

温度对石墨/明胶共混复合膜性能的影响

杨斯乔, 李海朝

(青海民族大学化学与化工学院, 青海西宁 810007)

摘要:以明胶为基体, 甘油为增塑剂, 石墨为增强相, 制备易溶解的生物大分子功能性复合膜, 通过共混的方法制备一系列的石墨/明胶复合膜, 并测试复合膜在不同温度下各浓度复合膜的抗拉强度、断裂伸长率、吸水性、水蒸气透过率、SEM等的性能来判断膜的性能。抗拉强度整体趋势随着石墨含量的增加呈现为先增加后减小的趋势, 在35℃(抗拉强度范围在49 MPa~85 MPa)和-10℃(23 MPa~40 MPa)时较大但断裂伸长率较低, 35℃(断裂伸长率范围在13%~34%)和-10℃(5%~55%); 断裂伸长率趋势随着石墨含量的增加先增加后减少的趋势, 在10℃(70%~112%)和0℃(48%~110%)时较好, 但抗拉强度在10℃(6 MPa~10 MPa)和0℃(0.5 MPa~6 MPa)时较差; 吸水性中随着温度的升高, 空白样的吸水率受温度影响增加最快, 同温度下随着石墨含量的增加吸水率降低, 吸水率起到了抑制的作用; 温度越高 WVP 越大, 少量石墨加入(0.5%、3%、5%)对 WVP 有利; 水溶性: 35℃>25℃>5℃>15℃, 高温有利于溶解, 低温有利于疏水保护层的形成。

关键词:膜; 石墨; 明胶; 水蒸气透过系数; 吸水性

文章篇号: 1673-9078(2019)03-193-200

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.029

Effect of Temperature on Properties of Graphite / Gelatin Functional Membrane

YANG Si-qiao, LI Hai-chao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China)

Abstract: Gelatin/chitin composite membranes were prepared by blending method. Tensile strength, elongation at break, water adsorption, WVP and SEM were used to characterize the samples prepared in different temperature. The results indicated that the tensile strength increased firstly and then decreased with graphite content increased. The tensile strength of the samples prepared at 35℃ (49 MPa~85 MPa) and -10℃ (23 MPa~40 MPa) were better than others. The elongation at break increased firstly and then decreased with graphite content increasing. The elongation at break of the samples prepared at 10℃ (70%~112%) and 0℃ (48%~110%) were better than others. The water absorption rate of the control sample increased faster than others. The water adsorption rate decreased with graphite content increased at the same temperature. WVP increased with temperature. For WVP, the graphite concentrations (0.5%、3%、5%) were better than others. For water solubility, the order of the temperature was 35℃ > 25℃ > 5℃ > 15℃.

Key words: membranes; graphite; gelatin; water vapour permeability; water adsorption

石墨是广泛的存在于自然中的一种固体单质^[1], 颜色为铁黑色, 其硬度较小, 薄片具有挠性^[2-4], 其晶体为范德华键、共价键、离子键结合产生^[2]。石墨材料具有耐高温性、热膨胀系数小、导电导热性、抗热震性^[3]、润滑性、可塑性、化学稳定性好, 因此可作为耐火耐高温的隔热材料、密封材料^[4-9]。石墨中的单个片层为石墨烯, 片层之间由于范德华力结合在一起

收稿日期: 2018-11-12

基金项目: 青海省自然科学基金项目(2015-ZJ-909); 青海省自然科学基金项目(2019-ZJ-928)

作者简介: 杨斯乔(1993-), 男, 在读硕士, 研究方向: 化学

通讯作者: 李海朝(1973-), 男, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 应用化学领域研究

形成了石墨结构^[4]。石墨材料在大于400℃到450℃时就开始出现氧化反应, 氧化速率随着温度的升高加快^[10-12]。石墨还是一种具有脆性的材料, 耐磨、重量轻、高温时强度不低, 良好的加工性能, 压型的石墨元件表面不易伸缩; 缺点是机械强度低, 弹性变形小, 性能差, 抗冲击性能^[13]。

明胶是一种由胶原蛋白部分水解产生的高分子产物, 有十八种不同的氨基酸和三股螺旋结构^[14]。水解使其失去了活性, 原有的三股螺旋结构遭到破坏^[15], 产生了氨基、羟基、羧基等官能团, 由于这些离子的存在会产生极性作用或离子间的相互作用吸附异性电荷的离子, 这些基团可产生分子间的范德华力、静电吸引、和氢键有利于分子的结合^[16-18]。明胶的吸水性

很强,能达到自身重量的5到10倍,吸水后会发生膨胀。明胶凝胶具有加热溶解、冷却胶凝的可逆性,称之为胶凝性。明胶凝胶熔点接近凝固点,且低于人体正常身体的生理温度^[19],可制备成易溶解的复合膜,但纯明胶膜的质地比较脆、延展性不好、力学性能和热稳定性不佳等较多不足^[20]。

前人工作,多数是运用石墨的导热、导电、化学性能稳定等特性作为增强相,来改变材料中的一些缺陷,或是将石墨制作成氧化石墨或氧化石墨烯增加其中的含氧官能团,使其化学性能变的活泼,再加以利用。与以往文献不同在于本文主要是利用石墨的润滑性、可塑性、质量轻等特点与明胶结合来改善明胶膜一些性能上的不足,另外,石墨和明胶共混制备复合膜还未见报导。使所制备的可降解复合膜达到《GB/T 30768-2014 食品包装用纸与塑料复合膜、袋》的要求。近期 KIM 研究的氧化石墨烯(石墨的改性产物)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料结合的复合材料,已经运用在食品包装领域^[21],富勒烯(C60)也已经被广泛应用于癌症治疗和靶向药物输运等领域^[22],这些资料均可以说明石墨是可以应用在食品领域的。探讨石墨与明胶共混复合膜具有潜在的实际意义。

1 实验

1.1 试剂材料及实验仪器

明胶,分析级,阿拉丁试剂(上海)有限公司;石墨粉(200目),分析级,天津鼎世新化工有限公司;甘油,分析级,天津大茂化学试剂厂;实验中用水均为超纯水。

XLW 智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司;JCM-6000 BENCHTOP SEM 扫描电镜,日本电子;XH-50E 数字控温搅拌器,北京祥鹤科技发展有限公司;TH-500 恒温恒湿试验箱,无锡市苏意达试验设备有限公司;OHG-907385-III 电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 制作复合膜的流程

取5g明胶加入70mL超纯水,常温下泡30min让明胶充分吸收水分,运用XH-50E数字控温搅拌器在60℃下,搅拌30min速度不宜太快,后加入甘油2mL,在60℃下搅拌30min,后加入不同质量的石墨进行共混,继续搅拌,在60℃下搅拌60min(浓度高时需要用超声波清洗器,除泡40min),最后将溶液置于自制的PVC板上采用流延法制备复合膜,常

温条件下干燥24h后成膜,用手触摸膜表面干燥无湿润感后可揭膜。

1.2.2 扫描电镜

运用JCM-6000 BENCHTOP SEM扫描电镜对膜的表面形貌的微观结构进行观察。

1.2.3 抗拉强度测试

按照《GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测试》,运用XLW智能电子拉力试验机进行测试,试样有效尺寸(宽度30mm长度100mm),测试拉伸速度为200mm/min,放入无TH-500恒温恒湿试验箱中在-10、0、10、25、35(±1)℃环境下放置24h,每组试样测试3次,得到抗拉强度数值,取平均值。按照下式进行计算:

$$\sigma = \frac{F}{b \times d} \quad (1)$$

其中: σ 为抗拉强度,单位面积上的力,MPa; F 为力值,N; b 为宽度,mm; d 为厚度,mm。

1.2.4 断裂伸长率测试

按照《GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测试》,运用XLW智能电子拉力试验机进行测试,试样有效尺寸(宽度30mm长度100mm),测试拉伸速度为200mm/min,放入恒温恒湿试验箱在-10、0、10、25、35(±1)℃环境下放置24h,每组试样测试3次,得到断裂伸长率数值,取平均值。按照下式进行计算:

$$\varepsilon = \frac{l_1}{l_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: ε 为断裂伸长率,%; l_1 为夹头之间的距离,mm; l_0 为拉伸长度,mm。

1.2.5 吸水率测试

将复合膜进行裁剪,尺寸20mm×20mm,置于干燥箱直至膜表面干燥无水分,放入恒温恒湿试验箱在5、15、25、35(±1)℃环境下用分析天平进行称重每1h称1次测试12h变化,记为 m_0 ,然后将其放入蒸馏水中直至吸水完全,用滤纸吸去膜表面水分后称重,记为 m_1 直至恒重(重量变化在1%以内)。吸水率按照下式计算:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.2.6 膜的水蒸气透过测定

膜的水蒸气透过率简称WVP(water vapour permeability, WVP)运用Shiku等人^[19]的实验方法测定。在50mL的烧杯中加入30g干燥的硅胶,用膜将口封住,将其放入恒温恒湿试验箱,将温度控制在5、15、25、35(±1)℃,每隔1h测定1次烧杯的质量,测试6h内的变化:

$$WVP/(g/(m \times h \times pa)) = \frac{\Delta m \times d}{A \times t \times \Delta p} \quad (4)$$

其中: Δm 为 t 时间间隔烧杯质量增加量, g; d 为膜的厚度, m; A 为烧杯口的面积, m^2 ; t 为测量时间间隔, h; Δp 为膜内外压差, Pa。

1.2.7 水溶性

将膜剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的样品, 放入 OHG-907385-III 电热恒温鼓风干燥箱中 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下烘干至恒重, 称量膜质量 W_i ; 将样品浸没在 30 mL 蒸馏水中, 放入恒温恒湿试验箱在 5 、 15 、 25 、 $35(\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下浸泡 24 h ; 将膜不溶部分取出在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中烘干 24 h , 称量膜质量 W_f [23]。水溶性(water solubility, WS)计算公式如下:

$$WS(\%) = \frac{w_i - w_f}{w_i} \quad (5)$$

1.2.8 失水率

称取质量为 M_i 的膜, 置于 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 24 h 后称得质量为 M_f , 则失水率可根据两次质量之差计算求出 [24]。

$$MC(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \quad (6)$$

1.2.9 数据统计分析

使用 Excel 对每个样品重复 3 次的数据进行计算处理, 处理后将数据导入 Origin 进行做图。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

从图 1 中可以看出 0% 、 10% 和 1% 的微观图像, 明胶在水中的水溶性较好, 加入石墨后的搅拌使得石墨与明胶中的疏水氨基酸相融, 通过观察发现 0% 的膜上面基本没有杂质, 平整且无明显缺陷; 1% 的表面则有少量杂质, 平整且无明显缺陷; 石墨各层平面中的碳原子形成的结合力很强, 各层间的碳原子性的结合力弱, 因此容易产生剪切, 使得石墨很容易形成薄片状 [25], 因此 10% 石墨的表面有一些分布不均匀的片状杂质且大小不一, 又由于石墨含量较多在水中的分散能力差 [26] 形成了薄片层后出现团聚。

0% 的复合膜在受到拉力后其受力方向较为均匀, 分子间的键被拉长这是由于其本身分布较为均匀; 1% 的复合膜在受到拉力后受力不均匀出现了局部的裂纹, 也有少量地方出现片状翘起, 由于石墨含量少, 裂纹处未被石墨薄片层附着; 10% 石墨的拉力后出现一定的纹路与鱼鳞相似, 与未受拉力前的相比石墨的片层发生分离, 被拉伸后的变化较为明显, 得出明胶

与石墨混合成膜后石墨成薄片状像鱼鳞一样附着或镶嵌在基体明胶上, 未受力时均匀排列在一起形成较强的结合力, 但受力后分离呈现鱼鳞状分布。

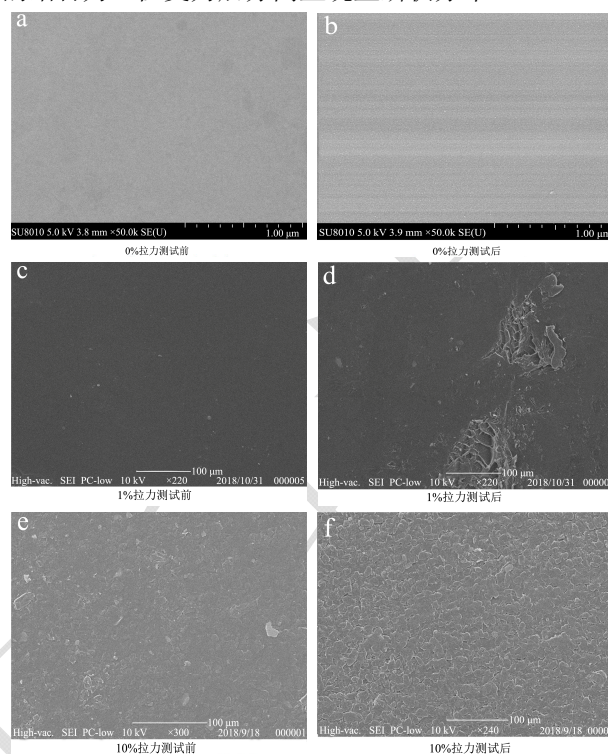


图 1 不同浓度石墨拉力测试前与拉力测试后的 SEM

Fig.1 SEM of composite membrane before and after tensile experiments with different graphite concentration

2.2 失水率

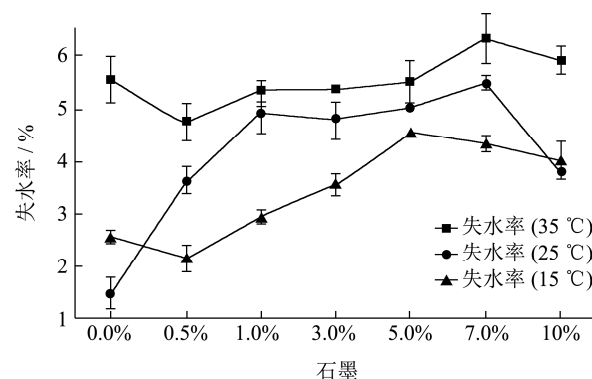


图 2 不同浓度石墨在不同温度下的失水率

Fig.2 Loss water of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

从图 2 中看出不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度下的失水率变化, 温度越高失水率越强。在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下干燥来测试失水率, 测得的变化为未于明胶相结合的水分损失情况, 同时明胶中的水分在高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才会蒸发 [27], 石墨本身为非极性的疏水物质, 在含水较多的物质中分散不好, 易聚集在一起。在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 0% 的失水率为 5.5% , 加

入少量的石墨(0.5%)时其失水率降低为4.75%,这是因为石墨的含量较低并未形成聚集现象,且明胶中的疏水物质与石墨结合形成一些疏水层保护水分;但随着含量的增加发生聚集所以导致失水增加,所以7%的失水率为6.3%,10%时失水率下降,这是由于石墨含量更多,虽然出现了团聚,但仍会出现部分疏水层保护水分;在15℃时出现的趋势与35℃相差不大;25℃时随着石墨含量的增加失水率逐渐增加,当石墨含量较高(7%)时失水率才开始下降,这是由于在此温度下疏水层的形成需要较多的石墨或由于石墨在此温度下分散性较差,加入后就出现团聚现象。对比不同温度的失水率,得出0.5%时石墨与明胶的结合形成的疏水层较好。

2.3 抗拉强度

从图3中可以看出不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度下的抗拉强度变化量,在不同温度下的趋势均为:随着石墨含量的增加,抗拉强度先增长后减少,35℃(抗拉强度范围49 MPa~85 MPa)和-10℃(抗拉强度范围23 MPa~40 MPa)的复合膜抗拉强度较好。

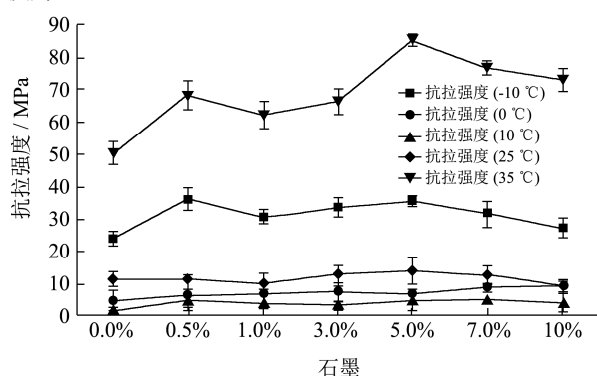


图3 不同浓度石墨在不同温度下的抗拉强度

Fig.3 Tensile strength of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

明胶为蛋白质水解的产物,其中有亲水的氨基酸(极性的)和疏水的氨基酸(非极性的)^[28],石墨也为疏水的非极性物质,因此石墨有利于与明胶中的非极性物质相结合,但石墨的含量较大时,容易团聚在一起^[25]。在35℃(49 MPa~85 MPa)和-10℃(23 MPa~40 MPa)时其抗拉强度均较大,因为在此温度下,膜中未结合的水分子含量少,所以疏水氨基酸与石墨结合形成较大的结合力;在25℃(8 MPa~13 MPa)、10℃(0.7 MPa~5.5 MPa)和0℃(4.5 MPa~9.5 MPa)时的抗拉强度为:随膜中石墨的含量的增加变化并不大,因为在25℃、10℃和0℃时,膜中含有的水分相比35℃和-10℃较多,并且石墨具有疏水

性,所以影响石墨与疏水氨基酸的结合,因此抗拉强度不高,起伏不大。结合图1中10%的现象推断得出:石墨与疏水氨基酸结合形成一个薄层片,产生较大结合力,受拉伸后片层裂开,因此出现类似鱼鳞的分布。

2.4 断裂伸长率

从图4中可以看出在不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度时的断裂伸长率变化量,得出在35℃(平均断裂伸长率为24%)和-10℃(平均断裂伸长率为34%)断裂伸长率较差,10℃(平均断裂伸长率为102%)时性能较好。不同温度下的断裂伸长率趋势可分为两类:一类为10℃和25℃的趋势,随着石墨含量的增加,断裂伸长率表现为先增加后减小;二类为-10℃、35℃和0℃的趋势,在加入0.5%含量的石墨时,断裂伸长率减小,然后随着石墨含量的增加,表现为断裂伸长率逐渐增加最后减小。分为这两类的主要依据是复合膜中含有的未成键水分含量,水分的含量的多少直接影响着石墨在复合膜中的分散性(第二类中含有的未成键的水分比第一类少)。

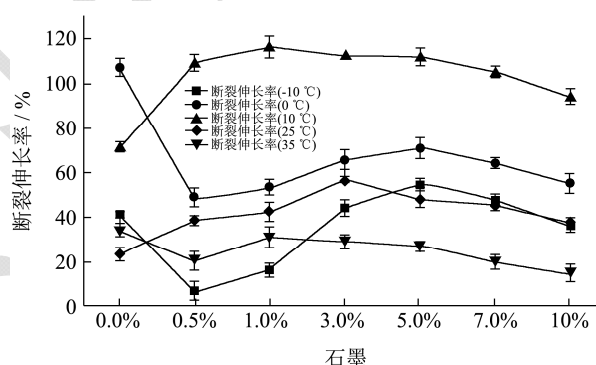


图4 不同浓度石墨在不同温度下的断裂伸长率

Fig.4 Elongation at break of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

一类为10℃(70%~112%)和25℃(22%~49%)时,复合膜中含有的未成键水分含量较多,使得明胶分子间刚性减小,弹性增加,但石墨为疏水物质,当基体内的未成键的水含量较多时,石墨会与明胶中的疏水物质聚集在一起,随着石墨的含量增加,使得疏水的物质不断的发生团聚,所以抗拉强度减小,但当疏水性物质与石墨聚集在一起时,亲水性的物质分散较好,刚性减少弹性增加;二类为-10℃(5%~55%)、35℃(13%~34%)和0℃(48%~110%)时由于未成键水分较少,虽然有利于疏水物质的结合,但使得明胶基体脆性增加,弹性减小,分子间的刚性增加,所以在抗拉强度增加时断裂伸长率减小。得出:当复合膜中未成键的水分少时,抗拉强度较大,但断裂伸长率较小,未成键的水分多时则相反。

2.5 吸水性

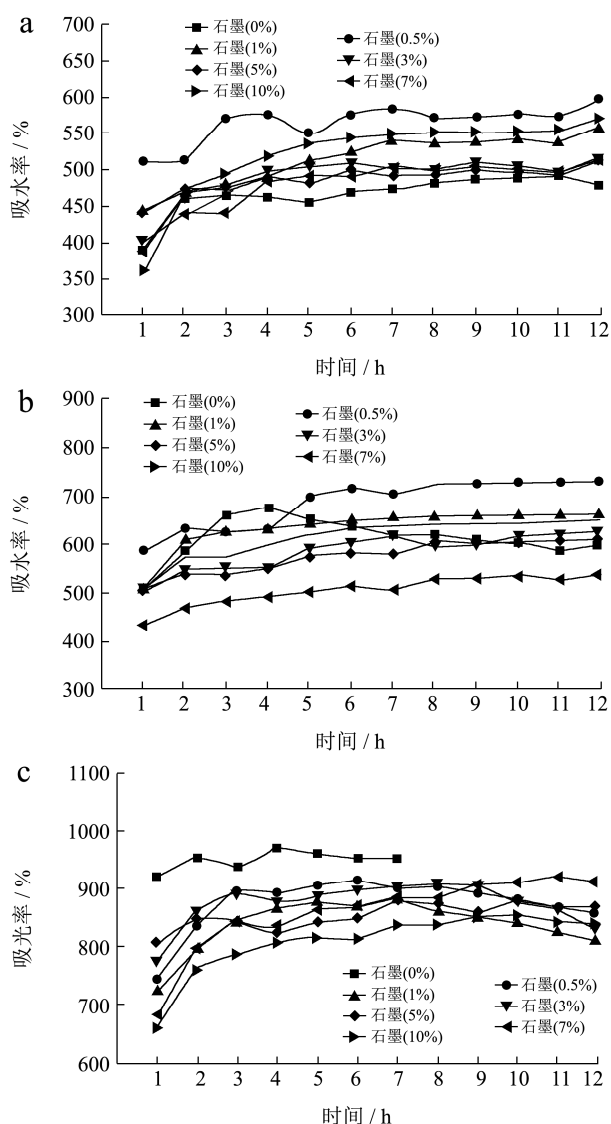


图5 不同浓度石墨在不同温度下的吸水性

Fig.5 Water-absorbing of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

注: a: 5 °C, b: 15 °C, c: 25 °C。

从图 5 中可以看出不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度下的吸水率变化情况(在 35 °C 环境中石墨/明胶复合膜 2 h 就全部溶于水所以无法测量)。吸水后复合膜会发生膨胀,力学性能会变差,随着复合膜在水中浸泡的时间增加,膜会变粘出现破损或部分溶解。石墨为疏水物质,明胶为亲水物质(吸水)。吸水率基本都是前 4 个小时变化较大,随后逐渐变得平稳但略有起伏,对比不同温度发现,温度越高吸水性越强。吸水性主要是测试外部环境中的水对复合膜性能的影响,在不同的温度下复合膜的吸水率发生了不一样的变化,主要由于石墨与明胶中所含有的疏水

物质,在此不同温度下均会形成一定的疏水层,来阻隔水分的进入,但疏水层的大小或排列各不相同。

在 5 °C (从图 a 中可以看出)时加入石墨后的复合膜在 12 h 内吸水率均高于空白样,这是由于在此温度下,石墨的加入会与明胶中的疏水性(非极性)物质结合,形成一定的疏水层,但疏水层排列较差,阻水能力不强,同时亲水物质暴露出来,导致吸水率较高;在 15 °C (从图 b 中可以看出)时,0.5%石墨含量的复合膜在 12 h 内的吸水率较大,7%石墨含量的复合膜在 12 h 内的吸水率较低,这是由于在此温度 7%时形成的疏水层较好的保护了明胶,石墨含量较少时,吸水率高的原因与 5 °C 时相同;在 25 °C (从图 c 中可以看出)时,空白样在 12 h 内的吸水率最高的,石墨的含量越高其吸水率越低,这是由于在此温度下石墨含量增大,形成的疏水层对膜起到了加强的作用。在吸水性的测试中,得出:随着温度的升高,空白样在 12 h 内的吸水率与同温度下其他膜相比逐渐增高,同温度下随着石墨含量的增加吸水率降低,加入石墨后在低温下对明胶吸水性的抑制不明显,常温下抑制较为明显。

2.6 水蒸气透过系数

从图 6 中可以看出不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度下的水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)的变化趋势,WVP 反映的是膜的吸湿性,它的数值大小直接影响膜内存放食物的保鲜程度,WVP 数值越小说明复合膜的密封性好,在不同的温度下,所有的 WVP 系数都随着时间的增加逐渐的减小,整体趋势为温度越高 WVP 越大。

在 5 °C (从 a 图中可以看出)时 6 h WVP 趋势较为统一,5%的 WVP 系数最小,10%和 0%的较高,这是由于在此温度下 10%的石墨含量过高,产成团聚影响复合膜的性能,0%时是由于明胶本身的吸水性、吸湿性较强,5%时为石墨和明胶中的疏水物质形成的疏水层(排列较为紧密)较好;在 15 °C (从 b 图中可以看出)时 6 h WVP 趋势,0%的最高,其它的均较低,这是由于在此温度下,石墨的加入有利形成紧密结构的疏水层;在 25 °C (从 c 图中可以看出)时 0%的 WVP 较小,1%的 WVP 较大,石墨的加入在此温度下与明胶中的疏水性物质结合不好,未形成有效的疏水层,反而使得 WVP 增大;在 35 °C (从 d 图中可以看出)时 6 h WVP 趋势,0%的 WVP 最大,0.5%和 10%的最好,这是由于在此温度下石墨与明胶中的疏水的物质结合在一起形成了紧密排列的疏水层。

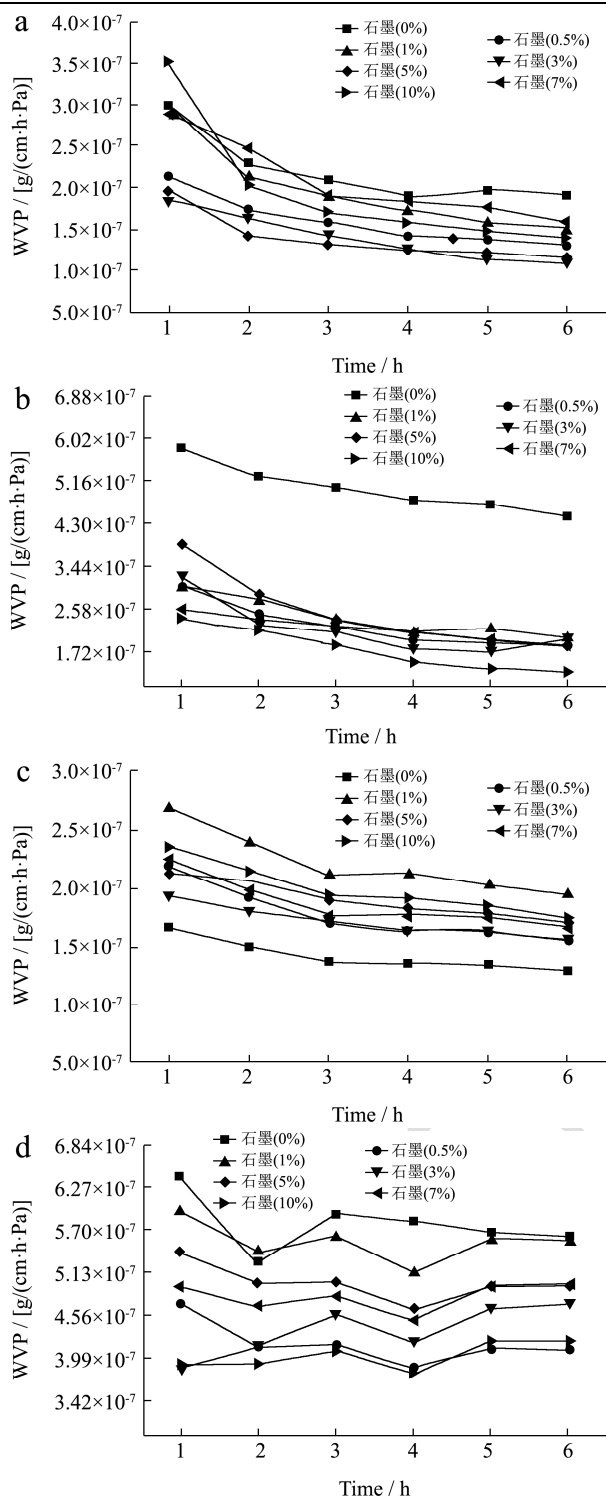


图6 不同浓度石墨在不同温度下的WVP

Fig.6 WVP of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

注: a: 5 °C, b: 15 °C, c: 25 °C, d: 35 °C。

2.7 水溶性

从图7中可以看出不同含量的石墨/明胶复合膜在不同温度下的水溶性趋势。在35 °C时所有复合膜,在短时间内全都溶解,所以未出现在图中(从图8中

可以看出在35 °C下复合膜的变化0.5%、1%、3%、5%的膜在0.5 h就基本全部溶解,7%和10%的膜也基本都向外分散;1 h时基本已经全部都溶于水,得出在此温度下石墨含量越大水溶性越差);25 °C时加入石墨后,随着石墨含量的增加水溶性呈现为先增加后减小的趋势,但各含量复合膜的水溶性均较好(水溶性平均达到39%);15 °C时各含量复合膜的水溶性均较差(水溶性最高达到29%),明胶具有很好的亲水性,石墨为疏水性且结构稳定,水溶性呈现的趋势是随着石墨含量的增加先增长后减小的趋势,但整体较稳定,在此温度下石墨含量的多少对水溶性的影响不大;5 °C与25 °C的水溶性趋势差别不大,但增长的数值差距较明显,这与在此温度下石墨和明胶中的疏水物质结合后形成良好的疏水层紧密程度有关,疏水层紧密度高溶解率就低,疏水层紧密度低则溶解率就高。水溶性:35 °C>25 °C>5 °C>15 °C,高温有利于溶解,低温有利于疏水保护层的形成。

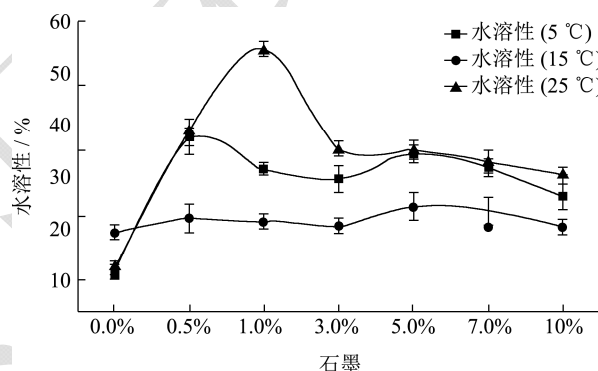


图7 不同浓度石墨在不同温度下的水溶性

Fig.7 WS of composite membrane with different graphite concentration in different temperature

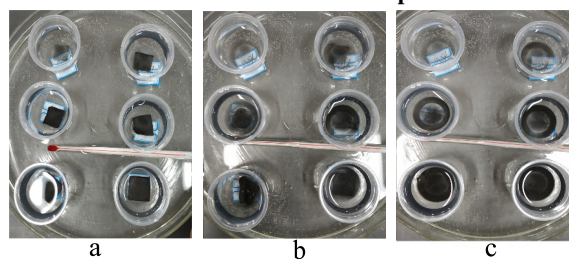


图8 不同浓度石墨在35 °C下的水溶性

Fig.8 WS of composite membrane with different graphite concentration in 35 °C

注: a: 开始前, b: 30 min, c: 60 min。

3 结论

3.1 石墨的加入使复合膜的力学性能加强,这是由于石墨与明胶中的疏水物质结合,产生了结合力,使得抗拉强度在一定范围内得到加强,但当石墨含量过多时,出现团聚现象对膜的力学性能起到破坏的作用。

膜中未成键的水分含量较少时(如在 35 °C 和 -10 °C)其抗拉强度高(49 MPa~85 MPa 和 23 MPa~40 MPa),但断裂伸长率小 35 °C (13%~34%) 和 -10 °C (5%~55%); 水分含量多时则相反,在 10 °C 时断裂伸长率(70%~120%),但抗拉强度 10 °C 为(6 MPa~10 MPa)。

3.2 吸水性随温度的增加而增加,在 25 °C 时石墨对基本明胶的保护增加(形成疏水层较好),加入石墨后在低温对明胶吸水性的抑制不明显,常温下抑制较为明显;水溶性: 35 °C > 25 °C > 5 °C > 15 °C,高温有利于溶解,低温有利于有疏水保护层的形成。

3.3 WVP 受温度的影响较大,整体趋势为温度增大 WVP 增大。

3.4 通过对复合膜在不同温度下性能的测试,可依据其使用的用途在不同的温度下添加不同含量的石墨控制包装袋的性能。对比国标中的抗拉强度,复合膜只有在 -10 °C 和 35 °C 时的抗拉强度达到标准,其他温度时的抗拉强度均较低,未达到国标;对比国标中的 WVP,复合膜 WVP 值全部达到标准。

参考文献

- [1] 曹锡章.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1994
CAO Xi-zhang. Inorganic Chemistry [M]. Beijing: Advanced Education Press, 1994
- [2] 李俊清,何天敬,王俭,等.物质结构导论[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1990
LI Jiu-qing, HE Tian-jing, WANG Jian, et al. Introduction to Material Structure [M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 1990
- [3] CHU Yan-hui, FU Qian-gang, LI He-jun, et al. SiC Coating toughened by SiC nanowires to protect C/C composites against oxidation [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 189-194
- [4] 曹舒婷,马名杰.天然石墨的研究与应用现状及发展趋势[J].河南化工,2018,35(7):3-7
CAO Shu-ting, MA Ming-jie. Research and application status and development trend of natural graphite [J]. Henan Chemical Industry, 2018, 35(7): 3-7
- [5] Doane J, Myrum, T, Beard J. An experimental-computational investigation of the heat transfer in mechanical face seals international [J]. Heat Mass Transfer, 1991, 34(4-5): 1027-1041
- [6] 任京成,沈万慈,杨赞中,等.柔性石墨材料和膨胀石墨材料的现状及发展趋势[J].非金属矿,1999,22(5):5-9
REN Jing-cheng, SHEN Wan-ci, YANG Zan-zhong, et al. Flexible graphite material and expanded graphite material of the present situation and development trend [J]. Non-Metallic Mines, 1999, 22(5): 5-9
- [7] 尹延国,刘君武,郑治祥,等.石墨对铜基自润滑材料高温摩擦磨损性能的影响[J].摩擦学学报,2005,25(3):216-210
YIN Yan-guo, LIU Jun-wu, ZHENG Zhi-xiang, et al. Graphite on copper base self-lubricating materials the influence of high temperature friction and wear performance [J]. Tribology Tribology, 2005, 25(3): 216-210
- [8] Michita H, Seiichiro H, Yoshihisa S, et al. Friction and wear properties of graphite-glassy carbon composites [J]. Wear, 2000, 237(1): 54-62
- [9] 胡添琪.高温下石墨密封材料摩擦磨损性能研究及预测[D].沈阳:东北大学,2012
HU Tian-qi. Friction and wear performance research and forecast of graphite sealing materials in high temperature [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012
- [10] 冯林敏.氧化石墨烯制备石墨膜及其导热性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015
FENG Lin-min. Preparation and thermal conductance research of graphite film by graphene oxide [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [11] FU Q G, JING J Y, TAN B Y, et al. Nanowire-toughened transition layer to improve the oxidation resistance of SiC-MoSi₂-ZrB₂ coating for C/C Composites [J]. Corros Sci, 2016, 111: 259-266
- [12] JIAO G S, LI H J, LI K Z, et al. Multi-composition oxidation resistant coating for SiC-coated carbon/carbon composites at high temperature [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 486(1-2): 556-561
- [13] 尹扬.碳-石墨材料在机械密封及防腐蚀设备上的应用[J].当代化工,2018,47(9):1952-1955,1960
YIN Yang. Application of carbon-graphite materials in mechanical seal and anti-corrosion equipments [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(9): 1952-1955, 1960
- [14] 陈广新.明胶基纳米复合材料的制备表征及其应用[D].济南:齐鲁工业大学,2015
CHEN Guang-xin. The preparation, characterization and application of gelatin nanocomposites [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2015
- [15] 肖劲东.明胶乳化膜的制备与研究[D].天津:天津科技大学,2017
XIAO Jin-dong. Preparation and research of the gelatin emulsion films [D]. Tianjin: Tianjin University of Science &

- Technology, 2017
- [16] Parani S, Pandian K, Oluwafemi O S. Gelatin stabilization of quantum dots for improved stability and biocompatibility [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107(Pt A): 635-641
- [17] 陈晓宇,朱杰.复合凝胶材料吸附染料研究[J].金陵科技学院学报,2017,33(1):43-47
CHEN Xiao-yu, ZHU Jie. Composite hydrogel material for dye adsorption [J]. Journal of Jinling Institute of Technology, 2017, 33(1): 43-47
- [18] 杨晖.兔皮明胶膜的制备及特性研究[D].重庆:西南大学, 2017
YANG Hui. Preparation and characterisation of rabbit skin gelatin films [D]. Chongqing: Southwest University, 2017
- [19] Shiku Y, Hamaguchi P Y, Benjakul S, et al. Effect of surimi quality on properties of edible films based on alaska pollack [J]. Food Chemistry, 2004, 86(4): 493-499
- [20] 刘洋.马哈鱼鱼皮明胶制备与性质表征及其可食用膜的研究[D].大连:大连工业大学,2017
LIU Yang. Preparation and characterization of skin gelatin from chum salmon and its edible film study [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2017
- [21] Kim N H. Cellulose/PET Humidifying elements having horizontal air and vertical water channels [J]. Appl Therm Eng, 2018, 128: 1502-1509
- [22] 汪冰,丰伟悦,赵宇亮,等.纳米材料生物效应及其毒理学研究进展[J].中国科学(B 辑 化学),2005,1:1-10
WANG Bing, FENG Wei-yue, ZHAO Yu-liang, et al. Advances in biological effects and toxicology of nanomaterials [J]. Scientia Sinica Chimica, 2005, 1: 1-10
- [23] Hosseini S F, Rezaei M, Zandi M, et al. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. Food Chemistry, 2013, 136(3-4): 1490-1495
- [24] Balange A, Benjakul S. Enhancement of gel strength of bigeye snapper surimi using oxidised phenolic compounds [J]. Food Chemistry, 2009, 113: 61-70
- [25] 汪劲波.水分散石墨体系的制备研究[D].苏州:苏州大学, 2006
WANG Jin-bo. Study on the dispersity and stability of graphite aqueous suspensions [D]. Suzhou: Soochow University, 2006
- [26] 甘林火.木质素羧酸盐的制备及其在石墨/水分散体系中的作用机制[D].广州:华南理工大学,2013
GAN Lin-huo. Preparation of carboxymethylated lignin and its wechanism of action in graphite/h2o disinersion svstem [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013
- [27] 宋慧君.明胶-壳聚糖基可生物降解膜的制备、结构与性能研究[D].郑州:郑州大学,2015
SONG Hui-jun. Preparation, structure and properties of gelatin-chitosan based biodegradable films [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015
- [28] 余晶梅.荧光探针法和疏水相互作用层析法分析蛋白表面疏水性[D].杭州:浙江大学,2014
YU Jing-mei. Measurement of protein surface hydrophobicity by fluorescence probe eethod and hydrophobic interaction chromatography [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014

(上接第 105 页)

- [36] 潘瑶,郑时莲,邹兴平,等.葡萄、芒果、草莓乙醇提取物抗氧化活性组分分析及其抗氧化相互作用[J].食品科学,2017, 38(4):133-140
PAN Yao, ZHENG Shi-lian, ZOU Xing-ping, et al. Analysis of antioxidant compounds in ethanol extracts of grape, mango and strawberry and their interactions [J]. Food Science, 2017, 38(4): 133-140
- [37] 李安林,熊双丽.接骨木茎总黄酮的提取及 DPPH 自由基清除活性[J].中国食品添加剂,2010,5:113-116
LI An-lin, XIONG Shuang-li. Extraction technology and free radical scavenging properties of flavanone from *Sambucus williamsii* Hance [J]. China Food Additives, 2010, 5: 113-116
- [38] Blanch M, Rosales R, Goya L, et al. NADP-malic enzyme and glutathione reductase contribute to glutathione regeneration in *Fragaria vesca*, fruit treated with protective high CO₂ concentrations [J]. Postharvest Biology & Technology, 2013, 86(8): 431-436