

透明阻光薄膜对固体饮料变色的影响

张琳, 张蕾

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 制备了稀土铕转光剂添加量分别为 0.2%、0.5%、1.3% 和 2.0% (质量分数) 的 LDPE 转光膜, 测定了其在 200~800 nm 区间内的透射光谱。将 LDPE 转光膜用于橙味固体饮料的包装, 并置于 UV 灯下进行照射, 观察了其颜色变化。以橙味固体饮料的吸光度值作为变色指标, 得到了吸光度值与 UV 灯光照时间的变化关系。结果表明, 稀土铕转光剂添加量为 1.3% 的透明 LDPE 转光膜可作为该产品的包装材料, 可使其颜色保持的时间最长。

关键词: LDPE 透明转光膜; 稀土铕转光剂; 固体饮料; 透射率; 吸光度值

中图分类号: TB484.7; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)23-0045-04

Influence of Transparent Light Conversion Film on Color Change of Solid Beverage

ZHANG Lin, ZHANG Lei

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

Abstract: LDPE light conversion film of 0.2%, 0.5%, 1.3% and 2% (mass fraction) rare earth europium light conversion agent were prepared. The transmission spectrum was measured in the range of 200~800 nm. The LDPE light conversion films were used for packaging orange flavor solid beverage whose color change was observed when under UV light. With absorbance of orange flavor solid beverage as color index, the relationship between absorbance and UV light exposure time were obtained. The result showed that the transparent LDPE light conversion film containing 1.3% rare earth europium light conversion agent can be used as the packaging material of the product, which will make its color keep the longest time.

Key words: LDPE light conversion film; rare earth europium light conversion agent; solid beverage; transmission; absorbance

固体饮料、鸡精中由于添加了色素, 显现出其特有的颜色, 而色素在光线, 特别是 UV 光的照射下, 极易发生分解, 会导致产品褪色, 进而影响产品的外观和品质^[1]。为达到很好的阻光效果, 目前市场销售的该类产品均采用非透明包装, 但不能让顾客观察到内部产品的形态。透明包装能够使消费者直观地看到部分或者全部商品的真实面貌, 近年来, 世界各国对透明包装的需求量越来越高^[2], 因此研究用于此类产品的透明包装材料意义重大。

在 LDPE 树脂中加入某种具有阻光效果的助剂, 可以制成透明阻光包装薄膜, 如加入紫外线吸收剂、转光剂等。以橙味固体饮料(简称“固体饮料”)为

例, 为使其透明包装薄膜达到阻光的效果, 需要该薄膜与固体饮料的透射光谱具有一定的吻合性, 这样才能阻挡导致固体饮料变色的光波。

转光剂是指能够将近紫外光或绿光转变成蓝光或红光的薄膜助剂^[3], 主要应用了稀土离子“光吸收-能量转移-发射”的过程, 即天线效应^[4-5], 同时稀土离子还会产生特定波长的荧光, 如稀土铕离子会发出橙光^[6-9]。稀土铕转光剂(简称“转光剂”)能够将近紫外光转变成红橙光, 并具有与固体饮料相吻合的透射光谱。笔者将转光剂加入到 LDPE 树脂中, 制成 LDPE 转光膜(简称“转光膜”), 用于固体饮料的包装, 利用其转光特性以达到减少有害光波进入包装的

收稿日期: 2012-10-06

作者简介: 张琳(1986-), 女, 河北保定人, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料和技术。

目的。

1 实验

1.1 材料与仪器设备

低密度聚乙烯 LDPE, 熔点为 115 ℃, 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司; 稀土铈转光剂(食品级), 熔点为 200 ~ 500 ℃, 淄博天丰源塑胶有限公司; 某品牌橙味固体饮料, 市购; 无水氯化钙, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司。

橡塑材料转矩流变仪, RM-200A 型, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; CPC 标准光源, CPC-8 型(UV 灯 18WX2, 飞利浦); 紫外可见分光光度计, UV-2550PC(光度准确度: ±0.3% T), 日本岛津仪器公司; 紫外可见分光光度计, SP-752(测光准确度: ±0.5% T), 上海元析仪器有限公司; 扫描式电子显微镜, SU-1510, 日立日本制造。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备及处理

按照 0.2%、0.5%、1.3% 和 2.0% 的质量百分比, 分别将转光剂添加到 LDPE 中, 进行共混、造粒、挤出, 制备成 LDPE 转光膜, 制得的薄膜编号见表 1。

表 1 薄膜编号

Tab.1 Numbers of the films

转光剂添加量 (质量分数)/%	0	0.2	0.5	1.3	2.0
薄膜编号	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄

取 30 g 固体饮料样品(预先干燥 24 h)均匀地铺在培养皿内, 中间放入干燥剂, 用 P₀、P₁、P₂、P₃ 和 P₄ 膜分别进行密封, 置于 CPC 标准光源 UV 灯下进行照射, 样品与光源垂直。样品分别照射 6、12、24、36、48、60 h 后, 测定其吸光度值, 每个样品取不同位置的 5 个点, 计算平均值。

1.2.2 透射光谱的测定

将转光剂、固体饮料、转光膜分别置于 UV-2550PC 紫外可见分光光度计样品池内, 进行全波长扫描。设定扫描范围: 200 ~ 800 nm, 狭缝: 2.0 nm, 转光剂、固体饮料以硫酸钡作空白对照, 转光膜以 P₀ 作空白对照。

1.2.3 固体饮料吸光度值的测定

固体饮料中添加了日落黄和柠檬黄色素, 日落黄

和柠檬黄的最大吸收波长分别为 482、428 nm, 故测定固体饮料在这 2 个波长下的吸光度值, 以表征其颜色的变化, 分别表示为 A₁、A₂。配置质量分数为 10% 的固体饮料溶液, 搅拌均匀, 待完全溶解后用 SP-752 分光光度计测定吸光度值, 设定扫描波长分别为 482、428 nm, 均以蒸馏水作空白对照。

1.2.4 微观结构的测定

裁取各薄膜样品经液氮冷却脆断, 制成约 1 mm 长的试样, 脆断面向上, 固定于 T 型台上, 喷金处理后置于扫描电子显微镜中, 观察放大倍数为 1000 倍时横断面的微观结构。转光剂直接取少量粉末进行喷金、扫描观察, 放大倍数为 1000 倍。

2 结果与讨论

2.1 转光剂与固体饮料的透射光谱

固体饮料和转光剂的透射光谱见图 1(全波长)。

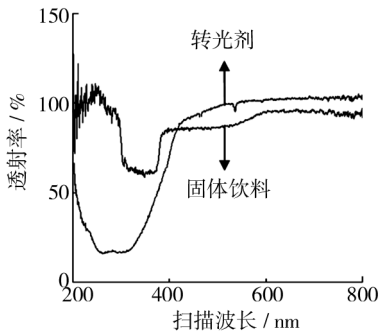


图 1 转光剂和固体饮料的透射光谱

Fig. 1 Transmittance spectra of light conversion agent and solid beverage

图 1 显示, 固体饮料对 300 ~ 380 nm 区间的光波有较低的透射率(最低 60%, 最高 69%), 这一波长区间的光对固体饮料变色起主要作用, 是需要被阻挡的主要光波段; 转光剂对紫外光的吸收效果很明显, 且在 300 ~ 380 nm 区间内的透射率均低于固体饮料(最低 17%, 最高 50%)。对比转光剂与固体饮料的透射光谱图可以发现, 二者的整体趋势比较一致, 所选转光剂能够阻挡对固体饮料有害的波长为 300 ~ 380 nm 的光波段, 因而可用于固体饮料转光膜的制备。

2.2 转光剂的添加量对转光膜透射率的影响

P₀、P₁、P₂、P₃ 和 P₄ 膜(平均厚度均为 88 μm)的透射光谱见图 2(全波长)。由图 2 可以看出, 在 200 ~ 800 nm 区间内, 各转光膜的透射率均在 P₀ 薄膜

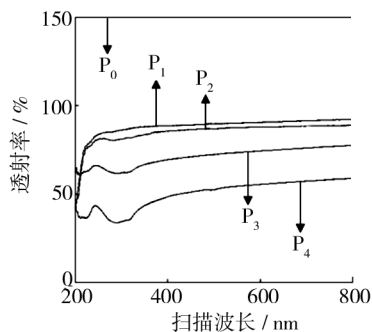


图2 LDPE 转光膜的透射光谱

Fig. 2 Transmittance spectra of LDPE light conversion film

(100%) 以下,表明加入转光剂后转光膜起到了一定的阻光效果。

在对固体饮料有害的 300 ~ 380 nm 光波段内,各转光膜在 300 nm 处的透射率分别为 86% ,81% ,60% 和 37% ,见图 3。图 3 表明,随转光剂添加量的增加,

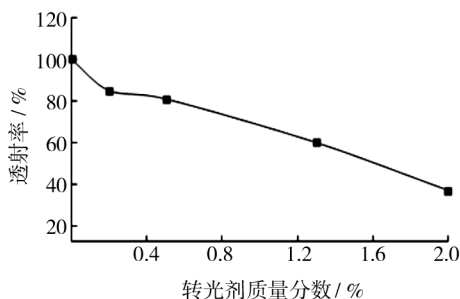


图3 转光剂添加量与薄膜透射率的关系

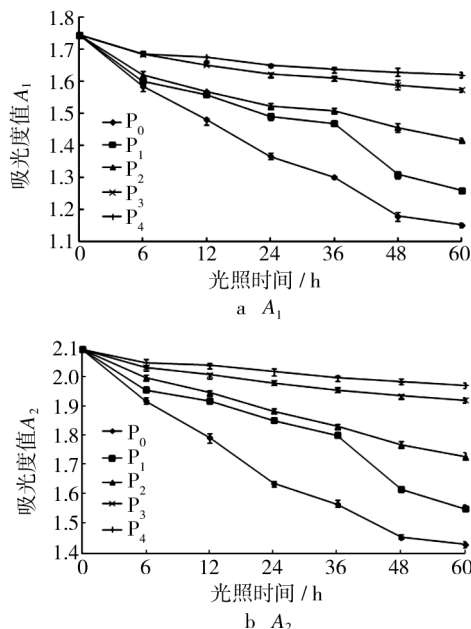
Fig. 3 Relationship between dosage and transmission rate of the films

转光膜的透射率总体呈降低的趋势,并存在一元线性关系: $y = -29.101x + 95.881$, R^2 为 0.9804。经相关性检验,转光剂添加量与转光膜透射率显著相关(α 为 0.01),所以 LDPE 转光膜可以用于固体饮料的包装,且转光剂添加量越高其阻光效果越明显。

2.3 转光剂添加量对固体饮料褪色的影响

达到规定的照射时间后,测定固体饮料的吸光度值,得到固体饮料在 482 nm 和 428 nm 波长下吸光度值与 UV 光照时间的变化关系,分别见图 4。

从图 4 中可以看出,在 UV 灯照射下,无论哪种薄膜包装的固体饮料,随着光照时间的增加,其吸光度值都呈现降低的趋势,表明固体饮料中日落黄、柠檬黄的含量在下降,固体饮料发生了褪色的变化;转光膜包装固体饮料的吸光度值变化幅度要明显小于 LDPE 膜包装的,可以看出转光膜的阻光效果显著。

图4 A_1, A_2 与 UV 光照时间的变化关系Fig. 4 Relationship between A_1, A_2 and UV exposure time

转光剂的添加量越大,固体饮料吸光度值的变化幅度则越小,经过 60 h 的 UV 灯光照后, P_1, P_2, P_3 和 P_4 膜包装的固体饮料与 P_0 薄膜包装的相比,482 nm 处吸光度值的降低率分别提高了 9.28% ,22.81% ,36.51% ,40.50% ,在 428 nm 处吸光度值的降低率分别提高了 8.45% ,20.88% ,34.36% 和 37.92%。结果表明,转光膜的阻光效果按如下顺序依次增加: $P_0 < P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ 。

对 P_0, P_1, P_2, P_3 和 P_4 膜进行扫描电镜观察,断面微观结构见图 5 (P_1, P_2 膜与 P_3 膜的扫描情况相同,

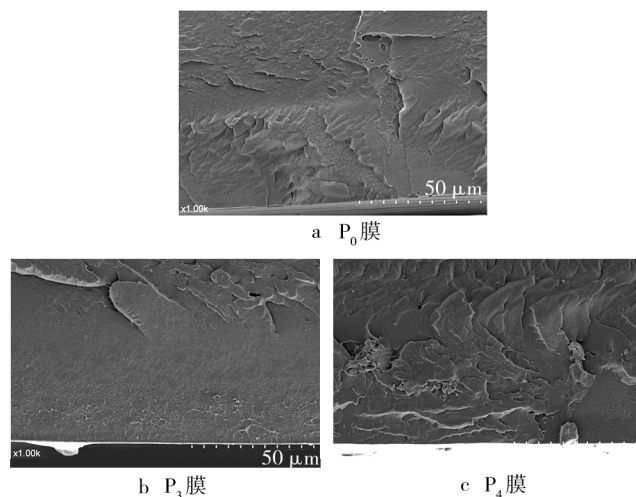


图5 薄膜断面的扫描电镜

Fig. 5 SEM images of the film profile

故未列出),在 P_4 膜断面上可以看到一些未熔融的转光剂微小颗粒。一方面是由于转光剂的粒度大小不同造成的,转光剂的微观结构见图 6,可以看出其粒



图 6 稀土铕转光剂的扫描电镜

Fig. 6 SEM images of rare earth europium light conversion agent

度大小分布并不均匀;另一方面是由于转光剂与 LDPE 树脂的熔融温度相差比较大,随着转光剂添加量的增加,二者的相容性变差,导致转光膜表面出现极其微小的颗粒,影响了薄膜的外观。因而在实际应用中,宜选择转光剂添加量为 1.3% 的 LDPE 转光膜,既可以起到良好的阻光作用,又能够达到透明的效果。

3 结论

由于稀土铕转光剂的加入,LDPE 转光膜达到了透明阻光的效果。转光剂添加量越高,转光膜的转光效果越好,阻光性就越强,因而对固体饮料中日落黄、柠檬黄色素的保持时间越长,固体饮料的变色程度也越小。由于稀土铕转光剂粒度分布的不均匀性,及其与 LDPE 树脂的熔融温度的差异性,并不是转光剂的添加量越高越好,添加量太大会使 LDPE 转光膜表面出现微小的转光剂颗粒,影响薄膜的外观。

稀土铕转光剂粒径大小不一,后期可以先将转光剂进行研磨使颗粒大小变得均匀,再进行 LDPE 转光膜的制备,易于转光剂与 LDPE 树脂的共混。

参考文献:

- [1] 刘晓庚. 光氧化及其对食品安全的影响[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 579-583.
LIU Xiao-geng. Photo-oxidation Reduction and Its Influence on Food Safety[J]. Food Science, 2006, 27(11): 579-583.
- [2] 郝晔. 美国高透明包装销售额将达 85 亿美元[J]. 印刷技术, 2009(12): 10.
HAO Ye. High Transparent Packaging Sales Will Reach to 8.5 Billion \$ in US[J]. Printing Technology, 2009(12): 10.
- [3] 廉世勋, 李承志, 吴振国, 等. 农用转光剂及转光膜开发进展[J]. 中国塑料, 2000(9): 1-5.
LIAN Shi-xun, LI Cheng-zhi, WU Zhen-guo, et al. Progress in Development of Light Conversion Agents and Films for Agriculture[J]. China Plastics, 2000(9): 1-5.
- [4] EDWARDS A, CLAUDE C, SOKOLIK I, et al. Process and Apparatus of Rare Earth-polymer Complex by Photoluminescence[J]. Appl Phys, 1997, 82(4): 1841.
- [5] SABBATINN, GUARDIGLI M. Lanthanide Complexes of Encapsulating Ligands: Luminescent Devices at the Molecular Level[J]. Puer Appl Chem, 1995, 67: 135-140.
- [6] BUNO-CORE G E, LI H, MARCINIAK B. Resonance Raman Spectra of Manganese(III) Etioporphyrin I[J]. Coord Chem Rev, 1990, 99: 55-56.
- [7] 孟婕, 孙诚, 王建清, 等. 铕配合物对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(7): 21-23.
MENG Jie, SUN Cheng, WANG Jian-qing, et al. Effect of Europium Complex on Fluorescence Property of Fluorescence Anti-forgery Offset Ink[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(7): 21-23.
- [8] XIA Zhi-guo, SUN Jian-feng, DU Hai-yan, et al. Luminescence Properties of Double-perovskite $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{MoO}_6$ Red-emitting Phosphors Prepared by the Citric Acid-assisted Sol-gel Method[J]. J Mater Sci, 2009, 45(6): 1553-1559.
- [9] ZAITOUN M A, AL-TARAWNEH S. Effect of Varying Lanthanide Local Coordination Sphere on Luminescence Properties Illustrated by Selected Inorganic and Organic Rare Earth Complexes Synthesized in Sol-gel Host Glasses[J]. Journal of Luminescence, 2011(131): 1795-1801.