

PGFE/BOPP 防雾薄膜的制备与性能研究

Fabrication and characterization of polyglycerol fatty acid ester/biaxially oriented polypropylene antifogging film

魏丽娟¹ 杨福馨¹ 武军² 徐广谦²

WEI Li-juan¹ YANG Fu-xin¹ WU Jun² XU Guang-qian²

陈基玉¹ 王海丽¹ 杜运鹏¹

CHEN Ji-yu¹ WANG Hai-li¹ DU Yun-peng¹

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 北京农学院食品学院, 北京 102206)

(1. College of Food Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. College of Food Science, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

摘要:用表面活性剂聚甘油脂肪酸酯(PGFE)对BOPP薄膜进行表面改性,降低薄膜表面张力,使其具有防雾作用。以聚甘油脂肪酸酯为防雾剂,采用涂布法制备得到PGFE/BOPP防雾薄膜,通过试验测定分析了薄膜的防雾性能,机械性能、光学、透气、透湿等性能。结果表明:涂布PGFE后,薄膜拉伸强度增大、雾度增大,透光率降低,对氧气、水蒸气的阻隔性提高,其中2%浓度的PGFE涂布后,BOPP薄膜防雾效果,机械性能较好,可以作为防雾包装薄膜使用。

关键词:聚甘油脂肪酸酯;BOPP薄膜;涂布;防雾薄膜

Abstract: Objective The surfactant polyglycerol fatty acid ester (PGFE) was used for surface modification of biaxially oriented polypropylene film (BOPP) to perfect antifogging performance. Methods Used PGFE as an antifogging agent to prepared PGFE/BOPP antifogging film using a coating method. The present study was conducted to investigate the influence of different levels of PGFE on the antifogging performance, mechanical, optical, air and moisture permeability of BOPP film. Results Different levels of PGFE were coated on the film increased its tensile strength and haze, but reduced its light transmittance, oxygen permeability and water vapor permeability. The results showed that the PGFE/BOPP film has a perfect potential for application as an antifogging packaging film, which depicts along lasting antifogging performance, high-quality mechanical

stability when the content of PGFE is 2%.

Keywords: polyglycerol fatty acid ester; biaxially oriented polypropylene film; coating; antifogging film

作为食品,特别是冷冻、冷藏食品的包装材料,由于外界环境发生变化(如低温到高温)或者果蔬本身的呼吸作用,使水蒸气凝结在包装薄膜的内表面,而使表面模糊不清,不仅影响透光率^[1]和产品的美观,也容易使食品腐烂变质。

双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP)是一种常用的塑料包装薄膜,具有无毒、无味、无色、防水、透明性好、机械性能佳^[2]等优点,被广泛应用于香烟、食品等的包装。然而,这些材料具有疏水性,当薄膜表面温度达到露点以下时,空气中的水蒸气会在其表面冷却凝结成细小的水滴,就会形成结雾现象。而防雾薄膜,因薄膜中的防雾剂具有表面活性而使薄膜表面具有亲水性,可以降低薄膜的表面张力,使凝结的水滴与薄膜表面的接触角变小形成水膜,从而使薄膜达到较好的透光性^[3]。防雾薄膜可通过共混法或涂覆法制备得到^[4]。

聚甘油脂肪酸酯(PGFE)是一种新型、高效的非离子性表面活性剂^[5],是由天然甘油和脂肪酸在高温下酯化而成,在代谢过程中,可分解为甘油和脂肪,从而被人体吸收或排出体外,具有高度的安全性^[6]。其最大的特点是在碱性、中性、酸性环境中相当稳定,与同类产品相比具有更好的耐高温性能^[7],可广泛应用于化妆品、食品、医药等领域中。利用PGFE优良的耐热性能,在树脂加工过程中,可用作聚烯烃等树脂的增塑剂、润滑剂、抗静电剂、防滴剂^[6]。目前关于PGFE的研究,大多停留在合成方法和在食品中的加工应用方面,缺少在包装材料,特别是食品包装材料方面的研究。本研究拟利用PGFE具有两亲性的分子结构^[8]^[11],对薄膜表面进行改性处理,以BOPP薄膜为基材,将PGFE作为防雾

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目资助(编号:2012AA0992301);上海市科委工程中心建设资助项目(编号:11DZ2280300);上海市助推计划资助项目(编号:2013CL1312HY)

作者简介:魏丽娟,女,上海海洋大学在读硕士研究生。

通讯作者:杨福馨(1958-),男,上海海洋大学教授,博士。

E-mail: fxyang@shou.edu.cn

收稿日期:2016-03-12

剂^[9],采用涂布的方法制备 BOPP 防雾薄膜^[10-11],从而降低薄膜的表面张力,达到一定的防雾效果。通过对薄膜防雾性能、力学、光学、透气、透湿等性能的研究,为制备具有良好防雾性能的 BOPP 薄膜提供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

双向拉伸聚丙烯薄膜(BOPP):方信包装有限公司;

三聚甘油单硬脂酸酯(PGFE):食品级,河南奥斯特食品有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

分析天平:BSM-220.3型,上海卓精电子科技有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,邦西仪器科技(上海)有限公司;

恒温加热板:AZY-SERIES型,广东中山市安卓源电子科技有限公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S型,上海精科仪器公司;

水蒸气透过率测试仪:PERMATRAN-W1/5型,美国膜康有限公司;

电子数显螺旋测微仪:L-0305型,0~25 mm,桂林广陆数字测控有限责任公司;

气体渗透测试仪:G2/132型,济南兰光机电技术有限公司;

智能电子拉力试验机:XLW(EC)型,济南兰光机电技术有限公司。

1.2 防雾薄膜的制备

将 BOPP 薄膜裁成 20 cm×15 cm 大小,于分析天平上称其初始重量 m_1 ,然后放在恒温加热板上,温度定为 70 ℃。将 60 ℃溶解的不同浓度的 PGFE 溶液(1%,2%,3%,4%)均匀涂布在薄膜表面,于 70 ℃恒温加热板加热烘干后,再次称其重量 m_2 。依此方法制备 30 张防雾薄膜,从中选出涂布均匀的 20 张,用于防雾性能、机械性能、透气、透湿等性能的测试。薄膜厚度约为 40 μm。

1.3 性能测试

1.3.1 重量变化率 每个浓度记录挑选的 20 张薄膜涂布前后的质量,计算 20 张薄膜涂布前后的平均重量,按式(1)计算重量变化率。

$$W = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

W ——重量变化率,%;

M_1 ——20 张薄膜涂布前的平均重量,g;

M_2 ——20 张薄膜涂布后的平均重量,g。

1.3.2 防雾性能的测定

(1) 初期防雾性能:在一次性塑料杯中加入 200 mL 蒸馏水,分别于 50,70,90 ℃水浴中加热,将薄膜覆盖在杯子上,用橡皮筋扎好,观察薄膜的结雾情况,30 min 后用透光率/雾度测定仪测试薄膜的透光率。每个薄膜随机选取 10 个点进行测量,结果取平均值^[12]。

(2) 高温防雾持效期:参照 GB 4455—2006,选用水浴加

热法,在一次性塑料水杯中加入 200 mL 自来水,将薄膜用橡皮筋绑于杯口,置于 60 ℃恒温水浴中,压下膜面中心,使膜面与水平面成 15°,观察防雾薄膜内表面的凝结雾滴情况,当薄膜表面雾滴面积超过 1/2 时判定为防雾性失效^[13]。

1.3.3 光学性能的测定 作为塑料包装材料,对塑料薄膜的光学性能有较高的要求,如薄膜的透光率、雾度^[14]。用透光率/雾度测定仪对薄膜进行光学性能的测定,每个薄膜随机选取 10 个点进行测量,结果取平均值^[12]。

1.3.4 物理机械性能的测定 拉伸强度和断裂伸长率作为薄膜物理机械性能测试的两个指标,参考 GB 1040—79,依据蒋硕等^[15]的方法将膜裁剪成 15 mm×120 mm(宽×长)的长条状,使用智能电子拉力试验机测试薄膜的拉伸强度以及断裂伸长率。设定夹距为 50 mm,速度为 300 mm/min,环境温度为 25 ℃,相对湿度为 50%。每个样品测试 10 次,取平均值。拉伸强度按式(2)计算:

$$T_s = \frac{F}{S}, \quad (2)$$

式中:

T_s ——拉伸强度,MPa;

F ——样品断裂时所承受的最大拉力,N;

S ——试样横截面积,mm²。

1.3.5 阻隔性能的测定 阻隔性能是塑料包装材料性能的一个重要指标。良好的阻隔性不仅可以防止水或水蒸气的渗透,以免引起食品霉变,还可阻止外界气体进入,以免食品氧化变质,延长食品保质期^[16]。包装材料的阻隔性能一般是通过材料的水蒸气透过量和气体透过量的检测来体现。

(1) 水蒸气透过量的测定:使用水蒸气透过率测试仪对样品水蒸气透过性进行测定,每个样品测 5 次,取其平均值^[17],并按式(3)计算材料的水蒸气透过系数。

$$WVP = \frac{WVTR \times n}{\Delta p}, \quad (3)$$

式中:

WVP ——水蒸气透过系数,×10⁻¹³ g/(m·s·Pa);

$WVTR$ ——通过仪器测试得到的水蒸气透过量,g/(m·d);

n ——薄膜厚度,mm;

Δp ——气体的输出压力,为 0.20 MPa。

(2) 气体透过量的测定:通常检测材料的透氧性。参考 GB 1038—1970,用 G2/132 型气体渗透测试仪,测试薄膜的氧气透过率。仪器有 3 个测试腔,一次测试即可给出同种样品 3 张薄膜的平均值。

2 结果与讨论

2.1 PGFE/BOPP 防雾薄膜的重量变化率

由表 1 可知,随着 PGFE 浓度的增大,防雾薄膜重量变化率逐渐增加,当 PGFE 浓度为 4%时,PGFE/BOPP 防雾薄膜的重量变化率最大。说明 PGFE 浓度越大,薄膜表面粘附的防雾剂就越多。

2.2 PGFE/BOPP 防雾薄膜的防雾性能

2.2.1 初期防雾性能 防雾薄膜透光率及 30 min 水浴后的透光率见表 2,部分试验图片见图 1。由表 2 可知,涂布

PGFE 后,薄膜透光率明显降低。PGFE 浓度在 3% 以内,随着涂布浓度的增大,薄膜的透光率降低较为明显,雾度逐渐增大;当 PGFE 浓度为 4% 时,薄膜透光率最低为 80.35%,雾度达最大 10.27%。这是由于,乳状的 PGFE 涂布在 BOPP 薄膜表面,对透射光线的阻碍和反射作用导致了薄膜的透光率降低。30 min 水浴后,空白薄膜的透光率明显下降,

PGFE/BOPP 防雾薄膜水浴后的透光率都有所增加,说明薄膜表面的防雾剂起到了防雾作用,有效阻止了水滴的形成。浓度为 4% 的 PGFE/BOPP 防雾薄膜水浴后透光率反而降低,这可能是温度高的水蒸气使表面涂布的高浓度的 PGFE 成浑浊的流滴状,从而影响了薄膜的透光率。从表 2 中可以看出,2% 浓度的 PGFE 涂布后薄膜防雾效果较好。

表 1 PGFE/BOPP 防雾薄膜涂布前后重量变化

Table 1 Weight change of PGFE / BOPP antifogging film before and after coating

PGFE 浓度/%	涂布前平均重量/g	涂布后平均重量/g	平均增重/g	重量变化率/%
1	0.638 5±0.020 9	0.648 3±0.021 3	0.009 8±0.001 2	1.530 0±0.001 9
2	0.682 5±0.015 5	0.702 7±0.018 4	0.020 2±0.004 0	2.960 0±0.005 5
3	0.663 8±0.009 9	0.687 2±0.011 5	0.023 4±0.004 1	3.520 0±0.006 1
4	0.711 2±0.026 3	0.741 9±0.028 4	0.030 7±0.003 1	4.320 0±0.003 6

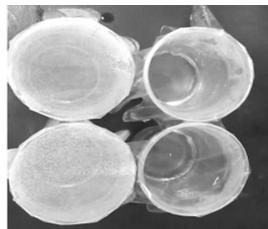
表 2 PGFE/BOPP 防雾薄膜的透光率及雾度

Table 2 Transmittance and haze of the PGE/BOPP antifogging film

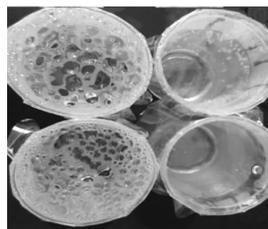
PGFE 浓度/%	透光率/%	雾度/%	30 min 水浴后透光率/%		
			50 °C	70 °C	90 °C
0	90.700±1.123	0.180±0.041	45.120±1.857	52.240±1.359	67.820±1.566
1	85.670±1.036	5.790±0.413	86.570±1.515	88.200±1.452	85.720±1.136
2	84.320±1.084	7.510±0.312	88.470±1.772	91.780±1.651	89.140±1.091
3	81.200±1.172	8.820±0.344	85.620±1.672	88.730±1.297	87.530±1.148
4	80.350±1.119	10.270±0.713	76.710±1.527	77.610±1.869	84.120±1.185



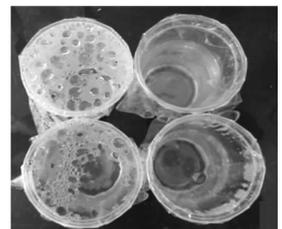
(a) 70 °C, 水浴前



(b) 50 °C, 水浴30 min



(c) 70 °C, 水浴30 min



(d) 90 °C, 水浴30 min

各图中左侧 2 个为空白薄膜,右侧 2 个为 2% PGFE 涂布后的薄膜

图 1 2% PGFE 涂布后薄膜防雾试验照片

Figure 1 Pictures of antifogging experiment after 2% PGFE coating

由图 1 可知,50 °C 时空白薄膜表面布满密集的小水珠,雾化严重,70 °C 和 90 °C 水浴 30 min 后,空白薄膜表面大水珠夹杂着密集小水珠,结雾现象很明显;空白 BOPP 薄膜自覆盖到水杯上即出现结雾现象,而防雾薄膜表面一直清晰透明,没有雾化现象,说明涂布 PGFE 后,薄膜具有很好的防雾性能。

2.2.2 高温防雾持效期 由表 3 可知,与空白 BOPP 薄膜相比,涂布 PGFE 后薄膜防雾时间明显延长,随着 PGFE 浓度的增大,防雾时间逐渐增加,到 3% 时达到最长 71 h,PGFE 含量继续增大,防雾时间缩短。研究^[18]表明,薄膜是否具有防雾性能取决于单位时间内迁移到薄膜表面的小分子防雾剂的数量,只有当单位时间内迁移到膜表面的防雾剂达到一定的量时(以 N 表示),薄膜表面才有足够的亲水性。当有水蒸气时,PGFE 直接作用在水蒸气和薄膜之间,使之形成一层水膜起到防雾效果,而高浓度的 PGFE 涂布在薄膜表

面,不仅阻止了防雾剂的迁移,也造成防雾剂流失过多,从而影响薄膜的防雾性能。PGFE 浓度为 2%,3% 时防雾持效期相差不大。

2.3 PGFE/BOPP 防雾薄膜的机械性能

由图 2 可知,相比于未涂布 PGFE 的对照组,PGFE/BOPP 防雾薄膜的拉伸强度都有不同程度的提高。其中,浓度为 2% 的 PGFE/BOPP 防雾薄膜有着最大的拉伸强度为 147.91 MPa,但断裂伸长率最低为 8.42%,与空白组

表 3 PGFE/BOPP 防雾薄膜的高温(60 °C)持效期

Table 3 Persistent period at 60 °C of PGFE/BOPP antifogging film

组别	空白	1%	2%	3%	4%
持效期	3 min	45 h	68 h	71 h	56 h

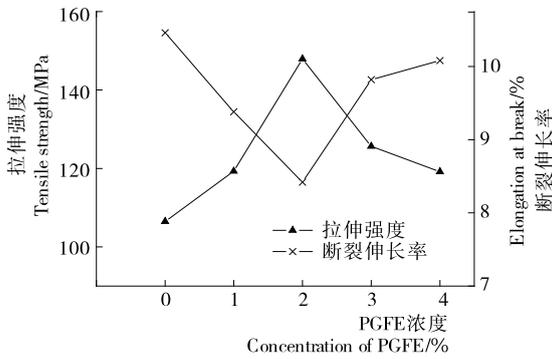


图2 PGFE/BOPP防雾薄膜的机械性能

Figure 2 Mechanical properties of the PGFE/BOPP antifogging film

(106.46 MPa, 10.46%)相比,变化了 38.9%, 19.5%。而随着 PGFE 浓度的进一步增大,其拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率有增大趋势,说明适当浓度的 PGFE 涂布,可使薄膜强度增大,而高浓度的 PGFE 涂布在薄膜表面,虽使薄膜变得柔韧,但是强度降低,易受外力的损坏。

2.4 PGFE/BOPP 防雾薄膜的水蒸气透过系数和氧气透过率

由表 4 可知,相比于对照组,PGFE 的加入降低了薄膜的氧气透过率和水蒸气透过率。随着 PGFE 浓度的增大,PGFE/BOPP 防雾薄膜的氧气透过率逐渐下降,可能是高浓度的 PGFE 涂布在 BOPP 薄膜表面,阻止了气体分子在薄膜内的扩散移动,使得薄膜的氧气透过率降低。而水蒸气透过率的降低可能是聚甘油脂肪酸酯具有两性亲,当有水蒸气依附到薄膜表面时,聚甘油脂肪酸酯直接作用在水和薄膜之间,亲水基向外,疏水基向内^{[8]11},一定程度上影响了水分子的渗透扩散作用,从而使薄膜的水蒸气透过率降低。由此可知,PGFE 涂布后,薄膜的阻隔性能提高。

3 结论

用 PGFE 对 BOPP 薄膜表面进行改性,对其防雾性能有显著影响。防雾薄膜的透光率随着 PGFE 浓度的增加而降低,浓度为 4% 时,透光率由处理前的 90.70% 降低到 80.35%;高温水浴 30 min 后,防雾薄膜透光率有所增加,空白薄膜透光率明显下降。PGFE 浓度在 3% 以内,随着浓度的增大,高温防雾持效期逐渐延长,3% 的 PGFE 涂布防雾时间可达 71h,PGFE 浓度达 4% 时,防雾时间缩短。PGFE 浓

表 4 PGFE/BOPP 防雾薄膜的水蒸气透过率和氧气透过率
Table 4 Water vapor permeability and oxygen transmission rates of the PGFE/BOPP antifogging film

组别	氧气透过率/(10 cm ³ · m ⁻² · d ⁻¹ · MPa ⁻¹)	水蒸气透过系数/(×10 ⁻¹³ g · m ⁻¹ · s ⁻¹ · Pa ⁻¹)
空白	1 347.913	0.572±0.031 4
1%	1 134.812	0.520±0.038 4
2%	915.368	0.502±0.040 2
3%	905.621	0.461±0.045 2
4%	862.805	0.452±0.011 4

度在 2% 以内,薄膜拉伸强度随 PGFE 浓度的增加而增大,断裂伸长率随 PGFE 浓度的增大而降低,浓度为 2% 的 PGFE/BOPP 防雾薄膜拉伸强度最大为 147.91 MPa,断裂伸长率最小为 8.42%,随着 PGFE 浓度的进一步增大,其拉伸强度逐渐降低,但断裂伸长率有增大趋势。PGFE 改性后的 BOPP 防雾薄膜,其氧气透过率和水蒸气透过率降低,薄膜阻隔性能提高。综上所述,基于 PGFE 的涂布可在一定程度上改善 BOPP 薄膜的防雾性能、拉伸强度以及对水蒸气和气体的阻隔性能,并且涂布法操作方便,润湿性能优良。但只是用涂布法制备的防雾薄膜防雾有效期有限,如何制备防雾期长且性能优良的防雾包装薄膜还需要作更深的研究。

参考文献

- [1] 万红梅,陈萍华,蒋华麟,等.塑料防雾剂的研究进展[J].江西化工,2009(4):5-8.
- [2] 张勋富.双轴拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜工业技术应用和发展[J].塑料,2005,34(6):92-96.
- [3] 高晓静,裴璇.浅析防雾包装材料的研究进展[J].印刷质量与标准化,2012(6):54-56.
- [4] 刘福德.防雾塑料薄膜制备技术评述[J].精细石油化工,2002(3):54-55.
- [5] 蔡云升,卜永士.聚甘油脂肪酸酯在食品中的应用[J].食品工业科技,2003,24(7):54-56.
- [6] 周燕霞,崔正刚,陈莉.聚甘油脂肪酸酯合成及应用[J].粮食与油脂,2008(7):6-10.
- [7] 杨坤宇,蒋文伟,褚钰宇.聚甘油脂肪酸酯的表面性能研究[J].日用化学品科学,2010,33(5):25-27.
- [8] 窦莹.不同聚甘油脂肪酸酯的合成及防雾性能研究[D].济南:山东轻工业学院,2009.
- [9] PLASMAN V, CAULIER T, BOULOS N. Polyglycerol esters demonstrate superior antifogging properties for films [J]. Plastics, Additives and Compounding, 2005, 7(2): 30-33.
- [10] ESHAGHI A, MOJAB M. Fabrication of antireflective antifogging nano-porous silica thin film on glass substrate by layer-by-layer assembly method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 405: 148-152.
- [11] ZHANG Liang, LV Chang-li, LI Yun-feng. Fabrication of biomimetic high performance antireflective and antifogging film by spin-coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 374(1): 89-95.
- [12] 蒋硕,杨福馨,张燕,等.改性抗菌聚乙烯醇包装薄膜的性能研究[J].食品与机械,2014,30(3):114-117.
- [13] 刘晓妍,周立国,王玉兵,等.双硬脂酸聚甘油酯的防雾滴性能研究[J].安徽农业科学,2010,38(14):7564-7565,7610.
- [14] 冯树铭.谈谈塑料包装薄膜(BOPET)性能与检测[J].塑料包装,2009,19(5):18-20.
- [15] 蒋硕,杨福馨,张燕,等.丙酸钙改性聚乙烯醇包装薄膜性能研究[J].食品工业科技,2015,36(2):308-312.
- [16] 宋伟昌.塑料包材阻隔性测试及发展趋势[J].品牌与标准化,2011(2):12-13.
- [17] 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.
- [18] 李家政,王强.PVA 对防雾 PE 膜的防雾性能的影响[J].塑料工业,1999,27(1):41-42.