显著。当硅藻土质量分数为 1%~4% 时, 随着活性膜内层中硅藻土含量的增加, 槲皮素从活性膜向模拟液中的释放先减缓后加快, 扩散系数先减小后增大; 硅藻土的添加能够显著增加平衡时释放到模拟液中的槲皮素的量。当硅藻土质量分数为 2% 时, 所制备的活性膜既能使槲皮素以合适的速率释放到食品模拟物中, 同时具有良好的拉伸强度、热封性能、阻隔性能, 所制备的活性膜可用于包装油脂含量较高的食品。

参考文献:

[1] ESTACA G, DICASTILLO L, MUNOZ H, et al. Advances in Antioxidant Active Food Packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2014, 35(1): 42—51.

[2] MAIO L, SCARFATO P, GALDI M R, et al. Development and Oxygen Scavenging Performance of three- Layer Active PET Films for Food Packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7): 63—72.

[3] 周建, 罗学刚. 木质素/LDPE-EVA 共混材料的力学性能及热性能[J]. 化工进展, 2011, 30(9): 2026—2029.

ZHOU Jian, LUO Xue-gang. The Mechanical and Thermal Properties of Lignin/LDPE-EVA Blend Materials[J]. Chemical Engineering Progress, 2011, 30(9): 2026—2029.

[4] CHEN X, LEE D S, ZHU X, et al. Release Kinetics of Tocopherol and Quercetin from Binary Antioxidant Controlled-Release Packaging Films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(13): 3492—3497.

[5] BEHRADFAR A, SHOJAEI A, SHEIKH N. Rheological and Mechanical Characteristics of Low Density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate/Organoclay Nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 50(7): 1315—1325.

[6] KHONAKDAR H A, JAFARI S H, YAVARI A, et al.

- Rheology, Morphology and Estimation of Interfacial Tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA Blends[J]. Polymer Bulletin, 2005, 54(1): 75—84.
- [7] 蒋琰. 硅藻土吸附剂的制备及其染料吸附特性研究[D]. 湖南: 中南大学, 2013.
- JIANG Yan. Preparation of Diatomite Adsorbent and Research of Adsorption Characteristics[D]. Hunan: Zhongnan University, 2013.
- [8] 段宁, 张银凤, 吴依远, 等. 硅藻土-沸石复合吸附剂在废水中氨氮吸附性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(12): 2465—2470.
- DUAN Ning, ZHANG Yin-feng, WU Yi-yuan, et al. The Research of Adsorption for Ammonia and Nitrogen of Diatomite-Zeolite Composite Adsorbent in the Wastewater[J]. Ceramic Society, 2013, 32(12): 2465—2470.
- [9] 韩甜甜, 卢立新. HPLC 法检测抗氧化包装膜中槲皮素的保留率[J]. 包装工程, 2014, 35(19): 13—17.
- HAN Tian-tian, LU Li-xin. Determination of Quercetin Retention in Antioxidant Food Package Film by High Performance Liquid Chromatography[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(19): 13—17.
- [10] WESSLING C, NIELSEN T, LEUFVEN A. Retention of α -Tocopherol in Low-Density Polyethylene (LDPE) and Polypropylene (PP) in Contact with Foodstuffs and Food-Simulating Liquids[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999, 79(12): 1635—1641.
- [11] 杜高翔, 左然芳, 梅乐夫, 等. 硅烷偶联剂改性硅藻土及其对天然橡胶/丁苯橡胶补强效果的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013(S1): 412—417.
- DU Gao-xiang, ZUO Ran-fang, MEI Le-fu, et al. The Influence of Diatomite Modified by Silane Coupling Agent on Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Reinforcement[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013(S1): 412—417.
- [12] 韩永生, 王英佩. 硅藻土填充 PE 保鲜膜的研制与性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(11): 31—33.
- HAN Yong-sheng, WANG Ying-pei. Preparation and Properties of PE Cling Film Filled with Celite[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(11): 31—33.
- [13] 周晓媛, 邓靖, 刘奇龙, 等. 膨润土填充保鲜膜的研制及其应用[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 717—721.
- ZHOU Xiao-yuan, DENG Jing, LIU Qi-long, et al. Development and Application of Plastic Wrap Filled with Bentonite[J]. Food Science, 2008, 29(12): 717—721.
- [14] GARGIULO N, ATTIANESE I, LAVORGNA M, et al. α -Tocopherol Release from Active Polymer Films Loaded with Functionalized SBA-15 Mesoporous Silica[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2013(7): 10—15.
- [15] HEIRLINGS L, SIROI, DEVLIEGHERE F, et al. Influence of Polymer Matrix and Adsorption onto Silica Materials on the Migration of α -Tocopherol into 95% Ethanol from Active Packaging[J]. Food Additives and Contaminants, 2004, 21(11): 1125—1136.