

包装技术与工程

软包装材料微观结构与溶剂残留研究

李东立，张敬勇，许文才，付亚波

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室，北京 102600)

摘要：用纳米二氧化硅与聚丙烯树脂熔融共混，通过改变聚丙烯的结晶度、玻璃化转变温度、溶度参数的手段，来降低聚丙烯对有机溶剂的吸附性、溶解性和扩散性，进而降低印刷后聚丙烯薄膜中有机溶剂的残留。实验表明，纳米二氧化硅能够明显提高聚丙烯的结晶度，提高其玻璃化转变温度，降低聚丙烯无定形区的比例，改性后的聚丙烯不但对非极性溶剂表现出低的残留值，而且对常见极性溶剂的溶解性也有較大程度的降低。

关键词：溶剂残留；聚丙烯；包装材料；玻璃化转变温度；溶度参数

中图分类号：TB484.3；TB487 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2013)07-0001-06

Research on Microstructure and Solvent Residue of Flexible Packaging Material

LI Dong-li, ZHANG Jing-yong, XU Wen-cai, FU Ya-bo

(Beijing Key Lab of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Polypropylene resin was melt blending with nano-silica to reduce the adsorption, solubility, and diffusivity of polypropylene against organic solvent by means of changing crystallinity, glass transition temperature, and solubility parameter of polypropylene. As a result, the solvent residue value of polypropylene film after printing was reduced. The experiments showed that nano-silica can significantly improve crystallinity and glass transition temperature of polypropylene, and reduce the proportion of amorphous region; the modified polypropylene shows a low residual value against not only non-polar solvent but also common polar solvent.

Key words: solvent residue; polypropylene; packaging materials; glass transition temperature; solubility parameter

近几年全国各地食品包装袋的抽样合格率普遍偏低，合格率只有 50%，不合格的原因在于加工助剂含量过高，或者有机小分子挥发物超标造成异味较大。包装材料中溶剂残留超标造成食品污染的事件时常发生。一些不法塑料彩印企业使用甲苯型油墨印制包装材料，造成包装的牛肉干、奶粉、糖果、卤豆干、薯片等食品被检出苯残留超标^[1-3]，最严重的甲苯残留竟超出国家标准的 10 倍。

目前国内普遍使用的塑料软包装印刷油墨主要是溶剂型的，选用乙酸乙酯、乙醇、异丙醇、丙酮等作为溶剂；软包装干法生产过程中使用的聚氨酯粘结

剂，则需要使用甲苯、乙酸乙酯等作为有机溶剂。这些有机溶剂在通过生产线的烘道时没有及时挥发掉，与软包装材料所使用原料膜的性能有关。低密度聚乙烯薄膜(LDPE)和流延聚丙烯薄膜(CPP)具有良好的热封性能，常被用作复合膜的内层；双轴拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)常被用作印刷层。这些聚烯烃薄膜的价格便宜，因此在软包装材料中用量在 50% 以上。目前几乎所有的软包装都经过彩印然后多层复合，这就引发了食品安全的隐患。聚烯烃薄膜对甲苯、乙酸乙酯等有机溶剂具有很高的吸附性，它们会吸附较多的有机溶剂；与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料相

收稿日期：2012-12-07

基金项目：北京市教委人才强教项目(IHLB No. PXM2010_014223_095557)；科委面上项目(KM201110015001, KM2012 1001 5003)；实验室建设项目(PXM2012_014223_000039)；“高分子物理相似相容原理的实践教学”教改项目

作者简介：李东立(1967-)，男，天津人，博士，北京印刷学院副教授、硕士生导师，主要从事高分子改性和功能包装材料开发研究。

比,结构中含有 BOPP 薄膜的复合软包装更容易发生溶剂残留超标的问题,这已经被软包装生产企业的实践所证明^[4-5]。这个事实与 PET 材料的溶度参数($\delta=21.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)高^[6],与甲苯、乙酸乙酯的溶度参数差异较大有关。

有关包装材料中有机溶剂的残留,国外学者研究了许多定性和定量的检测方法^[7-20]。Ana Escobal 研究了包装材料薄膜厚度、结晶度、接触溶剂时间和烘干时间等因素对薄膜吸附挥发性有机溶剂的影响^[21],涉及到了薄膜结构与溶剂吸附性的关系。国内也有许多学者对包装材料内有机溶剂的分析手段进行了研究^[22-25]。软包装生产企业采用改变干燥条件、调节印刷和复合速度、改变印刷工艺等方法来减少软包装制品的溶剂残留;对于溶剂残留超标的软包装材料,被动地采用通风处放置、增加熟化时间、增加倒卷的次数等手段加以补救^[26],但这些降低包装材料溶剂残留所使用的方法都是被动的,因为只要使用聚乙烯、聚丙烯薄膜和甲苯、乙酸乙酯这些溶剂,溶剂残留潜在的威胁就会一直存在,这是“相似相容”原理所导致的必然结果。

如何从材料本身出发,降低薄膜印刷后或者复合后的有机溶剂残留,目前国内外的相关研究甚少。笔者研究纳米改性对于聚丙烯材料玻璃化转变温度、结晶度的影响,以使无定形区比例降低,使得溶剂分子在聚丙烯薄膜上的吸附性、溶解性和扩散性均得到降低,对极性溶剂和非极性溶剂都表现出相同的规律。

1 实验

1.1 纳米改性聚丙烯薄膜的制备

自制的纳米二氧化硅/EVA(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)的制备参照专利^[27]描述的方法。将不同质量分数(折合 0.02% ~ 0.1% 的纳米二氧化硅)的改性剂与包装专用聚丙烯(F280 牌号,镇海石化)在双螺杆挤出机(型号 CTE35,科倍隆科亚(南京)机械有限公司生产)上熔融共混,加工温度 160 ~ 225 °C,螺杆转速 300 r/min。然后将纳米二氧化硅改性后的聚丙烯树脂在吹膜机(SJA028,山东省莱芜市中大塑料机械厂)上吹制 37 μm 厚的聚丙烯薄膜。

1.2 纳米改性聚丙烯薄膜的性能测试

拉伸性能的测试:将薄膜裁成 2 cm×15 cm 的窄条,用 Instron-5565A 高低温环境电子拉力试验机按照

GB 13022—91《塑料薄膜拉伸性能试验方法》测定薄膜的力学性能,拉伸速率 50 mm/min。每种试样测定 5 次,取平均值。

DSC 测试:取 10 mg 薄膜,以 20 °C/min 的升温速率升到 210 °C,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 °C/min 的降温速率降温至 -50 °C,再以 20 °C/min 升温至 210 °C,得到样品的结晶和熔融曲线。

动态粘弹性分析:将薄膜裁成 1 cm×6 cm 的样条,在热机械分析仪(DMA800,美国 TA 制造)上测试动态粘弹性,得到聚丙烯的玻璃化转变温度和模量。测试温度范围为 -50 ~ 100 °C,升温速率为 5 °C/min,测试频率为 1 Hz。

薄膜的溶剂残留测试(1)。在聚丙烯薄膜上印刷黑色聚丙烯印刷专用油墨,自然干燥 24 h 后,将印刷后的聚丙烯薄膜裁成面积为 3 cm×8 cm 的样品,将印刷面朝里卷成筒状,装入顶空瓶中,加入 1 mL 三醋酸甘油酯,用气质联用分析测定有机溶剂残留值。顶空条件:顶空瓶加热温度 80 °C,样品保温振荡时间 45 min,样品进样量 0.6 mL;色谱条件:Agilent 19091R-316,VOC 毛细管柱(60 m×0.32 mm×1.80 μm),载气为高纯氮气,进样口温度 150 °C,柱流量 1.0 L/min,分流比 10 : 1,程序升温(初始温度 40 °C,保持 3 min,以 2 °C/min 升至 80 °C,再以 8 °C/min 升至 180 °C);质谱条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,传输线温度 230 °C,离子源温度 170 °C,离子阱温度 180 °C,TIC 模式,扫描质量范围 m/z 30 ~ 150。分析结果运用 NIST 检索和标准物质对比保留时间进行组分鉴定。

薄膜的溶剂残留测试(2)。对于在印刷油墨中含量低的有机溶剂,印刷后的溶剂残留误差较大,因此还用浸渍-恒重法测试聚丙烯薄膜对一些有机溶剂的吸附量:将薄膜裁成 0.005 m² 的小块,用镊子夹住,在不同种类的有机溶剂中浸渍 2 s,然后取出,待薄膜不再滴落溶剂时,将其置于电子天平上,记录其质量的下降速率,待恒重后根据其质量的增加值得到该溶剂的残留值。

2 结果与讨论

2.1 纳米二氧化硅对改性聚丙烯溶度参数的影响

在印刷后或者干法复合后,残留在薄膜中的有机溶剂在烘道内的分压 p_s 与烘道温度、溶剂分压、有机

溶剂与高分子间的作用力有关,根据 Flory-Huggins 理论有如下关系^[28]:

$$\ln \frac{p_s}{p_s^0} = \ln \phi_s + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_p + \chi_1 \phi_p^2 \quad (1)$$

式中: p_s^0 是纯溶剂在烘道温度下的饱和分压; p_s 是烘道中残留溶剂的实际分压; ϕ_s 是残留溶剂在包装薄膜中的体积分率; χ 是聚丙烯的链段数; ϕ_p 是吸附溶剂后,聚合物占的体积分数; χ_1 是 Flory-Huggins 溶剂与高分子分子间作用力常数。当高分子的链段数足够大时,溶剂在聚丙烯中的体积分数(ϕ_s)很小,存在 $(1-1/x)\phi_p \approx 1, \chi_1 \phi_p^2 \approx \chi_1$,此时式(1)可以简化为:

$$\ln \frac{p_s}{p_s^0} = \ln \phi_s + 1 + \chi_1 \quad (2)$$

残留在聚丙烯薄膜中溶剂的质量分数为:

$$W = \frac{p_s}{p_s^0} \frac{\rho_s}{\rho_p} \exp(-(1+\chi_1)) \quad (3)$$

这里 ρ_s 和 ρ_p 分别是溶剂和聚合物的密度。根据式(3)可以看出聚合物中溶剂残留值与 χ_1 的大小关系密切,而 χ_1 与聚合物溶度参数(δ_p)和有机溶剂的溶度参数(δ_s)的关系为:

$$\chi_1 = \frac{V_s}{RT} (\delta_p - \delta_s) \quad (4)$$

聚丙烯的溶度参数 δ_p 为 $18.9 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,与甲苯的溶度参数($\delta_s = 18.2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)和乙酸乙酯的溶度参数($\delta_s = 18.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)十分相近,按照式(4),甲苯(乙酸乙酯)与聚丙烯树脂间的分子间作用力很

表 1 印后聚丙烯薄膜的溶剂残留值(气质联用分析法)

Tab. 1 The solvent residual value of the polypropylene film after printing (by GC-MS) mg/m²

样品	纳米二氧化 硅质量分数/%	乙醇	丙酮	异丙醇	正丁醇	甲苯	乙酸 正丁酯	乙苯	二甲苯	环己酮
纯 PP	0	0.54	0.09	0.05	0.21	0.18	0.02	0.05	0.09	0.22
1#PP	0.019	0.51	0.09	0.06	0.19	0.18	0.01	0.04	0.08	0.17
2#PP	0.031	0.51	0.09	0.05	0.13	0.17	0.01	0.03	0.06	0.15
3#PP	0.061	0.46	0.08	0.05	0.11	0.16	0.01	0.03	0.05	0.15
4#PP	0.091	0.44	0.07	0.05	0.10	0.16	0.01	0.03	0.05	0.15

改性薄膜有较大程度的降低。

印刷油墨中有机溶剂的种类和含量会因油墨的品种、厂家不同而差异较大,为此为了进一步验证纳米二氧化硅改性对于溶剂残留的影响,选用特定的溶剂,用浸渍法测试了薄膜中的溶剂残留。薄膜浸渍有机溶剂,被取出后待其不滴落液滴,未改性的聚丙烯薄膜经过 9 min 仍然有 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^2$ 的丙酮残留(见图

大, χ_1 值接近于 0,使得这些有机溶剂在聚丙烯薄膜中溶解度、吸附量很高,不容易在烘道中脱附,造成溶剂残留值偏高。

二氧化硅的溶度参数为 $36.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ^[29],当它被添加到聚丙烯中后,使得改性聚丙烯的溶度参数 δ_{mp} 较纯 PP 的溶度参数 δ_p 增加,改性聚丙烯与甲苯(乙酸乙酯)间的溶度参数的差值($\Delta\delta = \delta_{mp} - \delta_s$)增大,值大于 0,使得甲苯和乙酸乙酯在纳米二氧化硅改性聚丙烯中的溶剂残留值 W 降低。根据式(5),虽然纳米二氧化硅的体积分数低于 0.1%,对改性聚丙烯 δ_{mp} 的贡献小于 0.038,但是从聚丙烯中溶剂残留的结果上看,纳米二氧化硅对于降低聚丙烯薄膜中溶剂残留的作用还是十分明显的。

$$\delta_{mp} = \delta_p \phi_p + \delta_{silica} \phi_{silica} \quad (5)$$

印刷过程中油墨中的乙醇、丙酮、甲苯、乙酸乙酯等有机溶剂在接触到聚丙烯薄膜后,会发生吸附、扩散,接触溶剂的部位,薄膜发生溶胀,油墨中的高分子树脂连接料和颜料颗粒趁机扩散到溶胀后的印刷基材中;印后的薄膜进入烘道后,大部分有机溶剂发生脱附,而渗入薄膜深层的溶剂则不能及时溢出,造成包装材料中的溶剂残留。改性后的聚丙烯薄膜的溶度参数提高、极性增加,与弱极性溶剂间的相容性减小,这些弱极性小分子在薄膜上的吸附量(溶解性)减少,扩散能力降低,最终使得溶剂残留值明显减小。

聚丙烯薄膜改性前后,残留在薄膜中有机溶剂的质量浓度见表 1,改性后的薄膜的溶剂残留值均较未

1);而改性的聚丙烯薄膜,随着纳米二氧化硅含量的提高,有机溶剂挥发速率明显提高,在相同挥发时间下,残留丙酮的质量浓度逐渐降低,当纳米二氧化硅质量分数超过 0.03% 后,仅需 6 min 的挥发时间,吸附的丙酮则完全脱附,在聚丙烯薄膜上不存在任何残留。

按照上面的分析,由于纳米二氧化硅的加入,增

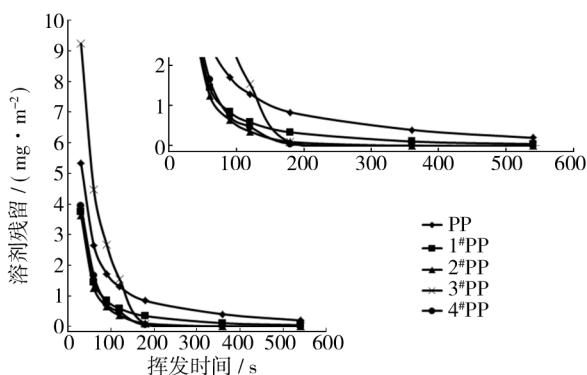


图 1 纳米改性聚丙烯薄膜吸附丙酮溶剂后的脱附曲线(常温自然干燥条件下)

Fig. 1 The desorption curve of nano-modified polypropylene films after adsorbed acetone solvent (natural drying at room temperature)

表 2 聚丙烯薄膜的溶剂残留值(浸渍法)

Tab. 2 The solvent residual value of the polypropylene films (by impregnation) mg/m²

样品	丙酮 (自然干燥 3 min 后)	乙酸乙酯 (自然干燥 3 min 后)
纯 PP	0.84	2.24
1#PP	0.34	1.64
2#PP	0.10	0.33
3#PP	0.09	0.16
4#PP	0.05	0.05

加了改性聚丙烯的溶度参数 δ_{mp} , 聚丙烯与乙酸乙酯间的 $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{mp} - \delta_s$) 加大, 使改性聚丙烯与乙酸乙酯的相容性降低, 进而降低类似于乙酸乙酯和甲苯等弱极性溶剂的残留; 但改性聚丙烯溶度参数(极性)提高后, 与丙酮、乙醇类强极性溶剂间的 $\Delta\delta$ 降低, 按照“极性相似”原理, 强极性溶剂在改性聚丙烯中的残留会由于纳米二氧化硅的加入而提高, 而实际上纳米改性后的聚丙烯对丙酮、乙醇等强极性溶剂的残留也是降低的。这其中的原因可以通过聚丙烯的微观结构的变化来解释。

2.2 纳米二氧化硅对聚丙烯微观结构的影响

薄膜中溶剂的扩散深度对于溶剂残留直接相关, 如果在印后到进入烘道这段时间内, 有机溶剂渗入薄膜很深, 则在烘道内很难被去除, 造成溶剂残留。溶剂在薄膜中的扩散速度(渗透系数) P 与扩散系数 D 和溶剂在薄膜中的溶解度 S 的关系为:

$$P = DS \quad (6)$$

溶剂在薄膜中的溶解度(S)与 $\Delta\delta$ ($\Delta\delta = \delta_{mp} - \delta_s$) 的关系在前面已经讨论过。纳米二氧化硅的加入可

以降低乙酸乙酯、甲苯等弱极性有机溶剂在 PP 中的溶解度, 但对于丙酮、乙醇等强极性溶剂, 它们会因为纳米二氧化硅的存在而提高溶解性, 但这里没有考虑到聚丙烯结晶结构的变化。如果薄膜的结晶度提高, 那么溶剂在薄膜中的扩散系数和溶解度会同时得到降低, 因为溶剂小分子只能进入聚丙烯的无定形区, 结晶区的密度大, 被认为没有自由体积(空体积)存在; 当结晶度提高后, 溶剂不能溶解(渗透)在结晶区内, 无定形区比例减少也会降低溶剂在薄膜中的扩散系数 D 。对于乙酸乙酯等弱极性溶剂, 它们与未改性聚丙烯间 $\Delta\delta$ 很小, 所以在未改性聚丙烯中溶解度 S 很大; 与未改性 PP 相比, 纳米二氧化硅的加入, 增加了溶剂与改性 PP 间的 $\Delta\delta$, 使得 S 降低, 另外结晶度的提高同样也导致 S 降低, 扩散系数 D 也会降低, 因此乙酸乙酯等弱极性溶剂会随着纳米二氧化硅加入, 同时减少 D 和 S , 弱极性溶剂的扩散深度减小, 溶剂被烘道去除, 在薄膜中的残留降低。

纳米二氧化硅提高了聚丙烯的溶度参数 δ_{mp} , 但减小了它与极性溶剂间的 $\Delta\delta$, 因此从这方面看会导致极性溶剂在改性聚丙烯中溶解度增加; 而实验结果却与设想相反, 即使对于极性溶剂, 在改性聚丙烯中的残留值也明显降低, 其原因也与结晶度提高(见表 3)有关。同样纳米二氧化硅加入提高结晶度后, 会同

表 3 纳米二氧化硅对聚丙烯微观结构的影响

Tab. 3 Effect of nano-silica on microstructure of polypropylene

样品	纳米二氧化 硅质量分数/%	结晶度 /%	熔融温 度/°C	拉伸强 度/MPa	弹性模 量/MPa	断裂伸 长率/%
纯 PP	0	31.05	163.45	34.8	639	574
1# PP	0.019	33.94	166.47	36.3	739	524
2# PP	0.031	32.02	166.86	36.8	674	508
3# PP	0.061	33.27	166.5	38.4	994	664
4# PP	0.091	34.83	166.5	40.6	838	654

时减少极性溶剂的扩散能力 D 和溶解度 S , 虽然改性后聚丙烯与极性溶剂间的 $\Delta\delta$ 减小。

溶剂在薄膜中的溶解度除了与 $\Delta\delta$ 相关外, 更主要的是与溶解度 S 和 D 有关。薄膜的自由体积越多, 则溶剂的饱和吸附量(在薄膜中的溶解度)越大, 这些空体积会被溶剂分子所占有, 并对高分子树脂具有溶胀作用, 进一步增大溶剂在薄膜中的溶解度。自由体积存在于树脂的无定形区, 且自由体积分率的大小与玻璃化转变温度相关:

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (7)$$

式中: α_f 为膨胀系数; f_g 为玻璃化转变温度下树脂的自由体积分率,等于0.025; T 为实际使用温度。二氧化硅加入到PP中以后,得到的改性聚丙烯的玻璃化转变温度会发生变化:

$$T_g = T_{g,PP}x_{PP} + T_{g,SiO_2}x_{SiO_2} \quad (8)$$

二氧化硅的玻璃化转变温度 $T_{g,SiO_2} = 1450\text{ K}$ ^[29],在聚丙烯树脂中添加0.01%~0.1%,根据式(8)可知可以使改性PP的玻璃化转变温度提高0.1~1.45℃;进而降低改性聚丙烯的自由体积分率 f ;另外聚丙烯结晶度的提高,使得可以吸附溶剂的无定形区体积减少;上面这2个因素均利于降低聚丙烯的空体积,表3中改性聚丙烯的结晶度数据证明了上述观点。结晶度的提高使聚丙烯的熔融温度升高3℃,使改性聚丙烯拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率均有不同程度的改善,这从侧面证明了纳米二氧化硅分散的均匀性。

均匀分散的纳米二氧化硅起到异相成核左右,增加了聚丙烯的结晶速率和结晶度,并且形成的晶粒尺度变小,韧性提高,从断裂伸长率的数据证明了这点。下一步将更加深入研究添加纳米二氧化硅对于聚丙烯玻璃化转变温度和自由体积的影响。

3 结论

纳米二氧化硅可以降低有机溶剂在聚丙烯的扩散、溶解度,也可以提高聚丙烯的玻璃化转变温度,降低自由体积分率和无定形区比例,降低聚丙烯的空体积,这些因素综合起来导致无论对于极性还是非极性溶剂有机溶剂,它们在纳米二氧化硅改性聚丙烯中的溶剂残留均得到不同程度的降低。利用该纳米二氧化硅改性方法制备的聚丙烯具有更高的安全性。

参考文献:

- [1] 李素珍. 呼唤食品软包装绿色化春天[N]. 中国包装报, 2010-03-25.
- LI Su-zhen. Calling the Spring of Green Flexible Packaging [N]. China Packaging News, 2010-03-25.
- [2] LAU Oi-Wah, WONG Siu-Kay. Review Contamination in Food from Packaging Material[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 882(1-2):255-270.
- [3] MARSILI R. Solid-phase Microextraction/Food Technology Applications[J]. Encyclopedia of Separation Science Academic Press, 2000:4178-4190.

- [4] 刘少澜,张文勤. 浅析降低印刷产品溶剂残留的方法[J]. 塑料包装, 2006(4):24-27.
- LIU Shao-lan, ZHANG Wen-qin. A brief Analysis on How to Reduce the Residual Solvent of Printing Products[J]. Plastic Packaging, 2006, 27(4):24-27.
- [5] 江谷. 复合软包装材料异味的形成和消除[J]. 中国包装工业, 2005(9):32-36.
- JIANG Gu. Peculiar Smell in Compound Flexible Packaging Materials Forming Factors and Elimination[J]. China Packaging Industry, 2005(9):32-36.
- [6] VALSAMIS L N, CANEDO E L, DONOIAN G S. Evaluating the Performance of Internal Mixers[J]. The Mixing of Rubber, 1997(25):221.
- [7] RIDGWAY K, LALLJIE S P D, SMITH R M. Use of In-tube Sorptive Extraction Techniques for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes in Soft Drinks[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1174(1-2):20-26.
- [8] HAKKARAINEN M. Review Developments in Multiple Head-space Extraction[J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2007, 70(2):229-233.
- [9] VAN DEVENTER D, MALLIKARJUNAN P. Optimizing an Electronic Nose for Analysis of Volatiles from Printing Inks on Assorted Plastic Films[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002, 3(1):93-99.
- [10] RIVAS-CAÑEDO A, NUÑEZ M, FERNÁNDEZ-GARCÍA E. Volatile Compounds in Spanish Dry-fermented Sausage 'Salchichón' Subjected to High Pressure Processing. Effect of the Packaging Material[J]. Meat Science, 2009, 83(4):620-626.
- [11] RIVAS-CAÑEDO A, FERNÁNDEZ-GARCÍA E, NUÑEZ M. Volatile Compounds in Dry-cured Serrano Ham Subjected to High Pressure Processing. Effect of the Packaging Material[J]. Meat Science, 2009, 82(2):162-169.
- [12] YUAN Hua-li, LITTL J C, HODGSON A T. Transport of Polar and Non-polar Volatile Compounds in Polystyrene Foam and Oriented Strand Board[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(15):3241-3250.
- [13] RIVAS-CAÑEDO A, FERNÁNDEZ-GARCÍA E, NUÑEZ M. Volatile Compounds in Fresh Meats Subjected to High Pressure Processing: Effect of the Packaging Material[J]. Meat Science, 2009, 81(2):321-328.
- [14] EZQUERRO Ó, PONS B, TENA M T. Development of a Head-space Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass

- Spectrometry Method for the Identification of Odour-causing Volatile Compounds in Packaging Materials [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1-2): 381-392.
- [15] EZQUERRO Ó, PONS B, TERESA TENA M. Direct Quantitation of Volatile Organic Compounds in Packaging Materials by Headspace Solid-phase Microextraction - gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 985(1-2): 247-257.
- [16] EZQUERRO Ó, PONS B, TERESA TENA M. Evaluation of Multiple Solid-phase Microextraction as a Technique to Remove the Matrix Effect in Packaging Analysis for Determination of Volatile Organic Compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1020(2): 189-197.
- [17] EZQUERRO Ó, PONS B, TERESA TENA M. Multiple Headspace Solid-phase Microextraction for the Quantitative Determination of Volatile Organic Compounds in Multilayer Packagings [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 999(1-2): 155-164.
- [18] CANELLAS E, NERÍN C, MOORE R, et al. New UPLC Coupled to Mass Spectrometry Approaches for Screening of Non-volatile Compounds as Potential Migrants from Adhesives Used in Food Packaging Materials [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 666(1-2): 62-69.
- [19] WENZL T, LANKMAYR E P. Reduction of Adsorption Phenomena of Volatile Aldehydes and Aromatic Compounds for Static Headspace Analysis of Cellulose Based Packaging Materials [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 897(1-2): 269-277.
- [20] DURY-BRUN C, HIRATA Y, GUILLARD V, et al. Ethyl Hexanoate Transfer in Paper and Plastic Food Packaging by Sorption and Permeation Experiments [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 89(2): 217-226.
- [21] ESCOBAL A, IRIONDO C, KATIME I. Organic Solvents Adsorbed in Polymeric Films Used in Food Packaging; Determination by Head-space Gas Chromatography [J]. Polymer Testing, 1999, 18(4): 249-255.
- [22] 孙林, 杨柳, 缪明, 等. 吹扫捕集-串联双检测器气相色谱法同时测定卷烟包装材料中的 6 种溶剂残留 [J]. 中国烟草学报, 2008, 14(3): 8-12.
SUN Lin, YANG Liu, MIAO Ming-ming, et al. Simultaneous Determination of Six Solvent Residues in Cigarette Packaging Materials by Purge-and-trap Coupled to Gas Chromatography with Series Connected Dual Detectors [J]. Acta Tabacaria Sinica, 2008(3): 8-12.
- [23] 徐春祥, 杨洋, 高俊伟, 等. 食品包装复合膜中 15 种溶剂残留的同时测定方法 [J]. 食品科学, 2008, 29(9): 496-498.
XU Chun-xiang, YANG Yang, GAO Jun-wei, et al. Simultaneous Determination of 15 Kinds of Residual Organic Solvents in Laminated Films Used for Food Packages by Headspace Gas Chromatography [J]. Food science, 2008, 29(9): 496-498.
- [24] 赵文良, 巩余禾. 顶空气相色谱法测定复合食品包装袋的溶剂残留 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2540-2542.
ZHAO Wen-liang, GONG Yu-he. Determination of Residual Organic Solvents in Composite Laminated Food Packaging Bag by Head-space Gas Chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(12): 2540-2542.
- [25] 吴文. 如何降低塑料软包装油墨的溶剂残留量 [J]. 印刷技术, 2007, 27(9): 56-57.
WU Wen. How to Reduce the Residual Solvent of Plastic Flexible Packaging Ink [J]. Printing Tecnology, 2007, 27(9): 56-57.
- [26] 马平东. 凸印软包装溶剂残留量的控制 [J]. 印刷技术, 2008, 22: 29-32.
MA Ping-dong. Controlling in Residual Solvent of Flexible Gravure Packaging [J]. Printing Tecnology, 2008, 22: 29-32.
- [27] 李东立, 许文才. 一种食品软包装用聚烯烃加工助剂、其制备方法和用途及使用该加工助剂改性的聚烯烃: 中国, ZL200810171239. X[P]. 2008-10-17.
LI Dong-li, XU Wen-cai. A Polyolefin Processing Aid in Flexible Packaging, Their Preparation Method and Application, the Polyolefin Which Uses the Processing Aid: Chinese, ZL200810171239. X[P]. 2008-10-17.
- [28] WYPYCH G. Handbook of Solvent: Residual Solvents in Various Products [J]. Chen Tec Publishing, 1897: 1125-1146.
- [29] DIERKES, DIERKES W. Economic Mixing of Silica-rubber Compounds: Interaction Between the Chemistry of the Silica-silane Reaction and the Physics of Mixing [D]. Holland: University of Twente, 2005.