

纳米蒙脱土负载茶多酚改性聚乙烯醇膜的制备及性能表征

甘文乐¹, 杨海英¹, 张玲¹, 张钟¹, 熊岑¹, 谢亚水², 徐井水^{1,2}

(1. 广东石油化工学院 生物与食品工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 广东美联新材料股份有限公司 汕头市广油美联新材料研究院, 广东 汕头 515061)

摘要: 目的 利用负载有茶多酚 (TP) 的蒙脱土 (MMT) 对聚乙烯醇 (PVA) 改性制备出 PVA 复合膜, 以期改善纯 PVA 膜的综合性能, 从而替代传统包装膜。方法 利用溶液流延法制备不同茶多酚 (TP) 质量分数的 PVA/MMT 复合膜 (MMT 添加量为 PVA 质量的 3.0%), 测试其耐水性能、力学性能、水蒸气阻隔性能及抗氧化性能等。结果 当茶多酚质量分数为 3.0% 时, 其溶胀率、溶解质量损失率分别约为 532% 和 12.3%, 水蒸气透过率系数约为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$; 抗张强度相对于 PVA/MMT 复合膜增强了约 26%, 断裂伸长率下降明显; PVA/MMT/TP 复合膜的 DPPH 自由基清除率达到了 65.5%。结论 采用蒙脱土负载茶多酚可有效改性 PVA 基复合膜。

关键词: 蒙脱土; 聚乙烯醇; 茶多酚; 聚乙烯醇复合膜

中图分类号: TB48 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)19-0198-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.19.029

Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol (PVA)-montmorillonite Composite Films Incorporated with Tea Polyphenols

GAN Wen-le¹, YANG Hai-ying¹, ZHANG Ling¹, ZHANG Zhong¹, XIONG Cen¹,
XIE Ya-shui², XU Jing-shui^{1,2}

(1. College of Biological and Food Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China; 2. Guangyou-Malion Novel Materials Research Institute, Guangdong Malion New Materials Co., Ltd., Shantou 515061, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare PVA composite films by means of montmorillonite (MMT) incorporated with tea polyphenols (TP) as modified agent, expecting to improve comprehensive properties of pure PVA film, so as to replace the traditional packaging film. The solution casting method was used to prepare the PVA/MMT composite films with different mass fractions of TP (the additive amount of MMT was equivalent to 3.0% of PVA mass). The properties of PVA/MMT composite films were analyzed, including water resistance, mechanical properties, water vapor barrier properties and oxidation resistance. Results showed that, when the mass fraction of TP was 3.0%, the swelling rate and solution weight loss rate were about 532% and 12.3%, respectively, the water vapor permeability coefficient was about $1.0 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$; tensile strength increased by approximately 26% compared to PVA/MMT composite films, but the elongation at break decreased obviously; and the DPPH free radical scavenging rate of PVA/MMT/TP composite films reached 65.5%. Hence, MMT incorporated with TP is an effective method for improving PVA-based composite films.

KEY WORDS: montmorillonite; polyvinyl alcohol; tea polyphenol; polyvinyl alcohol composite film

收稿日期: 2019-03-13

基金项目: 广东石油化工学院科研基金 (2018rc37); 广东普通高校食品科学创新团队开放基金 (2017CXTD03)

作者简介: 甘文乐 (1995—), 男, 广东石油化工学院本科生, 主攻生物基保鲜膜。

通信作者: 徐井水 (1979—), 男, 广东石油化工学院副教授, 主要研究方向为生物基高分子复合材料。

食品包装材料多为石油基材料,其难降解,会造成二次白色污染,且对人体健康存在潜在的危害^[1-2]。聚乙烯醇(PVA)分子内存在很强的氢键,结晶度高,且存在大量的亲水性基团羟基,是一种可降解聚合物^[3-4];PVA基活性包装膜制备及相关性能的研究备受科研人员和生产商的关注^[5]。由于PVA易受到环境湿度影响,耐水性差,导致其在食品包装上的应用受到很大限制^[6]。为了解决这一问题,研究人员利用层状颗粒的纳米尺度效应以及盘状形状有效地改善了PVA的力学性能和热稳定性^[7-8];同时,片层结构作为物理交联点以一定有序化的尺度均匀分散于PVA中,改善了其阻湿性能及吸水性能,制备了出综合性能较好的PVA基复合膜^[9-10]。

聚合物/黏土复合材料因其独特的结构和功能性始终备受科研人员和制造者的关注^[11]。将黏土作为改性材料是提高聚乙烯醇综合性能的方法之一。蒙脱土(MMT)呈二维纳米片层结构特征,具有成本低、在聚合物基体中分散性好等优点,是一种应用广泛的理想粘土填料。研究发现在PVA中添加适量的MMT可获得插层或剥离结构形态的复合材料;相对于纯PVA膜,添加MMT能改善PVA基复合膜的力学性能、气阻性和热性能等^[12-13]。茶多酚(Tea Polyphenols, TP)是从茶叶中提取的一种绿色化合物,含有儿茶素、黄酮、花青素和酚酸,安全无毒。研究表明茶多酚能显著改善PVA基薄膜对DPPH自由基的清除能力,比维生素E(V_E)、水杨酸(BHA)效果更好,常被作为一种天然抗氧化剂填料用于开发活性包装膜,具有很好的应用前景^[14-15]。综上所述,文中利用蒙脱土颗粒预先装载茶多酚,并通过溶液流延法制备PVA/MMT/TP复合膜,随后测定复合膜的力学性能、水蒸气透过率、氧气透过率等性能,探讨添加不同含量的茶多酚对PVA/MMT复合膜的影响,提高复合膜的功能性附加值,且为开发新型抗氧化保鲜材料提供参考依据。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂有钠基蒙脱土(水的质量分数为10%, SiO₂质量分数为48.0%~51.0%, Al₂O₃质量分数为13.0%~16.0%, MgO质量分数为3.721%, CaO质量分数为3.712%, Fe₂O₃质量分数为1.858%, K₂O质量分数为0.748%, 阳离子交换容量为100 mmol/100 g), 浙江丰虹新材料股份有限公司; 聚乙烯醇(聚合度为1799, 醇解度为99%), 上海影佳实业发展有限公司; 无水乙醇, 天津永大化学试剂有限公司; 茶多酚(纯度≥98%), 河南三化生物科技有限公司, 等。

主要仪器有电子万能测试机(WDW-01), 济南一

诺实验机器有限公司; 扫描电子显微镜(JEOL JSM-6380LV), 日本电子株式会社; 傅里叶红外光谱仪(Nicolet6700), 美国热电公司; 热重分析仪(STA499F3), 耐驰(上海)机械仪器有限公司。

1.2 PVA/MMT/TP 复合薄膜制备

1) 称取设定量MMT(PVA质量的3.0%)于体积分数为20%的适量乙醇溶液, 搅拌20 h后, 加入不同质量的茶多酚(TP), 随后超声分散30 min使其充分吸附, 得到悬浮液(备用)。

2) 称取设计用量的PVA置于适量乙醇溶液(体积分数为20%)中, 于50℃下搅拌溶胀3.5 h, 后升温到85℃并搅拌至PVA完全溶解, 得到PVA溶液; 再降温至50℃, 随后向PVA溶液中缓慢加入设定用量的上述悬浮液, 继续搅拌至充分混合均匀, 冷却至室温, 获得混合溶液。

3) 超声15 min、抽气1~5 min后, 倒入模具用涂布器或玻璃板将母液充分涂布均匀, 置于真空干燥箱50℃下干燥3 d, 即获得样品, 备用。纯PVA也薄膜采用上述类似方法制备。

1.3 样品测试

1) 力学性能。将膜样剪裁成哑铃型, 其中矩形部分尺寸为40 mm×10 mm。将哑铃型膜样置于电子万能测试机中进行拉伸性能检测, 设置拉伸速率为100 mm/min, 每个样品膜测试5次, 取其平均值, 测试膜样的拉伸强度和断裂伸长率。

2) 耐水性能。溶胀率, 即取样品剪裁成50 mm×50 mm的膜样, 放置于80℃恒温鼓风干燥箱中干燥至质量恒定。迅速精确称量干燥后的膜样, 将膜样置于室温蒸馏水中浸泡24 h。取出膜样, 用吸水纸迅速将膜样表面上的水分吸干, 置于分析天平准确称其质量(5组平行样)。利用公式(1)计算溶胀率(*S*)值。

$$S = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: *S*为溶胀率(%); *m*为薄膜经浸泡后的溶胀质量(g); *m*₀为薄膜经烘干后的初始质量(g)。

将溶胀率测试中吸水溶胀的薄膜置于80℃恒温鼓风烘箱中干燥至质量恒定, 取出后迅速置于分析天平称量薄膜质量(5组平行样), 干燥前后的质量差为溶解质量损失率。利用公式(2)计算溶解质量损失率(*W*_s)值。

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

式中: *W*_s为溶解质量损失率(%); *m*₂为水溶性物质去除前膜样品的质量(g); *m*₁为水溶性物质去除后膜样品的质量(g)。

3) 水蒸气透过系数。将蒸馏水装入口径为5 cm

的玻璃杯中,至水离杯口 1 cm 为止。将膜样分别平整均匀地覆盖固定于玻璃杯口上,称量玻璃杯的初始质量。然后将玻璃杯置于 35 °C、相对湿度为 90% 的干燥箱中,每隔 2 h 取出玻璃杯进行准确称量。利用公式(3)计算成膜水蒸气透过系数(W_{VP})。

$$W_{VP} = \frac{kd}{\Delta p S} \quad (3)$$

式中: W_{VP} 为水蒸气透过系数 ($\text{g}\cdot\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s})$); k 为恒定失质量对时间的线性回归常数; S 为试样透过水蒸气的面积,即玻璃杯口面积 (m^2); d 为膜厚 (m); Δp 为膜两侧的水蒸气压差 (Pa)。

4) 抗氧化性能。参考陈晨伟等^[16]方法,并稍作修改,将 0.20 g 样品剪碎放入 100 mL 蒸馏水中搅拌 2 h,转速为 200 r/min,温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。吸取 6 mL 上述膜样浸出液至 2 mL 的 1,1-二甲苯-2-苦基肼 (DPPH) 甲醇溶液 (浓度为 $150 \mu\text{mol/L}$),然后将上述混合液避光静置 30 min,使清除自由基充分反应。利用紫外-可见分光光度计于 DPPH 最大吸收峰 517 nm 处分析混合溶液的吸光度值,以无水乙醇作为空白对照。利用公式(4)计算 DPPH 自由基清除活性 (S_{DPPH})。

$$S_{\text{DPPH}} = (1 - \frac{A_i - A_j}{A_c}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: A_i 为膜样浸出液与 DPPH 溶液混合处理后的吸光度; A_j 为膜样浸出液与乙醇溶液混合处理后的吸光度; A_c 为 DPPH 溶液与乙醇溶液混合处理后的吸光度。

5) 扫描电镜分析。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对膜样表面进行显微观察,进行表面形态分析,其中施加的加速电压为 5.00 kV,放大倍数为 5000 倍。

6) 红外光谱 (FTIR) 分析。利用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 6700) 对各取膜样进行检测,设置扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内采集红外光谱,每个样品扫描 32 次。

7) 热重分析 (TGA)。将膜样剪碎或研磨成粉末状,将 5.0 mg 的样品置于陶瓷坩埚中,通过热重分析仪进行升温分解,利用氮气作为保护气,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测量范围为 $30 \sim 800^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

PVA/MMT 复合膜及其茶多酚质量分数不同的 PVA/MMT/TP 复合膜的 FTIR 测试结果见图 1。

由图 1 可知,吸收峰 1631 cm^{-1} 和 1144 cm^{-1} 分别是 TP 中的芳酮 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰和 $\text{O}-\text{O}$ 特征峰,均出现在 PVA/MMT/TP 样品中,PVA/MMT 膜的 FTIR 图谱中

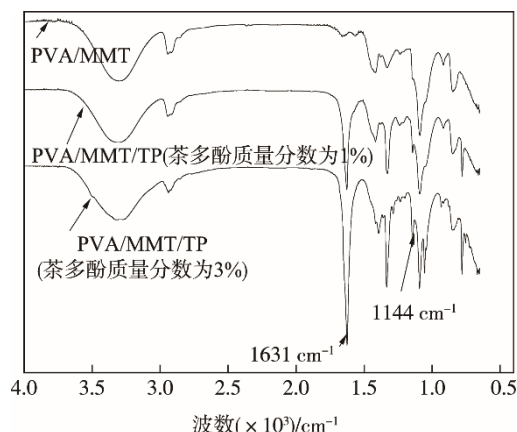


图 1 样品 FTIR 图谱
Fig.1 FTIR spectra of samples

未出现。同时发现,不同含量 TP 制备的 PVA/MMT/TP 复合膜的 FTIR 图谱基本一致,此外,代表 TP 的特征峰强度随着其添加量的增加而有所增强。FTIR 结果证实 PVA/MMT/TP 复合膜被成功制备出。

2.2 SEM 分析

为了更直观地观察所获样品的外观形貌,分别对 PVA 基膜、PVA/MMT 复合膜及 PVA/MMT/TP(3.0%)复合膜的表面进行了 SEM 分析,见图 2。由图 2a 可知,纯 PVA 膜的表面凹凸不平,膜内存在较多的间隙和凹坑,形貌结构不紧致、不平整。由图 2b—c 可见,与 PVA/MMT 膜相比,添加 TP 的 PVA/MMT 膜表面均匀连续性较好,这可能是由于 MMT 与 PVA 基体之间具有良好的相容性,纳米片层与 PVA 基质间发生界面粘结,同时茶多酚分子中的羟基与 PVA 分子中的碳氧键之间形成了一定量的氢键,进而产生了较强的作用力,致使二维纳米片层更好地分散在 PVA 基体中。

2.3 力学性能

含有不同质量分数 TP 的 PVA/MMT/TP 复合膜的抗张强度和断裂伸长率结果见图 3。

如图 3a 所示,随 TP 质量分数的增加,复合薄膜的抗张强度呈先大幅增强后缓慢增加,最后甚至出现稍微回落的趋势。当 TP 质量分数为 3.0% 时,PVA/MMT/TP 复合膜的抗张强度约为 67 MPa,相比 PVA/MMT 提高了约 26%。当 TP 过量时,过剩 TP 会遮蔽 PVA 分子聚拢的作用中心,影响聚合物大分子间的次价力,导致复合膜的抗张强度轻微下降。由图 3b 可知,随 TP 添加量的增加,复合薄膜的断裂伸长率不断下降。结果表明,PVA/MMT/TP 复合膜中 PVA 链的迁移率受到限制,且随着 TP 添加量增加复合膜的硬性更强。这归因于复合膜中链间键的建立,加强了网络结构,从而提高了薄膜的机械强度,降低了薄膜的拉伸能力^[17]。

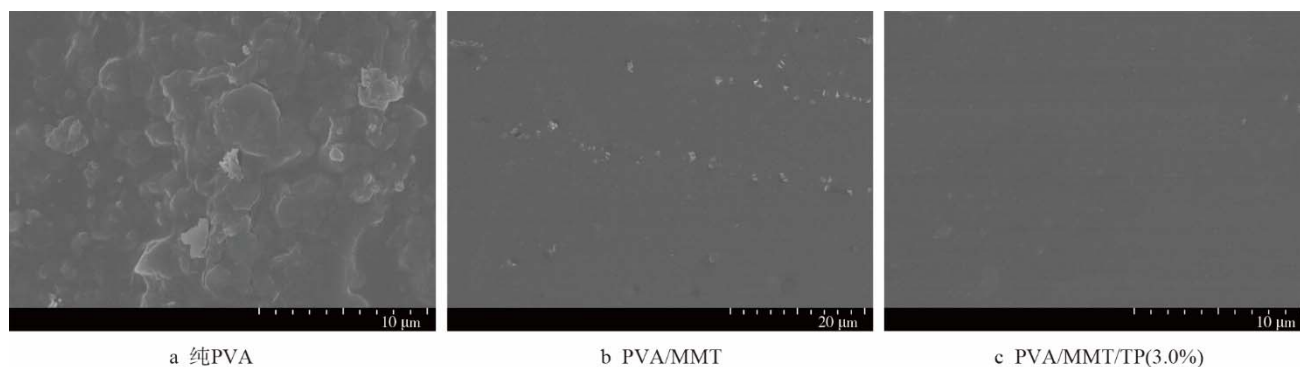


图 2 样品电镜图

Fig.2 SEM pictures of samples

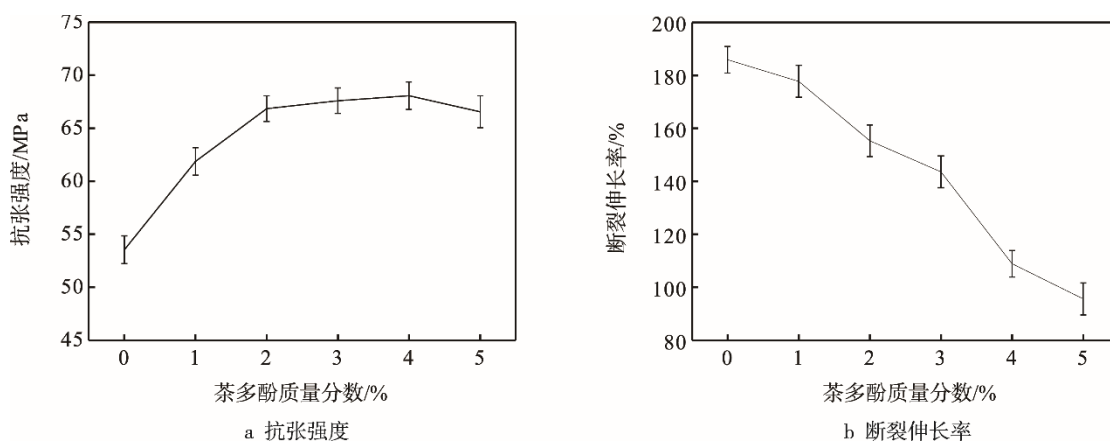


图 3 不同含量茶多酚对 PVA/MMT/TP 复合膜的抗张强度和断裂伸长率影响

Fig.3 Effect of different contents of tea polyphenols on tensile strength and elongation at break of PVA/MMT/TP composite films

2.4 水蒸气透过率系数

不同质量分数 TP 的复合薄膜水蒸气透过率系数的实验结果见图 4。由图 4 可知, PVA/MMT 复合膜的水蒸气透过系数约为 $1.32 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, 加入 TP 后, 水蒸气透过率呈明显的下降趋势; 当 TP 质量分数为 3.0% 时, 复合膜的水蒸气透过率系数约为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 。这是由于 PVA 与 TP 的相互作用, 形成了更致密的膜结构, 并提高了含 TP 膜的疏水性。多酚类化合物中存在许多疏水基团, 如苯环基团^[14], 使得水分子通过膜的扩散能力减弱, 因此, 加入 TP 后, 薄膜的阻水性能得到了改善。然而, 随着 TP 量继续增大, 复合膜水蒸气透过系数呈现稍微增长的趋势。当复合膜中存在过量交联的 TP 分子时, 膜内会形成大分子再结晶, 这不利于 PVA 分子间的相互作用, 且制约了二维纳米片层在基体中的分散程度, 从而破坏了 PVA 复合膜的网状结构, 致使阻隔性下降。

2.5 耐水性能

不同质量分数 TP 的复合薄膜溶胀率及溶解质量损失率结果见图 5。PVA 是亲水性的, 这是由于 PVA 分子链上含有许多羟基, 因此对水分子非常敏感。图

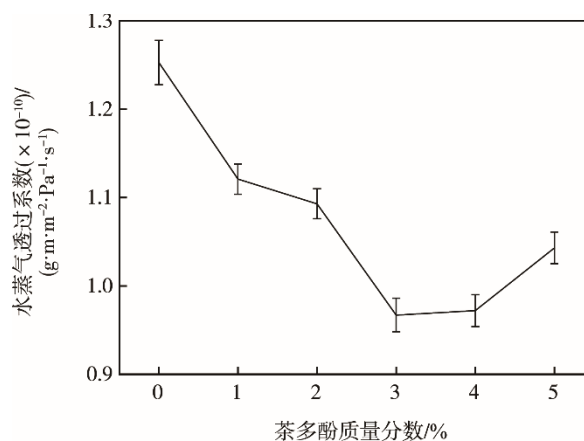


图 4 不同含量茶多酚对 PVA/MMT/TP 复合膜的水蒸气透过性能的影响

Fig.4 Effects of different contents of TP on water vapor transmission performance of PVA/MMT/TP composite films

5 显示加入 TP 的 PVA/MMT/TP 复合膜的溶胀率和溶解性随 TP 含量的增加而降低, 说明复合膜的耐水性得到了提高。PVA/MMT 复合膜的溶胀率和溶解质量损失率分别约为 542% 和 15.3%。当 TP 质量分数为 3.0% 时, PVA/MMT/TP 复合膜的溶胀率和溶解质量损失率分别下降到约为 532% 和 12.3%。当 TP 质量分数超过 3.0% 时, 复合膜的溶胀率下降较为急剧,

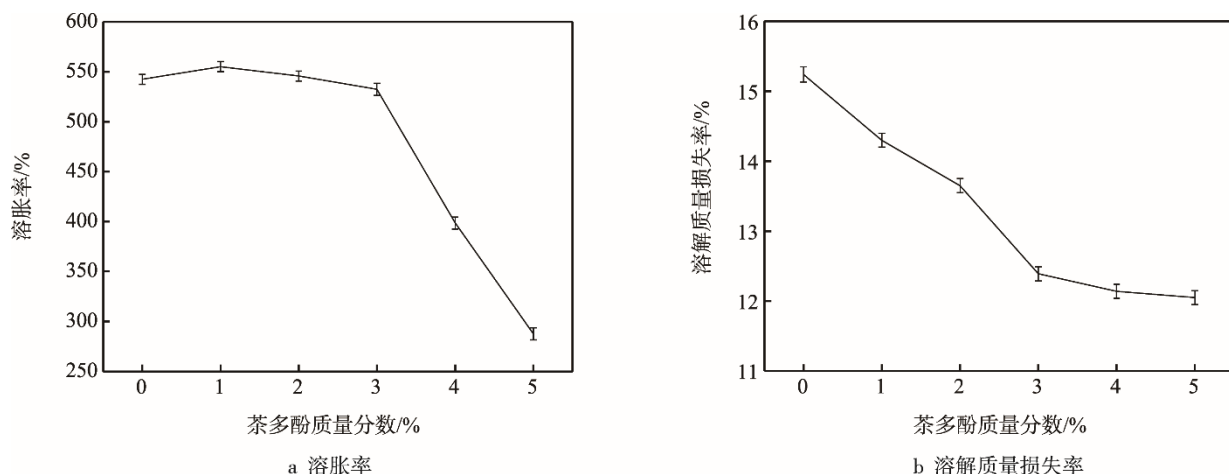


图5 不同含量茶多酚对 PVA/MMT/TP 复合薄膜溶胀率和溶解质量损失率的影响

Fig.5 Effects of different contents of TP on swelling rate and solution weight loss rate of PVA/MMT/TP composite films

溶解性下降不显著。这是因为 TP 可增强 PVA/MMT/TP 复合膜的疏水性,且适量的 TP 可与 PVA 分子交联形成氢键,减少了膜内游离的羟基数目^[18],进而致使能够容纳水分子的自由体积和相互作用位点减少,限制了水分子与 PVA 分子中羟基的结合,从而致使 PVA 基质发生溶胀,破坏了其网状结构;加之 TP 中含有疏水性苯环基团,能够增强 PVA 基复合膜的耐水性^[19]。

2.6 抗氧化性能

含有不同质量分数 TP 的 PVA/MMT/TP 复合膜 DPPH 自由基清除率实验结果见图 6。

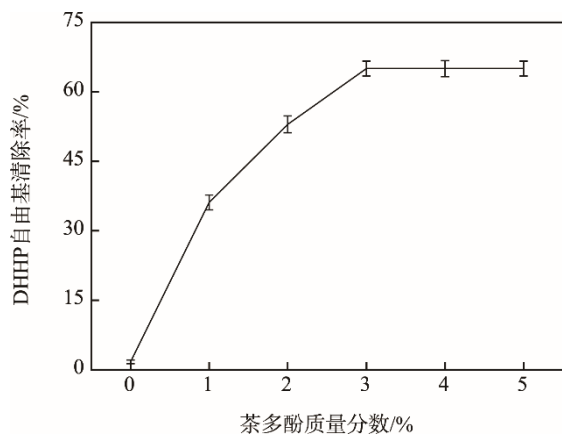


图6 不同含量茶多酚对 PVA/MMT/TP 复合膜 DPPH 自由基清除率的影响

Fig.6 Effects of different contents of TP on DPPH free radical scavenging rate of PVA/MMT/TP composite films

由图 6 可知添加 TP 的 PVA/MMT 复合膜对 DPPH 自由基没有清除作用,说明其不具有抗氧化性能,添加 TP 的 PVA 基复合膜具有抗氧化性能。TP 质量分数从 1.0%升到 3.0%时, PVA/MMT/TP 复合膜的 DPPH 自由基清除率从 40.3%升至 65.5%。结果表明,与 PVA/MMT 复合膜相比, PVA/MMT/TP 复合膜的抗氧

化活性明显得到提高,且随着 TP 含量的增加而提高这是因为 PVA/MMT/TP 复合膜的总酚含量增加。随着 TP 质量分数从 1.0%增加到 3.0%, PVA/MMT/TP 复合膜的 DPPH 自由基清除率没有成倍增加,这是由于随着 TP 的增加, PVA/MMT/TP 复合膜的疏水性增强,导致 TP 的释放量相对较低。其机理是水分子进入 PVA/MMT/TP 复合膜后,膜发生膨胀,紧密的网状结构被破坏,释放出 TP,进而清除了 DPPH 自由基,提高了膜的抗氧化活性^[20]; MMT 的添加改善了 PVA 基膜的疏水性,复合膜体系中的 TP 会向水顺浓度梯度扩散,在一定程度上减缓了 TP 从膜中释放到水中的速度。当 TP 质量分数超过 3.0%时, PVA/MMT/TP 复合膜的 DPPH 自由基清除率增加不显著,趋于稳定。

2.7 TGA 分析

纯 PVA 膜、PVA/MMT 及 PVA/MMT/TP (3%) 复合膜的热分析结果见图 7。

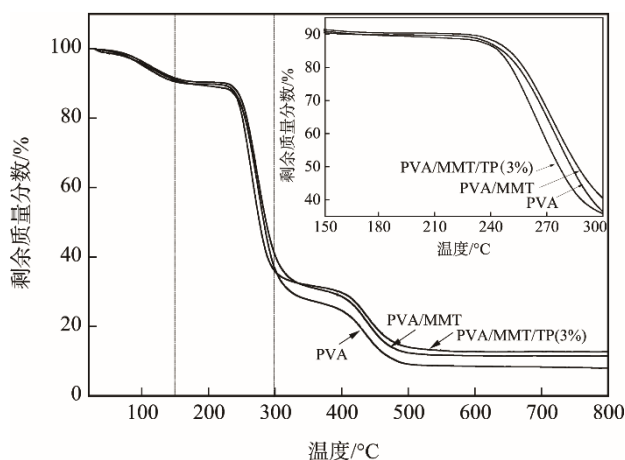


图7 PVA 基膜、PVA/MMT 和 PVA/MMT/TP (3.0%) 复合膜 TGA 图

Fig.7 TGA diagram of PVA matrix, PVA/MMT and PVA/MMT/TP (3.0%) composite films

由图7可知, 样品质量损失分为3个阶段, 第1阶段的发生温度在100℃至150℃, 质量下降了约10%, 这是结合水与低分子的脱除造成的; 第2阶段的发生温度约在150℃至300℃, 质量下降了约55%, 这是由于降解PVA的链断裂和降解及体系中小分子分解导致的; 第3阶段的发生温度在310℃至550℃, 质量下降了约25%, 这是由于PVA进一步降解成炭导致的。结果显示, 相对于纯PVA膜, PVA/MMT/TP复合膜的分解起始温度升高, 质量损失率下降, 归咎于MMT具备良好的隔热性能, 且其片层具有屏蔽作用, 致使复合膜的热稳定性提高。此外, 由局部放大图可知, TP的加入使PVA/MMT复合膜的起始分解温度出现轻微下降; 在230~300℃范围内, 膜呈现剧烈分解, 质量损失速率最大, 这可能是因为茶多酚侧链结构的稳定性在200~300℃范围内受到剧烈影响, 同时侧链结构在该温度范围内会出现断裂和重组。由于分解后的残余物向更稳定的稠环芳烃结构转变, PVA/MMT/TP复合膜的质量损失率比PVA/MMT复合膜的更低。上述结果表明, 复合膜体系中通过氢键相互作用, 其链间力和内聚力增加, 形成了更强的膜网, 在一定程度上提高了其热稳定性。

3 结语

利用蒙脱土负载茶多酚和聚乙烯醇为成膜原料, 通过溶液流延法成功制备出PVA/MMT/TP复合膜, 研究了不同茶多酚含量对PVA/MMT/TP复合膜理化性能的影响。结果显示, 当TP质量分数为3.0%时, PVA/MMT/TP复合膜溶胀率、溶解质量损失率分别约为532%和12.3%, 水蒸气透过率系数约为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$; PVA/MMT/TP复合膜的抗张强度相对于PVA/MMT复合膜虽增强约26%, 但断裂伸长率下降明显; 当TP质量分数为3.0%时, PVA/MMT/TP复合膜的DPPH自由基清除率达到65.5%。采用扫描电子显微镜、热重分析仪和红外光谱仪对PVA/MMT/TP复合膜进行了表征, 结果证实蒙脱土处理的茶多酚能有效提高PVA/MMT/TP复合膜的力学性能、耐水性能、水蒸气阻隔性能及抗氧化性能, 为进一步拓展其应用领域提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 赵娜, 程茜, 徐晓云, 等. 食品轻质包装材料的发展现状与前景[J]. 食品工业科技, 2014, 35(1): 363—367.
ZHAO Na, CHEGN Qian, XU Xiao-yun, et al. Development Situation and Prospects of Food Lightweight Packaging Materials[J]. Science and Technology, 2014, 35(1): 363—367.
- [2] KRUIJF N D, BEEST M W, RIJT R, et al. Active and

- Intelligent Packaging: Applications and Regulatory Aspects[J]. Food Additives and Contaminants, 2002, 19(1): 144—162.
- [3] 庞传远, 柯胜海. PVA水溶性薄膜材料在包装领域的应用分析[J]. 包装工程, 2019, 40(1): 112—116.
PANG Chuan-yuan, KE Sheng-hai. Application of PVA Water-soluble Film Materials in Packaging Areas[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(1): 112—116.
- [4] 董林利, 邓靖, 汤建新. PVA活性包装膜对圣女果保鲜性能研究[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 27—31.
DONG Lin-li, DENG Jing, TANG Jian-xin. Fresh-keeping Performance of Active Polyvinyl Alcohol Packaging Film for Cherry Tomatoes[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 27—31.
- [5] TRAORE Y L, FUMAKIA M, GU J. Dynamic Mechanical Behaviour of Nanoparticle Loaded Biodegradable PVA Films for Vaginal Drug Delivery[J]. Journal of Biomaterials Applications, 2018, 32(8): 1119—1126.
- [6] 万哲, 卢立新, 丘晓琳. 基于乙二醇胺/PVA的选择性渗透膜制备及表征[J]. 包装工程, 2018(1): 64—68.
WAN Zhe, LU Li-xin, QIU Xiao-lin. Preparation and Characterization of Perm-selective Membranes Based on Diethanolamine/PVA[J]. Packaging Engineering, 2018(1): 64—68.
- [7] LI C P, HOU T T, VONGSVIVUT J, et al. Simultaneous Crystallization and Decomposition of PVA/MMT Composites during Non-isothermal Process[J]. Thermochimica Acta, 2015, 618: 26—35.
- [8] CHEN C W, CHEN Y J, XIE J, et al. Effects of Montmorillonite on the Properties of Cross-linked Poly (Vinyl Alcohol)/Boric Acid Films[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 112: 66—74.
- [9] ZHANG L D, WANG H L, JIN C Y, et al. Sodium Lactate Loaded Chitosan-polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Composite Film Towards Active Food Packaging[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 42: 101—108.
- [10] JOHANSSON C, CLEGG F. Effect of Clay Type on Dispersion and Barrier Properties of Hydrophobically Modified Poly (Vinyl Alcohol)-bentonite Nano-composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(28): 1—11.
- [11] 柯杨船. 聚合物纳米复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
KE Yang-chuan. Polymer Nanocomposites Material [M]. Beijing: Science Press, 2009.
- [12] LI C P, LI Y Z, SHE X D, et al. Reinforcement and Deformation Behaviors of Polyvinyl Alcohol/Graphene/Montmorillonite Clay Composites[J]. Composites Science and Technology, 2015(11): 1—8.
- [13] XU J S, CHENG L H, ZHANG Z, et al. Highly Exfoliated Montmorillonite Clay Reinforced Thermoplastic Polyurethane Elastomer: In situ Preparation and Efficient Strengthening[J]. RSC Advances, 2019, 9: 8184—8196.

- [14] LIU F, AVENA-BUSTILLOS R J, CHIOU B, et al. Controlled-release of Tea Polyphenol from Gelatin Films Incorporated with Different Ratios of Free/Nano-encapsulated Tea Polyphenols into Fatty Food Simulants[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 62: 212—221.
- [15] KOTTAWA-ARACHCHI J, DANANJAYA G M T, RANATUGA M A B, et al. Biochemical Diversity of Global Tea[Camellia Sinensis (L.) O. Kuntze] Germplasm and Its Exploitation: a Review[J]. Genetic Resources and Crop Evolution, 2019, 66(1): 259—273.
- [16] 陈晨伟, 段恒, 贺璇璇, 等. 茶多酚改性对聚乙烯醇膜吸湿性特征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 Tpolyphenols on Moisture Absorption and Antioxidant Activity of Poly-(Viny Alchol)-based Film[J]. Food Science, 2016, 37(1): 40—44.
- [17] YU S H, TSAI M L, LIN B X, et al. Tea Catechins-cross-linked Methylcellulose Active Films for Inhibition of Light Irradiation and Lipid Peroxidation Induced β -carotene Degradation[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 491—505.
- [18] KARIMI A, DAUD W. Comparison the Properties of PVA/Na+-MMT Nanocomposite Hydrogels Prepared by Physical and Physicochemical Cross Linking[J]. Polymer Composites, 2014, 37(3): 897—906.
- [19] WANG L, DONG Y, MEN H, et al. Preparation and Characterization of Active Films Based on Chitosan Incorporated Tea Polyphenols[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 32(1): 35—41.
- [20] CHEN C, XIE J, YANG F, et al. Development of Moisture-absorbing and Antioxidant Active Packaging Film Based on Poly (Vinyl Alcohol) Incorporated with Green Tea Extract and Its Effect on the Quality of Dried Eel[J]. Journal of Food Processing and Preservation Food, 2017, 42(1): 13374—13385.