

食品与饲料用化学品

改性二氧化硅/乙基纤维素复合膜的制备及性能

高红芳¹, 杨辉²

(1. 渭南职业技术学院 农林科技学院, 陕西 渭南 714000; 2. 陕西科技大学, 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 乙基纤维素 (EC) 与改性二氧化硅 ($m\text{-SiO}_2$) 醇溶胶通过共混方式制备了复合膜 $\text{EC-Si}_x(x=1, 2, 3, 4)$ 。通过 SEM、FTIR 对复合膜的微观结构进行了表征, 对复合膜的水接触角、机械性能和水蒸气透过系数 (WVP) 进行了测试。结果表明: 当 $m\text{-SiO}_2$ 醇溶胶与 EC 醇溶液体积比为 3 : 2 时, 纳米粒子均匀地分布于复合膜 EC-Si_3 中, 并与 EC 形成均一的多孔状结构。该复合膜具有很好的表面疏水性, 膜表面水静态接触角 (WCA) 可达 145° 。复合膜的抗张强度 (TS) 为 10.452 MPa, 断裂伸长率 (EB) 为 5.405%, 其 WVP 值为 $0.549 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ 。抗菌剂的释放性结果表明, EC-Si_3 膜中姜黄素在正己烷中的释放率高于在蒸馏水中的释放率。

关键词: 乙基纤维素; 改性二氧化硅醇溶胶; 复合膜; 姜黄素; 释放率; 食品与饲料用化学品

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2020)05-1018-06

Preparation and properties of modified silica/ethyl cellulose composite film

GAO Hongfang¹, YANG Hui²

(1. Weinan Vocational & Technical College, Weinan 714000, Shaanxi, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Ethyl cellulose (EC) and modified silica ($m\text{-SiO}_2$) were proposed for preparing composite film $\text{EC-Si}_x(x=1, 2, 3, 4)$ by the blending casting method. The microstructure of the composite film was characterized by SEM and FTIR. The physical and chemical properties of films were investigated. The results showed that the nanoparticles were uniformly distributed in the film to form a uniform porous structure when the volume ratio of the $m\text{-SiO}_2$ alcohol sol to the EC alcohol solution was 3 : 2. The film material showed good surface hydrophobicity and the water static contact angle (WCA) of it could reach 145° . The tensile strength (TS) and elongation at break (EB) of the film were 10.452 MPa and 5.405%, respectively. The water vapor transmission coefficient (WVP) of the film was $0.549 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$. For the film (EC-Si_3), the release rate of the curcumin in *n*-hexane simulation solution was higher than that in the distilled water. Based on the above characteristics, the film was expected to be used as a packaging material for lipid foods.

Key words: ethyl cellulose; modified silica sol; composite film; curcumin; release rate; food and feedstuff chemicals

近年来, 以多糖、淀粉、明胶等天然高分子材料为基质, 添加天然抗菌剂/抗氧化剂制备抗菌膜成为研究热点^[1-2]。然而, 由于这些膜基质具有亲水性, 故膜的疏水性能较差, 限制了其在水和高湿度环境中的应用。而且, 在这些膜中添加疏水性抗菌剂/抗氧化剂时, 为了保证疏水性抗菌剂与亲水性膜基质

充分混合, 往往需要采用高压均质^[3]、高压微射流^[4]等技术手段, 或者将疏水性活性物质先用有机溶剂溶解后再添加至膜基质中的方法来增加抗菌剂与成膜基质的共混性^[5]。由此可见, 添加疏水性抗菌剂至膜中时, 或需要借助昂贵的设备, 或制备工序较为复杂。若能开发一种疏水性包装膜, 不仅可以使

收稿日期: 2019-11-26; 定用日期: 2020-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191108

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目 (19JK0304)

作者简介: 高红芳 (1984—), 女, 博士, E-mail: gaohongfang@163.com。

疏水性抗菌剂/抗氧化剂方便地添加至抗菌膜基质中,而且膜表面的疏水性可以减少运输过程中水滴在膜表面的停留时间,从而减少了包装膜水分透过量,保证了食品的水分活度,抑制微生物的生长^[6]。

作为食品包装材料,必须考虑其安全性,乙基纤维素(EC)对人体是完全无毒的,美国、日本及欧洲等国家和地区允许 EC 用于医药和食品领域。EC 在药剂应用中可作片剂粘合剂、薄膜包衣材料,亦可用作骨架材料膜制备多种类型的骨架缓释片,用作混合材料制备包衣缓释剂、缓释微丸等^[7]。在食品领域的应用主要是作为食品包装材料,但单独作为食品包装材料时,存在力学性能、水蒸气阻隔性、透明度较差的缺点。因此,必须对其进行改性来改善包装特性。目前,改性方法多为共混法,将其与魔芋葡甘聚糖^[8]、壳聚糖^[9]等聚合物基质混合,虽然可以改善单一 EC 膜的性能,但是,这些亲水性物质的引入会降低膜的疏水性。除了将不同性质聚合物混合可以改善膜材料的性能之外,纳米粒子由于其独特的性能,在改善高分子聚合物膜材料性能方面也表现出一定的优势。纳米 SiO₂是一种无毒、无味、无污染无定型的粉末,纳米 SiO₂的体积效应和量子隧道效应使其深入到高分子化合物的 π 键附近,与其电子云发生重叠,形成空间网络结构,从而改善膜的机械性能、透气性及透湿性^[10]。而纳米粒子的分散性、纳米粒子与聚合物基质之间的相互作用以及纳米粒子在聚合物基质中的含量对膜性能的影响起着至关重要的作用^[11]。

本文选用 EC 为基质,与 SiO₂ 纳米粒子共混改性,制备 EC-SiO₂ 疏水抗菌膜,同时为了改善 SiO₂ 的分散性以及浸润性,用乙烯基三甲氧基硅烷(VTMOS)对纳米 SiO₂ 进行改性,并通过改变 SiO₂ 在聚合物基质中的添加量来获得性能优异的疏水性复合材料,为开发新型疏水性抗菌膜提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EC,医药级,科密欧化学试剂有限公司;纳米 SiO₂,粒径 425 nm,江西辉明化工有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMOS),质量分数 98%,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,天津市红岩化学试剂厂;氨水,天津市富宇精细化工有限公司。

S4800 型场发射扫描电镜,日本理学公司;VECTOR-22 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司;W3/060 型水蒸气透过仪,济南兰光机电技术有限公司;DSA100 型接触角测试仪,德国 Kruss 公司;AI-3000 型微控电子万能试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 改性 SiO₂ (m-SiO₂) 醇溶胶的制备

m-SiO₂ 醇溶胶的制备参考文献^[12]:将 0.5 g SiO₂ 粒子分散于 100 mL 乙醇溶液中,磁力搅拌 30 min,使 SiO₂ 充分分散,并用氨水调节体系的 pH 为 10,将上述溶液于 40 °C 加入 2 mL VTMOs,超声波辅助改性 2 h,得到 m-SiO₂ 醇溶胶。

1.2.2 复合膜制备

取 EC 粉末 5 g 加入装有 100 mL 乙醇的烧杯中,置于 50 °C 水浴锅中,并不断搅拌使其充分溶胀,得到质量浓度为 50 g/L 的 EC 醇溶液。将 1.2.1 节中得到的 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液按照不同体积比(1:4、2:3、3:2、4:1)进行混合,即得到不同混合成膜液,在上述混合液中加入甘油作为增塑剂,搅拌使其混合均匀(甘油为 EC 质量的 25%),取 50 mL 成膜液在 20 cm×20 cm 规格的玻璃板上采用流延法成膜,50 °C 干燥 2 h,揭膜后于 25 °C,53% 相对湿度(饱和硝酸镁溶液)的干燥器中平衡 48 h 备用。为了方便记录,根据成膜液中 m-SiO₂ 醇溶胶所占体积分数,将膜分别标记为 EC-Si₁、EC-Si₂、EC-Si₃、EC-Si₄。

1.2.3 荷载姜黄素复合膜的制备及其缓释性研究

以疏水性抗菌剂姜黄素为代表,研究其在膜材料中的释放性。荷载姜黄素膜的制备:综合以上制备的 m-SiO₂ 与 EC 复合膜的各项性能,选择 EC-Si₃ 膜作为疏水性姜黄素的荷载基质,即在 EC-Si₃ 成膜液中加入姜黄素,姜黄素的添加量为 EC 质量的 5%,混合均匀后按照 1.2.2 节的方法制备薄膜。

姜黄素释放性研究:根据 GB/T 31604.1—2015 《食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验通则》中规定,选用蒸馏水、正己烷分别作为水性食品模拟液和脂类食品模拟液,将含有姜黄素的膜样品(2 cm×2 cm)放入棕色顶空瓶中,分别加入预温好的 40 mL 的 25 °C 正己烷与水模拟液,每隔一段时间,取出 2 mL 模拟液,并补加 2 mL 模拟液使模拟液总体积保持不变,摇匀密封。根据实验得出姜黄素的最大吸收波长为 425 nm,用紫外-可见分光光度法测定其吸光度,计算模拟液中姜黄素的含量。并以时间为横坐标,以释放率为纵坐标,绘制释放曲线。

1.3 结构表征与性能测试

SEM 观察:采用场发射扫描电子显微镜观察膜的形貌,测试时样品经真空喷金处理。

红外光谱分析:采用 FTIR 对成膜液进行分析。测试前,将溴化钾(KBr)于 100 °C 下干燥 12 h,去除水分。将 KBr 用压片机压片,用毛细管将成膜液均匀涂于 KBr 片上,用吹风机吹干,进行红外扫描。扫描范围为 400~4000 cm⁻¹,扫描间隔 4 cm⁻¹,

每个样品累计扫描 32 次。

接触角测定：采用光学接触角测试仪测定水滴在膜表面的接触角。测定时，将成膜液滴于载玻片上，加热干燥后进行测定，微注射器液滴量为 5 μL ，每个试样测 5 个不同点，取其平均值。

机械性能测定：选取无气泡、平整的抗菌膜材料，用刀模裁剪成哑铃形，安装在微控电子万能试验机上进行断裂伸长率 (EB)、拉伸强度 (TS) 测试。测试过程中由计算机对数据进行记录，EB 值和 TS 值从计算机上直接读取。每个样品测量 3 组数据，取平均值。

水蒸气透过系数 (WVP) 测试：在同一张膜的不同地方随机获取 6 个点，测定其厚度，取平均值。将测试的膜材料密封在玻璃渗透杯 (内径 = 3 cm) 的顶部。杯子的底部装有 5 mL 蒸馏水。本实验测试条件如下：温度：38 $^{\circ}\text{C}$ ，湿度：90% 以上，测试时间为 12 h。

1.4 数据处理

使用 SPSS19 软件进行方差分析，Duncan 多重比较检验法进行显著性分析 ($P < 0.05$)，数据以平均值 \pm SD (标准差) 表示。

2 结果与讨论

2.1 膜 SEM 分析

图 1 为试样的 SEM 图。

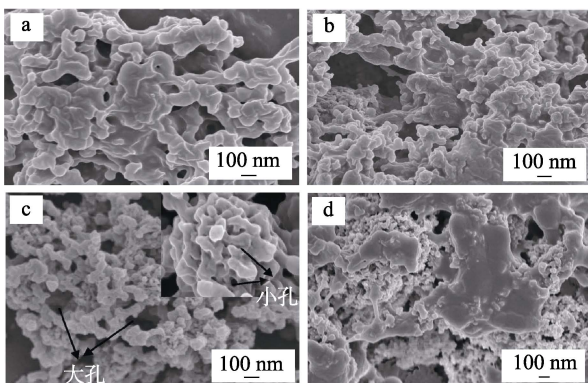


图 1 EC-Si₁ (a)、EC-Si₂ (b)、EC-Si₃ (c)、EC-Si₄ (d) 膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of EC-Si₁ (a), EC-Si₂ (b), EC-Si₃ (c) and EC-Si₄ (d) composite films

由图 1 可知，m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 比例对复合膜微观结构的影响较大，当 m-SiO₂ 醇溶胶含量较少时，EC 高分子缠绕在一起，形成胶状结构 (如图 1a 所示)。随着 m-SiO₂ 醇溶胶含量的逐渐增加，两者之间开始形成多孔状空间网络结构 (如图 1b 所示)，但是，此时由于纳米粒子较少，不足以将 EC 胶体隔断，因此有部分 EC 相互黏连在一起。当

m-SiO₂ 与 EC 体积比为 3 : 2 时，二者形成了均匀的网络结构，整体形貌为多孔结构 (如图 1c 所示)，多孔结构包括 EC 高分子之间缠绕与 m-SiO₂ 醇溶胶的阻断作用共同形成的大孔结构，也包括 EC 分子覆盖在 m-SiO₂ 醇溶胶上所形成的小孔结构。m-SiO₂ 与 EC 体积比继续增大时，SiO₂ 之间团聚，多孔结构不均匀 (如图 1d 所示)。

纳米粒子本身具有表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等。纳米 SiO₂ 的小尺寸效应，使其易分布到高分子链的空隙中，与高分子物质互相结合成为致密立体的网状结构^[13]，同时又由于纳米 SiO₂ 具有巨大的比表面积和很好的表面能，具有较大的活性，可以牢固地将高分子物质吸附在 SiO₂ 表面。同时，硅烷偶联剂发生水解生成硅醇，EC 表面有大量的羟基可以与硅醇的羟基发生反应，使 EC 的表面被硅烷偶联剂所包覆，从而不仅减少了纤维素纤丝之间羟基的氢键作用，而且包覆在表面的硅烷偶联剂分子会产生一定的空间位阻作用，阻碍了纤丝的碰撞团聚，从而使 EC 纤维素均匀地分散^[14]。另外，改性纳米 SiO₂ 与 EC 之间存在着疏水相互作用，这种相互作用使二者形成的空间网络结构更加稳定，其形成过程如图 2 所示。

2.2 FTIR 分析

m-SiO₂ 醇溶胶、乙基纤维素和复合膜的红外光谱图如图 3 所示。

谱线 a 为 m-SiO₂ 醇溶胶的红外光谱，1113 cm^{-1} 附近强而宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰，800、473 cm^{-1} 处为 Si—O 键对称伸缩振动峰和弯曲振动峰，除了 SiO₂ 的特征吸收峰外，1606 cm^{-1} 处为乙烯基 C=C 的伸缩振动峰，这说明乙烯基三甲氧基硅烷成功接枝到 SiO₂ 表面。谱线 b 为 EC 的红外光谱图，2965、2873 cm^{-1} 处是由分子中—CH₃、—CH₂—伸缩振动产生的，1380 cm^{-1} 处为—CH₃ 的对称变形振动峰^[15]。谱线 b 中 1630 cm^{-1} 处的吸收峰是由于 H—O—H 的弯曲振动造成的，而在复合膜谱线 c 中此处的峰消失，说明 EC 中引入了大量的疏水基团，使其亲水性基团减少。分析其原因可能是由于 EC 羟基与醇溶胶中存在的硅烷偶联剂形成了 Si—O—CH₃ 新键。理论上，该键的吸收峰应出现在 1000~1200 cm^{-1} 处，但是由于此处本身存在较强的 Si—O—Si 键吸收峰，使得形成的新峰被掩盖。另外，谱线 b 中，3702 cm^{-1} 处为水分子的吸收峰，在 3100~3400 cm^{-1} 处有一宽而强的吸收峰，这是由于 EC 分子内存在大量的羟基，容易形成分子内和分子间氢键的缘故^[16]。而在谱线 c 中，3100~3400 cm^{-1} 处的吸收峰变得微弱，这是由于乙烯基三甲氧基硅烷接枝到 EC 分子表面，破坏了 EC 分子间氢键的形成。

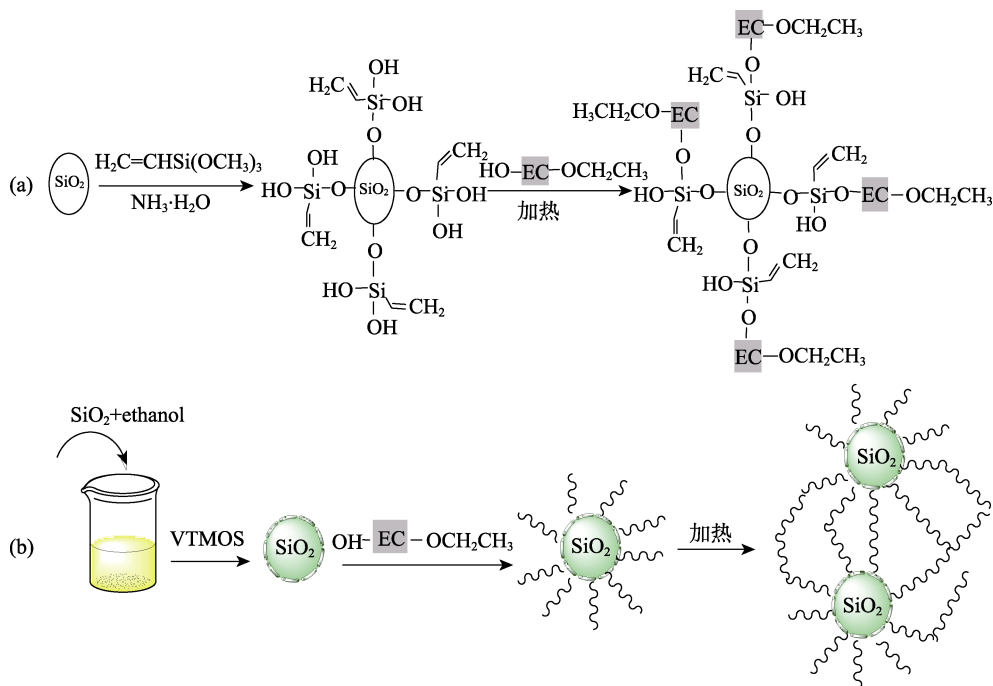


图 2 复合膜的形成机理 (a) 及其图解 (b)

Fig. 2 (a) Formation mechanism and (b) schematic preparing process of composite film

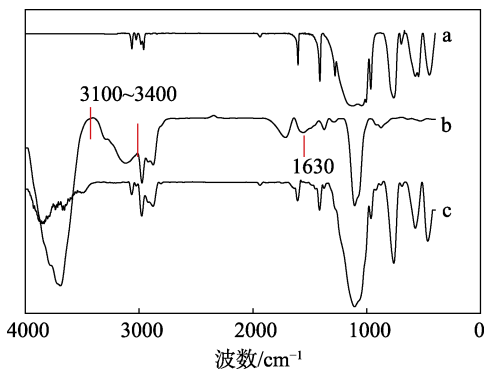


图 3 m-SiO₂ 醇溶胶 (a)、EC (b) 和复合膜的红外光谱图 (c)

Fig. 3 FTIR spectra of modified silica alcohol sol (a), EC (b) and composite film (c)

2.3 膜接触角测定

膜材料的水接触角结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 纯 EC 膜的水接触角为 105°, 加入 m-SiO₂ 醇溶胶后膜的水接触角增大。这是由于 m-SiO₂ 醇溶胶中的 VTMOs 与 EC 的醇羟基发生反应, 增加了 EC 的疏水性, 与红外光谱分析的结果一致。当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液比例为 1 : 4 时, 膜 (EC-Si₁) 的水接触角由纯 EC 膜的 105° 增加至 130°。当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液体积比为 3 : 2 时, 膜 (EC-Si₃) 的接触角可增大至 145°, 该膜表现出较高的疏水性, 水滴在膜表面可稳定存在 (图 4b)。当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液体积比再继续增大时, 膜材料的水接触角趋于稳定, 不再增加。材料的疏水性与材料表面的粗糙度相关以及疏

水基团有关^[17]。复合膜表面的疏水性增强, 一方面是由于 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 形成的表面粗糙结构; 另一方面, EC 的吸水性羟基与 m-SiO₂ 醇溶胶中的 VTMOs 的醇羟基缩合, 使 EC 亲水性基团减少, 膜的疏水性增强。通常, 膜表面的疏水性一方面可以减少生物污染, 另一方面, 有利于保证膜材料的水稳定性^[18]。

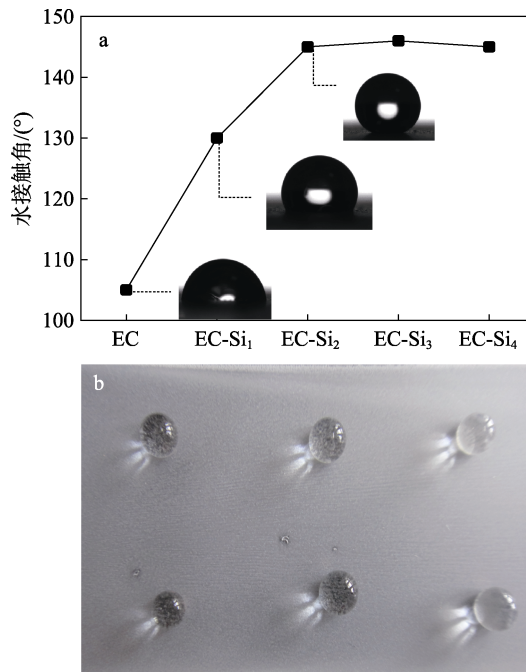


图 4 膜表面水接触角 (a) 和水滴在膜 (EC-Si₃) 表面 (b) 的光学照片

Fig. 4 Water contact angles of the composite films (a), optical photo of water droplets on EC-Si₃ film (b)

2.4 膜水蒸气透过系数

水蒸气透过系数 (WVP) 是评价包装材料阻水性的重要参数之一, 具有表面疏水及较好水蒸汽阻隔性的膜材料有助于保持新鲜食品的水分, 能更好地适用于食品包装领域^[19]。膜的水蒸汽透过系数和力学性能见表 1。

表 1 膜的水蒸汽透过系数和力学性能
Table 1 WVP and mechanical properties of composite films

Film samples	WVP/ [g · mm / (m ² · h · kPa)]	TS/MPa	EB/%
EC	1.216±0.021 ^a	12.220±0.768 ^b	8.611±0.358 ^a
EC-Si ₁	0.625±0.034 ^c	15.311±0.431 ^a	6.979±0.235 ^b
EC-Si ₂	0.563±0.042 ^c	14.998±0.328 ^a	5.696±0.585 ^c
EC-Si ₃	0.549±0.042 ^c	10.452±0.369 ^c	5.405±0.315 ^c
EC-Si ₄	0.921±0.080 ^b	8.298±0.5596 ^d	5.025±0.190 ^c

注: 不同字母 (a~d) 代表相同列之间有显著性差异 (P<0.05)。

表 1 结果表明, 与纯 EC 膜相比, m-SiO₂ 醇溶胶的加入降低了膜的水蒸汽透过系数。一方面, 由于 SiO₂ 使水蒸汽透过时的路径阻力增大, 需要更大的能量和更多的时间, 因此, 导致单位时间内通过的水蒸汽分子减少^[20]; 另一方面, m-SiO₂ 醇溶胶的加入减少了膜中亲水性基团, 降低了膜与水分子的相互作用。但是, 当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液体积比超过 3 : 2 时, 膜的水蒸汽透过系数增加。这是由于膜中无机粒子增多后, 导致膜中粒子与 EC 基质的粘合力下降, 在膜界面处产生脱粘、裂痕等, 膜结构变得松散, 膜中存在更多使水分子通过的空隙。因此, 使得膜的水蒸汽透过系数升高。

2.5 膜力学性能

如表 1 所示, m-SiO₂ 醇溶胶的加入增强了膜的拉伸强度, 当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液的体积比为 1 : 4 时, 膜的拉伸强度最大。随着 m-SiO₂ 醇溶胶的继续增加, 膜的拉伸强度下降。膜的力学性能与高分子本身的结构有关, 改性后的二氧化硅醇溶胶, 由亲水性变为疏水性, 它可以与疏水性 EC 充分地吸附、键合, 增强了粒子与基体的界面粘附, 有利于应力的传递, 具有提高拉伸强度的能力^[21]。但是, 随着纳米粒子的不断增加, 粒子之间过于接近, 分散更加困难, 易产生粒子“团聚”现象, 由于“团聚”粒子的表面缺陷, 使膜的拉伸强度下降^[22]。随着 m-SiO₂ 醇溶胶比例增加, 复合膜的断裂伸长率不断下降。这是由于纳米粒子限制了高分子链段的运动所致。

2.6 膜中抗菌剂的释放

膜 (EC-Si₃) 中姜黄素在蒸馏水以及正己烷中

的释放性数据如图 5 所示。释放性结果表明, 膜在不同的模拟液中可以缓慢释放, 在正己烷模拟液中的迁移率大于在水中的迁移率。一方面是因为姜黄素是低水溶性的亲脂化合物, 在水分含量高的食品模拟液 (水) 中溶解度低, 因此释放率低。另一方面, 食品基质对化合物的迁移具有较大的影响, 正己烷能进入 EC 基体中, 产生溶胀作用, 而该膜属于疏水性膜, 水分子很难对膜产生溶胀作用。因此, 姜黄素在正己烷中的迁移率较水中的高, 在聚乳酸疏水膜中也发现了相同的规律。抗菌膜实现其抗菌性的机理是膜中的抗菌剂不断地向被其包装的食品表面释放, 并达到一定浓度, 从而对食品起到防腐保鲜的作用。由于该膜良好的疏水性以及抗菌剂在脂类模拟液中较高的释放率, 该膜有望用于脂类食品的保存。

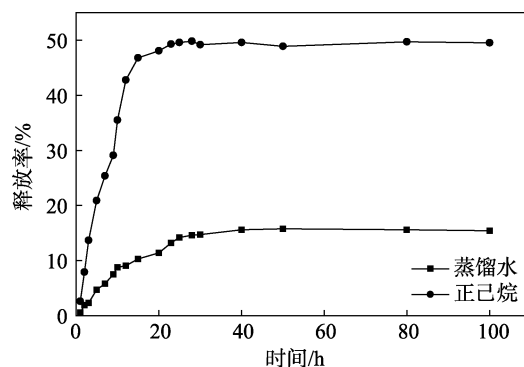


图 5 膜 (EC-Si₃) 中姜黄素在蒸馏水以及正己烷中的释放性

Fig. 5 Releasing behaviors of curcumin from composite film (EC-Si₃) to distilled water and n-hexane

3 结论

(1) 硅烷偶联剂对 SiO₂ 进行改性的同时, 与 EC 的醇羟基之间也存在着相互作用, 减少了 EC 中的醇羟基, 增强了膜的疏水性。

(2) m-SiO₂ 醇溶胶在膜中所占比例会对膜的性能产生不同影响。当 m-SiO₂ 醇溶胶在复合膜中含量较少时, 可以降低膜的水蒸汽透过系数。当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液比例超过 3 : 2 时, 膜的水蒸汽透过系数呈上升趋势。

(3) 加入适量 m-SiO₂ 醇溶胶可增强膜的拉伸强度, 当 m-SiO₂ 醇溶胶与 EC 醇溶液的比例为 1 : 4 时, 膜的拉伸强度达到最大值 15.311 MPa。

(4) 一步法制备具有多孔结构的复合膜, 制备过程简单, 不需要苛刻的条件控制, 所制备的复合膜可存在有机-无机微孔结构, 该微孔结构有利于疏水性抗菌剂在脂肪模拟液中的释放。综合以上特点, 该复合膜有望作为脂类食品的包装材料, 但由于食

品体系的复杂性, 还需进一步研究该膜在脂类食品保藏方面的应用。

参考文献:

- [1] CHENG M (程萌), ZHANG R F (张荣飞), LU W Q (逯文倩), *et al.* Preparation and structure characterization of carvacrol-alginate composite film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1896-1902.
- [2] JIA S P (贾淑平), YAN Z H (燕子红), PAN Y L (潘言亮), *et al.* Preparation and structure characterization of chitosan-gelatin composite membrane modified by walnut green husk polyphenol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(8): 919-924.
- [3] OTONI C G, MOURA M R D, AOUADA F A, *et al.* Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin-papaya purecinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 41: 188-194.
- [4] MA W, TANG C H, YIN S W, *et al.* Effect of homogenization conditions on properties of gelatin-olive oil composite films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 113(1): 136-142.
- [5] GAO M Q (高孟秋), OU C Y (鸥春艳), GU S D (顾圣丹), *et al.* Study on antibacterial properties of chitosan/curcumin blend films[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2019, 47(1): 67-69.
- [6] SHI Q Y (史琦云), JIAN M (建民). Relationship between microbial growth and water content in storage of cooked meat products[J]. *Meat Hygiene (肉品卫生)*, 2005, 23(1): 15-18.
- [7] WU X H (吴晓辉), WANG L G (王林格), HUANG Y (黄勇). Application of electrospun ethyl cellulose fibers in drug release systems[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (2): 74-78.
- [8] XING L, JIANG F T, NI X W. Preparation and characterization of konjac glucomannan and ethyl cellulose blend films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 44: 229-236.
- [9] HE W, DU Y M, FAN L H. Study on volume ratio and plasticizer screening of free coating membranes composed of ethyl cellulose and chitosan[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(3): 1932-1939.
- [10] WANG M Y (王美英), SHE Q Y (余庆彦), LIU G D (刘国栋), *et al.* Study of grafting and coating effect on the surface on nano-silice by using silance coupling agent[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(6): 228-231.
- [11] FU S Y, FENG X Q, LAUKE B, *et al.* Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2008, 39(6): 933-961.
- [12] YANG H (杨辉), GAO H F (高红芳). Preparation and Characterization of superhydrophobic coatings with silica/polyvinylsiloxane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(11): 130-134.
- [13] LEI Y X (雷艳雄), YIN Y L (尹月玲), JIN G F (靳国锋), *et al.* Effect of nano-SiO₂ on water vapor transmission rate of formed film of PVA-based composite coating-packaging material[J]. *Transactions of the CSAE (农业工程学报)*, 2011, 27(10): 359-363.
- [14] TAN Y (谭瑶). Modification of waterborne acrylic composite coating with cellulose nanofibers coupling by silane coupling agent HK550[D]. Harbin: Northeast forestry university (东北林业大学), 2016.
- [15] YUAN C, JIN Z, XU X, *et al.* Preparation and stability of the inclusion complex of astaxanthin with hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(2): 264-268.
- [16] WANG Y B (王彦斌), SU Z F (苏志锋), ZHAO Y M (赵耀明), *et al.* Synthesis and characterization of cellulose(L-lactic acid) graft copolymer[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2010, 38(3): 57-60.
- [17] KIM E K, KIM J Y, KIM S S. Synthesis of superhydrophobic SiO₂ layers via combination of surface roughness and fluorination[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 197: 23-28.
- [18] HUANG L, ARENA J T, MANICKAM S S, *et al.* Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 460: 241-249.
- [19] LIN X H, FAN X Y, LI R, *et al.* Preparation and characterization of PHB/PBAT-based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 29(1): 481-489.
- [20] HUANG J Y, LIMQUECO J, CHIENG Y Y, *et al.* Performance evaluation of a novel food packaging material based on clay/polyvinyl alcohol nanocomposite[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 43: 216-222.
- [21] WANG J Q (王建清), XU M (徐梅), JIN Z W (金政伟), *et al.* Study of morphological structure and property of SiO₂ nano-particle/cellulose packaging film[J]. *Packaging Engineering (包装工程)*, 2009, 30(9): 9-12.
- [22] DÍEZPASCUAL A M, DÍEZVICENTE A L. Poly (3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(6): 10950-10973.
- [17] XING Y L (邢亚琳). Synthesis of bio-based flame retardants and research of flame retardancy in polyurethane[D]. Hohhot: Inner Mongolia University (内蒙古大学), 2018.
- [18] LU T (陆婷), ZOU L L (邹玲玲), MAO Z H (毛正和), *et al.* Preparation of epoxy modified styrene-acrylic emulsion[J]. *Coating Industry (涂料工业)*, 2014, 44(11): 37-40.
- [19] QIN J P (秦建平), LI B B (李贝贝), YANG T (杨涛), *et al.* Application of test method for dust suppression efficiency of wind erosion dust suppressant[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2019, 40(9): 3935-3941.
- [20] SU X X (苏秀霞), ZHANG R (张蓉), ZHANG J (张婧), *et al.* Synthesis and properties of polyacrylic acid graft copolymerized aqueous nitrocellulose[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 393-399.
- [21] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Emulsions for architectural coatings (建筑涂料用乳液): GB/T 20623—2006[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2006: 1-8.
- [22] Standardization Administration of the People's Republic of China (中国国家标准化管理委员会). Determination of tensile properties of plastics (塑料拉伸性能的测定): GB/T 1040—2006[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 2006: 1-10.
- [23] CHAI Q (柴强). Synthesis and application of acrylic dust suppressant under microwave irradiation[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2012.
- [24] LIU L W (刘立威). Study on high temperature flame retardant properties of coal spontaneous combustion inhibitor[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2019.
- [25] ZOU X H (邹啸虎). Synthesis and property research of acrylate modified epoxy resin emulsion[D]. Wuhan: Hubei University of Technology (湖北工业大学), 2018.
- [26] LI L S (李琳珊), CHEN Y J (陈雅君), JU R (鞠蕊), *et al.* Research progress of phosphorus-containing flame retardant in polyurethane[J]. *Plastic (塑料)*, 2018, 47(3): 103-109.

(上接第954页)