

硅灰石填充保鲜膜的性能研究

闫成云, 韩永生

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 为增加保鲜膜透气和透湿性能, 以 LLDPE/LDPE (质量比 75:25) 为基材, 以硅灰石为填料, 制备了不同处理方式和不同添加量的硅灰石保鲜膜。结果表明: 随着硅灰石添加量的增加, 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低, 未经处理的硅灰石填充膜的透气和透湿量明显提高, 经偶联剂和酸处理的硅灰石能很好地提高与树脂的相容性, 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都高于未处理填充膜, 且透气系数和透湿系数与空白膜相比也有明显改善。

关键词: 硅灰石; 保鲜膜; 酸处理

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)01-0018-04

Research on Properties of Wollastonite Filled Fresh-keeping Film

YAN Cheng-yun, HAN Yong-sheng

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: LLDPE/LDPE (75:25, W/W) and wollastonite were used as the substrate and inorganic stuffing respectively to prepare fresh-keeping film of different treatments and different additives. The results showed that with the increase of added wollastonite amount, the tensile strength and elongation at break of the film decreases gradually, but oxygen rate and moisture content of the untreated film is improved a lot; the coupling agent and acid treatment improves the compatibility between wollastonite and the resin; the tensile strength and elongation at break of the treated film were better than the untreated, and oxygen rate and moisture permeability quantity are also improved obviously compared with the blank film.

Key words: wollastonite; fresh-keeping film; acid treatment

水果和蔬菜含有丰富的碳水化合物和维生素, 是人们生活的必需品^[1], 但是果蔬采后衰老加剧, 极易发生变质, 造成了大量的损失。采取安全、高效的果蔬保鲜技术, 减少果蔬采后损失, 已成为当务之急。目前采用无机填料填充制取的微孔保鲜膜具有良好的透气透湿性能, 并能降低成本, 在果蔬保鲜包装领域有较好的应用前景^[2-3]。

硅灰石属于一种链状偏硅酸盐 ($\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)。通常呈片状、放射状或纤维状集合体, 即使是微小颗粒仍保持纤维结构^[4]。填充于薄膜中, 可以明显提高薄膜的透气透湿性能, 且对薄膜力学性能影响较小^[5]。硅灰石经酸处理后, 其内部酸溶性氧化物被除去, 形成大量孔洞, 便于气体和过量水分的通过, 同时

表面积增大, 吸附性能增强, 可吸收果蔬呼吸作用产生的水分和乙烯气体, 达到保鲜目的^[6]。

1 实验

1.1 原料

线性低密度聚乙烯(LLDPE), 中国石油天然气股份有限公司; 低密度聚乙烯(LDPE), 北京燕山石化公司; 硅烷偶联剂(KH550), 白油, 乙酸, 95% (体积分数) 乙醇, 硅灰石>400目, 工业级, 市售; 浓盐酸(体积分数为37%), 北京北化精细化学品有限责任公司。

1.2 仪器和设备

哈普转矩流变仪(RM-200), 哈尔滨哈普电气技

收稿日期: 2012-05-26

作者简介: 闫成云(1986-), 男, 河南人, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料与保鲜包装技术。

通讯作者: 韩永生(1957-), 男, 天津人, 天津科技大学教授, 主要研究方向为塑料软包装材料及农产品物流保鲜包装技术。

术有限公司;电子分析天平(PB203-N),瑞士梅特勒-托利多公司;电子万能试验机,Instron3369,美国英斯特朗有限公司;VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR 22),布鲁克仪器公司;扫描电子显微镜(QUANTA200),荷兰 FEI 公司;透气测定仪(GDP-C),德国 BRRUGER 公司。

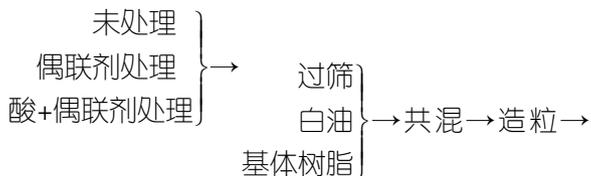
1.3 硅灰石的改性

偶联剂处理:称取一定量的硅烷偶联剂(硅灰石填料质量的1%),然后与pH值为3~5的95%(体积分数)的乙醇溶液充分混合搅拌至澄清,得到硅烷水解液。配制25%的矿物浆料并加热至90℃,加入偶联剂水解液,高速搅拌反应2h,然后将浆料抽滤后用无水乙醇和蒸馏水洗涤,抽滤、烘干、磨细、过筛,得到改性硅灰石^[7-8]。

酸处理:称取一定质量的硅灰石填料放入烧杯,水浴加热到50℃,一次性加入过量的浓盐酸,待充分反应后加入氢氧化钠至pH为4.0,然后将浆料抽滤后用蒸馏水洗涤,抽滤、烘干^[6]。

1.4 共混薄膜的制备

工艺流程:



吹膜→基本性能测试

加工条件见表1。

表1 共混薄膜生产工艺参数

Tab.1 The production process parameters of the blended film

工序	温度/℃				螺杆转速 (r·min ⁻¹)
	一区	二区	三区	四区	
造粒(2次)	130	160	170	165	40
吹膜	140	170	180	175	30

1.5 薄膜性能测定

1) 红外测试。利用 VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪对硅灰石粉末进行红外光谱测试,采用 KBr 压片法制样,扫描波数范围 4000 ~ 400 cm⁻¹,进行红外测试。

2) 力学性能测定标准为 GB/T 13022—91;透气性能测定标准为 GB/T 1038—2000;透湿性能测定标准为 GB/T 1037—1988。

3) 薄膜断面测试。将薄膜裁成 5 mm 宽的试样,

在液氮中脆断,然后对断面表面喷金,用扫描电子显微镜观察薄膜断面形貌。

2 结果与分析

2.1 硅灰石红外分析

硅灰石红外光谱见图1,曲线 a, b, c 分别是硅灰

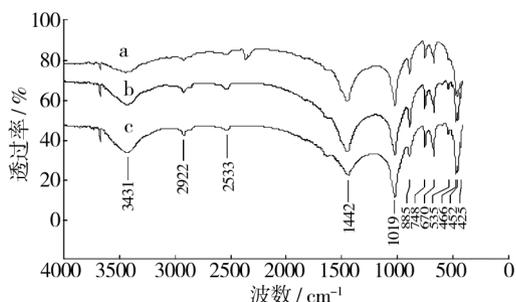


图1 改性前后硅灰石粉体红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of wollastonite of diatomite before and after modification

石未处理、经 KH-550 和经酸与 KH-550 共同处理后(以下简称“酸处理”)的红外光谱。从图1可以看出,b和c中在3431 cm⁻¹附近吸收峰得到加强,这是因为偶联剂水解产生的硅醇键与硅灰石表面羟基发生键合作用,形成了羟基二聚体,使得羟基吸收峰加强。在2922 cm⁻¹处出现的吸收加强峰,属于 KH550 的亚甲基的不对称和对称伸缩振动峰,表明 KH550 已经和硅灰石相结合。经过酸化处理的硅灰石 Si—O 键并未改变,只有在 535 cm⁻¹处的吸收峰减弱,可能是 Ca—O 键减少所致,这可能是由于酸与硅灰石中的 Ca—O 反应的缘故,说明酸处理并未使硅灰石的微观结构发生明显改变。

2.2 硅灰石对薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

不同添加量的硅灰石对薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响见图2和3,可以看出随着硅灰石含量(每100g基材所加硅灰石质量)的增大,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都在降低。在塑料填充中,填料是刚性粒子,为分散相,均匀地分散在基体树脂连续相中,与基体树脂没有任何连接,两相间存在着界面分离,在外力作用下基体树脂从填料颗粒表面很容易被拉开,受力面积减少,所以填充塑料膜的拉伸强度有所下降。经偶联剂处理的填料,填料表面不饱和羟基和偶联剂的羟基结合,硅烷分子的硅醇又相互缔结,填料表面由无机基团变为偶联剂的有机基团,使填料

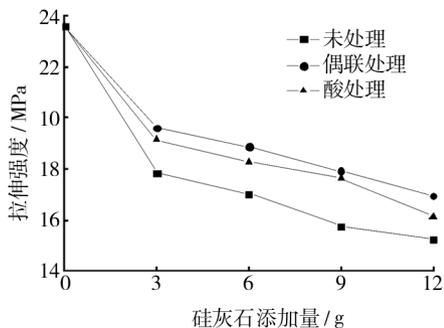


图2 硅灰石添加量对薄膜拉伸强度的影响

Fig. 2 Effects of wollastonite addition on tensile strength of the film

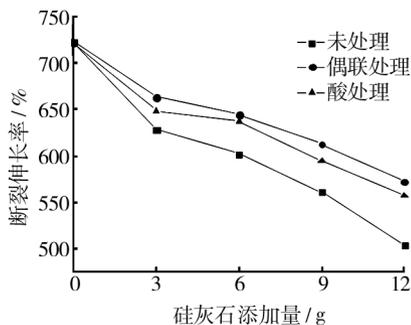


图3 硅灰石添加量对薄膜断裂伸长率的影响

Fig. 3 Effects of wollastonite addition on elongation rate at break of the film

与有机树脂较好地结合在一起,因此要比未处理膜的力学性能好。经酸处理的硅灰石虽然其表面也为有机基团,但因其酸溶物消失,空洞增多,减少了填料与树脂之间的界面结合,且其内部结构被部分破坏而形成缺陷,降低了薄膜的力学性能,因此其力学性能要差于偶联剂处理的膜。由于无机填料为刚性,减弱了大分子间的相对滑动,造成韧性下降,断裂伸长率随着填料含量的增大而降低。

2.3 硅灰石对薄膜透气性能的影响

不同处理方式的硅灰石添加量对保鲜膜的透气性能的影响见图4、图5。可以看出随着未处理硅灰石含量的增加,薄膜透气系数呈上升趋势,这主要是因为未经处理的硅灰石是极性的,与非极性树脂之间的界面粘结不好,两相存在明显的缺陷,气体分子可以通过这些缺陷透过聚合物薄膜,从而增加了薄膜的气体透过性。填料含量越多,缺陷越明显,透气性能越好。经过偶联剂处理后的硅灰石填充膜透气性逐步上升,但上升幅度较小,小于未处理硅灰石填充膜。

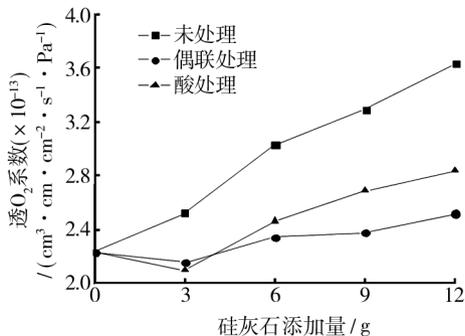
图4 硅灰石添加量对薄膜透O₂系数的影响

Fig. 4 Effects of wollastonite addition on oxygen permeation coefficient of the film

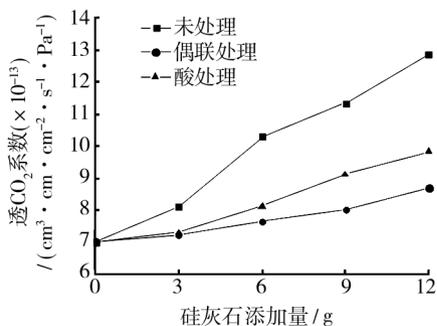
图5 硅灰石添加量对薄膜透CO₂系数的影响

Fig. 5 Effects of wollastonite addition

on carbon dioxide permeation coefficient of the film

这是因为当填料含量较少时,大部分被基体树脂所包裹,而且两相界面结合较好,使得气体分子不易透过,透气性降低。硅灰石颗粒呈片状,气体分子要穿过薄膜就必须迂回绕过填料粒子,这样就使气体分子透过薄膜的路径增大,透气系数减小。随着含量的增加,填料与薄膜界面缺陷增加,使透气性能有所增大。经酸处理过的硅灰石,比表面积增大,与基体树脂连接加强,但是由于其内部大量孔洞的出现,方便了部分气体分子的通过,所以随着填料含量的增加,其透气性高于偶联剂处理的膜。

2.4 硅灰石对薄膜透湿性能的影响

硅灰石添加量对薄膜透湿性能的影响见图6,随着硅灰石含量的增多,薄膜透湿系数不断增大。当较少含量的硅灰石分散在薄膜内部,不能形成有效的气体通过孔道和间隙,随着硅灰石含量的增加,均匀分散的硅灰石与薄膜基材之间形成新的孔道,相互之间可能会形成通道,有利于水分的通过。而未处理硅灰石填充膜的透湿性要大于偶联处理和酸处理的。这

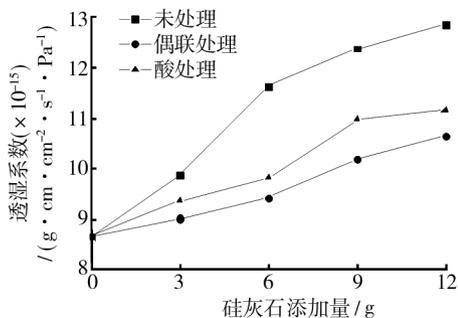


图6 硅灰石添加量对薄膜透湿系数的影响

Fig. 6 Effects of wollastonite addition

on vapor permeability coefficient of the film

是因为一方面无机硅灰石有亲水性,裸露在薄膜表面的填料可以吸收空气中的水分到薄膜表面聚集,增加了水分通过量;另一方面,未处理的填料和树脂间的缺陷也方便了水分子的通过。偶联处理填料填充膜,透湿系数增加幅度要远小于未处理填料填充膜。这是因为偶联剂处理后的硅灰石与树脂结合紧密,不能形成有效的通道,且填料表面由无机变为有机,降低了其表面能,疏水性增强,不利于对水分的吸收和水分在薄膜内的通过。酸化后硅灰石同样经过偶联处理,其吸湿特性与偶联剂处理填充膜类似,但是酸化后填料出现新的孔洞。这些孔洞一方面能吸附部分水分,方便水分子的通过;另一方面增加了水分通道的形成,因此其透湿性能要好于偶联剂处理膜,但要小于未处理填充膜。

2.5 硅灰石对薄膜微观结构的影响

通过扫描电镜分析不同改性方法所制薄膜的断面结构,结果见图7。从图7a中可以看出,未添加硅

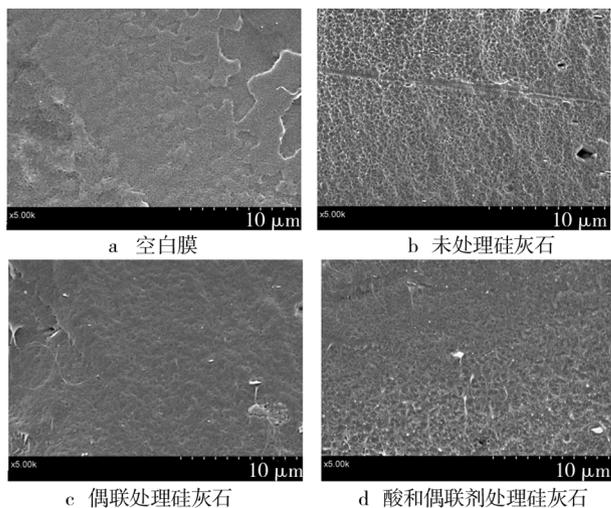


图7 硅灰石填充膜断面照片

Fig. 7 SEM section photos of the film filled with wollastonite

灰石的薄膜断面形貌比较平滑、平整,起伏不大,没有明显的裂纹,两相界面结合较好。从图7b中能看到,断裂时硅灰石从断面剥离留下的孔洞,这是因为未经处理的硅灰石和基体树脂间相容性差,存在分离界面^[9],填料被分割在基体树脂大分子的连续相中,两相间有较大空隙,当受外力作用时,硅灰石颗粒容易从树脂中脱落,因此薄膜的力学性能下降。图7c中存在的白色颗粒与基体树脂两相界面比较模糊,经偶联处理的硅灰石与树脂结合良好,降低了分散相和基体之间的界面张力,分散更均匀,共混物相容性提高。图7d中出现少许裂纹和表面不平整,是因为硅灰石经过酸处理,结构遭到破坏,颗粒变小,出现团聚现象,造成应力集中,使材料韧性降低,力学性能有所下降,差于偶联剂处理的膜。

3 结论

随着硅灰石含量的增加,聚乙烯薄膜的拉伸强度、断裂伸长率随之下降,而透气性能和透湿量随之增加。经偶联剂处理的硅灰石红外光谱图中羟基、甲基和亚甲基吸收峰增强,表明硅烷偶联剂和硅灰石很好地结合在一起。薄膜断面形貌分析表明,偶联剂处理能提高硅灰石与基体树脂的相容性,较未处理硅灰石填充膜的力学性能有所提高。

参考文献:

[1] 周晓媛,邓靖. 膨润土填充保鲜膜的研制及其应用[J]. 食品科学,2008,29(12):717-721.
ZHOU Xiao-yuan, DENG Jing. The Development of Bentonite Filled Fresh-keeping Film and Its Application[J]. Food Science, 2008, 29(12):717-721.

[2] 李家政. 微孔保鲜膜制备方法与应用[J]. 保鲜与加工, 2007(3):25-27.
LI Jia-zheng. The Preparation Methods and Application of Microporous Plastic Wrap[J]. Preservation and Processing, 2007(3):25-27.

[3] CHU Feng, KIMURA Yoshiharu. Structure and Gas permeability of Microporous Films Prepared by Biaxial Drawing of Polypropylene[J]. Polymer, 1996(37):573-579.

[4] 陈德良. 硅灰石的深加工及应用进展[J]. 矿产保护与利用, 2002, 20(8):41-46.

可以看出,温度每升高 10 ℃,水煮笋的 V_c 降解速率明显加快,再次说明了水煮笋内维生素 C 对热极为不稳定,真空包装水煮笋应贮藏常温下阴凉处。

3 结论

对 23,33,43 ℃ 储藏温度下的真空包装水煮笋进行了感官特性及营养成分的研究,发现温度对笋的品质变化有影响,温度的升高会加快笋的褪色,加速笋的软烂;而在不同温度下,笋内蛋白质和 V_c 的损失均符合动力学反应一级模型。水煮笋两大营养物质反应动力学模型的表征反映了温度对水煮笋品质变化速率的影响程度,对其货架期预测理论的研究奠定了基础。

参考文献:

- [1] 石全太,杨校生. 贮藏保鲜方法与再加工对毛竹笋营养成分的影响[J]. 林业科学研究,1994,7(5):492-497.
SHI Quan-tai, YANG Xiao-sheng. Influence of Storage Methods and Reprocessing on Nutritional Ingredient of Moso Bamboo Shoot[J]. Forest Research,1994,7(5):492-497.
- [2] LUO Zi-sheng, XU Xiao-ling, YAN Bi-fang. Accumulation of Lignin and Involvement of Enzymes in Bamboo Shoot during Storage[J]. Eur Food Res Technol,2008(226):635-640.
- [3] SATYA S, BALL M, SINGHAL P, et al. Bamboo Shoot Processing: Food Quality and Safety Aspect (A Review) [J]. Trends in Food Science & Technology,2010(21):181-189.
- [4] 张新. 建阳不同产地毛竹鲜笋品质特征分析[J]. 竹子研究汇刊,2009,28(3):46-51.
ZHANG Xin. Quality of Bamboo Shoot in Different Regions

of Jianyang City[J]. Journal of Bamboo Research, 2009,28(3):46-51.

- [5] 罗晓莉. 不同处理对竹笋采后木质化及品质的影响[D]. 重庆:西南大学,2007.
LUO Xiao-li. The Effect of Different Treatments on Postharvest Lignification and Quality of Bamboo Shoot [D]. Chongqing:Southwest University,2007.
- [6] GB 6195—86,水果、蔬菜维生素 C 含量测定法(2,6-二氯酚滴定法)[S].
GB 6195—86, Determination of Vitamin C in Vegetables and Fruits(2,6-dichloro-indophenol Titration Method) [S].
- [7] 白瑞华,王树东,邵琼. 保鲜剂 1-MCP 在雷竹笋保鲜中的应用[J]. 林业科技开发,2009,23(2):96-99.
BAI Rui-hua, WANG Shu-dong, SHAO Qiong. Application of 1-MCP to Fresh-keeping of Bamboo Shoot[J]. China Forestry Science and Technology,2009,23(2):96-99.
- [8] 仙鹏,傅泽田,刘雪,等. 生鲜农产品货架期预测研究进展[C]//李道亮. 第一届国际计算机及计算技术在农业中的应用研讨会暨第一届中国农村信息化发展论坛. 北京:中国农业科技,2007:336-341.
XIAN Peng, FU Zeng-tian, LIU Xue, et al. Research Development of Shelf-life Prediction for Perishable Food[C]//LI Dao-liang. The 1st Seminar about International Computer and Computing Technologies' Application on Agriculture and the 1st Symposium on Development of Rural Information in China. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology,2007:336-341.
- [9] GIANNAKOUROU M, TAOUKIS P. Kinetic Modeling of Vitamin C Loss in Frozen Green Vegetables under Variable Storage Conditions[J]. Food Chemistry,2003(83):33-41.

(上接第 21 页)

- CHEN De-liang. The Deep Processing and Application Progress of Wollastonite [J]. Mineral Protection and Utilization,2002,20(8):44-46.
- [5] 魏建新. 超细粉碎硅灰石的表面改性及在橡胶中的应用[J]. 化工矿物与加工,2006(1):13-15.
WEI Jian-xin. Surface Modification of Super Fine Crushing Wollastonite and Its Application in Rubber[J]. Mineral and Chemical Processing,2006(1):13-15.
- [6] 陈庆春,王廷吉. 聚乙二醇在硅灰石酸处理中的应用研究[J]. 精细化工,2000(10):570-571.
CHEN Qing-chun, WANG Ting-ji. The Application of Polyethylene Glycol on Wollastonite Acid Treatment [J]. Fine Chemical Industry,2000(10):570-571.
- [7] 徐梁,熊成东. 硅烷偶联剂对聚乳酸/硅灰石复合材料力

学性能的影响[J]. 技术与研究,2009(3):32-35.

- XU Liang, XIONG Cheng-dong. The Effect of Silane Coupling Agent Poly on Mechanics Properties of Lactic Acid/wollastonite Composite Materials [J]. Technology and Research,2009(3):32-35.
- [8] NAZHAT S N, KELLMAKI M, TORMALA P. Dynamic-mechanical Characterization of Biodegradable Composites of Hydroxyapatite and Poly lactides [J]. J Biomed Mater Res (Appl Biomater),2001,58:335-343.
- [9] 韩永生,崇政. PS/改性 PVA 共混片材的性能研究[J]. 包装工程,2010,31(11):59-62.
HAN Yong-sheng, CHONG Zheng. The Research on Properties of PS/modified PVA Blend Sheet [J]. Packaging Engineering,2010,31(11):59-62.