

doi: 10. 16112/j. cnki. 53 - 1223 /n. 2020. 01. 012

# 半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的 制备及性能研究

张仁凤<sup>1,2</sup>,王永忠<sup>3</sup>,刘玉新<sup>1,2</sup>,单映真<sup>1,2</sup>,徐嘉赛<sup>1,2</sup>,邱卓一<sup>1,2</sup>

(1. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室,昆明理工大学,云南 昆明 650500;

2. 昆明理工大学 化学工程学院,云南 昆明 650500; 3. 濮阳龙丰纸业有限公司,河南 濮阳 457000)

**摘要:**以蒙脱土(MMT)为填料,通过溶液共混插层技术制备半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜.研究了蒙脱土用量和复合膜干燥温度等对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜水蒸气阻隔性、强度性能、透明度和表观颜色的影响,并利用X-射线衍射(XRD)对半纤维素基复合膜的结晶度变化进行了表征.研究表明,MMT对半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔特性有明显的改善作用,当MMT用量为0.4%时,其水蒸气通过率仅为 $1.18\text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ ,水蒸气阻隔性能比半纤维素/纳米纤维素复合膜提高了53%.且半纤维素基复合膜的抗拉伸强度也随着MMT用量呈上升趋势,但会降低其断裂伸长率.同时,适当提高半纤维素基复合膜制备过程中的干燥温度,也有助于改善半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔性能和抗拉伸强度.

**关键词:**蒙脱土;半纤维素;复合膜;水蒸气透过率;强度性能

中图分类号:X793 文献标志码:A 文章编号:1007-855X(2020)01-0079-06

## Preparation and Evaluation of Hemicellulose/Nanocellulose/Montmorillonite Composite Films and Their Properties

ZHANG Renfeng<sup>1,2</sup>, WANG Yongzhong<sup>3</sup>, LIU Yuxin<sup>1,2</sup>,

SHAN Yingzhen<sup>1,2</sup>, XU Jiasai<sup>1,2</sup>, QIU Zhuoyi<sup>1,2</sup>

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 3. Puyang Longfeng Paper

Co. Ltd., Puyang, Henan 457000, China)

**Abstract:** Montmorillonite(MMT) reinforced hemicellulose/nanocellulose(HC/NCC) composite film was prepared by the solution casting technique. The effects of the amount of montmorillonite and drying temperature on the water vapor barrier, mechanical strength, transparency, and color of hemicellulose/nanocellulose/montmorillonite(HC/NCC/MMT) composite films were investigated. The crystallinity of hemicellulose-based composite films were characterized by X-ray diffraction(XRD). The results indicated that the water vapor permeability of the composite films were improved when MMT added. The water vapor permeability was only  $1.18\text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$ , when the amount of MMT was 0.4% (mass fraction). The water vapor barrier property improves by 53%. The tensile strength of hemicellulose-based composite films increases with the a-

收稿日期:2019-09-03. 基金项目:国家自然科学基金项目(21466017,31460176).

作者简介:张仁凤(1994-),女,硕士研究生.主要研究方向:生物质资源开发与利用. E-mail: 1500054863@qq.com

通信作者:刘玉新(1978-),男,博士,副教授.主要研究方向:生物质资源综合利用. E-mail: yuxinliukm@kmust.edu.cn

mount of MMT increases, and the elongation of the films at break decreased. It was beneficial to improve the water vapor barrier and tensile strength of hemicellulose-based films with higher temperatures.

**Key words:** montmorillonite; hemicellulose; composite films; water vapor permeability; tensile strength

## 0 引言

随着化石类包装产品“白色污染”问题的加剧,生物质基可降解聚合物包装材料的开发越来越受到关注<sup>[1-3]</sup>。特别是在果蔬保鲜领域,安全、环保和易降解的保鲜膜材料成为了近年来的研究热点<sup>[4]</sup>。其中,源自农业废弃物中的半纤维素,因具有较高的阻氧能力<sup>[5]</sup>和广泛的原料来源<sup>[6]</sup>正成为果蔬保鲜领域的新材料之一。但半纤维素多羟基和高分枝度的结构特性,使其在水蒸气阻隔方面还存在着较大的缺陷<sup>[7]</sup>。现有的研究一般将其进行疏水化改性<sup>[8]</sup>或者与其它材料<sup>[9]</sup>进行复合用以改善其性能。蒙脱土是一类由铝氧八面体和硅氧四面体形成“三明治”型层状天然黏土矿物<sup>[10]</sup>。通常用作填料<sup>[11]</sup>而添加到造纸及高分子产品中,用以提高相关产品的刚性或白度等。本文利用蒙脱土的层状结构,在高速搅拌下,构筑半纤维素/纳米纤维素/改性蒙脱土,形成预插层,然后再采用共混-流延法制备具有较高阻隔性能的半纤维素基复合膜,并讨论了蒙脱土用量、干燥温度等对半纤维素基复合膜强度、透明度及表现颜色的影响。

## 1 实验

### 1.1 仪器

DRK101 电子拉力试验机(济南德瑞克仪器有限公司); Dmax-2500 X-射线衍射仪(日本理学电器有限公司); TU-1950 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器厂); XO-SM300 超声波仪(南京先欧仪器制造厂); IKA 磁力搅拌器(德国 IKA); 3nh 精密色差仪(深圳市三思驰科技有限公司)。

### 1.2 试剂

半纤维素依据文献[12]进行制备。将漆酶处理后的甘蔗渣在氢氧化钠质量分数 8%、微波功率 800 W 和固液比为 1:20(g:mL)的条件下进行微波/碱法提取,提取液经醇沉、纯化和干燥后获得实验所需半纤维素;有机改性蒙脱土,阿拉丁试剂(上海)有限公司;纳米纤维素(NCC),天津科技大学;氯化钾、无水氯化钙和甘油均为分析纯。

### 1.3 半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的制备

将 1.8 g/100 g 的半纤维素与纳米纤维素混合溶液( $M_{HC}:M_{NCC}=9:1$ )于 55 °C 的恒温水中搅拌 1 h,再分别将 0%、0.2%、0.4%、0.6% 的蒙脱土悬浮液加入到上述半纤维素/纳米纤维素混合液中,在 800 r/min 下继续搅拌 10 min,并在 XO-SM 300 超声波仪中超声脱气 10 min,之后在聚四氟乙烯模具中流延成膜,并在一定温度下进行干燥。干燥后的半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜在  $23 \pm 2$  °C、相对湿度为  $(50 \pm 5)\%$  的环境中平衡 48 h 后,进行机械性能和光学性能研究。

### 1.4 半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的性能研究

#### 1.4.1 半纤维素基复合膜的 XRD 分析

利用 X-射线衍射仪对半纤维素基复合膜的结晶特性变化进行测定。衍射角  $2\theta$  的范围为  $2^\circ \sim 50^\circ$ ,电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描速率为  $0.02^\circ/s$ 。

#### 1.4.2 半纤维素基复合膜的水蒸气透过率研究

采用杯式法对半纤维素基复合膜的水蒸气透过率(WVP)进行测定<sup>[13]</sup>。在透湿杯中装入适量干燥后的无水氯化钙,使其距杯口 2~3 mm,用半纤维素基复合膜覆盖并用蜜蜡密封,再将其置于装有饱和氯化钾溶液(相对湿度为 85%)的干燥器中密封 48 h,最后依据公式(1)计算半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔性。

$$WVP = (\Delta m \times L) / (A \times t \times P) \quad (1)$$

式中:WVP 为半纤维素基复合膜的水蒸气透过率,  $g \cdot mm / (m^2 \cdot h \cdot kPa)$ ;  $\Delta m$  为半纤维素基复合膜的水蒸气迁移质量差, g; L 为半纤维素基复合膜的厚度, mm; A 为半纤维素基复合膜的面积,  $m^2$ ; t 为测定时间, h;  $\Delta P$  为半纤维素基复合膜两侧的水蒸气压差, kPa。

### 1.4.3 半纤维素基复合膜的强度性能研究

依据 GB/T 22898-2008<sup>[14]</sup> 对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的强度性能进行测定. 半纤维素基复合膜剪成 120 mm × 15 mm 膜条后, 用 DRK101 电子拉力试验机在 100 mm/min 的恒速下进行抗拉伸强度和断裂伸长率的测定. 并分别依据公式(2)、(3) 计算半纤维素基复合膜的抗拉伸强度( $TS$ ) 和断裂伸长率( $E$ ).

$$TS = F/A \quad (2)$$

$$E = [(L_i - L_0) / L_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $TS$  为半纤维素基复合膜的抗拉伸强度, MPa;  $F$  为半纤维素基复合膜断裂时所承受的最大张力, N;  $A$  为半纤维素基复合膜的横截面积, mm<sup>2</sup>;  $E$  为半纤维素基复合膜的断裂伸长率, %;  $L_i$  为半纤维素基复合膜断裂时的长度, mm;  $L_0$  为半纤维素基复合膜的初始长度, mm.

### 1.4.4 半纤维素基复合膜的透明度及颜色研究

半纤维素基复合膜的透明度是依据紫外分光光度法进行测量. 将半纤维素基复合膜剪成 10 mm × 35 mm 的长条, 并贴于比色皿的一侧, 在 800 nm 的最大吸收波长处测定其透明度.

半纤维素基复合膜的颜色值变化则采用便携式色度计进行测定<sup>[15]</sup>. 以校正白板的  $L_0^*$ 、 $a_0^*$ 、 $b_0^*$  为标准值(其中  $L_0^* = 94.46$ 、 $a_0^* = 0.32$ 、 $b_0^* = 1.05$ ). 将半纤维素基膜置于白板上, 测定半纤维素基复合膜的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值, 半纤维素基复合膜总色差  $\Delta E^*$  如公式(4)所示:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

式中:  $\Delta E^*$  为总色差;  $\Delta L^*$  为  $L^* - L_0^*$ ;  $\Delta a^*$  为  $a^* - a_0^*$ ;  $\Delta b^*$  为  $b^* - b_0^*$ .

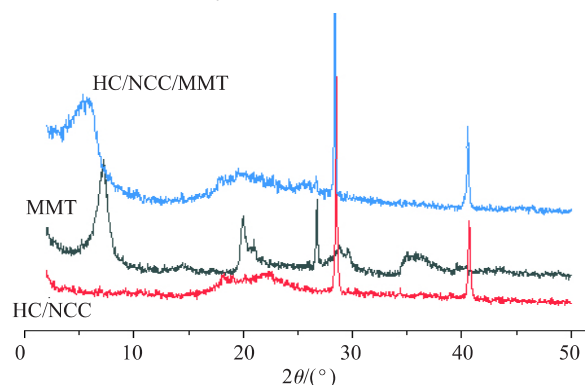
## 2 结果与讨论

### 2.1 半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的 XRD 分析

由图 1 可知, 将 MMT 加入到半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜体系后, MMT 的  $d_{001}$  对应的特征峰出现了红移, 且与纯 MMT 相比, 其层间距由 1.23 nm 增加到 1.66 nm, 层间距明显增加. 王宝霞<sup>[16]</sup> 通过对 CNF/MMT 复合膜进行 XRD 表征, 也获得相近结果. 这说明在半纤维素基复合膜体系中, NCC 与 MMT 发生了插层反应. 复合膜结晶区的的变化反映了随着 MMT 的加入, 间接地延长了水蒸气在半纤维素基复合膜内部的运动路径, 使其水蒸气阻隔性提高.

### 2.2 MMT 用量对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的水蒸气阻隔性的影响

由图 2 可知, 随着 MMT 的加入, 半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔性能明显得到改善, 尤其是当 MMT 用量为 0.4% 时,  $WVP$  值仅有 1.18 g · mm / (m<sup>2</sup> · h · kPa). 与没有 MMT 的半纤维素/纳米纤维素复合膜 (2.53 g · mm / (m<sup>2</sup> · h · kPa)) 相比, 其水蒸气阻隔性能提高了 53%. 这是由于未添加 MMT 的半纤维素基复合膜体系中, 分枝度高和多羟基的特性使其极易与环境中的水分子结合或吸附, 高吸附特性又会进一步破坏半纤维素与纳米纤维素之间的氢键网络, 从而使其水蒸气透过率较高. 当半纤维素基膜体系中引入具有层状结构的 MMT 后, 一定程度上纳米纤维素与 MMT



HC/NCC/MMT为半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜;  
MMT为蒙脱土原料;  
HC/NCC为半纤维素/纳米纤维素复合膜

图1 半纤维素基复合膜的XRD图  
Fig.1 XRD of hemicellulose-based films

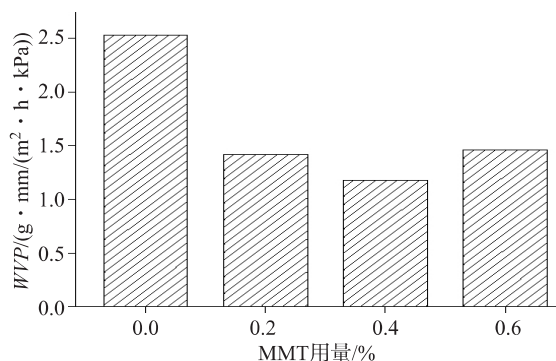


图2 MMT用量对半纤维素基复合膜水蒸气阻隔性的影响  
Fig.2 Effect of MMT content on water vapor permeability of hemicellulose-based films

形成了插层,多羟基的半纤维素又与其构筑成稳定的氢键交联体系,延长了水分子在复合膜内部的扩散路径,从而提高了其水蒸气阻隔特性. Marcela Quilaqueo Gutiérrez 等<sup>[17]</sup>人对蒙脱土/羧甲基纤维素复合膜的阻隔性研究中也发现了相似结果.

### 2.3 干燥温度对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的水蒸气阻隔性的影响

由图 3 可知,提高干燥温度有助于改善半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔性能,当干燥温度由 45 °C 升至 55 °C 时, WVP 由 2.17 g · mm/(m<sup>2</sup> · h · kPa) 下降至 1.42 g · mm/(m<sup>2</sup> · h · kPa),下降了 35%,这是由于随着温度的增加,半纤维素分子与 NCC 间形成了稳定的氢键,提高了半纤维素基复合膜材料结构的致密性,水蒸气阻隔性上升.当干燥温度由 55 °C 升高至 60 °C 时,其水蒸气透过率又开始出现了上升趋势,这可能是因为温度的升高使膜中部分分子呈无序排列,半纤维素、纳米纤维素和蒙脱土无法形成均匀的三维网状结构所导致的. Phan T D<sup>[18]</sup>等人研究干燥温度对阿拉伯木聚糖-脂质复合膜的 WVP 的影响时,也获得了相似结果.

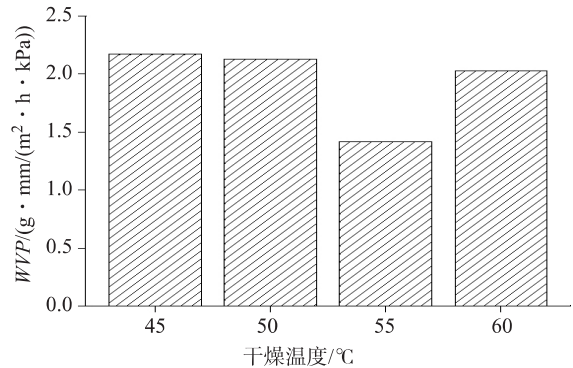


图3 干燥温度对半纤维素基复合膜水蒸气阻隔性的影响  
Fig.3 Effect of drying temperature on water vapor permeability of hemicellulose-based films

### 2.4 MMT 用量对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的强度性能影响的研究

由图 4 可知,在半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜体系中,随着 MMT 用量的增加,其抗拉伸强度呈现出近线性增加的趋势,与未添加 MMT 的半纤维素/纳米纤维素复合膜相比,MMT 的加入量为 0.6% 时,其抗拉伸强度达 16.37 MPa,提高了 222%.这一方面得益于 MMT 与 NCC 的插层结构,一定程度上提高了半纤维素基复合膜的刚性.另一方面则是由于 MMT 无机粒子间的结合力要远高于半纤维素-NCC 间的氢键力,从而使其抗拉伸强度增加.

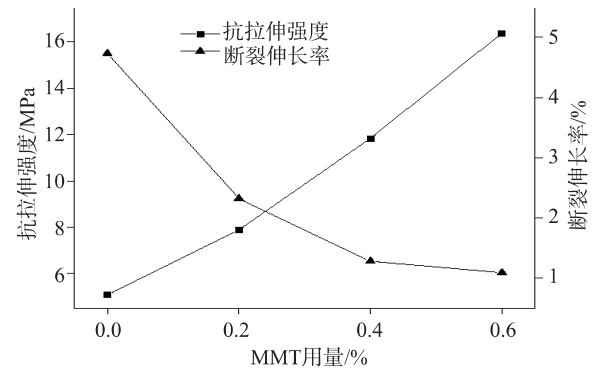


图4 MMT 用量对半纤维素基复合膜强度性能的影响  
Fig.4 Effect of MMT content on strength properties of hemicellulose-based films

与之相反,半纤维素基复合膜的断裂伸长率则随着 MMT 用量的增加而呈下降趋势,与未添加 MMT 的 HC/NCC 膜相比,其断裂伸长率由 4.73% 下降至 1.09%,降低了 77%,这可能是由于 MMT 的刚性使复合膜高分子链间的滑移能力下降,也可能是由于半纤维素/NCC 与 MMT 的界面相互作用,使分子的运动受到限制所导致的.

### 2.5 干燥温度对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的强度性能的影响

由图 5 可知,适宜的干燥温度对半纤维素基复合膜的机械性能有提高作用,当干燥温度从 45 °C 上升至 55 °C 时,抗拉伸强度由 5.37 MPa 升至 7.87 MPa,强度性能提高了 47%,而过高的干燥温度则会降低复合膜的抗拉伸强度,这主要是因为干燥温度影响了半纤维素、蒙脱土和纳米纤维素三者的结合速度.干燥速率过快时,水分蒸发速率过快,复合膜局部发生团聚,无法形成均一的网状结构,造成抗拉伸强度降低.而半纤维素基复合膜

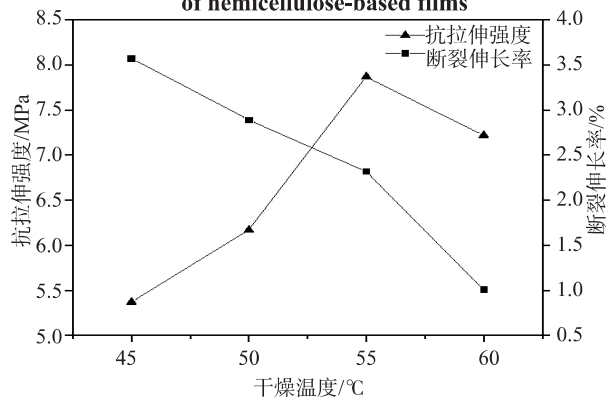


图5 干燥温度对半纤维素基复合膜强度性能的影响  
Fig.5 Effect of drying temperature on strength properties of hemicellulose-based films

的断裂伸长率随着温度升高呈下降的这一趋势,可能是由于温度的升高,使半纤维素与 MMT 和 NCC 等物质间易于形成稳定的三维插层结构,刚性增加,柔性下降.彭述辉<sup>[19]</sup>在对葡甘露聚糖膜的机械强度研究方面发现,在 40 ℃ 到 80 ℃ 的干燥温度范围内,提高干燥温度在改善抗拉强度的同时,其伸长率也发生了下降的趋势.

## 2.6 MMT 用量对半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜透明度及颜色的影响

由表 1 可以看出,在透明度方面,随着 MMT 含量的增加,半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的透明度呈下降趋势,与未加 MMT 的半纤维素/纳米纤维素复合膜透明度相比,MMT 用量为 0.6% 时,透明度降至 22.6%,降低了 46.7%.这主要是由于 MMT 的加入,引起光的衍射变化和部分 MMT 发生聚集,导致透光性下降.在颜色方面,随着 MMT 用量的增加,半纤维素基复合膜的  $\Delta L^*$  呈下降趋势,而  $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  和  $\Delta E^*$  呈增长趋势,这是因为 MMT 的加入使膜出现偏黄、偏红不透明的现象,且 MMT 添加量越大,这种现象越明显,造成总色差值  $\Delta E^*$  偏大.Hállisson L. Ribeiro 等人<sup>[20]</sup>对蒙脱土/明胶膜透光性的研究也证实了这一点.

表 1 MMT 用量对半纤维素基复合膜颜色及透明度的影响

Tab. 1 Influence of MMT on transparency and color of hemicellulose – based films

MMT 用量/%	透明度/%	$\Delta b^*$	$\Delta L^*$	$\Delta E^*$	$\Delta a^*$
0	42.4	11.07	-6.28	12.9	2.07
0.2	39.8	15.07	-10.76	19.07	4.58
0.4	31.8	16.66	-10.52	20.21	4.52
0.6	22.6	19.38	-14.74	24.89	5.19

## 3 结论

本研究利用蒙脱土的层状结构,采用高速搅拌与半纤维素/纳米纤维素形成预插层,再通过共混-流延法制备复合膜,研究了 MMT 用量和干燥温度等对半纤维素基复合膜水蒸气阻隔性、强度和透光性等影响,并得到以下结论.

1) 具有层状结构的 MMT,可明显提高半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的水蒸气阻隔性,且当 MMT 用量为 0.4% 时,其 WVP 仅为  $1.18 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$ ,与无 MMT 的半纤维素/纳米纤维素复合膜相比,水蒸气阻隔性提高 53%.

2) MMT 明显改善半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜的抗拉伸强度,且其抗拉伸强度随着 MMT 用量的增加而呈上升趋势,但同时也会明显降低半纤维素基复合膜的断裂伸长率.

3) MMT 在提高半纤维素/纳米纤维素/蒙脱土复合膜强度的同时,也会降低膜的透明度并会加深膜总色差.

4) 适当提高干燥温度有助于改善半纤维素基复合膜的水蒸气阻隔性能,且可以提高半纤维素基复合膜的抗拉伸强度,但会降低其断裂伸长率.

### 参考文献:

- [1] Wu C, Zhu Y, Wu T, et al. Enhanced functional properties of biopolymer film incorporated with curcumin – loaded mesoporous silica nanoparticles for food packaging [J]. Food chemistry, 2019, 288: 139 – 145.
- [2] Huq T, Salmieri S, Khan A, et al. Nanocrystalline cellulose( NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite-film [J]. Carbohydrate polymers, 2012, 90( 4): 1757 – 1763.
- [3] Nogueira G F, Soares C T, Cavasini R, et al. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization [J]. Food chemistry, 2019, 275: 417 – 425.
- [4] Kaewklin P, Siripatrawan U, Suwanagul A, et al. Active packaging from chitosan – titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit [J]. International journal of biological macromolecules, 2018, 112: 523 – 529.

- [5] Egtüés I, Eceiza A, Labidi J. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties [J]. *Industrial crops and products*, 2013, 47: 331 – 338.
- [6] Rao J, Gao H, Guan Y, et al. Fabrication of hemicelluloses films with enhanced mechanical properties by graphene oxide for humidity sensing [J]. *Carbohydrate polymers*, 2019, 208: 513 – 520.
- [7] Chen G G, Qi X M, Guan Y, et al. High strength hemicellulose – based nanocomposite film for food packaging applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(4): 1985 – 1993.
- [8] Zhang L M, Yuan T Q, Xu F, et al. Enhanced hydrophobicity and thermal stability of hemicelluloses by butyrylation in [BMIM] Cl ionic liquid [J]. *Industrial crops and products*, 2013, 45: 52 – 57.
- [9] Chen G G, Hu Y J, Peng F, et al. Fabrication of strong nanocomposite films with renewable forestry waste/montmorillonite/reduction of graphene oxide for fire retardant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 436 – 445.
- [10] Ambrogi V, Pietrella D, Nocchetti M, et al. Montmorillonite – chitosan – chlorhexidine composite films with antibiofilm activity and improved cytotoxicity for wound dressing [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 491: 265 – 272.
- [11] 杨晋. 基于 LBL 技术制备超疏水及增强改性食品包装用纸的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [12] 李娇阳, 黄吉振, 刘玉新, 等. 漆酶预处理前后蔗渣半纤维素的提取及性质研究 [J]. *林产化学与工业*, 2018, 38(1): 121 – 126.
- [13] 韦苇. 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法的研究 [J]. *轻工科技*, 2012(3): 126 – 127.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 纸和纸板抗张强度的测定恒速拉伸法 (100mm / min): GB/T 22898 – 2008 [S].
- [15] Orsuwan A, Sothornvit R. Development and characterization of banana flour film incorporated with montmorillonite and banana starch nanoparticles [J]. *Carbohydrate polymers*, 2017, 174: 235 – 242.
- [16] 王宝霞. 花生壳纤维素纳米纤维及其复合材料的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2017.
- [17] Quilaqueo Gutiérrez M, Echeverría I, Ihl M, et al. Carboxymethylcellulose – montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugnimolinae Turcz*) leaves extract [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1495 – 1502.
- [18] Phan T D, Debeaufort F, Peroval C, et al. Arabinoxylanlipid – based edible films: 3 influence of drying temperature on emulsion stability and on film structure and functional properties [J]. *Agricultural and food chemistry*, 2002, 50(8): 2423 – 2428.
- [19] 彭述辉, 肖小蓉, 刘胜龙. 多功能生物保鲜膜的成膜特性及抑菌效果的研究 [J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2005, 26(6): 70 – 74.
- [20] Ribeiro H L, Brito E S, Azeredo H M C. Montmorillonite as a reinforcement and color stabilizer of gelatin films containing acerolajuce [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 1 – 7.