

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.005

天然高分子/PVA可生物降解材料研究

尹国平, 陈志周, 张琳

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071001)

摘要: 聚乙烯醇(PVA)的化学稳定性及成膜性较好,可以完全生物降解,与天然高分子材料的相容性好,已被广泛应用于与天然高分子材料复合制备可生物降解材料。综述了淀粉/PVA复合材料、纤维素/PVA复合材料、壳聚糖/PVA复合材料、木质素/PVA复合材料及蛋白质/PVA复合材料的研究进展,并对其作为可生物降解材料替代某些通用塑料的应用前景进行了展望。

关键词: 天然高分子; PVA; 生物降解; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0020-05

Research on Natural Polymer / PVA Biodegradable Materials

Yin Guoping, Chen Zhizhou, Zhang Lin

(College of Food Science and Technology, Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei 071001, China)

Abstract: As a fully degradable polymer, polyvinyl alcohol (PVA) is widely used in the preparation of natural polymer composite biodegradable materials with good chemical stability, filming properties and biocompatibility. The research progresses of starch/PVA materials, cellulose/PVA materials, chitosan/PVA materials, lignin/PVA materials and protein/PVA materials are reviewed, and the prospect of biodegradable composites substituting for some traditional plastics is proposed as well.

Key words: natural polymer; polyvinyl alcohol (PVA); biodegradation; composites

0 引言

近年来,由“白色污染”引发的环境问题引起了研究者的广泛关注,探索和研究环境友好型材料,以缓解环境危机,成为人类生存发展的重要课题之一。在这一背景下,研究者们逐渐将目光转移到基于可再生动植物资源、可生物降解、环境友好型天然高分子材料的研究上。这类天然高分子材料,

尤其是淀粉、纤维素、木质素、蛋白质、壳聚糖、天然橡胶等天然高分子,由于来源广泛,产量丰富,可再生,可完全降解,因而成为研究的热点^[1-4]。但由于高分子材料本身的结构与性质特点,纯天然高分子材料普遍存在脆性大、力学性能和水分敏感性受加工条件的影响较大、在加工过程中容易受热分解、价格较高等缺陷,因此在很大程度上限制了天然高分子材料作为热塑性塑料的广泛应用。

收稿日期: 2012-12-31

基金项目: 河北省科技计划基金资助项目(10225151)

作者简介: 尹国平(1986-),女,河北东光人,河北农业大学硕士生,主要研究方向为食品包装材料与技术,

E-mail: yinguoping@yahoo.cn

通信作者: 陈志周(1970-),男,河北保定人,河北农业大学教授,主要从事食品包装方面的教学和研究,

E-mail: chenzhizhou2003@yahoo.com.cn

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 是一种完全可生物降解的合成高分子聚合物, 由德国化学家 W. O. Hrrmann 和 W. Hahnl 博士于 1924 年首先发现。由于其无毒, 无害, 化学性质稳定, 生物相容性好, 成本较低, 成膜性好, 因而得到广泛应用。PVA 分子链含有大量羟基 (—OH) 和氢键 (—H), 使其具有良好的水溶性, 可以和天然高分子通过氢键交联, 紧密连接, 形成更加致密的网络结构, 从而可增强天然高分子材料的机械性能和加工性能。另外, PVA 还具有优异的耐油脂和耐溶剂性能, 使其在可生物降解包装材料领域的应用成为可能。本文主要介绍了常见的天然高分子材料 (淀粉、纤维素、壳聚糖、木质素、蛋白质) 与 PVA 复合制备可生物降解材料的研究现状, 并对其作为可生物降解材料替代某些通用塑料的应用前景进行了展望。

1 淀粉/PVA 可生物降解材料

淀粉是应用较为广泛的一类天然高分子材料, 其来源广, 价格低, 易降解, 成膜性强, 具有较好的市场开发前景。经历两代淀粉基生物降解材料的发展, 国内外对淀粉基可生物降解材料的研究已比较成熟。目前, 经甘油增塑的改性淀粉与其他具有优良性能高分子材料的共混物被认为是最具发展前景的淀粉基可生物降解材料。淀粉的结构和 PVA 相似, 二者在共混条件下易交联成膜, 且薄膜的耐热性能及耐水性能较高, 可替代普通塑料在实际生产、生活中的应用。

谭英杰等^[5]研究了料液浓度、原料配比及增塑剂含量对淀粉基/聚乙烯醇薄膜性能的影响。结果表明, 复合薄膜的最佳料液浓度为 7.5%; 聚乙烯醇的含量越高, 共混薄膜的综合性能越好; 当淀粉、聚乙烯醇与增塑剂的质量比为 6:6:4 时, 共混薄膜的力学性能最好, 其拉伸强度和断裂伸长率分别达 13.3 MPa 和 160%, 且相应材料的结晶性能最佳。

高翠平等^[6]以玉米淀粉为原料, 通过机械力与柠檬酸、甘油的双改性制备成双改性热塑性玉米淀粉, 再与 PVA 复合成膜。结果显示, 与原淀粉/PVA 复合膜以及单改性淀粉/PVA 复合膜相比, 双改性淀粉/PVA 复合膜的结晶度有所降低, 其相容性、力学性能、耐水性能和热稳定性均明显提高; 室外土壤掩埋 30 d 后, 双改性复合膜的降解率约为 43%。

Chen Zhizhou 等^[7]通过研究醋酸酯化玉米淀粉/PVA 薄膜性能, 发现在 300 mL 膜液中, 向 45 g/L 醋酸酯化玉米淀粉和 45 g/L PVA 溶液中添加 40 mL/L 甘

油和 4 mL/L 戊二醛, 所得到的薄膜性能最佳; 通过适当处理, 所得醋酸酯化玉米淀粉薄膜的抗张强度为 14.91 MPa, 伸长率为 258.16%, 透光率为 44.25%。同时通过制备氧化玉米淀粉/PVA 复合薄膜, 发现在 300 mL 膜液中, 向 60 g/L 的氧化玉米淀粉和 60 g/L 的 PVA 溶液中添加 25 g/L 甘油和 6 g/L 戊二醛, 得到的薄膜性能最佳; 通过适当处理, 得到的氧化玉米淀粉薄膜的抗张强度为 25.36 MPa, 伸长率为 160.08%, 透光率为 55.45%, 吸水率为 62.78%^[8]。

2 纤维素/PVA 可生物降解材料

纤维素是第一大绿色可再生材料资源, 全球每年的产量约为 2 000 亿 t。由于纤维素分子间存在大量羟基, 易在分子内及分子间形成氢键, 聚合度和结晶度较大, 高温条件也难以塑化, 成膜性能差, 所以相关研究采用的成膜纤维素多为接枝共聚及物理共混改性后的纤维素。纤维素与聚乙烯醇具有良好的相容性, 两者共混, 不仅可以降低单组分聚乙烯醇的成本, 而且可以增强各单组分膜的力学性能及降解性能。目前, 利用天然植物纤维素晶体作为增强剂, 复合制备出具有高性能、低成本的完全生物可降解材料的研究较多^[9]。

鹿保鑫等^[10]研究了 PVA、乙二醛及聚 2,6-二甲苯基-1,4-苯醚 (polyphenylene ether, PPE) 对交联羧甲基纤维素/PVA 复合膜的力学性能和生物降解性能的影响。结果发现, 当 PVA 添加质量分数为 30%、乙二醛添加质量分数为 2%、PPE 添加质量分数为 0.6% 时, 复合膜的拉伸强度及断裂伸长率分别为 22.5 MPa 和 258%; 固体琼脂平板培养 50 d 后, 微生物生长达 4 级; 土埋 100 d 后, 复合膜失重率达 92%。

王凤仙等^[11]对甲基纤维素/PVA 薄膜的吸湿性能进行了研究。结果表明, 影响薄膜吸湿性能的因素主次顺序为: 戊二醛浓度 > 甘油含量 > 体积比 > pH 值; 当 PVA 与甲基纤维素的体积比为 2:1 时, 甘油的体积分数为 0.11%, pH 值为 3.06, 交联剂浓度为 2.26×10^{-4} mol/L 时, 制得的薄膜吸湿率为 2.68, 抗张强度为 42.17 MPa, 断裂伸长率为 48.2%。

李春光等^[12]研究了甘蔗渣微晶纤维素对聚乙烯醇复合膜的性能影响。结果显示, 甘蔗渣微晶纤维素能增强复合膜材料的热稳定性和力学性能, 当甘蔗渣微晶纤维素的质量分数为 5% 时, 增强效果最佳; 与纯 PVA 膜相比, 复合膜的起始分解温度和最大质量损失率温度分别增加了 11.71 °C 和 36.86 °C, 抗张强度提高了 17.52%, 断裂伸长率提高了 29.58%。

李春光等^[13]制备并研究了PVA/玉米秸秆微晶纤维素复合膜材料。结果发现,玉米秸秆微晶纤维素可增强复合膜材料的热稳定性和力学性能,当玉米秸秆微晶纤维素的质量分数为10%时,增强效果最佳;与纯PVA膜相比,复合膜的起始分解温度和最大质量损失率温度分别提高了19.25℃和17.17℃,拉伸强度提高了37.91%,断裂伸长率提高了58.93%。

3 壳聚糖/PVA可生物降解材料

壳聚糖是通过将甲壳素部分或全部乙酰化生成氨基得到的,其来源广泛,无毒,具有良好的抗菌性、生物相容性与降解性。但是由于甲壳素分子内多糖链间的氢键连接,导致其在溶解与熔融方面受阻,也限制了其广泛应用,主要应用于果蔬保鲜等领域^[14]。纯壳聚糖膜脆性大,力学性能不足,所制的材料应用极受限制,而将PVA和壳聚糖及其衍生物共混制备生物降解材料,可以有效改善壳聚糖的力学性能和成膜性能,增强其应用领域,因此广受关注^[15]。近年来,许多研究均证实了壳聚糖与PVA混合时,两组分在各种共混比例下均具有良好的相容性^[16-17],从而使壳聚糖/PVA复合材料作为生物性能和加工性能优良的组织工程材料成为可能。

黄爱宾等^[14]采用溶液浇筑法,制备了壳聚糖/聚乙烯醇共混膜,并将其应用于草莓的保鲜。试验发现,随着PVA含量的增加,共混膜由脆性材料逐渐向韧性材料转变,材料的抗冲击性能增强,拉伸强度下降而断裂伸长率上升,透湿性能迅速上升而透氧性能下降;少量的壳聚糖使得共混膜具备一定的抑菌性能,当壳聚糖的添加质量分数为20%时,共混膜具有良好的保鲜性能,可以大大延长草莓的保存期限。

王亨缙等^[18]通过制备壳聚糖/聚乙烯醇复合水凝胶,研究了聚乙烯醇与壳聚糖的质量比及戊二醛用量等对水凝胶溶胀度、机械强度等的影响。结果表明,当聚乙烯醇与壳聚糖的质量比为2,戊二醛的浓度为0.213 mol/L时,水凝胶的综合性能最佳。

祝二斌等^[19]采用溶液共混法,制备了不同配比的壳聚糖/聚乙烯醇共混膜,并研究了其性能。结果发现,共混膜中壳聚糖与聚乙烯醇间存在强烈的氢键相互作用;氢键的存在使壳聚糖的热稳定性提高,使聚乙烯醇的结晶性能下降,这促进了壳聚糖与聚乙烯醇相容;随着壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的质量增大,共混膜的初始分解温度上升,聚乙烯醇的熔融温度下降,玻璃化转变温度上升,结晶度下降。

4 木质素/PVA可生物降解材料

木质素是一种复杂芳香族聚合物,在植物体中的含量仅次于纤维素。木质素同样具有一般天然高分子材料无毒、可再生的优势,但它却是最难利用的一类天然高分子材料,且因其结构过于复杂而很难降解,成为造纸业有机污染物之一^[20]。因其本身具有多种活性官能团,如甲氧基、酚羟基、醇羟基、羰基、醛基、烯键等,使改性后的木质素作为热塑性材料成为可能。通过共混引入低成本的木质素,是降低材料成本、提高材料性能的重要途径。

黎先发等^[21]制备和研究了木质素/PVA共混膜。结果发现,当硼砂的添加质量分数为2.0%时,共混膜的拉伸强度最大,达43.98 MPa,比纯PVA膜的拉伸强度提高了189%;木质素的含量会影响共混膜两相的分散性,而适量的明胶能改善木质素与PVA的相容性;共混膜具有比纯木质素和纯PVA更好的热稳定性;同时,木质素的加入降低了PVA膜的结晶性能。

陶杨等^[22-23]研究了木质素/PVA复合膜的结构和性能。结果表明,甲醛、尿素和硼砂对复合膜的力学性能和吸水率有显著影响;木质素磺酸钙、PVA、甲醛、尿素、硼砂这5个因素的一次项、二次项及交互项对复合膜的拉伸强度、断裂伸长率和吸水率均有不同程度的影响;当原料配比为木质素磺酸钙7g、PVA 14g、交联助剂甲醛10g、尿素7g、硼砂2.5g时,可以得到综合性能优良的木质素/PVA复合膜;体系中的木质素磺酸钙和PVA具有较好的相容性,复合膜表面均匀光滑,有望成为一种新型农业地膜材料。

5 蛋白质/PVA可生物降解材料

目前,在可生物降解材料方面,主要研究和开发的蛋白质有大豆蛋白、玉米蛋白及小麦蛋白等。其中,大豆蛋白质因其来源广、可降解性强且其膜的力学性能和阻隔性能较优而备受青睐^[24]。大豆蛋白分子链含有较多的侧面基团,一方面,这些基团使薄膜亲水性增强,而在潮湿环境下薄膜的性能下降明显;另一方面,大豆蛋白分子内存在氢键、离子键、疏水交互作用、二硫键及偶极作用等,因此,使用物理化学方法,可以增加蛋白质分子之间的相互作用,其中,物理共混是最简单有效的方法。聚乙烯醇的引入可以大大降低大豆分离蛋白的成本,增强大豆蛋白薄膜的性能,在大豆蛋白薄膜性能改善

及拓展应用方面具有十分广阔的应用前景。

Su Junfeng 等^[25-26]通过将聚乙烯醇与大豆分离蛋白混合, 制备了大豆分离蛋白/PVA 复合膜。结果显示, 与纯大豆分离蛋白相比, 聚乙烯醇的加入可以使大豆分离蛋白膜的机械性能、稳定性能以及耐水性能得到加强。

陈志周等^[27]研究了增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响。结果发现, 与添加可溶性淀粉及羧甲基纤维素钠相比, 明胶对薄膜的综合性能增强效果显著; 当明胶的浓度为 0.2% 时, 薄膜的综合性能最佳, 拉伸强度为 4.69 MPa, 断裂伸长率为 45.65%, 透光率为 13.78%, 吸水率为 47.21%。

贾云芝等^[28]通过研究还原剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响发现, 与加入抗坏血酸或半胱氨酸相比, 添加亚硫酸钠对复合薄膜的性能影响较明显; 当亚硫酸钠的添加质量分数为 0.15% 时, 复合薄膜的综合性能较佳, 拉伸强度为 6.904 MPa, 断裂伸长率为 66.076%, 透光率为 32.310%, 吸水率为 45.695%。

6 研究展望

在能源与环境的双重危机下, 研究者们对可生物降解材料进行了大量的研究和开发, 并取得了一定的成效。但因成本和性能等多方面因素的影响, 与普通塑料相比, 天然高分子/PVA 降解材料的应用还不够广泛。在降低成本方面, 开发价格低廉的 PVA 合成方法以及各天然高分子材料的加工改性方法十分必要; 在增强性能方面, 研究各种具有高效性能的改性 PVA 及天然高分子聚合物, 研究复合材料相互作用的结构与性能的关系、降解机理及降解的时控性, 以实现定向改善材料的性能, 增大材料的应用领域。

随着研究的不断深入, 通过对天然高分子/PVA 降解材料进行改性, 并添加相应的助剂, 建立材料制备工艺的数学模型, 有望研制出与石油基塑料膜具有相同甚至更高应用性能的可降解薄膜, 并实现工业化生产。

参考文献:

- [1] Qian Feng, Cui Fuying, Ding Jieying, et al. Chitosan Graft Copolymer Nanoparticles for Oral Protein Drug Delivery: Preparation and Characterization[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 2722-2727.
- [2] Cao Xiaodong, Chen Yun, Chang Peter R, et al.

- Preparation and Properties of Plasticized Starch/Multi-walled Carbon Nanotubes Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(2): 1431-1437.
- [3] Kim J, Yun S, Ounaies Z. Discovery of Cellulose as a Smart Material[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(12): 4202-4206.
- [4] 何乐, 陈复生, 刘伯业, 等. 天然高分子可降解材料的研究与发展[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(5): 4-7.
- He Le, Chen Fusheng, Liu Boye, et al. New Direction of Natural Biodegradable Polymer Materials[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(5): 4-7.
- [5] 谭英杰, 梁玉蓉, 袁丁. 淀粉基/聚乙烯醇复合薄膜的制备及性能研究[J]. *中北大学学报: 自然科学版*, 2012, 33(3): 304-308.
- Tan Yingjie, Liang Yurong, Yuan Ding. Preparation and Properties of Starch-Based/PVA Composite Films[J]. *Journal of North University of China: Natural Science Edition*, 2012, 33(3): 304-308.
- [6] 高翠平, 孙文凯, 袁怀波, 等. 改性淀粉/聚乙烯醇复合膜的制备与性能研究[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(7): 3989-3991.
- Gao Cuiping, Sun Wenkai, Yuan Huaibo, et al. Preparation and Property of Modified Corn and Polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2012, 40(7): 3989-3991.
- [7] Chen Zhizhou, Yin Guoping. Optimization of Formula for Fabricating Acetylated Corn Starch Films[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 200: 267-270.
- [8] Chen Zhizhou, Zhang Lin, Wang Lin. Study on Filming of Oxidized Starch/PVA[J]. *Frontiers of Agriculture in China*, 2011, 5(4): 649-654.
- [9] Aji P Mathew, Kristina Oksman, Mohini Sain. Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid(PLA) and Microcrystalline Cellulose(MCC)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(5): 2014-2025.
- [10] 鹿保鑫, 陆庆明, 周睿, 等. 成膜助剂对 CCMC/PVA 复合膜力学特性及生物降解特性的影响[J]. *包装工程*, 2011, 32(11): 12-16.
- Lu Baoxin, Lu Qingming, Zhou Rui, et al. Effect of Phragmoid Addition Agent on the Mechanical and Biodegradable Properties of CCMC/PVA Blend Films[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(11): 12-16.
- [11] 王凤仙, 杨福馨, 刘雪梅. 均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究[J]. *包装工程*, 2012, 33(19): 32-34.
- Wang Fengxian, Yang Fuxin, Liu Xuemei. Study on Moisture Absorption of Polyvinyl Alcohol-Methyl Cellulose Film Optimized by Uniform Design Method[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(19): 32-34.
- [12] 李春光, 彭伟功, 崔节虎, 等. 甘蔗渣微晶纤维素增强聚乙烯醇复合膜的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2012, 40

- (9): 146-148.
Li Chunguang, Peng Weigong, Cui Jiehu, et al. Study on Poly(Vinyl Alcohol) Composite Film Reinforced by Bagasse Cellulose Microcrystal[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(9): 146-148.
- [13] 李春光, 许可, 崔节虎, 等. 聚乙烯醇/玉米秸秆微晶纤维素复合膜的制备与性能[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(5): 48-50.
Li Chunguang, Xu Ke, Cui Jiehu, et al. Preparation and Property of Corn Stalks Cellulose Microcrystal Reinforced Poly(Vinyl Alcohol) Composites[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(5): 48-50.
- [14] 黄爱宾, 罗春日, 刘彩凤, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜用于草莓保鲜的研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(11): 55-57.
Huang Aibin, Luo Chunri, Liu Caifeng, et al. Chitosan/PVA Blend Films for the Preservation of Strawberry[J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(11): 55-57.
- [15] Wang Xiaoqin, Yucel Tuna, Lu Qiang, et al. Silk Nanospheres and Microspheres from Silk/PVA Blend Films for Drug Delivery[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(6): 1025-1035.
- [16] Jawalkar Sheetal S, Raju Kothapalli V S N, Halligudi Shivaraj B. Molecular Modeling Simulations to Predict Compatibility of Poly(Vinyl Alcohol) and Chitosan Blends: A Comparison with Experiments[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111(10): 2431-2439.
- [17] Naveen Kumar H M P, Prabhakar M N, Venkata Prasad C, et al. Compatibility Studies of Chitosan/PVA Blend in 2% Aqueous Acetic Acid Solution at 30 °C[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 251-255.
- [18] 王亨缙, 金园园, 韩盛智, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇复合水凝胶制备及性能研究[J]. *广州化工*, 2012, 40(15): 73-75.
Wang Hengti, Jin Yuanyuan, Han Shengzhi, et al. Study on Preparation and Properties of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Hydrogels[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(15): 73-75.
- [19] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 1082-1087.
Zhu Erbin, Xin Meihua, Li Mingchun, et al. Hydrogen-Bonding and Compatibility of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(5): 1082-1087.
- [20] Feldman D, Banu D, Camoanelli J, et al. Blends of Vinylic Copolymer with Plasticized Lignin: Thermal and Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(4): 861-874.
- [21] 黎先发, 罗学刚. 木质素磺酸钠与PVA共混薄膜的制备与表征[J]. *化工学报*, 2011, 62(6): 1730-1735.
Li Xianfa, Luo Xuegang. Preparation and Characterization of Sodium Lignosulfonate/PVA Blend Films[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(6): 1730-1735.
- [22] 陶杨, 罗学刚. 木质素/PVA复合膜的性能[J]. *化工进展*, 2007, 26(3): 400-404.
Tao Yang, Luo Xuegang. Performance of Lignin/PVA Composite Film[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(3): 400-404.
- [23] 陶杨, 罗学刚. 木质素/PVA复合膜的结构和性能研究[J]. *广东化工*, 2010, 37(5): 58-60.
Tao Yang, Luo Xuegang. Structure and Properties of Lignin/PVA Composite Film[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(5): 58-60.
- [24] Zhong Zhikai, Zhi Xiu, Sun Susan, et al. Isoelectric pH of Polyamide-Epichlorohydrin Modified Soy Protein Improved Water Resistance and Adhesion Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(4): 2261-2270.
- [25] Su Junfeng, Huang Zhen, Liu Kai, et al. Mechanical Properties, Biodegradation and Water Vapor Permeability of Blend Films of Soy Protein Isolate and Poly(Vinyl Alcohol) Compatibilized by Glycerol[J]. *Polymer Bulletin*, 2007, 58: 913-921.
- [26] Su Junfeng, Yuan Xiaoyan, Huang Zhen, et al. Properties Stability and Biodegradation Behaviors of Soy Protein Isolate/Poly(Vinyl Alcohol) Blend Films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95: 1226-1237.
- [27] 陈志周, 贾云芝, 于志彬. 增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(13): 291-293.
Chen Zhizhou, Jia Yunzhi, Yu Zhibin. Effect of Intensifier on the Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(13): 291-293.
- [28] 贾云芝, 陈志周. 还原剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(增刊1): 312-316.
Jia Yunzhi, Chen Zhizhou. Effects of Reducing Agents on Common Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Films [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(S1): 312-316.

(责任编辑: 徐海燕)