

# 富士苹果 PVC/TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 母粒和其它 11 种功能材料, 研制出高强度的阻 O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 率降低 18%, 透湿率降低 10%, CO<sub>2</sub> 渗透率仅变化 1.5%, 并通过国家卫生检验。使富士苹果 0.03mm PVC 小包装扎口于 0~1℃ 下贮藏 208 天, 无 CO<sub>2</sub> 伤害, 果肉硬度达 7.57kg/cm<sup>2</sup>, 保持袋内 O<sub>2</sub> 3.1%~5.6%, CO<sub>2</sub> 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-O<sub>2</sub>-permeability film was made of PVC resin andingvedienfs of nano-TiO<sub>2</sub> particles and other eleven types of Functional material. The O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> and RH transmission rate of the film decreased 18%、1.5%、10% , respectively; and the elongation strenrth increased 36% . This film has passed the test of national health bureau. 'Fuji' apples in the package of this film showed no CO<sub>2</sub> injury and their firmness was 7.57kg/cm<sup>2</sup> after 208 days. The O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> levels in the packaging were 3.1%~5.6% ,1.7%~2.6% , respectively.

**Key words** Fuji apples Nano-TiO<sub>2</sub> 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、钼、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 O<sub>2</sub>+低 CO<sub>2</sub>+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 O<sub>2</sub>, 提高 CO<sub>2</sub>, 利用低 O<sub>2</sub>+高 CO<sub>2</sub> 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%, CO<sub>2</sub> 伤害值<2%~3%, 因此, MA 的关键技术是保鲜膜研制。O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的扩散→吸附→溶解→传递→解吸时, 由于 O<sub>2</sub>

和 CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 渗透维向、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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>, d = 30~50nm, 实验室产, 制成含纳米 TiO<sub>2</sub> 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
断裂伸长率纵/横	%	346/235	221/237
氧气透过率	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·0.1MPa·d	6633.75	8080.61
二氧化碳透过率	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·0.1MPa·d	49064.6	49799.5
水蒸气透过率	g/m <sup>2</sup> ·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水蒸气透过量测试条件 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, NO99-10-209。

②PVC 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 O<sub>2</sub>、高 CO<sub>2</sub> 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

O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 伤害分级与计算

苹果高 CO<sub>2</sub> 伤害可引起果肉褐变和表面褐变, 关于 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 伤害症或伤害面积 < 0.5 cm<sup>2</sup>), II级(伤害面积 0.5 ~ 1.0 cm<sup>2</sup>), III级(1.0 cm<sup>2</sup> - 1/2 面积伤害), IV级(>1/2 面积伤害)。表皮 CO<sub>2</sub> 伤害按虎皮病分析标准即 0 级(无伤害), II级(伤害面积 < 1 cm<sup>2</sup>), 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 O<sub>2</sub> 率降低 18%, 但 CO<sub>2</sub> 透过率仅减少 1.5%, 从而为创造“低温 + 低 O<sub>2</sub> + 低 CO<sub>2</sub> + 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 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 3.1% ~ 5.6%, CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 和水蒸汽的透过量, 但几乎不影响 CO<sub>2</sub> 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) O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub> 的扩散途径, 但不影响极性分子 CO<sub>2</sub> 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 <sup>2</sup> )	口感	CO <sub>2</sub> 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 CaCO<sub>3</sub> 填充 PVC/CPE 复合材料研究. 塑料工业. 2000, (1): 14 ~ 15.