

食品用脱氧剂包装膜防尘、防水、防油性能测试

Detections of dust proof, water proof and oil proof on packaging film of deoxidizer for food

周丛¹ 万富¹ 刘钊¹ 赵金尧¹ 康峰¹ 徐梁²

ZHOU Cong¹ WAN Fu¹ LIU Zhao¹ ZHAO Jin-yao¹ KANG Feng¹ XU Liang²

(1. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 湖南人文科技学院, 湖南 娄底 417000)

(1. The Hunan Research Institute of Commodity Quality Supervision and Inspection, Changsha, Hunan 410007, China; 2. Hunan University of Humanities Science and Technology, Loudi, Hunan 417000, China)

摘要:以食品用脱氧剂包装膜为研究对象,采用显微镜观测法测试其防尘性能,折盒观察法测试其防水、防油性能。优化后测试条件为:防尘测试采用显微镜观察是否有直穿孔;防水性能测试在室温下采用10 mL 0.08%十二烷基苯磺酸钠水溶液;防油性能测试采用5 mL 60℃的橄榄油;以渗漏时间作为防水、防油性能判断依据。该方法能较好地地区分直打孔、防尘、三防脱氧剂包装膜,适用于食品用脱氧剂包装膜“三防”性能的日常测试。

关键词:脱氧剂;包装膜;防尘性能;防水性能;防油性能

Abstract: In this paper, the test methods of dust-proof, water-proof and oil-proof properties of deoxidizer packaging film for food were studied. The microscope observation method was used to test the dust-proof performance, and the folding box observation method was used to test the water-proof and oil-proof performance. After optimization, the test conditions were as follows: for dust-proof test, use a microscope to observe whether there is a straight hole; for water-proof test, use 10 mL, 0.08% sodium dodecyl benzene sulfonate aqueous solution at room temperature; for oil-proof test, use 5 mL, 60℃ olive oil; take the leakage time as the judgment basis for water-proof and oil-proof performance. This method can distinguish the three kinds of deoxidizer packaging film, such as direct drilling, dust-proof and three proofing. The methods were convenient, simple, stable and were suitable for the routine test of the "three proofing" performance of deoxidizer packaging film for food.

Keywords: deoxidizer packaging film; dust-proof property; water-proof property; oil-proof property

食品用脱氧剂的使用离不开脱氧剂包装膜,脱氧剂包装膜在实际使用中起到分隔食品和脱氧剂的作用^[1-2]。脱氧剂包装膜大多以PE、PET、PAP、SPE、LLDPE、CPP等薄膜为基材经3层或多层复合而成^[3-4]。目前,市场上主流脱氧剂包装膜有直穿孔型、防尘型、三防型3种类型。业内习惯将脱氧剂包装膜的防尘、防水、防油性能统称为“三防”性能,与直穿孔包装膜相比,食品用脱氧剂在使用过程中要求包装膜具有完全防尘、相对防水、防油功能。DIN 55473—2008采用带包装跌落试验,收集粉尘称重测试干燥剂包装的防尘性能,由于静电存在,粉尘难以收集完全导致测试结果精密度较差。塑料薄膜行业中采用“杯式法”^[5-6]测试塑料薄膜和片材的水蒸气透过性,该方法不适用于脱氧剂包装膜液态水渗漏检测;防油纸行业以耐脂度衡量防油性,采用表面“排斥法”^[7-8]测试耐脂度,将蓖麻油与两种溶剂按比例混合,形成不同的渗透力溶液,将试样表面未产生暗色斑点时的测试溶液的最大值视为试样的耐脂值,该方法适用于经防油剂(如氟烷基化合物)浆内或表面施胶的纸和纸板。脱氧剂包装膜内层防油纸和外层有孔塑料膜耐脂值差异较大,在防油纸层难以观察到大面积暗色斑点,排斥法不适用于脱氧剂包装膜的防油性能测试。

T/CGCC 18—2018采用“红墨水着色法”测试防尘性能,5 min后红色墨水渗过包材即说明防尘不合格,该方法实际测试的是红色墨水对包材的渗漏性,并不能反应实际防尘性能;国家标准《食品用脱氧剂包装膜质量要求》征求意见稿中采用“30%异丙醇浸泡增重法”测试防水性能、“60℃橄榄油浸泡增重法”测试防油性能,增重法测试防水、防油性能影响因素众多,如内容物粒径、比表面、亲油性、擦拭速度、擦拭时力度、擦拭纸巾吸水吸油性、异丙醇的挥发性等。试验拟采用显微镜观察法判断

基金项目:国家标准制定项目(编号:20182150-T-607)

作者简介:周丛(1979—),男,湖南省产商品质量监督检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:3489785@qq.com

收稿日期:2019-12-23

脱氧剂包装膜防尘性能;模拟实际接触油、水条件下,采用渗漏时间判断防水、防油性能的测试方法,旨在为食品用脱氧剂包装膜提供三防性能测试新方法。

1 试验与方法

1.1 仪器与试剂

纤维测量显微镜:XYW-HL 型,珠海华伦造纸科技公司;

旋涡振荡器:SK-1 型,常州澳华仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101 型,北京市永光明医疗仪器有限公司;

电子天平:MS-105DV 型,精密度 0.1 mg,梅特勒—托利多上海有限公司;

超纯水制备仪:ZJ-20 型,长沙市子杰设备有限公司;

钢直尺:1.0 mm,上海晨光文具股份有限公司;

直穿孔型、防尘型脱氧剂包装膜:南京洁源包装有限公司;

十二烷基苯磺酸钠、异丙醇、橄榄油:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

三防膜袋装铁系脱氧剂成品:内容物粒径约为 80~300 目,嘉兴星越包装材料有限公司。

1.2 试验样品

直穿孔型、防尘型、三防型脱氧剂包装膜:材质均为聚酯薄膜(PET)/纸张(PAP)/低密度聚乙烯膜(LLDPE),其中三防型脱氧剂包装膜中间层为防油纸,宁波华丰包装有限公司;选取 20 批次脱氧剂包装膜进行测试,其中直打孔膜 5 批次,防尘膜 5 批次、三防膜 10 批次。

1.3 防尘试验

1.3.1 直穿孔与漏粉关系验证 取 5 个三防膜袋装脱氧剂,装入相应的玻璃容器中,转速 3 000 r/min,振幅 5 mm,振荡 1 min,观察容器底部是否有脱氧剂泄漏。另取 5 个装有脱氧剂的包装袋,于包装袋上打一个与脱氧剂包装袋原孔大小相似的直穿圆孔(直径约 100 μ m),振荡,观察。

1.3.2 防尘测试 取 3 块 5 cm $\times$ 5 cm 膜,将显微镜调至合适的放大倍数(20~50 倍),观察试样的四角及中间部分有无穿孔,有穿孔不具备防尘性能,无穿孔具备防尘性能。

1.4 防水试验

1.4.1 临界表面张力的测定 采用达因笔进行测试。

1.4.2 测试溶剂的选择 选取 12 批次脱氧剂包装膜,分别以纯水、20%异丙醇和 0.08%十二烷基苯磺酸钠溶液为测试溶剂,测试其防水性能。

1.4.3 防水测试 取 3 块边长为 7.5 cm 正方形试样,将

正方形试样折成 5 cm $\times$ 5 cm $\times$ 2.5 cm 的小盒;加入 10 mL 质量分数为 0.08%的十二烷基苯磺酸钠水溶液,下衬滤纸,观察是否渗漏,并记录渗漏时间。

1.5 防油试验

取 3 块边长为 7.5 cm 正方形试样,将正方形试样折成 5 cm $\times$ 5 cm $\times$ 2.5 cm 的小盒;加入 5 mL 已恒温至(60 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 的橄榄油,下衬滤纸,转移至(60 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C 的烘箱中恒温,观察是否渗漏,并记录渗漏时间。

1.6 防水、防油测试条件优化

1.6.1 测试溶液体积 以 0.08%十二烷基苯磺酸钠溶液和橄榄油为测试溶液,按 1.4.3、1.5 的方法分别加入 5, 10 mL 测试溶液,考察 12 批次脱氧剂包装膜的防水、防油性能。

1.6.2 测试温度 分别采用 25, 60 $^{\circ}$ C 的测试溶液,按 1.4.3、1.5 的方法测试 12 批次脱氧剂包装膜的防水、防油性能。

1.6.3 精密度试验 在优化条件下,按 1.4.3、1.5 的方法对防尘膜和三防膜的防水、防油性能进行测定,平行测定 6 次,考察优化方法的精密度。

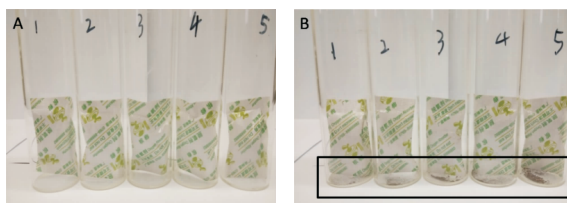
1.7 数据处理

采用 Excel 软件对实验数据进行处理。

2 结果与分析

2.1 防尘性能与穿孔的关系

由图 1 可知,5 个未打孔包装袋均不漏粉,打有一个直穿孔的包装袋均有漏粉现象。脱氧剂包装膜无直穿孔则不漏粉,具备防尘性能;当脱氧剂包装膜有一个直穿孔时漏粉,无防尘性能;脱氧剂包装膜是否漏粉与有无直穿孔呈对应关系。因此,可采用检测脱氧剂包装膜有无直穿孔的方法测试其防尘性能。



(a) 未打孔

(b) 打一个孔

图 1 防尘性能与穿孔的关系验证图

Figure 1 Verification diagram of the relationship between dust resistance and perforation

2.2 显微镜观察测试防尘性能

显微镜观测法表明,3 批次的直打孔膜在显微镜下可观测到有直穿孔,6 批次的防尘膜、9 批次的三防膜全部未观测到直穿孔。说明可以用显微镜观测法判断脱氧剂包装膜是否具备防尘性能。

2.3 防水测试溶剂的选择

2.3.1 纯水 根据润湿原理,当液体表面张力小于固体临界表面张力时,液体才能润湿该固体^[9]。由表 1 可知,18 批次脱氧剂包装膜临界表面张力为 34~40 mN/m。纯水具有较高的表面张力,25 ℃ 时的表面张力为 72 mN/m,高于脱氧剂包装膜的临界表面张力,不能充分润湿包装膜,即使测试有孔膜也无渗水现象,因此纯水不能作为测试溶液。

表 1 不同包装膜的临界表面张力

Table 1 Critical surface tension of different packaging films mN/m

编号	类型	临界表面张力	编号	类型	临界表面张力
1	直打孔膜	44	11	三防膜	40
2	直打孔膜	38	12	三防膜	40
3	直打孔膜	38	13	三防膜	34
4	直打孔膜	40	14	三防膜	42
5	直打孔膜	42	15	三防膜	38
6	防尘膜	42	16	三防膜	38
7	防尘膜	38	17	三防膜	42
8	防尘膜	40	18	三防膜	40
9	防尘膜	38	19	三防膜	38
10	防尘膜	40	20	三防膜	40

2.3.2 异丙醇及十二烷基苯磺酸钠溶液 采用短链醇、表面活性物质可以降低水的表面张力,20%异丙醇溶液的表面张力为 33 mN/m^[10],0.08%十二烷基苯磺酸钠的表面张力为 34 mN/m^[11],能润湿以上所有类型的包装膜。

由表 2 可知,两种测试溶液中,直打孔膜在 1 min 内出现渗漏,防尘膜在 4~45 min 内发生渗漏;三防膜在 0.08% 十二烷基苯磺酸钠溶液的渗漏时间为 2~15 h,而 20%异丙醇溶液中 18 h 内未渗漏。说明以 20%异丙醇和 0.08%十二烷基苯磺酸钠溶液进行试验时,均能以渗漏时间对 3 种脱氧剂包装膜进行区分。但异丙醇沸点低(82.4 ℃),挥发性强,长时间的试验会使异丙醇溶液浓度降低,表面张力升高,润湿能力下降。因此,选择 0.08% 十二烷基苯磺酸钠溶液用于防水试验测试。

2.4 防水、防油测试溶液体积

由表 3 可知,直打孔膜全部在 1 min 发生渗漏;对于

表 2 异丙醇和十二烷基苯磺酸钠溶液对防水渗漏时间的影响[†]

Table 2 Results of different test solvents

编号	样品类型	防水渗漏时间	
		0.08%十二烷基苯磺酸钠	20%异丙醇
1	直打孔膜	1 ^a	1 ^a
2	直打孔膜	1 ^a	1 ^a
3	直打孔膜	1 ^a	1 ^a
4	防尘膜	12 ^a	4 ^a
5	防尘膜	12 ^a	5 ^a
6	防尘膜	25 ^a	2 ^a
7	防尘膜	45 ^a	35 ^a
8	三防膜	2 ^b	18 ^{b*}
9	三防膜	2 ^b	18 ^{b*}
10	三防膜	15 ^b	18 ^{b*}
11	三防膜	15 ^b	15 ^{b*}
12	三防膜	15 ^b	18 ^{b*}

[†] a 表示 min,b 表示 h;* 表示该时间内未漏。

表 3 测试溶液体积对脱氧剂包装膜的防水、防油渗漏时间的影响[†]

Table 3 Different solvent volume test data min

序号	样品类型	防水渗漏时间		防油渗漏时间	
		5 mL 0.08%十二烷基苯磺酸钠	10 mL 0.08%十二烷基苯磺酸钠	5 mL 橄榄油	10 mL 橄榄油
1	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
2	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
3	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
4	防尘膜	15.0 ^a	12.0 ^a	15.0 ^a	12.0 ^a
5	防尘膜	30.0 ^a	12.0 ^a	3.0 ^a	3.0 ^a
6	防尘膜	30.0 ^a	25.0 ^a	10.0 ^a	5.0 ^a
7	防尘膜	50.0 ^a	45.0 ^a	18.0 ^a	15.0 ^a
8	三防膜	3.0 ^b	2.0 ^b	35.0 ^a	15.0 ^a
9	三防膜	3.0 ^b	2.5 ^b	1.5 ^b	20.0 ^a
10	三防膜	15.0 ^b	15.0 ^b	1.5 ^b	20.0 ^a
11	三防膜	15.0 ^b	15.0 ^b	2.5 ^b	10.0 ^a
12	三防膜	18.0 ^b	15.0 ^b	2.5 ^b	25.0 ^a

[†] a 表示 min,b 表示 h。

防尘膜和三防膜,溶液体积为 10 mL 的防水渗漏时间低于溶液体积为 5 mL 的。防水测试溶液体积采用 10 mL 既能快速测试三防膜防水性能,又能较好地区分防尘膜与三防膜,因此,防水试验选择用 10 mL 的 0.08% 十二烷基苯磺酸钠溶液。当橄榄油体积为 10 mL 时,防尘膜渗漏时间为 3~20 min,三防膜渗漏时间为 10~25 min,时间界限不明显,不利于防尘膜与三防膜的区分;当橄榄油体积为 5 mL 时,能较好地区分防尘膜和三防膜,故防油测试橄榄油使用量为 5 mL。

2.5 防水、防油测试温度

由表 4 可知,直打孔膜全部在 1 min 发生渗漏;对于防尘膜和三防膜,测试温度为 60 ℃ 的渗漏时间低于温度为 25 ℃ 的,温度越高渗漏越快。当测试温度为 60 ℃ 时,防尘膜与三防膜的防水渗漏时间较为接近,该条件下不能有效区分防尘膜和三防膜,因此防水测试温度选择 25 ℃。防油测试温度 60 ℃ 下既能加快防油测试速度,又能很好区分防尘膜和三防膜,并参考团体标准防油测试条件,防油测试温度应选择 60 ℃。

表 4 测试温度对脱氧剂包装膜的防水、防油渗漏时间的影响[†]

Table 4 The influence of different test temperatures on the results

编号	样品类型	防水渗漏时间		防油渗漏时间	
		25 ℃	60 ℃	25 ℃	60 ℃
1	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
2	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
3	直打孔膜	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a	1.0 ^a
4	防尘膜	12.0 ^a	3.0 ^a	15.0 ^a	15.0 ^a
5	防尘膜	12.0 ^a	12.0 ^a	20.0 ^a	3.0 ^a
6	防尘膜	25.0 ^a	5.0 ^a	30.0 ^a	10.0 ^a
7	防尘膜	45.0 ^a	15.0 ^a	25.0 ^a	18.0 ^a
8	三防膜	2.0 ^b	15.0 ^a	2.1 ^b	35.0 ^a
9	三防膜	2.5 ^b	20.0 ^a	4.7 ^b	1.5 ^b
10	三防膜	15.0 ^b	20.0 ^a	2.7 ^b	1.5 ^b
11	三防膜	15.0 ^b	10.0 ^a	4.7 ^b	2.5 ^b
12	三防膜	15.0 ^b	25.0 ^a	≥24.0 ^{b*}	2.5 ^b

[†] a 表示 min, b 表示 h; * 表示该时间内未漏。

2.6 方法精密度试验

由表 5 可知,各方法的相对标准偏差为 2.66%~6.56%,说明优化后的测试方法具有良好的精密度,可用于食品用脱氧剂包装膜防水、防油性能的日常分析。

3 结论

对脱氧剂包装膜的防尘、防水、防油性能测试方法进行了研究。结果表明,相比于红色墨水着色法,用显微镜

表 5 精密度试验

Table 5 Precision experiment (n=6) min

编号	防水渗漏时间		防油渗漏时间	
	防尘膜	三防膜	防尘膜	三防膜
1	150	45	90	18
2	155	43	92	17
3	150	48	94	20
4	140	49	88	17
5	140	45	88	17
6	155	42	89	18
均值	148.3	45.3	90.2	17.8
相对标准偏差/%	4.61	6.03	2.66	6.56

观察法表征防尘性能的测试方法的指向性更加明确;采用 0.08% 十二烷基苯磺酸钠溶液作为防水测试溶液既能降低测试溶液的表面张力还避免了高浓度有机试剂的使用。精密度试验表明试验所提出的防水、防油性能测试方法具有良好稳定性,可用于食品用脱氧剂包装膜防水、防油性能的日常分析。试验方法操作简单,但耗时较长,后续应采用升温、加压等方法来提高测试效率。

参考文献

[1] 杜传来, 韩玲玲. 气体吸收剂对双孢菇贮藏效果的影响[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 102-105.

[2] 郑晓燕. 铁系脱氧剂的开发及其在糕点脱氧包装保藏的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009: 3-4.

[3] 邢辉. 脱氧剂包装纸及脱氧剂包装袋: 中国, 203332594U[P]. 2013-12-11.

[4] 张红军, 宋治福, 赵振华. 一种防油防水防尘透气保鲜剂包装膜: 中国, 202608154U [P]. 2012-12-19.

[5] 国家标准局. GB 1037—1988 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法杯式法[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 1988: 1.

[6] 张目清. 透湿性测试称重法的现状分析以及发展趋势[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 209-210.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 22805.2—2008 纸和纸板耐脂度的测定[S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2008: 1.

[8] 浙江品牌建设联合会. T/ZZB 1448—2019 食品用白色防油纸[S]. 浙江: 浙江品牌建设联合会, 2019: 3.

[9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 等. 物理化学: 第五版: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005, 340-350.

[10] 陈淑玲, 刘鹏飞, 朱志强, 等. 几种醇类水溶液表面张力的实验研究[J]. 北京交通大学学报, 2008(1): 116-119.

[11] 张丹丹, 赵维梅, 肖代明. 十二烷基苯磺酸钠表面张力的研究[J]. 辽宁化工, 2012, 41(7): 41-45.