

热处理过程对 PLA 薄膜阻隔性能的影响

周刚

(义乌工商职业技术学院, 义乌 322000)

摘要: **目的** 研究不同热处理对 PLA 薄膜阻隔性能的影响。**方法** 对用 PLA 和 PE 薄膜包装好的食品模拟物进行不同的热处理, 分析热处理后 PLA 和 PE 薄膜氧气透过量、吸水能力、水分透过量的变化。**结果** 热处理前的 PLA 和 PE 薄膜的氧气透过量分别为 3737.27 和 $1469.54 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$, 热处理后因 PLA 和 PE 薄膜出现缺陷, 在透气性测试仪中测量不出数据。PLA 薄膜的水分透过量在 $80 \sim 124 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 之间, PE 薄膜的水分透过量在 $4.9 \sim 29.6 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 之间。在蒸煮加热时, 当储存时间为 3 周时, PLA 的拉伸强度、透湿量、吸水率都会减小。**结论** 传统的蒸煮加热消毒对 PLA 的阻隔性能影响最大, 不适用于需要蒸煮消毒的食品包装材料。在预测食品货架期时, 不应忽视消毒方式对包装材料性能产生的影响。

关键词: 热处理; PLA 阻隔性; 氧气透过量; 吸水量; 水分透过量

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)19-0087-05

Impact of Heat Treatment on the Barrier Properties of PLA Film

ZHOU Gang

(Yiwu Industrial & Commercial College, Yiwu 322000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the impact of different heat treatment on the barrier property of PLA films. The food stimulants wrapped with PLA and PE films were under heat treatment. The change in oxygen permeation, water absorption capacity and moisture permeability of PLA and PE films after heat treatment were analyzed. The oxygen permeation of PLA and PE films without heat treatment was 3737.27 and $1469.54 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$, respectively. No data could be detected by the air permeability tester due to the defects occurring in PLA and PE films after heat treatment. The moisture permeability of PLA film was $80 \sim 124 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, and the moisture permeability of PE film was $4.9 \sim 29.6 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$. During steaming and heating, if the storage time was three weeks, the tensile strength, moisture permeability and water absorption rate of PLA would decrease. The traditional steaming and heating for disinfection has the greatest effect on the barrier property of PLA. Such operation is not applicable to the food packaging materials to be steamed for disinfection. For the prediction of food's shelf life, the impact of the disinfection way on the properties of packaging materials should not be neglected.

KEY WORDS: heat treatment; barrier property of PLA; oxygen permeation; water absorption; moisture permeability

聚乳酸(PLA)主要以玉米等可再生资源为原料, 来源广泛, 具有很好的生物降解性、生物相容性和生物可吸收性, 且兼具聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等塑料的优点, 是最有发展前途的绿色包装材料, 可广泛应用于食品包装、医药包装等领域^[1-2]。其中聚乳酸薄膜对西兰花、杨桃、金针菇等果蔬的保鲜效果得到了大量研究^[3-6], 而薄膜的阻隔

性能在很大程度上决定了薄膜保鲜效果的好坏, 因此薄膜阻隔性能的研究成为重点。郝文静等^[7]分析了我国塑料薄膜阻隔性能检测能力的现状, 指出在目前阻隔性能检测缺乏统一校准规范的情况下, 建议实验室积极进行实验室间的数据比对, 以使自身实验室数据保持在合适的水平。李花等^[8]预测了高阻隔薄膜的未来发展趋势, 即采用等离子体技术制备氧化硅、氧化

收稿日期: 2017-02-22

作者简介: 周刚(1981—), 男, 硕士, 义乌工商职业技术学院讲师, 主要研究方向为印刷包装材料及工艺。

铝、类金刚石阻隔层。国外的研究者将氧化硅、氧化石墨烯等涂覆在薄膜表面以改善其气体阻隔性^[9-10]。在差压法测量氧气透过性能的研究中,陈仲立^[11]对比了真空差压法和正压差压法,得出真空差压法精度更高的结论。

在研究 PLA 的阻隔性能方面,陈其祥等^[2,12]进行了增塑聚乳酸薄膜的透湿性和渗出性研究。于振菲等^[6,13-14]研究了拉伸聚乳酸薄膜的包装特性,主要采用差示扫描量热分析仪(DSC)、透湿仪和透氧仪对 PLA 薄膜的热学性能和阻隔性能进行了评估。薄膜的阻隔性能在很大程度上影响着内装食品的货架期,一般情况下,薄膜的阻隔性能越强时,被包装食品货架期越长,但很多食品被包装后都会经过高温消毒,关于薄膜的阻隔性能受热后发生的变化,以及被包装食品的货架期受到的影响,并未有相关研究,因此,这里通过测量 PLA 和 PE 薄膜经热处理后的氧气透过率、水分透过率和吸水率,来评价热处理对 PLA 薄膜阻隔性能的影响,以在人们选择塑料食品包装材料时提供一定的数据基础。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:聚乳酸薄膜,4032D,深圳光华伟业实业有限公司;聚乙烯薄膜,1I60A,深圳市农旺塑料制品有限公司;食用花生油,烟台龙源油食品有限公司;食用白糖,广西农垦糖业集团昌菱制糖有限公司;食用盐,广西盐业公司南宁分公司;土豆,品种为台湾红皮土豆;托盘,深圳市华通达塑胶制品有限公司。

主要仪器:RW20DS25 搅拌机,德国 IKA 公司;YQ-Z-11A 测厚仪,四川省长江造纸仪器厂;AL204 电子天平,梅特勒-托利多(上海)公司;TSY-T1 透湿性测试仪,BTY-B1 透气性测试仪,济南兰光机电技术有限公司;PFS-300 塑料薄膜封口机,浙江江南实业有限公司;WMX 微波密封消解 COD 速测仪,汕头市环海工程总公司;XFS-280 手提式压力蒸汽灭菌器,浙江新丰医疗器械有限公司;标准恒温恒湿室,温度为 23℃,相对湿度为 50%。

1.2 试样制备

1.2.1 包装袋

把 PLA 和 PE 薄膜裁切成 125 mm×300 mm 的长方形,热封之前把长方形薄膜较长的一边对折,再用塑料薄膜封口机将两边封住,即可成袋。制作 200 个袋子备用。

1.2.2 食品模拟物

食品模拟物由土豆、去离子水、花生油、食用盐、

食用白糖混合而成,且用搅拌机把土豆打碎成泥状。土豆泥配方(质量分数)分别为:土豆 53%,花生油 10%,去离子水 30%,食用盐 4%,食用糖 3%。

1.2.3 热处理方法

热处理方法主要有传统的蒸煮杀菌法和微波杀菌法。

1) 蒸煮杀菌法。传统的蒸煮杀菌法利用 XFS-280 手提式压力蒸汽灭菌器对实验对象进行杀菌,灭菌时间为 3 min。该方法利用湿热杀灭微生物的原理进行设计,它可以增加菌体蛋白质含水量,使其容易因受热而凝固,加速微生物的死亡过程。在灭菌过程中,蒸汽释放出大量的潜伏热,使物品的温度很快升高,达到灭菌效果。另外,当蒸汽凝结成水后,体积瞬间缩小 1000 多倍,产生的局部负压使蒸汽穿透至灭菌物品的深部,加强了蒸汽对被灭菌物品的穿透,使物品的深部也能达到所需的灭菌温度^[14]。

2) 微波杀菌法。微波杀菌法利用 WMX 微波密封消解 COD 速测仪对实验对象进行杀菌,灭菌时间为 3, 6 min。微波与生物体的相互作用是一个极其复杂的过程,是生物体受到微波辐射时吸收微波后所产生的综合生物效应的结果^[15]。

文中热处理方式有 3 种:3 min 的蒸煮加热;3 min 的微波加热;6 min 的微波加热。PE 薄膜经过 3 min 的蒸煮加热后,受到不可恢复的破坏,因此 PE 薄膜在实验过程只选择 2 种热处理,即 3 min 的微波加热和 6 min 的微波加热。

1.2.4 实验试样制备

把制作好的土豆泥装入事先准备好的托盘中,加入的土豆泥质量为(50±2)g,把装有土豆泥的托盘放入热封好的袋子里,用热封机热封,完成试样封装。然后用选定的热处理方法进行处理,并把试样放在标准恒温恒湿室内进行储存,在储存 0, 1, 2, 3, 4 周后分别取样进行测试。

1.3 材料性能检测

1) 薄膜厚度。采用测厚仪测量,参照 GB 6673—2001 进行测量。

2) 拉伸强度。参照 GB 1040.1—2006 进行测试,测试速度为 200 mm/min。拉伸强度(σ_t)的计算为:

$$\sigma_t = \frac{p}{bd}$$
。其中 p 为最大破坏载荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

3) 透气性。根据 GB/T 1038—2000,用氧气透过率测试仪测定薄膜的透气性能,测试的样品直径为 85 mm,测试面积为 36.30 cm²,测试温度为 37.8℃,相对湿度为 50%,采用 3 个平行样,取均值,单位为 cm³/(m²·24 h)。

4) 透湿性。透湿性用透湿量表示, 透湿量指在一定厚度的薄膜的两侧保持蒸汽压差, 于 24 h 内透过 1 m² 薄膜的水蒸气质量。水蒸气透过量 (λ) 的计算方式为: $\lambda = \frac{24 \cdot \Delta m}{A \cdot t}$ 。式中: t 为储存时间 (h); Δm 为储存时间内的质量增量 (g); A 为试样面积 (m²)。试样直径为 100 mm, 测试面积为 63.58 cm², 试验温度为 38 ℃, 环境相对湿度为 92%, 试验参照 GB 1037—88 进行。

5) 吸水率。吸水性用吸水率表示, 吸水率即薄膜吸收水分的量的变化率。试样直径为 85 mm, 参考 GB/T 1034—1998 进行测试。吸水率 (M_t) 的计算为: $M_t = (m_t - m_d) / m_d \times 100\%$, 其中 m_d 为储存前的试样质量, m_t 为一定储存时间后的试样质量。

2 结果与讨论

2.1 厚度

PLA 和 PE 薄膜原始厚度分别为 26.02, 50.5 μm。经过热处理后, PLA 薄膜的厚度明显变厚, PE 薄膜厚度变薄, 但并不明显, 具体实验结果见表 1。

方式	PLA			PE	
	Tab.1 The thickness of films			μm	
	微波加热 3 min	微波加热 6 min	蒸煮加热 3 min	微波加热 3 min	微波加热 6 min
热处理前	26.02	26.02	26.02	50.50	50.50
热处理后	28.246	29.414	38.962	49.796	49.602

厚度是薄膜结构的其中一个表征, 由表 1 可以看出热处理前后薄膜厚度的变化情况。热处理后, PLA 薄膜均变厚, 其中蒸煮加热方式处理过的 PLA 薄膜变化最大, 其次是微波加热 6 min, 最后是微波加热 3 min。这是因为蒸煮加热过程是由外到内的加热过程, 薄膜受热时间相对较长, 并且是直接受热, 使得薄膜受热后剧烈收缩, 在其表面形成了不规则的褶皱, 且加热过程中水蒸气的蒸发可能促使了水分子和 PLA 分子中大量羟基发生反应, 分子表面结构发生变化, 从而导致厚度等物理性能也发生了变化。微波加热过程是由内到外的加热过程, 薄膜受热程度相较蒸煮方式低, 薄膜收缩相对少一点。PE 薄膜加热后均变薄, 原因在于 PE 薄膜受热膨胀被撑开, 但冷却后却难以恢复, 因而导致厚度变薄。由此可见, PE 薄膜的收缩能力没有 PLA 强。

2.2 拉伸强度

实验通过测量 PLA 和 PE 塑料材料的拉伸强度来判断不同热处理过程对薄膜拉伸强度的影响, 结果见

图 1。由图 1 可知, PLA 薄膜的拉伸强度受热处理的影响较大, 经热处理后其拉伸强度均变小, 且随着储存时间的延长, 其拉伸强度先减小后增大, 最后趋于平衡。当 PLA 薄膜采用蒸煮方式进行加热时, 其拉伸强度变化最大, 即蒸煮方式对薄膜的性能影响比较大; 在储存时间为 2 周时, 不管采用何种加热方式, 其拉伸强度均有所上升, 这可能是因为随着时间的延长, PLA 薄膜材料吸收了模拟物中蒸发的水分, 使得 PLA 分子间部分形成了氢键, 从而拉伸强度增大; 当储存时间为 3 周时, 拉伸强度变小, 这可能是因为该时间段内随着水分的吸收, 部分分子发生了水解反应, 分子间氢键断裂; 在储存时间达到 4 周后, 由于模拟物中的水分已逐渐减小, 最后与外界环境湿度达到平衡, 且材料对水分的吸收也达到了某种平衡, 从而其拉伸强度趋于平衡。PE 薄膜的拉伸强度波动较小, 基本在 20~30 MPa 之间。这可能是因为 PE 薄膜受水分的影响较小, 因而拉伸强度变化不大。

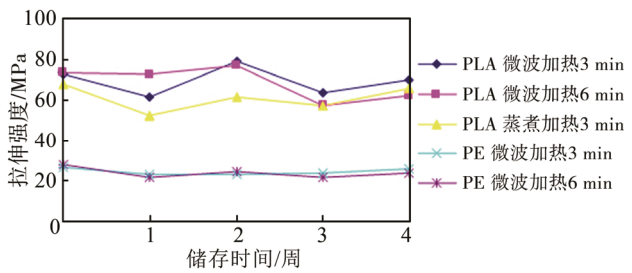


图 1 薄膜的拉伸强度
Fig.1 The tensile strength of films

2.3 透气性

不同的塑料材料透气性不同, 热处理前 PLA 和 PE 的透气量分别为 3737.27 和 1469.54 cm³/(m²·d·Pa)。热处理后, 2 种薄膜在透气性测试仪的测试范围内不能正常测定, 说明在热处理后薄膜发生了较大的改变, 甚至有可能由于温度过高使得薄膜表面产生了细小裂缝, 从而导致其透气性超出检测范围, 即 PLA 和 PE 薄膜的透气性受高温影响较大。

2.4 透湿性

不同塑料材料的透湿量不同, 经热处理后, 会对材料的阻隔性能造成一定的影响, 其变化见图 2。由图 2 可知, PLA 薄膜的透湿量远远大于 PE 薄膜, 说明 PLA 薄膜的阻隔性能比 PE 薄膜的差。对于 PLA 薄膜而言, 当加热方式为蒸煮加热时, 其透湿量相对微波加热要大, 也就是说蒸煮加热对薄膜的阻隔性能影响较大。蒸煮加热时, 其加热过程是由外到内的, 因而整个加热过程中外层的薄膜会出现一个由室温急速升温的过程, 在这一升温过程中, PLA 薄膜内的分子运动突然剧烈变化, 可能使其结构发生改变从而影响透湿性。在储存时间为 3 周时, 不管何种加热

方式,其透湿性都相对减小,这和前面分析的拉伸强度的变化相对应,也说明在储存3周时,其可能产生了氢键。经过热处理后的PE薄膜在整个储存过程中,其透湿量变化并不明显,说明加热对其水蒸气透过率影响不大。

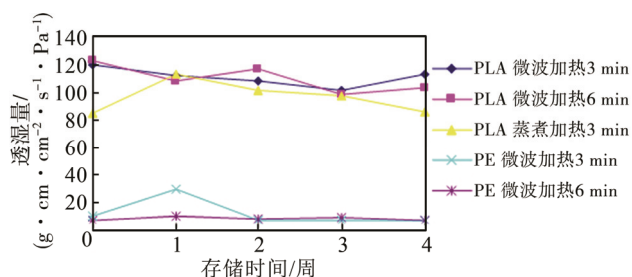


图2 透湿量随储存时间的变化

Fig.2 Chang of water vapor permeability during storage

2.5 吸水率

不同塑料材料的亲水性不同,当经过热处理后,其吸水率也不同,见图3。PLA为亲水物质,因而其吸水率普遍比PE高,与图3一致。PLA薄膜经过不同的热处理方式后,吸水率最大的为煮沸加热,其次是3 min微波加热,最小的是6 min微波加热。当热处理为煮沸加热时,PLA薄膜的吸水率变化最大,说明煮沸加热对薄膜的影响最大。这可能是因为PLA分子含有大量的羟基和羧基,当煮沸加热时,大量的水分子受热附着在薄膜表面,导致其与PLA分子中的羟基和羧基发生反应,说明PLA的亲水性发挥了作用。当储存时间为3周时,其吸水率最小,可能是因为在吸收水分的过程中产生了氢键,氢键的产生减缓了水分的吸收。由此可见,消毒方式对PLA包装材料的性能有很大影响,其中传统的煮沸消毒对其影响最大。

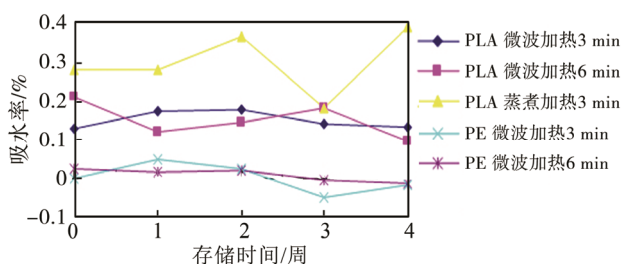


图3 吸水率随储存时间的变化

Fig.3 Change of water absorption during storage

3 结语

测量了PLA和PE薄膜经热处理后的氧气透过率、水分透过率和吸水率,从而评价了热处理对PLA薄膜阻隔性能的影响。研究表明,不同的加热过程对PLA和PE阻隔性能的影响程度不同。当加热方式为传统的煮沸加热时,该加热方式对PLA的厚度、拉

伸强度、透气性、透湿性和吸水率的影响最大,加热方式为6 min微波加热时次之,加热方式为3 min微波加热时对PLA阻隔性能的影响最小。在蒸煮加热且储存3周后,PLA的拉伸强度、透湿量、吸水率都会减小。

在选择食品包装材料时,需要考虑到目前常用的加热方式对食品包装材料阻隔性的影响,并慎重选择食品的高温消毒方式。蒸煮加热和微波加热是目前较常用的高温消毒方式,研究这2种加热方式对食品包装材料性能的影响,进而得到其对食品货架期的影响,对食品安全具有重要意义。

参考文献:

- [1] 马靛. 生物降解塑料聚乳酸的研究及其在包装领域的应用[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 19—23.
MA Liang. Research and Application of Polylactic Acid Biodegradable Plastics in Packaging Field[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 19—23.
- [2] 陈其祥, 桂宗彦, 程树军, 等. 柠檬酸酯增塑聚乳酸薄膜的透湿性和亲水性[J]. 塑料, 2011, 40(2): 77—80.
CHEN Qi-xiang, GUI Zong-yan, CHENG Shu-jun, et al. The Moisture Permeability and Hydrophilicity of Polylactide Acid/Citrate Esters Film[J]. Plastics, 2011, 40(2): 77—80.
- [3] 李伟, 张一珠, 付正义, 等. 聚乳酸薄膜对西兰花的保鲜效果分析[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 1—7.
LI Wei, ZHANG Yi-zhu, FU Zheng-yi, et al. Effect of Polylactic Acid Film Packaging on Preservation of Broccoli[J]. Food Science, 2016, 37(14): 1—7.
- [4] 骆文杰, 张伟阳, 程树军. 聚乳酸薄膜包装袋对杨桃保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(23): 311—315.
LUO Wen-jie, ZHANG Wei-yang, CHENG Shu-jun. Effect of Polylactic Acid Film Bags on the Preservation of Carambola[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(23): 311—315.
- [5] 张琪, 张伟阳, 陈晓东, 等. 聚乳酸薄膜真空包装对金针菇保鲜效果的研究[J]. 食品工业, 2014, 35(3): 91—95.
ZHANG Qi, ZHANG Wei-yang, CHEN Xiao-dong, et al. Research of Polylactide Film Vacuum Packaging on Preservation of Flammulina Velutipes[J]. The Food Industry, 2014, 35(3): 91—95.
- [6] 于振菲, 王立立, 呼和, 等. 不同纵向拉伸度的聚乳酸薄膜在樱桃番茄保鲜中的应用[J]. 食品工业, 2015, 36(6): 85—93.
YU Zhen-fei, WANG Li-li, HU He, et al. Application of the Longitudinally Stretched Poly (L-lactic Acid) Films on the Preservation of Cherry Tomatoes[J]. The Food Industry, 2015, 36(6): 85—93.
- [7] 郝文静, 周伟芳. 塑料薄膜阻隔性能检测能力现状[J]. 中国食品工业, 2014(9): 40—41.

- HAO Wen-jing, ZHOU Wei-fang. Current Situation of Plastic Film Barrier Performance[J]. China Food Industries, 2014(9): 40—41.
- [8] 李花, 杨丽珍, 陈强. 高阻隔薄膜制备技术敲开阻隔包装之门[J]. 印刷工业, 2015, 10(5): 87—88.
- LI Hua, YANG Li-zhen, CHEN Qiang. High Barrier Film Preparation Technology on Barrier Packaging Door[J]. Printing Industry, 2015, 10(5): 87—88.
- [9] TSUJI K, NAKAYA M, UEDONO A, et al. Enhancement of the Gas Barrier Property of Polypropylene by Introducing Plasma-treated Silane Coating with SiO_x -modified Top-surface[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 284: 377—383.
- [10] KIM S G, YOU N H, LEE W, et al. Effects of the Functionalized Graphene Oxide on the Oxygen Barrier and Mechanical Properties of Layer-by-layer Assembled Films[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 92: 307—314.
- [11] 陈仲立. 食品包装用塑料薄膜氧气透过性测试方法(压差法)中真空压差法与正压差法的比较[J]. 中国包装工业, 2015(9): 44—45.
- CHEN Zhong-li. Comparison of the Vacuum Pressure Difference Method and the Positive Pressure Difference Method for the Measurement of Oxygen Permeability of Plastic Film for Food Packaging[J]. China Packaging Industry, 2015(9): 44—45.
- [12] 陈其祥. 增塑聚乳酸薄膜的透湿性和渗出性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- CHEN Qi-xiang. Study on the Moisture Permeability and Migration Properties of Plasticized Poly(lactide acid) Film[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011.
- [13] 于振菲. 取向聚乳酸薄膜的包装特性及其在果蔬包装中的应用[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
- YU Zhen-fei. Packaging Characteristics of Oriented Poly (L-lactic Acid) Film and Its Application in Fresh-keeping Packaging[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2014.
- [14] 于振菲, 吴佳鑫, 赵子龙, 等. 聚乳酸单轴拉伸膜的包装特性研究[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 23—27.
- YU Zhen-fei, WU Jia-xin, ZHAO Zi-long, et al. Packaging Characteristics of Uniaxially Stretched Poly (L-lactic Acid) Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 23—27.
- [15] 陈建芳. 压力蒸汽灭菌器的工作原理[J]. 中国医药指南, 2010, 33(8): 165—166.
- CHEN Jian-fang. The Working Principle of Pressure Steam Sterilizer[J]. Guide of China Medicine, 2010, 33(8): 165—166.