

热带水果的能量触发式示温标签薄膜研究

蒋硕, 杨福馨, 张燕, 黄志英

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: **目的** 热带水果由于其特殊的生理特点不能像普通蔬果一样进行低温贮藏, 极易由于高温导致果体的腐烂变质, 能量触发式变色薄膜是一种新型的功能型材料, 新型的示温标签可以警示不合适的贮藏温度, 达到延长热带水果保鲜期的作用。 **方法** 通过在聚乙烯醇(PVA)母胶中加入助剂, 采用基板成膜制得能量触发式标签薄膜, 并研究了温度、变色剂浓度、薄膜厚度、吐温 80 含量对标签性能的影响。 **结果** 实验的影响显著性大小依次为变色剂质量分数、薄膜厚度、温度、吐温 80 含量。 **结论** 45 ℃ 下向原有配料中加入质量分数为 2% 的变色剂、0.2% 的吐温 80 母液制备平均厚度为 0.09 mm 的样本变色标签膜, 各项性能达到最佳。

关键词: 热带水果; 变色; 示温标签; 薄膜

中图分类号: TB484.3; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2014)01-0001-05

Energy Triggered Label Film for Tropical Fruit

JIANG Shuo, YANG Fu-xin, ZHANG Yan, HUANG Zhi-ying

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: **Objective** Because of their special physical characteristics, tropical fruits cannot be stored at low temperatures like ordinary vegetables and fruits. They can go bad due to high temperatures. Energy triggered discoloration films are a new type of functional materials. The new pyrometric labels can help to extend the shelf life of tropical fruits by warning inappropriate storage temperature. **Methods** Energy triggered label films were produced by adding auxiliaries to polyvinyl alcohol (PVA) in the flat. The effects of temperature, concentration of color changing agent, film thickness, Tween 80 content on the label's performance were studied. **Results** The significance of the effects were in the order: mass fraction of color changing agents, thickness, temperature, Tween 80. **Conclusion** Films with the thickness of 0.09 mm, 2% color changing agent, 0.2% Tween 80, at 45 ℃, have the best performance.

KEY WORDS: tropical fruit; color change; temperature indicating label; film

味美香甜、营养丰富的热带水果一直广受人们的喜爱, 中国的热带水果品种繁多, 但是由于南方地区气温高和湿度大, 使得热带水果的贮藏受到影响, 尤其是鲜切后的售卖商品更易出现腐败、后熟变质现象, 货架期短^[1]。鲜切后, 水果会发生褐变、质地软

化、呼吸作用加强和乙烯生成量变化等情况^[2]。

阳光直射和高温会加强果蔬的呼吸作用, 使失水率增大, 褐变速率变大, 因而应尽量避免将鲜切果蔬贮藏于高温下。鲜切热带水果在日常贮藏或者售卖时, 经常会由于人为的疏忽导致堆积或阳光直射等原

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 国家高技术研究发展 863 计划基金资助(2012AA0992301)

作者简介: 蒋硕(1988—), 男, 陕西人, 上海海洋大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 杨福馨(1958—), 男, 贵州人, 博士, 上海海洋大学教授, 硕士生导师, 主要从事包装机械包装工程理论与技术。

因使其处于高温状态。可逆能量触发式薄膜是一种当温度上升到一定区间时,颜色会发生明显变化,当温度恢复时,又能变回原来颜色的一种新型材料。其主要的变色成分为金属络离子的复合物,变色机理主要是因晶型的转变或晶格常数的变化,从而导致对不同波长光的吸收发生变化而改变其颜色^[3]。将其制成示温标签贴于鲜切水果保鲜袋上^[4],可在商品处于过高温时发生颜色变化,提醒商家或消费者及时将其置于阴凉处,有利于延长贮藏期。文中通过研究确定了最适合的变色剂含量、薄膜厚度等,并对其光学、力学和透湿性能进行测定,考察此示温标签的性能。

1 实验

1.1 材料和仪器

实验材料:聚乙烯醇(PVA),牌号为1799,中国石化上海石油化工股份有限公司;甲基纤维素,CR,国药集团化学试剂有限公司;吐温80,CR,江苏省海安石油化工厂;变色剂,上海海洋大学包装研究所;甘油,AR,上海润捷化学试剂有限公司;氯化铵,AR,上海凌峰化学试剂有限公司。

实验仪器:涂布搅拌棒OSP-20;DW-3型恒温电动搅拌器;WGT-S透光度雾度测定仪;GZX-GF101-3-S-II电热恒温鼓风干燥箱;DCP-KZ300电脑测控抗张试验机;0~25 mm电子数显螺旋测微仪;CR-400/410色彩色差仪;沙逊ZS-ZR III普及型电子秒表;S3400N扫描电镜,Hitachi(日立)公司;TG209F1热重分析仪,德国耐驰仪器公司。

1.2 能量触发式变色薄膜成膜过程

将PVA母料清洗预处理后在蒸馏水中浸泡1 d,按事先计算的质量比与去离子水配制成PVA母液(12%),在恒温电动搅拌器中进行加热。实验参数:温度为50℃,搅拌速度为200 r/min,搅拌时间为2 h;温度为95℃,搅拌速度为200 r/min,搅拌时间为4 h。然后将其冷却到室温,并按一定比例加入塑化剂甘油(1%)、增强剂甲基纤维素(0.2%)、变色辅助剂氯化铵(0.15%)、变色剂、乳化剂吐温80等助剂^[5]。在不加热的情况下,以速度为200 r/min搅拌30 min后得到变色胶状母液,通过基板涂膜后于电热恒温鼓

风干燥箱中进行烘干,并冷却到室温,成膜。最后通过剥离得到能量触发式变色薄膜。

1.3 热能触发式变色薄膜的性能测试

1.3.1 光学性能的测定

使用WGT-S型透光度雾度测定仪测试其光学性能,方法根据ASTM-W1/5^[6]每个样品测试3次,取平均值。

1.3.2 力学性能的测定^[7]

将膜裁剪成15 mm×120 mm(宽×长)的长条状,通过DCP-KZ300电脑测控抗张试验机测试抗张强度以及伸长率^[8]。设定夹距为50 mm,速度为50 mm/min。抗拉强度 $T_s = F/S$,其中, F 为试样断裂时所承受的最大张力(N), S 为试样横截面积(m^2)。

1.3.3 S3400N电镜扫描分析

将样品放置于硅胶干燥器中15 d以上,以使样品保持干燥。将样品拉伸断裂成细条状,固定在样品台上,加速电压为10 kV。

1.3.4 热重分析

采用TG209F1热重分析仪内部天平测定空白坩埚和样品的质量,设置开始前的TG稳定阈值为1.00 $\mu m/min$,样本质量约为3~5 mg^[9],温度设定为500~510℃,升温速率为10 K/min。

1.3.5 色差测试

采用CR-400/410色彩色差仪测定能量触发式变色薄膜的变色性能,将常温下(25℃)薄膜的颜色作为基准色,测量变色薄膜的颜色,得出色差。 ΔE 表示总色差的大小, $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。其中 $\Delta L+$ 表示偏白, $\Delta L-$ 表示偏黑, $\Delta a+$ 表示偏红, $\Delta a-$ 表示偏绿, $\Delta b+$ 表示偏黄, $\Delta b-$ 表示偏蓝。色变灵敏度 $A = \Delta E/t$,其中 t 为2次测量相隔的时间。

2 结果与分析

2.1 单因素水平实验

2.1.1 吐温80乳化性及对显色的影响

非离子表面活性剂吐温80可以对PVA母液起到稳定、增溶的作用,并且可以减少气泡。配制吐温80体积分数分别为0,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%的PVA母液,标记为 T_0 — T_4 ,常温下在恒温电动搅拌器中搅拌1 h,静止30 min后观察气泡及颜色变化,见

表1。结果显示,吐温80体积分数为0.2%就能有效清除气泡,并且保持母液颜色。

表1 吐温80浓度对PVA母液的影响

Tab.1 Effects of Tween 80 concentration on properties of PVA mother liquor

序号	气泡消失时间/h	颜色
T ₀	5	无色
T ₁	0.05	无色
T ₂	0	黄色
T ₃	0	黄色
T ₄	0	橙色

吐温80作为乳化稳定剂,其消除气泡、稳定溶液的效果良好。采用体积分数为0.2%的吐温80使母液在不产生气泡的同时仍然呈现原色。

2.1.2 变色剂含量对膜变色性能的影响^[10]

变色剂的含量对膜的色差以及色变灵敏度有着最直接的影响^[11],采用甘油(1%),甲基纤维素(0.2%),氯化铵(0.15%),吐温80(0.2%)的母液,分别加入质量分数为0,0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%的变色剂在50℃制膜,3h后揭膜。选取平均厚度为0.09mm的膜作为实验组,标为S₀—S₅,其光学性能和变色性能见表2。结果显示,变色剂质量分数为2%左右时,膜的色差以及A值最优,并且有相对良好的光学性能。

表2 变色剂浓度对膜的性能影响

Tab.2 Effects of color changing agent concentration on properties of the film

序号	色差	色变灵敏度A	雾度/%	透光率/%
S ₀	0.95	0.07	2.01	92.1
S ₁	2.33	0.23	2.05	91.6
S ₂	3.32	0.14	1.72	90.9
S ₃	6.09	0.19	2.03	89.7
S ₄	11.61	0.39	2.84	90.0
S ₅	10.25	0.32	4.20	85.8

2.1.3 厚度对膜性能的影响

膜的厚度直接影响其力学性能和光学性能,合适的厚度直接影响成品膜的最后应用价值。分别取1~5mL PVA母液于等容平板均匀涂膜,置于温度为50℃电热恒温鼓风干燥箱中烘干3h后揭膜,并用螺旋测微仪进行测量。测量方法为在膜上选取5个点(周围4个点,中间1个点),用测微仪分别测定厚度,取平均值,选取0.03,0.05,0.07,0.09,0.11mm等5

种厚度的薄膜,标记为H₁—H₅,其性能见表2。结果表明,当薄膜的厚度为0.07~0.11mm时,其透光率、力学性能和变色性能较好。

表3 厚度对膜性能的影响

Tab.3 Effects of thickness on properties of the film

序号	透光率/%	雾度/%	抗张强度/MPa	色变灵敏度A
H ₁	90.8	1.5	2.57	0.28
H ₂	91.1	1.9	3.67	0.32
H ₃	90.2	2.8	3.48	0.40
H ₄	90.1	2.4	6.18	0.43
H ₅	88.6	3.8	6.75	0.31

2.1.4 温度对膜变色性能的影响

不同温度下膜的色差、色变灵敏度都有很大区别,找到最适合的变色区间可以精确研究膜的实用价值。选取平均厚度为0.09mm的膜分别在35,40,45,50,55℃下于电热恒温鼓风干燥箱中进行实验,分别记为W₁—W₅,加热时间为3h,并于室温25℃下测量其色差与色变灵敏度,结果见表3。常温下,变色薄膜呈现粉红色,45℃下膜与常温组的色差为6.17,呈亮蓝色,并且A值最大,50℃下色差为11.66,呈现深绿色,但A值稍低,故选定最合适的温度为40~50℃。

表4 温度对膜变色性能的影响

Tab.4 Effects of temperature on color properties of film

序号	色差	色变灵敏度A
W ₁	1.50	0.16
W ₂	3.05	0.28
W ₃	6.17	0.61
W ₄	11.66	0.41
W ₅	12.34	0.40

2.2 正交试验

经过单因素实验确定了吐温80浓度、变色剂浓度、薄膜厚度和温度的最优值分别为0.2%,2%,0.09mm,45℃。由于吐温80对各项指标影响较小,所以只对其他因素进行L₉(3³)的正交实验^[12]。变色剂的质量分数分别为1.5%,2%,2.5%,薄膜厚度分别为0.07,0.09,0.11mm,温度分别为40,45,50℃,以综合得分U作为评分标准。10分为满分,色变灵敏度最重要占3分,色差、雾度、透光率分别占2分,抗张强度占1分。因素水平见表5,结果及分析见表6。

表5 正交试验因素水平

水平	A	B	C
	变色剂的质量分数/%	厚度/mm	温度/℃
1	1.5	0.07	40
2	2.0	0.09	45
3	2.5	0.11	50

表6 正交实验结果与分析

序号	A	B	C	D	U
变色剂的质量分数	厚度	温度	空列	得分	
1	1	1	1	1	4.2
2	1	2	2	2	5.8
3	1	3	3	3	5.2
4	2	1	2	3	6.4
5	2	2	3	1	6.8
6	2	3	1	2	5.4
7	3	1	3	2	5.0
8	3	2	1	3	5.4
9	3	3	2	1	5.2
K_1	5.067	5.200	5.000	5.400	
K_2	6.200	6.000	5.800	5.400	
K_3	5.200	5.267	5.667	5.667	
R	1.133	0.800	0.800	0.267	

从正交实验结果可以看出,最优条件:变色剂质量分数为2%,厚度为0.09 mm,温度为45℃。由极差可以看出3个因素对实验的影响显著性依次为变色剂质量分数、厚度、温度。这说明变色剂含量对膜性能的影响最为显著。

2.3 热重分析

将通过正交试验得出的最优条件下的3组平行实验膜进行热降解分析,结果见图1。

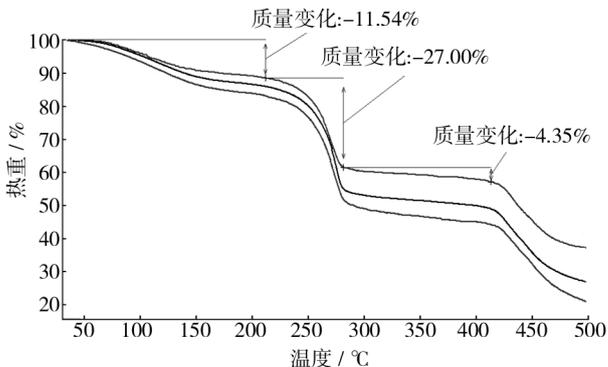


图1 最优实验组样品的热重分析

Fig.1 Thermogravimetric analysis of specimens in the optimum experimental group

可以看出整个过程质量的损失主要分布在4个阶段。第1个阶段是从起始温度到200℃时,质量损失了11.54%,主要是因为膜中游离水的损失^[13]。在200~300℃时,质量损失27%,主要由于结合水以及甘油等助剂的损失导致^[14],这个阶段以后膜的性能完全被破坏。可以看出样品在100℃之前质量变化较小,符合使用要求。

2.4 扫描电镜分析

最优实验组样品3处横切表面的扫描电镜分析见图2^[15]。从图2可以看出,实验组横切表面均相对光滑,有一定的褶皱和小孔,但是并不明显,质构整体上保持致密平滑,说明样品膜的均一性良好。

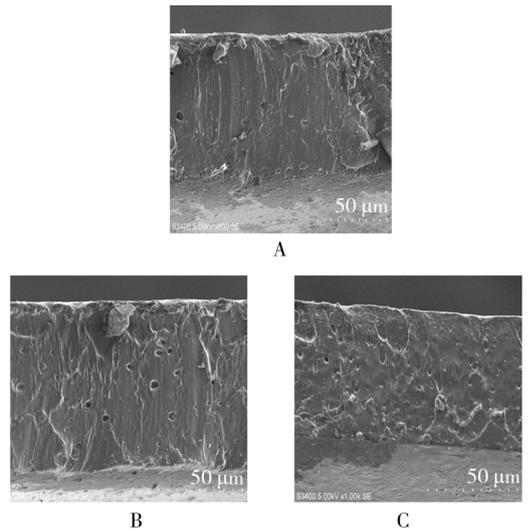


图2 实验样品的电镜扫描图

Fig.2 Comparison of cross-section morphologies of specimens

3 结语

通过正交实验,得到了采用甘油(1%)、甲基纤维素(0.2%)、氯化铵(0.15%)、变色剂(2%)、吐温80(0.2%)的母液制备平均厚度为0.09 mm的样本变色标签膜,并且得出其最优的变色温度为45℃。此时的变色标签薄膜的力学性能、变色性能以及光学性能都达到最优。通过热重分析得知,此薄膜可以耐受200℃的高温。通过扫描电镜分析得出膜的相容性好,可运用于热带水果的示温警示。

参考文献:

[1] 任红,曹兵,李劲松.我国热带水果保鲜的现状、问题及

- 对策[J]. 热带农业科技, 2007, 30(3): 10—11.
- REN Hong, CAO Bing, LI Jin-song. The Current Situation, Problems and Measures in Preservation of Tropical Fruits [J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2007, 30(3): 10—11.
- [2] 庞坤, 胡文忠, 姜爱丽. 鲜切苹果贮藏期间生理生化变化的影响[J]. 食品与机械, 2008, 24(1): 50—54.
- PANG Kun, HU Wen-zhong, JIANG Ai-li. Effects of Temperature on Physio-biochemical Changes of Fresh-cut Apple During Storage [J]. Food & Machinery, 2008, 24(1): 50—54.
- [3] 梁小蕊, 张勇, 张立春. 可逆热致变色材料的变色机理及应用[J]. 化学工程师, 2009, 23(5): 56—58.
- LIANG Xiao-rui, ZHANG Yong, ZHANG Li-chun. Color-changing Mechanism of Reversible Thermochromic Materials and Its Application [J]. Chemical Engineer, 2009, 23(5): 56—58.
- [4] 杨福馨. 食品软包装技术发展方向与相关问题研究[J]. 中国包装, 2012, 32(6): 38—42.
- YANG Fu-xin. Research on Issues Related to Technology Development Direction of Food Packaging [J]. China Packaging, 2012, 32(6): 38—39.
- [5] 张恒光, 杨福馨, 卢叶. 热能触发式变色薄膜研制和性能的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11): 35—38.
- ZHANG Heng-guang, YANG Fu-xin, LU Ye. Preparation and Performance of Heat Triggered Color Changing Film [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11): 35—38.
- [6] ASTM D1003-61, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics [S].
- [7] ASTM1997 D1003-61, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics [S].
- [8] CAROLINE A, ROSEMARY A C. Effect of Surfactants on the Functional Properties of Gelatin-based Edible Films [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103: 129—136.
- [9] 黄志英, 雷桥, 包建强, 等. 蛋白薄膜包装性能的研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 146—151.
- HUANG Zhi-ying, LEI Qiao, BAO Jian-qiang, et al. Research Progress of Packaging Performance of Films [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 146—151.
- [10] SHINICHI S, KENICHI K, HISANORI T. Reversible Thermochromic Recording Medium: JP, 2006088644 [P]. 2006-04-06.
- [11] 张团红, 胡小玲, 管萍, 等. 可逆示温材料的变色机理及应用进展[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(4): 15—20.
- ZHANG Tuan-hong, HU Xiao-ling, GUAN Ping, et al. Photochromic Mechanism and Progress in Application of Reversible Thermochromic Materials [J]. Paint Coating and Electroplating, 2006, 4(4): 15—20.
- [12] 王凤仙, 杨福馨, 刘雪梅. 均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究[J]. 包装工程, 2012, 33(19): 32—34.
- WANG Feng-xian, YANG Fu-xin, LIU Xue-mei. Study on Moisture Absorption of Polyvinyl Alcohol-methyl Cellulose Film Optimized by Uniform Design Method [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(19): 32—34.
- [13] 寻倩男, 雷桥, 包建强, 等. 明胶-酪蛋白酸钠可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 40—45.
- XUN Qian-nan, LEI Qiao, BAO Jian-qiang, et al. Packaging Performance of Gelatin-sodium Caseinate Edible Composite Film [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(19): 32—34.
- [14] MU Chang-dao, GUO Li-min, LI Xin-ying, et al. Preparation and Properties of Dialdehyde Carboxymethyl Cellulose Crosslinked Gelatin Edible Films [J]. Food Hydrocolloids, 2012(27): 22—29.
- [15] 卢叶, 杨福馨, 张恒光. 载银抗菌剂/LDPE 抗菌薄膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11): 27—30.
- LU Ye, YANG Fu-xin, ZHANG Heng-guang. Preparation and Properties of Silver-loaded LDPE Antibacterial Films [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11): 27—30.

欢迎 订 阅

欢迎 投 稿