

## 特色栏目——纳米材料

# 微纳米多孔聚合物在食品包装和检测中的应用

王嫘<sup>1</sup>, 刘聪<sup>1</sup>, 许忠斌<sup>1,2</sup>

(1.浙江大学, 杭州 310027; 2.浙江申达机器制造股份有限公司, 杭州 310018)

**摘要:** 目的 系统介绍微纳米多孔聚合物的制备及其在食品包装和检测方面的应用。方法 以文献调研为主, 分析目前食品行业所用微纳米多孔聚合物的基材和制备加工方法, 及其在食品行业中的应用。结果 微纳米多孔聚合物可以和活性包装技术、食品检测技术相结合, 既可以作为包装材料, 也可以负载检测试剂或生物传感器等, 在食品行业有很多独特的应用, 开发多孔聚合物的更多功能和应用, 提高制备加工技术, 制造和使用过程生态化是今后研究的重点。结论 微纳米多孔聚合物因其独特的结构和功能, 在今后的食品行业有很广阔的应用前景。

**关键词:** 多孔聚合物; 食品包装; 食品检测

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)19-0001-07

## Application of Micronano Porous Polymers in Food Packaging and Detecting

WANG Lei<sup>1</sup>, LIU Cong<sup>1</sup>, XU Zhong-bin<sup>1,2</sup>

(1.Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2.Zhejiang Sound Machinery  
Manufacture Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** The work aims to systematically introduce the preparation and application of micronano porous polymers in food packaging and detection. The base material and preparation methods of micronano porous polymers applied in current food industry were analyzed based on literature study; meanwhile, the application of micronano porous polymers in food industry was discussed. Micronano porous polymer could be combined with active packaging technology and food detection technology. It could be used directly as packaging materials, as well as load detection reagents or biological sensors, etc., and had many unique applications in the food industry. It was the key point for future research to develop more functions and applications of porous polymer and improve the preparation technology to make the manufacturing and application processes ecological. The micronano porous polymer, owing to its unique structure and function, will have a wide range of application prospects in future food industry.

**KEY WORDS:** porous polymers; food packaging; food detection

微纳米多孔聚合物是指孔径小于 10 μm, 甚至达到纳米级别, 且泡孔分布均匀的多孔聚合物<sup>[1]</sup>, 结合了多孔材料与聚合物的优点, 如高比表面积和孔隙率、良好的加工性能、可选择的聚合物种类众多等<sup>[2]</sup>。此外, 多孔聚合物还具有密度小、缺口冲击强度和刚性质量比高、抗裂纹扩展能力强等优点<sup>[3]</sup>。在食品行业, 包装材料的功能从单一的物理隔离发展为物理、

化学、生物多方面综合作用。通过引入纳米技术实现食品的活性包装和智能包装是近些年的研究热点<sup>[4]</sup>。微纳米多孔聚合物可以直接作为食品包装材料, 尤其是开孔材料, 其泡孔相互连通, 形成复杂的通道, 可以通过控制泡孔的尺寸、形态、孔隙率以及纳米填料的类型和颗粒直径等因素<sup>[5-8]</sup>, 选择性地让小分子气体或流体通过材料。利用多孔包装材料的高孔隙度、

收稿日期: 2017-07-23

基金项目: 国家自然科学基金 (51373153, 21676244)

作者简介: 王嫘 (1991—), 女, 浙江大学硕士生, 主攻微纳米材料的加工。

通讯作者: 许忠斌 (1969—), 男, 浙江大学教授、博导, 主要研究方向为高分子材料成型加工、微纳米过程装备、包装新材料与技术。

渗透性和分子选择性，控制氧气、二氧化碳、乙烯和水蒸气等的透过率，调节食品的气体氛围，延长贮藏期。多孔聚合物也可以和近些年迅速发展起来的活性包装和智能包装技术相结合，在多孔框架中或孔隙表面负载抗菌剂、抗氧化剂、生物酶及生物传感器等<sup>[9]</sup>。此外，多孔结构可以负载试剂或生物传感器，实现食品质量的实时、快速检测，在食品质量检测等领域也有广泛应用。这里拟综述微纳米多孔材料在食品包装和质量检测等领域的应用，旨在指出目前存在的问题及发展趋势。

## 1 用于食品包装的多孔聚合物及其制备加工

随着生活水平和健康观念的提高，人们对食品安全的关注越来越多。食品包装作为食品工业的重要一环，对食品的质量安全、货架期长短乃至消费者的购物体验等都有较大的影响<sup>[10—11]</sup>。常用的食品容器和包装材料主要有塑料、纸、金属、瓷器、玻璃、橡胶、复合包装袋等<sup>[12]</sup>，其中聚合物包装材料因为质轻、强度高、透明性好、阻隔性良好、易加工、卫生安全性能良好等优点，从20世纪80年代进入包装领域后便得到飞快的发展<sup>[13]</sup>。

### 1.1 用于食品包装的聚合物基材

目前用于食品包装的聚合物主要有聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚酰胺等，也包括由其中几种材料复合而成的复合材料<sup>[14]</sup>。然而，现在广泛使用的食品包装塑料大多是不可降解的<sup>[15]</sup>，“白色污染”不仅带来视觉污染，而且会产生严重的生态环境污染。尤其是近十年来，塑料处理不当导致的污染问题日益严重，已成为新的研究焦点<sup>[16]</sup>，作为食品包装的塑料引起了广泛担忧，寻找更安全、可降解的绿色包装材料势在必行。

目前新型塑料的研究主要是开发全新塑料产品，或对已有塑料的性能进行完善以及提高某些性能<sup>[17]</sup>。以天然高分子材料为原料制作非石油基生物降解塑料，并用此来代替石油基塑料的做法具有重要的战略意义，是公认的十分有前途的发展方向<sup>[18]</sup>。其中研究较多的绿色包装塑料主要有全淀粉基生物降解塑料和化学合成生物降解塑料，如聚乳酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯等。此外，使用纳米粒子改性获得天然高分子纳米复合材料，及应用基因工程技术生产转基因生物降解塑料也是很有潜力的研究方向<sup>[19]</sup>。

绿色新材料本身存在脆性大、易发霉、耐高温性能差等缺点，需要进一步改性或合成以获得较好的柔韧性、抗拉抗冲击性和耐潮耐热性等<sup>[20—23]</sup>。Xie等<sup>[24]</sup>制备了聚丁二酸丁二醇酯与纳米纤维素复合材料，尹兴等<sup>[25]</sup>制备了聚乳酸与纳米纤维素复合材料，结果都

表明，添加适量的纳米纤维素可以显著提高聚合物的强度和韧性，改善聚合物的脆性以适应产品包装。Katančić Z等<sup>[26]</sup>将聚乙烯和聚己内酯制成双层薄膜，并在聚己内酯中加入沸石或磁铁矿，发现该双层薄膜不仅能提高阻隔性，热稳定性和力学性能也有所提高。

有的学者试图通过多种方法提高现有塑料的可降解性能，新的降解方法的发现可能使一些原不可降解塑料成为可降解塑料<sup>[27]</sup>。2016年日本庆应大学和京都工艺纤维大学的课题研究组与日本企业共同研究发现，一种细菌可以在6周内完全分解PET<sup>[28]</sup>。Mehmood等<sup>[29]</sup>在聚乙烯中加入二氧化钛纳米粒子制成光降解聚乙烯，证明其光分解速率与二氧化钛纳米粒子浓度成线性关系，且在紫外线中的分解速率大于可见光。Mao等<sup>[30]</sup>采用挤出吹塑工艺，利用低密度聚乙烯和木薯淀粉合成生物降解聚乙烯，在堆肥环境下，5个月后可分解10%以上。

### 1.2 多孔聚合物的制备方法

多孔聚合物制备的重点和难点主要在于形成强度适中、尺寸可控和结构均一的多孔结构<sup>[31]</sup>。经过多年的研究，已经开发出多种制备方法，如直接模板法、直接添加多孔相法、直接合成法、高内相乳液聚合法、界面聚合法、呼吸图法等<sup>[2, 9, 32]</sup>。

直接模板法本质上是一种模铸或铸造技术，可以直接复制具有稳定形态的预成型反结构模板，从而得到聚合物框架、孔大小形态、表面积特定的多孔结构，适用于制备球状、管状、有序空隙等多种结构的多孔聚合物，是合成多孔材料的一种简单和通用的方法<sup>[33]</sup>。直接模板法以原料划分有聚合物和单体2种方法，其中以聚合物为原料的有渗透法和层层组装法，以单体为原料的有传统聚合法、电化学聚合法<sup>[34—35]</sup>和可控/活性聚合法<sup>[2]</sup>。

直接添加多孔相法是将多孔材料直接添加到聚合物中，制得多孔复合材料。常用的纳米多孔添加剂包括自然界存在的沸石<sup>[36]</sup>、高岭土等，以及人工合成的多孔SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、纳米分子筛、碳纳米管等。此外，可以在多孔材料中添加抗菌剂、抗氧化剂、气体吸收剂和释放剂等添加剂，赋予包装材料不同的附加功能<sup>[37]</sup>。

直接合成法是在溶液聚合过程中直接生成孔，然后从孔中除去溶剂得到多孔材料的制备方法。直接合成法制得的多孔聚合物大都是由交叉或网状聚合物链组成。直接合成法不需要牺牲成分就可以产生孔结构，初始材料利用率高，制得孔的结构可以由设计聚合单体的结构来控制<sup>[38]</sup>，可制备出具有极高表面积和永久孔隙度的微孔聚合物<sup>[39]</sup>。

高内相乳液聚合法是指当常规乳液内相的体积分数增大至74%以上时，液滴变形为多面体结构，称

为高内相乳液。液滴周围是连续相的薄膜，去除内相就可以得到较高空隙率的多孔聚合物。高内相乳液聚合法得到的一般为大孔，孔体积和孔径大，孔之间的连通性好，具有较强的吸附能力<sup>[40]</sup>。

界面聚合法以微乳液中的单体液滴为液核，在界面开始聚合后，由于浓度梯度和聚合作用，这些单体就会扩散到液滴表面形成一个壳层，产生中空结构，形成 50 nm 至几百纳米的空心颗粒。因为目标材料一开始就溶解在液核内部，界面聚合法特别适用于合成纳米胶囊结构。

呼吸图法是在高湿度的条件下，在挥发性溶剂中进行聚合物溶液浇铸制备多孔聚合物薄膜的方法。由于溶剂挥发导致温度降低，在聚合物溶液表面凝结为高度有序的液滴，液滴沉入聚合物中即可得到含有有序蜂窝状多孔结构的聚合物薄膜。该制备方法工艺简单，且可以制备高规律图案薄膜，已经引起越来越多的关注。重防腐涂料漆酚钛高聚物（UTP）是漆酚和钛化合物的反应产物，只有用呼吸图法才能将 UTP 制成规则的蜂窝状多孔膜。

除上述方法之外，也有一些其他方法可制备多孔材料。如 Chalco-Sandoval 等<sup>[41]</sup>利用静电纺丝法制备了可用于食品包装的聚苯乙烯多孔薄膜。剑桥大学的相关学者和笔者所在的课题组采用结合了塑料薄膜、中空纤维和泡沫塑料的加工技术，研制出内含平行中空的微米级直径通道的微通道塑料薄膜<sup>[42–44]</sup>。

## 2 多孔聚合物在食品行业的应用

### 2.1 食品包装材料

随着食品工业的发展，包装材料越来越细分化、个性化，活性包装、智能包装等包装理念的发展，无菌包装、气调包装、吸氧包装、酶固定化包装等新的食品包装方法都对包装材料提出很多新要求<sup>[45–48]</sup>。利用多孔聚合物对气体成分进行调节可以有效延长食品保质期。相比于传统包装材料（如塑料、玻璃、金属等），多孔聚合物具有更好的透气性，且多孔结构可以用于负载抗菌剂、气体吸收剂或释放剂、生物酶等，非常适合作为活性包装材料。

碳纳米管能够在其内部实现超快的水蒸气扩散，也能对通过其间隙空间的气体进行除湿，将碳纳米管添加到聚合物中，可以制成选择性阻挡或渗透水汽的薄膜<sup>[49–50]</sup>，有效控制食品贮藏过程中的大气湿度。Salehifar 等<sup>[12]</sup>采用多壁碳纳米管/低密度聚乙烯纳米复合材料包装伊朗亚美尼亚式面包，结果表明，添加碳纳米管可以降低氧气和水的渗透性，从而降低霉菌生长速度，延长面包货架期。

对核桃、花生等含有丰富不饱和脂肪酸的食品，在贮存过程中，由于氧气、水分和微生物等多种因素

的作用，食品中的游离脂肪酸含量上升，逐渐产生苦味、酸臭味等不良气味，影响食品质量<sup>[51]</sup>。对氧气、二氧化碳含量和气体湿度进行调节可以减缓食品变质。果蔬类食品进行呼吸作用时，会吸收氧气、释放二氧化碳，同时还会产生少量促进果蔬成熟的乙烯气体<sup>[52]</sup>，因此可以通过降低氧气含量、提高二氧化碳含量和降低乙烯含量来延缓果蔬的成熟与衰老。He 等<sup>[53]</sup>采用高内相乳液聚合法以 4-氯甲基苯乙烯和二乙烯基苯为单体得到多孔共聚物，对多孔共聚物进行碱化和离子交换，引入季铵碱基，所制得的多孔聚合物可以根据湿度变化，从空气中可逆地吸收二氧化碳，且与相似功能的商业超滤膜相比，具有更高的吸附/解吸动力<sup>[53]</sup>。Kartal 等<sup>[54]</sup>研究了聚丙烯薄膜和负载吸氧剂的微孔聚丙烯薄膜对草莓保鲜期的影响，结果表明负载吸氧剂的聚丙烯薄膜可以将草莓的保鲜期延长到 4 周以上，保鲜效果远优于纯聚丙烯薄膜。

将抗菌剂负载在多孔结构中或使用一些本身具有抗菌活性的聚合物分子，可以制成多孔抗菌包装材料，在一定程度上可抑制微生物的生长繁殖，延长食品的货架期。Passarinho 等<sup>[55]</sup>将牛至油与一种高吸收率的多孔树脂混合，用无纺织物热封制成小包装袋，并将小袋各面分别用紫外线辐射 2 min，然后将小袋与切片面包一起置于密封包装中，对实验菌种（包括大肠杆菌、沙门氏菌和青霉菌等）的生长进行评估，结果表明，抗菌药包显著降低了菌种的生长速度，起到了延长保质期的作用<sup>[63]</sup>。高浓度的乙醇可抑制微生物营养细胞的生长，作为一种抗菌剂被广泛应用，常用的浸渍方法无法持久保证乙醇浓度，乙醇利用率较低，将粉末状的乙醇发生剂负载于多孔聚合物包装材料中制成香囊或衬垫，置于封闭的果蔬包装内部，可以起到长效释放乙醇的效果<sup>[56]</sup>。研究表明，乙醇发生剂的加入可以大大延长面包、蛋糕等食品的保质期，而且不会对食品的气味、口感等产生影响，有望成为传统防腐剂的替代品<sup>[57–59]</sup>。Baldino 等<sup>[60]</sup>采用超临界辅助相转化法在多孔醋酸纤维素薄膜中加入溶菌酶制得抗菌活性物质膜，并对薄膜的抑霉菌活性进行了测试，结果表明，溶菌酶能保持活性长达 90 h。

### 2.2 用于食品检测过程

检测是生产生活中的重要环节，可以监测和保障环境安全<sup>[61]</sup>、产品质量等。微纳米多孔聚合物由于具有吸附、过滤、分离等功能，在物质检测领域有广泛的应用<sup>[62–65]</sup>，如用来检测对硝基苯胺、环三亚甲基三硝胺和苦味酸<sup>[66]</sup>等。在食品行业，多孔聚合物除了直接用于食品包装材料外，也被广泛用于测试样品前处理，以及负载不同功能的传感器，制成食品质量检测或果蔬成熟度检测等生物传感器装置<sup>[67]</sup>。

检测分析中，一般目标分析物的含量较低，且样

品组成复杂,因此样品前处理的效果直接影响着分析方法的灵敏度、选择性、可靠性、速度等。将多孔材料与磁性微纳米材料相结合,可以制得磁性萃取材料、磁性吸附材料等,表现出良好的前处理效果<sup>[68]</sup>。武汉大学冯钰琦课题组<sup>[68-70]</sup>开发了一种新型的磁性聚合物复合材料,并将其作为磁性固相萃取介质应用于牛奶样品中11种磺胺类药物的预富集,及动物组织中苯并咪唑类药物的萃取,均取得了良好的效果。在电子鼻的样品处理系统中,虽然选择具有很高吸附能力的材料(如石墨碳捕获剂)可以提高灵敏度,但是这种吸附有时是不可逆的,可能会产生大量的水残留。多孔聚合物的吸附能力有限,但对水的亲和力较低,可以减少水蒸气对测试结果的影响,因此有时用多孔聚合物进行样品处理会取得更好的效果<sup>[71]</sup>。

在多孔材料中负载检测试剂或生物传感器可以用于食品中添加剂、腐败程度或成熟度等的实时监测。Esser等<sup>[72]</sup>利用碳纳米管的导电性和铜对乙烯的反应,在碳纳米管上负载铜制成便携式的乙烯检测装置。于婧怡等运用一步原位聚合法在石英晶体表面沉积不同原子比例的聚苯胺-氧化锌复合气敏薄膜,制成水果气体传感器,可以有效判断水果的贮藏状态<sup>[73]</sup>。笔者所在的课题组采用微通道膜作为反应平台,经过填充-凝胶化-冻干,在微通道内部形成淀粉基固体多孔介质,可以用于对食品中的过氧化氢进行半定量测量,检测过程操作简单、结果可靠且成本较低<sup>[74]</sup>。

许多食品是在真空或惰性气体(如二氧化碳、氮气)中保存的,因此需要密切监视氧气含量。Lu等<sup>[75]</sup>以三嵌段共聚物F127为软模板,采用共沉淀法制备了一种蜂窝状多孔氧敏聚苯乙烯微球,可以通过调节F127或聚苯乙烯在水相中的浓度进行改性。所制得的聚苯乙烯微球对氧气展现出良好的淬灭效率和可逆性,以及令人满意的发光反应,当聚苯乙烯微球从氮气氛围转移到空气中时,会直接从红色变成蓝色,可以用于防伪标签和货架食品包装上的动态标识。

### 3 问题及研究展望

微纳米多孔聚合物在食品领域中的快速发展,尤其是作为食品包装材料的独特优势,引起了人们多方面的关注。将多孔结构引入聚合物,大大拓宽了聚合物的特性和应用前景。目前用于食品工业领域的微纳米多孔聚合物也在不同程度上存在一些问题,值得深入研究。

1) 与活性包装技术的结合。多孔聚合物拥有很好的设计性,为其发展前景带来更多可能。多孔聚合物可以通过直接或后期的改性提高多方面性能,如强度、韧性、抗污性能等,也可以在多孔聚合物表面或内部引入功能组,使其能够有选择性地、可逆地对外界刺激(如pH值、温度和电场等)作出反应,解决

很多无机多孔材料难以解决的问题<sup>[2]</sup>。将多孔聚合物与活性包装技术相结合,发展功能化、智能化包装,以实现食品包装材料中负载物(抑菌剂、灭菌剂、生物酶或CO<sub>2</sub>等)与多孔结构的良好结合,延长缓释时间。

2) 实现大规模生产。大规模生产是许多潜在应用的先决条件,现有的制备技术生产规模有限,且成本普遍较高。有些制备方法需要溶剂、模板等遗弃成分,初始材料利用率难以达到100%。改进和发展多孔聚合物制备加工技术,发展低成本制备多孔聚合物的方法,需要不同领域的研究人员进行跨学科的交流与合作。

3) 多孔聚合物的生态化。环保是长久发展的保障,生态化是多孔聚合物实现更广泛应用的前提。多孔聚合物的生态化既包括生产制造过程的生态化,也包括处理过程的生态化。现有的制备技术多使用有机溶剂或其他危险性试剂,对环境和生产人员的安全存在威胁,因此应开发更安全的溶剂或新的制备加工方法,实现多孔聚合物的制备过程生态化。此外,聚合物多数难以降解,广泛使用会带来严重的环境问题,开发易降解塑料及新降解方法可以扩展多孔聚合物的应用。

### 4 结语

微纳米多孔聚合物结合了多孔材料与聚合物材料的特点和优势,同时与先进的微纳米技术相结合,在实现食品的活性包装、智能包装,及贮藏和运输等过程中的智能化方面具有独特的优势。随着研究和应用的深入,各种制备技术不断发展完善,更多的应用也不断得到开发。生态化、智能化将成为微纳米多孔聚合物在食品行业的重要发展方向之一。

### 参考文献:

- [1] 李洪春,张广成,顾军渭,等.微孔塑料的成型原理,制备和最新发展[J].工程塑料应用,2006,34(12): 76—79.  
LI Hong-chun, ZHANG Guang-cheng, GU Jun-wei, et al. Foaming Principle Preparation and Recent Research Progress of Microcellular Plastic[J]. Application of Engineering Plastics, 2006, 34(12): 76—79.
- [2] WU D, XU F, SUN B, et al. Design and Preparation of Porous Polymers[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 3959—4015.
- [3] 朱文利,周南桥,张志洪.开孔微孔塑料的研究进展[J].塑料,2004,33(2): 53—56.  
ZHU Wen-li, ZHOU Nan-qiao, ZHANG Zhi-hong. Study Progress on Open-celled Microcellular Plastics[J]. Plastic, 2004, 33(2): 53—56.
- [4] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10): 1629—1652.

- [5] CHEN F, MOURHATCH R, TSOTSIDIS T T, et al. Pore Network Model of Transport and Separation of Binary Gas Mixture in Nanoporous Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 315(1): 48—57.
- [6] RAJABBEIGI N, TSOTSIDIS T T, SAHIMI M. Molecular Pore-network Model for Nanoporous Materials. II: Application to Transport and Separation of Gaseous Mixtures in Silicon-carbide Membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345(1): 323—330.
- [7] XU L, SAHIMI M, TSOTSIDIS T T. Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of Transport and Separation of Gas Mixtures in Nanoporous Materials[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(7): 3252—3264.
- [8] WU Z, LIU Z, WANG W, et al. Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulation on Permeation and Separation of H<sub>2</sub>/CO in Nanoporous Carbon Membranes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2008, 64(1): 71—77.
- [9] 蒋海云, 吴若梅, 袁志庆, 等. 生态多孔食品包装材料的制备与应用[J]. 包装工程, 2016, 37(5): 1—6.  
JIANG Hai-yun, WU Ruo-mei, YUAN Zhi-qing, et al. Discussion on the Preparation Methods and Application of Ecological Porous Food Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 1—6.
- [10] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1766—1782.
- [11] 黄志刚, 刘凯, 刘科. 食品包装新技术与食品安全[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 161—166.  
HUANG Zhi-gang, LIU Kai, LIU Ke. New Technologies in Food Packaging and Food Safety[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(13): 161—166.
- [12] SALEHIFAR M, NEJAD M H B, ALIZADEH R, et al. Effect of LDPE/MWCNT Films on the Shelf Life of Iranian Lavash Bread[J]. *Pelagia Research Library*, 2013, 3(6): 183—188.
- [13] 唐赛珍. 食品用塑料包装材料的卫生安全性探析[J]. 新材料产业, 2016(2): 45—49.  
TANG Sai-zhen. Hygienic Safety Analysis of Plastic Packaging Materials for Food[J]. *Advanced Materials Industry*, 2016(2): 45—49.
- [14] 孙秋菊, 辛士刚. 塑料食品包装材料与食品安全[J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2014, 32(2): 151—155.  
SUN Qiu-ju, XIN Shi-gang. Plastic Food Packing Materials and Food Safety[J]. *Journal of Shenyang Normal University(Natural Science Edition)*, 2014, 32(2): 151—155.
- [15] DE AZEREDO H M C. Nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. *Food Research International*, 2009, 42(9): 1240—1253.
- [16] ERIKSEN M, LEBRETON L C M, CARSON H S, et al. Plastic Pollution in the World's Oceans: More Than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing Over 250, 000 Tons Afloat at Sea[J]. *PloS One*, 2014, 9(12): 913.
- [17] 李冻玲. 新型塑料及其研究应用进展浅析[J]. 当代石油石化, 2016, 24(8): 21—25.
- [18] LI Dong-ling. Brief Introduction of New-type Plastics and Its Advances in Research and Application[J]. *Petroleum & Petrochemical Today*, 2016, 24(8): 21—25.
- [19] 戴宏民, 戴佩华. 非石油基食品包装降解塑料的研发进展及应用[J]. 包装工程, 2016, 37(3): 18—24.  
DAI Hong-min, DAI Pei-hua. Research Progress and Application of Nonpetroleum-based Degradable Plastic Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(3): 18—24.
- [20] ZHANG H, HORTAL M, JORDÁ-BENEYTO M, et al. ZnO-PLA Nanocomposite Coated Paper for Antimicrobial Packaging Application[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 78: 250—257.
- [21] PAWAR S P, KUMAR S, MISRA A, et al. Enzymatically Degradable EMI Shielding Materials Derived from PCL Based Nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(23): 17716—17725.
- [22] PATWARY F, MATSKO N, MITTAL V. Biodegradation Properties of Melt Processed PBS/chitosan Biobased Nanocomposites with Silica, Silicate, and Thermally Reduced Graphene[J]. *Polymer Composites*, 2016 (1): 55—58.
- [23] LI H, LUO Y, QI R, et al. Fabrication of High-viscosity Biodegradable Poly (Butylene Succinate)/Solid Epoxy/carboxyl-ended Polyester Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(27): 55—58.
- [24] XIE L, XU H, NIU B, et al. Unprecedented Access to Strong and Ductile Poly (Lactic Acid) by Introducing In Situ Nanofibrillar Poly (Butylene Succinate) for Green Packaging[J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15 (11): 4054—4064.
- [25] 尹兴, 孙诚, 李悦, 等. 纳米纤维素/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 70—74.  
YIN Xing, SUN Cheng, LI Yue, et al. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers/Poly Lactic Acid Composite Packaging Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(17): 70—74.
- [26] KATANČIĆ Z, REŠČEK A, KREHULA L K, et al. Development of PE/PCL Double Layer Films for Food Packaging with Aluminium Oxide and Zinc Oxide Nanoparticles[C]// International Conference on Nanomaterials Research & Application, 2015.
- [27] GEWERT B, PLASSMANN M M, MACLEOD M. Pathways for Degradation Of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(9): 1513—1521.
- [28] YOSHIDA S, HIRAGA K, TAKEHANA T, et al. A Bacterium that Degrades and Assimilates Poly (Ethylene Terephthalate)[J]. *Science*, 2016, 351(8): 1196—1199.
- [29] MEHMOOD C T, QAZI I A, BAIG M A, et al. Enhanced Photodegradation of Titania Loaded Polyethylene Films in a Humid Environment[J]. *International Bio-*

- deterioration & Biodegradation, 2016, 113: 287—296.
- [30] MAO D, DO V, GRILLET A C, et al. Biodegradability of Polymer Film Based on Low Density Polyethylene and Cassava Starch[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 115: 257—265.
- [31] 汪怀远, 汪桂英, 张帅, 等. 多孔塑料的制备及多孔自润滑新材料的研究进展[J]. 塑料科技, 2011, 39(6): 88—91.  
WANG Huai-yuan, WANG Gui-ying, ZHANG Shuai, et al. Preparation of Porous Plastics and Research Progress of Self-lubricating Porous Materials[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(6): 88—91.
- [32] 马玉, 明广天, 班青, 等. 多孔材料的合成研究与应用[J]. 齐鲁工业大学学报, 2016, 30(3): 14—19.  
MA Yu, MING Guang-tian, BAN Qing, et al. Synthesis Research and Application on Porous Materials[J]. Journal of Qilu University of Technology, 2016, 30(3): 14—19.
- [33] MALGRAS V, JI Q, KAMACHI Y, et al. Templated Synthesis for Nanoarchitected Porous Materials[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(9): 1171—1200.
- [34] HU X M, SALMI Z, LILLETHORUP M, et al. Controlled Electropolymerisation of a Carbazole-functionalised Iron Porphyrin Electrocatalyst for CO<sub>2</sub> Reduction[J]. Chemical Communications, 2016, 52(34): 5864—5867.
- [35] DÖBBELIN M, TENA-ZAERA R, CARRASCO P M, et al. Electrochemical Synthesis of Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) Nanotube Arrays Using ZnO Templates[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 48(21): 4648—4653.
- [36] YAO J, WANG H. Zeolitic Imidazolate Framework Composite Membranes and Thin Films: Synthesis and Applications[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(13): 4470—4493.
- [37] 郭玉花, 黄震, 滕立军, 等. 纳米活性果蔬保鲜膜的制备研究[J]. 食品工业科技, 2008(7): 197—199.  
GUO Yu-hua, HUANG Zhen, TENG Li-jun, et al. Preparation of Nano-active Vegetable Fresh-keeping Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2008(7): 197—199.
- [38] SCHWAB M G, LENNERT A, PAHNKE J, et al. Nanoporous Copolymer Networks through Multiple Friedel-Crafts-alkylation-studies on Hydrogen and Methane Storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(7): 2131—2135.
- [39] LI B, SU F, LUO H K, et al. Hypercrosslinked Microporous Polymer Networks for Effective Removal of Toxic Metal Ions from Water[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 138(1): 207—214.
- [40] SILVERSTEIN M S. PolyHIPEs: Recent Advances in Emulsion-templated Porous Polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(1): 199—234.
- [41] CHALCO-SANDOVAL W, FABRA M J, LÓPEZ-RUBIO A, et al. Use of Phase Change Materials to Develop Electrospun Coatings of Interest in Food Pack-
- aging Applications[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 192: 122—128.
- [42] HALLMARK B, HORNUNG C H, MACKLEY M R. The Shape of Things to Come[J]. Polymer Processing, 2007(5): 32—34.
- [43] 曹佳培, 郑素霞, 许忠斌. 微通道塑料薄膜的挤出及应用前景[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 114—122.  
CAO Jia-pei, ZHENG Su-xia, XU Zhong-bin. Polymer Microcapillary Film Extrusion Process and Applications[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 114—122.
- [44] CAO Jia-pei, XU Zhong-bin, WANG Bai-cun, et al. Influence of Injection Air Pressure on the Microcapillary Formation within Extruded Plastic Films[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(23): 8188—8196.
- [45] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10): 1629—1652.
- [46] 敖静, 黄雪梅, 张昭其. 蔬菜气调贮藏保鲜技术研究进展[J]. 保鲜与加工, 2015(5): 72—76.  
AO Jing, HUANG Xue-mei, ZHANG Zhao-qi. Research Progress of Atmosphere Storage Technology of Postharvest Vegetables[J]. Storage and Process, 2015(5): 72—76.
- [47] 王文杰. 无菌包装技术探讨[J]. 中国包装工业, 2015(7): 54—55.  
WANG Wen-jie. Discussion on Aseptic Packaging Technology[J]. China Packaging Industry, 2015(7): 54—55.
- [48] 段绘叶, 李东立, 伊敏, 等. 吸氧型阻隔包装材料对橙汁品质的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(3): 275—278.  
DUAN Hui-ye, LI Dong-li, YI Min, et al. The Effect of Oxygen Scavenging Film Packaging Material on Quality of Orange Juice[J]. Science and Technology of Food Industry. 2014, 35(3): 275—278.
- [49] FORNASIERO F. Water Vapor Transport in Carbon Nanotube Membranes and Application in Breathable and Protective Fabrics[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2017, 16: 1—8.
- [50] RAMACHANDRAIAH K, HAN S G, CHIN K B. Nanotechnology in Meat Processing and Packaging: Potential Applications: a Review[J]. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, 2015, 28(2): 290.
- [51] 徐华. 气调贮藏对生核桃仁及其加工品品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.  
XU Hua. Effects of Modified Atmosphere Storage on the Quality of Walnut Kernels and Processed Products[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011.
- [52] 隋思瑶, 王毓宁, 马佳佳, 等. 活性包装技术在果蔬保鲜上的应用研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(9): 1—6.  
SUI Si-yao, WANG Yu-ning, MA Jia-jia, et al. Research Advances of Application of Active Packaging Technology in Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 1—6.
- [53] HE H, LI W, LAMSON M, et al. Porous Polymers Prepared via High Internal Phase Emulsion Polymeri-

- zation for Reversible CO<sub>2</sub> Capture[J]. Polymer, 2014, 55(1): 385—394.
- [54] KARTAL S, ADAY M S, CANER C. Use of Micro-perforated Films and Oxygen Scavengers to Maintain Storage Stability of Fresh Strawberries[J]. Postharvest Biology & Technology, 2012, 71(1): 32—40.
- [55] PASSARINHO A T P, DIAS N F, CAMILLOTO G P, et al. Sliced Bread Preservation through Oregano Essential Oil-Containing Sachet[J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37(1): 53—62.
- [56] MALE U, JO E J, PARK J Y. Surface Functionalization of Honeycomb-patterned Porous Poly (ε-caprolactone) Films by Interfacial Polymerization of Aniline[J]. Polymer, 2016, 99: 623—632.
- [57] JANJARASSKUL T, TANANUWONG K, KONGPENSOOK V, et al. Shelf Life Extension of Sponge Cake by Active Packaging as an Alternative to Direct Addition of Chemical Preservatives[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 57(2): 166—174.
- [58] LATOU E, MEXIS S F, BADEKA A V, et al. Combined Effect of Chitosan and Modified Atmosphere Packaging for Shelf Life Extension of Chicken Breast Fillets[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 55(1): 263—268.
- [59] LATOU E, MEXIS S F, BADEKA A V, et al. Shelf Life Extension of Sliced Wheat Bread Using Either an Ethanol Emitter or an Ethanol Emitter Combined with an Oxygen Absorber as Alternatives to Chemical Preservatives[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 52(3): 457—465.
- [60] BALDINO L, CARDEA S, REVERCHON E. Supercritical Assisted Enzymatic Membranes Preparation, for Active Packaging Applications[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 409—418.
- [61] RÄUPKE A, PALMA-CANDO A, SHKURA E, et al. Highly Sensitive Gas-phase Explosive Detection by Luminescent Microporous Polymer Networks[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 118.
- [62] DESHMUKH A, BANDYOPADHYAY S, JAMES A, et al. Trace Level Detection of Nitroanilines Using a Solution Processable Fluorescent Porous Organic Polymer[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 20(4): 4427—4433.
- [63] GOPALAKRISHNAN D, DICHTEL W R. Real-time, Ultrasensitive Detection of RDX Vapors Using Conjugated Network Polymer Thin Films[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(11): 3813—3816.
- [64] GU C, HUANG N, WU Y, et al. Design of Highly Photofunctional Porous Polymer Films with Controlled Thickness and Prominent Microporosity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(39): 11540—11544.
- [65] NOVOTNEY J L, DICHTEL W R. Conjugated Porous Polymers for TNT Vapor Detection[J]. ACS Macro Letters, 2013, 2(5): 423—426.
- [66] 孙立波, 梁志强, 于吉红. 一锅法 Suzuki-Heck 反应构筑基于 4-乙烯基苯硼酸的发光多孔有机聚合物[J]. 化学学报, 2015, 73(6): 611—616.
- SUN Li-bo, LIANG Zhi-qiang, YU Ji-hong. One-pot Suzuki-Heck Reaction to Construct Luminescent Microporous Organic Polymers Based on 4-Vinylphenylboronic Acid[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, 73(6): 611—616.
- [67] BANDYOPADHYAY S, PALLAVI P, ANIL A G, et al. Fabrication of Porous Organic Polymers in the Form of Powder, Soluble in Organic Solvents and Nanoparticles: a Unique Platform for Gas Adsorption and Efficient Chemosensing[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(20): 3775—3780.
- [68] 高强, 冯钰锜. 磁性微纳米材料的功能化及其在食 物样品前处理中的应用进展[J]. 色谱, 2014, 32(10): 1043—1051.
- GAO Qiang, FENG Yu-qi. Magnetic Micro-/Nanomaterials: Functionalization and Their Applications in Pretreatment for Food Samples[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(10): 1043—1051.
- [69] GAO Q, LUO D, DING J, et al. Rapid Magnetic Solid-phase Extraction Based on Magnetite/Silica/Poly (Methacrylic Acid-co-Ethylene Glycol Dimethacrylate) Composite Microspheres for the Determination of Sulfonamide in Milk Samples[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 35: 5602.
- [70] HU X Z, CHEN M L, GAO Q, et al. Determination of Benzimidazole Residues in Animal Tissue Samples by Combination of Magnetic Solid-phase Extraction with Capillary Zone Electrophoresis[J]. Talanta, 2012, 89(2): 335—341.
- [71] 程超, 周志, 汪兴平. 电子鼻在食品科学中的应用 [J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2014, 32(1): 5—11.
- CHENG Chao, ZHOU Zhi, WANG Xing-ping. Application of Electronic Nose in Food Science[J]. Journal of Hubei University for Nationalities(Natural Science Edition), 2014, 32(1): 5—11.
- [72] ESSER B, SCHNORR J M, SWAGER T M. Gas Using Carbon Nanotube-based Devices: Utility in Determination of Fruit Ripeness[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(23): 5752—5756.
- [73] 于婧怡. 基于聚苯胺及其复合材料的 QCM 气体传 感器研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2015.
- YU Jing-yi. Research on QCM Gas Sensors Based on Polyaniline and Its Composites[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2015.
- [74] XU Z, JIANG F, ZHOU F, et al. Determination of Hydrogen Peroxide Using Novel Test Strips Based on Plastic Microcapillary Film[J]. Analytical Methods, 2017, 9(21): 3230—3236.
- [75] LU S, XU W, CHEN Y, et al. Soft Template Synthesis of Honeycomb-like Ratiometric Oxygen Sensitive Poly(styrene) Nanospheres and their Application in Anti-counterfeiting Authentication and Food Packaging Dynamic Indication[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 232: 585—594.