

超高压处理对 LDPE、PA6 食品包装材料包装性能可逆性的研究

王淑娟^{1,2}, 程欣^{1,2}, 唐亚丽^{2,3}

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122) (2. 江南大学中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 江苏无锡 214122) (3. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 本文在不同条件下对 LDPE、PA6 进行超高压(HPP)处理, 测定不同压力、保压时间及存储时间对材料拉伸强度、热封性能、阻隔性能、热性能以及包装性能可逆性的影响。实验表明: 处理压力、保压时间及存储时间对 2 种材料的热封性均未产生显著影响, 但 LDPE、PA6 试样的拉伸强度随压力升高明显增大; 当压力<300 MPa 时 LDPE 的透湿性逐渐上升, 当压力>300 MPa 时 LDPE 的透湿性又逐渐降低, 对 PA6 来说, 当压力>100 MPa 时, 材料的透湿性明显下降由 10.13 g/(m²·d)(0.1 MPa/10 min)降低到 6.79 g/(m²·d)(200 MPa/10 min), 但随压力增大透湿性下降的幅度并不明显; 两种材料的熔融焓在 HPP 下均有升高, 当存储 24 h 后, 两种材料的 ΔH 又有所恢复; 与 0.1 MPa 下相比, 经过 HPP 后对异丙基甲苯在 LDPE (500 MPa) 和 PA6 (100 MPa) 薄膜中的渗透率分别降低约 50% 和 58%, 但随着存储时间的延长又逐渐恢复至常压下的渗透率。研究发现实验中采用的 LDPE 和 PA6 2 种薄膜的包装性能均有可逆现象出现。

关键词: 超高压杀菌; 食品包装材料; 机械性能; 阻隔性能; 热性能; 可逆性

文章编号: 1673-9078(2015)6-164-171

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.026

Influence of High Pressure Processing on the Reversibility of LDPE and PA6 Food Packaging Materials

WANG Shu-juan^{1,2}, CHENG Xin^{1,2}, TANG Ya-li^{2,3}

(1.School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (2.Key Laboratory of Food Packaging Techniques & Safety of China National Packaging Corporation, Jiangnan University, Wuxi 214122, China) (3.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

Abstract: This study investigated the tensile strength, heat-sealing properties, thermal properties, barrier properties, and reversibility of LDPE and PA6 films under different conditions of high-pressure processing (HPP) compared to control samples processed at atmospheric pressure. The results showed that the effects of pressure, dwell time, and storage time on the heat-sealing properties of LDPE and PA6 materials were not significant, but the tensile strength of LDPE and PA6 samples increased significantly as the pressure increased; When the pressure was lower than 300 MPa, the water vapor transmission rate (WVTR) of LDPE increased gradually, while the WVTR gradually decreased when the pressure was higher than 300 MPa. For PA6 samples, when the pressure was higher than 100 MPa, the WVTR decreased from 10.13 g/(m²·day) (0.1 MPa/10 min) to 6.79 g/(m²·day) (200 MPa/10 min), but the reduction was not significant with increasing pressure. The melting enthalpy of LDPE and PA6 samples increased under HPP treatment, which was recovered after storage for 24 h. Compared with 0.1 MPa, the permeation of p-cymene through LDPE and PA6 films was reduced by about 50% and 58%, respectively, under different HPP treatments, but returned to levels observed at atmospheric pressure almost immediately when the pressure was released. The results show that the properties of LDPE and PA6 films are reversible under HPP treatment, hence both are suitable for HPP.

Key words: high-pressure processing; food-packaging materials; mechanical properties; barrier properties; thermal properties; reversibility

收稿日期: 2014-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31101376)

作者简介: 王淑娟 (1989-), 女, 硕士, 主要研究方向为食品包装技术

通讯作者: 唐亚丽 (1982-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全、食品包装技术

超高压技术(High Pressure Processing, HPP)是一种将软包装的食品放入一个密封的、高强度的压力容器中,施加 100 MPa 以上的静水压力,并保持一定时间,压强以液态水或油为介质均匀地传递至处理物表面的非热加工技术。与传统热加工相比,食品非热加工的成本更低,货架保存寿命更长,食品安全性、营养价值和感官特性也有所提高^[1~4]。塑料软包装材料被广泛地应用于超高压食品的预包装,包装材料对食品进行保护并直接接触食品,包装材料的包装性能是否优越决定着食品的货架保存寿命以及最终质量^[5~6]。

Dobi á 等人^[7]研究 7 种单层薄膜 (PE 2686、Granoten LM1A、PP antifog、PP cast 40、BOPP 40、Surlyn 1605、Surlyn 8140) 在 600 MPa 下处理 60 min 后对其机械性能、透湿性以及食品模拟物的迁移影响。结果发现除了 BOPP 40、Surlyn 8140 外其它单层薄膜热封强度变化显著,Surlyn 1605 的热封性能显著提高,而 PP cast 40 的热封性能则全部损失;超高压处理后 PE 2686、PP antifog、Surlyn 1605 薄膜内食品模拟物的迁移量明显降低,而其它单层薄膜内食品模拟物的迁移量明显升高,其中 PP cast 40 升高了约 107%,但超高压处理对 7 种单层薄膜的拉伸强度影响并不是很明显。唐亚丽等人^[8]对 PET/AL/PE 和 PET/VMPET 薄膜进行 HPP 处理,测定不同处理条件对材料拉伸强度、断裂伸长率、热封性能及阻隔性能的影响,结果表明:HPP 对 2 种材料拉伸强度及断裂伸长率均未表现出显著影响,但对 PET/VMPET/PE 材料的热封强度影响显著,而且 500 MPa 下保压时间对 2 种材料的透湿性能影响显著。Lopez-Rubio 等人^[9]研究了 EVOH 作为包装材料阻隔层的渗透性,对 EVOH26 和 EVOH48、PP(100 μ m)/EVOH (10 μ m)/PP(100 μ m),在 40 $^{\circ}$ C 和 75 $^{\circ}$ C, 400、800 MPa 下分别处理 5、10 min。通过透氧试验、差示扫描量热法 DSC、傅立叶变换红外光谱法以及 X 射线衍射对薄膜进行测定,结果表明:超高压处理不影响 EVOH48 的结构,并且对 EVOH26 的阻隔性能有所改善。Schmerder 等人^[10]研究了 HPP 作用下食品模拟物在聚酰胺 6 中的迁移与渗透。结果表明小分子化合物可进入和部分透过聚酰胺 6 薄膜,且迁移率和渗透率受压力与温度影响,并且观察到 HPP 作用下聚合物包装材料对小分子芳香化合物的透过率具有可逆性(可恢复性)。J.Göz 等人^[11]对 LDPE/HDPE/LDPE 和 PET/Al/LDPE 两种薄膜进行研究,并通过连续的 in-situ 法就食品模拟物对两种薄膜的渗透率进行监测,观察 HPP 处理中结构的可逆性变化。

食品包装材料在经过 HPP 处理后包装性能是否

可逆对包装材料的选择至关重要,它不仅决定着产品的质量及货架保存寿命,而且扩大了适用于 HPP 食品包装的材料选择范围,然而,国内外对包装材料包装性能的可恢复性研究相对甚少。为了更多地了解这一点,我们就 HPP 处理对食品模拟物透过 LDPE、PA6 薄膜的渗透性进行研究,从微观和宏观来反映包装材料包装性能的可逆性,得出的实验结果将在下文展现出来。

1 材料与方法

1.1 材料

对异丙基甲苯(纯度 99%),75%乙醇溶液,低密度聚乙烯单层膜(LDPE,厚 55 \pm 0.33 μ m),尼龙 6 单层膜(PA6,厚 60 \pm 0.35 μ m),聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯复合薄膜(PET/PE,厚 115 \pm 1.17 μ m)。

1.2 主要仪器设备

UHPF-750MPa 超高压处理装置,包头科发高压科技有限责任公司;电子万能试验机,L1000S,英国 LLOYDINS 公司;W3/060 透湿性测试仪,济南兰光机电技术有限公司;UV2802 紫外可见分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司;Q2000 差式扫描量热仪,DSC,美国沃特世公司;751/10mm 石英比色皿。

1.3 试验方法

1.3.1 超高压处理参数

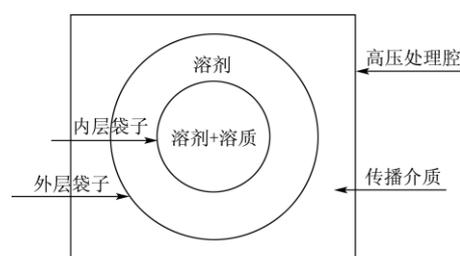


图 1 袋中袋法

Fig.1 Bag-in-bag method

参照 Schmerder A^[10]、Göz J^[11]等人对芳香族小分子化合物在食品包装材料中的渗透的研究,本实验选择对异丙基甲苯($C_{10}H_{14}$)为食品模拟物,测量方法选择经典的“bag-in-bag”法,如图 1 所示。聚乙烯、尼龙 6 薄膜分别被制成 5 \times 6 cm 的小袋,将 0.86 g/mL 的对异丙基甲苯用乙醇溶液稀释 5000 倍,吸取稀释好的对异丙基甲苯溶液 10 mL 装入 LDPE、PA6 袋后热封,将热封好的内层小袋装入含有 50 mL 乙醇水溶液的 PET/PE 袋(8 \times 10 cm)中热封。

超高压不同处理参数设定如表 1 所示, 参考 Le-Bail 等人^[12]对 HPP 处理对包装材料机械和阻隔性能的研究发现, 在压力较低的情况下, 超高压对 LDPE 薄膜的机械与阻隔性能影响较小, 因此本实验选用 200、300、400、500 MPa 下处理 LDPE 样品。参考 Schmerder A 等人^[10]在超高压下覆盆子酮在尼龙薄膜中的渗透性的研究发现, 在 60 MPa 下就开始出现明显的渗透现象, 因此本实验选用 100、200、300、400、500 MPa 下处理 PA6 样品。将包好的样品放入超高压装置的处理腔内, 浸没于传压介质水中, 在室温 23 ± 2 °C 下分别处理 5、10、15 min, 升压时间在 30~90 s 内, 泄压时间为 6 s, 处理完成后将第一组待测样品按照要求直接进行测试, 第二组待测样品于 23 ± 2 °C 下避光贮存 24 h 后检测, 每个处理平行 3 次。

表 1 超高压处理参数设定

Table 1 Parameter settings of the different treatments

第一组				
材料	处理温度/°C	处理压强/MPa	保压时间/min	存储时间/h
LDPE	23 ± 2	200	5、10、15	未储存 (0)
		300		
		400		
		500		
PA6	23 ± 2	100	5、10、15	未储存 (0)
		200		
		300		
		400		
		500		
第二组				
材料	处理温度/°C	处理压强/MPa	保压时间/min	存储时间/h
LDPE	23 ± 2	200	5、10、15	24
		300		
		400		
		500		
PA6	23 ± 2	100	5、10、15	24
		200		
		300		
		400		
		500		

1.3.2 包装材料拉伸性能的测定方法

参照 GB 1040^[13]对包装材料拉伸性能的测定方法, 打开第一组、第二组试样的包装倒出溶液, 将试样裁剪成长 115 ± 1 mm, 宽 15 ± 0.1 mm 的长条, 并将表面残留物用无纺布擦拭干净, 由于 PE 薄膜拉伸性

能较好, 在国标定夹长 80 mm, 拉伸速度 500 mm/min 范围内出现拉不断的现象, 为了避免这种现象, 因此本实验将定夹夹长设为 50 mm, 拉伸速度设为 800 mm/min。

1.3.3 包装材料热封性能的测定方法

将第一组、第二组试样打开包装倒出溶液, 参照 QB/T 2358-1998^[14]对包装材料热封强度的测定方法, 将试样裁剪成宽 15 ± 0.1 mm, 展开长度 100 ± 1 mm 的长条 (若展开长度不足 100 ± 1 mm 时, 用胶粘带粘与袋相同的材料使试样展开长度满足 100 ± 1 mm 的长度) 将表面残留物擦拭干净, 定夹长设为 50 mm, 拉伸速度设为 300 mm/min。

1.3.4 包装材料阻隔性能的测定方法

HPP 处理完成后, 将第一组试样和储存 24 h 后的第二组试样分别打开包装倒出溶液, 按照 GB1037-1988^[15]对包装材料阻隔性能的测试方法, 用标准的圆片冲刀冲切, 裁切好的试样表面应平整、均匀、干净, 不得有针眼、折痕等, 将实验条件设定为温度 38 ± 0.6 °C, 相对湿度 $90 \pm 2\%$ 。

1.3.5 包装材料热性能的测定方法

将待测 LDPE、PA6 试样剪成碎片, 并将样品重量控制在 5~10 mg 内, 将其尽量铺平在铝皿 (当温度高于 500 °C 时使用铝皿会变形, 需选用石墨、铂、氧化铝皿等, 而本次实验所选温度均小于 500 °C, 故选用铝皿) 内并盖上皿盖, 将 LDPE 的测量温度设为 -50 °C 到 200 °C, PA6 的测量温度范围为 50 °C 到 300 °C, 升温与降温速度均为 10 °C/min。

1.3.6 食品模拟物在薄膜中渗透性的测定方法

参照 Schmerder A^[10]、Gätz J^[11]等人对芳香族小分子化合物在包装材料中渗透性的测量方法, 本实验采用紫外可见分光光度计来测定不同 HPP 处理和存储时间的内层包装内以及两层间溶剂中对异丙基甲苯的浓度 (测量时间间隔为 3 h), 由不同时间内外层浓度的不同, 计算获得渗透率与压力释放后渗透率的变化, 定量反映 HPP 处理对不同聚合物包装材料包装性能影响的可逆性。HPP 处理后, 由于小分子化合物在薄膜中的渗透有限, 内层及两层间溶剂中对异丙基甲苯的浓度差别较大, 两层间对异丙基甲苯的浓度并不在内层浓度标准曲线图的线性范围内, 因此本实验需要绘制内层及两层间对异丙基甲苯溶液浓度的标准曲线。

1.3.6.1 内层浓度标准曲线的绘制

将 1 mL 浓度为 0.86g/mL 的对异丙基甲苯用乙醇溶液稀释 100 倍制成标准溶液, 分别量取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 标准溶液滴入带有编号的 6 只

100 mL 容量瓶中, 向容量瓶中加入乙醇溶液至刻度线。将配制好的溶液在室温下避光静置 15 min, 在波长 273 nm 处测定吸光度, 以浓度 (C) 为横坐标, 吸光度 (A) 为纵坐标绘制标准曲线, 如图 2a 所示。

1.3.6.2 两层间浓度标准曲线的绘制

将 0.5 mL 浓度为 0.86 g/mL 的对异丙基甲苯用乙醇溶液稀释 200 倍制成标准溶液, 分别量取 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL 标准溶液滴入带有编号的 6 只 100 mL 容量瓶中, 向容量瓶中加入乙醇溶液至刻度线。将配制好的溶液在室温下避光静置 15 min, 在波长 273 nm 处测定吸光度, 以浓度 (C) 为横坐标, 吸光度 (A) 为纵坐标绘制标准曲线, 如图 2b 所示。

1.3.7 数据分析

所有数据至少为 3 个平行测定结果, 全部实验数据表示为均值±标准差, 用 SPSS 13.0 软件进行单因素方差分析, 并用 Origin 8.0 以及 Excel 软件进行作图以及进一步分析, 显著性 $P \leq 0.05$ 。

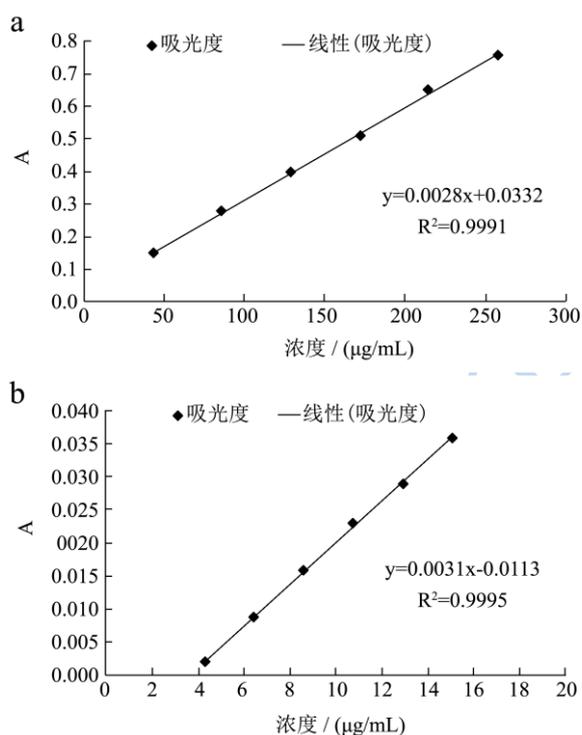


图2 内层(a)、两层间(b)溶液浓度的标准曲线

Fig.2 Standard curve of the solution concentration in the inner layer (a) and between the two layers (b)

2 结果与讨论

2.1 超高压处理对 LDPE、PA6 拉伸性能的影响

实验结果如图 3 所示 (在本实验中由于保压时间

对材料的拉伸性能影响不大, 因此图中存储 24 h 的实验只列出保压 15 min 的数据)。结果表明: 随着处理压力的升高, LDPE、PA6 试样的拉伸强度明显增大, 如 LDPE 的拉伸强度由 30.61 MPa (0.1 MPa/15 min) 增大到 38.53 MPa (500 MPa/15 min), 提高了约 25%, 而 PA6 试样的拉伸强度由 64.93 MPa (0.1 MPa/15 min) 增大到 73.21 MPa (200 MPa/15 min), 提高了约 13%。与处理压力相比, 保压时间对材料的拉伸强度并没有显著影响, 如 500 MPa (保压 5、10、15 min) 下, LDPE 的拉伸强度分别为 40.2、38.9、38.5 MPa, PA6 的拉伸强度分别为 70.9、73.2、70.1 MPa。随着试样存储时间的延长 (存储 24 h), LDPE 的拉伸强度由 38.53 MPa (500 MPa/15 min, 未储存) 降至 31.94 MPa (100 MPa/15 min, 储存 24 h), 而 PA6 的拉伸强度由 74.93 MPa (200 MPa/10 min, 未储存) 降至 66.17 MPa (100 MPa/15 min, 储存 24 h), 2 种材料的拉伸强度均又逐渐恢复至常压下的值。

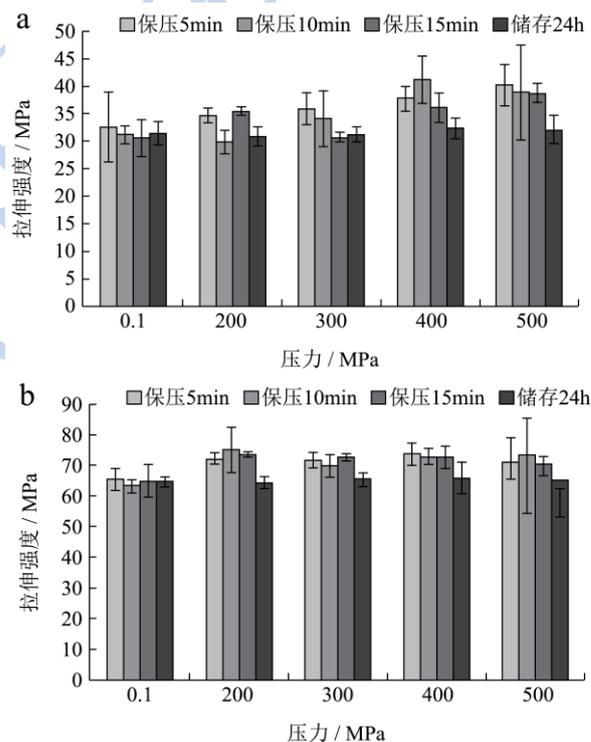


图3. 不同 HPP 处理 (200~500 MPa, 保压 5~15 min, 温度 23 °C) 及存储时间对 LDPE (a)、PA6 (b) 薄膜拉伸性能的影响

Fig.3 Effect of HPP treatments (200~500 MPa, hold 5~15 min, at 23 °C) and storage time on tensile strength (in MPa) of the LDPE and PA6 packaging materials

2.2 超高压处理对 LDPE、PA6 热封性能的影响

HPP 处理对 LDPE、PA6 薄膜热封性能的影响如

图 2 所示 (在本实验中由于保压时间对材料的热封性能影响不明显, 因此图中存储 24 h 的实验只列出保压 15 min 的数据)。结果表明, 不同的处理压力和保压时间对 LDPE (4a)、PA6 (4b) 的热封强度影响不显著。在 0.1~500 MPa、保压 15 min 下, LDPE 的热封强度分别为 18.94 (0.1 MPa)、19.68 Mpa (200 MPa)、20.71 Mpa (300 MPa)、19.04 Mpa (400 MPa)、18.43 Mpa (500 MPa), PA6 的热封强度分别为 14.9 (0.1 MPa)、14.36 Mpa (200 MPa)、12.61 Mpa (300 MPa)、15.09 MPa (400 MPa)、13.64 Mpa (500 MPa)。在 500 MPa, 保压 5、10、15 min 下, LDPE 的热封强度分别为 19.41、17.97、18.43 MPa, PA6 的热封强度分别为 13.86、14.17、13.64 MPa。超高压处理后存储 24 h, LDPE 的热封强度均在 18.42~19.43 MPa 范围内, PA6 的热封强度均在 13.97~14.56 MPa 范围内。也就是说在 HPP 处理过程及后期的存储过程中试样的热封状况并不会影响到包装袋内芳香族小分子化合物的渗透。

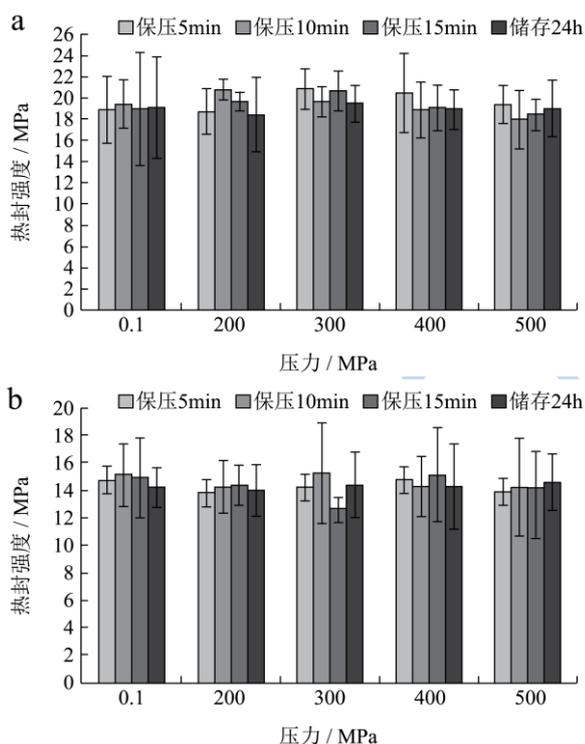


图 4 不同 HPP 处理 (200~500 MPa, 保压 5~15 min, 温度 23 °C) 及存储时间对 LDPE (a)、PA6 (b) 薄膜热封性能的影响
Fig.4 The effect of HPP treatments (200~500 MPa, hold 5~15 min, at 23 °C) and storage time on heat-seal strength (in MPa) of the LDPE and PA6 packaging materials

2.3 超高压处理对 LDPE、PA6 阻隔性能的影响

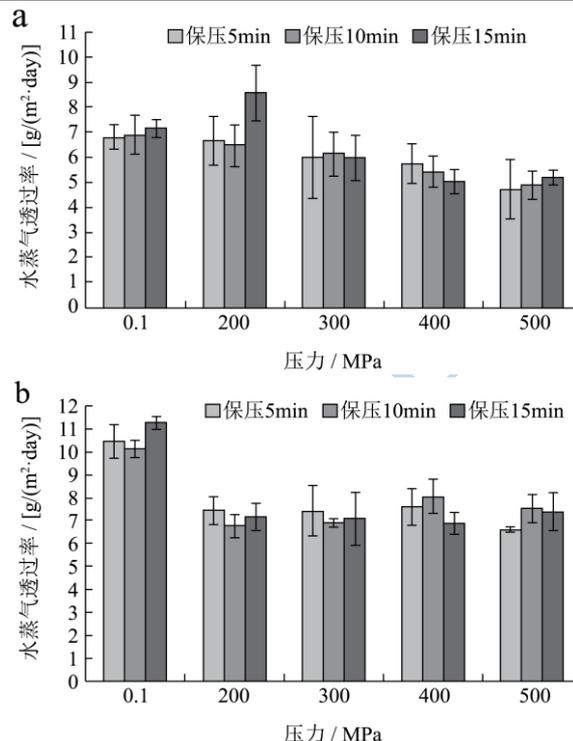


图 5 不同 HPP 处理 (200~500 MPa, 保压 5~15 min, 温度 23 °C) 对 LDPE (a)、PA6 (b) 薄膜透湿性能的影响

Fig.5 Water vapor transmission rate (WVTR) for the LDPE and PA6 films untreated (0.1 MPa) and after HPP treatments (200~500 MPa, hold 5~15 min, at 23 °C)

不同 HPP 处理对包装材料阻隔性能的影响如图 5 所示, 在此研究中允许偏差为 $\pm 2\%$ 。结果表明, 保压时间对 LDPE、PA6 试样的透湿性能并没有明显的影响。对 LDPE 而言, 当压力低于 300 MPa 时, 材料的透湿性能由 $7.16 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (0.1 MPa/15 min) 增加到 $8.56 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (200 MPa/15 min) 透湿性上升约 19.5%, 而在保压 5、10 min 时, 材料的透湿性能分别为 $6.67 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ (200MPa/5min)、 $6.48 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ (200MPa/10min), 均在允许偏差范围内; 当压力高于 300 MPa 时, 材料的透湿性由 $7.16 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (0.1 MPa/15 min) 降低到 $5.18 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (500 MPa/15 min), 透湿性下降约 27.7% (图 5a)。对 PA6 来说, 当压力高于 100 MPa 时, 材料的水蒸气透过率明显下降由 $10.13 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (0.1 MPa/10 min) 降低到 $6.79 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (200 MPa/10 min), 降低约 33%, 但随着压力的增大, 透湿性下降的幅度并不明显 (图 5b)。这是由于材料的生产条件以及分子结构不同导致材料在超高压下发生不同的变化, LDPE 是乙烯在微量氧、有机过氧化物的存在下, 于 180~250 °C、反应压力为 147~294 MPa 下进行聚合制得的, 当压力低于 300 MPa 时, LDPE 材料的分子结构没有发生明显变化, 而当压力远远高于 300 MPa 时, 材料的阻隔性能增强, 透湿性能降低^[16]; 而 PA6

是一种柔性的线性大分子材料, 由于 PA6 分子中含有酰胺吸水基团, 因此在 0.1 MPa 下, PA6 的透湿性高于 LDPE, 但随着压力的增加分子结构发生改变, 水蒸气的透过率降低, 但试样的分子结构如何改变将成

为今后的研究方向。

2.4 超高压处理对 LDPE、PA6 热性能的影响

表 2 不同超高压处理 (温度: 23 °C) 对 LDPE 和 PA6 试样的 DSC 结果

Table 2 DSC results for the LDPE and PA6 films, non-treated (control) and after high-pressure treatments (different pressures and dwell time, 23 °C)

包装材料	处理条件	未储存		储存 24 h	
		Tm/°C	ΔH/(J/g)	Tm/°C	ΔH/(J/g)
LDPE	0.1 MPa	122.84±0.06 ^a	28.73±0.75 ^d	122.57±0.10 ^a	29.06±0.41 ^a
	300 MPa/15 min	121.91±0.13 ^a	30.06±0.41 ^c	122.61±0.19 ^a	30.16±0.27 ^a
	400 MPa/15 min	122.70±0.08 ^a	32.69±0.63 ^b	122.57±0.04 ^a	29.77±1.02 ^a
	500 MPa/15 min	122.09±0.22 ^a	35.26±1.20 ^a	122.76±0.01 ^a	30.92±0.17 ^a
PA6	0.1 MPa	220.52±0.06 ^a	50.56±0.41 ^d	220.67±0.11 ^a	52.49±0.24 ^b
	100 MPa/15 min	220.32±0.11 ^a	58.72±1.61 ^a	220.46±0.41 ^a	51.96±0.19 ^b
	200 MPa/15 min	220.73±0.14 ^a	56.19±1.31 ^b	221.36±1.24 ^a	52.33±0.34 ^b
	300 MPa/15 min	220.39±0.45 ^a	57.94±2.11 ^c	220.47±0.15 ^a	53.12±0.91 ^a

注: 同一列上标的字母为差异显著 (P<0.05); Tm: 熔融温度/°C; ΔH: 熔融焓 J/g。未储存: 超高压处理后直接进行 DSC 测试, 储存 24 h: 超高压处理后储存 24 h 后进行 DSC 测试。

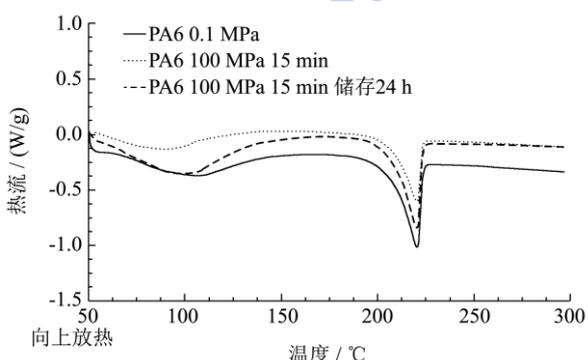
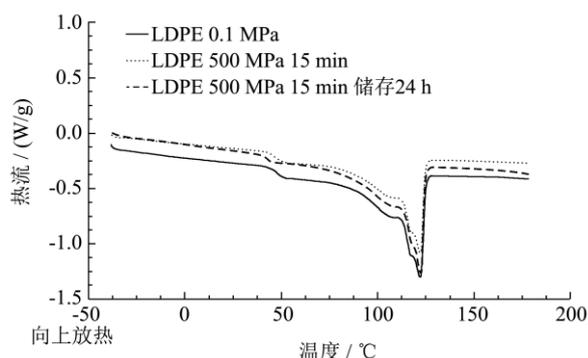


图 6 HPP 处理对 LDPE (500 MPa/15 min、500 MPa/15 min/储存 24 h)、PA6 (100 MPa/15 min、100 MPa/15 min/储存 24 h) 的 DSC 热谱分析图

Fig.6 DSC thermograms of LDPE and PA6 structure after the following treatments: 0.1MPa, HPP at 500MPa/15min, 100MPa/15min, and after 24 h storage

不同 HPP 处理对 LDPE、PA6 试样的 DSC 试验结果如表 2 所示。由于 300 MPa 以下 LDPE 的 Tm 与

ΔH 变化较小, 表 2 中只列出 300、400、500 MPa 下的实验数据, PA6 在 100 MPa 下 ΔH 出现明显变化, 而 400、500 MPa 下的 Tm、ΔH 与 100、200、300 MPa 下数据差别不大, 因此未列出 400、500 MPa 下的实验数据。

研究发现: HPP 处理后不同储存条件 (未储存、储存 24 h) 下, LDPE、PA6 试样的 Tm 都没有发生明显变化 (LDPE: Tm≈122 °C, PA6: Tm≈220 °C), 对试验结果进行单因素方差分析, 结果显示两种材料的 P 均大于 0.05, 即两种材料的 Tm 变化不显著。与 Tm 不同的是, 两种材料的熔融焓 ΔH 在不同 HPP 下变化显著 (P<0.05), 且均有提高, 其中 LDPE 试样的 ΔH 由 28.73 J/g (0.1 MPa) 升高至 35.26 J/g (500 MPa/15 min), PA6 试样的 ΔH 由 50.56 J/g (0.1 MPa) 升高至 58.72 J/g (100 MPa/15 min)。当试样储存 24h 后, 两种材料的 ΔH 又有所降低, LDPE 试样的 ΔH 由 35.26 J/g (500 MPa/15 min, 未储存) 降至 30.92 J/g (500 MPa/15 min, 储存 24 h), PA6 试样的 ΔH 由 58.72 J/g (100 MPa/15 min, 未储存) 降至 51.96 J/g (100 MPa/15 min, 储存 24 h), 逐渐恢复至 0.1 MPa 下的焓变值, 如图 6 所示。

由方程 $X_c = \Delta H(\text{样品测得的熔融焓}) / \Delta H_m(100\% \text{ 的结晶样品的熔融焓})$ 可得, 材料的结晶度与熔融焓成正比, 材料的熔融焓增大导致结晶度增加, 随着储存时间的延长 (24 h), 作用在材料上的压力完全释放, LDPE、PA6 试样的熔融焓逐渐下降恢复至 0.1 MPa 下

的熔融焓值。也就是说，超高压处理后 LDPE、PA6 试样的结晶度出现了可逆现象。

2.5 超高压处理对 LDPE、PA6 薄膜可逆性能的影响

制好的试样在-0.5 h 时热封，将封好的试样放置在超高压处理腔内进行不同的超高压处理（100、500 MPa，保压 15 min，23 °C），在 0 h 时完成超高压处理（即：-0.5 h 时待处理试样完成封口，0 h 时超高压处理完成，-0.5 h~0 h 内完成加压、保压、卸压的超高压处理过程），超高压处理后将试样放置在常温下储存不同时间，每隔 3 h 测量一次（3、6、9、12、15、18、21、24、27 h），单位面积内对异丙基甲苯透过 LDPE、PA6 薄膜的量如图 7 所示。

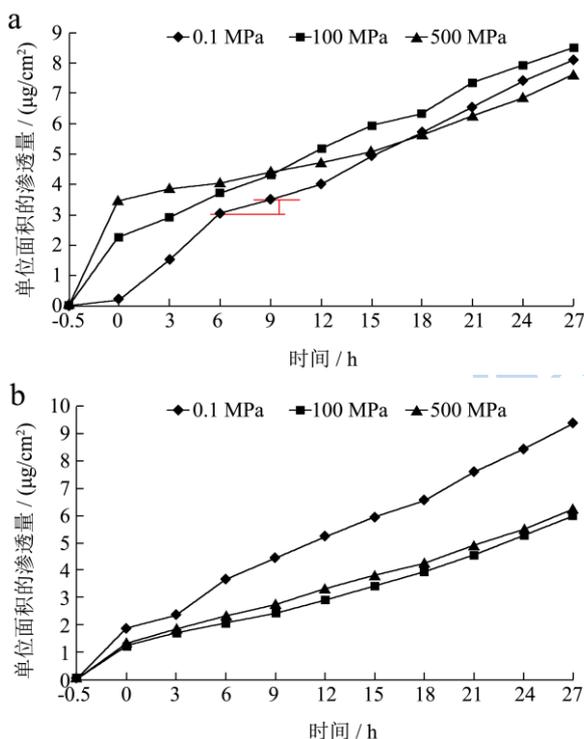


图 7 对异丙基甲苯单位面积内透过 LDPE (a)、PA6 (b) 试样的量
Fig.7 Permeation of p-cymene through LDPE (a) and PA6 (b) films at 23 °C and under different pressures

Note: the ordinates are the same but the scales are different.

研究发现：对 LDPE 试样来说，-0.5~0 h 内，0.1 MPa 下单位面积内对异丙基甲苯的透过量仅为 0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，但随着压力增加，这一时间段内的渗透量明显增大，在 0 h 完成处理时渗透量分别为 2.26 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (100 MPa)、3.47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (500 MPa)。在 0~27 h 内，100 MPa 下相同时间单位面积的渗透增量（渗透增量：相同时间间隔内单位面积的渗透增加量）与常压下差别不大，渗透增量均在 0.52~0.87 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间；而 500

MPa 下，对异丙基甲苯在 0~3 h 内单位面积的渗透量几乎为常压下的 2.5 倍（500 MPa: 3.87 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，0.1 MPa: 1.52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ），但相同时间间隔内单位面积的渗透增量比常压下小，且随着储存时间的延长，渗透增量逐渐恢复到常压下的渗透增量（图 7a）。对 PA6 试样来说，-0.5~0 h 内，0.1 MPa 下单位面积内对异丙基甲苯透过量为 1.91 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，但随着压力增加，100 MPa、500 MPa 下单位面积的渗透量几乎没有明显的变化，分别为 1.19 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (100 MPa)、1.23 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (500 MPa)，且都低于 0.1 MPa 下的渗透量 1.94 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，但随着储存时间的延长，100 MPa、500 MPa 下每隔 3 h 测得的单位面积内的渗透增量逐渐增大直至恢复到 0.1 MPa 下的渗透增量，如图 7b 所示。

用单位面积渗透量曲线的斜率来表示对异丙基甲苯的渗透速率，如图 8 所示。

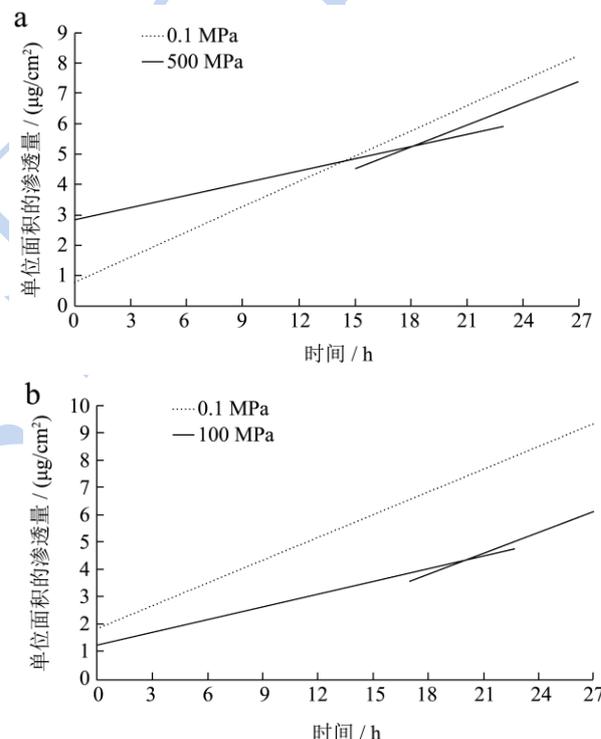


图 8 不同的超高压处理后 (LDPE: 500 MPa/15 min, PA6: 100 MPa/15 min)，对异丙基甲苯在 LDPE (a)、PA6 (b) 薄膜中的渗透速率
Fig.8 Reversibility of the permeation of p-cymene through LDPE (a) and PA6 (b) films under different pressures at 23 °C

经计算可得 0.1 MPa 下 LDPE 试样的曲线斜率约为 0.85，在 500 MPa 下 0~18 h 时间内曲线斜率约为 0.36，与 0.1 MPa 下相比渗透速率降低约 58%，随着储存时间的延长（储存时间大于 18 h）曲线斜率逐渐恢复到 0.1 MPa 下的渗透速率约为 0.74，（图 8a）。与 LDPE 相似，0.1 MPa 下 PA6 试样的曲线斜率约为 0.82，在 500 MPa 下 0~21 h 时间内曲线斜率约为 0.43，与

0.1 MPa 下相比渗透速率降低约 50%，但随着储存时间的延长曲线斜率逐渐增大约为 0.77，逐渐恢复至 0.1 MPa 下的渗透速率（图 8b）。这可能是由于在超高压处理过程中（-0.5 h~0 h），当压力小于 300 MPa 时，LDPE 薄膜中的分子链并不会发生太大的运动，不会影响薄膜的分子结构，这种现象和 LDPE 薄膜的生产工艺有关。而压力增大促使薄膜内对异丙基甲苯由高浓度一侧向低浓度一侧渗透，且压力越大越容易渗透。但当压力高于 300 MPa 时，LDPE 薄膜的结构发生变化^[16-17]，阻碍了小分子化合物向 LDPE 包装袋外侧渗透，随着储存时间的延长，压力对高分子材料 LDPE 的影响逐渐减弱，分子结构逐渐恢复至原有结构，因此随着时间的延长渗透率逐渐恢复至常压下的渗透率。对 PA6 来说，分子结构在压力较低的情况下发生改变阻碍了对异丙基甲苯由高浓度一侧向低浓度一侧的渗透，但随着储存时间的延长，作用在材料上的压力完全释放，材料的各项性能逐渐恢复，渗透率也逐渐恢复至常压下的渗透率。也就是说 LDPE、PA6 两种薄膜的包装性能在压力释放后一定时间内是可以恢复的，这也证明了包装材料可逆性的存在。但在本实验中分子结构的具体变化还需要进一步研究。

3 结论

通过不同超高压处理条件对 LDPE、PA6 2 种食品包装薄膜可逆性能的影响研究，可以得出以下结论：

3.1 保压时间对 2 种材料的拉伸性能、热封性能以及透湿性能影响不显著。

3.2 300 MPa 以上的压力提高了 LDPE 的拉伸性能、结晶度，但降低了其透湿性，而 PA6 在 100 MPa 的压力下就可以产生相同效果，且 2 种材料的拉伸性能以及结晶度在试样储存 24 h 后均可恢复。

3.3 对异丙基甲苯在 LDPE 和 PA6 薄膜中的渗透率随着储存时间的延长逐渐恢复至常压下的渗透率，2 种食品包装薄膜的包装性能均可逆。

3.4 超高压杀菌处理对包装材料包装性能的可逆性影响的研究还未完善，研究结果还需进一步的深入试验来证实。在今后的研究中，开发研制出更多种适用于 HPP 处理的可逆性包装材料，得出 HPP 诱导的包装性能可逆性（可恢复性）现象下的分子结构运动历程和机理应成为今后的研究重点。

参考文献

- [1] 夏远景,李志义,薄纯智,等.超高压灭菌效果实验研究[J].现代食品科技,2007,23(2):20-22
XIA Yuan-jing, LI Zhi-yi, BO Chun-zhi, et al. Experimental

investigation of the ultra-high pressure sterilization [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(2): 20-22

- [2] Oey I, van der Plancken I, van Loey A, et al. Does high pressure processing influence nutritional aspects of plant based food systems [J]. Trends in Food Science and Technology, 2008, 19: 300-308
- [3] 励建荣,王泓.超高压技术在食品工业中的应用及前景[J].现代食品科技,2006,22(1):171-173
LI Jian-rong, WANG Hong. The application and prospect of high pressure technology in food industry [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(1): 171-173
- [4] Leadley C, Tucker G, Fryer P A. Comparative study of high pressure sterilization and conventional thermal sterilisation: quality effects in green beans [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2008, 9(1): 70-79
- [5] Galotto M J, Ulloa P, Escobar R, et al. Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials [J]. Packaging Technology and Science, 2010, 23(5): 253-266
- [6] Fairclough J P A, Conti M. Influence of ultra-high pressure sterilization on the structure of polymer films [J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(5): 303-310
- [7] Dobić J, et al. Changes of properties of polymer packaging films during high-pressure treatment [J]. Journal of Food Engineering, 2004, 61: 545-549
- [8] 唐亚丽,赵伟,卢立新,等.超高压杀菌处理对包装材料稳定性的影响[J].包装工程,2010,31(23):10-12
TANG Ya-li, ZHAO Wei, LU Li-xin, et al. Effect of sterilization processing under ultra-high pressure on the stability of packaging materials [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 10-12
- [9] López-Rubio A, Lagarón J M, Hernández-Muñoz P, et al. Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2005, 6: 51-58
- [10] Schmerder A, Richter T, Langowski H-C, Ludwig H. Effect of high hydrostatic pressure on the barrier properties of polyamide-6 films [J]. Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2005, 38(8): 1279-1283
- [11] Gätz J, Weisser H. Permeation of aroma compounds through plastic films under high pressure: in-situ measuring method [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2002, 3: 25-31
- [12] Le-Bail A, Hamadani N, Bahuaud S, et al. Effect of high-pressure processing on the mechanical and barrier

- properties of selected packaging [J]. Packaging Technology and Science, 2006, 19: 237-243
- [13] GB 1040, 塑料拉伸性能试验方法[S]
GB 1040, Test Method for Tensile Properties of Plastics[S]
- [14] QB/T 2358-1998, 热合强度测试方法[S]
QB /T 2358-1998, Test method of heat sealing strength [S]
- [15] GB 1037-1988, 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法-杯式法[S]
GB 1037-1988, Test method for water vapor permeability of plastic film and sheet material-cup method [S]
- [16] M Mauricio-Iglesias, S Peyron, P Chalier, et al. Scalping of four aroma compounds by one common (LDPE) and one biosourced (PLA) packaging materials during high pressure treatments [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 102: 9-15
- [17] G Mensitieri, G Scherillo, Iannace. Flexible packaging structures for high pressure treatments [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2013, 17: 12-21