

雷时雨, 宋景新, 李帅. PLA/PBAT 复合膜制备技术及其在食品包装中的应用前景 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(6): 372-379. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040156

LEI Shiyu, SONG Jingxin, LI Shuai. Study on Preparation Technology and Application Prospects of PLA/PBAT Composite Film in Food Packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 372-379. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040156

· 专题综述 ·

PLA/PBAT 复合膜制备技术及其在食品包装中的应用前景

雷时雨¹, 宋景新², 李帅^{1,*}

(1. 吉林农业科技学院食品工程学院, 吉林吉林 132101;
2. 军事科学院系统工程研究院, 北京 100010)

摘要: 聚乳酸 (PLA) 作为可再生可降解的环境友好型新材料, 具有极大的环境和经济价值, 但其脆性较大成为限制其发展的主要原因, 为解决聚乳酸 (PLA) 韧性差这一问题, 将 PLA 与聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 共混可显著增强其韧性。PLA/PBAT 复合膜作为一种生物可降解材料, 因其具有原料丰富、成本低廉和环境友好等优点被广泛应用。该文概述了 PLA/PBAT 复合膜的不同制备方法及其工艺研究现状。总结了复合膜的改性技术包括无机填料、扩链增容、交联剂改性、淀粉改性和协同改性等。最后介绍了 PLA/PBAT 复合膜在食品包装中的潜在应用及发展前景, 以期未来为 PLA/PBAT 复合膜在未来食品包装中的研究提供理论参考和新思路。

关键词: 聚乳酸, 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯, 复合膜, 食品包装

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)06-0372-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040156



本文网刊:

Study on Preparation Technology and Application Prospects of PLA/PBAT Composite Film in Food Packaging

LEI Shiyu¹, SONG Jingxin², LI Shuai^{1,*}

(1. School of Food Engineering, Jilin Institute of Agricultural Science and Technology, Jilin 132101, China;
2. Systems Engineering Institute, Academy of Military Science, Beijing 100010, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a biodegradable and bio-based aliphatic polyester. It has received extensive attention due to its great environmental and economic value. As a biodegradable material, Polylactic acid (PLA) has poor impact toughness, resulting in a limitation of application. Blending PLA with polybutylene adipate terephthalate (PBAT) can significantly enhance its toughness. PLA/PBAT composite films, as a biodegradable material, is widely used due to its advantages of abundant raw materials, low cost, and environmental friendliness. This article outlines the different preparation methods and current research status of PLA/PBAT composite membranes. The modification technologies of composite membranes, including inorganic fillers, chain expansion and compatibilization, crosslinking agent modification, starch modification, and synergistic modification are summarized. Finally, the application and development prospect of PLA/PBAT composite films in food packaging is introduced, which provide theoretical references and new ideas for future research on PLA/PBAT films in food packaging.

Key words: polylactic acid; butyleneadipate-co-terephthalate; compound films; food packaging

目前普通食品包装材料多采用聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺等高分子聚合物, 因其具有优良的机械性

能和阻隔性能而广泛应用, 但由于其不可降解导致了大量废弃塑料的产生, 在一定程度上造成了能源枯竭

收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目 (GJ202211439023); 全军后勤重点项目 (BX119C001)。

作者简介: 雷时雨 (2001-), 女, 本科, 研究方向: 食品质量与安全, E-mail: 1780717736@qq.com。

* 通信作者: 李帅 (1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品保藏及物流, E-mail: huajiyuji1986@163.com。

和环境污染;同时聚乙烯、聚氯乙烯等材料制备过程中通常添加汞、二氯乙烷等助剂,存在有害物质迁移的食品安全风险。因此,绿色安全环保的生物可降解食品包装材料具有广泛的应用前景和研究价值^[1-2]。生物可降解材料是指在细菌、真菌和藻类等自然界存在的微生物作用下,能发生化学、生物或物理作用而降解或酶解的材料,具有原料丰富、再生周期短、环境友好等优点^[3]。目前,已经商品化的可降解材料包括:聚乳酸(PLA)、再生纤维素、聚己内酯(PCL)和聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)等^[4]。其中 PLA 和 PBAT 因具有原料丰富、加工性能佳、成膜效果好等优点而被广泛应用。

聚乳酸又称聚丙交酯,是以植物淀粉为原料,通过发酵产生乳酸进而缩聚而成的一种可降解绿色高分子材料^[5],具有原料丰富、无毒、透明度高、生物相容性好等优点,目前已被广泛应用于医药、工业和农业等领域,具有很大潜力取代石油基的包装材料。然而,PLA 的延展性较差、韧性偏低,极大程度上限制了 PLA 在更多领域的应用。PBAT 是一种新型热塑性生物可降解塑料,它是由对苯二甲酸、己二酸、1,4-丁二醇为原料通过酯化或酯交换的方法合成^[6],具有优异的抗拉伸、抗冲击、高耐热性及短时间内能被天然生物酶降解的特性^[7],主要应用于农业地膜和食品包装等方面。PBAT 与 PLA 复合后可以显著增强 PLA 薄膜的韧性,弥补了 PLA 单一膜的缺点。PLA/PBAT 复合膜机械强度高、阻隔性强,能够达到食品包装的要求,同时它还具有生物可降解等优点,在一定程度上可以缓解白色污染和资源短缺等现状。此外 PLA/PBAT 制备过程绿色环保,安全性较高,在食品包装领域具有一定的发展优势。目前国内外已有部分关于 PLA/PBAT 复合膜在食品包装中的

应用研究,但研究尚处于开始阶段,还不够深入具体,随着对生物可降解包装材料需求的日益增长,PLA/PBAT 在食品包装领域的研究将受到越来越多研究人员的关注。

本文对 PLA/PBAT 复合膜的制备方法、改性技术及其在食品包装中的研究现状进行了综述,以期作为 PLA/PBAT 复合膜后续开发研究提供参考。

1 PLA/PBAT 复合膜制备工艺研究现状

PLA 和 PBAT 为目前可降解塑料市场的主流原料,为进一步改善 PLA 和 PBAT 单一膜性能,近年来国内外学者开展了对 PLA/PBAT 复合膜的研究,研究内容主要包括 PLA/PBAT 复合膜原料配比、制备成型方法及改性等方面。

1.1 PLA/PBAT 复合膜原料配比研究

PBAT 因其优良的力学和热力学性能,被认为是最佳增韧 PLA 的生物可降解材料,将二者混合可得到性能更加优异且应用范围更广的可生物降解材料。表 1 总结了不同 PLA、PBAT 配比包装膜的性能测定结果。通过表 1 可以看出,PBAT 的柔性脂肪族链段的加入增大了复合膜的断裂伸长率,起到一定的增韧作用,有效地改善了 PLA 的脆性。同时,由于薄膜纵向受到牵伸力作用,分子链沿纵向发生取向,复合膜纵向拉伸强度比横向大,且分子链平行排列,形成线束,阻碍其横向撕裂,因此薄膜的横向撕裂性能优于纵向^[8]。

将 PLA 和 PBAT 共混可制备出性能优异的复合材料。李欣^[9]制出不同配比的 PLA/PBAT 复合材料,证明了 PBAT 的加入显著改善了膜的力学性能,同时增强了热封强度。艾雪^[10]的研究证明薄膜样品的断裂伸长率随着 PBAT 的增加而增大,PBAT 的添加增加了膜的韧性。颜祥禹^[11]通过观察扫描电镜

表 1 不同配比下 PLA/PBAT 的性能测定结果

Table 1 Performance results of PLA/PBAT under different proportions

PLA/ PBAT 质量比	拉伸强度(MPa)		断裂伸长率(%)		撕裂强度(KN·m ⁻¹)		杨氏模量(MPa)		参考文献
	横向/纵向	纵向/横向	横向/纵向	纵向/横向	横向/纵向	纵向/横向	横向/纵向	纵向/横向	
100/0	43.1±3.0	43.5±5.1	16.3±2.4	13.5±1.7	162.0±9.0	168.0±9.0	2600.4±405.3	1763.2±161.5	
80/20	50.3±5.8	27.3±3.5	201.0±13.2	176.4±12.3	144.5±10.5	161.0±19.0	1733.4±165.5	1626.2±361.6	
60/40	44.1±5.9	28.2±6.6	339.3±28.3	233.5±34.5	162.0±8.0	199.0±9.0	1370.2±190.4	1048.6±118.9	[9]
40/60	38.9±3.9	33.4±4.6	414.2±46.3	401.4±30.0	139.0±6.0	158.5±3.5	1043.6±154.4	833.4±162.5	
20/80	39.0±7.0	30.2±4.3	529.9±54.6	499.0±85.8	131.5±13.5	154.5±10.5	541.1±65.3	249.6±17.6	
0/100	49.9±3.9	43.5±5.0	1251.8±26.6	979.5±55.2	125.0±7.0	136.5±7.5	122.3±9.8	98.9±6.5	
100/0	33.0±3.8	42.3±2.2	3.3±0.6	3.9±0.3	94.6±8.7	92.5±10.1			
80/20	25.0±3.4	32.6±1.0	75.6±23.4	65.0±23.0	118.0±17.8	109.1±2.2			
60/40	29.2±8.5	35.4±4.2	316.1±14.1	258.0±38.0	127.6±13.5	117.9±21.3			[10]
40/60	35.2±5.5	37.9±3.8	458.2±14.5	338.2±58.3	186.7±3.4	152.4±8.1			
20/80	34.0±3.5	35.8±5.1	719.0±24.5	610.0±17.1	124.8±8.9	111.4±6.2			
0/100	36.2±9.9	38.9±5.0	982.4±58.0	1245.0±33.5	110.4±9.6	108.2±10.2			
100/0	49.8±3.7	66.9±4.1	15.5±0.9	26.8±1.2	188±14.0	175±16.0	2509.6±54	3178.7±47.0	
60/40	42.4±3.2	43.0±2.9	212.3±14	323.1±18.0	146±11.0	144±13.0	1001.4±49	1308.6±43.0	
50/50	37.5±2.6	39.7±2.1	292.3±13	387.6±17.0	138±10.3	136±9.0	808.1±36	843.9±35.0	
40/60	34.5±1.9	35.6±1.4	373.1±15	437.2±21.0	134±9.3	131±8.7	540.4±28	611.9±31.0	[11]
30/70	30.6±1.2	32.8±1.3	431.6±22	486.8±26.0	128±8.6	123±8.1	305.9±20	464.2±26.0	
0/100	40.3±2.0	41.5±1.9	869.9±34.0	1085.5±42.0	126.0±8.3	112.0±7.5	61.85±7.3	66.7±6.4	

观察 PLA/PBAT 薄膜撕裂断面发现 PLA/PBAT 具有较好的韧性和相容性。张明^[12]采用熔融共混制得三种不同配比的 PLA/PBAT 薄膜,结果表明,当 PBAT 含量逐步升高时,膜力学性能得以优化且膜表面从凸起变为光滑,相容性得到改善。钟怀宁等^[13]研究发现 PBAT 有良好的延展性和柔韧性,所以在 PLA/PBAT 共混体系中,PBAT 可以作为增韧剂,随着 PBAT 的添加量的增加,PLA/PBAT 薄膜的力学得到改善,但对于紫外光吸收度方面影响不大。由此可见,PBAT 的加入有效改善了 PLA 膜的脆性,起到了很好的增韧作用。

1.2 PLA/PBAT 复合膜制备成型方法

PLA/PBAT 复合膜的制备成型方法目前主要有挤出成型、压延成型及流延成型三种。目前实验室多采用挤出成型法。

挤出成型法是指以挤出机为主要成型设备,对聚合物进行加热加压,以黏流状态从模口挤出各种形状的成型方法^[14]。该法主要应用于各种塑料加工及工艺操作,可分为挤出吹膜法、挤出流延膜法和挤出复合膜法等^[15]。压延成型法是将热塑性塑料加热熔化置于辊之间,并通过强大的剪切力作用,使材料经受多次挤压延展,生产出一定尺寸的薄膜产品^[16]。压延成型法的工艺流程包括压延、贴合、成型、贴胶和擦胶等^[17]。流延成型法是在混合物溶解后,将不同功能添加剂与薄膜材料混合使之转化为液体,经过加热、注膜、除湿和平衡制得复合膜^[18]。其中不同制备方法优劣比较见表 2。

目前国内外学者主要利用以上 3 种方法制备 PLA/PBAT 复合膜,并进一步研究膜的相关性能。顾书英等^[19]通过挤出吹膜法制得 PLA/PBAT 复合材料,膜经牵伸和吹胀,机械强度有所提高,同时该研究发现 PBAT 的加入使得复合材料的冲击强度及断裂伸长率增大,证实了 PBAT 具有抑制了 PLA 的结晶的作用。彭昭宇^[20]研究了双基推进剂对压延成型的影响,并利用 POLYELOW 模拟优化了工艺过程。

1.3 PLA/PBAT 复合膜改性研究

将 PLA 与 PBAT 进行共混改性制备 PLA/PBAT 薄膜,可取长补短,获得综合性能优异的可降解混合材料。但是 PLA 与 PBAT 的相容性较差,通常需要对膜进行改性以增加两者混合效果。目前 PLA/PBAT 复合膜的改性研究主要集中在无机填料、扩链增容、交联剂改性、淀粉改性和协同改性等方向。

1.3.1 无机填料对 PLA/PBAT 复合膜的改性 填料

可以分为无机填料和有机填料。无机填充剂常用的有纳米粘土、纳米二氧化硅及纳米碳酸钙等^[21]。无机填料具有性能优、产量大及成本低等优点。胡晨曦等^[22]利用 Talc 异相成核作用改性 PLA/PBAT 复合材料,结果表明 Talc 的添加有效的提高了结晶温度,同时使复合材料的黏度呈先下降后上升趋势。Shankar 等^[23]选用氧化锌纳米颗粒(ZnONP)混入 PLA/PBAT 复合膜,证实 ZnONP 的加入使得光学和机械性能均得到改善,并且复合体系抗菌性增强。Dil 等^[24]制备了不同配比的 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料,通过原子力显微镜观察发现 SiO₂ 起到了一定的成核作用。由此可知,在 PLA/PBAT 复合材料中混入无机粒子,不仅能够优化复合材料的结晶及热稳定性能,还能起到一定的增韧作用,并且无机粒子自身的部分特性也会对 PLA/PBAT 复合材料产生一定的影响。

1.3.2 扩链增容对 PLA/PBAT 复合膜的改性 由于 PLA 与 PBAT 分子链段结构存在巨大差异,导致两者之间的相容性较差,降低了 PLA/PBAT 共混体系的力学性能,常添加扩链剂以改善体系综合性能^[21]。扩链剂是一种能与线型聚合物链上的官能团反应而使分子链扩展、分子量增大的物质。目前常用的扩链剂有 ADR、KT20 和 EGMA 等。表 3 为不同助剂对 PLA/PBAT 复合材料的扩链增容作用。由表 3 可知,加入扩链剂可有效提高 PLA、PBAT 两相相容性和界面粘合性,从而优化复合材料的综合特性。

研究发现,扩链剂可降低 PLA/PBAT 两相界面张力,提高粘合力,有效提高 PLA/PBAT 复合材料的力学性能。李欣^[9]采用 ADR 作为增容剂,结果发现,在 ADR 的作用下 PLA/PBAT 的冲击强度、延展性和韧性得到很大改善。图 1 为 ADR 与 PLA 和 PBAT 可能发生的反应过程图^[30]。李园蕾^[31]对比了不同扩链剂(扩链剂 SW04、环氧扩链剂 XY-4370、扩链剂 Joncryl)对 PLA/PBAT 体系的影响,结果发

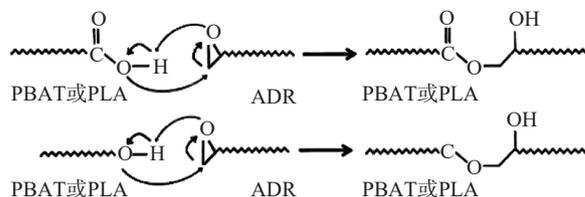


图 1 ADR 与 PLA 和 PBAT 可能发生的反应过程^[30]

Fig.1 Possible reaction process diagram of ADR with PLA and PBAT^[30]

表 2 不同制备方法优劣比较

Table 2 Comparison of advantages and disadvantages of different preparation methods

制备方法	优势	劣势
挤出成型法	高效、连续、低成本、设备简单、适应性强及产量大。	所得制品致密性较差,产品存在气孔或气泡。
压延成型法	所得制品表面亮度高,生产速度快。	设备专用性强,维修困难且所得制品厚度不均匀,易脆裂
流延成型法	操作简单方便,更易调节制膜温度、制膜厚度且所得薄膜均匀性佳。	生产效率低,溶剂用量大。

表 3 不同助剂对 PLA/PBAT 复合材料的扩链增容作用

Table 3 Chain-extending and compatibilizing effects of different additives on PLA/PBAT composites

复合材料	质量比	断裂伸长率(%)	拉伸强度(MPa)	冲击强度(kJ·m ⁻²)	杨氏模量(MPa)	参考文献
PLA/PBAT/EGMA	75/25/0	82.01±2.96	49.36±2.45	3.15±0.10		
	75/25/2.5	191.57±4.36	44.95±1.95	5.71±0.12		
	75/25/5	218.94±7.14	42.48±2.45	11.71±0.12		
	75/25/7.5	373.03±7.28	37.84±2.01	20.14±1.74		
	75/25/10	438.89±8.97	36.99±1.18	38.76±1.39		
PLA/PBAT/KT915	75/25/2.5	95.68±6.32	40.43±2.04	14.62±2.45		
	75/25/5	168.19±10.23	39.31±2.23	18.61±2.58		[25]
	75/25/7.5	283.57±11.02	35.50±2.23	23.90±2.73		
	75/25/10	310.47±13.25	34.34±2.03	28.95±3.65		
	75/25/2.5	186.36±11.06	42.60±2.03	10.49±1.58		
PLA/PBAT/KT20	75/25/5	303.41±15.97	35.58±2.26	21.92±2.90		
	75/25/7.5	477.40±19.26	30.33±1.88	28.49±1.52		
	75/25/10	477.65±16.64	30.87±2.03	35.80±2.32		
	50/50/0	23.5±8.0	20.9±0.7	7.5±1.7	608±76	
PLA/PBAT/ADR	50/50/0.05	335.4±16.0	26.4±0.7	9.6±2.2	628±73	
	50/50/0.10	394.9±29.6	29.7±1.3	15.3±1.3	630±52	[19]
	50/50/0.15	410.3±25.4	31.3±1.6	33.4±5.0	633±83	
	50/50/0.20	393.8±37.2	28.3±1.1	46.9±4.4	617±53	
PLA/PBAT/DCP	90/10/0	7.5		4.9		
	90/10/0.4	9.5		8.0		[26]
PLA/PBAT/HM-530A	71/20/9	254	31.7			[27]
	30/70/1.25	213.2	27.3			[28]
PLA/PBAT/SG-20	85/15/2	47.3	47.0	12.8	772.5	[29]
PLA/PBAT/EBA	85/15/4	55.4	44.4	14.4	734.8	
	85/15/6	65.8	42.3	16.3	701.9	

现 Joncryl 明显改善挤出胀大现象, 对 PLA/PBAT 体系的增容效果更好。赵海鹏等^[28] 研究发现扩链剂 SG-20 在添加量为 1.25 份时, PLA/PBAT 复合材料力学性能最佳。综上所述, 通过扩链剂的添加, 可有效提高共混材料的结晶度, 增加熔体稳定性和两相之间的界面粘接力, 同时也使力学性能得到提高。

1.3.3 交联剂对 PLA/PBAT 复合膜的改性 在 PLA 和 PBAT 两种材料共混时, 交联剂与两级体系相互反应, 在分子链之间形成化学键, 形成稳定结构, 增加了体系界面的粘附性, 提高了共混物的相容性^[25]。图 2 为 PLA/PBAT 自由基交联反应过程。交联剂能大大提高 PLA/PBAT 复合材料的各项性能。常见的交联剂有: 过氧化二异丙苯(DCP)、1,4-双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIBP)等。艾雪^[10] 研究发现 BIBP 能够作为良好的交联剂。随着 BIBP 的添加量的升高, 该复合物的粘度、储能模量和损耗模量均显著增加。PLA/PBAT/BIBP 膜能广泛运用与食品包装和地膜, 拓宽了可生物降解材料的应用范围。莫兰^[32] 发现当混入 0.4 wt% 的 DCP 时, PLA/PBAT 复合材料具有最优的冲击强度及断裂伸长率。过量的 DCP 会造成 PLA/PBAT 局部过度交联, 造成力学损

失。郝超等^[33] 选用二羟甲基丙酸作为交联剂, 有效提高了 PBAT 黏度。相较于 DCP, BIBP 是一种分解后无毒、无特殊气味的交联剂。综上所述, 交联剂不仅能增强两相的相容性, 还能改良复合材料的热稳定性及力学性能等多项性能指标。

1.3.4 淀粉材料对 PLA/PBAT 复合膜的改性 由于 PLA 材料价格偏高, 而淀粉是一种价格低廉的高分子化合物, 属于天然可降解材料, 适当地混入淀粉可以解决 PLA 材料价格高的问题, 也是目前 PLA/PBAT 复合材料的主要研究方向之一^[35]。

热塑性淀粉(TPS)氧气渗透率低, 在 PLA/PBAT 复合材料中混入能有效提高气体透过系数。漆娟^[36] 利用熔融共混法加入了 TPS 制备了 PLA/PBAT/淀粉三元共混物, 当 TPS 的含量为 10 wt% 时, 共混物加工性能和热稳定性能均为最优。颜祥禹等^[37] 在有关 PLA/PBAT/TPS 生物降解薄膜的研究中发现, 随着 TPS 添加量的升高, PLA/PBAT/TPS 复合膜的氧气阻隔性能优良, 综合性能佳且成本低。吴正贵等^[38] 将淀粉改性 PLA 进行共混, 制得 PLA/环氧化淀粉基核壳纳米粒子复合材料。该复合材料多项性能得到优化, 尤其是缺口冲击强度提高了 17 倍。综上所述, 淀粉材料的加入不仅可以改善 PLA/PBAT 复合材料性能, 还能使材料的成本降低, 更适合大量生产。

1.3.5 协同改性作用 通过两种或两种改性方法协同作用, 可有效降低 PLA/PBAT 复合膜黏性、改善材料综合性能及降低成本。付倩等^[25] 利用成核剂

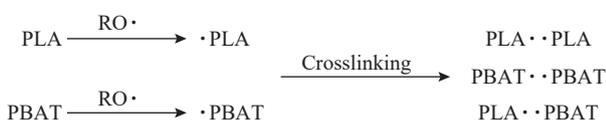


图 2 PLA/PBAT 自由基交联反应过程^[34]

Fig.2 Process of PLA/PBAT radical crosslinking reaction^[34]

TMC-306 和扩链剂 ADR 共同作用提高 PLA/PBAT 复合材料中两相的相容性,使得 PLA/PBAT 复合材料的结晶度和力学性能得到有效提高。涂鸿轶等^[26]利用硅灰石作为填料进行填充,并选 Joncryl ADR 4380 作为扩链剂,Joncryl ADR 4380 可通过环氧基团连接 PLA 和 PBAT 分子的羟基或羧基,与 PLA 和 PBAT 均可反应形成支化和/或交联结构,硅灰石为填充增强材料,制备出 PLA/PBAT/硅灰石复合材料,研究发现硅灰石的加入能提高该复合材料的储能模量和复数粘度,更有利于造粒。侯博友^[27]制备了 PLA-g-GMA/PBAT/TPS 共混物,发现 PBAT 的加入使得复合材料韧性得到改善。张云飞^[39]利用偶联剂对硅灰石进行处理后混入 PLA/PBAT 中制出复合材料,研究发现硅灰石与 PLA/PBAT 基体之间并没有发生明显的化学键合,两者之间的界面粘结力差,硅灰石的加入主要可以提升 PLA/PBAT 复合材料的拉伸强度和冲击强度,经处理后的硅灰石与 PLA/PBAT 复合体系结合的更为紧密,复合材料力学性能更优。刘统宇^[34]将乙烯-辛烯共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)和乙烯-丙烯酸正丁酯(EBA)复配增容 PLA/PBAT/淀粉共混体系,有效提高了共混体系的粘性、弹性、热稳定性和结晶性能。因此,加大 PLA/PBAT 复合膜协同改性的共混研究,可进一步拓展 PLA/PBAT 复合膜在食品包装领域中的应用。

2 PLA/PBAT 复合膜在食品包装中研究与潜在应用

PLA/PBAT 复合膜具有机械强度优、阻隔性强、可降解等特点,可以作为新型食品包装材料来代替聚乙烯等传统的食品包装材料,同时在 PLA/PBAT 复合膜中添加活性因子,可以有效延长食品货架期,减少食品在贮藏期间的营养价值损失。目前,有关 PLA/PBAT 复合膜在食品包装中研究中的应用主要集中在气体选择透过性、抗菌性及食品贮藏保鲜等相关方面。

2.1 PLA/PBAT 复合膜气体选择透过性研究与潜在应用

随着消费者追求高品质的食品体验,食品包装膜对氧气及水蒸气的阻隔性能被予以较高的要求。Shankar 等^[40]研究发现含有 7% 葡萄籽提取物的 PLA/PBAT 共混薄膜,具有很好的紫外光阻隔性能,同时将该薄膜应用于洋葱包装中,发现共混膜具有较高的透湿性和气体选择透过性,可有效防止包装膜起雾^[41]。蒋佳男^[42]将添加 BHT 的 PLA/PBAT 膜应用于鲜榨米保鲜中,研究发现该薄膜具有较好的机械性能,CO₂ 透过率和水蒸气透过率均较低,同时能够抑制亚油酸等不饱和脂肪酸的氧化,不仅较好的维持了鲜榨米的品质而且延缓了其营养价值的降低。张倩等^[43]将 PBAT 加入到 PLA/PHB 的共混薄膜中,结果表明,复合薄膜的拉伸强度有所下降,但断裂伸长

率呈增长趋势,且薄膜的透氧性和透湿性有所改善。

基于 PLA/PBAT 复合膜具一定的气体选择透过性,对内部的 O₂ 和 CO₂ 具有很好的调节作用。根据不同成分的添加,PLA/PBAT 复合膜气体选择透过性有所不同,如添加了葡萄籽提取物的 PLA/PBAT 复合膜,具有较高的透湿性和气体选择透过性,可有效防止包装膜起雾,使其在果蔬包装上具有较好的应用前景。当 PLA/PBAT 复合膜中添加 BHT,膜阻隔性能有所提高,未来可考虑应用于粮食的保鲜包装,以减少营养价值损失,延长货架期。

2.2 PLA/PBAT 复合膜抗菌性能研究与潜在应用

良好抑菌、抗菌效果是延长食品货架期的关键因素,Shankar 等^[44]发现含氧化锌纳米颗粒的 PLA/PBAT 薄膜对大肠杆菌和单核细胞增生李斯特菌具有较强的抗菌活性,有效延缓了菌落总数的增加,且对革兰氏阴性菌的抗菌活性强于革兰氏阳性菌。Cardoso 等^[45]发现含有牛至精油的 PBAT 薄膜具有抗菌和抗氧化活性,薄膜可有效减少总大肠菌群、金黄色葡萄球菌及嗜冷微生物的数量,并对革兰氏阴性菌有更好的抗菌功效,薄膜的抗菌、抗氧化活性也随着牛至精油浓度的升高而增强。Venkatesan 等^[46]发现以不同比例氧化银制备的 PBAT/氧化银复合薄膜对金黄色葡萄球菌具有明显的抑菌性,且抑菌性能与氧化银含量成正比。目前,PLA/PBAT 复合膜抗菌活性的相关研究较少,主要集中在 PBAT 为单一基材保鲜膜的相关应用。因而,PLA/PBAT 复合膜抗菌性能的研究将受到更为广泛的关注。

基于 PLA/PBAT 共混物可与氧化银、氧化锌等金属颗粒或植物精油等原料混合制备活性复合膜,该复合膜具有良好的抗菌活性,可有效延缓食品腐败,减少其营养价值损失,提升食品在储藏期的质量和安全性,是一种绿色的食品保鲜技术,在冷鲜肉及水产品中应用将是未来的发展趋势,在延长冷鲜肉和水产品货架期和提高品质保鲜方面具有很大的应用潜力。

2.3 PLA/PBAT 复合膜贮藏保鲜性能研究与潜在应用

PLA/PBAT 复合膜具有较好的紫外屏蔽功能,同时可降低食品中水分含量及水分活度,在生鲜果蔬贮藏中可有效降低水分和营养损失,延长货架期,提高感官品质。WANG 等^[47]研究发现 PLA/PBAT 共混膜具有很高的紫外屏蔽功能,可有效防止马铃薯的绿化。张沛宇等^[48]研究发现 PLA/PBAT 植物可降解材质包装袋对小白菜有较好的贮藏效果,因复合薄膜结构中存在微孔区域,该微孔可以促进水分从内部扩散到薄膜表面,从而适当降低食品中的水分含量和水分活度,同时该复合膜可有效抑制小白菜贮藏期间叶绿素和抗坏血酸的降解。张九天^[49]采用 PLA/PBAT 制备食品保鲜连卷袋,研究发现共混保鲜袋中 PLA 含量越高,保鲜袋封合强度越低,加入 PBAT 可提高连卷袋的封合强度,且该保鲜袋易降解,安全

无污染。

未来可利用 PLA/PBAT 复合膜保鲜的优势, 根据果蔬的种类、生理差异等, 研制适合不同果蔬品种性能优越的 PLA/PBAT 复合膜。此外, 多种保鲜技术联合已发展成为延长食品保质期的有效策略, 未来可将 PLA/PBAT 复合膜保鲜与物理保鲜等其他保鲜技术联合使用, 充分发挥多种保鲜技术的协同作用。

基于 PLA/PBAT 活性复合膜具有较好的气体调节作用, 根据添加物不同可以实现高阻隔性或良好的气体透过性。同时, 该复合膜具有一定的抑菌作用, 有效延长了食品的保质期, 在生鲜果蔬贮藏等食品中起到很好的保鲜作用, 可作为生鲜食品在长途运输、深海远航等场景使用的包装材料, 以确保生鲜类食品的品质及口感。因此 PLA/PBAT 活性复合膜将在食品包装领域发挥重要作用。

3 结论与展望

PLA/PBAT 复合膜大多采用熔融混合挤出塑型的方法制备, 该制备方法简单、产量高, 适合批量生产。由于 PLA 与 PBAT 的相容性较差, 通常需要对 PLA/PBAT 复合膜进行改性以提高其各项性能, 添加扩链剂和交联剂可增加 PLA/PBAT 复合材料的相容性, 为目前最简单、直接且高效的方法。PLA/PBAT 复合膜在食品包装中的潜在应用研究主要集中在气体选择透过性、抗菌性及食品贮藏保鲜等相关方面。

与传统食品包装材料相比, PLA/PBAT 活性包装材料环保可降解且安全, 作为生鲜食品的包装材料能够起到一定的保鲜作用, 这不仅可用于超市销售等日常场景, 还可应用在护航编队、高原边防、深海远航等军事用途, 以求最大限度保证食品的原汁原味, 为部队官兵提供最新鲜的食物。同时, 未来可将 PLA/PBAT 复合膜保鲜与物理保鲜等其他保鲜技术联合使用, 充分发挥多种保鲜技术的协同作用。由于 PBAT/PLA 大规模应用的前提之一是根据不同的实际使用要求, 在加工过程中对其性能进行调控改性。但目前 PLA/PBAT 复合食品包装材料降解能力的研究相对较少, 后续可以加深关于降解环境、降解时间和降解原理等方面的研究, 避免产品在服役过程中出现降解, 无法满足实际使用要求。

随着 PLA/PBAT 复合膜制备技术的不断成熟与发展, 这类生物降解食品包装材料有望实现产业化并广泛应用于日常生活、食品包装及医疗器械等多方面领域。

参考文献

[1] 贺爱军. 降解塑料的开发进展[J]. 化工新型高分子材料, 2002, 30(3): 1-7. [HE A J. Development progress of degradable plastics[J]. New Chemical Polymer Materials, 2002, 30(3): 1-7.]

[2] CROSS R, KALRA B. Biodegradable polymers for the environment[J]. Science, 2002, 297: 803-807.

[3] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 3-15. [GE J J. Biodegradable polymer materials and their applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:

3-15.]

[4] 李冬芸, 韩昭良. 生物可降解塑料的生产现状及应用[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(5): 83-86. [LI D Y, HAN Z L. Production status and application of biological Biodegradable plastic[J]. Synthetic resins and plastics, 2021, 38(5): 83-86.]

[5] 赵吉丽. 聚乳酸(PLA)可生物降解薄膜的制备与性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020. [ZHAO J L. Preparation and properties of biodegradable polylactic acid (Pla) films[D]. Changchun: Jilin University, 2020.]

[6] KIJCHAVENGKUL T, AURAS R, RUBINO M, et al. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 2641-2647.

[7] 付凯妹, 王秋红, 慕彦君, 等. PBAT 生产技术现状及其研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 25-29. [FU K M, WANG Q H, MU Y J, et al. The status quo and research progress of PBAT production technology[J]. Chemical Progress, 2021, 40(6): 25-29.]

[8] BRANDELETO R P H, YAMASHITA F, GROSSMANN M V E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films[J]. Carbohydr Polym, 2010, 82(4): 1102-1109.

[9] 李欣. 膜用 PLA 共混物的制备与性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2018. [LI X. Study on the preparation and properties of PLA blends for membranes[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2018.]

[10] 艾雪. 聚乳酸生物降解膜的改性及其性能的研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2018. [AI X. Study on the modification and performance of polylactic acid biodegradable film[D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2018.]

[11] 颜祥禹. PLA/PBAT 基可生物降解共混薄膜的制备及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2017. [YAN X Y. Study on the preparation and properties of PLA/PBAT-based biodegradable blend films[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017.]

[12] 张明. PLA/PBAT 复合包装薄膜的制备与性能及其中助剂向食品模拟物的迁移[D]. 广州: 暨南大学, 2018. [ZHANG M. Preparation and performance of PLA/PBAT composite packaging film and migration of additives to food simulants[D]. Guangzhou: Jinan University, 2018.]

[13] 钟怀宇, 张明, 何金凤, 等. 配比与紫外老化对 PLA/PBAT 包装膜性能及其中增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯迁移的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(1): 202-208. [ZHONG H N, ZHANG M, HE J F, et al. The effect of ratio and UV aging on the performance of PLA/PBAT packaging film and the migration of plasticizer acetyl tributyl citrate[J]. Food Industry Technology, 2019, 40(1): 202-208.]

[14] 王帅, 刘莉. 塑料加工成型技术的现状及进展[J]. 橡塑技术与装备, 2022, 48: 14-19. [WANG S, LIU L. Current situation and progress of plastic processing and molding technology[J]. Rubber and Plastic Technology and Equipment, 2022, 48: 14-19.]

[15] 吴海军, 么迎辉, 冯永红. 塑料挤出成型自动化生产技术研究[J]. 设备管理与维修, 2021(9): 158. [WU H J, MO Y H, FENG Y H. Research on automatic production technology of plastic extrusion molding[J]. Equipment Management and Maintenance, 2021(9): 158.]

[16] 孟新宇. 塑料薄膜压延过程的计算机仿真系统设计研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(3): 94-96, 127. [MENG X Y. Research on computer simulation system design of plastic film calendaring process[J]. Plastic Industry, 2016, 44(3): 94-96, 127.]

- [17] 李志军, 金长轶, 周晓光. 压延法生产聚烯烃复合防水卷材的研究[J]. 高师理科学刊, 2003(2): 48-49. [LI Z J, JIN C Y, ZHOU X G. Research on the production of polyolefin composite waterproof rolls by rolling method[J]. Journal of Higher Normal University Science, 2003(2): 48-49.]
- [18] 穆玉林. 流延法制备 NBT 薄膜仿真及流延装置的改进研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2021. [MU Y L. Simulation of NBT thin film preparation by tape casting method and improvement of tape casting device[D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2021.]
- [19] 顾书英, 詹辉, 任杰. 聚乳酸/PBAT 共混物的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(10): 39-42. [GU S Y, ZHAN H, REN J. Preparation and properties of polylactic acid/PBAT blends[J]. China Plastics, 2006, 20(10): 39-42.]
- [20] 彭昭宇. 含能材料压延塑化模拟仿真与模拟料实验研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019. [PENG Z Y. Simulation of calendaring and plasticization of energetic materials and experimental study of simulated materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.]
- [21] 尚晓煜, 刘晓南, 谢锦辉, 等. PLA/PBAT 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6): 157-164. [SHANG X Y, LIU X N, XIE J H, et al. Research progress of PLA/PBAT composites[J]. Application of Engineering Plastics, 2021, 49(6): 157-164.]
- [22] 胡晨曦, 王宇韬, 吕明福, 等. 滑石粉改性 PBAT/PLA 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 7: 44-48. [HU C X, WANG Y T, LÜ M F, et al. Study on the preparation and properties of talc modified PBAT/PLA composites[J]. Plastic Science and Technology, 2022, 7: 44-48.]
- [23] SHANKAR S, RHIM J W. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21.
- [24] DIL E J, VIRGILIO N, FAVIS B D. The effect of the interfacial assembly of nano-silica in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends on morphology, rheology and mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2016, 85: 635.
- [25] 付倩, 郑雨欣, 张雪蕊, 等. 成核剂和扩链剂对 PLA/PBAT 共混体系性能影响[J]. 加工与应用, 2021, 12: 42-46. [FU Q, ZHENG Y X, ZHANG X R, et al. Effects of nucleating agents and chain extenders on the properties of PLA/PBAT blends[J]. Processing and Application, 2021, 12: 42-46.]
- [26] 涂鸿轶, 张云飞, 黄安平, 等. 硅灰石填充 PLA/PBAT 复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 24-31. [TU H Y, ZHANG Y F, HUANG A P, et al. Preparation and properties of wollastonite-filled PLA/PBAT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 24-31.]
- [27] 侯博友. PLA 基可生物降解材料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林工业大学, 2021. [HOU B Y. Preparation and performance study of PLA based biodegradable materials[D]. Changchun: Jilin University of Technology, 2021.]
- [28] 赵海鹏, 胡顺朋, 夏学莲, 等. 扩链剂增容 PBAT/PLA 共混体系结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 131-137. [ZHAO H P, HU S P, XIA X L, et al. Structure and properties of PBAT/PLA blend system compatibilized by chain extenders[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 131-137.]
- [29] 周晓明. 可生物降解淀粉/聚乳酸多层复合膜的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018. [ZHOU X M. Preparation and application of biodegradable starch/polylactic acid multilayer composite film[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.]
- [30] ZHAO J, CHEN M, WANG X Y, et al. Triple shape memory effects of cross-linked Polyethylene/Polypropylene blends with co-continuous architecture[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(12): 5550-5556.
- [31] 李园蕾. 增容剂种类对熔融共混法制备 PLA/PBAT 体系的影响[J]. 塑料科技, 2021, 1: 35-38. [LI Y L. Effect of compatibilizer types on the preparation of PLA/PBAT system by melt blending[J]. Plastic Science and Technology, 2021, 1: 35-38.]
- [32] 莫兰. 聚乳酸/聚己二酸对苯二甲酸丁二酯复合生物材料制备及相关性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017. [MO L. Preparation and related properties of polylactic acid/polybutylene adipate terephthalate composite biomaterials[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.]
- [33] 郝超, 张长远, 季菁华. 聚己二酸-对苯二甲酸醇酯型生物可降解聚酯的合成与交联改性研究[J]. 化学世界, 2018, 59(3): 154-159. [HAO C, ZHANG C Y, JI J H. Study on the synthesis and crosslinking modification of polyadipic acid-terephthalic acid ester biodegradable polyester[J]. Chemical World, 2018, 59(3): 154-159.]
- [34] 刘统宇. 协同增容 PLA/PBAT 复合体系的制备与性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020. [LIU T Y. Study on the preparation and performance of synergetic compatibilization PLA/PBAT composite system[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.]
- [35] 王伟. 聚乳酸/淀粉复合材料制备工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009. [WANG W. Study on the preparation process of polylactic acid/starch composite[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2009.]
- [36] 漆娟. 增容 PLA/PBAT/淀粉三元共混物的制备及其阻燃改性[D]. 常州: 常州大学, 2021. [QI J. Preparation and flame retardant modification of compatibilized PLA/PBAT/starch ternary blend[D]. Changzhou: Changzhou University, 2021.]
- [37] 颜祥禹, 潘宏伟, 王哲, 等. PBAT/PLA/TPS 生物降解薄膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(10): 9-13. [YAN X Y, PAN H W, WANG Z, et al. Preparation and performance study of PBAT/PLA/TPS biodegradable film[J]. Plastic Industry, 2016, 44(10): 9-13.]
- [38] 吴正贵, 等. 环氧化淀粉基核壳纳米粒子增韧聚乳酸的研究[J]. 高分子学报, 2021, 52(7): 734-740. [WU Z G, et al. Study on toughening polylactic acid with epoxidized starch-based core-shell nanoparticles[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 52(7): 734-740.]
- [39] 张云飞. 硅灰石填充 PLA/PBAT 共混体系的结构与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020. [ZHANG Y F. Study on the structure and properties of wollastonite-filled PLA/PBAT blends[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.]
- [40] SHANKAR S, RHIM J W. Preparation of antibacterial Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with grapefruit seed extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 120: 846-852.
- [41] 陈文君, 杨少华, 王蕾, 等. 以 PBAT 为基材的活性包装薄膜及其在食品包装中应用的研究进展[J/OL]. 化工新型材料: 1-11 [2023-01-30]. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.06.047. [CHEN W J, YANG S H, WANG L, et al. Research progress of PBAT-based active packaging film and its application in food packaging [J/OL]. New Chemical Materials: 1-11 [2023-01-30]. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2021.06.047.]
- [42] 蒋佳男. 鲜榨米贮藏脂质抗氧化研究及专用保鲜膜研制[D]. 天津: 天津科技大学, 2020. [JIANG J N. Antioxidation

study of fresh rice storage lipids and development of special preservation film[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2020.]

[43] 张倩, 王建清, 王玉峰. 添加 PBAT 的 PLA/PHB 复合材料的性能研究[J]. 包装与食品机械, 2017, 35(4): 6-10. [ZHANG Q, WANG J Q, WANG Y F. Study on properties of PLA/PHB composites with PBAT[J]. Packaging and Food Machinery, 2017, 35(4): 6-10.]

[44] SHANKAR S, RHIM J W. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 21(11): 100327.

[45] CARDOSO L G, PEREIRA SANTOS J C, CAMILLOTO G P, et al. Development of active films poly(butylene adipate co-terephthalate)-PBAT Incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 108(5): 388-397.

[46] VENKATESAN R, RAJESWARI N, TAMILSELVI A. Antimicrobial, mechanical, barrier, and thermal properties of bio-based poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/Ag₂O nanocom-

posite films for packaging application[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 29(1): 61-68.

[47] WANG L F, RHIM J W, HONG S I. Preparation of Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 68: 454-461.

[48] 张沛宇, 王帆帆, 林琼, 等. 纳米 SiO₂ 和聚乳酸/己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物复合材料包装袋对小白菜货架期品质的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2020, 46(1): 93-100.

[ZHANG P Y, WANG F F, LIN Q, et al. The effect of nano-SiO₂ and polylactic acid/adipic acid-terephthalic acid-butyl ester copolymer composite packaging bags on the shelf-life quality of Chinese cabbage[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences Edition), 2020, 46(1): 93-100.]

[49] 张九天. PLA/PBAT、PLA/PP 及 PLA/PE 共混食品连卷袋理化性能与降解性能研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2019.

[ZHANG J T. Study on physicochemical properties and degradability of PLA/PBAT, PLA/PP and PLA/PE blended food bag[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2019.]