

硬脂酸改性聚乙烯醇/纳米纤维素复合阻隔涂料的制备

何宏伟, 李蔚, 陈挺, 文博, 王志琴

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 为了以安全环保的方式提高聚乙烯醇(PVA)阻水阻气性, 制备高阻隔PVA涂料, 提高PVA的性能与应用范围。**方法** 在聚乙烯醇中填充纳米纤维素(Cellulose Nanofiber, CNF), 并在此基础上添加硬脂酸进行耐水改性, 探究对阻隔性能的影响, 利用傅里叶红外光谱, X射线衍射, 氧气、水蒸气透过率测试仪对其进行结构性能表征。**结果** 硬脂酸与PVA的酯化反应可以提高涂层的耐水性, PVA与CNF间能产生氢键, 提高涂层结晶性能与阻隔性能, 适量的硬脂酸的加入未降低CNF的结晶度, 只降低了PVA的结晶性能, 硬脂酸添加量为16%时涂层水蒸气透过率达到最低 $2.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 氧气透过率达到 $1.3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。**结论** 利用CNF填充与硬脂酸酯化协同改性制备的PVA阻隔涂料具有较高的阻隔性能, 使其在阻隔涂层方面具有广阔的应用前景。

关键词: 聚乙烯醇; 纳米纤维素; 硬脂酸; 阻水性; 结构性能表征

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)01-0045-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.006

Preparation of Stearic Acid Modified Polyvinyl Alcohol/Nanocellulose Composite Barrier Coatings

HE Hong-wei, LI Wei, CHENG Ting, WEN Bo, WANG Zhi-Qin

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the water and gas barrier properties of polyvinyl alcohol (PVA) in a safe and environmentally friendly manner, prepare a high barrier PVA coating and improve the performance and application range of PVA. Polyvinyl alcohol and cellulose nanofiber were blended. On this basis, stearic acid was added to conduct water resistance modification to explore its effect on the barrier performance. The structure and properties were characterized by Fourier infrared spectroscopy, XRD, oxygen and water vapor transmission tester. The results showed that the esterification reaction of stearic acid and PVA could improve the water resistance of the coating, and the hydrogen bond could be produced between PVA and CNF to improve the crystallinity and barrier property of the coating. The addition of appropriate stearic acid did not reduce the crystallinity of CNF, but only reduced the crystallinity of PVA. When the amount of stearic acid was 16%, the water vapor transmission of the coating reached the lowest $2.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ and the oxygen permeability reached $1.3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$. PVA barrier coating prepared by CNF blending and stearic acid esterifying has high barrier property, which makes it have broad application prospects in barrier coatings.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; nanocellulose; stearic acid; water barrier property; structural properties characterization

收稿日期: 2022-09-04

作者简介: 何宏伟(1996—), 男, 硕士生, 主攻阻隔材料。

通信作者: 李蔚(1979—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能材料, 模式识别。

随着绿色环保的要求逐渐提高,阻隔包装材料的回收利用问题也逐渐受到关注,符合绿色环保的高阻隔包装材料越来越受到重视。聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)因其具有良好的气体阻隔性能而受到关注,但由于其湿敏度差而导致其水蒸气阻隔能力不佳,通过对其进行耐水改性可使其成为良好的环保阻隔材料^[1-3]。

目前提升PVA涂层的耐水性主要有以下几种方法。

1) 与无机纳米粒子共混制备 PVA-纳米复合涂层^[4]。由于无机纳米粒子容易团聚从而使阻隔性降低,无机纳米粒子复合涂层的阻隔性能的关键问题是无机纳米粒子的分散性。

2) 物理交联。物理交联法主要是通过热处理等方法^[5-6]提高 PVA 结晶度, PVA 分子链规整, 分子链之间易形成氢键作用, 从而形成有序晶体结构, 水分子难以透过排列紧密的晶区, 从而提升气体阻隔性。

3) 化学交联。化学交联法是对 PVA 分子中的羟基进行封闭改性, 多元醇与多元酸的酯化、醚化、缩醛化^[7-9]都能改善 PVA 的耐水问题。研究者采用戊二醛、异氰酸酯等^[10-11]对 PVA 进行改性大大提高了 PVA 的耐水性。

以上这些改性方法由于单一使用效果不佳或安全环保问题而未能解决实际问题, 改善这一方法的关键是使用既能有良好的耐水改性效果, 又安全环保的改性方法。

文中采用硬脂酸与纳米纤维素(Cellulose Nanofiber, CNF)协同酯化改性 PVA 提高 PVA 的耐水性, 使用天然纳米材料与饱和脂肪酸对 PVA 进行改性, 由于硬脂酸是饱和脂肪酸且只含有单个羧基, 与 PVA 之间反应稳定不会发生其他副反应。研究者们发现 PVA/CNF 复合材料的水蒸气透过率低于纯 PVA 材料^[12-16], 这说明 CNF 的加入提升了 PVA 的气体阻隔性, PVA 与 CNF 之间存在氢键作用。PVA 与 CNF 仅通过氢键结合, CNF 易与自身羟基产生氢键作用导致团聚, 通过硬脂酸的添加改善了 PVA 与 CNF 之间的结合, 进一步提升复合涂层的稳定性与气体阻隔性, 同时硬脂酸的加入可作为阻隔涂层的表面活性剂, 提高与膜材料的界面结合力。

1 实验

1.1 技术路线

通过加入 CNF 共混, 使 PVA 与 CNF 间氢键结合提升结晶性能, 降低亲水羟基数量, 实现涂层的氧气高阻隔性同时减少 PVA 部分羟基提升部分水蒸气阻隔性能, 在此基础上添加硬脂酸通过酯化反应消耗复合涂层的自由亲水羟基, 通过纳米材料填充与酯化协同改性, 实现水蒸气高阻隔性。阻隔原理与酯化反应原理见图 1—2。图 1 中, 硬脂酸分别能与 PVA、

CNF 发生酯化反应减少羟基数量。图 2 中纳米纤维素与 PVA 通过氢键结合使得 PVA 中与水分子结合的羟基减少, 硬脂酸的加入与纳米纤维素的羟基发生酯化反应, 使得纳米纤维素间的团聚作用减弱, 使其均匀地分散在 PVA 中, 从而提高阻隔性。

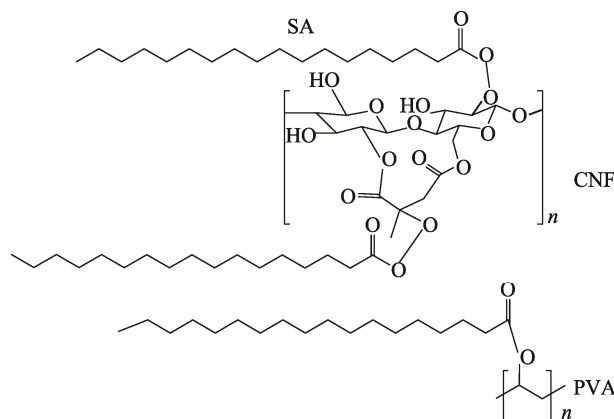


图 1 硬脂酸改性 PVA/CNF
Fig.1 Stearic acid modified PVA / CNF

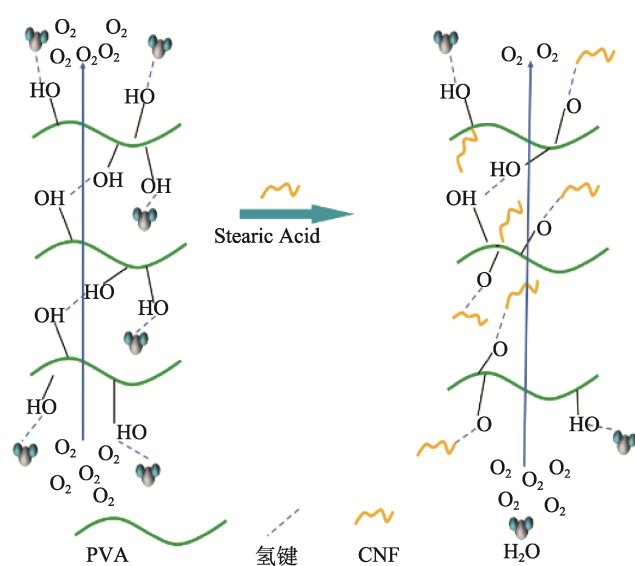


图 2 PVA/CNF 阻隔原理
Fig.2 PVA / CNF barrier principle

1.2 实验原料与设备

主要材料: 聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol), 日本可乐丽; 去离子水; 硬脂酸(Stearic Acid), 天津化工三厂有限公司; 乙醇, 阿拉丁试剂有限公司; 阔木叶纳米纤维素水凝胶, 中山纳纤丝新材料有限公司。

主要仪器: DF-101S 集热式磁力搅拌器, 上海力辰仪器科技有限公司; 101-0A 鼓风干燥箱上海力辰仪器科技有限公司; JA3003 电子天平, 上海力辰

仪器科技有限公司; 6 μm 线棒涂布器, 广州科域仪器设备有限公司; D8 DISCOVER X 射线衍射仪, 布鲁克科技有限公司; FRONTIER 傅里叶变换红外光谱仪, PerkinElm 公司; MOCON PERMATRAN-W® 3/33 水蒸气透过率测试仪, 美国膜康公司; MOCON OX-TRAN® 2/21 氧气透过率测试仪, 美国膜康公司; 电晕处理机, 瑞安市智林电晕设备有限公司。

1.3 方法

称量 6.0 g PVA 与 50 mL 去离子水, 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌配置 PVA 溶液冷却至常温, 取 40.0 g 纳米纤维素凝胶加入去 60 mL 去离子水用搅拌机高速剪切均制得纳米纤维素悬浮液备用。取 50 mL 纳米纤维素悬浮液与 PVA 溶液共混常温下搅拌 1 h。分别称取 0.5、1.0、1.5、2.0 g 硬脂酸加入乙醇溶液中在集热式磁力搅拌器中 85 $^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌溶解。同时将 PVA/CNF 杂化溶液加热至 85 $^{\circ}\text{C}$ 时两溶液共混在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 h, 制得 PVA/CNF/硬脂酸阻隔涂料。

由于 PVA 水溶液的表面张力较高, 在 PET 等基材不易润湿和流平延展, 选择对基材表面进行电晕处理提高基材表面张力, 从而改善水性涂布液与基材的黏合, 达到理想涂布效果。使用 6 μm 涂布棒将制备的涂料在经过电晕处理过的 PET 膜上进行涂布, 干燥后即得 PET 涂布膜, 对涂布膜进行透氧、透湿测试。

1.4 复合涂层表征测试

溶解度测试: 溶解率为 $\frac{m_2}{m_1} \times 100\%$, 其中 m_1 为未

浸泡之前的干燥质量, m_2 为浸泡后的干燥质量。

溶胀度测试: 参考 GB/T 1034—2008 塑料吸水性的测试, 溶胀率为 $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ 。

透氧透湿测试: 根据 GB/T 1038—2000 中的压差法复合膜的氧气透过率 (OTR) 数值采用 MOCON OX-TRAN® 2/21 测试仪在温度为 23 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 0% 的条件下进行测试。

透湿测试: 根据 GB/T 26253—2010, 使用 MOCON PERMATRAN-W® 3/33 水蒸气透过率测试仪在温度为 23 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为 90% 的条件下进行测试。

傅里叶红外光谱测试: 利用傅里叶红外光谱仪对干燥后的涂料样品进行测试, 测试条件为溴化钾压片, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

X 射线衍射测试: 利用 X 射线衍射仪对涂层薄膜进行 XRD 测试, 范围为 5 $^{\circ}$ ~7 $^{\circ}$, 速率为 5 ($^{\circ}$)/min。

2 结果与分析

2.1 红外分析

图 3 中红外光谱曲线分别对应 PVA、CNF、

PVA/CNF、PVA/CNF/硬脂酸的红外吸收光谱。

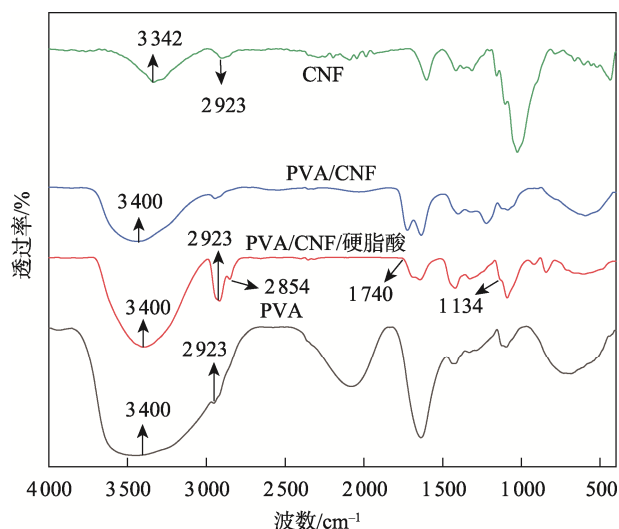


图 3 复合涂料红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of composite coating

3 100~3 600 cm^{-1} 为羟基的伸缩振动峰, 从图 3 中可以看出, 几组样品的红外图谱在此范围均出现了较为明显的羟基吸收峰, 这说明它们都含有大量羟基。CNF 组羟基吸收峰出现在 3 342 cm^{-1} 处, PVA 与复合涂料组分出现在 3 400 cm^{-1} 处, PVA/CNF/硬脂酸组与 PVA/CNF 组分相比, 纯 PVA 的羟基吸收峰均出现了减小, 说明硬脂酸与部分羟基发生了化学反应, 而 PVA/CNF 组分羟基减小, 说明 CNF 与 PVA 中的羟基形成了氢键^[17-19], 使羟基吸收峰减小。可以明显看出图中均出现了 3 400 cm^{-1} 左右的—OH 伸缩振动峰与 2 923 cm^{-1} 处的—CH 伸缩振动峰。PVA/CNF/硬脂酸组中在 1 740 cm^{-1} 左右处出现了一个较小的羰基伸缩振动峰, 在 1 134 cm^{-1} 处出现了一个 C—O 伸缩振动峰, 在 2 854 cm^{-1} 处的 C—H 振动吸收峰增强, 综合得出硬脂酸中的羧基与 PVA/CNF 之间发生了酯化反应, 从而提高了涂层的耐水性。

综合红外分析可得, PVA 与 CNF 之间由于羟基的作用会产生氢键, 从而减少自由亲水羟基, 提高 PVA 的耐水性。由于硬脂酸中的羧基能与羟基发生化学反应从而提高涂层的耐水性, PVA/CNF 中的添加硬脂酸, 可以提高其对水蒸气的阻隔性。

2.2 XRD 分析

PVA 分子链上含有大量羟基且排列规整, 羟基之间形成氢键引起结晶, 酯化反应会减少其分子链中的羟基, 从而导致结晶能力下降^[20]。通过对涂层 XRD 测试分析硬脂酸分别对 PVA 与 CNF 的影响, 表征其结晶性能, 分析其对阻隔性能的影响。

如图 4 所示, 纯 PVA 组在 $2\theta=19.34^{\circ}$ 处出现较

为明显的吸收峰,为羟基有序排列形成氢键的结晶峰,PVA/CNF组分分别包含CNF的 $2\theta=22.6^\circ$ 衍射峰与PVA中 $2\theta=19.34^\circ$ 衍射峰,而CNF的 19.8° 峰与PVA的 19.34° 峰发生了重合,相比其他组分,其结晶峰最高。通过XRD数据与公式 $X_c = I_c / (I_c + I_a)$ (其中 X_c 为待测样品的结晶度, I_c 为待测样品的全部衍射峰的积分强度, I_a 为非晶部分的衍射积分强度)计算出PVA/CNF、PVA/CNF/硬脂酸样品中PVA的相对结晶度,其结晶度分别为67.34%、73.15%、61.16%。PVA/CNF中的PVA结晶度相比PVA与PVA/CNF/硬脂酸的结晶度有所上升,而PVA/CNF/硬脂酸中PVA结晶度相比纯PVA有一定下降,原因是由于硬脂酸的添加与PVA/CNF中的羟基发生了化学反应,形成酯基,减少了PVA/CNF中的羟基,使PVA/CNF/硬脂酸复合涂层的结晶度稍有下降。PVA/CNF中PVA结晶度有所上升是由于CNF中含有大量羟基与PVA中羟基形成氢键,提高了PVA的结晶度。在 $2\theta=22.6^\circ$ PVA/CNF组分中的CNF结晶峰与PVA/CNF/硬脂酸的未出现明显变化,说明硬脂酸主要与PVA中的羟基发生了反应,使其结晶度下降。

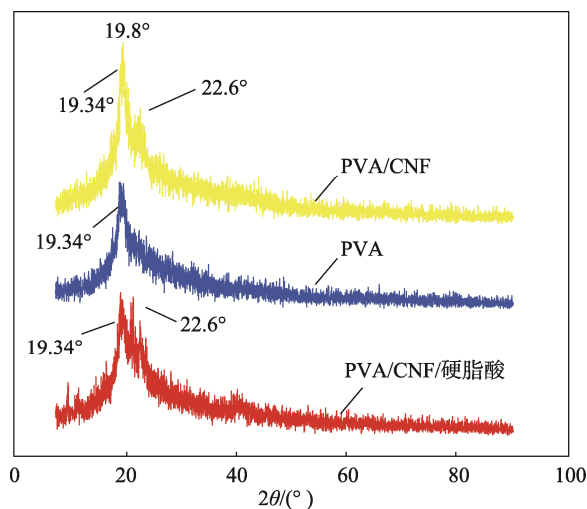


图4 复合涂层X射线衍射图
Fig.4 X-ray diffraction diagram of composite coating

综合XRD分析可得,纯PVA分子中存在大量排列规整的羟基,分子内的羟基之前能形成氢键,会出现明显的结晶峰;PVA与CNF中的羟基可产生氢键,使得涂层结晶度增大,从而提升阻隔性,提升涂层耐水性,从而进一步提升涂层的气体阻隔性;适量硬脂酸的加入主要影响了PVA的结晶度,对CNF的结晶峰未产生明显影响,说明硬脂酸主要与PVA中的羟基发生了反应,降低了PVA的结晶峰。PVA结晶度的下降不利于复合涂层气体阻隔性,但

由于PVA中羟基的减少使得其耐水性能有所提升,从而提升了其水蒸气的阻隔性能,而CNF的加入使得整体结晶度有所上升,复合涂层的气体阻隔性能提升。

2.3 溶胀率与溶解率分析

由图5可看出,随着硬脂酸添加了PVA/CNF复合涂层,其溶解度逐渐下降,是因为硬脂酸与PVA反应形成了难溶于水的酯基,减少了复合涂层中的亲水基团,随着硬脂酸的进一步添加,溶解度继续下降,是由于未反应的硬脂酸是难溶于水的饱和脂肪酸,使得溶解度进一步下降。

由图6可以看出,硬脂酸的添加降低了PVA/CNF复合涂层的吸水性,说明硬脂酸的加入减少了复合涂层的亲水基团,使得复合涂层的吸水率下降。

通过溶解度与溶胀度测试分析得出硬脂酸的添加与PVA/CNF中的羟基发生了酯化反应,减少了复合涂层中的亲水基团,提升了PVA/CNF复合涂层的耐水性。

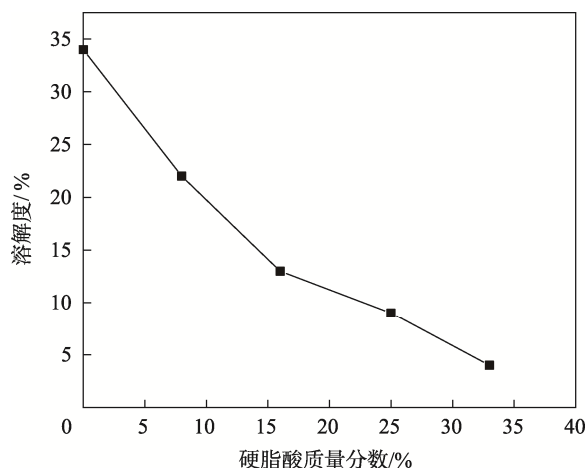


图5 硬脂酸添加量对PVA/CNF溶解度的影响

Fig.5 Effect of stearic acid addition on solubility of PVA/CNF

2.4 阻隔性能分析

图7、8、9中氧气透过率与水蒸气透过率测试均以厚度为 $46\mu\text{m}$ PET为基材进行涂布后所测得的透过率,涂布厚度为 $6\mu\text{m}$ 。测得未涂布的基材氧气透过率、水蒸气透过率分别为 $102.8\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、 $53.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

图7为硬脂酸添加量与水蒸气透过率关系图,从图7中可以看出硬脂酸添加量为16%时水蒸气透过率达到最小,为 $2.2\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。随着硬脂酸的添加,涂布基材的水蒸气阻隔性逐渐提高,当添加到16%时水蒸气阻隔性达到最大,继续添加硬脂酸,水蒸气透过

系数开始下降。原因是硬脂酸与 CNF 同时发生了酯化反应, 使得涂层结晶度降低, 从而降低阻隔性, 同时过量未反应的硬脂酸是一种固体结晶, 影响了阻隔涂层的致密性, 导致阻隔性下降。

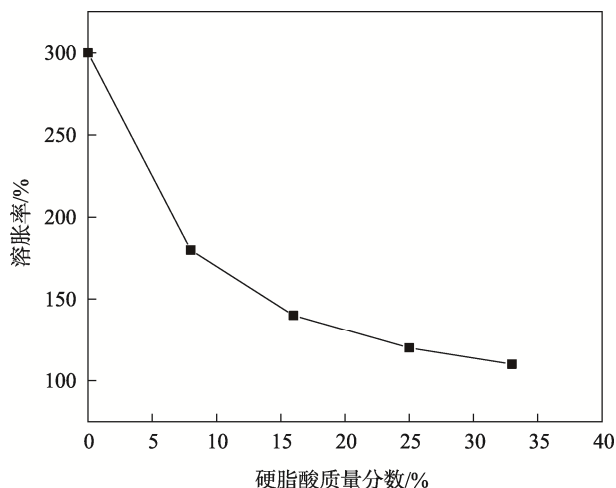


图 6 硬脂酸添加量对 PVA/CNF 溶胀度的影响
Fig.6 Effect of stearic acid addition on swelling degree of PVA/CNF

图 8 为硬脂酸添加量与涂层氧气阻隔性关系。由图 8 可以看出适量的硬脂酸使得复合涂层的氧气阻隔性得到提升, 原因是加入硬脂酸使得 PVA 与 CNF 间的结合力增强, 从而使涂层的氧气阻隔性能得到增强。随着硬脂酸添加量的增加, 复合涂层的氧气阻隔性出现降低的现象, 可能是过量的硬脂酸与 CNF 中的羟基发生反应使得 CNF 与 PVA 的结晶度降低从而导致气体阻隔性降低。

图 9 为 PVA、PVA/CNF、PVA/CNF/硬脂酸的氧气透过率与水蒸气透过率, 由图 9 可以看出 PVA/CNF 氧气透过率最佳为 $1.3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。有涂层的 3 组氧气阻隔性测试结果表明氧气阻隔性能均比较高, 原因是由于 PVA 在干燥环境下结构致密, 气体阻隔性强。在高湿度情况下, 由于 PVA 中的羟基有较强的亲水性, 从而使得致密结构被破坏, 气体阻隔性降低^[12-15]。PVA/CNF 组中水蒸气透过率为 $21.4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 相比纯 PVA 提升了 50%, 由于 PVA 与 CNF 之前的氢键作用力较强, 涂层结晶度高, 水分子难以透过排列紧密的晶区, 维持了涂层的气密性。在添加了 16% 硬脂酸的组分中, 水蒸气透过率达到了 $2.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 氧气透过率达到 $1.3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 相比纯 PVA 涂层水蒸气阻隔性提升了 90%, 氧气阻隔性提升了 96%, 说明硬脂酸的酯化改性作用显著提高了复合涂层的耐水性, 同时提高了 CNF 与 PVA 间的结合力, 使得气体阻隔性能显著提高。

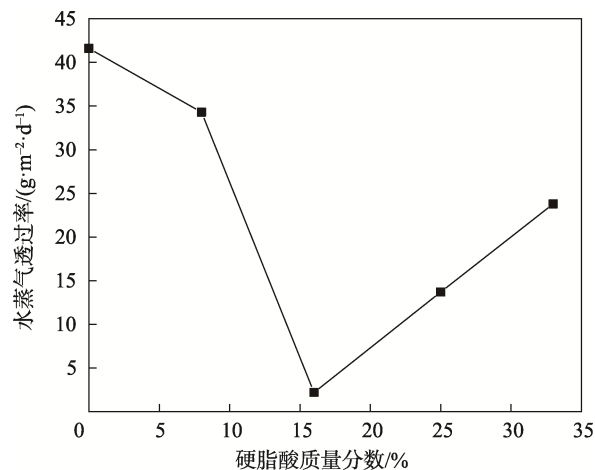


图 7 硬脂酸添加量对涂层水蒸气阻隔性影响
Fig.7 Effect of stearic acid addition on water vapor barrier property of coating

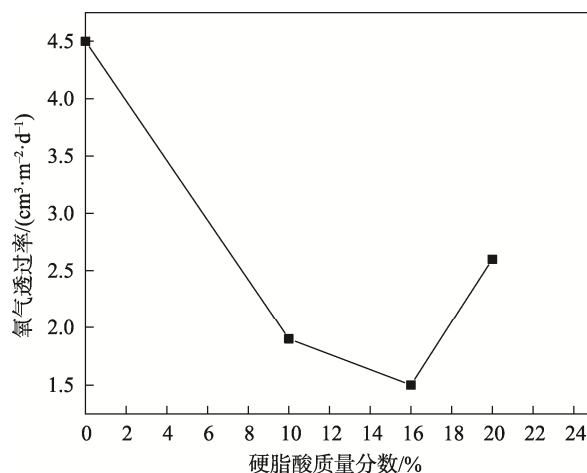


图 8 硬脂酸添加量对涂层氧气阻隔性影响
Fig.8 Effect of stearic acid addition on oxygen barrier property of coating

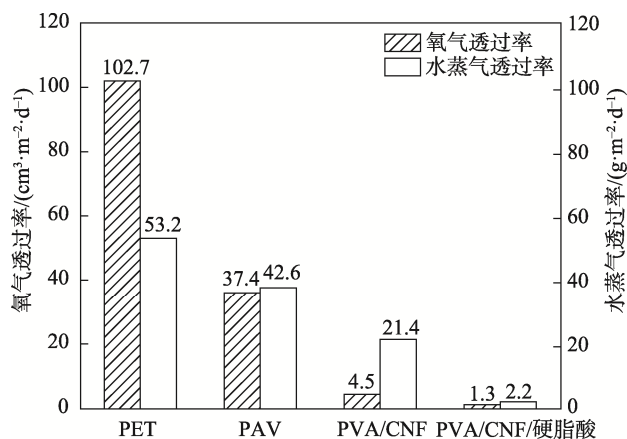


图 9 PET 涂布氧气透过率与水蒸气透过率
Fig.9 Oxygen transmittance and water vapor transmittance of PET coating

3 结语

聚乙烯醇中加入少量纳米纤维素, 纳米纤维素中的羟基能与聚乙烯醇中的羟基形成氢键, 减少聚乙烯醇中的自由亲水羟基, 同时纳米纤维素的加入能提高涂层的结晶度, 提高涂层的耐水性, 提升涂层的气体阻隔性, 加入 CNF 后涂层的水蒸气透过率达到 $21.4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 氧气透过率达到 $4.5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。在 PVA/CNF 复合涂层中加入硬脂酸, 对 CNF 的结晶度未产生影响, 硬脂酸主要与 PVA 发生了酯化反应, 硬脂酸的加入减少了复合涂层中的亲水羟基, 同时也增强 CNF 在 PVA 中的分散性, 从而使 PVA 与 CNF 之间结合力增强, 当硬脂酸的添加量为 16% 时, 涂层阻隔性能达到最佳, 水蒸气透过率达到 $2.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 氧气透过率达到 $1.3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 气体阻隔性显著提高。与纯 PVA 涂层相比, 纳米纤维素的添加使涂层的水蒸气阻隔性与氧气阻隔性提升了 50% 与 88%, 硬脂酸的添加使涂层的水蒸气阻隔性与氧气阻隔性提升了 90% 与 96%。在 PVA 中纳米纤维素的添加能对其亲水性以及气体阻隔性有所改善, 而同时加入硬脂酸对复合涂层进行改性可以进一步提升其耐水性, 从而提升涂层对水蒸气以及湿润环境下对氧气的阻隔性能。通过实验说明在酯化与 CNF 填充改性协同作用下能够有效提高 PVA 涂料气体阻隔性, 使得改性 PVA 涂料在阻隔涂层方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KUMAR V, KENTTÄ E, ANDERSSON P, et al. Microfibrillated Cellulose Based Barrier Coatings for Abrasive Paper Products [J]. *Coatings*, 2020, 10(11): 1108.
- [2] GEISLER A, LOYAL F, BIESALSKI M, et al. Thermo-Responsive Superhydrophobic Paper Using Nanostructured Cellulose Stearoyl Ester[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 357-366.
- [3] 杨峰, 曹坤丽, 徐颖异. 硬脂酸/TiO₂/CNF 超疏水复合材料的制备与表征[J]. *林产工业*, 2019, 46(1): 43-47
YANG Feng, CAO Kun-li, XU Ying-yi. Preparation and Characterization of Stearic Acid/TiO₂/CNF Super Hydrophobic Composite[J]. *China Forest Products Industry*, 2019, 46(1): 43-47.
- [4] SAROHA V, DUTT D, BHOWMICK A. PVOH Modified Nano-Kaolin as Barrier Coating Material for Food Packaging Application[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2019, 2162(1): 020001.
- [5] CHANDIO A D, CHANNA I A, RIZWAN M, et al. Polyvinyl Alcohol And Nano-Clay Based Solution Processed Packaging Coatings[J]. *Coatings*, 2021, 11(8): 942.
- [6] MOHSIN M, HOSSIN A, HAIK Y. Thermal and Mechanical Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Plasticized with Glycerol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(5): 3102-3109.
- [7] CAZÓN P, VÁZQUEZ M, VELAZQUEZ G. Cellulose-Glycerol-Polyvinyl Alcohol Composite Films for Food Packaging: Evaluation of Water Adsorption, Mechanical Properties, Light-Barrier Properties and Transparency[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 432-443.
- [8] WANG Yi-ning, GUO Xin, LI Jin-hui, et al. Synergistic Effects of (3-Mercaptopropyl)Trimethoxysilane And Citric Acid on the Improvement of Water Vapor Barrier Performance of Polyvinyl Alcohol/Xylan Packaging Films[J]. *Industrial Crops And Products*, 2021, 171, 113822.
- [9] 赵媛, 严文静, 赵见营, 等. 柠檬醛/纳米 SiO₂ 交联改性 PVA 复合材料阻水性能和结构研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(17): 148-153.
ZHAO Yuan, YAN Wen-jing, ZHAO Jian-ying, et al. Water Resistance and Structure of PVA Composite Membrane Modified by Citral and Nano-SiO₂ Crosslinking[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(17): 148-153.
- [10] 石海峰, 李剑华, 尹亿平, 等. 聚乙烯醇-g-异氰酸酯-脂肪醇梳状接枝共聚物的合成、结构及热性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(7): 1613-1618
SHI Hai-feng, LI Jian-hua, YIN Yi-ping, et al. Synthesis, Structure and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol)-g-Isocyanate-Fatty Alcohol Comb Copolymers[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(7): 1613-1618.
- [11] YANG Wei-jun, QI Guo-chuang, KENNY J M, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals and Lignin Nanoparticles on Mechanical, Antioxidant and Water Vapour Barrier Properties of Glutaraldehyde Crosslinked PVA Films[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1364.
- [12] 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.
LIANG Hua-lan, ZHANG Jian-hao. Preparation and Film-Forming Properties of a Polyvinyl Alcohol-Based Coating Material for Food Fresh-Keeping[J]. *Food Science*, 2010, 31(8): 77-83.
- [13] 洪铮铮, 田秀枝, 蒋学, 等. 二醛纳米纤维素交联聚乙烯醇膜的制备及性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2019, 37(4): 578-582.
HONG Zheng-zheng, TIAN Xiu-zhi, JIANG Xue, et al. Preparation and Properties of Dialdehyde Nanocellulose

- Cross-Linked Polyvinyl Alcohol Membranes[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2019, 37(4): 578-582.
- [14] 石建伟, 孙百会, 李春伟. 柠檬酸改性聚乙烯醇淀粉复合膜的结构及性能研究[J]. 包装与食品机械, 2021, 39(1): 18-24.
- SHI Jian-wei, SUN Bai-hui, LI Chun-wei. Study on Structure and Properties of Citric Acid Modified Polyvinyl Alcohol Starch Composite Film[J]. Packaging and Food Machinery, 2021, 39(1): 18-24.
- [15] FANG Hong, HUI Ga. Characteristics of Poly(Vinyl Alcohol) Films Crosslinked by Cinnamaldehyde with Improved Transparency and Water Resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(38): 45324.
- [16] NGUYEN H L, TRAN T H, HAO L T, et al. Biorenewable, Transparent, and Oxygen/Moisture Barrier Nanocellulose/Nanochitin-Based Coating on Polypropylene for Food Packaging Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118421.
- [17] YU Jing-fang, RUENGKAJORN K, CRIVOI D G, et al. High Gas Barrier Coating Using Non-Toxic Nanosheet Dispersions for Flexible Food Packaging Film[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2398.
- [18] YOOK S, PARK H, PARK H, et al. Barrier Coatings With Various Types of Cellulose Nanofibrils and Their Barrier Properties[J]. Cellulose, 2020, 27(8): 4509-4523.
- [19] PIRZADA T, SHAH S S. Water-Resistant Poly (Vinyl Alcohol)-Silica Hybrids through Sol-Gel Processing[J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(4): 620-626.
- [20] 黄培林, 范天锋, 王德海. 硅酸钠改性聚乙烯醇耐水涂层的制备及研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(6): 51-55.
- HUANG Pei-lin, FAN Tian-feng, WANG De-hai. Preparation and Property of Water Resistant Polyvinyl Alcohol Coating Modified by Sodium Silicate[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(6): 51-55.

责任编辑: 曾钰婵