

富士苹果 PVC/TiO₂ 纳米保鲜膜研究

陈丽 李喜宏 胡云峰 关文强 国家农产品保鲜工程技术研究中心 天津 300112
夏秋雨 天津市科学技术委员会

摘 要 试验以 SG—IV 型 PVC 树脂为主料, 添加含有纳米粒子的 TiO₂ 母粒和其它 11 种功能材料, 研制出高强度的阻 O₂ 纳米富士苹果保鲜膜, 经国家测试中心测定纵向拉伸强度提高 36%, 透 O₂ 率降低 18%, 透湿率降低 10%, CO₂ 渗透率仅变化 1.5%, 并通过国家卫生检验。使富士苹果 0.03mmPVC 小包装扎口于 0~1℃ 下贮藏 208 天, 无 CO₂ 伤害, 果肉硬度达 7.57kg/cm², 保持袋内 O₂ 3.1%~5.6%, CO₂ 1.7%~2.6%。

关键词 苹果 纳米二氧化钛 贮藏保鲜膜 PVC 塑料

Abstract High-intensity and low-O₂-permeability film was made of PVC resin and nanodielectric of nano-TiO₂ particles and other eleven types of Functional material. The O₂、CO₂ and RH transmission rate of the film decreased 18%、1.5%、10% respectively; and the elongation strength increased 36%. This film has passed the test of national health bureau. 'Fuji' apples in the package of this film showed no CO₂ injury and their firmness was 7.57kg/cm² after 208 days. The O₂ and CO₂ levels in the packaging were 3.1%~5.6%、1.7%~2.6% respectively.

Key words Fuji apples Nano-TiO₂ PVC film Storage

纳米材料由于具有不同于体材料和单个分子的独特表面与界面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等。自 1984 年德国科学家 Gleiter 等人首次用惰性气体凝聚法成功地制得铁、钨、铜等纳米微粒以来, 各国对纳米材料的制备、性能和应用研究日趋完善, 在化工、生物、医药、电子、光学和陶瓷等领域, 引起了世界各国科学界的广泛重视。作为一种新的材料类别被人们认识和接受。

MA(自发气调)是我国果蔬贮藏保鲜的主体技术, 约占总贮量的 80%, 其中“低温+低 O₂+低 CO₂+高温”是富士苹果 MA 贮藏的核心技术。MA(自发气调)保鲜是依赖于膜材料高分子链热振动随机形成的间隙(<1nm), 作为透过气体分子的通道, 依靠小包装或大帐内的果实自身呼吸降低 O₂, 提高 CO₂, 利用低 O₂+高 CO₂ 的协同效应, 抑制果实自身衰老代谢的辩证理论, 实现保鲜目的。然而, 果蔬品种不同, MA 最佳指标、阈值、伤害极值差异较大。如富士苹果(2 阈值 2%~7%, CO₂ 伤害值<2%~3%, 因此, MA 的关键技术是保鲜膜研制。O₂ 和 CO₂ 的扩散→吸附→溶解→传递→解吸时, 由于 O₂

和 CO₂ 的分子半径相近, 单纯地调节塑料膜的渗透半径很难达到单向筛选效应, 并且过量地添加功能材料或增加厚度, 又将次生改变质地、强度、透明等副作用。

因此, 利用新型塑料功能材料的某种理化属性, 改变 O₂ 和 CO₂ 渗透方向、路径的技术手段, 实现气体分子单向移动, 是农产品 MA 保鲜科技工作者的长久祈盼, 该项目成功地将 TiO₂ 纳米材料用于 PVC(聚氯乙烯)保鲜膜, 旨为果蔬 MA 保鲜膜技术革命起到抛砖引玉的作用。

1 材料与方法

1.1 原料

- ① PVC 树脂 SG—IV 型, 天津化工厂产;
- ② 纳米 TiO₂, d = 30~50nm, 实验室产, 制成含纳米 TiO₂ 的母粒备用;
- ③ 另外添加透气、透湿、抗静电及开口剂等 11 种功能材料。

1.2 试材

富士苹果, 产地为山东省沂源县, 采收期 1999

表 1 富士苹果纳米保鲜膜的物理性能分析

| 测定项目 | 单位 | 富士苹果纳米膜 | CK |
|----------|--|-------------|-------------|
| 拉伸强度纵/横 | Mpa | 26. 2/26. 4 | 26. 5/23. 5 |
| 断裂伸长度纵/横 | % | 346/235 | 221/237 |
| 氧气透过率 | cm ³ /m ² ·0. 1MPa·d | 6633. 75 | 8080. 61 |
| 二氧化碳透过率 | cm ³ /m ² ·0. 1MPa·d | 49064. 6 | 49799. 5 |
| 水蒸气透过率 | g/m ² ·d | 41. 16 | 45. 72 |

注: ①由中国包装科研测试中心检验报告〔99〕量认(国)字(20273)号 ,NO. 2000-10-207。
②水蒸汽透过量测试条件 23℃ 相对湿度 90%。

表 2 纳米 PVC 保鲜膜卫生指标标准

| 内 容 | 单 位 /条 件 | | 测定值 | 标准值 | 结论 |
|--------------|----------|------------|-------|------|----|
| 氯乙烯单体， | mg/kg | | 0. 2 | ≤1 | 合格 |
| 高锰酸钾消耗量， | mg/l | 60℃, 0. 5h | 1. 51 | ≤10 | 合格 |
| 蒸发残渣， | 4% 乙酸， | 60℃, 0. 5h | 24 | ≤30 | 合格 |
| mg/l | 20% 乙醇， | 60℃, 0. 5h | 21 | ≤30 | 合格 |
| | 正己烷， | 20℃, 0. 5h | 20 | ≤150 | 合格 |
| 重金属(以 Pb 计)， | mg/l | | 1 | ≤1 | 合格 |
| 脱色试验 | | | | | |
| 浸泡液 | | | 无脱色 | 阴性 | 合格 |
| 冷餐油或无色油脂 | | | 无脱色 | 阴性 | 合格 |

注 : ①国家包装产品质量监督检验中心(天津)检验报告(05)量认(国)字(20273)号 ,N099-10-209。
② PVC 树脂中氯乙烯含量 <0. 5mg/kg(国标≤5mg)。

年 10 月 23 日 , 结束日期 2000 年 5 月 19 日 , 贮藏与处理工艺为果实采后当日运到天津 , 于 -1~0℃ 下预冷 24h , 之后分级、装袋处理 , 于 0~1℃ 微型冷库中贮藏 , 定期测定呼吸、乙烯、果肉硬度、糖酸、乙醇、乙醛、低 O₂、高 CO₂ 伤害等理化指标。

1.3 保鲜膜生产工艺及配方组份

①生产工艺条件

捏合时间 20~30min , 压力 0. 29~0. 39Mpa , 冷却时间 20~25min , 料温 100~110℃。

②配方组份

PVC 树脂 100 份 , 纳米材料 3~8 份 , 增塑剂 40~45 份 , 稳定剂 8~10 份 , 防老化剂适量 , 润滑剂 0. 3~0. 6 份 , 着色剂适量 , 填充剂 1~2 份 , 抗静电剂 0. 2~1 份 , 透气性调节剂 5~15 份 , 开口剂适量。按上述组份随机设计 , 采用单螺杆挤出机 , 吹塑制成宽 650mm×厚 0. 03~0. 04mm 的试样保鲜膜。

1.4 性能测试

①物理性能

O₂、CO₂ 透过量测试标准依据 GB/T1038—1970 , 拉伸强度(纵、横向)、断裂伸长率(纵、横向)依据 GB/T13022—1991 , 水蒸气汽透过量依据 GB/T1037—88 , 并由中国包装科研测试中心测试。

②化学性能

高锰酸钾消耗量、蒸发残渣、重金属、脱色试验、氯乙烯单体测定标准依据 BG/9681—88。并由国家包装产品质量监督检验中心(天津)测试。

③气体成分

小包装袋内气体成分测试采用改良式奥氏气体分析法。

1.5 CO₂ 伤害分级与计算

苹果高 CO₂ 伤害可引起果肉褐变和表面褐变 , 关于 CO₂ 伤害 , 尚未见统一分极标准 , 参照果实病害分级标准为 5 级。0 级(无褐变) , I 级(能清晰辨

认出 CO₂ 伤害症或伤害面积 < 0.5 cm²), II 级 (伤害面积 0.5 ~ 1.0 cm²), III 级 (1.0 cm² - 1/2 面积伤害), IV 级 (> 1/2 面积伤害)。表皮 CO₂ 伤害按虎皮病分析标准即 0 级 (无伤害), II 级 (伤害面积 < 1 cm²), III 级 (1/3 - 1/2 面积), IV 级 (> 2/3 面积), 另外对于伤害观测分级还要结合伤害程度如果肉是否成孔洞, 果皮是否凹陷等。

$$\text{褐变指数} \% = \frac{\sum (\text{褐变果数} \times \text{褐变级数})}{\text{总果数} \times \text{最高褐变级数}} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 纳米膜的技术性能分析

物理性能分析是鉴别保鲜膜的 MA 效应的重要理论依据。含有纳米粒子的富士苹果保鲜膜, 经中国包装科研测试中心测试, 其物理性能分析测试结果如表 1。含有纳米材料的 MA 膜其抗拉强度高, 其中断袭纵向伸长度达 346%, 较对照提高 36%, 横向拉伸强度 26.4 MPa, 较对照提高 11%, 透湿率降低 10%, 透 O₂ 率降低 18%, 但 CO₂ 透过率仅减少 1.5%, 从而为创造“低温 + 低 O₂ + 低 CO₂ + 高湿”的富士苹果 MA 贮藏技术体系提供了关键技术手段。

2.2 纳米膜的食品卫生安全分析

纳米保鲜膜用于食品, 关系到人类生命健康。参照国家食品包装用 PVC 成型品卫生标准 (GB9681-88)。经国家包装产品质量监督检验中心 (天津) 测试纳米膜的卫生标准如表 2。氯乙烯单体含量、高锰酸钾消耗量、蒸发残渣量、重金属量

等各项毒性指标均符合国家卫生标准。

2.3 纳米膜的应用效果研究

1999 年试验设计 1 种含有纳米材料的富士苹果保鲜膜和 2 种经典富士苹果专用保鲜袋, 共设 5 种规格 3 种重复试验, 于 0 ~ 1℃ 条件下定期测定袋内 O₂ 和 CO₂ 的直接伤害, 以 0.03 ~ 0.04 mmPE 袋挽口为 CK, 贮藏 208 天的测定结果如表 3, 处理 NM-01 (含纳米材料) 的保鲜效果最佳, 贮藏期内气体指标 O₂ 3.1% ~ 5.6%, CO₂ 1.7% ~ 2.6%。

3 结论

(1) 综上所述研究表明: 添加纳米材料能明显地提高膜的抗拉强度, 降低 O₂ 和水蒸汽的透过量, 但几乎不影响 CO₂ 的透过量。

(2) 添加纳米材料并不影响保鲜膜的卫生质量标准;

(3) 根据当前关于纳米材料性能研究报道分析认为, 抗拉强度提高, 是由于纳米粒子能起应力集中点作用, 受外力作用时, 纳米粒子周围的剪切应力转移, 使之相连的基本产生局部屈服形变, 增强耗散冲击能, 从而提高 PVC 保鲜膜的纵向伸长断裂强度, 从而增强了保鲜膜低温下的韧性, 减少破损率。

(4) O₂ 的阻隔性能增强, 可能是由于纳米粒子的碍作用, 增加了非极性分子 O₂ 的扩散途径, 但不影响极性分子 CO₂ 和水的扩散。

(5) 关于纳米保鲜膜的杀菌、防霉作用正在试验研究阶段。

表 3 含有纳米材料的富士苹果膜的保鲜效应

| 处 理 | 贮藏温度 (℃) | 果肉硬度 (kg/cm ²) | 口 感 | CO ₂ 伤害 级数 | 备 注 |
|-----------|-------------|-------------------------------|-----|--------------------------|-------------|
| * NM-01 | 0-1 | 7.57 | 酸甜 | 0 | 果柄绿色 |
| * 1-PG-H3 | 0-1 | 7.13 | 甜 | 1 | 果柄干 |
| 2-PG-H3 | 0-1 | 7.01 | 稍苦 | 3 | 2 个果柄发霉 |
| CK(PE) | 0-1 | 7.06 | 酸甜 | 1 | 果柄稍霉 1 个全腐烂 |

备注: 采收期 1999 年 10 月 23 日, 结束日期 2000 年 5 月 19 日, 贮藏期 208 天, 产地为山东沂源县。

参考文献

- 1 潘劲松等. 纳米材料的类别划分其依据. 材料导报. 2000, (11): 28 ~ 29.
- 2 倪永红等. 纳米材料制备研究的若干新进展. 无机材料学报. 2000, (1): 9 ~ 15.
- 3 胡圣飞等. 纳米级 CaCO₃ 填充 PVC/CPE 复合材料研究. 塑料工业. 2000, (1): 14 ~ 15.