

生物高分子纳米复合材料在食品包装中的应用

王长安, 李杓枝, 陈玉婷, 陈杰

(南海出入境检验检疫局, 南海 528200)

摘要: 简述了聚合物纳米复合材料的制备及表征方法, 主要论述了纳米填料对可降解生物高分子性能尤其是阻隔性的影响。指出了改善纳米填料的分散程度以及与聚合物的相容性是材料开发的关键, 如何制备具有高性价比的功能性降解包装材料(如抗菌性)并满足相关法规要求, 将会成为新的发展方向之一。

关键词: 降解生物高分子; 纳米复合材料; 食品包装

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)17-0052-04

Applications of Bio-polymer Nano-composites in Food Packaging

WANG Chang-an, LI Rui-zhi, CHEN Yu-ting, CHEN Jie

(Nanhai Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanhai 528200, China)

Abstract: The preparation and characterization methods of polymeric nano-composites were introduced. The effects of nano-fillers on properties of biodegradable polymers were discussed, especially the barrier properties. It was put forward that the critical issue of polymeric nano-composites development is the dispersion degree of nano-fillers and the compatibility with polymer matrix; the way to prepare higher cost performance packaging with special properties and satisfying requirements of related legal regulations is a new developing direction.

Key words: biodegradable polymer; nano-composites; food packaging

聚合物具有多功能性、轻量化、易加工、低成本等特性, 过去的几十年里, 在包装领域中已逐步取代金属、陶瓷等而占据主导地位, 它们为食品提供了物理、化学以及微生物等的保护, 并利于产品的展示^[1-4]。聚合物用于食品包装优势明显, 然而生物高分子的力学性能、加工性能、阻隔性能相对较差, 尤其是具有天然的亲水性, 这限制了它在食品包装工业中的应用。目前大量研究集中在提高其阻隔性及结构-性能关系等方面, 笔者重点论述了纳米填料对其阻隔性能的影响。

1 聚合物纳米复合材料

提高聚合物阻隔性的常见方法有共混法、表面涂覆法、高阻隔性材料多层复合法等。尽管涂覆法和多层复合法非常有效, 然而受限于材料之间的黏合力, 目前多采用共混法制成复合材料来提高聚合物的阻隔性能。近年来纳米技术的进步为聚合物改性带来了突破^[5-11]。

聚合物纳米复合材料是指以聚合物为基体, 有机或无机填充物以纳米尺度(至少有一维小于 100 nm)分散于基体中形成的复合材料。它将填料的刚性、尺寸稳定性、热稳定性与聚合物的韧性、易加工性等完美地结合起来, 因此在食品加工储运过程中有更好的耐受力, 能更好地保证食品的质量、新鲜度和安全性, 延长食品货架期。

2 纳米复合材料的制备及表征

聚合物纳米复合材料的制备主要有原位聚合法、溶液插层法、熔融插层法。填料的分散程度是制备复合材料的关键, 它在聚合物中理想的分布是宏观均匀、微观或亚微观呈相分离的状态。根据层状硅酸盐在聚合物基体中的分散情况, 可将聚合物/硅酸盐复合材料分为相分离型、插入型、剥离型^[10], 见图 1。Mackay 等考察了聚合物/纳米硅酸盐复合体系形成过程的熵焓变化情况, 以及硅酸盐剥离程度与复合材

收稿日期: 2013-06-07

作者简介: 王长安(1978-), 男, 山东人, 工程师, 主要从事进出口食品及其包装的检验监管。

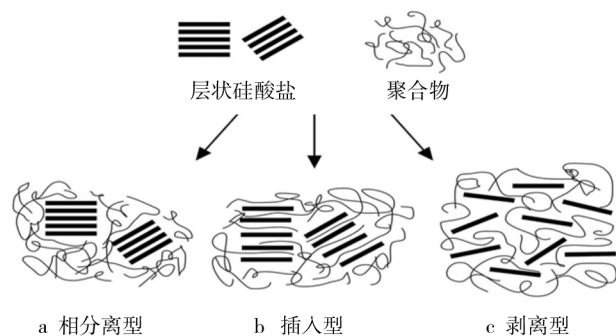


图1 聚合物/层状硅酸盐复合材料结构

Fig. 1 Structure of polymer/layered silicate nano-composites

料性能的关系。研究表明,熵焓变化是高分子进入簇状片层的驱动力,只有增加聚合物分子链与纳米片层间的相互作用,提高填料分散程度,才能使焓变向有利的方向变化,使体系向有利于插层的方向进行^[11]。剥离后的纳米硅酸盐片层所呈现的特殊结构,提供了一种更为曲折的气体扩散通道,能大大降低气体/蒸汽的渗透速率^[10-11]。

良好的相容性是充分发挥纳米填料改性效果的前提,而相容性与聚合物的分子结构、相对分子质量、极性、及填料大小、用量有关。目前多采用脂肪酸、季铵盐等处理纳米填料,或加入极性单体来改善二者间的相容性^[11-17]。例如,可利用有机阳离子型表面活性剂与蒙脱土(MMT)进行离子交换,或利用辐照引发其表面裸露 Si—OH 的反应活性。

纳米结构的表征包括填料分散情况、基体的变化以及填料-聚合物界面的性质。常见的表征技术有 X-射线衍射(XRD)、X-射线散射(SAXS/WAXS)、电子显微镜(SEM/TEM)、红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)等,多种表征结合能更好地揭示复合材料结构-性能的关系^[11]。例如,在 XRD 光谱中片层间距 d_{001} 、衍射角 2θ 的变化反应了复合材料硅酸盐片层剥离程度。

3 生物基纳米复合材料

随着人们对绿色可持续发展的关注,生物高分子包装材料已引起科研人员相当大的兴趣。研究表明,纳米复合材料技术是弥补生物高分子包装性能缺陷的有效手段^[7-9,16]。

3.1 纤维素类

纤维素是一种线性结晶亲水性多糖,分子内及分

子间存在强烈的氢键作用,甚至不溶于 N-甲基氧化吗啉等强极性溶剂,因此常通过衍生化、共混、共聚等来改性。

Park 考查了相容剂丁基醋酸纤维接枝马来酸酐(CAB-g-MA)对醋酸纤维素(CA)/纳米粘土改性体系性能的影响,并且以环保型的柠檬酸三乙酯(TEC)替代了常用的邻苯二甲酸酯类增塑剂。研究表明,加入质量分数为(下同)5%的 CAB-g-MA 相容剂以及 20%的 TEC 增塑剂和 5%的纳米粘土,使得体系的力学性能、阻隔性能得到明显改善,这主要归功于 CAB-g-MA 对基体与纳米粘土相容性的改善,有效地减少了纳米粘土的团聚和纳米粘土的特殊结构。随着相容剂的增加体系黏度会升高,不利于填料在基体中的分散,使得改性体系性能下降^[18]。

Azeredo 在由芒果制备的可食性膜中加入纤维素纳米纤维(CNF),有效地改善了膜的拉伸性能和水蒸气阻隔能力。与纯可食性膜相比,CNF 用量达 10%后复合膜水蒸气阻隔能力明显提高,加入 36% 的 CNF 后其拉伸强度提高了 114%,水汽渗透能力下降了 37%,这可能是二者间在氢键等作用下,CNF 在基体中形成了纤维网状结构^[19]。

Moura 分别以聚甲基丙烯酸(PMAA)、三聚磷酸盐(TPP)改性纳米壳聚糖(CS)为填料,制备了羟丙基甲基纤维素(HPMC)复合膜材料,考查了不同含量的 CS 对 HPMC 力学性能、阻隔性能的影响。与纯 HPMC 膜相比,HPMC/CS-PMAA 膜拉伸强度由 (28.3 ± 1.0) MPa 提高到 (58.0 ± 1.8) MPa,氧气阻隔能力由 $142 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ 上升为 $182 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$; HPMC/CS-TPP 膜拉伸强度可达到 (62.6 ± 1.0) MPa,水汽阻隔能力可提高 58%。这主要是由于经表面改性处理的 CS 与 HPMC 的相容性得到提高,二者之间形成的三维网状结构及氢键的存在阻碍了水汽的扩散。此外 CS 的粒度对阻隔性能也有明显的影响^[14-15]。

王建清对 nano-SiO₂/纤维素复合膜的研究表明,经硅烷偶联剂 KH550 预处理后 SiO₂ 分散效果良好,加入 2% SiO₂(30 nm)的复合膜性能最佳,吸水性下降较为明显^[12]。

3.2 淀粉类

淀粉是一种可完全降解的天然高分子,来源广泛、价格低廉。淀粉/纳米硅酸盐体系作为研究广泛的生物纳米降解材料,改性后弹性模量、拉伸强度、阻

隔性等得到明显提高,在食品包装应用中是个不错的选择,并且与现行法规要求一致,符合欧盟相关指令中迁移试验的要求^[20]。

Yu 利用羧甲基纤维素 CMC 处理的 nano-ZnO 为填料,制备了甘油增塑的淀粉/ZnO-CMC 纳米复合物。加入 5% 的 ZnO-CMC 后其拉伸强度由原来的 3.9 MPa 增加到 9.8 MPa,水蒸气渗透能力明显降低,而断裂伸长率有所降低^[21]。Lu 等对淀粉基纳米复合材料的性质、加工及应用均作了较为详细的论述^[22-23]。

3.3 聚乳酸类

作为生物相容性良好的降解材料,聚乳酸(PLA)在医学领域已得到广泛的应用,而大规模用于食品包装却受限于其较高的成本、力学性能,尤其是气体阻隔性较差^[7,24]。纳米技术的发展使得改善 PLA 性能并扩大其应用成为可能。

Wu 用十六烷基三甲基溴化铵对钠基 MMT 进行离子交换后,在乳酸溶液(1%)中用 CS 对其二次改性,制得性能良好的 PLA/MMT 复合材料。XRD 显示二次改性后 MMT 的 d_{001} 为 4.17 nm,而复合材料在该区域无峰出现,证明 MMT 片层已完全剥离^[25]。

Koh 发现硅酸盐可以明显增强 PLA 的气体阻隔性,剥离型复合材料的 CO₂ 和 N₂ 阻隔性最佳,插层型复合材料 O₂ 阻隔性最好^[26]。Rhim 等发现,插层型 PLA/纳米 MMT 复合材料的水蒸汽阻隔能力较纯 PLA 膜提高了近 36%^[16]。

Carrado 研究发现,PLA 经纳米高岭土改性后对 O₂ 阻隔性提高了近 50%^[27]。

3.4 蛋白质类

蛋白质是氨基酸经缩聚反应形成的聚合物,主要有乳清蛋白、胶原蛋白、豆类蛋白、玉米蛋白和麦麸蛋白等,常作为可食性膜或涂层用于食品包装领域。

Chen 较详细地研究了豆类蛋白/MMT 体系中结构与性能的关系,二者间的静电作用以及—NH 和 Si—OH 间的氢键作用是体系性能改善的关键。加入 16% MMT 后其拉伸强度由 8.77 MPa 提高到 15.43 MPa^[28]。

Sothornvit 利用乳清蛋白制备了一种可降解的抗菌食品膜,加入少量的 nano-TiO₂(质量分数<1%),膜的拉伸强度即由 1.69 MPa 升至 2.38 MPa,可用作食品的抗氧化隔离层^[29]。

3.5 壳聚糖/甲壳素类

甲壳素(Chitin)是地球上仅次于纤维素的第二

大再生资源,它广泛存在于节肢动物、软体动物、环节动物、原生动物及藻类和真菌中。壳聚糖(chitosan)是甲壳素的部分脱 N-乙酰基产物,一般把脱乙酰度在 55% 以上的称之为壳聚糖。壳聚糖具有理想的生物相容、可降解及无毒抗菌等特性,使其在生物医药、食品化妆品等领域备受关注^[30-31]。

Rhim 对 4 种纳米填料改性壳聚糖复合膜的研究表明,改性后其拉伸强度提高了 7%~16%,水汽渗透能力下降了 25%~30%,相同条件下钠基 MMT 的改性效果最好。除了含银复合膜外,其他膜的颜色和透明度与纯膜并无明显差异。力学性能的改善与二者之间氢键的相互作用有关,渗透性能的改善则与填料分散后形成的曲折扩散通道有关,见图 2。此外,含银纳米复合膜具有明显的抗菌活性^[30]。

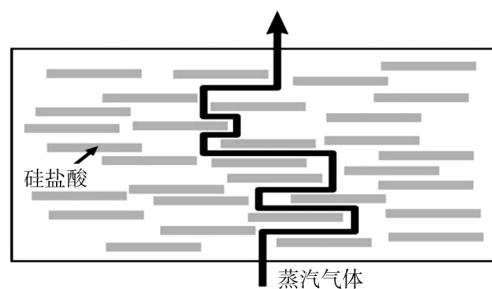


图2 聚合物/层状硅酸盐纳米复合体系气体/蒸汽渗透

Fig. 2 Penetration path of gas/vapor in polymer/layered silicate nano-composites

Casariago 认为纳米改性壳聚糖性能的改善与生物高分子来源、填料等有关,例如制备壳聚糖所用酸的类型影响 O₂ 渗透能力,而对 CO₂ 渗透能力的影响并不明显,其水汽渗透能力下降了 9%~32%^[31]。

4 结语

纳米技术能明显改善生物高分子材料对气体、水蒸气、食品挥发性气味的阻隔性,但如何进一步提高填料与基体相容性并达到纳米尺度分散的挑战依旧存在,寻找新的高性价比填充改性剂制备满足相关法规要求的复合材料,已成为拓展生物高分子在食品包装领域的应用亟需解决的问题。

参考文献:

[1] MARSH K, BUGUSU B. Food Packaging-roles, Materials

- and Environmental Issues[J]. J Food Sci, 2007, 72: R39-55.
- [2] COLES R, MCDOWELL D, KIRWAN M J. Food Packaging Technology[M]. London: Blackwell Publishing Ltd, 2003.
- [3] 王长安, 陈晓翔, 邹永德. 活性-智能食品包装的应用进展[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 68-73.
- WANG C A, CHEN X X, ZOU Y D. Advances in Applications of Active and Intelligent Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 68-73.
- [4] 王长安, 邹永德, 陈晓翔. 抗菌食品包装[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 121-124.
- WANG C A, ZOU Y D, CHEN X X. Advances in Research of Antimicrobial Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 121-124.
- [5] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials[J]. Prog Poly Sci, 2011, 36(12): 1766-1782.
- [6] BRODY A L, BUGUSU B, HAN J H, et al. Innovative Food Packaging Solutions[J]. J Food Sci, 2008: R107-116.
- [7] GOYAL S, GOYAL G K. Nanotechnology in Food Packaging - A Critical Review[J]. Russ J Agr Socio-Eco Sci, 2012, 10(10): 1240-1253.
- [8] RAY S, QUEK S Y, EASTEAL A, et al. The Potential Use of Polymer-clay Nanocomposites in Food Packaging[J]. Int J Food Eng, 2006, 2(4): 1-11.
- [9] DUNCAN T V. Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors[J]. J Coll Interf Sci, 2011, 363(1): 1-24.
- [10] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing Preparation to Processing[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1539-164.
- [11] MACKAY M E, TUTEJA A, DUXBURY P M, et al. General Strategies for Nanoparticle Dispersion[J]. Science, 2006, 311: 1740-1743.
- [12] 王建清, 徐梅, 金正伟, 等. 纳米 SiO_2 /纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(9): 1-4.
- WANG J Q, XU M, JIN Z W, et al. Study of Morphological Structure and Property of SiO_2 Nano-particle/Cellulose Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9): 1-4.
- [13] 徐晓娟. 食品与药品包装中的纳米技术[J]. 包装工程, 2008, 29(2): 191-194.
- XU X J. Nanometer Technology in Food and Pharmaceutical Packaging[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(2): 191-194.
- [14] MOURA M R, AVENA-BUSTILLOS R J, MCHUGH T H, et al. Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles[J]. J Food Sci, 2008, 73(7): N31-37.
- [15] MOURA M R, AOUADA F A, AVENA-BUSTILLOS R J, et al. Improved Barrier and Mechanical Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Edible Films with Chitosan/Tripolyphosphate Nanoparticles[J]. J Food Eng, 2009, 92: 448-453.
- [16] RHIM J W, NG P K W. Natural Biopolymer-based Nanocomposite Films for Packaging Applications[J]. Crit Rev Food Sci, 2007, 47: 411-433.
- [17] RHIM J W, WANG L F. Mechanical and Water Barrier Properties of Agar/ κ -carrageenan/Konjac Glucomannan Ternary Blend Biohydrogel Films[J]. Carbohydr Polym, 2013, 96(1): 71-81.
- [18] PARK H M, LIANG X M, MOHANTY A K, et al. Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites[J]. Macromol, 2004, 37(24): 9076-9082.
- [19] AZEREDO H M C, MATTOSO L H C, WOOD D, et al. Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers[J]. J Food Sci, 2009, 74(5): N31-35.
- [20] AVELLA M, DE VLIEGER J J, ERRICO, M E, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. Food Chem, 2005, 93: 467-474.
- [21] U J, YANG J, LIU B, et al. Preparation and Characterization of Glycerol Plasticized-pea Starch/ ZnO -carboxymethylcellulose Sodium Nanocomposites[J]. Biores Technol, 2009, 100: 2832-2841.
- [22] LU D R, XIAO M C, XU S J. Starch-based Completely Biodegradable Polymer Materials[J]. Express Polym Lett, 2009, 3(6): 366-375.
- [23] ZHAO R X, TORLEY P, HALLEY P J. Emerging Biodegradable Materials: Starch- and Protein- based Bionanocomposites[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 3058-3071.
- [24] 付田霞, 战孟娇, 王新现. 聚乳酸的改性及其在食品包装领域的应用研究进展[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 111-114.
- FU T X, ZHAN M J, WANG X X. Research Progress of Modification of Poly(Lactic Acid) and Its Application in Food Packaging Field[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 111-114.

的控制系统,仅需要 2 名操作人员,其中一人负责将待灌装的空桶及桶盖码放在指定的位置,该工作人员的劳动强度较小;另一人需要将分装好液体的产品堆放在指定的位置,其工作强度较大。系统根据触摸屏上设定的不同,通过机械部分的配合调整,可实现不同容量、不同类型液体产品的分装,如油漆、饮料,3 L,5 L 的产品。由于系统实现了全自动控制,使得包装产品规格统一,实现了标准化,同时液体灌装精度达到 1%,工人的劳动强度得到极大降低。设计中大部分采用气动执行机构,机械设计合理,可靠性高,尤其是局部采用无杆气缸后,效率得到提升。控制系统具有手动功能,便于对气缸进行清洗,防滴液设计也使得维护工作量大大减少。目前所实现的这套控制系统功能强大,在车间已工作将近 1 年的时间,运行稳定可靠,且国内同类产品不多,具有广泛的市场推广前景。

参考文献:

- [1] 周亮,李珍. 基于 PLC 的液体袋装包装机控制系统的设计[J]. 包装工程,2013,34(1):88-91.
ZHOU Liang, LI Zhen. Design of the Control System of Liquid Bag Packaging Machine Based on PLC[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(1):88-91.
- [2] 陈飞虎,周哲波,张丽珍,等. 一种液体纸袋砖包连续灌装切断装置设计[J]. 包装工程,2011,32(11):55-57.
CHEN Fei-hu, ZHOU Zhe-bo, ZHANG Li-zhen, et al. Design of the Cutting Unit of Continues Liquid Paper Brick Packet Filling Machine[J]. Packaging Engineering, 2011,

32(11):55-57.

- [3] 张根宝,唐记弘. S7-300PLC 在全自动包装机中的应用[J]. 包装工程,2009,30(1):68-70.
ZHANG Gen-bao, TANG Ji-hong. Application of S7-300 PLC on Automated Packaging Machine[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(1):68-70.
- [4] 陈海朝,于森. PLC 在达克罗生产线浸涂工艺中的应用[J]. 表面技术,2008,37(4):73-75.
CHEN Hai-chao, YU Miao. Application of PLC in Dacromet Smearing Process Line[J]. Surface Technology, 2008, 37(4):73-75.
- [5] 廖常初. 大中型 PLC 应用教程[M]. 北京:机械工业出版社,2004.
LIAO Chang-chu. Large and Medium-sized PLC Application Tutorial[M]. Beijing: Machine Press, 2004.
- [6] FM353/354 操作模式简介[M]. 德国:SIEMENS 公司, 2009.
Operation Mode of FM353/354[M]. German: Siemens AG, 2009.
- [7] FM353 配置及编程入门[M]. 德国:SIEMENS 公司, 2010.
FM353 Configuration and Programming[M]. German: Siemens AG, 2010.
- [8] FM353 Stepper Drive Positioning Module[M]. 德国:Siemens AG, 2008.
- [9] 博美德伺服驱动器手册[M]. 深圳: BONMET 公司 M, 2010.
Bonmet Servo Driver Manual[M]. Shenzhen: BONMET Company, 2010.

(上接第 55 页)

- [25] WU T M, WU C Y. Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Chitosan-modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization[J]. Polym Degrad Stab, 2006, 91(9): 2198-2204.
- [26] KOH H C, PARK J S, JEONG M A, et al. Preparation and Gas Permeation Properties of Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposite Membranes[J]. Desalination, 2008, 233:201-209.
- [27] CARRADO K A. Synthetic Organo and Polymer-clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications[J]. Appl Clay Sci, 2003, 17:1-23.
- [28] CHEN P, ZHANG L. Interaction and Properties of Highly Exfoliated Soy Protein/Montmorillonite Nanocomposites

[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(6):1700-1706.

- [29] SOTHORNVIT R, KROCHTA J M. Plasticizers in Edible Films and Coatings[M]. In: Han J H, editor. Innovation in Food Packaging, New York: Elsevier Publishers, 2005.
- [30] RHIM J W, HONG S I, PARK H W, et al. Preparation and Characterization of Chitosan-based Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54:5814-5822.
- [31] CASARIEGO A, SOUZA B W S, CERQUEIRA M A, et al. Chitosan/Clay Films' Properties as Affected by Biopolymer and Clay Micro/Nanoparticles' Concentrations[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23:1895-1902.