

柑橘皮渣/淀粉基复合发泡材料的纳米改性研究

魏丹, 赵东方, 张敏

(西南大学, 重庆 400715)

摘要: **目的** 在柑橘皮渣/淀粉基复合材料中添加纳米材料, 对其进行纳米改性研究。 **方法** 分别将质量分数为1%, 3%, 5%, 7%等4种纳米蒙脱土添加到柑橘皮渣/淀粉复合材料中, 采用双螺杆挤出制备复合发泡材料, 并检测复合发泡材料的膨胀率、表观密度、压缩强度、吸湿性能、微观结构和红外光谱。 **结果** 添加质量分数为1%和3%的纳米蒙脱土, 均能显著增强复合发泡材料的压缩强度, 且添加质量分数为3%的纳米蒙脱土, 能使复合发泡材料具有最大膨胀率、最低表观密度和丰富的泡孔结构, 而添加质量分数为5%和7%的纳米蒙脱土, 并不利于复合发泡材料的挤出成型。 **结论** 添加适量的纳米材料可以提高柑橘皮渣/淀粉基复合材料的发泡效果, 增强力学性能。

关键词: 蒙脱土; 纳米改性; 柑橘皮渣; 淀粉; 发泡材料

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)05-0031-06

Modification of Composite Foam Materials Based on Citrus Pericarp Residue and Starch by Adding Nano-materials

WEI Dan, ZHAO Dong-fang, ZHANG Min

(Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: To study nano-modification of composite foam materials based on citrus pericarp by adding different contents of montmorillonite. Four different mass contents (1%, 3%, 5%, 7%) of nano-materials were added into the composite foam materials based on citrus pericarp residue and starch, respectively. Composite foam materials were prepared using double-screw extruder, and the radius expansion rate, apparent density, compressive strength, moisture absorption rate, scanning electron microscopy and infrared spectrum performance of the composite foam materials were tested. The results showed that addition of 1% and 3% nano-materials enhanced the compressive strength significantly. In addition, a large number of evenly distributed holes were found in the composite foam materials mixed with 3% nano-materials which led to a maximum radius expansion rate and a minimum moisture absorption rate. However, addition of 5% and 7% nano-materials increased the difficulty of extruding in the process. A proper content of nano-materials was the key to increase the foaming effect and the mechanical properties of the composite foam materials based on citrus pericarp residue and starch.

KEY WORDS: montmorillonite; nano-modification; citrus pericarp residue; starch; foam materials

纳米材料由于其介于晶态和玻璃态之间的特殊结构, 具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等4个特殊效应, 从而呈现出优于常规材料的新奇特征。有研究表明^[1], 在传统材料中添加少量纳米材料可以极大地改善材料的性能。自日本

学者^[2]研究发现添加质量分数为5%的纳米黏土能显著增加尼龙的模量和热变形温度后, 聚合物-黏土纳米复合材料就引起了众多研究者的兴趣。

天然蒙脱土是一种常见的层状含水铝硅酸盐类黏土, 主要成分为氧化铝和氧化硅, 其基本结构单位

收稿日期: 2014-07-16

基金项目: 国家863计划(2011AA100805-2)

作者简介: 魏丹(1990—), 女, 重庆人, 西南大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 张敏(1975—), 男, 湖南株洲人, 硕士, 西南大学副教授, 主要研究方向为食品包装保鲜材料及技术。

为1个铝氧八面体层夹在2个硅氧四面体层间,通过共用氧原子连接形成高度有序的层状结构^[3]。由于天然蒙脱土具有亲水疏油的特性,与聚合物的相容性较差,常采用有机阳离子交换其间层的金属离子对其进行改性,使其成为有机纳米蒙脱土材料^[4-5]。改性后的蒙脱土层间距增加,有利于聚合物的分子基团进入片层中形成插层结构^[6-7],能对复合材料起到框架和改性的作用^[1,8-10]。有机纳米蒙脱土不仅能增强复合材料的性能,对发泡材料的制备也有一定好处,有研究发现^[11],添加纳米蒙脱土有助于淀粉发泡降解材料中规则泡孔的形成。

在此,通过在柑橘皮渣/淀粉基材料中添加不同含量的纳米材料,分析各项指标变化,以期选出性能最佳的纳米复合材料。

1 实验

1.1 材料与试剂

材料与试剂:新鲜柑橘皮渣(重庆江津柑橘),国家柑橘工程技术研究中心;纳米材料(蒙脱土34TCN);玉米淀粉(食用级),陕西西安;甘油、碳酸氢钠和柠檬酸(均为分析纯),成都科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

仪器与设备: SX200075双螺杆挤出膨化机,济南赛百诺科技开发公司; TA.XT2i物性测定仪,英国Stable Micro Systems公司; S-3000N扫描电镜,日本HITACHI; Spectrum 100红外光谱仪,美国PerkinElmer公司。

1.3 方法

1) 柑橘皮渣处理。取新鲜柑橘皮渣若干,于60℃下干燥72 h,用高速粉碎机将干燥后的皮渣粉碎2 min,后经80目筛子筛选,密封保存备用。

2) 样品制备。将纳米材料分别以质量分数为0, 1%, 3%, 5%, 7%加入柑橘皮渣/淀粉基材料(柑橘皮渣比例为30%)中,同时添加质量分数为30%的甘油、35%的水、0.5%的碳酸氢钠、0.5%的柠檬酸,以20 000 r/min的速度混合2~3 min,然后将混合物放入塑料袋中密闭存放24 h,待挤出加工用。

经预实验得出双螺杆挤出膨化机参数为:4个温区温度分别为155, 175, 160, 130℃;螺杆转速为130

r/min;喂料速率为75 r/min。

1.4 性能检测

从挤出样条的不同部位上分别截取1 cm作为检测样品。将样品置于标准环境(温度(23±2)℃、相对湿度(50±5)%)中平衡24 h,之后在此标准环境中检测其各项指标。

1) 半径膨胀率^[12]。采用游标卡尺测量各组样品直径,测量值精确至0.1 mm,重复3次取平均值。每组检测不少于10个样品。计算公式:

$$\text{半径膨胀率} = \frac{\text{样品横截面积}}{\text{磨口横截面积}} \times 100\%$$

2) 表观密度^[13]。选取外观规整的圆柱状样品,测量其直径与长度,每个尺寸至少测量3个位置,计算样品体积;称量该样品质量,精确至0.1 g。每组检测不少于10个样品。计算公式:

$$\text{表面密度} = \frac{\text{样品质量}}{\text{样品体积}} \times 100\%$$

3) 压缩强度^[14]。采用TA.XT2i型物性构仪测定,测前、测中和测后速度分别为3, 1, 3 mm/s,压缩百分比为10%。每组选取至少5个样品,样品厚度为10 mm。

测量圆柱状样品直径,重复3次取平均值,计算其初始横截面积 A_0 。取厚度为10 mm的样品,用TA.XT2i型物性构仪进行测试,设置测前、测中和测后速度分别为3, 1, 3 mm/s,压缩百分比为10%,记录压缩过程中的力值 F_m 。每组检测不少于5个样品。计算公式:

$$\delta = \frac{F_m}{A_0}$$

式中: δ 为样品压缩强度(MPa); F_m 为屈服点的力值或者10%压缩应变下的力值(N); A_0 为样品的初始横截面积(mm²)。

4) 吸湿率。在李敬明等^[15]的方法上略有改动。于60℃下对样品进行脱湿处理,直至质量不再变化,将此时样品的质量记为 m_0 ,并将该状态下样品的相对含水率记为0。后将经脱湿处理的样品在温度为(23±2)℃、相对湿度为(50±5)%条件下进行吸湿实验,实验在有硝酸镁饱和溶液的密闭容器中进行。定期称量(称量过程不超过10 min),计算吸湿率。每组检测不少于5个样品。计算公式:

$$\text{吸湿率} = \frac{m_n - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为样品初始质量; m_n 为吸湿后的样品质量。

5) 扫描电镜(SEM)^[12]。于60℃下干燥样品24 h后放入干燥器中冷却,切片后对其横截面进行镀金处理,在电镜下观察横截面微观形貌。电镜工作电压为20 kV,放大倍数为35倍。

6) 红外光谱^[16]。于60℃烘箱中干燥样品,第2天将干燥后的样品粉碎,按1:150的比例与溴化钾碾磨混匀,进行红外扫描。分辨率为4 cm⁻¹,扫描10次。

2 结果与分析

2.1 纳米材料添加量对柑橘皮渣/淀粉基发泡材料半径膨胀率的影响

纳米材料添加量对复合发泡材料半径膨胀率的影响见图1,可以看出,不同质量分数的纳米材料对复合材料膨胀率的影响各异。随着纳米材料的加入,复合材料的膨胀率急剧上升,当纳米材料质量分数为3%时,复合材料的膨胀率高达375%,远大于对照组。这可能是因为部分纳米颗粒在聚合物体系中能够作为成核点,促进了材料挤出过程中泡沫的成核和泡孔的生长。此外,纳米材料也能增加泡孔壁的强度,减少因泡孔壁破裂导致的基材气体外溢^[17],从而最大程度地增加了材料的膨胀率。当纳米材料质量分数增加到5%时,复合材料的膨胀率骤降且低于240%;而当纳米材料质量分数为7%时,复合材料的膨胀率更低。可见,纳米材料添加比例并非越高越好,因为在相同挤出条件下,纳米材料的添加会降低材料的挤出速率,加入过量纳米材料则会对材料的混炼和挤出效果产生负效应,导致材料糊化程度增加。实验中也发现,纳米材料质量分数为5%和7%的2组材料的颜色较深,其中7%组的材料颜色为黑色,且在挤出时具有较浓的焦糊味。可知,这2组材料在加工过程中出现

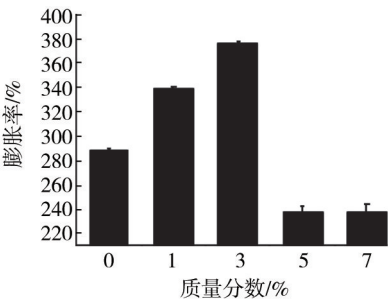


图1 纳米材料添加量对复合发泡材料半径膨胀率的影响
Fig.1 Effect of different mass contents of nano-materials on the radius expansion rate of the composite foam materials

了比较严重的高温降解,引起了材料熔体强度降低和气体溢出,最终导致材料膨胀率降低。

2.2 纳米材料添加量对柑橘皮渣/淀粉基发泡材料表观密度的影响

纳米材料添加量对复合发泡材料表观密度的影响见图2,可以看出,随着纳米材料的加入,复合材料的表观密度逐渐降低,在纳米材料质量分数为3%时达到最低。这是因为纳米材料增加了挤出过程中复合材料的熔体强度,提高了发泡效果,使材料的表观密度降低^[18]。然而,当纳米材料质量分数达到5%时,复合材料的表观密度急剧上升。这是由于纳米材料添加过多,复合材料在加工过程中会出现高温降解,导致膨胀率下降,引起表观密度的增加。由此可见,适当的纳米添加量可以增加材料内部的疏松程度,降低其表观密度;当添加过量时,材料熔体强度降低,内部结构紧密,导致材料表观密度增加。

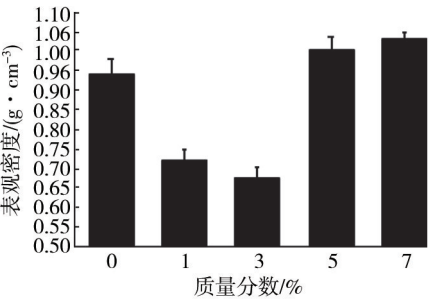


图2 纳米材料添加量对复合发泡材料表观密度的影响
Fig.2 Effect of different mass contents of nano-materials on the apparent density of the composite foam materials

2.3 纳米材料添加量对柑橘皮渣/淀粉基发泡材料压缩强度的影响

压缩强度是衡量发泡材料在受力下形变能力的指标。大量研究表明,淀粉基材料的力学性能可以通过添加加强填料如蒙脱土获得改善^[1,8,19]。纳米材料添加量对复合发泡材料压缩强度的影响见图3,可以看出,随着纳米添加量的增加,复合材料的压缩强度呈上升趋势,并在质量分数为3%时达到峰值,且1%和3%组的压缩强度均大于对照组($P<0.01$)。这是因为蒙脱土纳米材料能与柑橘皮渣/淀粉混合体系进行插层融合,起到框架作用,而淀粉又能与蒙脱土(34TCN)分子中的2个羟基产生较强烈的氢键作用,加之柠檬酸分子在体系中又起到桥梁作用,提高了蒙脱土在材料中的插层效果^[20],故材料的压缩强度得到加强。这

也与王小萍等^[21]认为蒙脱土作为纳米填料对复合材料具有增强增韧效果的结论一致。当纳米材料质量分数大于3%时,复合材料的压缩强度迅速下降,反而低于对照组。这是因为纳米材料发生团聚现象,导致与柑橘皮渣/淀粉混合体系的相容性变差。同时,由于纳米材料质量分数过高引起出料速度降低,致使混合体系糊化加剧,产生高温降解,降低了材料的力学性能。

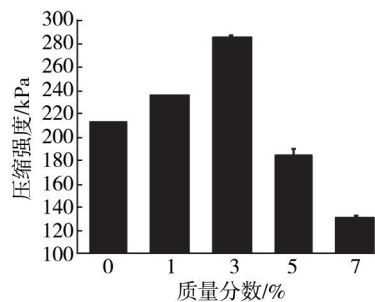


图3 纳米材料添加量对复合发泡材料压缩强度的影响
Fig.3 Effect of different mass contents of nano-materials on the compressive strength of the composite foam materials

2.4 纳米材料添加量对柑橘皮渣/淀粉基发泡材料吸湿率的影响

水分吸收能力会影响复合发泡材料的尺寸稳定性,并能反应其在环境中的适应能力^[22]。纳米材料添加量对复合发泡材料吸湿率的影响见图4,可以看出,各纳米材料添加组水分吸收总量均小于对照组,这是因为蒙脱土能与基材发生插层,形成的纳米片层可以起到屏障作用,抑制了水分的进入^[3,23]。实验中,纳米材料质量分数为1%,3%和5%组的水分含量较低,均在第6天基本达到平衡状态。其中,1%和3%组的吸湿率略高于5%组,可能是因为这2组材料的膨胀率较高,与环境中水分接触表面积较大,引起的材料饱和含水量增加。

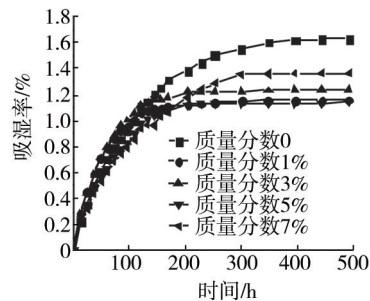


图4 纳米材料添加量对复合发泡材料的吸湿率的影响
Fig.4 Effect of different mass contents of nano-materials on the moisture absorption rate of the composite foam materials

2.5 添加不同质量分数纳米材料后柑橘皮渣/淀粉基发泡材料的电镜扫描研究

添加不同质量分数纳米材料后复合发泡材料的电镜扫描研究见图5,可以看出,不同纳米材料添加量对复合材料的发泡效果影响各异。与对照组相比,1%和3%组出现了大量泡孔,其中,3%组泡孔数量更多,且均匀性更好。王小萍等^[21]研究发现,适量蒙脱土纳米材料能够均匀地分散到柑橘皮渣/淀粉混合体系中,起到异相成核作用,从而极大地改善了材料的泡孔质量。从图5中可以看出,5%和7%组的泡孔并没有随着纳米材料添加量的增加而增多,反而出现孔少、不均匀和断裂的情况。这是由于纳米材料添加过量会引起团聚现象,使复合材料的混炼效果变差,糊化程度加剧,从而导致挤出过程中材料的熔体强度降低,不能支持泡孔的生长。同时,过量的纳米材料引起的团聚并不均匀,这也使成型制备的材料在液氮脆断过程中容易发生内部断裂的情况。

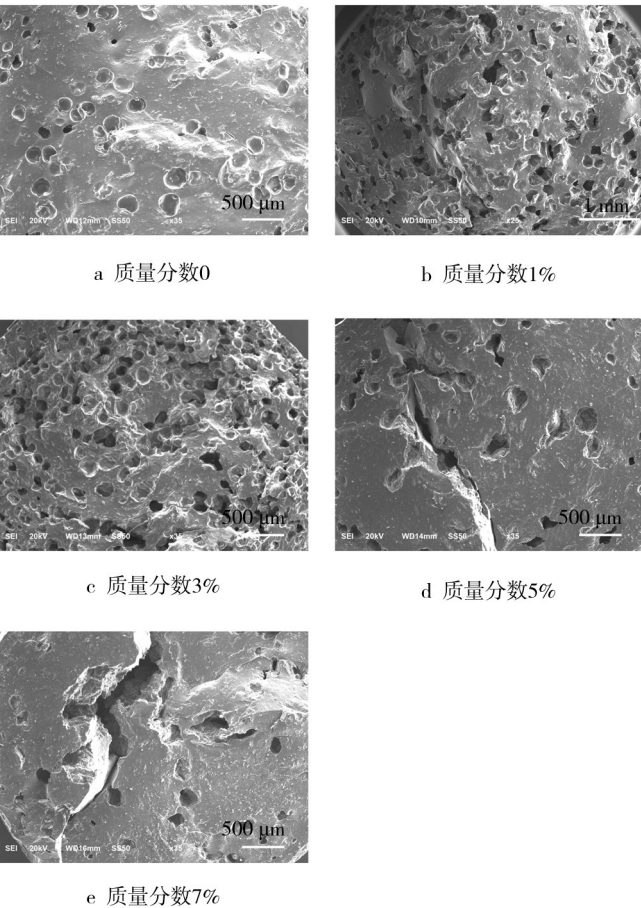


图5 添加不同质量分数纳米材料后复合发泡材料的电镜扫描
Fig.5 Scanning electron microscopy of the composite foam materials mixed with different mass contents of nano-materials

2.6 添加不同质量分数纳米材料后柑橘皮渣/淀粉基发泡材料的红外光谱

添加不同质量分数的纳米材料后柑橘皮渣/淀粉基发泡材料的红外光谱见图6,可以看出,纳米材料添加比例对复合材料红外光谱的影响。可知,800 cm^{-1} 到 1150 cm^{-1} 为甘油的特征吸收峰,其中,3%组在 927, 858 cm^{-1} 等2处的峰值强度最低;同时,与其他纳米处理组相比,3%组在 1079 cm^{-1} 附近的峰值强度较低,由于 1151 cm^{-1} 和 1079 cm^{-1} 属于 C—O—H 的 C—O 拉伸振动,3%组峰值降低则表明体系中羟基被结合形成了氢键。图谱中并没有发现明显的纳米材料特征峰,这可能是因为复合材料中淀粉和柠檬酸的强交联作用导致纳米材料的特征峰位于较低的波数^[20]。也有人认为纳米复合材料光谱特征峰的变化,显示了纳米复合材料内部次级相互作用的发生^[24]。

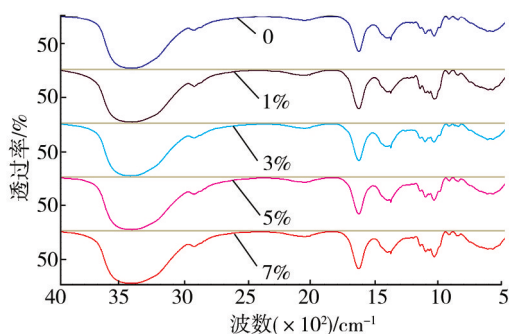


图6 添加不同质量分数纳米材料后柑橘皮渣/淀粉基发泡材料的红外光谱

Fig.6 The infrared spectra of the composite foam materials mixed with different mass contents of nano-materials

3 结语

实验发现,纳米蒙脱土的添加对柑橘皮渣/淀粉基复合材料的性能具有较大影响,添加适量的纳米材料不仅能够增强复合材料的压缩强度,还能提高其发泡效果。其中,添加质量分数3%的纳米材料处理组具有最大的膨胀率和最低的表现密度,且具有丰富的泡孔结构。添加过量的纳米材料会降低复合材料的相容性,增加其在挤出过程中的糊化程度,从而严重影响材料的发泡效果和压缩强度。

参考文献:

[1] SORRENTINO A, GORRASI G, VITTORIA V. Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(2):

84—95.

- [2] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid[J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(5): 1185—1189.
- [3] SINHA R S, BOUSMINA M. Biodegradable Polymers and their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World[J]. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 962—1079.
- [4] 潘祥江, 张勇, 李明, 等. 蒙脱土的有机复合改性及其表征[J]. 塑料工业, 2005, 33(2): 54—57.
- PAN Xiang-jiang, ZHANG Yong, LI Ming, et al. Organic Modification and Characterization of Montmorillonite[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(2): 54—57.
- [5] 梁云, 贾德民. 蒙脱土的改性研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33(2): 1—5.
- LIANG Yun, JIA De-ming. Advance in Montmorillonites Modification[J]. Industrial Minerals & Processing, 2004, 33(2): 1—5.
- [6] 戴亚杰, 金镇镐, 张文龙, 等. EVOH/有机蒙脱土插层复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料, 2004, 18(3): 31—35.
- DAI Ya-jie, JIN Zhen-hao, ZHANG Wen-long, et al. Synthesis and Characterization of EVOH/Organic-Montmorillonite Composite by Melt Intercalation[J]. China Plastics, 2004, 18(3): 31—35.
- [7] 李同年, 卢文奎. 聚苯乙烯-蒙脱土插层复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2000, 28(2): 33—35.
- LI Tong-nian, LU Wen-kui. Preparation and Property of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposite[J]. China Plastics Industry, 2000, 28(2): 33—35.
- [8] CHIVRAC F, POLLET E, DOLE P, et al. Starch-Based Nano-Biocomposites: Plasticizer Impact On the Montmorillonite Exfoliation Process[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 79(4): 941—947.
- [9] 张秀. 聚乳酸/弹性体/蒙脱土复合材料的制备及其结构. 力学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2007.
- ZHANG Xiu. Preparation, Structure and Mechanical Properties of Poly (Lactide)/Elastomer/Montmorillonite Composites [M]. Shanghai: Donghua University, 2007.
- [10] SINHA R S, OKAMOTO M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539—1641.
- [11] CHEN Meng, CHEN Bi-qiong, EVANS J R G. Novel Thermoplastic Starch-Clay Nanocomposite Foams[J]. Nanotechnology, 2005, 16(10): 2334.
- [12] GUAN Jun-jie, HANNA M A. Functional Properties of Extruded Foam Composites of Starch Acetate and Corn Cob Fiber [J]. Industrial Crops and Products, 2004, 19(3): 255—269.

- [13] GB/T 6343—2009, 泡沫塑料及橡胶表观密度的测定[S].
GB/T 6343—2009, Cellular Plastics and Rubbers Determination of Apparent Density[S].
- [14] GB/T 8813—2008, 硬质泡沫塑料压缩性能的测定[S].
GB/T 8813—2008, Rigid Cellular Plastics—Determination of Compression Properties[S].
- [15] 李敬明, 周筱雨, 颜嘉琳. 增强硬质聚氨酯泡沫塑料的吸湿效应研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(1): 54.
LI Jing-ming, ZHOU Xiao-yu, YAN Xi-lin. Moisture Absorption Effect Study of Reinforced Rigid Polyurethane Foams[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(1): 54.
- [16] GUAN Jun-jie, HANNA M A. Selected Morphological and Functional Properties of Extruded Acetylated Starch-Cellulose Foams[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(14): 1716—1726.
- [17] LEE L J, ZENG Chang-chun, CAO Xia, et al. Polymer Nanocomposite Foams[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15): 2344—2363.
- [18] 付庆伟. 淀粉生物降解泡沫材料的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
FU Qin-wei. Preparation and Study on the Performances of Starch-based Biodegradable Foams[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [19] WILHELM H M, SIERAKOWSKI M R, SOUZA G P, et al. Starch Films Reinforced with Mineral Clay[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(2): 101—110.
- [20] WANG Ning, ZHANG Xing-xiang, HAN Na, et al. Effect of Citric Acid and Processing On the Performance of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(1): 68—73.
- [21] 王小萍, 沈威, 贾德民. 聚氯乙烯/蒙脱土纳米复合发泡材料的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(1): 8—10.
WANG Xiao-ping, SHEN Wei, JIA De-ming. Study on the Polyvinyl Chloride/Montmorillonite Foam Nanocomposites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(1): 8—10.
- [22] XU Y X, DZENIS Y, HANNA M A. Water Solubility, Thermal Characteristics and Biodegradability of Extruded Starch Acetate Foams[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(3): 361—368.
- [23] CYRAS V P, MANFREDI L B, TON-THAT M T, et al. Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73(1): 55—63.
- [24] ZHANG Jian-she, CHANG P R, WU Ying, et al. Aliphatic Amidediol and Glycerol as a Mixed Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch[J]. Starch-Strke, 2008, 60(11): 617—623.

(上接第 30 页)

- file of the Federal Register National Archives and Records Administration, 1998.
- [11] ESCABASSE J Y, OTTENIO D. Food-contact Paper and Board Based on Recycled Fibers: Regulatory Aspects—New Rules and Guidelines[J]. Food Additives and Contaminants, 2002(19): 79—92.
- [12] 姚丽芳, 蒋伟, 朱洪坤, 等. 国内外纸质食品接触材料和制品法规研究[J]. 中华纸业, 2011, 32(17): 74—76.
YAO Li-fang, JIANG Wei, ZHU Hong-kun, et al. Study of Domestic and Foreign Paper Food Contact Materials And Products Regulations[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011, 32(17): 74—76.
- [13] SONG G, WANG Z W, HU C Y, et al. Investigation of Migration Model of Printing Inks on Paper Packaging[J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37(2): 146—159.
- [14] 薛美贵, 王双飞. 纸质食品包装材料迁移测试研究用固体食品模拟物的选择[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 51—56.
XUE Mei-gui, WANG Shuang-fei. Selection of Solid Food Stimulants for Migration Test from Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 51—56.
- [15] BRADLEY E L, CASTLE L, SPECK D R. Model Studies of Migration From Paper and Board into Fruit and Vegetables and into Tenax (Tm) As a Food Stimulant[J]. Food Additives and Contaminants Part A—Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2014, 31(7): 1301—1309.
- [16] 王美华, 屠瑶, 沈之丞, 等. 食品用纸包装容器中 17 种残留溶剂的测定研究[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 13—17.
WANG Mei-hua, TU Yao, SHEN Zhi-cheng, et al. Determination of 17 Residual Solvents in Paper Packages and Containers for Food[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 13—17.