

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.03.004

纳米 TiO₂ 对大豆蛋白 / 聚乙烯醇 复合薄膜的影响研究

申亚倩, 安永超, 陈志周

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071000)

摘要: 将经过超声波分散的纳米 TiO₂ 加入大豆蛋白 / 聚乙烯醇混合膜液中在玻璃板上流延成型, 以复合薄膜的抗张强度、断裂伸长率、透光率和吸水率为评价指标, 研究了纳米 TiO₂ 的粒径、添加质量分数以及分散剂种类对复合薄膜各指标的影响。结果表明: 在优化大豆蛋白 / 聚乙烯醇复合薄膜的性能中, 纳米 TiO₂ 的粒径、添加质量分数以及分散剂种类都对其有一定的作用, 且当纳米 TiO₂ 的粒径为 30 nm、添加质量分数为 1.50%、分散剂为 PVPK-30 时, 所得复合薄膜的综合评价分数最高; 相较未添加纳米 TiO₂ 的薄膜, 复合薄膜的抗张强度由 4.6 MPa 增加至 5.4 MPa, 断裂伸长率由 56.3% 增加至 87.4%, 透光率由 13.7% 增加至 28.9%, 吸水率由 48.7% 下降至 36.3%。

关键词: 纳米 TiO₂; 大豆蛋白; 聚乙烯醇; PVPK-30

中图分类号: TB383; TB484.6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)03-0020-07

Study on Effects of Nano-TiO₂ on Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Composite Film

Shen Yaqian, An Yongchao, Chen Zhizhou

(College of Food Science and Technology, Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei 071000, China)

Abstract: Nano-TiO₂ dispersed by ultrasonic wave was added into soy protein/polyvinyl alcohol composite film on a glass plate through casting technique. Effects of particle size, mass fraction of nano-TiO₂ and the type of dispersant composite films were studied based on the evaluation index of tensile strength, breaking elongation, transmittance and water absorption of the films. Experimental results showed that in the performance optimization of soy protein / PVA composite film, the nano-TiO₂ particle size, mass fraction and the type of dispersant exerted certain effects. When the Nano-TiO₂ particle size was 30 nm, the mass fraction was 1.50%, dispersant was PVPK-30, the best performance was achieved. Compared with the film with no nano-TiO₂, tensile strength of the composite film increased to 5.4 MPa from 4.6 MPa while breaking elongation rate increased to 87.4% from 56.3%, transmittance rate increased to 28.9% from 13.7%, and water absorption decreased from 48.7% to 36.3%.

Key words: nano-TiO₂; soy protein; polyvinyl alcohol; PVPK-30

收稿日期: 2015-03-02

作者简介: 申亚倩 (1990-), 女, 河北邢台人, 河北农业大学硕士生, 主要研究方向为包装新材料与新技术,

E-mail: 973675793@qq.com

通信作者: 陈志周 (1968-), 男, 河北保定人, 河北农业大学教授, 博士, 主要从事包装新材料与新技术方面的教学与研究,

E-mail: chenzhizhou2003@126.com

0 引言

食品包装不仅可以保护产品、促进消费,而且可以为消费者带来便利,在食品工业中占举足轻重的地位。市面上出售的包装膜以及保鲜膜不容易降解,因而会对周围环境造成不良影响。基于此,以具有一定机械物理性能的生物可降解聚合物替代现有的以石油基为原料的塑料受到了材料科研工作者的广泛关注与研究^[1]。由于植物类蛋白质的原料来源很多,取材方便,降解性能较其它类蛋白质好,且其机械性能和透湿透氧性能良好,因而得到了广泛的关注^[2]。单纯的由大豆蛋白制备的薄膜,其机械强度很差,吸水率较高,稳定性不好,因此常通过添加某种物质以增大其分子之间的相互作用,进而改善其综合性能^[3-7]。如宋贤良等^[8]以十二烷基磺酸钠作为分散剂,在大豆蛋白膜液中添加经过超声分散的纳米 TiO₂,制得复合保鲜包装膜,其研究结果表明:纳米 TiO₂粒子的加入,对提高大豆蛋白膜的拉伸强度和断裂伸长率效果明显。

聚乙烯醇 (poly(vinyl alcohol), PVA) 是一种相对分子质量较大的聚合物,极易降解,因此得到很多研究者的重视^[9]。PVA 无毒无害,价格低廉。单纯的聚乙烯醇膜耐撕裂,且其拉伸强度高于一般塑料的^[9],但是因为其能够溶于水,导致 PVA 膜的应用范围受到了限制^[10]。相应地,对于 PVA 膜应用领域的拓展,也引起了科研工作者们的高度关注,如项爱民等^[11]通过在聚乙烯醇膜液中添加适量改性剂,降低了 PVA 膜的塑化温度,拓宽了 PVA 的使用范围和应用领域。

纳米二氧化钛 TiO₂ 无毒无味,抗菌作用明显,是一种备受青睐的纳米材料。同时,因其光催化等性质,常被用做天然聚合物包装膜的改性剂,因纳米粒子与蛋白质具有较好的相容性,故纳米 TiO₂ 改性纤维素膜、玉米淀粉膜、小麦蛋白膜等常见报道^[12]。如祝贝贝等^[13]将纳米 TiO₂ 直接加入大豆分离蛋白复合薄膜中,得出当 TiO₂ 的添加量为 2.0 g/150 mL 时,所得复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果最强,其抑菌率分别由 52.73%, 60.32% 增加至 71.23%, 83.17%。然而,随着 TiO₂ 的加入,纳米粒子与蛋白质结合成较大粒子,导致薄膜易断裂。本试验拟以普通大豆蛋白、聚乙烯醇为基质,通过加入超声分散的纳米 TiO₂ 进行改性,并且以复合膜的抗张强度、断裂伸长率、透光率、吸水率为评价指标,通过构造函数,比较综合评分,测定其改性效果,以期为大豆蛋白膜的机械性能改善及其应用领

域拓展提供可靠的理论依据。

1 试验部分

1.1 试验材料与设备

1.1.1 试验材料

普通大豆蛋白(蛋白质量分数为 73%),由安阳市得天力食品有限责任公司生产;

无水乙醇,分析纯,由天津市标准科技有限公司生产;

甘油、盐酸,均为分析纯,由天津市天大化工实验厂生产;

氢氧化钠、溴化钠,均为分析纯,由天津市北方天医化学试剂厂生产;

不同粒径(粒径分别为 15, 30, 50 nm)纳米 TiO₂,由杭州万景新材料有限公司生产;

聚乙烯基吡咯烷酮 PVPK-30,由美国 Fluka 公司生产;

聚乙二醇,分析纯,由北京化学试剂公司生产;

六偏磷酸钠,化学纯,由天津市天大化工实验厂生产;

1799 聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸钠,均为分析纯,由天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

1.1.2 试验设备

JJ-1 型精密增力电动搅拌器、HH-2 型数显恒温水浴锅,均由常州国华电器有限公司生产;

SHD-III 型循环水式多用真空泵,由保定高新区阳光科教仪器厂生产;

HT-300BQ 型数控超声波清洗器,由济宁恒通超声电子设备有限公司生产;

ALC2104 型电子天平,上海医用激光仪器厂生产;

PSH-2C 型精密 pH 计,由上海康仪仪器有限公司生产;

GZX-9140MBE 型数显鼓风干燥箱,由上海博讯实业有限公司生产;

ZH-4 型纸与纸板厚度测定仪,由长春市纸张试验机厂生产;

WFJ2-2000 型可见分光光度计,由上海优尼科仪器有限公司生产;

XLW(PC)型智能电子拉力试验机,由济南兰光机电技术有限公司生产。

1.2 复合薄膜的制备工艺流程

纳米 TiO₂ 改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的制备工艺流程包括纳米 TiO₂ 悬浮液的制备和改性复合薄膜的制备 2 个阶段。

1.2.1 纳米 TiO₂ 悬浮液的制备

准确称取质量分数为 1.5% (复合薄膜总质量为 100%) 即 0.27 g 的纳米 TiO₂ 和质量分数为 1.0% (纳米 TiO₂ 质量为 100%) 即 0.002 7 g 的 PVPK-30; 然后将其置于 200 mL 烧杯中, 加入适量蒸馏水定容至 50 mL; 再在一定条件下, 置于超声波中使其均匀分散, 即得纳米 TiO₂ 悬浮液。

1.2.2 改性复合薄膜的制备

1) 准确称取 10.5 g 1799 聚乙烯醇, 并添加适量蒸馏水定容至 200 mL, 然后将其置于 90 °C 恒温水浴锅中, 机械匀速搅拌 30 min, 制得 PVA 溶液;

2) 准确称取 7.5 g 大豆蛋白, 添加适量蒸馏水定容至 200 mL, 然后将其置于 70 °C 恒温水浴锅中, 机械匀速搅拌 30 min, 制得大豆蛋白溶液;

3) 将制得的 PVA 溶液缓慢过滤至大豆蛋白溶液中, 并缓慢加入制得的纳米 TiO₂ 悬浮液以及 30 mL 无水乙醇, 边加入边用玻璃棒搅拌, 以消除溶液上层的气泡;

4) 调节所得混合膜液的 pH 值为 5.0, 此后, 将其置于 90 °C 恒温水浴锅中, 机械匀速搅拌 10 min, 然后加入体积分数为 2% 的甘油作为增塑剂, 继续机械匀速搅拌 30 min, 使甘油充分混匀;

5) 将所制得的混合溶液置于 90 °C 恒温水浴锅中, 用真空泵抽去溶液中的空气, 所得溶液备用;

6) 将备用的溶液均匀倒在干净的 20 cm × 30 cm 规格玻璃板上, 使其流延成膜, 然后将已放置膜液的玻璃板置于 85 °C 的恒温鼓风干燥箱中, 约 1 h 后, 从烘箱中取出玻璃板, 揭下薄膜;

7) 将揭下来的薄膜放在 A4 纸上, 相互隔开, 并将其置于干燥器中进行干燥处理, 1 d 后取出。

将每张待测薄膜裁切出: 150 mm × 15 mm 矩形 1 个、50 mm × 12 mm 矩形 1 个、100 mm × 100 mm 正方形 1 个, 备用。

1.3 复合薄膜性能指标的测定

1.3.1 厚度测定

参照 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法》^[14] 中的相关要求, 在所制备的 150 mm × 15 mm 矩形样品周边均匀取 10 个点, 用 ZH-4 纸与纸板厚度测定仪测定这 10 个点的厚度, 取其平均值为薄膜厚度。

1.3.2 抗张强度和断裂伸长率测定

参照 GB/T 13022—1991《塑料 薄膜拉伸性能试验方法》中的要求, 将所制备的 150 mm × 15 mm 矩形长条样品 (矩形长条的长度大于样品之间加样器的距离), 用智能电子拉力机测定其抗张强度和断裂

伸长率, 抗张强度和断裂伸长率的计算公式如下:

$$T_s = F \times 10^{-6} / S,$$

式中: T_s 为试样抗张强度, 单位为 MPa;

F 为试样断裂时所承受的最大张力, 单位为 N;

S 为试样的截面积, 单位为 m²。

$$E = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100\%.$$

式中: E 为试样断裂伸长率;

L_1 为试样断裂时薄膜被拉伸的长度, 单位为 m;

L_0 为薄膜的原长度, 单位为 m。

每组试样取 4~5 个处理, 取其平均值为定值。

1.3.3 透光率测定

将裁切成 50 mm × 12 mm 的矩形试样, 紧贴于比色皿表面, 以空白比色皿为对照, 在 600 nm 波长的光照下, 测试薄膜的透光率。每组样品分别重复做 4~5 次测试, 取平均值为材料的透光率。

1.3.4 吸水率测定

参照 GB 1034—70《塑料吸水性试验方法》, 将事先裁切的 100 mm × 100 mm 正方形样品置于 105 °C 恒温鼓风干燥箱中烘干至恒重; 然后称其质量, 记为 W_0 ; 再将样品置于 300 mL 蒸馏水中进行吸水处理, 24 h 后取出, 用滤纸吸干样品表面的水分, 称其质量, 记为 W_1 ; 最后, 采用下式计算薄膜的吸水率:

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%.$$

每组试样取 4~5 个样品处理, 取其平均值为材料的吸水率终值。

1.3.5 物理性能模糊综合评价方法

在本试验中, 需要综合考虑多个性能指标来对纳米 TiO₂ 改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的质量进行评价, 所以拟采用模糊综合评价方法, 即通过引入如下隶属度函数对材料进行评价:

$$X(u) = (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}), \quad (\text{正效应});$$

$$X(u) = 1 - (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}), \quad (\text{负效应}).$$

式中: $X(u)$ 为待分析点的隶属度函数值;

X_i 为待分析点的数据值;

X_{\max} 为待分析点所在数据列的最大值;

X_{\min} 为待分析点所在数据列的最小值。

所引入的隶属度函数, 是将复合薄膜的诸多测试性能指标通过模糊变换, 使其成为清晰的数据比较, 即为综合评价的累积加权后隶属度函数值 $\sum X(u) \cdot Y^{[15]}$ 。此次试验需要测试的性能指标包括纳米 TiO₂ 改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的抗张强度、断裂伸长率、透光率和吸水率, 通过考虑各性能指标对复合薄膜的影响程度, 确定综合评价的权重子集 Y , 为 {0.4, 0.3, 0.1, 0.2}。即就某个薄膜样品来说, 设其综合性能为 100%, 则其抗张强度占 40%, 断裂伸长率占

30%, 透光率占10%, 吸水率占20%。之所以选用此种权重分配方式, 是因为该方式在已有相关文献中对于复合薄膜的综合评分的分配较为常见^[16-17]。

2 结果与分析

2.1 纳米TiO₂粒径对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的影响

分别取粒径为15, 30, 50 nm的纳米TiO₂ (N.A为不加纳米TiO₂), 且其添加质量数为1.50%, 参照上文中1.2的制备工艺制得大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜。试验所得不同粒径纳米TiO₂对复合薄膜的性能影响如图1所示。

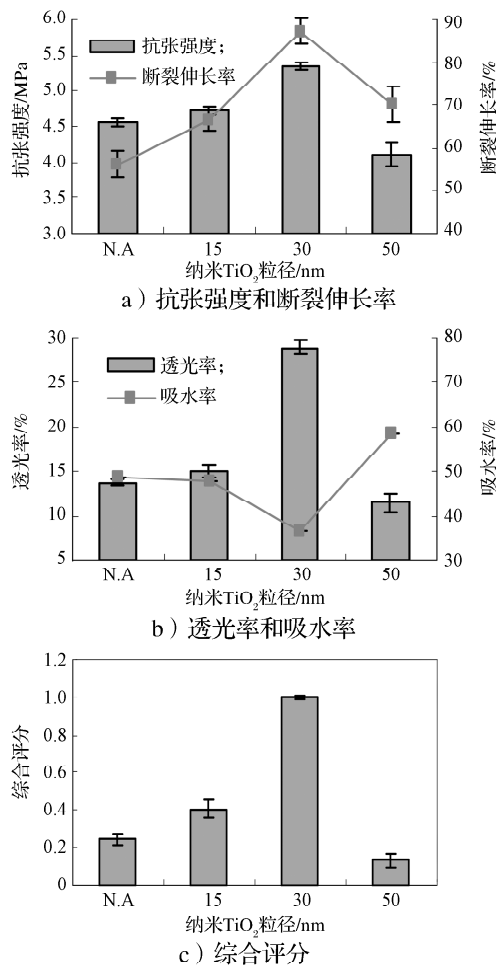


图1 纳米TiO₂粒径对复合薄膜性能的影响

Fig. 1 The effects of different nano-TiO₂ sizes on properties of film

由图1a可以得到如下结论: 随着添加的纳米TiO₂粒径的逐步增大, 改性后复合薄膜的断裂伸长率均有所改善, 而抗张强度在50 nm粒径时较未添加低, 且抗张强度、断裂伸长率均在TiO₂的粒径为30 nm时达到最高峰, 为5.4 MPa和87.4%, 比未添加纳米TiO₂时分别提高了17.4%和55.3%。由此可以断定, 纳米TiO₂的加入使得复合薄膜的机械强度大大增强。

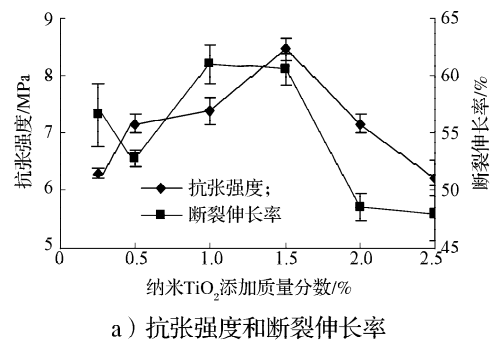
由图1b可以看出: 随着纳米TiO₂粒径的增大, 改性后复合薄膜的透光率呈现出先增大后减小的变化趋势。且透光率在纳米TiO₂的粒径为30 nm时达到最大值, 为28.9%, 约比未添加纳米TiO₂时的提高了111%; 吸水率则呈现出先减小后增加的变化趋势, 且吸水率在纳米TiO₂的粒径为30 nm时达到最小值, 为36.3%, 相比未添加纳米TiO₂时的数值约降低了25.5%。这是因为: 若纳米TiO₂粒径过小, 其比表面积会变大, 纳米粒子则不易分散至大豆蛋白和聚乙烯醇等高分子链中, 因而不能很好地起到改性作用; 同样, 若纳米TiO₂粒径过大, 则纳米粒子不能与其它成膜物质形成紧密的结构, 以至于使复合薄膜的抗张强度、断裂伸长率和透光率降低, 吸水率增加。

由图1c可以看出, 依据1.3.5中构造的函数, 随着添加的纳米TiO₂粒径的不断增大, 改性后复合薄膜的综合评分呈现出先增加后减小的变化规律。且当纳米TiO₂的粒径为30 nm时, 纳米TiO₂改性大豆蛋白/聚乙烯醇薄膜的综合性能最优, 综合评分最高, 为1.0。由此说明, 适当粒径纳米TiO₂的加入对改善复合薄膜性能效果显著。

2.2 纳米TiO₂质量分数对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的影响

分别取质量分数为0.25%, 0.50%, 1.00%, 1.50%, 2.00%, 2.50%的纳米TiO₂用于改性复合薄膜(大豆蛋白和聚乙烯醇的干质量总和为100%), 参照上文制备工艺制得薄膜。试验所得不同添加质量分数纳米TiO₂对复合薄膜性能的影响结果如图2所示。

由图2a和2b可以看出, 不同质量分数纳米TiO₂的加入对复合薄膜的性能影响程度也不同, 且其抗张强度和断裂伸长率分别在纳米TiO₂的添加质量分数为1.50%和1.00%时达到最大值; 吸水率则是呈现出2次先下降后增长的变化规律, 且在纳米TiO₂的添加质量分数为0.50%时达到最小值。由此可知, 纳米TiO₂的加入对复合薄膜起到了增强增韧和耐水的作用, 但在一定程度上降低了薄膜的透光率。



a) 抗张强度和断裂伸长率

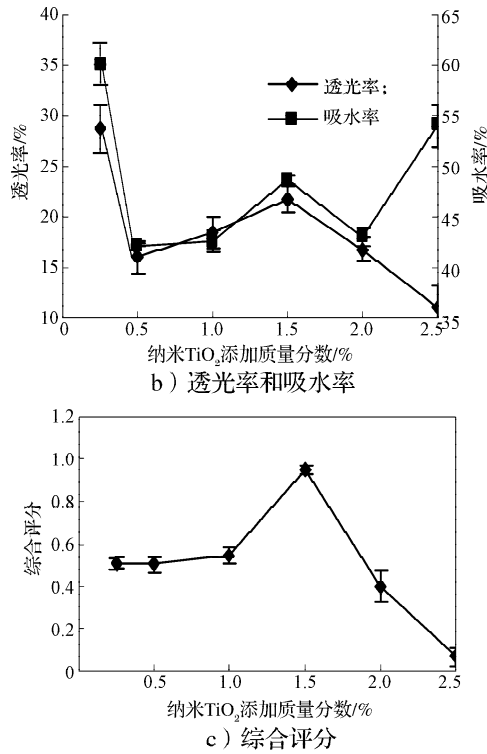


图2 纳米 TiO₂ 质量分数对复合薄膜性能的影响
Fig. 2 The effects of different nano-TiO₂ contents on properties of film

当添加适量的纳米 TiO₂ 时, 纳米粒子能被均匀地放置于大豆蛋白的无规则区域内。同时, 纳米 TiO₂ 表面易形成 Ti 正价离子, 它们能和大豆蛋白中蛋白肽链的氮原子发生一定的配位效应, 因此诱导了复合薄膜中无定形区域中肽链结构的变化, 促进了肽链由卷曲结构变为折叠结构, 使得更多的肽链局部进行有序地排列, 增大了分子的结晶度^[18], 宏观上的表象为增大了其抗张强度和断裂伸长率等机械性能。同时, 若添加的纳米 TiO₂ 过多, 不容易与其它成分产生相互作用, 也造成了复合薄膜机械性能的下降; 至于其透光率, 较之原来的复合薄膜成分, 纳米 TiO₂ 的加入使得薄膜整体平均的光透过率降低, 但当添加过量的纳米 TiO₂ 时, 纳米粒子之间出现团聚现象, 甚至变成肉眼可以观察到的大颗粒, 更加阻止了光的透过; 此外, 纳米 TiO₂ 的羟基无法与大豆蛋白、聚乙烯醇中的羟基结合成氢键, 所以添加适量纳米 TiO₂ 有利于提高复合薄膜的耐水性, 即降低了其吸水率。

由图 2c 可以看出, 依据 1.3.5 构造的关于隶属度函数的评价标准, 随着纳米 TiO₂ 添加质量分数的增大, 改性薄膜的综合评分呈现出先增大后降低的变化规律, 且当添加的纳米 TiO₂ 的质量分数为 1.50% 时, 所得综合评分最高, 即该添加量对于复合薄膜的改性效果最明显。

2.3 分散剂种类对大豆蛋白 / 聚乙烯醇复合薄膜的影响

分别取空白 (种类 1)、PVPK-30 (种类 2)、十二烷基苯磺酸钠 (种类 3)、聚乙二醇 (种类 4)、六偏磷酸钠 (种类 5) 作为超声波处理中纳米 TiO₂ 的分散剂, 参照前文制取工艺制得薄膜。试验所得不同的分散剂对复合薄膜性能的影响结果如图 3 所示。

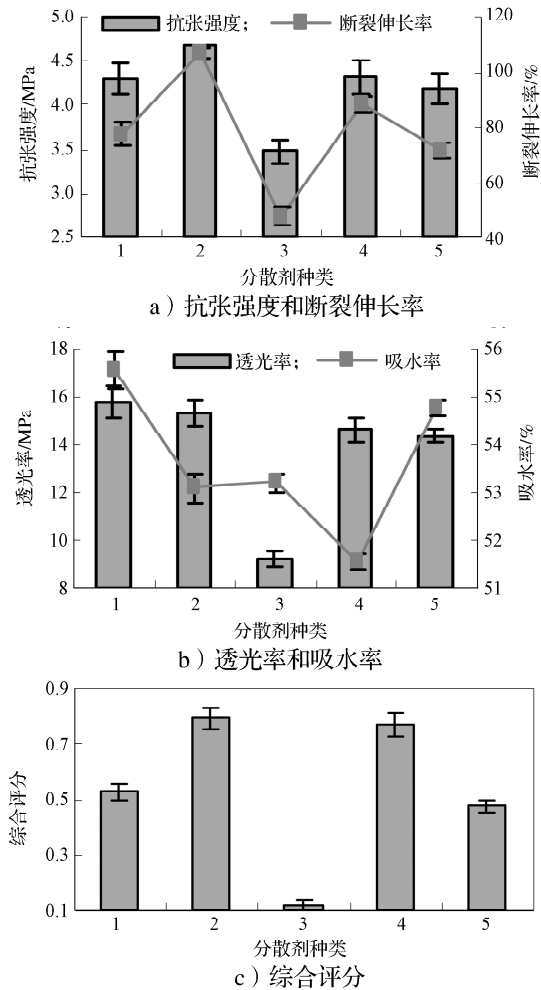


图3 分散剂种类对复合薄膜性能的影响
Fig. 3 Effects of different dispersants on properties of film

由图 3a 可以看出, 所选用的 4 种分散剂均能不同程度地影响复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率, 其中, PVPK-30 即种类 2 的提高效果最好, 而十二烷基苯磺酸钠即种类 3 的降低效果最明显。

从图 3b 可以得出, 4 种分散剂均不同程度地降低了复合薄膜的透光率和吸水率。其中, 十二烷基苯磺酸钠能最大程度地降低复合薄膜的透光率, 而聚乙二醇能最大程度地降低复合薄膜的吸水率。

由图 3c 可以看出, 根据前面构造的隶属度函数评价标准, 选用分散剂 PVPK-30 的复合膜的综合评分最高, 为 0.8; 而选用十二烷基苯磺酸钠的最低, 仅

约为 0.1。

分散剂的种类较多,如无机分散剂、高分子分散剂等。PVPK-30 属于高分子分散剂,其分子量很大,内部结构也比较复杂,对纳米 TiO₂ 具有较好的阻隔作用;十二烷基苯磺酸钠则属于阴离子表面活性剂,由于其碳链长度过长,表现出较 PVPK-30 差的空间位阻效应;聚乙二醇和六偏磷酸钠均为高分子表面活性剂,这类分散剂主要以氢键吸附纳米 TiO₂,同时,其相对分子质量较高,以至于长分子链也能阻隔纳米 TiO₂ 的聚沉。

3 表征

选用粒径为 30 nm 的纳米 TiO₂,且其添加质量分数为 1.50%,并以 PVPK-30 为分散剂,制备改性复合薄膜,观察其显微形貌。图 4 所示为改性前后复合薄膜的显微电镜图,图中上半部分是改性后的复合薄膜,下半部分则是改性前的表现。

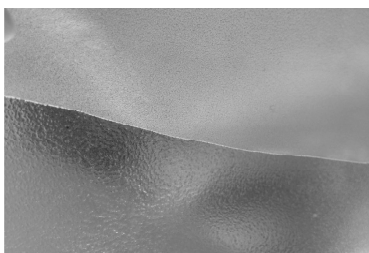


图 4 改性前后复合薄膜表现对比图

Fig. 4 Apparent comparison chart of composite film modified by nano-TiO₂ and unmodified film

从图 4 中可以观察到,改性前的复合薄膜表面形貌较为粗糙,出现大颗粒,而改性后的复合薄膜相对平整。这是因为,改性前的复合薄膜中的物质分散不均匀,导致薄膜表面出现大颗粒,而纳米 TiO₂ 的加入,很好地融入复合薄膜基质物质中,起到了良好的改性作用。

4 结论

1) 适当粒径纳米 TiO₂ 的加入对改善大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能效果显著。当加入的纳米 TiO₂ 的粒径为 30 nm 时,所得复合薄膜的抗张强度、断裂伸长率均达到最高峰,为 5.4 MPa 和 87.4%,比未添加纳米 TiO₂ 时分别提高了 17.4% 和 55.3%;且透光率达最大值,为 28.9%,约比未添加纳米 TiO₂ 时提高了 111%;吸水率达最小值,为 36.3%,比未添加纳米 TiO₂ 时降低了 25.5%。薄膜的综合性能最优,综合评分最高,为 1.0。

2) 不同质量分数纳米 TiO₂ 的加入,对复合薄膜

的性能影响程度也不同,且抗张强度和断裂伸长率分别在纳米 TiO₂ 的添加质量分数为 1.50% 和 1.00% 时达到最大值;吸水率在纳米 TiO₂ 的添加质量分数为 0.50% 时达最小值;其添加质量分数为 1.50% 时,所得薄膜性能的综合评分最高,表明其对复合薄膜的改性效果最明显。

3) 所选用的分散剂均能不同程度地影响复合薄膜的性能,相较而言,PVPK-30 对复合薄膜抗张强度和断裂伸长率的提高效果最好,复合薄膜的透光率降低较大,综合评分最高,即对复合薄膜的改性效果最明显,而十二烷基苯磺酸钠的改性效果最差。

在优化大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的性能中,纳米 TiO₂ 的粒径、质量分数以及分散剂种类都对其有一定的作用。而随着纳米 TiO₂ 的加入,复合薄膜的抗张强度、断裂伸长率和透光率都有所改善,这样能使大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜在作为果蔬保鲜膜时更加强韧。因此,纳米 TiO₂ 对复合薄膜的改性加快了其进入市场的步伐,具有重大的现实意义。

参考文献:

- [1] Su Junfeng, Wang Xiaoyan, Huang Zhen, et al. Heat-Sealing Properties of Soy Protein Isolate/Poly(Vinyl Alcohol) Blend Films: Effect of the Heat-Sealing Temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 1901-1911.
- [2] Denavi G, Tapia-Blácido D R, Añón M C, et al. Effects of Drying Conditions on Some Physical Properties of Soy Protein Films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 90: 341-349.
- [3] Lacroix M, Le T C, Quattara B, et al. Use of γ -Irradiation to Produce Films from Whey, Casein and Soy Proteins: Structure and Functional Characteristics[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63: 827-832.
- [4] Seung Y C, Chul R. Sorption Characteristics of Soy Protein Films and Their Relation to Mechanical Properties[J]. Lebensmittel-Technologie, 2002, 35: 151-157.
- [5] Rhim J W, Gennadios A, Handa A, et al. Solubility, Tensile, and Color Properties of Modified Soy Protein Films [J]. Journal of Agriculture Food Chemistry, 2002, 48: 4937-4941.
- [6] Mariniello L, Pierro P D, Esposito C, et al. Preparation and Mechanical Properties of Edible Pectin-Soy Flour Films Obtained in the Absence or Presence of Transglutaminase [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 102: 191-198.
- [7] Martucci J F, Ruseckaite R A. Tensile Properties, Barrier Properties and Biodegradation in Soil of Compression-Molded Gelatin-Dialdehyde Starch Films[J]. Journal of

- Applied Polymer Science, 2009, 112: 2166-2178.
- [8] 宋贤良, 周家华, 朱翠华, 等. 大豆蛋白纳米二氧化钛复合膜的制备及性能研究[J]. 现代化工, 2007, 27(12): 40-41, 43.
Song Xianliang, Zhou Jiahua, Zhu Cuihua, et al. Preparation of Composite Film of Soy Protein and Titania Nanoparticles and Its Properties[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(12): 40-41, 43.
- [9] 康智勇, 项爱民. 聚乙烯醇包装膜研究进展[J]. 塑料, 2003, 32(5): 65-69.
Kang Zhiyong, Xiang Aimin. Breakthrough of Study on PVA Packaging Film[J]. Plastics, 2003, 32(5): 65-69.
- [10] 陈志周, 牟建楼, 王林, 等. 聚乙烯醇水溶性薄膜生产工艺研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 247-250.
Chen Zhizhou, Mou Jianlou, Wang Lin, et al. Optimization of Filming Technology of Water-Soluble PVA Film [J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(7): 247-250.
- [11] 项爱民, 刘万蝉, 赵启辉, 等. 聚乙烯醇改性及吹膜技术研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(2): 60-62.
Xiang Aimin, Liu Wanchan, Zhao Qihui, et al. Study on Modification of PVA and Blown Film Techniques for It[J]. China Plastics, 2003, 17(2): 60-62.
- [12] 尹国平, 滑艳稳, 陈志周. 纳米SiO₂改性可生物降解材料研究进展[J]. 包装学报, 2013, 5(4): 15-19.
Yin Guoping, Hua Yanwen, Chen Zhizhou. Research Progress on Biodegradable Materials Modified by Nano-SiO₂[J]. Packaging Journal, 2013, 5(4): 15-19.
- [13] 祝贝贝, 吴佳, 魏璇, 等. 基于光催化的TiO₂-大豆分离蛋白包装膜的制备与表征[J]. 中国食品学报, 2013, 13(3): 35-41.
Zhu Beibei, Wu Jia, Wei Xuan, et al. Preparation and Characterization of TiO₂/SPI Blend Film[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(3): 35-41.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 6672—2001 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 30-33.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 6672—2001 Determination of Thickness of Plastics Film and Sheeting by Mechanical Scanning[S]. Beijing: Standards Press of China, 30-33.
- [15] 刘魁英. 食品研究与数据分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 51-62.
Liu Kuiying. Food Research and Data Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 51-62.
- [16] 滑艳稳, 申亚倩, 陈志周, 等. TG-B改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜研究[J]. 包装学报, 2014, 6(1): 16-21.
Hua Yanwen, Shen Yaqian, Chen Zhizhou, et al. The Study on Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Composite Films Modified by TG-B[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 16-21.
- [17] 贾芸芝. 大豆蛋白/聚乙烯醇生物降解薄膜制备及性能研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2012.
Jia Yunzhi. Study on Preparation and Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Biodegradable Film[D]. Baoding: Agriculture University of Hebei, 2012.
- [18] 冯新星, 陈建勇, 张建春, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米TiO₂/丝素复合膜及结构性能研究[J]. 化学学报, 2006, 64(22): 2281-2286.
Feng Xinxing, Chen Jianyong, Zhang Jianchun, et al. Structure and Property Characteristics of Nano-TiO₂ Modified Silk Fibroin Composite Films Prepared with Sol-Gel Method[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(22): 2281-2286.

(责任编辑: 廖友媛)