

· 可降解阻隔涂层 ·

可降解阻隔涂层在 纸基食品包装材料中的应用



作者简介：姜可心女士，在读硕士研究生；主要从事纳米纤维素阻隔材料的研究。

姜可心¹ 曾伟新² 王习文^{1,*}

(1. 华南理工大学轻工科学与工程学院, 广东广州, 510640;

2. 广东华凯科技股份有限公司, 广东佛山, 528000)

摘要：本文综述了可降解阻隔涂层在纸基食品包装材料中的应用，系统地介绍了涂层的阻隔机理和涂料流变性，基底材料特性对涂层结构和材料阻隔性能的影响；并对纳米纤维素、聚乙烯醇(PVA)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚乳酸(PLA)、淀粉5种常见的可降解聚合物涂层材料的突出优势、不足之处和改性方法进行了对比和总结，对其应用价值进行了展望。

关键词：阻隔；涂层；可降解材料；纸基包装材料

中图分类号：TS7 文献标识码：A DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2021.12.012

Application of Degradable Barrier Coating in Paper Based Food Packaging Materials

JIANG Kexin¹ ZENG Weixin² WANG Xiwen^{1,*}

(1. School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong Province, 510640;

2. Guangdong Huakai Technology Co., Ltd., Foshan, Guangdong Province, 528000)

(*E-mail: wangxw@scut.edu.cn)

Abstract: The application of degradable barrier coatings in paper-based food packaging was reviewed. Firstly, the barrier mechanism and rheological features of the coatings were systematically introduced. Then, the effects of substrate material characteristics on coating structure and material barrier ability were analyzed. Finally, The advantages, disadvantages and modification methods of five common degradable polymer coating materials (nanocellulose, PVA, PHB, PLA, starch) were contrasted and summarized, and their application value was prospected.

Key words: barrier; coating; degradable material; paper-based packaging materials

目前，随着“限塑令”的实施和人们环保意识的不断提高，食品包装行业开始大量使用纸和纸板等纸基材料来代替合成聚合物^[1]。然而，与常规聚合物包装材料一样，纸基包装也需具备高强度、高阻隔的功能。针对食品包装而言，大气中的水蒸气和氧气是能够穿透包装材料、使食品变质的关键。为了避免氧气和水分传递对食品质量的影响，提高食品的保质期，良好的气体阻隔性能和抗拒液体渗透性能对于食品包装材料至关重要，这也是研究者们最关注的性能。由于纤维素材料本身的特性，一方面纤维素亲水性强，另一方面纤维交织形成多孔性的网络结构，导致纸张和纸板材料通常具有很强的吸液性和透气性，这大大限制了纸基材料在食品直接包装领域的使用^[2]。

目前，提高纸基包装阻隔性能的方法主要有：①浸涂油、蜡、树脂、乳胶等^[3]；②表面沉积致密的氧化物膜^[4]；③将塑料与纸张复合，制备纸塑复合材料^[5]；④表面涂布合成物或天然聚合物^[6]。前3种方法应用广泛并且效果显著，但使用的材料大多不可降解，还会使纸产品的回收再制浆变得困难而且不环保。表面涂布法工艺简单、易于生产，尤其是使用可降解聚合物作为涂层材料更是目前的主要发展方向。可降解材料是一类能通过外部作用（光、热、微生

收稿日期：2021-05-23（修改稿）

基金项目：佛山市三水工业园区重大技术攻关项目(2040253000004)。

*通信作者：王习文，研究员；主要从事纳米纤维素材料与技术及纸基复合材料相关研究。

物、机械作用)引起聚合物内部解链,从大分子聚合物分解为小分子聚合物,最后的降解产物对人、生物、环境无毒副作用的材料^[7],可分为生物来源和人工合成两大类。本文系统地介绍了涂层的阻隔机理和涂料流变性;基底材料特性对涂层结构和材料阻隔性能的影响,并就纳米纤维素、聚羟基丁酸酯(PHB)、淀粉、聚乳酸(PLA)、聚乙烯醇(PVA)5种常见的可降解材料,以及它们的改性方法、优缺点、阻隔性能研究现状及应用前景进行了对比和总结。其中纳米纤维素、PHB、淀粉属于生物来源可降解材料,PLA、PVA属于人工合成可降解材料。

1 阻隔涂层

涂层是由某种材料涂覆在基底上,并能与基底表面形成良好附着力的连续的、封闭的薄膜^[8]。涂层的厚度一般要比基底薄很多,在零点几纳米到几微米之间不等^[9]。通过在纸基材料上应用涂层技术,可以赋予材料特殊的阻隔功能,能够阻止气体(氧气、水蒸气)、液体(水、油脂)及其他低分子质量物质溶解于基底材料并在其中发生扩散。这一过程发生的速率、程度与涂层的物理化学结构,扩散分子本身的特性以及扩散分子与涂层的相互作用密切相关^[10]。

1.1 气体阻隔机理

气体分子在涂层中的渗透主要包括4个过程,如图1所示。首先气体分子在涂层外表面吸附;随即溶解进入涂层内部;然后气体分子在涂层内部发生扩散;最后在涂层的另一面解吸。根据溶解-扩散机理,气体渗透系数是气体溶解度与气体扩散系数的乘积: $P=S \times D$ (P —渗透系数; S —溶解度系数; D —扩散系数)。这些参数与涂层材料本身的性质密切相关,受内聚能密度和自由体积分数的影响^[11]。而要想气体在涂层中的透过率低,材料本身就必须具备较高的内聚能密度和较低的自由体积分数。水蒸气和氧气的渗透机理几乎相同,但由于二者的极性不同也会存在一些差异。亲水性材料对水蒸气比较敏感,其扩散系数与水蒸气浓度有很大关系,并不是一个常数;并且水蒸气在极性材料中的溶解度要高于非极性材料,导致水蒸气在极性材料中的渗透更快^[12]。

1.2 阻水阻油机理

包装材料必须具备较高的抗拒液体渗透的能力,而纤维自身的亲水性和毛细管作用使得纸张材料吸水性较强,纤维间的多孔结构也加剧了油和油脂的渗透。利用涂层技术使纸张获得阻油阻水性能,一方面

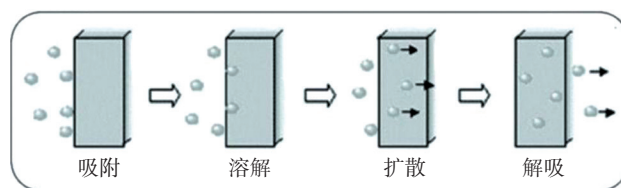


图1 气体分子在涂层中的渗透过程^[13]

Fig. 1 The permeation process of gas molecules in the coating^[13]

是基于物理的原理,通过在纸张表面形成一层致密的薄膜,避免油和水与纸张孔隙的直接接触,通过膜层的完整性来达到防渗透性能;另一方面则是通过化学功能基团降低纸张的表面能,防止油和水的润湿从而阻止油和水的渗透。

1.3 各类常用食品包装材料的阻隔要求

各类常用食品包装材料对水蒸气、氧气的阻隔要求见表1。

表1 各类常用食品包装材料的阻隔要求
Table 1 Barrier requirements of various types of food packaging

产品	水蒸气透	氧气透过量	标准
	过量/g· (m ² ·24 h) ⁻¹	/cm ³ ·(m ² ·24 h· 0.1 MPa) ⁻¹	
食品包装用塑料与铝箔复合膜、袋(≤0.25 mm)	≤0.5	≤0.8	GB/T 28118—2011
固体、半固体食品包装用纸与塑料复合膜、袋(≤0.30 mm)	≤10	≤12	GB/T 30768—2014
液体食品保鲜包装用纸基复合材料		≤15	GB/T 18706—2008
防潮食品用玻璃纸	≤60		GB/T 24695—2009
食品包装用淋膜纸和纸(50~120 g/m ²)	≤50		GB/T 36392—2018
包装用双向拉伸聚丙烯珠光膜(20~50 μm)	≤15		BB/T 0002—2008
包装用聚乙烯低发泡防水阻隔薄膜	2.0~3.5		BB/T 0011—1997
包装用BOPET镀铝膜(5~75 μm)	≤3.5	≤15	BB/T 0030—2004
包装用多层共挤阻隔膜	EVOH	≤5	≤20
	PVDC	≤4	≤20
	PA	≤6	≤150
液体包装用聚乙烯吹塑薄膜	≤8	≤2500	QB/T 1231—1991

2 涂层结构

涂层之所以能够赋予纸基材料良好的阻隔性能,很大程度上是通过改善纸基表面缺陷(如孔隙)并在其上形成一层连续的、平整的、封闭的薄膜来实现^[3]。当涂层平整、致密、封闭,气体和液体分子是很难渗透通过。反之,当涂层存在裂纹、针孔、缺陷,气体和液体分子的渗透性就会大大增加^[4]。由此可见,涂层的性质、结构以及表面状态对材料阻隔性能有着不可忽视的影响。其中,影响涂层结构的因素还包括涂料的流变性能和基底材料的特性。

2.1 涂料流变性能对涂层结构和阻隔性的影响

涂料在材料表面涂布成膜后的阻隔性能与其结构密切相关,而涂层的结构又取决于涂料的流变特性。涂料的流变性能直接影响着涂料的黏度、流平性及其在纸张表面的成膜情况,从而影响涂层的微观粗糙度和涂层间的附着力,进一步影响着涂布纸的阻隔性能。

吴新磊等人^[5]研究了壳聚糖分别复合蒙脱土和瓷土这两种纳米复合涂料的流变性能及其对涂层阻隔性的影响。结果发现,壳聚糖复合蒙脱土后具有“剪切变稀”现象;而壳聚糖复合瓷土后却具有“剪切增稠”现象。在相同的制备条件下,后者的黏度高于前者,前者的流变性优于后者。流变性决定了涂层的平滑程度和均匀分布性,流变性越好,涂层的抗渗透能力越强。两种涂料分别涂布于白卡纸表面后发现,前者涂层的平整度要高于后者,并且前者对提高纸张水蒸气和氧气阻隔能力优于后者,其表面更难被水润湿,显示出较好的抗水渗透性。

Kumar 等人^[6]研究了由微纤化纤维素(MFC)、PVA、SiO₂三种成分组成的复合涂层代替砂纸乳胶漆的阻隔效果,同时探讨了不同配方涂料的不同流变行为。结果发现,纯PVA的黏度最低,MFC的加入使涂料黏度增加,并产生了剪切变稀现象,赋予了涂料良好的流变性能,更有利于涂布。而SiO₂的加入使黏度得到进一步下降,但不影响剪切变稀性和涂布性能。虽然纯PVA涂料可以形成完全封闭的涂层结构,但会降低后续涂层的层间附着力。添加了MFC和SiO₂之后,原本封闭的PVA涂层结构变得略微开放,降低了阻隔性能,但却增加了与后续涂层的附着力。

2.2 基底对涂层结构和阻隔性的影响

通过涂布的方法使纸张获得阻隔性能,就必须使涂布液在纸基表面较好的成膜。因此,底纸的孔隙率、平滑度、吸水等性能十分重要,同时底纸自身的

透气性对涂布纸获得优异的阻隔性能也有很大影响。

Kumar 等人^[7]在不同的纸基基底上涂布高黏性MFC悬浮液,结果发现:①基底的表面粗糙度和孔隙率对涂层的覆盖范围和均匀性有显著影响。对于高基体粗糙度和高表面孔隙率,较低的涂布量不能填充表面上的所有空隙,从而导致不连续的涂膜。因此,想要完全覆盖基底表面形成均匀的涂层,就需要一个更为光滑的基底表面。②基材的亲水性有助于MFC湿膜的均匀扩散,减弱因弹性效应产生的涂层收缩,提高与基材的附着力。③基材的高吸水性确保了涂膜在表面上保持完整,一方面避免了因涂层材料絮聚导致的缺陷,另一方面防止了干燥只发生在涂层顶部而出现的针孔。这些结果清楚地强调了纸基基底的作用。

Tyagi 等人^[8]发现,表面光滑的未漂长纤A纸与粗糙的B、C纸相比,使用纤维素纳米晶体(CNC)共混涂层的阻隔效果更好。光滑的纸张表面使得涂层分布得更均匀,相比之下,同样的涂层只是填充了粗糙纸张的凹陷处。而在相同涂布量下,透气度大的C纸上涂覆任何涂层都没有观察到明显阻隔的变化,在C纸上涂覆相同量的涂层也不足以达到A纸的阻隔效果。刘玉莎^[2]发现底纸的特性影响着壳聚糖涂层的成膜性及均匀性。壳聚糖溶液在淋膜原纸表面的成膜性和均匀性不如白牛皮纸好,而这两者的成膜性和均匀性又均不如包装原纸好。这主要是与各底纸的表面平滑度及透气度紧密相关。

3 常见的可降解阻隔材料

传统方法制备具有阻隔性的纸基材料是在表面涂覆聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-乙醇共聚物(EVOH)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚偏二氯乙烯(PVDC)等热塑性聚合物,它们良好的阻隔性可有利地与纸张刚度相结合,但也会使纸基材料失去其降解性和可循环性。为满足环境友好型产品的需要,目前的研究主要集中于可降解聚合物材料的使用。

3.1 纳米纤维素

纳米纤维素是一种环境友好型的天然高分子材料,其尺寸和性能随种类的不同存在很大差异。目前常用于阻隔材料使用的纳米纤维素包括微纤化纤维素(MFC, microfibrillated cellulose)、纳米纤化纤维素NFC(nanofibrillated cellulose)、纤维素纳米晶体(CNC, cellulose nanocrystals),其中NFC和MFC也可称为纤维素纳米纤丝(CNF, cellulose nanofibril)。CNC是一

种非常微小的晶体纳米颗粒,通过酸性或氧化水解等化学过程获得,一般直径为3~50 nm,长度为100~250 nm,结晶度大于90%,较高的结晶区可有效阻碍气体分子的渗透。相比于CNC,MFC/NFC则是通过机械剪切作用制备的,既包含结晶区又包含无定形区。MFC/NFC的长径比较高,一般直径3~100 nm,长度>1 μm,在湿状态下往往更有弹性,在交联结构中具有形成高密度、低孔隙率和高空气渗透阻力的潜质^[19-20]。

纳米纤维素优异的水分散性使其能单独或复合作为水性涂层而使用^[21]。由于基材表面孔隙各异,涂覆到基底表面的纳米纤维素可能沉积在表面也可能渗透进入孔隙当中,但均会增强材料的阻隔性能^[22]。Aulin等人^[23]将MFC涂布在牛皮纸和防油纸上(原纸透气性分别为69000和660 nm/(Pa·s)),当使用同一线棍单层涂布后,两纸透气性分别下降为4.8 nm/(Pa·s)和0.2 nm/(Pa·s),耐油性能也随之增加。虽然牛皮纸表面孔隙比防油纸更多、更开放,但通过增加涂布量,均形成了一层致密连续的MFC膜。纳米纤维素涂层的阻隔性很大程度上取决于其在干膜中的结晶度和形成的网络结构,因为气体分子很难穿透晶体部分或致密的网络结构^[24]。一般来说,纳米纤维素的阻油性能与阻氧气等非极性气体的性能密切相关,因为无论是氧气还是油脂都不能与纳米纤维素的氢键结构发生相互作用。一些研究也表明,具有良好阻油能力的涂层也同样具备良好的阻氧能力^[25-26]。

然而鉴于纳米纤维素本身的亲水特性,其与水和水蒸气阻隔性能并不理想,一般是通过适当的疏水改性得到改善。郑闪闪等人^[27]将苯基三甲氧基硅烷改性的纳米纤维素涂覆于普通A4纸表面,测得样品表面的水接触角相比于空白纸提高了17.2°,具有较强的疏水性。同时其空气透过率比空白样降低了1233倍,水蒸气透过率(WVTR, Water Vapor Transmission Rate)降低了50%。类似的纳米纤维素疏水改性方法包括化学共价键结合改性、物理吸附改性和共混交联改性等。另一种提高纳米纤维素阻隔性的方法是与其他材料进行共混。Tyagi等人^[18]利用CNC、蒙脱土(MMT)、两亲性黏合剂大豆蛋白和烷基烯酮二聚体(AKD)制备了复合涂层,经测定发现,相较于原纸而言,涂布后的纸张水蒸气透过率降低了27%,空气渗透率减少了88%。此外纳米纤维素与无机片状材料复合也可以有效改善其水蒸气阻隔性能。Mirmehdi等人^[28]将CNF/纳米膨润土悬浮液喷涂于牛皮印刷书写纸上,并采用电晕放电处理,提高纸张与复合材料之

间的黏附性。结果表明,在膨润土含量为5%时,随着涂层质量的增加,水蒸气透过率显著降低。温度25℃、相对湿度50%时,未涂布纸的水蒸气透过量约为28.5 g/(m²·24 h),当涂层厚度为29 μm时,水蒸气透过量降低至4 g/(m²·24 h),约降低86%,同时氧气透过率(OTR, Oxygen Transmission Rate)值下降了约50%。这主要得益于膨润土片状结构提供的曲折扩散路径阻碍了气体的渗透。此外,硅酸盐本身的化学特性也有助于提高复合涂层在高相对湿度条件下的阻隔性能^[29]。

纳米纤维素材料在阻隔方面具有巨大的应用潜力,为了顺利推进其在包装材料上的使用,还需要实现其产业化生产和改性方法的创新。

3.2 PVA

PVA是一种可降解的合成高分子聚合物,具备理想的成膜性和黏结性,其分子内和分子间存在大量强极性羟基,使PVA分子链堆积规整,结晶度高,具有优异阻隔性能^[30]。在温度23℃,相对湿度0%RH时,PVA薄膜(25 μm)透氧性<0.2 mL/(24 h·m²),其阻氧性甚至优于EVOH(0.4~5.0 mL/(24 h·m²))和PVDC(7.7~26.5 mL/(24 h·m²))^[31]。然而PVA在水中易于溶解、溶胀和吸湿,通常具有较高的水蒸气渗透性(WVP, Water Vapor Permeability)。此外,在环境相对湿度较大时,通过膨胀吸收水分,其氧气的渗透性也会大幅增加^[32]。以厚度为6 μm的PVA薄膜为例,当相对湿度从0%RH升到55%RH时,其透氧率(OP, Oxygen Permeability)增加了5倍以上^[33]。

为了提高PVA的耐湿性能,特别是增强其在高相对湿度下的气体阻隔性,可采用将PVA与无机材料复合和化学交联的方法。赵文迪^[34]用自制的二次柱撑有机化改性蒙脱土配制了PVA/纳米分散的蒙脱土片层(OMMT)复合涂料,同时加入交联剂四硼酸钠对PVA进行耐水改性,再将其涂布于纸张表面。当涂布量为15 g/m²、温度38℃和相对湿度90%时,纸张的水蒸气透过量为4.562 g/(m²·24 h),具备优良的水蒸气阻隔性能。杜艳芬等人^[35]用PVA、高岭土对原纸进行两道涂布,当预涂PVA的涂布量为0.98 g/m²、面涂PVA/高岭土(PVA与高岭土的质量比为50:50)的涂布量为3.23 g/m²时,涂布纸的水蒸气透过率下降98.6%。这些研究表明,无机片状的材料不仅可以通制造曲折的扩散路径来降低气体的渗透率,还可以对水溶性的PVA基质进行疏水改性,从而获得良好的水蒸气阻隔性。除了蒙脱土、高岭土以外,研究涉及到的无机材料还包括蛭石^[36]、石墨烯^[37]、α-磷酸氢

钙^[38]等。然而根据 Spiridon 等人^[39]的研究, 纳米无机填料的添加可能会对 PVA 复合材料的生物降解性产生一些负面影响。此外, PVA 与一些疏水物质共混也可以降低其水蒸气透过性。Shen 等人^[40]以 PVA 和 AKD 分散体为涂层材料, 制备了具有良好阻隔性能的疏水纸。经测定, PVA/AKD 分散体黏度处于中等水平, 适合于在原纸表面的应用。在 PVA/AKD 三层涂布的情况下, 原纸的水蒸气透过率从 543 g/(m²·24 h) 急剧下降到 2 g/(m²·24 h), PVA 薄膜对表面孔隙的封闭作用和 AKD 的疏水作用是提高阻隔水蒸气能力的两个因素。

PVA 阻隔性能优异, 价格相对便宜, 加工过程绿色环保, 不会释放有害物质, 具有较好的市场发展前景。但 PVA 仍属于亲水性物质, 其高吸湿率限制了其阻隔能力的提高。且目前分离出的 PVA 降解微生物种类仍然较少, 降解效率相对较低^[41]。因此提高 PVA 的耐水性及生物降解能力具有重要意义。

3.3 PHB

PHB 是由甘蔗等可再生资源通过细菌发酵合成的, 可被多种微生物完全降解成无害的分子, 是一种可生物降解的热塑性聚酯^[42-43]。作为目前石油基聚合物的可能替代品, PHB 在小型一次性产品和包装材料中已经得到了应用^[44]。PHB 具有高度的晶体性、疏水性和内在的阻隔性^[37], 它能形成一种稳定的悬浮液, 适合于纸张的表面处理^[45], 这些特性使 PHB 成为纸张涂料的合适选择。Cyras 等人^[46]以氯仿为溶剂, 采用溶剂铸造法将 PHB 涂覆在纸上制备了 PHB/纤维素纸生物复合材料, 当 PHB 浓度超过 10% 时, 其吸湿率、吸水率、水蒸气渗透能力和表面粗糙度均有所降低, 且表面疏水性增加。

PHB 在食品包装方面一个重要的特性是其水蒸气渗透性低, 接近于低密度聚乙烯^[41]。然而, PHB 的高结晶度导致其脆性大, 抗冲击性差, 熔化温度接近降解温度, 从而限制了它的应用范围。为了克服这些缺点, 可将 PHB 与其他聚合物复合或用纳米填料填充, 以制备出机械性能更好、成本更低的材料。Seoane 等人^[47]采用不同的 PHB 基层配方, 通过模压法制备了 PHB 与纤维素纸板的双层复合材料。涂覆 PHB 薄膜后的纸板水蒸气阻隔性得到增强。涂层配方中增塑剂三丁酸甘油酯 (TB) 和 CNC 的加入有利于提高复合材料层间的黏附作用和材料拉伸性能, 同时 CNC 的加入也可进一步降低材料的水蒸气渗透性。最终样品的水汽阻隔性能可与 PE 双面涂层纸板相媲美。Ana 等人^[43]采用溶液铸造法制备了 ZnO/PHB 复合

薄膜, 由于 ZnO 的均匀分散以及与基体的强界面附着, 生物聚合物的刚度、强度和韧性同时增强。当 ZnO 质量分数为 5.0% 时, PHB 的吸水率、水蒸气透过率和透氧率分别下降了 66%、38% 和 53%, 气体阻隔性能得到改善。

虽然目前对 PHB 在包装工业中的应用有比较广泛的研究, 但 PHB 成本较高, 其作为纸张涂料的相关研究仍然非常有限^[48]。

3.4 PLA

PLA 是一种热塑性脂肪族聚酯, 由乳酸合成, 乳酸来源于玉米、甜菜等可再生的植物资源, 因此聚乳酸具有良好的生物可降解性和生物相容性^[49-51]。PLA 与石油基聚酯 (如 PET) 外观相似, 机械性能也相似, 特别是均具有高弹性模量、高刚度、热塑性塑料性能和良好的加工性能, 被认为是传统食品包装的替代品^[52]。目前 PLA 的应用已扩展到了一次性餐具、包装袋等领域^[53]。PLA 对水蒸气有较高的耐受性, 其薄膜的水蒸气渗透值比天然生物聚合物基薄膜低两个数量级, 但其对氧气的阻隔性较差^[54-56]。

在改善 PLA 阻隔性能方面, 可以使用的方法很多, 较为简单的是通过添加其他材料与 PLA 进行共混。Song 等人^[29]将 PLA 与疏水改性的 CNF 混合, 并用铸膜法涂覆在纸张表面。当改性 CNF 添加量为 1%、复合涂层质量为 40 g/m² 时, 涂布纸张 WVTR 值达 34 g/(m²·24 h), 远低于未涂布原纸的 1315 g/(m²·24 h)。Zenkiewicz 等人^[57]将 5% 的 MMT 添加到 PLA 中, 共混后薄膜的水蒸气和氧气透过量各自都下降了 40%。Trifol 等人^[58]也同样发现, 相比于纯 PLA, 共混 CNF、CNC 或 OMMT 后的 PLA 纳米复合材料的阻隔性均有很大程度改善, 且水蒸气透过率大幅度降低。由此可见, 向 PLA 基质中加入有机或无机的纳米粒子是改善 PLA 阻隔性的有效办法。

虽然 PLA 通常被认为是一种生物可降解材料, 但在实际模拟海洋和土壤条件下, PLA 是难降解的, 而且只有在高温下才可堆肥处理, 因此其可降解性还有待进一步考量^[59]。而且 PLA 不溶于水, 且在熔化温度以上熔体具有不稳定性。对 PLA 进行加热或拉伸处理有可能使表面产生细小裂缝, 从而影响其阻隔性, 因此 PLA 也不适合作为需要加热的食品包装材料^[60]。这些因素都限制了 PLA 的大规模应用。

3.5 淀粉

淀粉在自然界中储量丰富, 是一种降解性好的可再生资源, 常应用于造纸工业作为纸张涂料或施胶剂使用。天然淀粉具有较好的黏结性和成膜性, 但因其

半晶性性质，淀粉膜的力学性能较差，并且自身对水比较敏感^[61]。当淀粉颗粒分散体作为涂布液涂布于纸张表面时，由于涂层裂纹的形成，它只能起到提高纸张表面光滑度、物理强度、耐油性和光学性能的作用，并没有改善其阻隔性能^[62]。淀粉用于阻隔涂布时，需对其进行改性处理以提高其热塑性能。

常用于淀粉增塑的有甘油^[63]和山梨醇^[64]，它们可通过与淀粉发生反应，限制分子链的运动，使淀粉膜的结构更加紧密，从而减小气体分子的扩散速率，并降低对水和油的吸收值。一些疏水改性淀粉，如醋酸酯淀粉的应用^[65]也可以显著降低涂布牛皮纸的吸水性和水蒸气渗透性，提高材料阻隔能力。除了增塑和疏水改性外，将淀粉与其他成膜性好的物质进行复配，也能进一步增加淀粉的机械性能和阻隔性能。例如，PVA和淀粉都具有优异的成膜能力，可显著提高纸张耐湿性。与未涂布原纸相比，涂布量仅为4.0 g/m²的PVA/淀粉涂层能够完全覆盖纸的多孔结构，使PVA/淀粉涂布纸的吸湿性更小^[66]。淀粉与其他天然高分子化合物如纤维素、木质素、壳聚糖等也具有较好的相容性，通过共混也可对淀粉进行改性^[67]。近年来，也有研究尝试在淀粉中添加纳米黏土来提高材料的气体阻隔能力。Park等人^[68]将制备的热塑性淀粉通过热熔插层的方法插入改性蒙脱土，由此制备的淀粉/纳米黏土复合材料的水蒸气透过率比纯淀粉材料小很多。

虽然与其他天然高分子聚合物相比，淀粉成本低，来源广，使用方便，用于阻隔涂布的研究也不少。但淀粉属于亲水性物质，水蒸气阻隔效果并不很理想。与此同时，淀粉力学性能差、容易滋生细菌也是阻碍其作为食品包装阻隔涂层应用的重要原因。

3.6 常见可降解阻隔材料性能对比与总结

将纳米纤维素、PVA、PHB、PLA、淀粉这5种可降解材料的阻隔等性能进行对比，如表2所示。

总体上，这5种可降解材料各有优势，也都存在不足，单一材料难以满足所有性能指标，实际使用时会通过化学、物理改性或与其他材料共混来达到最佳效果，并应用于特定领域。

具体来讲，纳米纤维素具有较好的氧气阻隔性能，与纸基材料的界面相容性好，完全可降解，但极易受到环境湿度的影响，鉴于其生产成本低、储存和运输困难等问题，目前商业化程度较低；PVA可作为水性涂料使用，涂布加工十分方便，成膜性能优异，氧气阻隔性和耐油性极佳，但受其高亲水性的限制，一般需要通过化学交联或无机纳米材料复合后

表2 常见可降解阻隔材料性能对比

Table 2 Performance comparison of common degradable barrier materials

材料	纳米纤维素	PVA	PHB	PLA	淀粉
氧气阻隔性	高	高	一般	一般	较差
水蒸气阻隔性	较差	一般	较高	较高	差
耐油性	较好	好	好	好	一般
耐水性	差	较差	好	好	差
降解速率	超快	适中	快	适中	超快
商业化程度	较低	高	中	高	较高

使用；PHB和PLA在一次性包装材料的工业生产中已有应用，主要是通过挤压涂层的形式进行加工，二者的水蒸气阻隔性能突出，可与石油基塑料相媲美，但氧气阻隔性能稍差，高结晶度使得PHB脆性大，而PLA则韧性较差，一些纳米级填料的加入可有效改善这一问题；相比其他材料，淀粉的阻隔性能差得多，力学性能也不足，但淀粉作为一种天然生物聚合物，来源广、成本低、可再生又可完全降解，具备较好的成膜性和耐油性，经过塑化改性，性能可得到大幅提升，因此在食品包装领域有一定应用潜力。

4 结语

纳米纤维素、聚乙烯醇（PVA）、聚羟基丁酸酯（PHB）、聚乳酸（PLA）、淀粉等材料基于可再生资源，具有许多优势，如降解性、阻隔性、良好的成膜性、无毒性和生物相容性。在纸基表面涂布这些可降解聚合物涂层可基本满足食品包装阻油、阻氧的性能要求。但因纸张本身的性质，即使使用改性后的涂料进行表面涂布，其水蒸气阻隔性也较差。

目前涂布型纸基包装主要还是用于含水量较低的食品包装领域，研发出具有高水汽阻隔性能的可降解涂料将成为未来工作的重点和难点。

参考文献

- [1] BIDEAU B, LORANGER E, DANEAULT C. Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 128-133.
- [2] 刘玉莎. 纸张阻隔性涂布及其阻隔性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [3] LIU Y S. Study on the Barrier Coating of Paper and Its Barrier Performance [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [4] KESTER J J, FENNEMA O. Resistance of lipid films to water vapor transmission [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1989, 66(8): 1139-1146.

- [4] HIRVIKORPI T, VAEHAE-NISSI M, HARLIN A, et al. Comparison of some coating techniques to fabricate barrier layers on packaging materials[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(19): 5463-5466.
- [5] 董文丽. 阻隔性包装材料及生产技术的应用发展[J]. *包装工程*, 2009, 30(10): 117-120.
DONG W L. Application and development of barrier packaging materials and production technology[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(10): 117-120.
- [6] KHWALDIA K, DESOBRY S, ARAB-TEHRANY E. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety*, 2010, 9(1): 82-91.
- [7] 徐世豪, 徐海萍, 王静荣, 等. 可降解高分子材料研究进展及在快递绿色包装领域的应用[J]. *合成材料老化与应用*, 2020, 49(3): 117-120+124.
XU S H, XU H P, WANG J R, et al. Synthetic Materials Aging and Application[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2020, 49(3): 117-120+124.
- [8] HUBBE M A, ANA F, PREETI T, et al. Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review[J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 2143-2233.
- [9] FARRIS S, PIERGIOVANNI L. Emerging coating technologies for food and beverage packaging materials [J]. *Emerging Food Packaging Technologies*, 2012: 274-302.
- [10] 吴光继. 论食品包装的阻隔性[J]. *包装世界*, 2010(5): 18-20.
WU G J. On the barrier of food packaging[J]. *Packaging World*, 2010(5): 18-20.
- [11] LAGARON J M, CATAL R, GAVARA R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. *Mater Sci Technol*[J]. *Materials Science & Technology*, 2003, 20(1): 1-7.
- [12] 张宝军. 淀粉复合物的制备及其在纸张阻隔涂布中的应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
ZHANG B J. Preparation of starch composite and its application in paper barrier coating [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [13] Soamol. Gas Barriers: An Introduction Basic Reference 4 [DB/OL]. (2005-03-03). <http://www.soamol.com/eng/solution/solution050303.html>.
- [14] 丁运生, 张志成, 史铁钧. 阻隔性高分子材料研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2001, 14(3): 360-364.
DING Y S, ZHANG Z C, SHI T J. Research progress of barrier polymer materials [J]. *Journal of Functional Polymer Science*, 2001, 14(3): 360-364.
- [15] 吴新磊, 景宜. 壳聚糖-蒙脱土与壳聚糖-高岭土纳米复合涂料流变性及其对纸张阻隔性能的影响[J]. *中国造纸学报*, 2016, 31(2): 1-6.
WU X L, JING Y. Rheological properties of chitosan-montmorillonite and chitosan-kaolin nanocomposite coatings and their effect on the barrier properties of paper [J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2016, 31(2): 1-6.
- [16] KUMAR V, KENTT E, ANDERSSON P, et al. Microfibrillated Cellulose Based Barrier Coatings for Abrasive Paper Products[J]. *Coatings*, 2020, 10(11): 1108.
- [17] KUMAR V, KOPPOLU V R, BOUSFIELD D, et al. Substrate role in coating of microfibrillated cellulose suspensions [J]. *Cellulose*, 2017, 24(3): 1-14.
- [18] TYAGI P, HUBBE M A, LUCIA L, et al. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance [J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 3377-3391.
- [19] FOTIE G, LIMBO S, PIERGIOVANNI L. Manufacturing of Food Packaging Based on Nanocellulose: Current Advances and Challenges[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1726.
- [20] DUFRESNE A. Preparation and Properties of Cellulose Nanomaterials[J]. *Paper and Biomaterials*, 2020, 5(3): 1-13.
- [21] FERRER A, PAL L, HUBBE M. Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies [J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 95: 574-582.
- [22] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(7): 51-59.
LIU R, LU P, WU M, et al. Advances in application of nanocellulose in gas barrier packaging materials[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(7): 51-59.
- [23] AULIN C, GLLSTEDT M, LINDSTRM T. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 559-574.
- [24] ALVES L, FERRAZ E, JAF G. Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272: 101994.
- [25] OSTERBERG M, VARTIAINEN J, LUCENIUS J, et al. A Fast Method to Produce Strong NFC Films as a Platform for Barrier and Functional Materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 4640-4647.
- [26] KISONEN V, PRAKOBNA K, XU C, et al. Composite films of nanofibrillated cellulose and O-acetyl galactoglucomannan (GGM) coated with succinic esters of GGM showing potential as barrier material in food packaging[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(8): 3189-3199.
- [27] 郑闪闪, 杭建忠, 孙小英, 等. 苯基三甲氧基硅烷改性纳米纤维素纸基阻隔涂层的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(3): 120-125.
ZHENG S S, HANG J Z, SUN X Y, et al. Preparation and Properties of Phenyl Trimethoxy Silane Modified Nanocellulose Paper-based Barrier Coating [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2020, 36(3): 120-125.
- [28] MIRMEHDI S, HEIN P, DLSCI G, et al. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers [J]. *Food Packaging & Shelf Life*, 2017, 15: 87-94.
- [29] Song Z, Xiao H, Zhao Y. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 111: 442-448.
- [30] YAN N, CAPEZZUTO F, BUONOCORE G G, et al. Gas-Barrier

- Hybrid Coatings by the Assembly of Novel Poly (vinyl alcohol) and Reduced Graphene Oxide Layers through Cross-Linking with Zirconium Adducts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(40): 22678-22685.
- [31] 刘耘, 李婷, 东为富. 高阻隔聚乙烯醇涂布膜的研究进展 [J]. *塑料包装*, 2018, 28(2): 12-19+55.
LIU Y, LI T, DONG W F. Research progress of high barrier polyvinyl alcohol coating film [J]. *Plastic Packaging*, 2018, 28(2): 12-19+55.
- [32] TSURKO E S, FEICHT P, HABEL C, et al. Can High Oxygen and Water Vapor Barrier Nanocomposite Coatings be Obtained with a Waterborne Formulation? [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 212-218.
- [33] GRUNLAN J C, GRIGORIAN A, HAMILTON C B, et al. Effect of clay concentration on the oxygen permeability and optical properties of a modified poly (vinyl alcohol) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 93(3): 1102-1109.
- [34] 赵文迪. 高阻隔PVA涂布液的研制及其在纸包装材料上的应用研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
ZHAO W D. Development of High Barrier PVA Coating Fluid and Its Application in Paper Packaging Materials [D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [35] 杜艳芬, 刘金刚, 王加福. PVA/高岭土环保阻隔涂布纸的研究 [C]//中国造纸学会第十七届学术年会论文集. 西安: 中国造纸学会, 2016: 209-214.
DU Y F, LIU J G, WANG J F. Study on PVA/ kaolin environment-friendly barrier coated paper [C]//Proceedings of the 17th Annual Conference of China Technical Association of Paper Industry. Xi'an: China Technical Association of Paper Industry, 2016:209-214.
- [36] KIM J M, MIN H L, KO J A, et al. Influence of Food with High Moisture Content on Oxygen Barrier Property of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Vermiculite Nanocomposite Coated Multilayer Packaging Film [J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(2): 349-357.
- [37] TSOU C H, ZHAO L, GAO C, et al. Characterization of network bonding created by intercalated functionalized graphene and polyvinyl alcohol in nanocomposite films for reinforced mechanical properties and barrier performance [J]. *Nanotechnology*, doi: 10.1088/1361-6528/ab9786.
- [38] 崔青青. 聚乙烯醇/层状纳米颗粒高阻隔复合涂料的制备和表征 [D]. 福州: 福建师范大学, 2018.
CUI Q Q. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/layered nanoparticle high barrier composite coatings [D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2018.
- [39] SPIRIDON I, POPESCU M C, BODÂRLĂU R, et al. Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly (vinyl alcohol) with starch [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(10): 1884-1890.
- [40] SHEN Z, KWON S, OH K, et al. Facile fabrication of hydrophobic cellulosic paper with good barrier properties via PVA/AKD dispersion coating [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2019, 34(4): 516-524.
- [41] 邓怡玲. 聚乙烯醇生物降解的条件优化及其过程机理分析 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- DENG Y L. Optimization of conditions for the biodegradation of polyvinyl alcohol and analysis of process mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [42] IRENE S, LILIANA M, VIVIANA C, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals and Bacterial Cellulose on Disintegrability in Composting Conditions of Plasticized PHB Nanocomposites [J]. *Polymers*, doi: 10.3390/polym9110561.
- [43] ANA M D-P, ANGEL L D-V. Poly (3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(6): 10950-10973.
- [44] SUDESH K, ABE H, DOI Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters [J]. 2000, 25(10): 1503-1555.
- [45] BOURBONNAIS R, MARCHESSAULT R H. Application of Polyhydroxyalkanoate Granules for Sizing of Paper [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11(4): 989-993.
- [46] CYRAS V P, COMMISSO M S, MAURI A N, et al. Biodegradable double-layer films based on biological resources: Polyhydroxybutyrate and cellulose [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 106(2): 749-756.
- [47] SEOANE I T, LUZI F, PUGLIA D, et al. Enhancement of paperboard performance as packaging material by layering with plasticized polyhydroxybutyrate/nanocellulose coatings [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, doi: 10.1002/app.46872.
- [48] RASTOGI V K, SAMYN P. Bio-Based Coatings for Paper Applications [J]. *Coatings*, 2015, 5(4): 887-930.
- [49] 宋亚男. 聚乳酸基复合材料的性能与结构研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
SONG Y N. Study on Properties and Structure of Polylactic Acid Matrix Composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [50] SDERGRD A, STOLT M. Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition [J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(6): 1123-1163.
- [51] GARLOTTA D. A Literature Review of Poly (Lactic Acid) [J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2001, 9(2): 63-84.
- [52] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An Overview of Poly lactides as Packaging Materials [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835-864.
- [53] 雷燕湘. 聚乳酸技术与市场现状及发展前景 [J]. *当代石油石化*, 2007, 15(1): 39-39.
LEI Y X. Technology, Market Status and Development Prospect of Polylactic Acid [J]. *Contemporary Petroleum & Petrochemical*, 2007, 15(1): 39-39.
- [54] KOPPOLU R, JOHANNA L, ABITBOL T, et al. Continuous Processing of Nanocellulose and Polylactic Acid into Multilayer Barrier Coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(12): 11920-11927.
- [55] RHIM J W, MOHANTY A K, SINGH S P, et al. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films:

- Thermocompression versus solvent casting [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 101(6): 3736-3742.
- [56] RHIM J W, MOHANTY K A, SINGH S P, et al. Preparation and Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Soy Protein Isolate and Poly(lactide) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(9): 3059-3066.
- [57] ZENKIEWICZ M, RICHERT J, ROZANSKI A. Effect of Blow Moulding Ratio on Barrier Properties of Polylactide Nanocomposite Films [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(2): 251-257.
- [58] TRIFOL J, PLACKETT D, SILLARD C. et al. A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, doi:10.1002/app.43257.
- [59] GARRISON T F, MURAWSKI A, QUIRINO R L. Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability [J]. *Polymers*, doi: 10.3390/polym8070262.
- [60] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展 [J]. *包装工程*, 2019, 40(5): 109-116.
- DUAN R X, LIU W T, CHEN J Z, et al. Research progress on modification of polylactic acid for packaging [J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(5): 109-116.
- [61] DAVIS G, SONG J H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management [J]. *Industrial Crops & Products*, 2006, 23(2): 147-161.
- [62] MATSUI K N, LAROTONDA F D S, PAES S S, et al. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 55(3): 237-243.
- [63] MALI S, GROSSMANN M VE, GARCÍA M A, et al. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56(2): 129-135.
- [64] GAUDIN S, LOURDIN D, FORSELL P M, et al. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2000, 43(1): 33-37.
- [65] LAROTONDA F, MATSUI K N, SOBRAL P, et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate [J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 71(4): 394-402.
- [66] LIN D, KUANG Y, CHEN G, et al. Enhancing moisture resistance of starch-coated paper by improving the film forming capability of starch film [J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 100: 12-18.
- [67] 刘群, 张玉苍. 改性淀粉基生物降解塑料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(8): 3124-3134.
- LIU Q, ZHANG Y C. Research progress of modified starch based biodegradable plastics [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(8): 3124-3134.
- [68] PARK H M, LEE W K, PARK C Y, et al. Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(5): 909-915. [CPP]

(责任编辑:刘振华)

· 消息 ·

《中国造纸》2022年征订启事

《中国造纸》为专业技术性刊物,国内外公开发行,由中国造纸学会和中国制浆造纸研究院有限公司主办,主要报道我国造纸工业在原材料、制浆、造纸、废液综合利用及污染防治、机械设备、分析检验、工艺和质量控制自动化以及制浆造纸专业基础理论等方面的新成就和重要科技成果。

《中国造纸》除及时报道各研究机构、高等院校在科研理论方面取得的突出成果外,还注重报道各制浆造纸厂引进或自行研究探索的新工艺、新技术。《中国造纸》将理论与实践有机结合,更好地满足了科研工作者以及制浆造纸工厂技术人员的需要。《中国造纸》是我国造纸界权威性技术期刊,连续入选“中文核心期刊”“中国科技论文统计源期刊”“中国科学引文数据库来源期刊”“中国科学文献评价数据来源期刊”,并已被 Scopus、CA、EBSCO、JST 等国外著名的期刊索引收录;入选“中国科协精品科技期刊工程第四期

项目”。

《中国造纸》(刊号 CN 11-1967/TS, ISSN 0254-508X)为月刊,每月25日出版,大16开,国内定价:纸质版25元/期,电子版25元/期,纸质版+电子版40元/期;国外及港澳台地区定价:40美元/册,电子版40美元/期,纸质版+电子版70美元/期。

《中国造纸》国内总发行:北京市报刊发行局,邮发代号:2-194;国外总发行:中国出版对外贸易总公司,发行代码:DK11070。

《中国造纸》全国各地邮局均可订阅,如错过邮局订阅,可直接与中国造纸杂志社发行部联系补订。

邮政编码:100102

电话:010-64778173(发行部)

010-64778158/59/72/56(编辑部)

传真:010-64778174

E-mail: cpp2108@vip.163.com

http://www.cppmp.com/