

用于食用油的高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装

王赛, 李少玮, 刘昌树

(佳格投资(中国)有限公司, 上海 201103)

摘要: **目的** 为开发一种用于食用油的高阻隔抗紫外线(UV)功能片材,用于小容量食用油的泡罩包装,便于携带且方便一次性使用。**方法** 研究基于高阻隔塑料乙烯-乙烯醇共聚物 EVOH,通过多层共挤和多层复合技术,得到一种4层结构的高阻隔片材 CPP/APET/PE-EVOH/PE,通过电子万能试验机和气体透过率测定仪对片材的力学性能、水蒸气透过率、氧气透过率进行测定,并通过不同材料对比分析该材料在食用油包装中对食用油货架期的影响。**结果** 结果表明,片材的力学性能优异,水蒸气透过量为 $2.0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,氧气透过量为 $0.6 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 。该材料用于食用油包装,在温度 45°C 、相对湿度 50%条件下贮存 30 d 后,橄榄油过氧化值的变化量为 1.22 mmol/kg ,远低于 GB/T 23347—2009《橄榄油、油橄榄果渣油》中特级初榨橄榄油的上限值(10 mmol/kg)。**结论** 该高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装可用于食用油包装,可减缓食用油氧化变质,并保留食用油原有香味。

关键词: 高阻隔抗紫外线;泡罩包装;小容量;食用油;减缓氧化

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)13-0131-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.13.017

Blister Packaging Sheet for Edible Oil Packaging with High Barrier UV Resistance

WANG Sai, LI Shao-wei, LIU Chang-shu

(Standard Investment (China) Co., Ltd., Shanghai 201103, China)

ABSTRACT: The purpose of this study is to develop a kind of high barrier anti-ultraviolet (UV) functional sheet for edible oil, which is easy to carry and easy to be used once. In this paper, a four layer high barrier sheet CPP/APET/PE-EVOH/PE was prepared by multi-layer coextrusion and multi-layer composite technology of high barrier plastic (ethylene vinyl alcohol copolymer EVOH). The mechanical properties, water vapor permeability and oxygen permeability of the sheet were measured by electronic universal testing machine and gas permeability tester. The effects of different materials on the shelf life of edible oil were compared and analyzed. The results showed that the sheet had excellent mechanical properties, the water vapor transmittance was $2.0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$, and the oxygen transmittance was $0.6 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$. For edible oil packaging, after storage at 45°C and 50% for 30 days, the variation of the olive oil peroxide value was 1.22 mmol/kg , which was lower than the upper limit for extra virgin olive oil in the national standard GB/T 23347—2009 *Olive oil and olive pomace oil*: 10 mmol/kg . The conclusion is that the new type of high barrier flexible packaging can be used in portable blister packaging of edible oil, which can effectively slow down the oxidation deterioration of edible oil and retain its original flavor.

KEY WORDS: high barrier resistance to ultraviolet; blister packaging; small capacity; edible oil; slow oxidation

食用油作为日常必需的食品之一,其质量和安全性与人体健康息息相关^[1]。食用油频繁地接触空气、水分、光线和高温时都会加剧氧化,导致油脂酸败,并产生醛、酮等有害混合物^[2]。油脂类食品的氧化通常是影响其质量损失和货架期缩短的主要因素^[3]。

文中主要开发一种复合软包装材料,目的在于降低氧气和紫外线对食用油氧化的影响。通过采用高阻隔材料(即提升软包装的阻氧性能)来降低氧气与食用油接触反应提升食用油品质;通过提升软包材的抗紫外线性能降低紫外线对食用油品质的影响。抗紫外线膜中含紫外线吸收剂,且呈分子级分散状态,且其中紫外线吸收剂能有效阻隔 200~400 nm 波段紫外线,避免食用油在日光条件下氧化变质。目前市面上食用油的包装方式主要以 PET 瓶和玻璃瓶为主,缺乏高阻隔材料保证食用油质量。高阻隔包装材料可有效阻隔包装环境中氧气、紫外线等的渗入,能够显著延长包装食品的货架期^[4-5]。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:CPP/APET/PE-EVOH/PE 复合泡罩片材、PVC/PVDC 复合材料、PVC/OEO 复合材料。

主要仪器:TH-225DH 恒温恒湿试验箱,山东卡博恩工程机械有限公司;WDW-10 电子万能试验机,上海松顿仪器制造有限公司;C230H 气体透过率测试仪,济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PE-EVOH 共挤薄膜的制备

采用多层共挤制备工艺将 PE,EVOH 2 种材料混合并向混料中加入增容剂 PE-g-GMA 后经挤出机加热熔融^[6],其中 PE 材料的加热温度为 180℃,EVOH 材料的加热温度为 210℃,增容剂 PE-g-GMA 的加热温度为 190℃^[7],通过三层模头挤出,使得熔体在激冷上冷却成铸片^[8]。铸片经 50℃水浴预热,再经 70℃的水浴进行调湿处理,调湿结束后使用气刀吹干铸片表面的残留的水分^[9],最后使用常规的薄膜收卷机收卷制备得到的 PE-EVOH 共挤复合薄膜,通过对其进行力学性能及阻隔性能的测定,与单层 EVOH 薄膜对比,该 PE-EVOH 共挤薄膜在力学性能方面的变化不大,但在阻隔性能方面显著上升,尤其在阻氧性能方面极其优越^[10]。

1.2.2 CPP/APET/PE-EVOH/PE 复合泡罩片材的制备

CPP/APET/PE-EVOH/PE 高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装片材主要是由四层薄膜结构组成,内层热封层材料为聚乙烯(PE)薄膜或改性聚丙烯(PP)薄膜,

厚度为 10~40 μm;中间第 1 层阻隔层材料为聚乙烯(PE)与乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)2 种材料经多层共挤工艺所制得的薄膜,其中 EVOH 厚度为 5~30 μm,PE 厚度为 10~40 μm,多层共挤制备而得的阻隔层使得泡罩片材的氧气透过量小于 0.8 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa),对氧气有着优异的阻隔性;中间第 2 层成型层材料厚度为 150~300 μm 的非结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯(APET)片材,其中质量分数为 2%~8%的抗紫外线(UV)聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂,抗 UV 功能使得该泡罩片材在波长 200~400 nm 的光照下,光透射比小于 10%,达到有效抵抗紫外线、减缓食用油氧化反应速率的目的;外层印刷层材料可采用流延聚丙烯(CPP)薄膜、PET 薄膜或 PP 薄膜,其厚度为 30~80 μm。

高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装片材每层材料之间的复合可以采用湿法粘结层合、干法粘结层合等 2 种复合方式。湿法粘结层合指将单组分或双组分的无溶剂型聚氨酯胶黏剂加到基材上,然后立即与第 2 层材料复合在一起,从而制得层合材料的工艺^[11]。干法粘结层合指将含溶剂型的胶黏剂涂布于基材上,经烘干蒸发掉溶剂,再与另一层基材贴合在一起,经冷却、熟化后制得层合材料的工艺^[12]。将复合工艺制备得到的材料通过泡罩包装设备吹塑成型,从而得到具有高阻隔性 UV 功能的食用油泡罩包装。

采用湿法粘结层合工艺制备泡罩片材,结构见图 1。内层材料聚乙烯 PE 薄膜与中间阻隔层材料聚乙烯 PE、乙烯/乙烯醇共聚物 EVOH 共挤薄膜通过湿法粘结层合进行层合;中间抗 UV 成型层非结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯 APET 片材与外层材料流延聚丙烯 CPP 薄膜通过湿法粘结层合进行层合,热封层、阻隔层、抗 UV 成型层以及印刷层之间均有粘结层,最终制成所述的具有高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装材料。

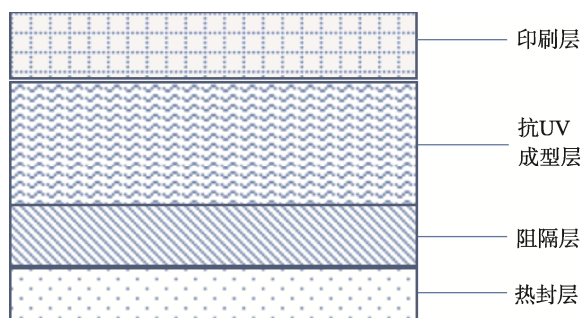


图 1 湿法粘结层合包装片材的断面结构
Fig.1 Schematic diagram of section structure of wet-bonded laminated packaging sheet

采用干法粘结层合工艺制备泡罩片材,结构见图 2。内层聚乙烯 PE 薄膜、中间阻隔层聚乙烯 PE、乙烯/乙烯醇共聚物 EVOH 共挤薄膜、中间抗 UV 成型层非结晶化聚对苯二甲酸乙二醇酯 APET 片材、外层

流延聚丙烯 CPP 薄膜也可以通过干法粘结层合技术进行层合, 最终制成所述的具有高阻隔抗 UV 功能的泡罩包装材料。

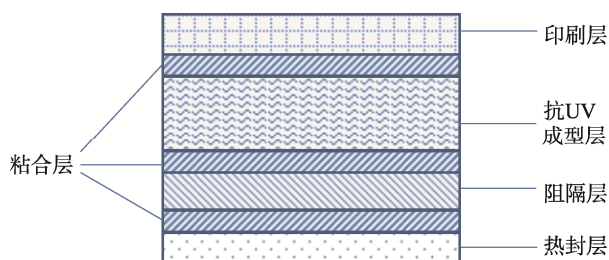


图 2 干法粘结层合包装片材的断面结构
Fig.2 Schematic diagram of section structure of dry bonding laminated packaging sheet

1.2.3 泡罩片材的厚度及力学性能测定

将制备得到的泡罩片材试样通过恒温恒湿箱进行预处理后测量其性能指标。将泡罩包装片材裁取为横纵向各 5 条, 样品尺寸为 15 mm×150 mm。选取表面无刮痕的样品片材, 片材边缘必须光滑且没有缺陷, 否则实验结果精确性较差^[13]。在每截片材上任意取 3 个点, 用螺旋测微器测量其厚度, 精确至 0.001 mm, 将 5 组数据取均值得到片材厚度。片材拉伸强度的测量参考 GB/T 1040.1—2018《塑料 拉伸性能的测定》中的方法。

1.2.4 泡罩片材的热合强度测试

参考 QB/T 2358—1998《塑料薄膜包装袋热合强度试验方法》的方法测定片材热合强度。以热合部位为中心, 将试样两端夹在试验机的 2 个夹具上, 夹具间距离为 50 mm, 试验速度为 300 mm/min, 读取试样断裂时的最大载荷, 取 10 组试样的算术平均值作为该试样的热合强度, 单位为 N/15 mm。

1.2.5 泡罩片材的透湿透氧性能测试

将泡罩片材经恒湿恒温箱进行预处理后再测定其透湿透氧。泡罩片材的水蒸气透过率的测试参考 GB/T 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法》中的杯式法^[14]; 氧气透过率的测试参考 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法》中的压差法。

1.2.6 泡罩片材检测橄榄油理化指标

将橄榄油分别置于玻璃瓶、普通包装、所制备的高阻隔抗 UV 泡罩包装等 3 种材质中, 放于 (45±1)℃的烘箱内, 分别在第 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 周取样, 进行橄榄油理化指标的测定, 过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》, 酸价的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》。

1.3 泡罩片材的性能计算

拉伸强度 (tensile strength, σ) 计算见式 (1)。

$$\sigma = \frac{F}{wd} \quad (1)$$

式中: σ 为抗拉强度 (MPa); F 为试样拉断时的最大拉力 (N); w 为试样的宽度 (mm); d 为试样的厚度 (mm)。

断裂伸长率 (elongation at break, ε) 计算见式 (2)。

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \quad (2)$$

式中: ε 为断裂伸长率 (%); L_0 为试样的原始长度 (mm); L_1 为试样断裂时被拉伸后的长度 (mm)。

水蒸气透过率 (Water vapor transmittance, W_{VT}) 的计算见式 (3)。

$$W_{VT} = \frac{24\Delta m}{A \cdot t} \quad (3)$$

式中: W_{VT} 为水蒸气透过率 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$); Δm 为 t 时间内的质量增加量 (g); A 为试样透水蒸气的面积 (m^2); t 为质量增量稳定后的 2 次间隔时间 (h)。

氧气透过率 (Oxygen transmission rate, O_{TR}) 的计算式见式 (4)。

$$O_{TR} = \frac{\Delta P}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \times \frac{T_0}{P_0 T} \times \frac{24}{(P_1 - P_2)} \quad (4)$$

式中: O_{TR} 为氧气透过率 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$); $\Delta P/\Delta t$ 为在稳定透过时, 单位时间内低压室气体压力变化的算术平均值 ($\text{Pa}/24 \text{ h}$); V 为低压室体积 (cm^3); S 为试样的试验面积 (m^2); $P_1 - P_2$ 为试样两侧的压差 (Pa); T_0, P_0 为标准状态下的温度 (273.15 K) 和压力 (101.3 kPa)。

2 结果与分析

2.1 CPP/APET/PE-EVOH/PE 泡罩片材性能分析

拉伸强度、热合强度、水蒸气透过率、氧气透过率等 4 项指标是衡量塑料制品优异程度的主要性能指标^[15]。PVC/PVDC, PVC/OEO 复合薄膜因二者具有优异的阻水阻氧性能, 使得其在片材方面的应用极其广泛, 如药物的泡罩包装、贴体包装的托盘等^[16]。由表 1 可得, 与 PVC/PVDC, PVC/OEO 复合薄膜相比较, 所制备得到的 CPP/APET/PE-EVOH/PE 泡罩片材在拉伸强度、热合强度、氧气透过率方面均有所提升, 其中纵向拉伸强度高达 247.52 MPa, 横向拉伸强度高达 263.59 MPa, 远大于国标规定的 $\geq 30 \text{ MPa}$, 表现出了韧性大、不易脆化等特点; 热合强度值为 70.96 N/15 mm, 相较于另外 2 种材料, 具有较强的封合能力; 尤其在氧气透过率方面, 其值低至

表 1 不同塑料材质的性能指标变化
Tab.1 Performance index changes of different plastic materials

材质	拉伸强度 (纵/横)/MPa	热合强度/ (N·(15 mm) ⁻¹)	水蒸气透过率/ (g·(m ² ·24 h) ⁻¹)	氧气透过率/ (cm ³ ·(m ² ·24 h·0.1 MPa) ⁻¹)
CPP/APET/PE-EVOH/PE	247.52/263.59	70.96	1.9	0.1
PVC/PVDC	50.6/48.6	15	0.7	1.8
PVC/OEO	51/48	12.9	0.14	0.5

0.1 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa), 远低于国标规定的≤0.8 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa), 体现了优异的阻氧性能, 从而达到减缓内装食用油的氧化变质速率、保留食用油香味的效果。虽然其水蒸气透过率较其他 2 种材料有所下降, 但依旧符合国标规定的≤2.5 g/(m²·24 h), 不影响在食用油包装方面的使用。

2.2 橄榄油过氧化值测定

食用油中含大量不饱和脂肪酸, 氧气对其品质影响巨大^[17]。判断食用油在制备得到的高阻隔抗 UV 泡罩包装中的质量变化情况, 即分别测定橄榄油置于玻璃瓶、PVC/PE 泡罩包装、PVC/CPP 泡罩包装、CPP/APET/EVOH/PE 泡罩包装等 4 种包装形式中, 其过氧化值与酸价随时间的变化情况。

由图 3 可得, 在温度为 45 ℃, 相对湿度为 50% 条件下储存, 随着储藏时间的增加, 玻璃瓶装的橄榄油过氧化值无明显变化; PVC/PE 与 PVC/CPP 包装的橄榄油过氧化值不断增大, 在第 25 天后超过上限值 10 mmol/kg; 制备的高阻隔抗 UV 材料包装的橄榄油过氧化值变化量为 0.9 mmol/kg, 经过 30 d 储存, 其过氧化值依然低于 GB/T 23347—2009《橄榄油、油橄榄果渣油》中特级初榨橄榄油的上限值 (10 mmol/kg)。

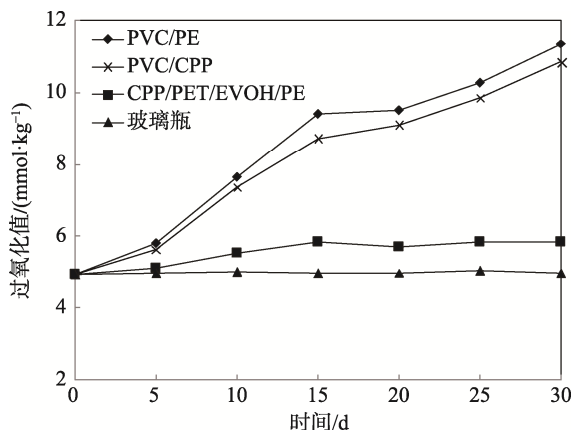


图 3 橄榄油在不同包装材料中过氧化值的变化
Fig.3 Changes of peroxide value of olive oil in different packaging materials

2.3 橄榄油酸价的测定

由图 4 可得, 在温度为 45 ℃, 相对湿度为 50%

条件下储存, 随着储藏时间的增加, 高阻隔泡罩包装的橄榄油酸价无明显变化, 酸价值上升速率缓慢, 与玻璃瓶包装的酸价值基本一致, 仍低于标准值 0.60 mmol/kg。材质 PVC/CPP 制成的包装, 酸价值在第 30 天达到 0.59 mmol/kg, 接近于橄榄油酸价上限值。

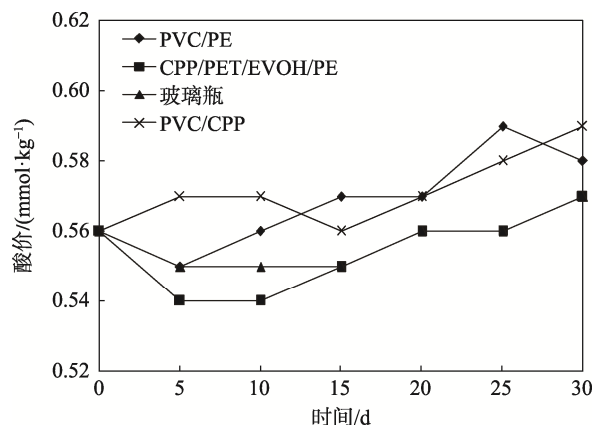


图 4 橄榄油在不同包装材料中酸价的变化
Fig.4 Changes of acid price of olive oil in different packaging materials

3 结语

开发了一种高阻隔抗 UV (紫外线) 功能的片材, 制成的泡罩包装用于 10~15 mL 小容量食用油包装, 由外层印刷层、内层热封层 PE、中间阻隔层 PE-EVOH、紫外线成型层 APET 片材构成。片材经泡罩包装机吹塑成型为泡罩包装, 用于食用油的小容量包装。实验通过与各种包装材料比较分析, 该片材的力学性能优异, 拉伸强度为 280 MPa, 断裂伸长率为 35%, 水蒸气透过率为 2.0 g/(m²·24 h), 氧气透过率为 0.6 cm³/(m²·24 h·0.1 MPa)。经过温度为 45 ℃, 相对湿度为 50% 贮存 30 d 后, 橄榄油过氧化值低于 GB/T 23347—2009《橄榄油、油橄榄果渣油》中特级初榨橄榄油的上限值 10 mmol/kg。该材料具有抗 UV 功能, 在波长 200~400 nm 的光照下, 光透射比小于 10%, 可有效抵抗紫外线, 减缓食用油氧化反应速率。结果表明该新型高阻隔软包装可用于食用油便携式泡罩包装, 可有效减缓食用油氧化变质, 保留食用油原有香味。

参考文献:

- [1] 季万兰, 杨亚兵. 食用油与人体健康的关系[J]. 食品安全导刊, 2013(9): 76—78.
JI Wan-lan, YANG Ya-bing. Relationship Between Edible Oil and Human Health[J]. China Food Safety Magazine, 2013(9): 76—78.
- [2] KAJIMOTO G. Methods for Assessing Edible Oil Deterioration and Future Development[J]. Journal of Japan Oil Chemists Society, 1998, 47(10): 1061—1071.
- [3] 曹文明, 薛斌, 袁超, 等. 油脂氧化酸败研究进展[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(3): 1—5.
CAO Wen-ming, XUE Bin, YUAN Chao, et al. Research Progress on the Oxidative Rancidity of Oils and Fats[J]. Cereals & Oils, 2013, 26(3): 1—5.
- [4] 岳青青. 阻隔性包装材料的应用现状及发展趋势[J]. 塑料包装, 2011, 21(3): 19—21.
YUE Qing-qing. Application status and Development Trend of Barrier Packaging Materials[J]. Plastic Packaging, 2011, 21(3): 19—21.
- [5] 万重, 朱立民, 刘燕. 新型高阻隔包装材料在乳品包装领域的应用[J]. 食品研究与开发, 2009, 30(5): 175—177.
WAN Zhong, ZHU Li-min, LIU Yan. Application of New High Barrier Packaging Materials in Dairy Product Packaging Field[J]. Food Research and Development, 2009, 30(5): 175—177.
- [6] 梁晓红. 高阻隔性 EVOH 复合膜的冷鲜肉保鲜包装特性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015: 5—6.
LIANG Xiao-hong. Study on the Packaging Characteristics of Chilled Meat with High Barrier EVOH Composite Film[D]. Huhehot: Inner Mongolia Agricultural University, 2015: 5—6.
- [7] 杨铄冰, 杨涛. 多层共挤出复合薄膜原料简析[J]. 塑料包装, 2018, 28(4): 20—31.
YANG Shuo-bing, YANG Tao. A Brief Analysis of Raw Materials of Multilayer Co-Extruded Composite Film[J]. Plastic Packaging, 2012, 28(4): 20—31.
- [8] 杨伟, 焦逸清, 顾静. 多层共挤薄膜加工技术及应用综述[J]. 塑料包装, 2017, 27(4): 8—15.
YANG Wei, JIAO Yi-qing, GU Jing. Review of Multi-Layer Co-Extruded Thin Film Processing Technology and Application[J]. Plastic Packaging, 2017, 27(4): 8—15.
- [9] 颜艺林. 超高阻隔高性能双向拉伸薄膜项目的可行性研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2017: 12—13.
YAN Yi-lin. Feasibility Study on High Barrier High Performance Bidirectional Tensile Thin Film Project[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017: 12—13.
- [10] 王永伟. 阻隔材料 PE/EVOH 的制备及其性能的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2011: 14—18.
WANG Yong-wei. Study on Preparation and Properties of Barrier Material PE/EVOH[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2011: 14—18.
- [11] 陈昌杰. 塑料薄膜无溶剂复合——一种值得倡导的复合工艺[J]. 国外塑料, 2002(4): 17—21.
CHEN Chang-jie. Solvent-Free Compounding of Plastic Film—a Composite Process Worthy of being Advocated[J]. Foreign Plastics, 2002(4): 17—21.
- [12] 左光申. 无溶剂复合工艺与干式复合工艺应用差异谈[J]. 印刷技术, 2011(24): 18—19.
ZUO Guang-shen. Application Difference between Solvent-Free Composite Process and Dry Composite Process[J]. Printing Technology, 2011(24): 18—19.
- [13] 崔玉新, 滕征辉. 食品用塑料包装中薄膜性能的检测分析[J]. 食品安全导刊, 2019(30): 98.
CUI Yu-xin, TENG Zheng-hui. Detection and Analysis of Film Properties in Food Plastic Packaging[J]. Journal of Food Safety, 2019(30): 98.
- [14] 张鹏, 刘娣, 张伟. 塑料薄膜水蒸气透过量的不确定度分析[J]. 工程技术, 2016(7): 299.
ZHANG Peng, LIU Di, ZHANG Wei. Uncertainty Analysis of Water Vapor Transmission of Plastic Film[J]. Engineering and Technology, 2016(7): 299.
- [15] SOUZA C, FENG J X, OLAH A, et al. Thermoformable High Oxygen Barrier Multilayer EVOH/LDPE Film/Foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(26): 48903.
- [16] 胡敏, 向贤伟, 谭井华, 等. 高阻隔高分子包装材料的发展现状[J]. 广州化工, 2015, 43(9): 10—12.
HU Ming, XANG Xian-wei, TAN Jing-hua, et al. Development Status of High Barrier Polymer Packaging Materials[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(9): 10—12.
- [17] ADUGNA N Y, EYACHEW A D, DESTAW B B, et al. Assessment of Quality of Edible Vegetable Oils Accessed in Gondar City, Northwest Ethiopia[J]. Pubmed, 2019, 12(1): 793.