

塑料食品包装材料安全性研究现状

秦蓓

(西安医学院, 西安 710021)

摘要: 介绍了塑料食品包装材料中的污染物种类、污染物的分析方法以及污染物迁移到食品中的迁移模型。指出塑料包装带来的食品污染问题已经引起了世界各国的重视, 各个国家纷纷制定了相应的法规以确保食品安全, 最后指出了我国安全型塑料食品包装材料的研究方向。

关键词: 塑料食品包装材料; 污染物; 迁移; 安全法规

中图分类号: TB484.3; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)19-0033-05

Progress of Plastic Food Packaging Safety Research

QIN Bei

(Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The contaminations in plastic materials for food packaging, the analysis methods for contaminations, and the migration models of contaminations into foods were introduced. It was concluded that food pollution problems caused by plastic food packaging have already attracted attention around the world; legislations and safety regulations have been established to ensure food safety in each country. The research directions of safe plastic food packaging in our country were put forward.

Key words: plastic food packaging material; contaminations; migration; safety regulations

食品包装也被称为“间接食品添加剂”^[1], 在一定程度上, 食品包装已经成为快餐食品和方便食品不可分割的组成部分。据世界肿瘤研究基金会和美国肿瘤研究院统计, 随着社会的进步和人们生活节奏的加快, 快餐食品和方便食品在食谱中所占的比例日益增加, 在欧洲平均每个儿童每天需消费带包装的食品为 1.195 kg, 合成包装材料面积约为 13.44 dm², 其中塑料制品占了约 87%^[1-2]。塑料是食品包装材料最主要的一种类型, 为改善塑料包装材料的各项性能, 在其制备过程中, 常需加入一些助剂, 同时有部分单体、低聚体等物质的残留, 这些物质都是塑料包装材料中污染物的重要来源^[3]。当包装材料与食品直接接触时, 其内部存留的污染物会通过吸收、溶解、扩散等过程向食品发生迁移, 对人类健康和环境造成一定程度的危害^[4]。

1 食品塑料包装中的污染物

1.1 残留的单体、低聚体和挥发性物质

塑料是合成类聚合物, 常见的单体有氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈、乙炔、丙烯、异氰酸酯、双酚 A 二环氧甘油醚(BPA)等^[5-10], 这些单体大部分是有毒或低毒物质, 其中氯乙烯毒性很强, 可引起人体四肢血管收缩而产生疼痛感, 同时具有致癌性和致畸性, 我国规定其在成型品中含量不得超过 1 mg/kg^[5]。丙烯腈也属于高毒类单体, 大量接触可引起高铁血红蛋白血症, 进入人体后可引起急性中毒和慢性中毒^[8]。Olivier Vitrac 等人^[11]对 5 473 个家庭 1 年内消耗的聚苯乙烯奶酪包装罐中迁移入食品中的苯乙烯单体的统计研究显示, 每人每天通过奶酪摄入 1~35 μg 苯乙烯单体, 平均值达 12 μg 左右。

收稿日期: 2011-07-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50573046); 陕西科技厅社会发展攻关项目(2010K17-04-01)

作者简介: 秦蓓(1966—), 女, 四川人, 硕士, 西安医学院副教授, 主要从事高分子的改性研究工作。

BPA 是塑料包装内壁涂料的一种化学物质,可提高塑料产品的透明度,BPA 的存在可导致生物生殖功能下降,引起大脑生物化学物质改变,造成免疫力低下,并扰乱人体正常的内分泌功能^[7]。1993 年,Krishnan 等人^[12]在塑料保温杯中发现了 BPA 残留,J. Sajiki^[13]对日本市场上 23 种塑料食品包装进行分析表明,只有 35% 不含 BPA,这些材料中 BPA 最高可达 0.014 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。之后关于塑料食品包装中 BPA 残留的研究越来越受关注,McNeal^[14]在可循环水桶发现 BPA;Ving-gaard^[15]在厨房塑料制品中检测到 BPA;Kangand Kondo^[16]在红茶和咖啡包装盒中发现了 BPA;Brede^[17]在婴儿奶瓶中也发现了 BPA^[3]。鉴于 BPA 的安全隐患,为保证食品安全,世界各国对食品包装材料中 BPA 的溶出量做了严格限制,美国规定 BPA 最大剂量为 0.05 mg/kg ;日本规定聚碳酸酯食品容器中的 BPA 溶出限量为 2.5 mg/kg ;近日欧盟发布 2011/8/EU 号法令,禁止 BPA 被用于婴儿奶瓶生产,同时要求所有塑料类食品接触材料中,BPA 允许迁移量不得高于 0.6 mg/kg 。

塑料作为一种合成类高分子,其分子量并不是单一的,在制备过程中还可生成一些低聚体,同时塑料包装材料在放置老化过程中,亦会产生一些低分子态的物质,这些低聚物和老化产物的存在对生物体也会造成一定的影响^[18]。

塑料中含有一些对人体有害的挥发性物质,如 PE,PA 在真空条件下可检测到挥发性烃,而 PP 可检测到烃、醛、醇、酮、羧酸等一系列挥发性有机质,这些物质的存在严重影响了人体肝脏的健康^[19]。

1.2 塑料制品中的添加剂和助剂

1) 增塑剂。增塑剂的作用是削弱聚合物分子间的范德华力,增加分子链的移动性,降低聚合物分子链的结晶性,从而增加聚合物的塑性。目前,邻苯二甲酸酯又名酞酸酯(PEAs)是最为常见的增塑剂,其用量约占塑料用增塑剂总消耗量的 80% 左右,目前被大量用作于聚氯乙烯的增塑剂,PEAs 主要通过塑料包装的食品和水进入人体,PAEs 将影响和改变人体内荷尔蒙的水平,从而对人类和环境造成一定的危害^[20]。含增塑剂己二酸二(2-乙基己基)酯(DEHA)的 PVC 膜被广泛地用于油脂类、熟食、肉类食品等的外包装。DEHA 是一种内分泌干扰素,过量摄入会干扰人体激素的分泌,其在体内长期积累可导致畸形、癌变和基因突变^[21];烷基酚(包括壬基酚、辛基

苯酚、辛基酚等)也是一种较为常见的塑料增塑剂^[22],烷基酚具有一定的雌性激素活性,研究表明如每公斤体重服用 4 mg 壬基酚,24 h 便可破坏 DNA,抑制子宫过氧化物活性^[23],影响人体健康。

2) 着色剂和稳定剂。塑料着色或油墨印刷是食品塑料包装制品污染物的主要来源之一。塑料用的有机类着色剂大多具有不同程度的毒性,有的甚至还具有强致癌性,因此,接触食品的塑料需要选择一些无毒性的着色剂,如 TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 、群青、柠檬黄、炭黑等。

稳定剂是除增塑剂外塑料中最为常用的添加剂,环氧化植物油,如大豆油(ESBO)等,常被用作食品塑料包装材料的热稳定剂,ESBO 作为一种无毒添加剂,其使用量仍然受到限制,如聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等材料中 ESBO 的质量分数不得超过 2.7%^[8]。

2 塑料食品包装中污染物的检测方法

根据手段的差异性,塑料食品包装中污染物的检测方法可以简单分为:气相色谱(GC)法、气相色谱-质谱联用(GC-MS)法、高效液相色谱(HPLC)法、高效液相色谱-质谱连用(HPLC-MS)法和顶空气相色谱(HSGC)法。

GC 法是塑料食品包装材料中单体类污染物检测最常用的方法之一,主要利用了材料中高挥发性的单体和低聚物的沸点差异,可用于污染物的痕量检测。Biedermann 等人^[24]将 ESBO 转化为相应的乙基酯后,采用 GC-FID 进行检测;汪瑗等人^[25]建立了毛细管气相色谱-氢火焰离子化检测器,来测定塑料食品袋及袋内食品中 5 种 PEAs(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯)的残留。采用 GC 法对污染物进行定性定量时,需要与标准品的出峰时间进行精确对比,因此,可能存在较大的误检。

GC-MS 法结合了污染物质谱图对其进行定性定量分析,因此与 GC 法相比具有更好的准确性。Cherstniakova^[26]等人采用 GC-MS 法对塑料包装中具有遗传毒性的污染物-二甲苯对苯二甲酸盐进行了检测;Lichly T 等人^[27]则通过 GC-MS 法研究了聚苯乙烯中污染物的情况,同时亦采用该法监测了污染物的迁移过程;王成云等人^[28]则采用有机溶剂对塑料

包装制品中的禁用芳香胺进行提取,然后进行 GC-MS 法测定,采用的测定模式为三重四级杆质谱电子轰击多反应监测模式,建立了一个同时测定塑料包装中 24 种禁用芳香胺的 GC-MS 方法。

HPLC 法也常用于食品包装材料的单体化合物和添加剂的检测,尤其是常用于塑料包装材料中,挥发性较低的低聚体和高聚体的检测,如可用于 PET 瓶中低聚体的测定。陈志锋等人^[29]采用固相萃取前处理技术,结合 HPLC 法测定了食品包装复合塑料中迁移出的 7 种初级芳香胺(2,6-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯、苯胺、1,5-二氨基萘、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-亚甲基二苯胺和 3,3'-二甲基联苯胺)的含量。王丽霞等人^[30]采用 HPLC 法,测定了用塑料袋盛装的食物(馒头、油饼、黄瓜和番茄)中的 PAEs 含量。

HPLC-MS 法是目前准确度较高的一种方法,适用性较强。Richter Tina 等人^[31]采用 HPLC-MS 法和 GC-MS 法 2 种方法分别分析了塑料食品包装中油墨的迁移行为,发现 HPLC-MS 法具有更高的准确性和灵敏度。

HSGC 法的主要特征是,采用气体进样,可专一收集样品中的易挥发成分,与液液萃取和固相萃取相比,可避免因去除溶剂而引起的挥发物损失,具有更高的灵敏度和准确性,该法被普遍的用于有机溶剂残留以及单体残留的测定^[32]。李伟等^[33]人采用 HSGC 法对食品塑料包装材料中可能残留的溶剂(丙酮、乙醇、乙酸乙酯、丁酮、异丙醇、正丁醇、甲苯、二甲苯等)进行了分析,检测发现材料中的 11 种溶剂能够完全分离,线性较好,苯系物的样品加标回收率介于 74%~78%,其它溶剂介于 86%~95%,最低检出限可达 0.002 mg/m²。

3 塑料食品包装材料中污染物向食品的迁移

污染物从塑料包装进入到食品的迁移过程可以简单的分成 3 个不同的阶段:扩散→溶解→分散。

1) 扩散:在食品包装中,塑料聚合物内污染物的迁移,主要受到扩散作用的控制,扩散是污染物分子在塑料结构内布朗运动的宏观表现,这种运动模式主要遵循 Fick 扩散定律。

2) 溶解:污染物溶解于塑料-食品界面(界面上附着的油脂或溶液为溶解提供了可能)。如果污染物

在食品环境中具有较好的溶解度,那么污染物在界面上的浓度变化是连续的;如污染物在食品中的溶解性能很差,那么其在界面上的浓度变化则是不连续的,因此这个阶段污染物的迁移主要受到污染物的溶解性能影响。

3) 分散:溶解在界面上的污染物离开界面分散进入到食品内。分散阶段的主要驱动力是熵变,即趋于更无序的状态。

基于以上的假设,国内外学者对污染物迁移进入食品的过程进行了大量的模拟,研究表明:塑料包装与食品之间的迁移行为是可预测的,并建立了大量的模型,这些迁移模型可以简单的分为单层模型、双层模型和三层模型。

单层模型:Crank^[34]在《扩散数学》中,归纳总结出了塑料中单体分子迁移的扩散阶段的数学模型(包括 Fick 扩散行为和非 Fick 扩散行为)。Limm^[35]以聚烯烃材料为研究对象,在其玻璃化温度至熔融温度的范围内,考察了添加剂类污染物向脂肪类食品迁移的扩散过程,对已有的 Fick 扩散定律进行了修正,专门提出了关于添加剂类污染物的扩散半经验模型。对该模型的使用性进行探讨,发现模型对聚烯烃材料的适用性较高,在高温条件下,对于非聚烯烃材料并不具有适用性。Chung 和 Papadakis 等人^[36]利用 Fick 第 2 扩散定律,分析了 2 类迁移模型:有限体积的塑料包装材料和无限体积的食品模拟物;有限体积的包装材料和有限体积的食品模拟物。对于这 2 种迁移模型,我国刘志刚等人^[37]也作了详细的描述。

双层模型(污染层和原生层):在 Crank 的模型基础上,Begley 和 Hollified^[38]分析了单层包装材料的迁移模型和双层包装材料的迁移模型,在 Fick 扩散定律的基础上,建立了 Begley-Hollified 模型,该模型对于单体类污染物的预测较为准确,而对于添加剂类污染物的迁移预测略高于实际值。

三层模型(中间为污染层,两边为原生层):Laoubi 和 Vergnaud 用分离变量法求解了三层共挤薄膜迁移问题,该模型忽略了共挤过程中的污染物的迁移,同时也未考虑薄膜与食品之间的接触,只考虑薄膜存储期间污染物从中间层向两边原生层的迁移,因此该模型的实际适用性并不是很高^[39]。

刘志刚等人^[40-41]应用无量纲化法,采用 Matlab 软件对比分析了污染物在塑料包装材料中的迁移数

学解析模型(单层模型、双层模型、三层模型)参数对各模型的影响,并基于有限差分方法和 Matlab 平台,开发了迁移预测软件 Migrosoft2006。

4 国内外食品包装用塑料的相关法规

为避免和减少包装材料尤其是塑料包装材料所含的有毒污染物向食品的迁移,危害人体健康,国内外制定了一系列食品包装材料的安全性法规。

4.1 美国的相关法规

自 20 世纪 50 年代末,美国 FDA 制定了包装材料安全性法规《联邦食品、药品和化妆品法案及其修正案》,这是国际上首个关于食品包装材料的相关法案。该法规限制了有毒污染物向食品的迁移量,法规规定只有包装材料在申请中给出有力证据能够证明污染物的迁移量不会对人体造成伤害,且在日常食用中其浓度小于等于阈值时,FDA 才能批准该材料用于食品包装上市销售^[42-43]。

食品企业申请一种食品塑料包装进入市场时,必须提供迁移的相关信息,如塑料的聚合物成分、生物特性、物化性质、与食品直接接触的材料类型、密度、厚度、使用和储存条件下的结构稳定性、添加剂的具体信息以及污染物迁移分析等。

4.2 欧盟的相关法规

1972 年,欧盟制定了与食品接触的材料和制品的立法,以协调欧洲各国相关法规,消除各国使用不同的包装安全法规而造成的贸易壁垒。针对陶瓷、再生纤维素薄膜、塑料、橡胶 4 类食品的包装用材料,欧盟先后颁布了 84/500/EEC,93/10/EEC,2002/72/EEC,EC No. 372/2007 等专项指令。其中 2002/72/EEC 是关于食品接触塑料类材料和制品的专项指令规定:塑料中成分迁移到食品中的量的上限是 10 mg/dm^2 ;当塑料包装容器容量为 $0.5 \sim 10 \text{ L}$,或与食品直接接触的表面积不易估算,或塑料制品是垫圈、盖子及其他密封制品时,总迁移量不得超过 60 mg/kg ;对于不可能设立日摄入量或容忍日摄入量的某种物质,其特定迁移限制为 0.01 mg/kg ;对有毒性怀疑、致癌性怀疑的物质,特定迁移限制为 0.05 mg/kg 。针对较为常见的塑料污染物-氯乙烯单体、环氧衍生物、亚硝基胺类、BPA,欧盟还分别颁布了 78/142/EEC,EC No. 1895/2005,93/11/EEC,2011/8/EU 4 项指令^[43]。

4.3 中国的相关法规

我国依据《中华人民共和国食品卫生法》,相继制订和修改并颁布了一系列关于食品包装的法律、法规及标准。主要涉及食品包装材料卫生标准和分析方法等方面,其中基础性标准有 GB 9685-2003《食品容器、包装材料用助剂使用卫生标准》,该标准规定了 65 种助剂的使用范围和使用量,但未给出迁移标准和迁移分析方式。基于该标准,2008 年国标委颁布了 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》,废止了 GB 9685-2003,新标准参考了国内外相关法规,新标准中允许用于塑料食品包装材料的添加剂种类从原来的 38 种增加到了 580 种,并增加了添加剂的使用原则。此外依据《中华人民共和国食品卫生法》,我国还制定了《食品用塑料制品及原材料管理办法》,该管理办法范围涉及接触食品的各种塑料容器、食具、输送带、生产管道、包装材料等,及其所使用的合成树脂和助剂;同时基于该管理办法,颁布了一系列塑料食品包装材料和器具的卫生标准,相关的卫生标准和推荐标准具体有:GB10457-2009《食品用塑料自粘保鲜膜》、GB18006.1-2009《塑料一次性餐饮具通用技术要求》、GB9685-2008《食品容器,包装材料用添加剂使用卫生标准》、GB9690-2009《食品容器,包装材料用三聚氰胺-甲醛成型品卫生标准》、GB T23887-2009《食品包装容器及材料生产企业通用良好生产规范》等^[43-44]。

5 结论

目前国内对于塑料食品包装材料的研究,主要集中在利用各种现代分析手段,研究材料在各种模拟环境和条件下的迁移情况及其迁移量,以确定包装材料的安全性。塑料包装具有成本低、加工性能好、便于回收、适应机械化大生产等优点,随着包装工业的发展,包装材料中塑料用品的用量仍居高不下。在当今世界提倡低碳、绿色环保、健康的形势下,开发低污染无毒的“环境友好塑料食品包装”,正在全球悄然兴起,既能满足抗震、防潮、抗压等多种要求,又便于回收利用,且不造成环境污染的塑料包装材料将有更广阔的发展前景。

参考文献:

[1] PIRINGER O G, BANER A L. 食品用塑料包装材料-阻

- 隔功能、传质、品质保证和立法[M]. 范家起, 张玉霞, 译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] DUFFY E, HEARTY A P. Estimation of Exposure to Food Packaging Material. 3: Development of Consumption Factors and Food-type Distribution Factors from Data Collected on Irish Children[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2007, 21(1): 63-74.
- [3] 许文才, 李东立, 魏华. 国内外食品包装安全研究进展[J]. *包装工程*, 2009, 30(8): 86-90.
- [4] 杨阳, 甘平胜, 胡国媛, 等. 食品包装材料卫生安全性研究概况[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005(9): 1145-1146.
- [5] 樊修武, 庞金梅, 樊慧峰. 聚氯乙烯塑膜覆盖效应及毒性研究[J]. *山西农业科学*, 2007, 35(5): 46-50.
- [6] 孟平蕊, 李良波. PS 食品容器中单体及其二、三聚体的 GC/MS 分析[J]. *合成树脂及塑料*, 2004, 21(6): 15-19.
- [7] 胡珊珊, 申秀英, 许晓路. 双酚 A 的毒理学效应及其作用机制的研究进展[J]. *江西科学*, 2004, 24(5): 383-386.
- [8] 陈志锋, 潘健伟, 储晓刚, 等. 塑料食品包装材料中有毒有害化学残留物及分析方法[J]. *食品与机械*, 2006, 22(2): 3-6.
- [9] 陈迈若, 张耀然, 姚加钦, 等. 多异氰酸酯的毒性研究[J]. *中国工业医学杂志*, 1999, 12(2): 85-86.
- [10] 白毓. 可生物降解含醚聚酯酰胺的合成和性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [11] VITRAC O, LEBLANC J C. Consumer Exposure to Substances in Plastic Packaging I. Assessment of the Contribution of Styrene from Yogurt Pots[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2007, 24(2): 194-215.
- [12] KRISHNAN A V, STASHIS P, PERMUTH S F. Bisphenol-A: an Estrogenic Substance is Released from Polycarbonate Flasks During Autoclaving[J]. *Endocrinology*, 1993, 132(6): 2279-2286.
- [13] SAJIKI J F, MIYAMOTO. Bisphenol A (BPA) and Its Source in Foods in Japanese Markets[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2007, 24(1): 103-112.
- [14] MCNEAL T P, BILES J E. Determination of Suspected Endocrine Disruptors in Foods and Food Packaging[J]. *ACS Symposium Series*, 2000(747): 33-52.
- [15] VINGGAARD A M, KORNER W. Identification and Quantification of Estrogenic Compounds in Recycled and Virgin Paper for Household Use as Determined by an *In Vitro* Yeast Estrogen Screen and Chemical Analysis[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2000(13): 1214-1222.
- [16] KANG J H, KONDO F. Bisphenol a Migration from Cans Containing Coffee and Caffeine[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2002(19): 886-890.
- [17] BREDE C, FJELDEL P. Increased Migration Levels of Bisphenol a from Polycarbonate Baby Bottles after Dishwashing, Boiling and Brushing[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2003, 20(1): 684-689.
- [18] 杨始颀. 聚对苯二甲酸乙二醇酯特性的研究进展[J]. *合成纤维工业*, 1998, 22(4): 41.
- [19] 于江, 马庭瑞. HS-GC/MS 法检测食品塑料包装中的挥发性有机物[J]. *包装工程*, 2009, 30(6): 30-31.
- [20] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. *食品科学*, 2010, 31(5): 325-327.
- [21] 张永红, 郭春海. PVC 保鲜膜中的 DEHA 在食品模拟物中迁移规律的研究[J]. *河北化工*, 2008, 31(9): 4-6.
- [22] FERNANDES A R, ROSE M, CHARLTON C. 4-Nonylphenol(np) in Food-contact Materials: Analytical Methodology and Occurrence[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2008, 25(3): 364-372.
- [23] 周文苑, 王军. 烷基酚聚氧乙烯醚的毒性和法规现状[J]. *日用化学品科学*, 1998(8): 21-23.
- [24] BIEDERMANN BREM S, BIEDERMANN M, FIAELIER K. Composition GC-FID Analysis of the Additives to PVC, Focusing on the Gaskets of Lids for Glass Jars[J]. *Food Additives and Contaminations*, 2005, 22(12): 274-284.
- [25] 汪瑗, 朱若华, 陈惠, 等. 毛细管气相色谱法测定塑料包装及包装内食品中酞酸酯[J]. *食品科学*, 2006, 27(7): 195-198.
- [26] SHI Wen-jian, ZHANG Qi, XIE Jian-hua, et al. Highly Enantioselective Hydrovinylation of α -Alkyl Vinylarenes. An Approach to the Construction of All-Carbon Quaternary Stereocenters[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(9): 2780-2781.
- [27] LEHR K M, WELSH G D C, BELL C D, et al. The "vapour-phase" Migration of Styrene from General Purpose Polystyrene and High Impact Polystyrene into Cooking[J]. *Food Chemical Toxicology*, 1993, 31(11): 793-798.
- [28] 王成云, 张伟亚, 谢堂堂, 等. 气相色谱/串联质谱法测定塑料制品中的禁用芳香胺[J]. *塑料科技*, 2011, 39(6): 66-70.
- [29] 陈志锋, 刘晓华, 孙利. 高效液相色谱法测定复合塑料食品包装中初级芳香胺的迁移量[J]. *包装工程*, 2010, 31(3): 48-51.
- [30] 王丽霞, 王明林. 高效液相色谱法测定塑料袋装食品中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析实验室*, 2007, 26(9): 13-16.
- [31] RICHTER T, GUDE T, SIMAT T. Migration of Novel Offset Printing Onks from Cardboard Packaging into Food[J]. *Food Additives and Contaminations: Part A*, 2009, 26(12): 1574-1580.

3 结论

1) 利用熔融插层法制备蛭石改性剂,然后用其制备聚丙烯复合材料,蛭石质量分数为 1%的改性聚丙烯的阻氧性能最好,与空白膜相比降低了 12.89%,达到了改性的目的;力学性能也得到一定提高;表面粗糙度增加,摩擦系数却较低,利于薄膜的加工及印刷。

2) 蛭石质量分数超过 1%时纳米分散效果不好,需要进一步研究怎样更好地将蛭石纳米化。蛭石分散不佳时,不仅不能提高其阻氧性,还降低了其力学性能,摩擦系数也较大。

参考文献:

- [1] 王志栋. 聚乙烯醇/蒙脱土/二氧化钛复合薄膜的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2007.
- [2] 胡焱清,李子繁,孙红旗. 绿色高阻隔包装材料——耐水改性聚乙烯醇涂布膜[J]. 塑料包装,2010,20(2):22-23.
- [3] 朱建武. 丙烯腈气相表面接枝聚合及接枝膜阻氧性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.
- [4] LIU Dao-fu, DU Xu-sheng, MENG Yue-zhong. Facile Synthesis of Exfoliated Polyaniline/vermiculite Nano-

composites[J]. Materials Letters,2006,60(15):1847-1850.

- [5] 杨莉,张受业,陈强. PET瓶内镀 DLC薄膜的结构、成分及其阻隔性研究[J]. 真空科学与技术学报,2009,29(5):59-63.
- [6] CHINELLATO A C, VIDOTTI S E. Compatibilizing Effect of Acrylic Acid Modified Polypropylene on the Morphology and Permeability Properties of Polypropylene/organoclay Nanocomposites Composites Science and Technology,2010,70:458-465.
- [7] 王家俊,柴福莉. 聚丙烯包装薄膜表面沉积羟基磷灰石改性研究[J]. 包装工程,2007,28(9):30-32.
- [8] 李杰,张师军,邹浩,等. PP/OMMT复合材料的制备及其透氧性能研究[J]. 合成树脂及塑料,2009,26(5):45-47.
- [9] 陈志坤,何素芹,辛建泉,等. 蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征[J]. 非金属矿,2009,32(1):18-21.
- [10] CHODALAKIS G, GOTSIS A D. Permeability of Polymer/clay Nanocomposites: A Review[J]. European Polymer Journal,2009(45):967-984.
- [11] LAWRENCE E, NIELSEN. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems[J]. J Macromol Sci(Chem) A1,1967,1(5):929-942.
- [12] 王茹,许文才,李东立. SiO₂对低密度聚乙烯摩擦性能与力学性能影响的研究[J]. 包装工程,2008,29(10):93-95.

(上接第 37 页)

- [32] CROSBY N T. Review of Current and Future Analytical Methods for the Determination of Mycotoxins[J]. Food Additives and Contaminations,1984,1(1):39-44.
- [33] 李伟,许华,常宇文,等. 顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中 11 种有机溶剂残留量[J]. 化学试剂,2007,29(8):481-482.
- [34] CRANK. The Mathematics of Diffusion[M]. Oxford: Clarendon,1975.
- [35] LIMM W, HOLLIFIELD H C. Modelling of Additive Diffusion in Polyolefins[J]. Food Additives and Contaminants, 1996,13(8):949-967.
- [36] CHUNG D, PAPADA, KIS S E, et al. Simple Models for Assessing Migration from Food-packaging Films[J]. Food Additives and Contaminants,2002,19(6):611-617.
- [37] 刘志刚,王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):19-23.
- [38] BEGLEY T, HOLLIFIELD H C. Recycled Polymers in Food Packaging: Migration Considerations [J]. Food

Technology,1993(11):109-112.

- [39] LAOUBI S, VERGNAUD J M. Food Sandwich Packaging with a Recycled Polymer Between Two Functional Barriers of Different Thicknesses[J]. Polymer Testing, 1996,15(3):269-279.
- [40] 刘志刚,胡长鹰,庞冬梅,等. 塑料包装材料迁移物在食品内部稳定性的数值模拟[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(5):11-19.
- [41] 刘志刚,王志伟. 塑料食品包装材料化学物迁移的数值模拟[J]. 化工学报,2007,58(8):2125-2132.
- [42] 黄崇杏,王志伟,王双飞,等. 国内外食品接触纸质包装材料安全法规的现状[J]. 包装工程,2008,29(9):204-207.
- [43] 周磊,贾晓川,李晶,等. 食品包装材料用塑料国内外标准法规的对比分析[J]. 食品研究与开发,2010,31(10):228-234.
- [44] 陈锦瑶,朱蕾,张立实. 我国塑料食品包装材料及容器标准体系现状研究与问题分析[J]. 现代预防医学,2011,38(6):1014-1019.