

综述

食品软包装用透明高阻隔涂料：PVA 涂料研究进展

朱清梅^{1,2,3}, 陈秀琼^{1,2}, 李东泽^{1,2}, 陆金裕^{1,2}, 颜慧琼^{1,2,3*}, 林强^{1,2,3}

(1. 海南省水污染治理与资源化重点实验室, 海南 海口 571158; 2. 海口市天然高分子功能材料重点实验室, 海南 海口 571158; 3. 海南师范大学 热带药用植物化学教育部重点实验室, 海南 海口 571158)

摘要: 聚乙烯醇 (PVA) 因其良好的透明性和成膜性以及优异的氧气和有机溶剂阻隔性, 可用作透明、易回收、环境友好型食品高阻隔软包装材料。但 PVA 涂层对湿度敏感性差及不具有水蒸气阻隔性能限制了 PVA 的发展。针对这一问题, 目前主要有两种解决方法: 一种是 PVA 化学交联, 即 PVA 能进行多元醇的酯化、醚化、缩醛化等化学反应; 另一种是制备 PVA-纳米复合涂料, 即 PVA 与纳米层状材料如蒙脱土以及氧化石墨烯等复合。分别从 PVA 的阻隔性及其影响因素、化学交联 PVA 涂料以及 PVA-纳米复合涂料的最新研究进展进行了综述, 分析了改性 PVA 涂料面临的问题, 展望其未来研究方向。

关键词: 食品软包装; 高阻隔; PVA 涂布液; 化学交联; 复合涂料

中图分类号: TS206.4; TQ630.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1729-11

Research progress on transparent and high barrier PVA coatings for flexible food packaging

ZHU Qingmei^{1,2,3}, CHEN Xiuqiong^{1,2}, LI Dongze^{1,2}, LU Jingyu^{1,2},
YAN Huiqiong^{1,2,3*}, LIN Qiang^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Water Pollution Treatment and Resource Reuse of Hainan Province, Haikou 571158, Hainan, China; 2. Key Laboratory of Natural Polymer Functional Material of Haikou City, Haikou 571158, Hainan, China; 3. Key Laboratory of Tropical Medicinal Resource Chemistry of Ministry of Education, Hainan Normal University, Haikou 571158, Hainan, China)

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) has been widely used as transparent, recyclable, and environmental-friendly high-barrier flexible food packaging materials due to its good transparency, film-forming ability, and excellent oxygen and organic solvent barrier properties. However, further application of PVA coating is restricted by its low humidity sensitivity and high water vapor permeability. This problem could be improved by PVA cross-linking *via* esterification, etherification and acetalization, or PVA composition with nano layered materials such as montmorillonite and graphene oxide composite. The latest research progress of barrier properties and influencing factors of PVA and PVA coatings modification *via* chemical cross-linking and nano-composition were summarized and reviewed. Finally, the existing challenges and future directions of PVA coatings modification were discussed.

Key words: food flexible packaging; high barrier; PVA coatings; chemical crosslinking; composite coatings

随着消费者对传统高阻隔材料〔如聚偏二氯乙烯 (PVDC) 以及铝箔复合膜材料〕的回收利用问题的持续关注, 环保、透明、高阻隔软包装膜的需求越来越引起人们的重视。聚乙烯醇 (PVA) 因其良好的透明性和成膜性以及优异的氧气和有机溶剂阻隔性已成为理想的候选材料。但因其涂层对湿度敏感性差、不具有水蒸气阻隔性能以及基膜附着力差

而制约其发展。

对于大多数食品而言, 包装中存在的氧气会引起食品中脂肪或维生素的快速氧化 (氧化酸败) 或促进需氧细菌、酵母和霉菌等微生物的生长而导致食品变色和脱味, 降低其营养价值, 甚至还会产出有毒物质, 缩短食品保质期^[1]。因此, 氧气阻隔性能是食品包装材料的一个关键性能指标。一般饼干、

面包等食品要求在高湿度〔相对湿度 (RH) $\geq 75\%$ 〕条件下的氧气透过率 (OTR) 须达到 $5\sim 20 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 而咖啡、酱料以及高糖高油脂类食品, 在高湿度条件下要求 $\text{OTR} < 1 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ^[2-3]。在食品包装行业, 塑料薄膜由于其易于加工, 具有可印刷、热封合、轻便以及性价比高等优点, 在食品包装中的应用变得越来越广泛。常用的塑料薄膜主要有聚乙烯 (PE)、双向拉伸聚丙烯 (BOPP)、聚酰胺 (PA)、氯化聚丙烯 (CPP) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等。尽管它们的物理化学性能优越, 但是其固有的氧气和水蒸气渗透性成了影响其实际应用的关键制约因素, 因此, 改善这类塑料薄膜的阻隔性能成为软包装材料领域的研究热点^[4-5]。

与使用气调包装、除氧剂或抗氧化剂以及金属铝箔复合膜等传统方法不同, 目前市场上有几种新的高阻隔薄膜材料正在使用: (1) 聚合物多层膜 (包括复合膜和共挤膜)。如乙烯-乙烯醇共聚物多层共挤膜^[6]的 OTR 和水蒸气透过率 (WVTR) 可同时实现 $< 1 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $< 1 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 且受环境湿度影响很小, 是最常见的高阻隔薄膜材料, 但其缺点是印刷性差、工序复杂且回收困难; (2) $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 镀膜。通过溅射、电子束蒸发或等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 等方法将 $10\sim 100 \text{ nm}$ 厚的 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 沉积在聚烯烃薄膜上, 制备出的 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 镀膜是环保高阻隔材料的另一个选择^[7-8], 其 OTR 和 WVTR 可同时实现 $< 1 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 和 $< 1 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 且不受环境湿度影响。但 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 镀膜的阻隔性受缺陷 (如针眼、晶界以及裂痕等) 的影响显著, 导致其在后续处理过程中对机械冲击敏感, 如包装转换、弯曲/折叠操作以及运输等, 需要在 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 镀膜上涂布一层保护涂层或将其夹在两层聚烯烃薄膜之间形成三明治结构^[9-10]。且目前市场上大多数 $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$ 镀膜是 BOPP 和 PET 类产品, 品类不多, 设备严重依赖进口且造价昂贵, 在一定程度上限制了大范围应用; (3) 塑料涂布膜。目前使用量最大、最广泛的高气体阻隔涂布膜主要是 PVDC 涂布膜, PVDC 涂布膜透明, 厚度约为 $3 \mu\text{m}$, OTR 达 $5\sim 20 \text{ mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 但 PVDC 涂布膜无法回收利用, 焚烧会产生致癌物二噁英, 在环保要求越来越高的情况下, 这种材料的缺点尤为突出^[4]; (4) 聚合物/无机复合材料, 将纳米材料尤其是层状纳米片 (如层状硅酸盐以及氧化石墨烯) 分散在聚合物中以增强聚合物的氧气阻隔性能。但纳米材料的分散性难以解决, 以致大多停留在实验室研究阶段; (5) 聚合物共混材料^[11-12], 即高阻隔聚合物和常规聚合物共混以达到性能优化的目的, 如 PVA 的热稳定性差, 难以直接进行熔融

改性, 导致该产品一直未能在食品软包装领域大量应用^[10]。但是可以通过添加淀粉等聚合物的方法来解决 PVA 热稳定性差的问题, 如此可为实现熔融加工规模化生产提供一个经济、有效而实用的途径, 然而其耐水性依然难以解决^[12,14]。

近年来, 随着消费者对环境问题 (易回收、环保、节约包装)、成本问题 (包装费用不得超过整个食品总费用的 10%) 以及包装物可视化需求的增高, 研究者们加大了透明、环保新材料的研发投入。由于近 10 年纳米材料技术在包装领域的应用研究取得突破, 高阻隔涂层材料的研发受到了前所未有的关注^[11], 新研发的涂层可具有透明、用材少 (涂层厚度为数百纳米到数微米)、容易回收, 阻隔性好以及性价比高的特点。

水性 PVA 涂料作为一种新型环保阻隔涂料, 具有成膜性好、透明、氧气阻隔性能优异等特性, 且完全适应 PVDC 涂布膜的涂布设备。它的应用可减轻市场整体淘汰涂布设备的压力且性价比高, 使其在该高阻隔涂布膜领域的应用探索活跃起来。但 PVA 也存在很多技术难关需要攻克, 如 PVA 分子链上存在大量亲水性的羟基 (—OH) 基团, 它们遇水容易溶胀导致 PVA 耐水性差, 使其在高湿环境下氧气阻隔性能显著下降以及无水蒸气阻隔性能等, 所以纯 PVA 涂料很难满足高阻隔涂料的使用要求。针对以上缺陷, 目前主要有两种解决手段: 一种是使用化学交联法制备改性 PVA 涂料, PVA 能进行多元醇的酯化、醚化、缩醛化等化学反应; 另一种是制备 PVA-纳米复合涂料。

为此, 本文对 PVA 阻隔性能的影响因素、改性 PVA 涂料的制备技术及应用研究进行综述, 以期对改性 PVA 涂料在高阻隔食品软包装领域的工业化生产奠定一定的理论基础。

1 PVA 涂料及其涂布膜

1.1 PVA 的阻隔性及其影响因素

PVA 作为一种可水溶的半结晶聚合物, 具有良好的成膜性、透明性、环保性以及氧气阻隔性而应用于食品软包装领域^[12-14]。大多数商业推广的 PVA 都是通过聚醋酸乙烯酯在碱催化下发生醇解反应制得。根据 PVA 分子链上羟基与乙酰基物质的量比的差异可将其分为不同醇解度的产品, 而且它们的物化性能与其生产工艺、相对分子质量和醇解度等有关, 图 1 归纳了 PVA 材料的物化性能与其相对分子质量以及醇解度的关系^[15]。相对分子质量和醇解度越高的 PVA 具有更高的结晶度、更强的耐水性以及更优异的阻隔性能。这是因为, 相对分子质量和醇

解度越大, 分子链越长, 大分子之间越紧密, 更易形成缠结, 气体分子和水分子难以渗透。但当温度和醇解度一定时, PVA 在水中的溶解度随相对分子质量的上升而下降, 水溶液的黏度随着相对分子质量的上升而增大。但是当固体质量分数 $>7\%$ 时, PVA 涂布液在存放过程中黏度会陡然增大甚至胶质化。工业生产中为了能适应涂布设备, 涂布液黏度不能 $>500\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 所以一般工业生产中的阻隔性涂布液都会选择醇解度高, 相对分子质量适当的 PVA。

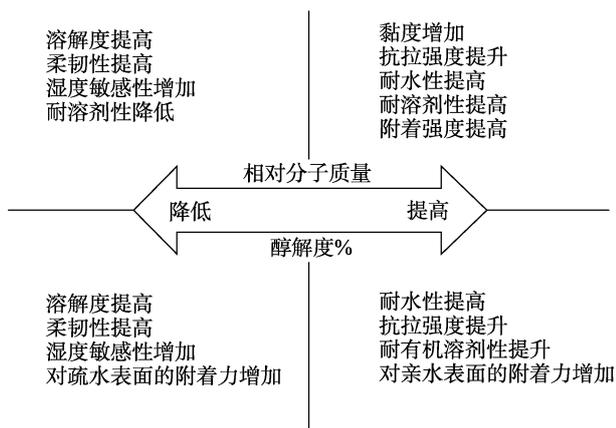


图 1 相对分子质量和醇解度对 PVA 物化性能的影响^[15]
Fig. 1 Effects of relative molecular mass and alcoholysis degree on physical properties of PVA^[15]

在干燥条件下, PVA 薄膜的结晶体结构链端排列整齐且堆砌密度大, 晶区部分的晶格能够成为氧气等小分子渗透的障碍。因此, 除了针眼、缺陷以及微裂纹外, 小分子对 PVA 薄膜的渗透主要是通过非晶区的扩散实现的。对 PVA 阻隔性能有显著影响的是醇解度和湿度, 尤其是环境湿度, 原因是自由水可进入分子链间, 减弱羟基间氢键的作用, 导致分子链的聚集态结构发生变化, 分子链逐渐由晶态进入非晶态, 增加了分子间自由体积, 显著提高了气体渗透性。因而, PVA 在干燥条件下氧气渗透性低, 当相对湿度 $>35\%$ 时, 氧气渗透性会大幅增加^[16-17], 如当环境相对湿度从 0 升高至 55% 时, $6\text{ }\mu\text{m}$ PVA 薄膜的 OTR 增加了 5 倍^[17]。所以, 如何降低 PVA 薄膜在高湿度下的 OTR 成为亟待解决的问题。

1.2 PVA 涂布膜

20 世纪 80 年代, 出现了 PVA 涂料用于氧气和气味阻隔涂层的研究^[16]。因在高湿环境下 ($>65\%$) PVA 涂层阻隔性能显著下降, 而且易吸潮致使涂层黏连, 使 PVA 涂料在食品软包装涂布膜的应用研究报道较少。直到 20 世纪 90 年代初, 改性 PVA 涂布膜的研究才受到关注。例如: Mobil Oil Corp 公司申请了一系列改性 PVA 涂布液及其涂布膜的专利, 并在全球范围内推广用作高油脂高糖食品 (如坚果、

饼干及宠物食品) 等软包装材料, 其制备过程如图 2 所示, 首先在聚烯烃膜上涂布 PVA 涂层, 然后印刷在复合 PE 或 CPP 膜上, 这种结构具有氧气、香气/风味、油脂的阻隔作用^[18-20]。PVA 工业化生产的涂布方式主要是压涂方式和吻涂方式, 如图 2a 和 b 所示, 涂布膜的包装结构如图 2c 所示。

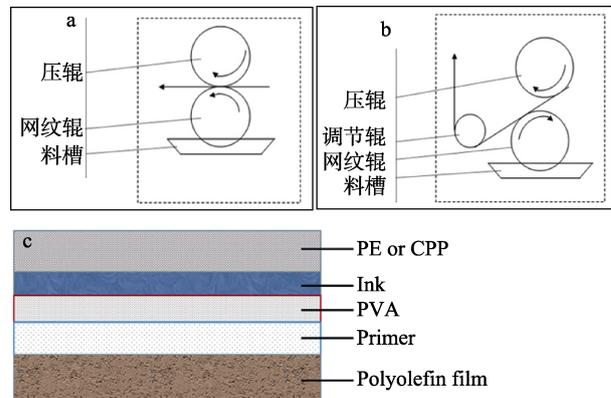


图 2 两种 PVA 涂布方式[压涂方式(a)及吻涂方式(b)]及市场上常用的 PVA 涂布膜的包装结构(c)
Fig. 2 Two coating methods of PVA in the market [gravure coating (a) and reverse gravure coating (b)] and commonly used PVA coated film packaging structure (c)

国内对于 PVA 涂料的研发始于中国航天科工集团 8511 研究所。该研究所的庞志鹏等^[21]研制出一种密胺树脂 (一种多官能团的缩聚物), 将其与 PVA 适度交联, 制备的改性 PVA 涂料涂布于聚烯烃基膜上, 干燥后形成一种强韧的三维结构涂层, 显著提高其耐水性和阻氧性能, 可实现常温的配胶和涂布, 其在应用上具有宽松的工艺条件。随后, 该研究所胡焱清等^[22]进一步优化胺基树脂并与 PVA 适度交联, 制备出了适用于普通复合机及涂布机用的改性 PVA 涂料, 并探讨了涂布工艺。该方法不仅保留了 PVA 的阻氧性能, 还增加了其耐水性, 改性 PVA 涂料可作为食品包装材料。河北百瑞尔包装材料有限公司的刘建林^[23]使用硅烷偶联剂对 PVA 交联后, 加入黏土或纳米金属氧化物制备了改性 PVA 涂布液, 然后将其涂布于 BOPP 和 PET 基材上, 可显著提高复合膜的耐水性和氧气阻隔性能。海南必凯水性新材料有限公司的黄宏存等^[24-25]进行了 PVA 涂布液研制及产业化, 其专利主要涉及 PVA, 通过氨基甲醛树脂 (MF) 进行化学交联, 再添加蒙脱土 (MMT) 制成有机/无机复合涂布液, 显著提高了涂层的耐水性, 且在 PVA 涂布复合工艺探索, 尤其在涂层与不同基材的黏结力测试方面开展了大量的研究工作。

随着环保要求的增高, 雀巢(中国)有限公司和联合利华(中国)有限公司等食品巨头公司已承诺,

在 2025 年之前使用可回收可循环利用的包装材料。作为不影响涂布膜回收利用的 PVA 环保阻隔涂料, 研究者们一直在持续优化其制备工艺以适用于大规模涂布生产, 其中化学交联 PVA 涂料和 PVA-纳米材料复合涂料是科研工作者近几年一直关注和研究的焦点。

2 改性 PVA 涂料

PVA 涂层湿度敏感性差, 且不具有水蒸气阻隔性能。针对这一问题, 目前主要有两种解决方法: 一种是 PVA 化学交联。化学交联可明显改善 PVA 涂层的耐水性和高湿条件下的 OTR, 其涂布液制备简便, 涂布适应性强, 涂层透明, 是目前工业生产使用最多的一种方法; 另一种是制备 PVA-纳米复合涂料。通过逐层自组装 (LBL)、喷涂或浸涂方式来制备 PVA-层状硅酸盐或 PVA-氧化石墨烯复合涂

层, 该方法不仅能改善复合涂层高湿环境下的氧气阻隔性, 还使其具有一定的水蒸气阻隔性。为了拓宽和实现改性 PVA 涂料的涂布应用, 下文将分类阐述目前化学交联 PVA 涂料和 PVA-纳米复合涂料研究在国内外工业界及学术界的进展情况。

2.1 化学交联 PVA 涂料

化学交联是提高 PVA 涂层湿度敏感性最方便和高效的方法之一。PVA 能与多元醇进行酯化、醚化、缩醛化等化学反应, 改善其耐溶剂性、机械性能及渗透性能等^[26-27]。当前在食品包装材料中, 常用的化学交联剂主要包括硼酸 (BA)^[10]、聚丙烯酸^[28]、醛类 [如乙二醛 (Gly) 及戊二醛 (GA)]^[12,29]、MF^[30]等, 如图 3 所示。DHIEB 等^[29]通过氢键及化学交联, 实现了 PVA 薄膜性能 (如吸水性、阻隔性以及力学性能) 的改变。

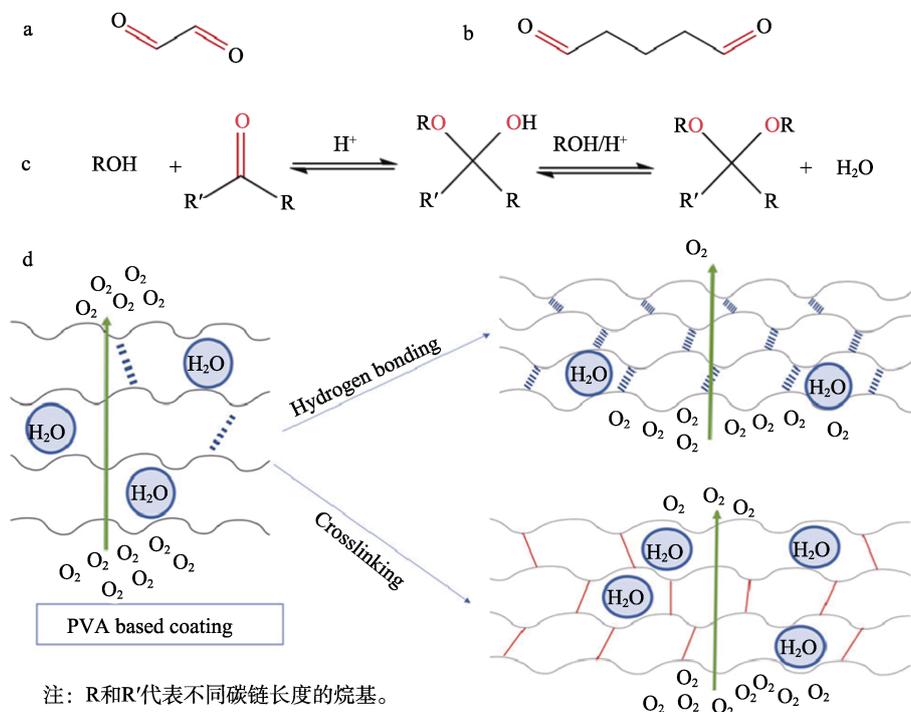


图 3 乙二醛 (a)、戊二醛 (b) 以及二醛交联剂与 PVA 的潜在反应 (c)^[12]; PVA 涂层中氢键及化学交联 (d)^[29]
Fig. 3 Potential reaction of glyoxal (a), glutaraldehyde (b) and dialdehyde (c) crosslinkers with PVA^[12]; Hydrogen bonding and crosslinking of PVA based coating (d)^[29]

LIM 等^[10]采用溶液共混法制备了 PVA/BA 复合膜 (如图 4 所示), 结果表明, BA 主要在 PVA 非结晶区发生交联。而且随着 BA 含量的增加, PVA/BA 复合膜的交联密度逐步升高, 而 PVA 微晶的尺寸和数量随之减少, 致使聚合物分子链更加紧密堆积, 而 PVA/BA 复合膜无定形区域中自由体积减少, 玻璃化转变温度 (T_g)、热稳定性、机械性能以及阻隔性能显著提高。例如: 60 μm 厚纯 PVA 膜的 OTR 为 5.96 $\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 当 BA 添加量 (以 PVA/BA 复合膜的总质量为基准) 为 5% 时, PVA/BA 复合膜的

OTR 降至 0.15 $\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

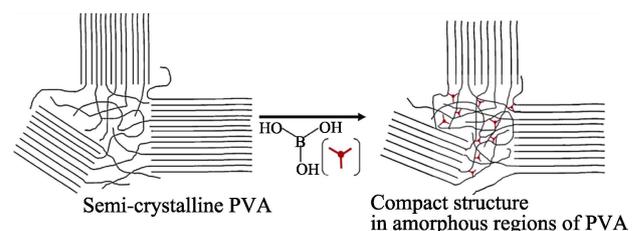


图 4 PVA 非晶区致密结构的形成^[15]
Fig. 4 Formation of compact structure in the amorphous region of PVA^[15]

ZHU等^[30]采用溶液共混法制备了PVA/MF复合涂料, 不仅考察了PVA/MF胶膜的性能(吸水性、热性能以及形貌特征), 还考察了PET/聚乳酸(PLA)涂布膜的阻隔性能与MF含量的关系。结果表明, MF质量分数在3%~8%范围时, MF的交联能够改善PVA的热稳定性、机械性能和 T_g ; 但当MF质量分数为10%时, 其性能反而下降。进而将PVA/MF复合涂料涂布于PET/PLA基膜上, 结果发现, 其流平性好, 得到的复合薄膜透明均匀。随着MF质量分数的增加, PVA/MF涂层(厚1 μm)的OTR显著减小。当RH=90%, 纯PVA涂布PET和PLA膜的OTR分别为33.72和22.54 mL/($\text{m}^2\cdot\text{d}$), 当MF质量分数为8%时, 制得的PVA/8%MF涂料涂布PET和PLA膜的OTR则分别减小至1.24和1.18 mL/($\text{m}^2\cdot\text{d}$), 表明少量MF的交联不会影响PVA的结晶行为, MF主要在PVA非晶区内与PVA进行交联并发生自交联(如图4所示), 从而提升涂层耐水性和高湿度条件下的氧气阻隔性能。

化学交联可明显改善PVA的耐水性及涂层高湿度下的OTR, 涂布液制备简便, 涂布适应性强,

涂层透明, 是目前工业生产中使用最多的一种方法。表1总结了不同方法制备的PVA交联杂化涂层的性能。从表1可以看出, 成膜方式以及涂布量对改性PVA材料的氧气阻隔性影响显著。但化学交联PVA无法改善水蒸气阻隔性, 对于氧气和水蒸气阻隔要求都较高的食品(如咖啡及高糖高油脂小吃类食品等), PVA涂层需要与水蒸气阻隔性好的薄膜(如BOPP和CPP膜)复合制备成三明治结构, 通过将PVA涂层夹在两层水蒸气阻隔性较好的薄膜中间以使其具有良好的氧气和水蒸气阻隔性, 以此达到包装要求^[31]。目前, 所研究的PVA涂料主要存在两个不足: 一是纯PVA水溶液黏度大且容易胶质化, 大多数研究中改性PVA涂料中PVA质量分数均 $\leq 10\%$, 这在工业生产中会导致涂布设备能耗过高; 二是改性PVA涂料在市场常规使用的聚烯烃基膜上的流平性和附着力均较差, 在实际应用时需要预涂一层底胶, 如图2所示。为此, 如何提高改性PVA在涂料中的质量分数以及改善涂料在聚烯烃基膜上的流平性及附着力将是未来应用中必须解决的问题。

表1 不同PVA化学交联杂化涂层的阻隔性能
Table 1 Barrier properties of different PVA chemically cross-linked hybrid coatings

材料	技术	基材/涂层厚度/ μm	OTR/[$\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]		参考文献
			23 $^{\circ}\text{C}$, RH=0	23 $^{\circ}\text{C}$, RH=90%	
BA交联PVA杂化膜	溶液浇铸, 热风干燥	无基材/60	0.15~3.76	—	[10]
PVA/GA涂布膜	浸涂, 热风干燥	PET/0.59	14.8	—	[12]
		BOPP/0.57	45.0	—	
		PLA/0.59	7.4	—	
		LDPE/0.60	40.8	—	
MF交联PVA涂布膜	线棒刮涂, 热风干燥	PET/1	0.08~0.16	0.96~3.00	[30]
MF交联PVA涂布膜	线棒刮涂, 热风干燥	PLA/1	0.54~0.96	0.98~1.74	[30]

注: “—”文献未给出相关数值; LDPE为低密度聚乙烯。

2.2 PVA-纳米复合涂料

近20年来, 聚合物-纳米复合材料(PMN)的研究及其应用取得了重大进展^[32], 主要研究将有机或无机纳米颗粒分散到热塑性或热固性聚合物中并研究其对机械、热学、光学以及电学性能的影响。近10年来, 有关食品包装领域的高气阻性纳米复合涂料的研究文献不断增加^[33-34], 表明行业对该类材料的兴趣日益浓厚。聚合物-纳米复合涂料的常用制备方法为共混法, 先通过高速搅拌及超声等物理方法将纳米材料分散在水中制备成悬浮液, 再添加到聚合物水溶液中共混。所述水溶性聚合物主要有聚环氧乙烷^[35]、聚乙烯吡咯烷酮^[36]以及PVA, 而常用纳米材料主要为层状纳米片〔如层状硅酸盐及氧化石墨烯(GO)〕。层状纳米片与聚合物的结合方式有3种:

相分离、插层以及剥离状态, 如图5a所示, 其优越的阻隔性归因于涂层中纳米片的高度有序排列, 有利于延长氧气或水蒸气的渗透曲折路径, 如图5b所示。聚合物-纳米复合涂层的性能主要有3个影响因素: 纳米片性能(长径比)、分散效果(凝聚/特定界面)以及纳米片在聚合物中的取向^[37]。目前, 聚合物-纳米复合涂料的成膜方法主要是采用LBL^[38]、其他多层沉积方法^[29]、喷涂法^[14,33]、溶液浇铸法^[39-41]以及浸涂法^[12,42]等, 其中对于复合涂料制备方法、纳米层状材料的选择以及成膜方法已有大量的研究报道。

2.2.1 PVA-纳米层状硅酸盐复合涂料

层状硅酸盐在自然界中广泛存在, 根据其结构、化学成分、来源和种类, 用于制备聚合物-纳米复合涂料的矿物黏土性能如表2所示^[7]。

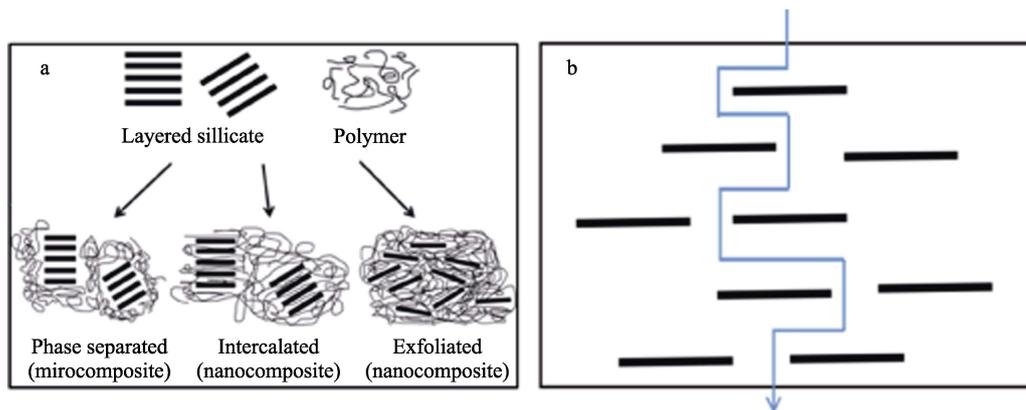


图 5 层状硅酸盐在聚合物相互作用产生的不同类型复合材料示意图 (a)^[33]; 曲折路径模型示意图 (b)^[34]
 Fig. 5 Scheme of different types of composite arising from the interaction of layered silicates and polymers (a)^[33]; Tortuous pathway in nanocomposite (b)^[34]

表 2 用于制备聚合物-纳米复合涂层的矿物黏土材料^[7]
 Table 2 Clay minerals used for polymer nanocomposites^[7]

矿物黏土种类	分子式	源头	晶型结构	层间电荷
2 : 1 类型				
MMT	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)$	天然	八面体	阴性
锂蒙脱石	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	天然	八面体	阴性
蒙皂石	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	天然	八面体	阴性
氟锂蒙脱石	$M_xMg_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	合成	八面体	阴性
合成钠基蒙脱土	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	合成	八面体	阴性
氟云母	$NaMg_2Si_4O_{10}F_2$	合成	八面体	阴性
1 : 1 类型				
高岭土	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	天然	—	中性
层状硅酸	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	天然	—	中性

注: M 为可交换的一价离子; “—” 为未确定晶型结构。

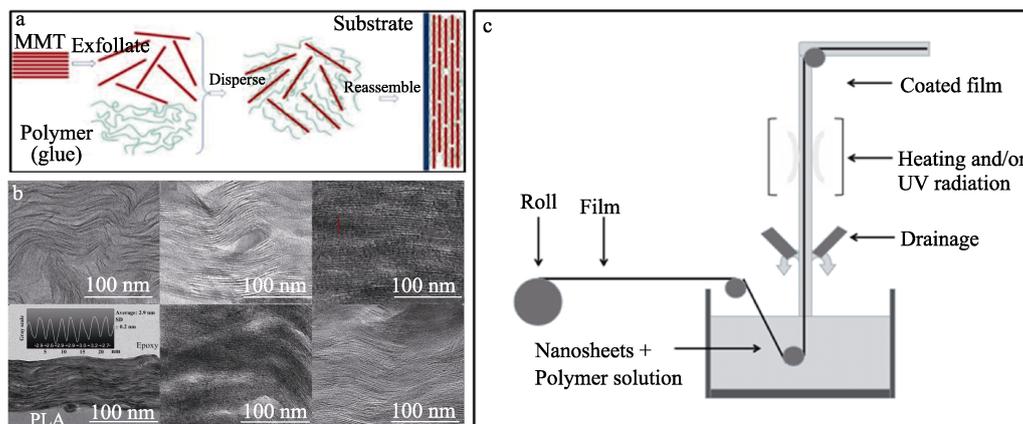
其中, MMT 是最常用的纳米黏土之一, 是由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的 2 : 1 型单体晶胞构成的片状水合硅铝酸盐类黏土矿物。MMT 可以剥落成厚度约 200 nm 的单个纳米片, 在水中借助超声波可达到 1.0 nm, 而且与 PVA 共混后, MMT 表面带电的氧以及羟基基团与不带电的 PVA 聚合物可通过氢键和范德华力相互作用吸附在一起^[43-45]。在众多方式中, LBL 是制备 PVA-MMT 复合材料最有效的方法之一, 该技术可制备高 MMT 负载量的涂层或薄膜, 实现高氧气阻隔性 [厚度 < 100 nm, OTR < 0.005 mL/(m²·d)], 但其缺陷是每个沉积层之间的冲洗和干燥耗时, 且沉积次数多, 这也成为制约其应用于高阻隔涂层的关键问题^[38]。

为了解决这一问题, DABBAGHIANAMIRI 等^[14]将 PVA 水溶液和 MMT 悬浮液交替喷涂在 PET 基膜上, 不用冲洗和干燥, 仅需 6 个双层 (每个双层包

含一个 PVA 层, 一个 MMT 层, 涂层总厚度为 1.2 μm) 可实现其优异的阻气性和透明性。DHIEB 等^[29]采用刮涂及浸涂两种更简便的涂布方式将 PVA 水溶液和 MMT 悬浮液在 PET 基膜上交替沉积, 结果表明, 15 层交替涂层用两种涂布方式都可将基膜的 OTR 降低 90% 以上。由于表面涂层游离羟基的存在, PVA 与 MMT 涂层依然存在湿度敏感性差的问题, 选用 GA 或 Gly 交联后能够进一步降低涂层在高湿度下的 OTR, 其中刮涂方式可降低 2~6 倍, 浸涂方式可降低 4~5 倍。作者还尝试浸涂 PVA-MMT 共混液, 但 OTR 结果不理想, 可能的原因是 MMT 分散性不佳以及 PVA 分子链的氢键交联受到抑制。但 DING 等^[12]使用超声波和高速搅拌方法制备出 MMT 质量分数为 1.5% 的 PVA-MMT 共混液, 将基膜垂直浸入共混液中, 并垂直放置在 60 °C 烘箱中直至干燥, 通过浸涂 4 次得到总厚度为 500~600 nm 的涂层 (图 6a)。由 TEM 观察 PVA-MMT 涂层, 显示出类似珍珠质微结构形态 (图 6b), 使得涂层具有良好的机械性能 (高刚度和强度) 和高透光率 (>80%)、良好阻燃性能以及优越的氧气和水蒸气阻隔性能。在此基础上, 添加 GA 可与 MMT 片层以及 PVA 分子链上的一OH 进行共交联, 可改善涂层的湿度敏感性, 进一步提升高湿度条件下的氧气阻隔性, 该涂布方式可用于大规模卷对卷生产, 其浸涂工艺以及组装机理如图 6c 所示^[46]。SONG 等^[39]选用 MMT 质量分数为 2% 的 PVA-MMT 共混液, 采用一步溶液浇铸法在 PET 上形成 4 μm 厚的涂层。而其高负载 MMT 的复合膜也可制得取向良好的杂化涂层, 其 OTR 可达 0.07 mL/(m²·d) (MMT 质量分数为 25%) 和 0.007 mL/(m²·d) (MMT 质量分数为 50%), 完全满足高阻隔食品包装要求。MENG 等^[42]采用浸涂方式将 MMT 和蒙皂石同时分散在 PVA 水溶液中, 在 PET 基材上

沉积 4 层混合液 (涂层厚为 800 nm) 后, 所制备的复合膜具有良好的透明性和氧气阻隔性, 当涂层中

$m(\text{PVA}) : m(\text{MMT}) : m(\text{蒙皂石}) = 1 : 1 : 1$ 时, $\text{OTR} < 0.03 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。



注: A~F 分别代表交联的 PVA/MMT 纳米涂料中 MMT 质量分数为 20%、30%、50%、60% 和 70% 的复合涂层的 TEM 图, 其中, C 中红线标记层间距离的灰度分析。

图 6 一次性共组装示意图 (a) [12]; PVA-MMT 纳米涂层的 TEM 照片 (b) [12]; PVA-MMT 复合涂料的浸涂工艺示意图 (c) [46]

Fig. 6 Schematic of one-step coassembly (a) [12]; TEM image of PVA-MMT nanocoating (b) [12]; Schematic diagram of dip coating process of PVA-MMT nanocoating (c) [46]

纳米层状硅酸盐在聚合物基质中的有序排列促使 PVA 的湿度敏感性明显改善, PVA 涂层的氧气和水蒸气阻隔性能提升。TSURKO 等 [33] 选用长径比 >20000 的合成氟锂蒙脱石 (其分子式为 $\text{Na}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) 和 6-氨基己基异羟肟酸盐酸改性氟锂蒙脱石分别制备成 PVA 悬浮液, 通过喷涂方式在 PET 基膜上制备了不同厚度的 PVA 复合涂层, 涂层的湿度敏感性显著提高, 在 $\text{RH}=90\%$ 条件下, OTR 和 WVTR 分别为 $0.11 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (涂层厚度为 $0.42 \mu\text{m}$)。该结果归因于高纳米片长径比、强氢键结合力以及良好的片层定向排列。除了以上提到的纳米黏土, 还有少量关于 PVA/高岭土杂化涂料的研究报道, NYFLFLÖTT 等 [47-48] 研究了高岭土 (KL) 含量以及黏土取向对 PVA 涂层阻隔性能及结晶性能的影响。结果表明, KL 可降低 PVA 的氧气和水蒸气阻隔性能, 但 PVA 结晶度受湿度的影响显著, 而高岭土的掺入不能显著改变这种行为, 导致 PVA/KL 涂层在高湿度条件下的氧气阻隔性能下降。以上研究结果表明, 共混法制备的 PVA-MMT 涂层的 3 个主要影响因素为: (1) MMT 的分散性, PVA-MMT 共混液的固体浓度、黏度以及干燥速度对 MMT 在 PVA 基质中的分散均有影响, 这与提高 PVA-MMT 涂层的阻隔性能成正向关系; (2) MMT 负载量、取向和长径比; (3) 涂布方式, 浸涂比刮涂和溶液浇铸更容易制得良好取向的纳米片层, 其主要原因为重力作用可诱导 MMT 旋转并定向排列。

二元 PVA 纳米复合膜中 MMT 负载量 $>50\%$ 时, 成膜较脆, 对折易产生裂痕, 难以应用于柔性包装材料领域。为了提升其延展性和韧性, 研究者们在 PVA/MMT 共混液中, 掺入第二种水溶性聚合物 (如聚乙烯胺 (PVAm) [49] 或生物大分子 (如淀粉、羧甲基壳聚糖等) [13]), 这些聚合物可与 PVA 产生氢键交联, 形成高度有序的“砖砂”结构与复杂多尺度的界面相互作用, 促使这种三元复合膜具有优良的刚度、强度和韧性, 以及优越的阻隔性能和阻燃性能。如 ECKERT 等 [49] 选用 PVAm、PVA 和 MMT 制成的三元复合物存在强氢键交联, 采用溶液浇铸法制备出高延展性和韧性的仿珍珠砂纳米复合材料, 当 $m(\text{PVAm}) : m(\text{PVA}) : m(\text{MMT}) = 30 : 20 : 50$ 时, 其 OTR 为 $0.2 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

目前, PVA-层状硅酸盐复合涂料的制备方法主要为共混法, 但是低浓度的层状硅酸盐才能获取较好的分散性。对于众多成膜方式, 溶液浇铸法工序最简单, 可以制备出不同厚度的涂层, 可提高阻隔性能, 但分散性不佳导致其透明度不好。多层沉积及喷涂法都是 LBL 的改良方式, 能够形成高阻隔和高透明 (透光率 $>90\%$) 的涂层, 但缺点是涂料浓度低, 工序反复。浸涂工序简单, 可获得透明度良好 (透光率 $>80\%$) 且阻隔性优越的涂层。近 10 年来, 研究报道的 PVA-层状硅酸盐复合涂料的制备方法及其性能总结如表 3 所示, 在低负载 ($<5\%$) 纳米材料条件下, 层状硅酸盐的长径比越高, 其在 PVA 基质中取向越好, 制备出的 PVA 复合涂层氧气和

水蒸气的阻隔性、透明性以及机械性能均越好。总之,复合涂料的制备方法、纳米材料的负载量以及

复合涂料的成膜方式是制约复合材料性能的关键技术。

表 3 过去 10 年用于食品包装的 PVA-纳米硅酸盐复合涂层
Table 3 PVA silicate nanocomposite coatings intended for food packaging over the last decade

材料	PVA 质量分数/%	成膜技术	纳米材料质量分数/%	基材	涂层厚度/ μm	OTR/[$\text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 23 $^{\circ}\text{C}$]	WVTR [$\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 23 $^{\circ}\text{C}$]	机械性能	透明度/%	参考文献
PVA/MMT/GA	1.5	浸涂/干燥	50	PLA	620 \pm 23	0.2 (RH=0)	13.1 (RH=50%)	拉伸强度提升; 杨氏模量提升; 应力降低	>80	[14]
				PET	625 \pm 20	0.1 (RH=0)	2.6 (RH=50%)			
				BOPP	615 \pm 25	0.2 (RH=0)	0.6 (RH=50%)			
				HDPE	680 \pm 26	0.2 (RH=0)	0.5 (RH=50%)			
				LDPE	625 \pm 22	0.1 (RH=0)	1.3 (RH=50%)			
PVA/MMT	0.75	喷墨技术	60	PET	1200	0.005 (RH=0)	—	—	>93	[17]
PVA/MMT	10	辊涂	1	PET	600	0.139 (RH=55%)	—	—	86.7	[29]
				20	PET	600	0.004 (RH=55%)	—	—	26.5
PVA/合成氟锂蒙脱石	0.25	喷涂	50	PET	420	0.11 (RH=90%)	0.18 (RH=90%)	—	—	[33]
PVA/MMT	2.0	溶液浇铸	50	PET	400	0.007 (RH=0)	—	拉伸强度提升; 杨氏模量提升	58	[39]
				25	PET	400	0.07 (RH=0)		71	
PVA/LAP	1.5	浸涂	67	PET	800	<18 (RH=0)	—	—	88	[42]
PVA/MMT			67	PET	800	<15 (RH=0)			<88	
PVA/LAP+MMT			33+33	PET	800	<0.03 (RH=0)			88	
PVA+PVAm/MMT	0.5	溶液浇铸	50	无基材	2500~3500	0.2 (RH=45%)	—	拉伸强度提升; 断裂应变提升; 杨氏模量提升; 韧性提升	半透明, 略带黄色	[49]

注: LAP 为合成钠基蒙脱土; “—” 为文献未给出相关数值; HDPE 为高密度聚乙烯。

2.2.2 PVA-GO 复合涂料

PVA 是聚合物-石墨烯复合材料常用的聚合物基体, PVA-石墨烯复合涂料也已成为 PVA 涂布液的研究方向之一。为了提高石墨烯纳米片的水分散性, YOOB 等^[50]对石墨烯表面进行了改性, 通过 Hummers 法可将石墨制备成石墨烯氧化物(GO)。GO 片层具有大量活性含氧基团, 如羟基、环氧基、羰基及羧基等, 因而其具有良好的水分散性以及多种化学功能化位点^[51], 使其易与有机小分子及聚合物通过共价或非共价形式形成新型结构。GO 经过机械搅拌和超声等方法可形成单个片层, 呈现二维层状结构, 如图 7a 所示。GO 具有改善 PVA 的机械、热和氧气阻隔性能的潜力, 这使得 PVA-GO 在包装材料的应用研究增多。PVA-GO 复合涂料一般采用共混法制备, 面临的挑战是如何使纳米材料在水性基体中实现分子水平的分散。而且在溶液浇铸过程中, 分散的

GO 纳米片的重新聚集也是需要解决的难题。LIANG 等^[52]使用水溶液处理方法制备了 PVA-GO 复合涂料, 这为后面 PVA-GO 复合材料的研究提供了环保、简便的方法。HUANG 等^[40]通过共混法制备了 PVA-GO 复合涂料并浇铸成膜, 当 GO 的体积分数为 0.72% 时, 制备的复合膜的阻隔性最好, 氧气渗透系数由 $2.12 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 降至 $2.4 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ 。这归因于 GO 纳米片在 PVA 基质中的良好分散性和定向排列以及 GO 纳米片与 PVA 基质之间的强界面相互作用。CHEN 等^[41]在此基础上通过 PVA 溶液和 GO 分散液以不同比例共混, 浇铸在 PET 基材上, 然后采用等温再结晶方法制备了 PVA-GO 涂层, PVA 晶体填充在 GO 片层间, 连接成桥, 当氧气通过涂层时, 被迫遵循更长的扩散路径, 当 GO 的体积分数为 0.07% 时, PVA-GO 涂层的 OTR < 0.005 mL/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$), 其阻隔示意图如图 7b 所示。

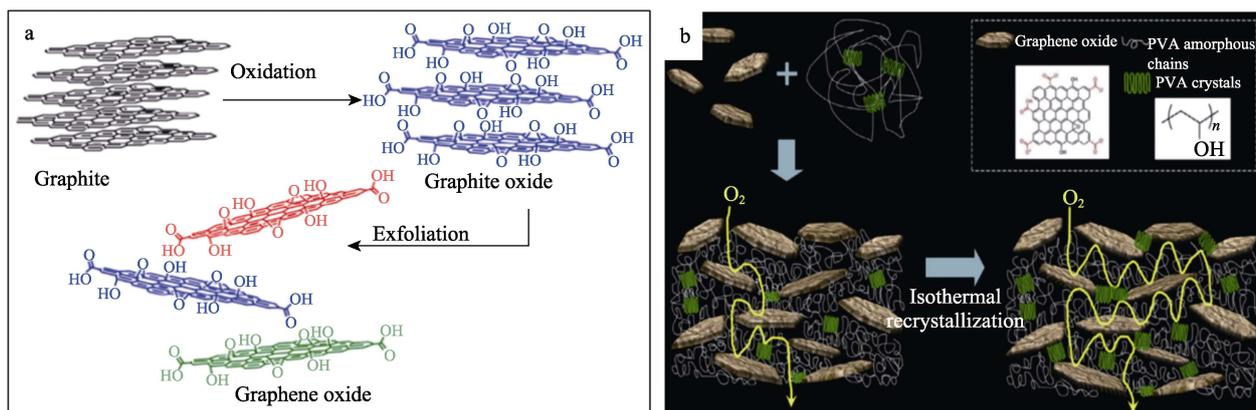


图7 石墨制备GO的2个步骤(a)^[50]; PVA-GO杂化结构的气体阻隔膜(b)^[41]

Fig. 7 Two steps of preparation GO from graphite (a)^[50]; Barrier film of PVA-GO with hybrid structure (b)^[41]

GO 受环境湿度的影响较大且在低温下性能不稳定。一种解决方法是将 PVA-GO 涂层进行化学或热还原, 以防止水吸附在涂层表面; 另一种是制备聚合物修饰石墨烯材料^[50], 聚合物修饰主要有非共价修饰^[53]和共价修饰^[54]。主要方式为先对 GO 表面改性和修饰, 再将聚合物功能化 GO 分散在 PVA 水溶液中来制备复合涂料。例如: CHENG 等^[55]和 CANO 等^[56]通过 GO 和 PVA 酯化的方法实现 GO 与 PVA 基体的强界面黏附, 以增强复合材料的力学性能。HWANG 等^[57]用聚多巴胺修饰还原 GO, 然后将其加入 PVA 中, 得到了 PVA 复合膜, 聚多巴胺修饰还原 GO 的引入不仅增强了 PVA 的力学性能, 而且改善了其湿度敏感性。这些结果表明, GO 与聚合物的功能化更有利于两者之间的界面相互作用及 GO 的分散性, 并最终提升 PVA-GO 复合材料的力学性能。为了进一步简化制备过程, SHAO 等^[58]采用一步法制备了 PVA-聚乙烯亚胺 (PEI) 功能化 GO 复合涂料, 采用支化 PEI 在 PVA 水溶液中同时还原和改性 GO。该过程明显提高了复合膜的强度和韧性, 当 $m(\text{PEI}) : m(\text{GO}) = 0.5 : 1$ 时, PVA 复合膜的抗拉强度和杨氏模量比纯 PVA 分别提高了 55.8% 和 43.1%, 断裂伸长率也由 77.1% 提高至 147.3%。总而言之, PVA-GO 复合涂料的主要制备方法也是共混法, 较低含量的 GO 可大幅改善 PVA 涂层的机械、热、氧气和水蒸气阻隔性能, 但 GO 的亲水性、分散性以及复合涂层的透明性同样是需要克服的困难。虽然 GO 纳米片的添加量很少, 但石墨烯具有光吸收和散射等效应, 涂层的透光率随着纳米片含量的增加而逐渐降低, 甚至呈现一定的颜色 (如图 8 所示)。以上研究结果表明, PVA-GO 复合涂料同样存在工业化制备成本高、GO 分散性差以及涂层不透明等技术难题。为此, 加强 GO 的可控制备及 PVA 和 GO 的作用机理研究将会为实现 GO 在改性 PVA 涂料中的应用提供强有力的保证。



图8 喷涂方式分别制备的25、50、75、100双层沉积的PVA-GO复合薄膜光学照片^[51]

Fig. 8 Optical pictures of PVA-GO composite membranes with 25, 50, 75 and 100 bilayers by spraying approach^[51]

3 结束语与展望

PVA 因其透明性好、对氧气和有机溶剂的优异阻隔性以及成膜性较佳, 已成为替代 PVDC 的最佳选择之一。但 PVA 涂层湿度敏感性差且不具有水蒸气阻隔性能, 从而制约了其发展。化学交联方法可明显改善 PVA 的耐水性和涂层在高湿度条件下的 OTR, 其涂布液制备简便, 涂布适应性强, 涂层透明, 是目前工业生产使用最多的一种方法。但化学交联 PVA 无法改善水蒸气阻隔性, 对于氧气和水蒸气阻隔有高要求食品 (如咖啡及高糖高油脂小吃类食品等) 不能单独使用, PVA 需与水气阻隔性好的薄膜 (如 BOPP 和 CPP 膜复合制备成三明治结构) 方可满足材料性能要求。PVA-纳米复合涂料是另一种改善方法, 其中层状硅酸盐以及 GO 的研究已有较大进展, 目前主要采用共混法制备复合涂料。通过 LBL、喷涂或浸涂方式制备涂层, 不仅能改善高湿度环境下的氧气阻隔性, 还具有一定的水蒸气阻隔性。虽然这些纳米涂层被报道为“透明的”, 但是纳米层状材料有光吸收和散射等效应, 会影响涂层的透光度, 且随着纳米片含量的增加, 其透光率逐渐降低。

要拓宽和实现改性 PVA 涂料的涂布应用还存在

以下问题:(1)对于化学交联改性 PVA,研究大多停留在 PVA 改性涂料及其薄膜的性能上,对改性 PVA 涂料在聚烯烃膜上的应用适应性的研究还不够深入,尤其是附着牢度研究不够深入;(2)对于 PVA-纳米层状材料复合涂料,纳米层状材料在高负载下的分散性、在聚合物基质中的定向排列以及透明外观是其主要技术难题。此外,繁杂的涂布工序也是导致大多数研究停留在实验室阶段,无法大规模生产的主要原因。针对以上问题,只有综合考虑工业化生产,加强对纳米材料及其与水溶性高分子有机物之间相互作用的机理研究,结合化学交联改性以及有机/无机杂化技术的纵深研究,才能实现多功能 PVA 涂布液在高阻隔软包装领域的拓展应用。

参考文献:

- [1] DEY A, NEOGI S. Oxygen scavengers for food packaging applications: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 90: 26-32.
- [2] LANGE J, WYSER Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—A review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2003, 16(4): 149-158.
- [3] PIRINGER O G, BANER A L. Plastic packaging: Interactions with food and pharmaceuticals, Second Edition [M]. 10.1002/9783527621422. 2008.
- [4] MARSH K, BUGUSU B. Food packaging—Roles, materials, and environmental issues[J]. *Journal of Food Science*, 2007, 72(3): 39-55.
- [5] ARORA A, PADUA G W. Review: Nanocomposites in food packaging[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(1): 43-49.
- [6] MURMATSU M, OKURA M, KUBOYAMA K, *et al.* Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: Temperature and humidity dependence[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, 68(3/4): 561-564.
- [7] TOBIN V R, SUTTLE H, ASSENDER H E. Nanodefekt-controlled permeation in AlO₃/polymer gas barrier films[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 642: 142-150.
- [8] ZHAO Y, HUANG C X, HUANG X Q, *et al.* Effectiveness of PECVD deposited nano-silicon oxide protective layer for polylactic acid film: Barrier and surface properties[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 25: 100513.
- [9] GRUNIGER A, ROHR R V. Influence of defects in SiO₂ thin films on their barrier properties[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459: 308-312.
- [10] LIM M, KWON H, KIM D, *et al.* Highly-enhanced water resistant and oxygen barrier properties of cross-linked poly(vinyl alcohol) hybrid films for packaging applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 85: 68-75.
- [11] SMITHERS P. The future of European food & drink packaging to 2023[N]. <https://www.smithers.com/services/market-reports/packaging/europe-an-food-and-drink-packaging-to-2023> (2018, 02).
- [12] DING F C, LIU J J, ZENG S S, *et al.* Biomimetic nanocoatings with exceptional mechanical, barrier, and flame-retardant properties from large-scale one-step coassembly[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): 1701212.
- [13] ABDULLAH Z W, DONG Y, DAVIES I J, *et al.* PVA, PVA blends and their nanocomposites for biodegradable packaging application[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(12): 1307-1344.
- [14] DABBAGHIANAMIRI M, DURAI A E M, BEALL G W. Self-assembled montmorillonite clay-poly(vinyl alcohol) nanocomposite as a safe and efficient gas barrier[J]. *Results in Materials*, 2020, 7(2): 100101.
- [15] TANG X Z, ALAVI S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 7-16.
- [16] CHEN M, WANG Y, YIN S J. Effects of temperature and humidity on the barrier properties of biaxially-oriented polypropylene and polyvinyl alcohol films[J]. *Journal of Applied Packaging Research*, 2014, 6: 40-46.
- [17] GRUNLAN J C, GRIGORIAN A, HAMILTON C B, *et al.* Effect of clay concentration on the oxygen permeability and optical properties of a modified poly(vinyl alcohol)[J]. *Journal of Applied Polymer*, 2004, 93: 1102-1109.
- [18] LU P C, PITTSFORD N Y. Barrier film structures: US 5776618A[P]. 1998-06-07.
- [19] JORDAN M P, TAYLOR J. Film coatings and film coatings compositions based on poly vinyl alcohol: US6448323B1[P]. 2002-09-10.
- [20] GERALD D M, HUMBLE T X. PVOH barrier performance on substrates: US2005/0042443A1[P]. 2005-02-24.
- [21] PANG Z P (庞志鹏), GENG J R (耿建荣). Modification of PVA and the processing method[J]. *Packaging Engineering*, 2001, 22: 20-23.
- [22] HU Y Q (胡焱清), LI Z F (李子繁), SUN H Q (孙红旗). Research on modified PVA coating process[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(2): 29-32.
- [23] LIU J L (刘建林). Modified PVA paint and its preparation process: CN1847334A[P]. 2006-10-18.
- [24] HUANG H C (黄宏存), ZHU Q M (朱清梅), YUAN Y X (袁业兴). High-oxygen-barrier no-primer polyvinyl alcohol coating and manufacturing method thereof: CN104962146A[P]. 2015-10-07.
- [25] HUANG H C (黄宏存), XING Q T (邢青涛), LI M B (李明彪), *et al.* High-solid-content water-resistant polyvinyl alcohol coating for coating and preparation method thereof: CN102676003B[P]. 2012-09-19.
- [26] BOLTO B, TRAN T, HOANG M, *et al.* Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(9): 969-981.
- [27] RYNKOWSKA E, FATYEYEVA K, MARAIS S, *et al.* Chemically and thermally crosslinked PVA-based membranes: Effect on swelling and transport behavior[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1799.
- [28] MIJIN L, DOVAN K, JONGCHUL S. Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications[J]. *Polymer International*, 2016, 65(4): 400-406.
- [29] DHIEB F B, TABATABAEI S H, MIGHRI F, *et al.* Comparison of crosslinking efficiency in dip and roll-deposited coatings on their oxygen barrier[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(14): 15772-15779.
- [30] ZHU Q M, WANG X H, CHEN X Q, *et al.* Fabrication and evaluation of melamine-formaldehyde resin crosslinked PVA composite coating membranes with enhanced oxygen barrier properties for food packaging[J]. *RSC Advance*, 2021, 11: 14295-14305.
- [31] KOROS W J. In barrier polymers and structures[M]. Washington: American Chemical Society, 1990.
- [32] CHEN B Q, EVANS J R G, GREENWELL H C, *et al.* A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37: 568-594.
- [33] TSURKO E S, FEICHT P, HABEL C, *et al.* Can high oxygen and water vapor barrier nanocomposite coatings be obtained with a waterborne formulation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 212-218.
- [34] ROVERA C, GHAANI M, FARRIS S. Nano-inspired oxygen barrier coatings for food packaging applications: An overview[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 210-220.
- [35] ARANDA P, RUIZ-HITZKY E. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials[J]. *Chemistry of Materials*, 1992, 4(6): 1395-1403.
- [36] ZABSKA M, JASKIEWICS K, KIERSNOWSKI A, *et al.* Spontaneous exfoliation and self-assembly phenomena in polyvinyl pyrrolidone/synthetic layered silicate nanocomposites[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80: 1125-1128.