

气调性包装材料的制备及其性能研究

周美丽¹, 付亚波², 许文才²

(1. 山东工艺美术学院, 济南 250014; 2. 北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘要: 采用单体六甲基二硅氮烷(HMDS)和氧气作为反应气体,采用等离子体增强化学沉积的方法在壳聚糖、PET等基材上沉积薄膜。在薄膜的制备工艺中,改变各种工艺参数制备了阻隔薄膜,通过分析沉积薄膜厚度、傅里叶红外光谱、水蒸气和氧气的透过率,探讨了薄膜性能的变化。实验证明:等离子体输入功率以及单体的比例对薄膜的选择透过性有很大的影响,利用这种工艺可以很好地改善薄膜的气体透过性。最后对薄膜的选择透过性的机理进行了初步的探讨。

关键词: 气体的选择透过性; 包装材料; 等离子合成; 性能

中图分类号: TB485.2; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)03-0023-04

Preparation and Characterization of Gas Permselectivity Functional Packaging Materials

ZHOU Mei-li¹, FU Ya-bo², XU Wen-cai²

(1. Shandong University of Art & Design, Jinan 250014, China; 2. Beijing Key Lab of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: The monomer Hexamethyldisilazane (HMDS) and oxygen gas were applied as the precursor and reaction gas, and the gas permselective materials were deposited on PET and chitosan substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) method, respectively. Different reaction parameters such as monomer proportions, plasma input powers and deposition time were applied to prepare the film. The film properties were analyzed by surface profiler thickness test, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), water vapor transmission rate test (WVTR) and oxygen transmission rate test (OTR). The experimental results showed that plasma input power and monomer ratio influence the gas selective permeation (OTR/WVTR ratio) greatly; the technics can commendably improve gas permeation performance of the film. The mechanism of gas selective permeation of the film was preliminary discussed.

Key words: gas permselectivity; packaging material; plasma polymerization; characterization

随着人们生活水平的提高以及消费需求的改变,人们对水果的保存方法以及保鲜包装的要求也越来越高。保鲜包装以塑料材料为主,新鲜的蔬果采摘后仍然会继续呼吸,而呼吸同时伴随着新陈代谢和水分蒸发,促使果蔬进一步成熟,这种环境使得细菌很容易滋生并迅速繁殖,导致蔬果腐烂。如果完全隔断这些呼吸条件蔬果会很快的枯萎,因此蔬果储存需借助呼吸作用而维持一定的生命。每年都会有很多的蔬菜水果因为没有处理好包装的环境而坏掉,可见呼吸

作用是影响蔬果鲜度的主要因素。因此,迫切需要研发出具有良好气调保鲜效果的薄膜保鲜包装,以满足蔬果保鲜包装的要求^[1-2]。

壳聚糖是一种天然的生物聚合物,它是甲壳质经脱乙酰基而得到的一种天然阳离子多糖,具有可降解性、良好的生物相容性及一定的抗菌性等优异性能。壳聚糖广泛应用于医药、食品包装等商业行业。这种普通生物高聚物可以以一种很好的力学性能以及很低的毒性,很容易迅速地溶解到很薄的薄膜之中,因

此,将这种材料运用到与食品的直接接触包装中是可行的。同时,PECVD(等离子增强化学气相沉积)技术凭借其具有干法制备、无污染、薄膜结构可控性以及效率高的特点,在纳米级的薄膜制备方面正逐渐被广泛采用^[3-5]。

笔者采用 PECVD 的方法在壳聚糖的表面制备 HMDS(六甲基二硅氮烷)沉积层。采用这种方法制备的薄膜对气体有很好的选择吸收性,可以很好地控制包装内气氛,从而保证蔬果有更长的保质期。

1 实验

1.1 薄膜聚合

气体在选择透过时有 2 个关键层。首先,将壳聚糖颗粒溶解在 1% 的乙酸溶液中,然后将溶液涂覆在 PET 的表面形成混合型的薄膜层。HMDS 和氧气分别作为单体以及反应气体,采用 PECVD 的方法在壳聚糖的表面进行纳米薄膜的沉积。PECVD 的反应装置结构见图 1。实验中,壳聚糖混合薄膜需要在同样

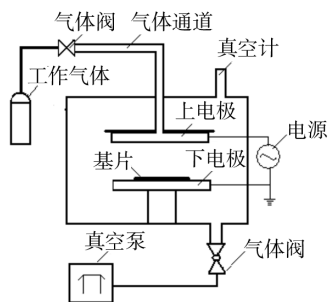
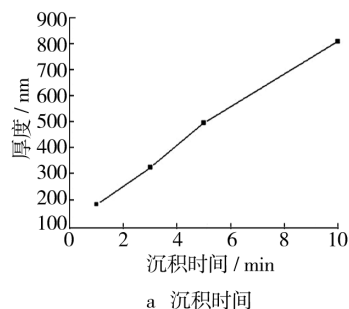


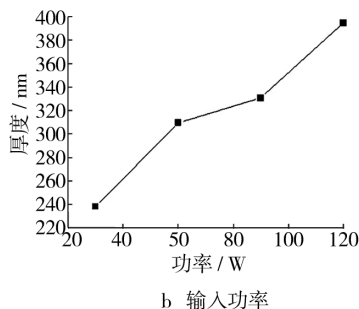
图 1 PECVD 的反应装置

Fig. 1 The diagram of PECVD device

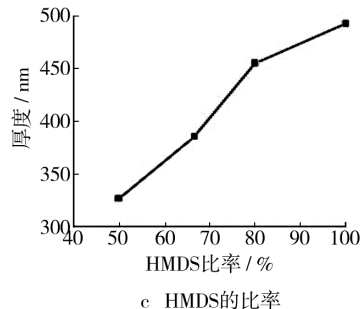
的反应条件下制备,通过调整实验参数制备 3 层复合薄膜材料。



a 沉积时间



b 输入功率



c HMDS的比率

图 2 制备工艺条件对薄膜厚度的影响

Fig. 2 Influence of technical conditions on film thickness

1.2 薄膜性能测试

利用厚度测定仪测厚度(Dektak150 型探针式表面轮廓仪(台阶仪),Veeco 公司);通过傅里叶红外光谱仪(FTIR-8400)分析沉积膜的化学组成和结合状态;利用(由美国 MOCON(膜康)PERMATRAN-W 透湿仪的 3/33 和美国 Illinois 8000 型透氧性测试仪进行 WVTR 和 OTR 的测试。薄膜透氧性能测试主要是利用氧分子穿过薄膜扩散到另一侧的氮气中,被流动的氮气携带至传感器,通过对传感器测量氮气中氧气的浓度,从而计算出氧气透过量。透湿量的测试是将预先处理好的试样夹紧于测试腔之间,具有稳定相对湿度的氮气在薄膜的一侧流动,干燥氮气在薄膜的另一侧流动,由于湿度梯度的存在,水蒸气会从高湿侧穿过薄膜扩散到低湿侧,在低湿侧,透过的水蒸气被流动的干燥氮气携带至传感器,进入传感器时会产生同比例的电信号,通过对传感器电信号的分析计算,从而得出试样的水蒸气透过率等参数。

2 结论和讨论

2.1 薄膜厚度测试

因为使用载玻片测定厚度,并没有使用壳聚糖聚合物薄膜测定厚度,所以厚度基本相同。为了表征薄膜的沉积厚度,使用载玻片在厚度测定仪上进行测定。薄膜的沉积厚度随反应时间、输入功率以及 HMDS 比率的变化见图 2。在图 2b 中,30~120 W 薄膜的厚度是不断地增加的,但是在功率 60~90 W 变化的范围内,薄膜厚度的增加速率变慢。随着 HMDS 的比率 50%~100% 内的变化,薄膜的厚度也是有规律的增大。可以知道, HMDS 能够形成纳米薄膜层,而且薄膜的厚度随着沉积的时间、输入功

率以及 HMDS 的比率的变化,呈现一定的规律性变化。

2.2 红外光谱结果与分析

HMDS 与 O_2 比率、沉积时间和输入功率发生变化时薄膜的红外光谱见图 3。可以看到在 $1\ 026\text{ cm}^{-1}$ 左右有明显的 Si—O—Si 峰出现, $805\sim 820$

cm^{-1} 左右有明显的—Si—OH 峰产生^[6-7]。随着 HMDS 与 O_2 比率的增加,这 2 个峰值也发生一定的面积变化。红外的峰值在沉积时间为 10 min 的情况下要比 1 min 时大。同时,随着输入功率的变化 Si—O—Si 峰也发生明显的增大,这可能是由于输入功率增大,增强了分子之间的相互碰撞引起的。

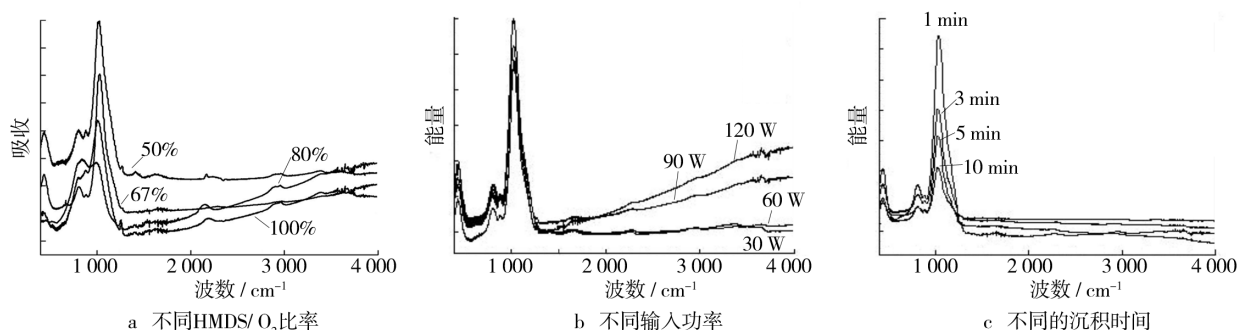


图 3 制备工艺条件对薄膜红外光谱的影响

Fig. 3 Influence of technical conditions on FTIR spectrum of the film

2.3 薄膜透氧率(OTR)和透湿率(WVTR)结果

薄膜 OTR 和 WVTR 测试结果见图 4, 薄膜的 WVTR 与 OTR 随着沉积时间的延长呈下降趋势, OTR 的变化趋势要比 WVTR 的大见图 4b。输入功率对薄膜阻隔性的影响见图 4a, 随着输入功率的增大, WVTR 与 OTR 先降低后增大。在输入功率达到

90 W 之后, WVTR 和 OTR 出现最低拐点。拐点的出现主要是由于在较大的功率下反应, 腔内各种粒子能增大导致等离子体表面刻蚀作用加大, 从而影响了表面的阻隔性能, 出现拐点性变化。随着 HMDS 比率的增大, WVTR 和 OTR 先是降低, 然后随着 HMDS 的继续增大阻隔性开始慢慢的降低。

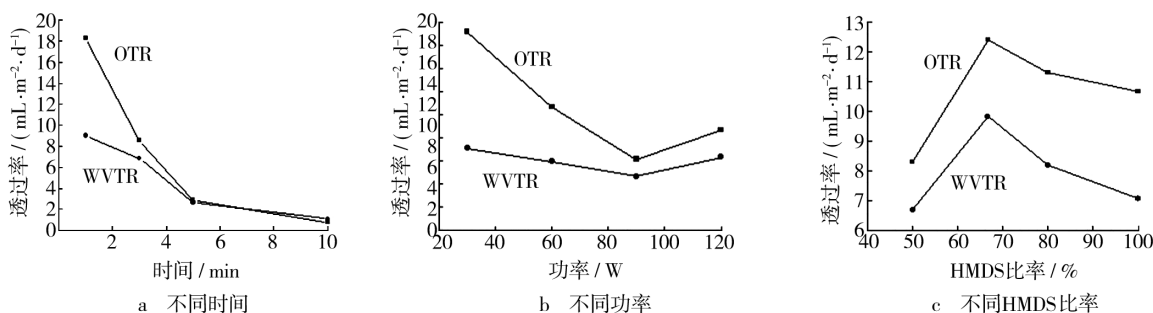


图 4 制备工艺条件对薄膜 WVTR 和 OTR 的影响

Fig. 4 Influence of technical conditions on WVTR and OTR of the film

2.4 气体透过率分析

从图 4 可以计算得到 OTR/WVTR 的数值, 两者的比率见图 5。OTR/WVTR 是薄膜允许不同气体透过性能的一项关键参数。从图 5a 可知, 氧气透过率与水蒸气透过率的比值随着沉积时间或者薄膜的厚度增加, 从 2.1 降低到 0.7。从图 5b 可知, 随

着输入功率的增大, 两者的比值总体呈下降趋势, 但是在输入功率到达 90 W 后两者比率又开始上升。图 5c 所示的曲线变化与图 5a 的变化趋势是相反的。图 5a, b 表明薄膜对水蒸汽和氧气的透过率在实验条件变化时呈降低的趋势, 因此, HMDS 比率进一步扩展了对水蒸汽和氧气的透过能力的差异。

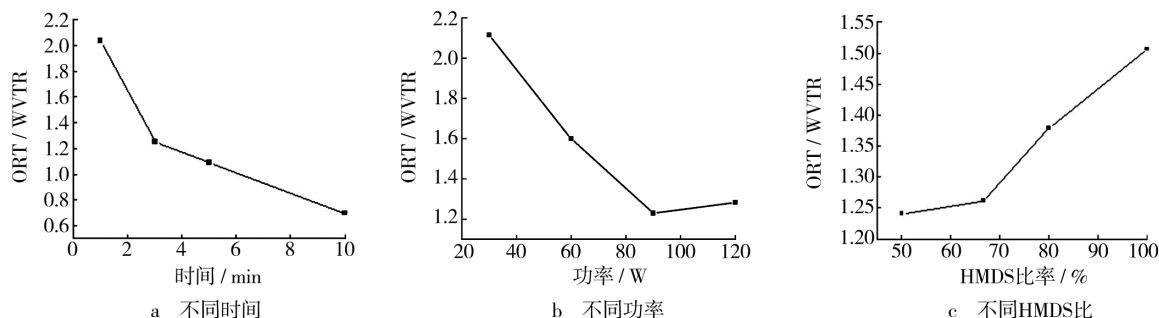


图5 制备工艺条件对薄膜气体透过率的影响

Fig. 5 Influence of technical conditions on OTR/WVTR value of the film

3 结论

采用 PECVD 的方法在 PET/壳聚糖载体上制备选择透过性薄膜。PET/壳聚糖薄膜原始的氧气透过率与水蒸气透过率的比值是 2.42,但是不同反应参数处理之后,薄膜的氧气透过率与水蒸气透过率的比值可以达到 0.7。经过等离子化学气相沉积之后的薄膜对气体的选择透过性发生了很大的变化,这些薄膜作为水果的保鲜包装值得进一步的研究。

参考文献:

- [1] XU Wen-cai, LI Dong-li, FU Ya-bo, et al. Development and Application of Intelligent Release Fresh-keeping Composite Packaging Films[J]. Advanced Materials Research, 2011, 174: 480.
- [2] 董志武, 孙作凯. 阻隔性塑料包装膜透氧率的图算法[J]. 包装工程, 1999, 20(3): 32—33.
DONG Zhi-wu, SUN Zuo-kai. Nomographs for Evaluating Oxygen Transmission Rate of Barriers Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 1999, 20(3): 32—33.
- [3] LEE C H, AN D S, PARK H J, et al. Wide-spectrum Antimicrobial Packaging Materials Incorporating Nisin and Chitosan in the Coating[J]. Packag Technol Sci, 2003(3): 99—106.
- [4] da SILVA Maria Lucia P, DEMARQUETTE Nicole R, TAN Ing H. Use of HMDS/hexane Double Layers for Obtaining Low Cost Selective Membrane[J]. Cellulose, 2003, 10(2): 171—178.
- [5] FU Ya-bo, CHEN Qiang, GE Yuan-jing. Characterizations of Low Surface Energy Film Polymerized in Continuous and Pulsed Plasmas[J]. Transaction of Beijing Institute of Technology, 2005(25): 254—258.
- [6] Del NOBILE M A, GAMMARIELLO Daniela. A Combination of Chitosan, Coating and Modified Atmosphere Packaging for Prolonging Fior di Latte Cheese Shelf Life[J]. Carbohydrate Polymers, 2009(78): 151—156.
- [7] DESPOND S, ESPUCHE E, DOMARD A. Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity[J]. J Polym Sci Pol Phys, 2001: 3114—3127.