http://pmse.scu.edu.cn

聚(L-乳酸-*co*-衣康酸丁二醇酯)/中空介孔SiO_2微球复合薄膜的制备及对草莓包装中微气氛的调控作用

张家涛, 赵文波, 胡 健, 孙 滔, 董同力嘎, 云雪艳
(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院,内蒙古 呼和浩特 010018)

摘要: 为改善聚(L-乳酸)(PLLA)薄膜的果蔬平衡气调包装性能,文中首先通过熔融酯化缩聚法将聚衣康酸丁二醇酯(PBI)作为柔性链段引入PLLA中制备PLBI共聚物,进一步通过溶液浇筑法将中空介孔SiO_2微球(HMSM)作为气体渗透"通道"填充到PLBI中制备PLBI/HMSM复合膜。探究了软段嵌入、HMSM粒径对复合膜包装性能的影响,并评估了薄膜对草莓包装内气氛的调控作用。结果表明,与PLLA相比,PLBI薄膜的T_g降低了5.4 ℃,断裂伸长率增加了14.3倍。继续添加质量分数0.9% 700 nm的HMSM后,PLBI薄膜的CO_2透过率(CDTR)和O_2透过率(OTR)分别约为PLLA的2.2倍和3.3倍,而水蒸气透过率有所下降。草莓保鲜结果表明,在3~25 d的贮藏期间,PLBI/HMSM薄膜内的CO_2和O_2含量分别维持在6.9%~8.0%和3.1%~4.6%,可为草莓提供理想的保鲜微气氛,有效延缓了草莓的枯干和腐烂。

关键词: 聚乳酸; 衣康酸丁二醇酯; 中空介孔SiO_2微球; 断裂伸长率; 透气性; 平衡气调包装
中图分类号: TS255.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)08-0091-13

聚(L-乳酸)(PLLA)是一种具有生物相容性和生物可降解性的脂肪族生物基聚酯[1]。PLLA主要由丙交酯分子开环自聚合或乳酸分子间直接缩聚生成。与丙交酯相比,原料乳酸来源较充足,可降低PLLA合成的成本,同时较易改性,为其综合性能的改善提供了可能性。PLLA薄膜具有较高的透明度和拉伸强度,但材料偏硬和脆,O_2透过性低,CO_2/O_2选择透过比低,抗冲击性和延展性差。

共聚改性从分子设计结构和机理出发,在PLLA中引入满足特定性能的基团或结构,在本质上改善PLLA的性能。聚衣康酸丁二醇酯(PBI)是由不饱和的衣康酸(IA)与饱和1,4-丁二醇(BDO)在一定条件下,经过酯化、缩聚反应制得的带侧基双键的不饱和脂肪族聚酯[2]。不饱和聚酯可以在高温下打开不饱和键发生交联,赋予聚酯新的性能[3,4]。若能将PBI引入至PLLA中,促进链段间的交联,降低PLLA的结晶能力,以改善其力学性能是一种有意义的研究工作。

中空介孔SiO_2微球(HMSM)是一种中空腔核壳式材料,以较大的比表面积、优良的稳定性在药物传递、选择性电极、吸附、催化等领域受到广泛的关注[5~9]。而据笔者所知,HMSM对果蔬保鲜薄膜气体渗透性的研究鲜有报道。从科学的角度思考,如能将具有独特中空结构与表面呈多孔状的HMSM作为纳米粒子填充到薄膜中,通过调整粒径的大小来调节气体渗透薄膜"通道"的量,以改善果蔬包装气体渗透性是可行的。

综上所述,本文以改善PLLA的果蔬平衡气调包装性能为目的,将PBI作为柔性链段引入PLLA中,进一步引入具有特殊空间结构的HMSM纳米粒子;探究软段嵌入、微球粒径和添加比例对复合膜的力学、气体渗透性等包装性能的影响。并以草莓为对象,研究气体渗透性对包装内草莓的气调保鲜效果。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

草莓(甘露):采于呼和浩特恒优牧业草莓种植基

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0165
收稿日期:2022-10-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(21564012, 21805142)
通讯联系人:云雪艳,主要从事食品包装与安全控制技术研究,E-mail: yun_imau@163.com

地的草莓；1,4-丁二醇（BDO，99%）、正硅酸四乙酯（TEOS，99%）、衣康酸（IA，≥ 99%）、二水合氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$，≥ 99%）、一水合对甲苯磺酸（$C_7H_8O_3S \cdot H_2O$，≥ 98.5%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；聚左旋乳酸（PLLA）：4032D，美国NatureWorks；氨水（NH_4OH，＞98%）、无水乙醇（C_2H_5OH，≥ 98.5%）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB，≥ 98.5%）、偶氮二异丁脒盐酸盐（AIBI，99%）、苯乙烯（St，99%）、三氯甲烷（99%）、聚乙烯吡络烷酮（PVP k-30，99%）：国药试剂有限公司。

1.2 HMSM的制备

1.2.1 PS微球的制备：首先通过无皂乳液聚合法制备PS微球[10]。将定量k-30粉末超声分散，随即加入到1000 mL的三口烧瓶中，再加入少量经过减压蒸馏，去除阻聚剂的St。k-30与St质量比分别为1:10，0.8:15和0.5:20。将恒温水浴锅的温度设置为60 ℃，通入氮气，启动冷凝装置，并机械搅拌0.5 h，使St充分分散在体系中。然后设置恒温水浴锅温度为70 ℃。称取少量AIBI超声分散于蒸馏水中，当恒温水浴箱温度达到70 ℃时，向反应体系中缓慢加入分散好的AIBI，滴加速度为3 mL/min，直至观察到体系溶液呈乳白色后停止通入氮气。将上述乳白色溶液离心，去除上清液。再用乙醇和水的混合溶剂洗涤3次，干燥24 h后得不同大小的PS微球。

1.2.2 不同粒径HMSM的制备：称取一定摩尔比的表面活性剂CTAB与硅源TEOS，转移到干燥好的PS微球烧杯中，滴加速度为3 mL/min。再向反应体系中加入无水乙醇，并在其中缓慢加入氨水溶液，滴加速度为2.5 mL/min，持续搅拌48 h。TEOS，CTAB，无水乙醇和NH_4OH的摩尔比为1∶0.3∶32∶4.4。反应结束后，将溶液于8500 r/min离心15 min。沉淀分别用无水乙醇和蒸馏水洗3次，去掉上清液后室温干燥48 h，得到白色固体。经充分研磨再放入马弗炉进行煅烧处理，设置温度为650 ℃，升温速率4 ℃/min，维持8 h的煅烧处理，最终得到3种不同粒径大小的HMSM材料。

1.3 PLBI-HMSM薄膜的制备

1.3.1 PBI的合成：将IA与BDO以摩尔比1∶1混合后加入1000 mL三口烧瓶中。参考刘博等[2]的方法合成PBI。反应时油浴锅温度为130 ℃、真空度60 Pa，反应时间5 h。

1.3.2 PLBI的制备：向2000 mL装有机械搅拌器和冷凝回流装置的反应釜中加入700 g质量分数90%的L-乳酸，反应体系真空度在20 min内逐步从常压降低至40 kPa，在110 ℃搅拌1 h以除去L-乳酸中的水分。然后升温至150 ℃，于13 kPa下反应2 h。最后于5 kPa下继续反应3 h，得到低聚乳酸（OLA）。当反应釜恢复常压后，加入添加量为乳酸质量4%的PBI，并加入催化剂$SnCl_2 \cdot 2H_2O$与$C_7H_8O_3S \cdot H_2O$，催化剂添加量为乳酸与PBI总质量的5%。然后升温至180 ℃，在60 min内将反应釜内的压力降低至30 Pa，继续熔融缩聚反应20 h，即得PLBI。

1.3.3 PLBI/HMSM薄膜的制备：将一定质量的PLBI溶解在80 mL三氯甲烷中。将上述制备的3种不同粒径分布的HMSM以添加比例0.3%，0.5%，0.7%，0.9%和1.2%超声分散在三氯甲烷中。将溶液倒在水平放置的玻璃板上，等干燥后揭下薄膜。薄膜命名为PLBI/x-y，其中：x表示HMSM的添加比例；y表示HMSM的粒径大小。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析（FI-IR）：将PS，PS/SiO_2与HMSM样品分别研磨后旋涂于溴化钾（KBr）薄片上，分别将PLBI溶于氯仿后将溶液滴于KBr片上进行透射红外分析。扫描次数64次、分辨率4 cm^{-1}、波长范围400~4000 cm^{-1}。

1.4.2 扫描电子显微镜分析（SEM）：为了分析PS/SiO_2微球、HMSM的表面形貌及PLBI/HMSM薄膜断裂面微观形貌，采用日本日立公司TM-4000型扫描电镜（SEM）观察样品形态。先对样品表面进行镀金处理，镀金时间为1.5 min，测试加速电压为15 kV。

1.4.3 透射电子显微镜（TEM）分析：首先将PS/SiO_2微球和HMSM加入无水乙醇进行稀释，浓度为2%~5%，超声分散30 min后，用吸管吸取滴加在230 mesh的铜网上烘干，采用日本电子株式会社公司的JEM-2100F型透射电子显微镜观察PS/SiO_2微球及HMSM的内部空心微观结构和元素组成。

1.4.4 调制差示扫描量热分析（MDSC）：称取8 mg样品置于铝盘中密封，氮气作为保护气。测试温度从－50 ℃以2 ℃/min的速率升温至200 ℃。由MDSC曲线可直接得到各样品的玻璃化转变温度（T_g）、熔点（T_m）、冷结晶温度（T_{cc}）等热学参数，并通过积分计算得出冷结晶焓（ΔH_{cc}）和熔融焓（ΔH_m）。根据式(1)计算，可以得出材料中各组分的结晶度（X_c）

$$X_c=(\Delta H_m-\Delta H_{cc})/\Delta H_o \quad (1)$$

式中：ΔH_o——纯的聚合物在理想状态下100%结晶时的热焓值，PLLA的ΔH_o= 93.6 J/g[11]。

1.4.5 拉伸性能测试：对完整无任何破损褶皱的薄膜进行拉伸性能测试。测试时，温度23 ℃，湿度25%，薄

膜的有效拉伸长度为30 mm、宽度为5 mm，拉伸速率为10 mm/min。

1.4.6　气体透过性能测定

（1）O_2和CO_2透过性能测定：对无褶皱、无裂痕破损的薄膜在10 ℃与23 ℃下进行O_2与CO_2透过性能测试。通过氧气透过率（OTR）和二氧化碳透过率（CDTR）计算氧气透过系数（OP）、二氧化碳透过系数（CDP）及透过系数比（CDP/OP）[12]。

（2）水蒸气透过性测定：选取无褶皱、无破损、无裂痕的部分作为测试区域，测试环境温度23 ℃、相对湿度65%，从仪器上读取水蒸气透过率（WVTR），根据式(2)计算出水蒸气透过系数（WVP）

$$WVP=(WVTR\cdot D)/(S\cdot(RH1-RH2)) \quad (2)$$

式中：D——薄膜厚度，m；S——在测试温度下水的饱和蒸汽压，Pa；RH1和RH2——指测试上下腔的相对湿度，%。

1.5　草莓的包装袋设计及采后处理

在18 cm×25 cm的PA/PE袋上裁剪出9 cm×9 cm的矩形窗口，选取厚度(30±2) μm，表面光滑无颗粒、无裂纹微孔的PLLA，PLBI和PLBI/0.9-700薄膜密封于窗口上。对照组为市售PE薄膜（尺寸为35 cm×20 cm）。

选择采自同一个大棚成熟度约为9成的甘露草莓，于4 ℃低温预冷2 h快速除去田间热，将(50±3) g的草莓装入上述4种包装袋内，并贮藏在(10±2) ℃的冷藏箱中，以无任何包装措施的草莓作为CK组。

1.6　贮藏期间包装内气氛分析

首先将气氛检测仪的进出气针头置于大气环境中，进行调零。每隔3 h测试包装袋内气体组成成分。将一侧针头扎入贴有硅胶垫的草莓包装袋中，避免光照测试，测试时间为10 s；测试完成后仪器直接读出CO_2和O_2百分含量。

1.7　贮藏期间草莓感官评分

根据Tab.1对草莓进行感官评定。邀请男女比例为1:1的在校学生对贮藏期的草莓进行定期评定。

1.8　贮藏期间草莓失重率测定

贮藏期间草莓失重率的计算根据式(3)进行计算，取均值为有效失重率

$$WL=(m_2-m_1)/m_1 \quad (3)$$

式中：WL——失重率，%；m_1——贮藏前果实质量；m_2——贮藏t天后果实质量。

1.9　数据处理与统计分析

运用SPSS17.0（IBM）软件以沃勒-邓肯法对满足条件的数据进行数值分析及多重比较[13]，根据P值与0.05大小比较结果来判断结果差异是否存在显著性。使用Origin 2018作图。

2　结果与讨论

2.1　微球SEM分析

如Fig.1(a~c)为表层被SiO_2微球包覆的核壳复合微球。从图中可以看到，高温煅烧前的PS/SiO_2微球尺寸均匀，边缘清晰，粒径分别为447 nm，625 nm和854 nm。微球的粒径随着添加苯乙烯单体（St）含量的增加而增大。这是因为制备HMSM时，经过k-30改性后的PS微球带有正电荷，而TEOS在水解后的产物带有负电荷，因而静电作用使SiO_2颗粒附着在PS微球上。而单体St含量决定了PS微球的大小，进而决定PS/SiO_2微球的粒径大小。

如Fig.1(d~f)所示，HMSM微球的尺寸比煅烧前的PS/SiO_2复合微球略小，尺寸大约为300~700 nm。这可由两方面得以解释：一方面，煅烧过程除掉了PS微球模板与致孔剂CTAB；另一方面，TEOS水解后的溶胶粒子通过范德华力的吸引聚集在一起，经过缩聚反应后在PS微球表面上形成晶核，而高温使其缩聚加

Tab. 1　Criteria for sensory evaluation of strawberry

Score	Color	Flavor	Freshness	Texture
8.1～10.0	Bright red color	Strong fruity aroma	Marketable	Full and elastic
6.1～8.0	Slight color change	Moderately fruity aroma	No decay	Slightly soft
4.1～6.0	Slightly darker	No fruity aroma	Individual decay occurs	Soften and inelastic
2.1～4.0	Moderately darker	Slightly alcoholic	Part of the decay	Deterioration
0～2.0	Seriously darker	Severely alcoholic	Mouldy or shriveled	Soft rotten or shriveled

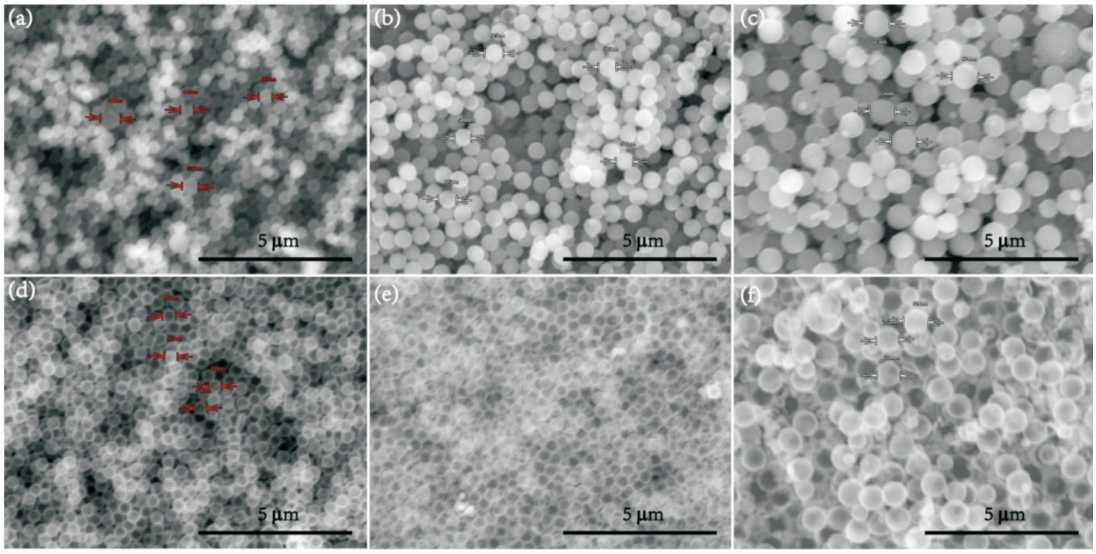


Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) images of PS/silica microspheres and hollow mesoporous silica microspheres
(a): 300 nm PS/SiO_2 microspheres; (b): 500 nm PS/SiO_2 microspheres; (c): 700 nm PS/SiO_2 microspheres;
(d): 300 nm SiO_2 microspheres; (e): 500 nm SiO_2 microspheres; (f): 700 nm SiO_2 microspheres

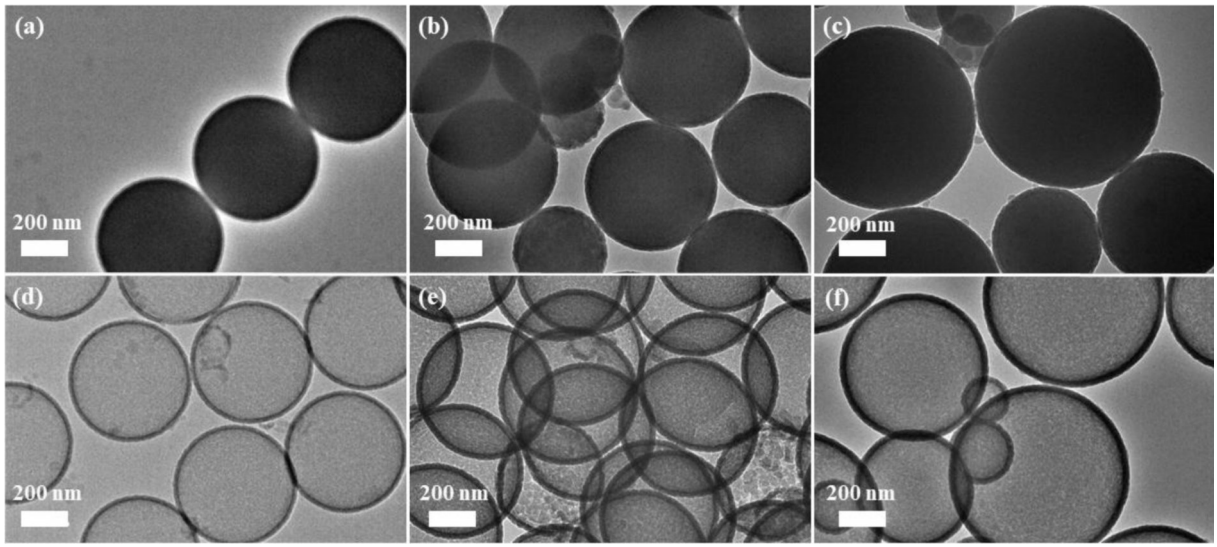


Fig. 2 Transmission electron micrographs(TEM) of PS/silica microspheres and hollow mesoporous silica microspheres
(a): 300 nm PS/SiO_2 microspheres; (b): 500 nm PS/SiO_2 microspheres; (c): 700 nm PS/SiO_2 microspheres;
(d): 300 nm SiO_2 microspheres; (e): 500 nm SiO_2 microspheres; (f): 700 nm SiO_2 microspheres

剧导致粒径缩小[7]。而TEOS水解产物单体和多聚体在晶体表面缩聚反应也导致了SiO_2附着在PS微球表面[14~16]。从SEM图中清晰观察到，成功制备了煅烧前后尺寸分布均匀、单分散性良好的核壳球形结构。不过，对于HMSM的空心结构仍需进一步观察验证。

2.2 微球TEM分析

如Fig.2(a~c)所示，PS/SiO_2为实心结构，隐约看见成发散性介孔孔道的壳层分布，而且核壳纳米粒子的尺寸为400~800 nm，与SEM结果一致。由Fig.2(d~f)的TEM图可以看PS/SiO_2微球整体形貌由实心黑色区域变为中空腔结构。此外，暗黑色外圈包围着的浅褐色部分存在者许多白色亮点，这些亮点极有可能为微球的介孔[17]。SiO_2微球不仅有较好的孔隙结构，且中空球壁的壁厚较为均匀，约为10~20 nm。随着粒径的增加，Fig.2(f) 中部分微球大小粒径不均一。一方面，这可能由于在反应时机械搅拌不均匀造成的局部浓

度过低导致；另一方面，在合成 HMSM 机械搅拌的过程中，SiO_2 微球自身发生沉降，从而导致了在微球生长体系中分布不均一影响了分散性。随着粒径减小，均匀性和分散性得到改善，可以很清楚地看到微球粒径分布整体均一、稳定、无任何球体破损情况。总之，TEM 图的结果进一步验证了 HMSM 的独特的中空腔与介孔结构。

2.3　FT-IR 分析

如 Fig.3 所示，对 PLLA、PLBI、PS 微球、PS/SiO_2 复合微球与 HMSM 进行 FT-IR 分析。如 Fig.3(a)所示，对于 PLLA，在 2994 cm^{-1} 和 2944 cm^{-1} 为甲基（—CH_3）的伸缩振动峰，1748 cm^{-1} 处归因于 PLLA 的羰基（C=O）的伸缩振动。由于 PLBI 中 PBI 含量不高，因此，PLBI 的红外图谱与 PLLA 极为相似。与 PLLA 不同的是，PLBI 中 C=O 吸收峰的峰面积和高度均大于 PLLA，这表明 PBI 与 PLLA 成功聚合。

由 Fig.3(b)可知，对于 PS 微球，3442 cm^{-1} 处为微球表面结合水形成的—OH 的伸缩振动。3026~3124 cm^{-1} 为苯环 C—H 键伸缩振动峰。2922 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 为表面活性剂 CTAB 中 CH_2 对称与反对称伸缩振动峰[18]。1670 cm^{-1} 处为 k-30 中 C=O 特征峰。1602 cm^{-1}，1492 cm^{-1} 和 1452 cm^{-1} 处为 PS 主链中 C—C 键刚性振动和—CH_2—的弯曲振动[19]。696 ~ 757 cm^{-1} 处的峰对应苯环的单取代。对于 PS/SiO_2 复合微球，2850~3026 cm^{-1}，1452~1670 cm^{-1} 和 696~757 cm^{-1} 处特征峰与 PS 微球一致，说明了复合微球中含有 PS 微球的特征峰。此外，1087 cm^{-1} 和 1232 cm^{-1} 分别为 Si—OH 和 Si—O—Si 伸缩振动，说明 TEOS 水解产物成功包覆 PS 微球。在煅烧后的 HMSM 中，PS 微球的特征峰全部消失。除 1087 cm^{-1} 和 1232 cm^{-1} 处有 Si—OH 和 Si—O—Si 伸缩振动外，可以明显观察到 SiO_2 其他的特征峰，如 3455 cm^{-1} 处 H—O—H 的伸缩振动，969 cm^{-1} 处 Si—OH 的伸缩振动，803 cm^{-1} 处 O—Si—O 弯曲振动，465 cm^{-1} 处 Si—O—Si 的弯曲振动。由此可以确定经过煅烧后，只剩下由 SiO_2 组成的中空介孔微球。

2.4　薄膜断裂面 SEM 分析

如 Fig.4 所示，为 PLBI/HMSM 薄膜断裂面 SEM 图。HMSM 在薄膜中稳定存在，保持着完整的中空结构。随着粒径的增加，HMSM 在薄膜中的分散性变差。这可能是由于在 HMSM 添加量相同的情况下，随

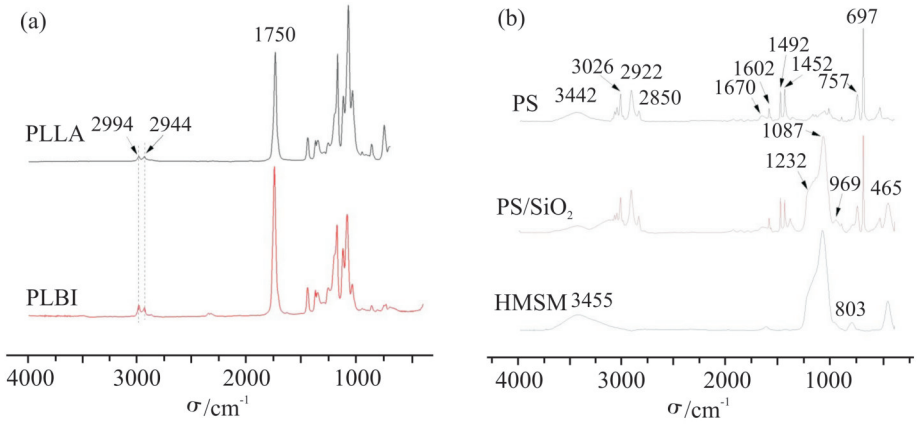


Fig. 3　Fourier-transform infrared spectra (FT-IR) of (a) PLLA and PLBI, as well as (b) PS, PS/SiO_2 and HMSM

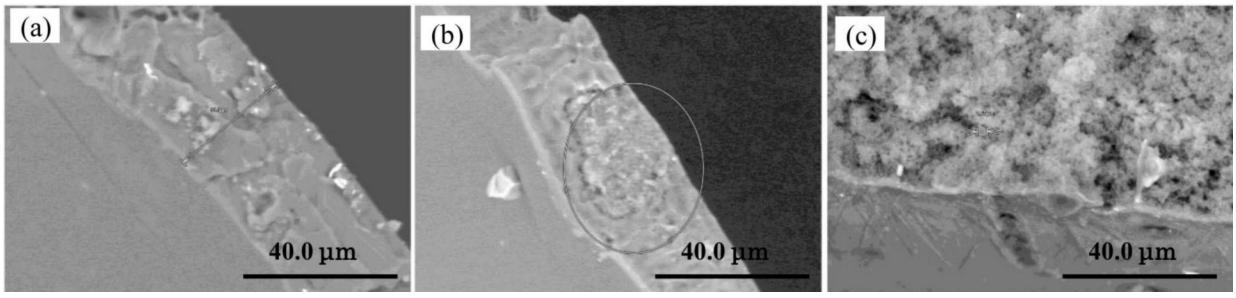


Fig. 4　Scanning electron microscope (SEM) images of the fracture surface of PLBI/HMSM composite films
(a): PLBI/0.5-300; (b): PLBI/0.5-500; (c): PLBI/0.5-700

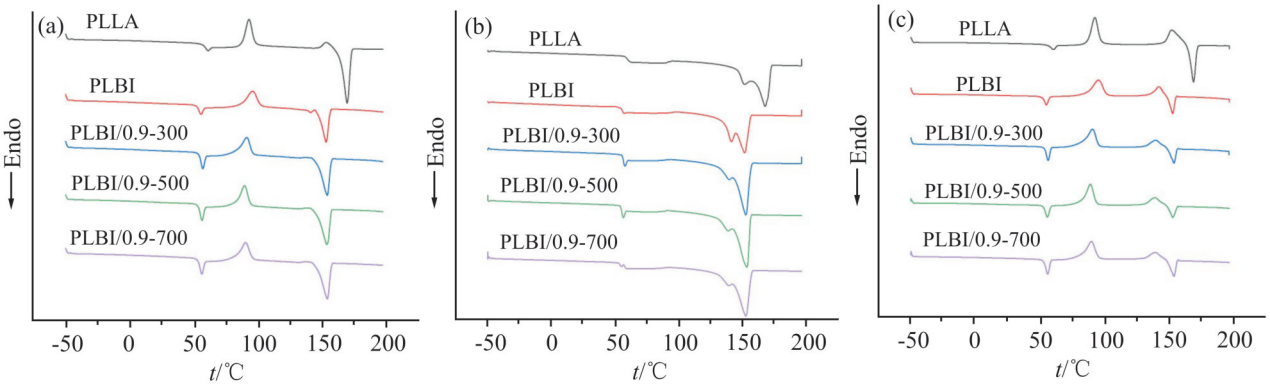


Fig. 5 MDSC curves of PLLA, PLBI, and PLBI-HMSM films
(a): total heat flow; (b): reversible heat flow; (c): irreversible heat flow

Tab. 2 Thermodynamic properties of PLLA, PLBI, and PLBI-HMSM films

Sample name	T_g/℃	T_{cc}/℃	ΔH_{cc}/(J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
PLLA	60.5	92.4	24.2	168.6	38.3	15.0
PLBI	55.1	95.1	21.5	152.3	23.2	1.9
PLBI /0.9-300	56.5	90.6	23.9	152.2	33.1	10.2
PLBI /0.9-500	56.0	88.9	20.8	152.8	33.7	14.4
PLBI /0.9-700	55.7	88.7	19.1	153.2	33.3	15.8

note: ΔH_{cc}, T_m, ΔH_m and X_c obtained according to the total heat flow of MDSC; T_g obtained according to the reversible heat flow; T_{cc} obtained from the irreversible heat flow

着HMSM粒径的增大，薄膜中HMSM所占的体积增大，微球间出现黏连的概率增大。PLBI/0.5-300薄膜中的HMSM因颗粒聚集而生成的大粒径颗粒较少，说明了该条件下制备的HMSM具有良好的分散性(Fig.4(a))。PLBI/0.5-500薄膜中微球粒径分布较为集中，粒径的增长导致了其在薄膜中的分散性变差，团聚较为严重(Fig.4(b))。随着HMSM粒径增加至700 nm，PLBI/0.5-700薄膜中可以发现微球充分填充在薄膜中，并形成大面积的团聚现象，HMSM壳层分界明显，核壳表面粗糙的结构使得HMSM在薄膜基底大面积沉积形成了独特的黏连结构。这种黏连结构使得薄膜具有更多的连接孔和开放孔，并为薄膜气体透过性的提高提供了可能性[20]。此外，较大的HMSM可能存在更多、更大的介孔位点，也为气体提供了透过薄膜的“通道”。

2.5 薄膜调制差示扫描量热分析

如Fig.5所示，MDSC分析被用来分析共聚体系的热学性能。将样品的MDSC曲线图拆分为(a)总热流、(b)可逆热流、(c)不可逆热流3种，并选取与计算玻璃化转变温度(T_g)、熔点(T_m)、冷结晶温度(T_{cc})、冷结晶焓(ΔH_{cc})、结晶度(X_c)等参数值列于Tab.2。

从Fig.5中可以看到，PLLA的T_g，T_{cc}和T_m分别为60.5 ℃，92.4 ℃和168.6 ℃，在略高于T_g的位置和158.2 ℃处有较小的热松弛峰和重结晶峰。在Fig.5(b)中，随着柔性链段PBI的引入，PLBI膜的T_g和T_m分别为55.1 ℃和152.3 ℃，相比PLLA分别降低了5.4 ℃和16.3 ℃。是因为PBI链段中具有醇的柔性链段，在一定程度上起到了稀释作用，增加了PLLA链段之间的运动性，从而导致T_g和T_m的降低。PLBI的ΔH_{cc}下降至21.5 J/g，X_c下降至1.9%。这说明了PLLA链段的结晶速率减慢，结晶能力降低。上述结果表明，BI聚合物抑制了PLLA分子链的折叠和有序排列，减弱了PLLA结晶能力。

与PLBI相比，PLBI-HMSM薄膜的T_g有所提高，

表明 HMSM 对 PLBI 分子链的运动具有一定的限制作用。随着 HMSM 粒径的增加，PLBI-HMSM 薄膜 T_g 呈下降趋势。这可能是由于随着 HMSM 粒径增加至 700 nm，HMSM 自身团聚现象严重，对 PLBI 分子链的运动的限制作用降低。添加 HMSM 会降低 PLBI 的 T_{cc}，增大 PLBI 的 X_c，且随着粒径的增大，X_c 更加明显。HMSM 可起到异相成核的作用，致使 PLBI 相形态发生变化，进而提高了结晶度，且大粒径的 HMSM 起到的作用更加明显。

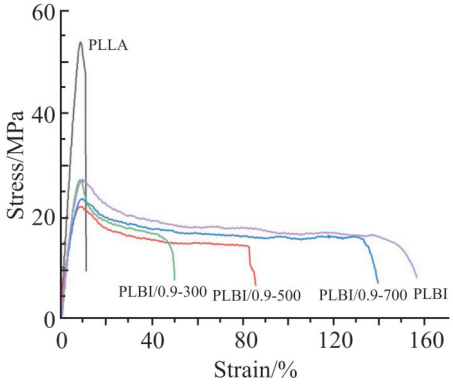


Fig. 6 Tensile curves of PLLA, PLBI and PLBI-HMSM films

2.6　薄膜的拉伸性能

添加 HMSM 后，PLBI 的屈服强度和断裂伸长率有所下降，弹性模量有所增加。相关研究报道[21]，当 HMSM 作为无机刚性粒子填充薄膜中存在集中应力的现象。这一现象导致了微球周围基体屈服，从而吸收大量的变形功。随着 HMSM 粒径的增加，PLBI-HMSM 薄膜的屈服强度、断裂伸长率逐渐增加，弹性模量有所降低。特别地，与纯的 PLLA 相比，PLBI/0.9-700 的屈服强度为 23.4 MPa，断裂伸长率和弹性模量分别为 139.3%和 752.6 MPa，断裂伸长率达到纯 PLLA 的 12.7 倍，仍具有较高的柔韧性。这可能是由于 HMSM 粒径越大，其微球表面愈加粗糙，薄膜中填充纳米粒子的比表面积增大，微球表面的物理缺陷就会越多，因而与基体接触面积增大，材料受到冲击时，会产生更多的微裂开，吸收更多的能量。由 Fig.4 中薄膜断裂面 SEM 图中可以看出，随着粒径增长，HMSM 易于发生团聚，HMSM 所占基底的比例就越大，HMSN 与基体接触面积越大，故可以与聚合物充分地吸附。HMSM 纳米粒子与 PLBI 基体间的界面黏结力因此增强，有利于应力传递，因而可以承受一定程度上的载荷，具有增韧的能力。

2.7　薄膜的气体透过性

薄膜的气体透过性对于果蔬的保鲜贮藏至关重要。低 O_2、高 CO_2 的气氛环境有益于保持生鲜果蔬的品质。Tab.4 为 PLLA，PLBI 和 PLBI-HMSM 薄膜的气体透过性能。从 Tab.4 中可以发现，在室温下，PLLA 的 CDTR 和 OTR 值分别为 1547 $cm^3/(m^2 \cdot d)$和 434 $cm^3/(m^2 \cdot d)$。进一步随着不同粒径 HMSM 加入，同一添加比例下，薄膜的气体透过性随着粒径增加呈现增加的趋势。这可能是由于尽管薄膜内 HMSM 具有介孔通道，小尺寸的 HMSM 在 PLBI 中的均匀分散，使 O_2 在薄膜中的渗透路径发生改变，但透气性能改善并不明显[22]。然而，HMSM 的分散性随着粒径的增加而变差，微球发生粘连，形成了 HMSM 团聚体与 PLBI 链间形成连接孔和开放孔，有效提高了气体在共聚物薄膜中的扩散。此外，较大尺寸的 HMSM 中空腔与介孔结构优势愈明显，气体在薄膜中的渗透通过 HMSM 壳层表面介孔路径得到大大缩短。

随着 HMSM 添加比例的增加，PLBI-HMSM 薄膜的 CDTR 和 OTR 表现出先增大后减少的趋势，并在添

Tab. 3 Mechanical properties of PLLA, PLBI and PLBI-HMSM films

Sample name	Thickness/μm	Yield strength /MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus /MPa
PLLA	37.9±2.1	53.9±3.8^a	10.9±1.9^e	1500.1±55.0^a
PLBI	36.4±2.8	27.1±7.9^b	156.4±6.4^a	666.6±19.7^e
PLBI /0.9-300	39.1±1.7	27.1±1.2^b	49.7±5.3^d	1032.2±30.0^b
PLBI /0.9-500	39.1±1.7	21.9±6.2^d	85.6±22.0^c	800.2±82.6^c
PLBI /0.9-700	34.7±3.6	23.4±2.8^c	139.3±29.6^b	752.6±74.2^d

note: different lowercase letters indicate significant differences between samples ($P < 0.05$)

Tab. 4 Gas permeability of PLLA, PLBI and PLBI-HMSM films

Sample name	Thickness /μm	CDTR /($cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	CDP×10^{-8}/ ($cm^3 \cdot m \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	OTR/ ($cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	OP×10^{-7}/ ($cm^3 \cdot m \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$)	CDP/ OP	WVTR/ ($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	WVP×10^{6}/ ($g \cdot m \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot Pa^{-1}$)
PLLA	38.3	1547±23	0.60±0.01	434±21	1.87±0.03	3.6		
	38.6±2.5						119±16.1[a]	2.51±0.02[a]
PLBI	40.2	2103±31	0.83±0.02	482±32	1.74±0.02	5.0		
	35.4±1.6						182±24.9[c]	3.49±0.04[b]
PLBI/0.3-300	32.2	2563±13	0.81±0.06	490±21	1.56±0.05	5.2		
PLBI/0.3-500	38.2	2542±23	1.00±0.02	510±18	1.77±0.05	5.4		
PLBI/0.3-700	35.5	2553±25	0.90±0.03	530±11	1.86±0.06	4.8		
PLBI/0.5-300	34.1	2563±14	0.92±0.03	514±12	1.73±0.04	5.0		
PLBI/0.5-500	35.6	3302±16	1.16±0.05	623±32	2.19±0.03	5.3		
PLBI/0.5-700	34.2	3852±30	1.30±0.06	778±15	2.63±0.01	5.0		
PLBI/0.7-300	35.6	3254±62	1.14±0.01	658±15	2.31±0.06	4.9		
PLBI/0.7-500	36.5	4052±32	1.46±0.06	842±32	3.03±0.05	4.8		
PLBI/0.7-700	35.6	4132±15	1.45±0.02	866±62	3.04±0.04	4.8		
PLBI/0.9-300	36.6	4562±65	1.65±0.04	950±12	3.43±0.08	4.8		
	35.5±2.2						138±15.8[b]	2.64±0.02[c]
PLBI/0.9-500	35.8	4555±12	1.61±0.01	952±12	3.36±0.06	4.8		
	34.1±0.6						152±18.2[d]	2.83±0.01[d]
PLBI/0.9-700	33.1	5221a±14	1.71±0.03	980±10	3.20±0.04	5.3		
	34.1±0.4						161±18.0[d]	3.01±0.03[c]
PLBI/1.2-300	37.6	3856±32	1.43±0.05	882±13	3.27±0.08	4.4		
PLBI/1.2-500	35.2	4265±20	1.48±0.06	866±32	3.01±0.06	4.9		
PLBI/1.2-700	36.1	4452±21	1.57±0.03	895±65	3.19±0.17	5.0		

note: different lowercase letters indicate significant differences between samples ($P < 0.05$)

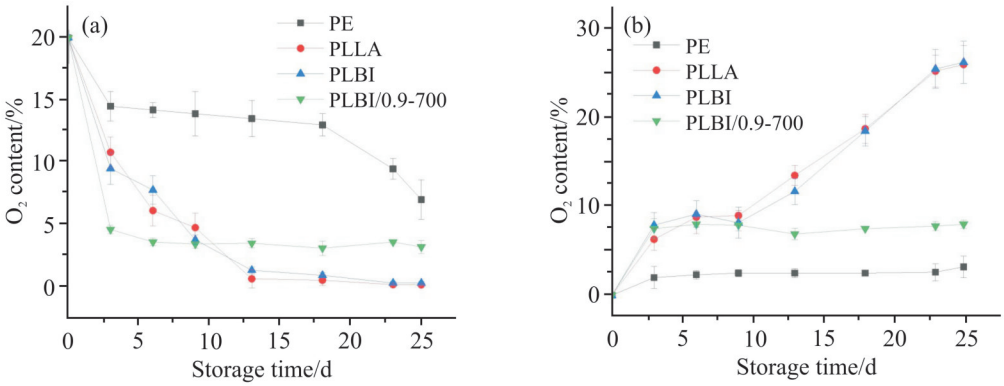


Fig. 7 Change of CO_2 and O_2 in strawberry packages during storage

加比例为0.9%时达到最大值。当添加比例为0.9%时，PLBI/0.9-700 的 CDTR 和 OTR 分别增大到 5221 $cm^3/(m^2 \cdot d)$和 980 $cm^3/(m^2 \cdot d)$，OTR 约为纯 PLLA 的 2.2 倍，而 CDTR 提高至 PLLA 的 3.3 倍。进一步增大添加比例至 1.2%，PLBI/1.2-700 CDTR 和 OTR 降低到 4452 $cm^3/(m^2 \cdot d)$ 和 895 $cm^3/(m^2 \cdot d)$。随着 HMSM 从 0.3%增加至 0.9%，HMSM 自身的中空介孔腔和 PLBI 链与 HMSM 团聚体间的空隙可能增加，导致薄膜 CDTR 和 OTR 逐渐增加。然而，添加 1.2%的 HMSM 并未继续增加薄膜 CO_2 和 O_2 的气体通透性。这可能是由于过量的 HMSM 可能会增加气体透过薄膜的路径，进而增加气体的流动阻力。

对于生鲜果蔬的包装而言，在保持高气体透过量的同时，也必须拥有较高的选择透过比。在(8~10)∶1 的 CO_2/O_2 气体选择透过比才更利于生鲜果蔬的贮藏。由 Tab.4 可知，PLLA 的 CO_2/O_2 选择渗透比为 3.6，远达不到于生鲜果蔬包装材料的要求。当用于高呼吸速率高容积率的果蔬包装时，较低的 CO_2/O_2 透过比，会导致 PLLA 包装内部的 CO_2 无法迅速排除，O_2 消耗过快，贮藏后期易导致高呼吸速率果蔬，发生无氧呼吸导致果蔬提前腐坏。随着软段 PBI 的引入，使得 PLBI 的 CO_2/O_2 选择透过比提升至 5.0。随着不同粒径的 HMSM 的引入，PLBI-HMSM 的 CO_2/O_2 选择透过比始终处于 4.8~5.3 范围内，相对于 PLLA 而言有较高的 CO_2/O_2 选择透过比，且与 PLBI 薄膜相当。总之，结合 CO_2/O_2 选择透过比和 CO_2 和 O_2 透过率的结果，PLBI/0.9-700 更适合作为果蔬气调包装薄膜。

水蒸气透过性能是食品包装材料的重要特性。薄膜的水蒸气透过率大，果蔬的呼吸作用和蒸腾作用产生的水会快速排出包装，可能会导致果蔬失水萎蔫；薄膜的水蒸气透过率小，果蔬的呼吸作用和蒸腾作用产生的水会使包装内部发生“结露”现象，导致微生物迅速生长繁殖，使果蔬腐败变质。适宜的水蒸气透过率既不会使包装内部产生结露，又可以让包装内保持恰好的湿度使果蔬保持较好的品质，延长其贮藏期。PLLA，PLBI 和 PLBI-HMSM 复合薄膜水蒸气透过率(WVTR)和透过系数(WVP)如 Tab.4 所示，纯 PLLA 的 WVP 值为 2.5×10^{-6} g·m/(m^2·d·Pa)，而随着软段 PBI 的引入，WVP 提升到 3.49×10^{-6} g·m/(m^2·d·Pa)，WVP 约为纯 PLLA 的 1.4 倍。这是由于 PBI 阻碍了 PLLA 的结晶，大部分分子链呈无定形状态，使得水分子加快扩散，从而导致了其 WVP 值的升高。进一步引入 HMSM 时，PLBI/0.9-HMSM 复合薄膜水蒸气透过率随着粒径的增大而提高，不过，相较于 PLBI 共聚物 WVP 值有所下降。这可能是由于 HMSM 其纳米尺寸，可以很容易填充到薄膜的空隙中，导致水分子经过的路径发生弯曲，扩散阻力加大[23]。随着微球粒径的增大，越易发生团聚，使薄膜的空洞和缺陷增大，从而使其 WVP 相对较高[24]。

2.8　草莓贮藏期间包装内气体组成成分评估

平衡气调包装的关键就在于可以通过薄膜的气体透过性，自发地控制包装内部的气体组分，减缓果实的呼吸作用，降低呼吸底物的消耗，从而延长果蔬的贮藏期。如 Fig.7 所示，草莓在采后仍具有较强的呼吸作用，在短时间内各组包装的气体变化较为明显，O_2 含量迅速下降，CO_2 含量迅速升高。在贮藏 25 d 内，PLLA 组和 PLBI 组的气氛含量变化最为明显，包装袋内的 O_2 含量下降至 1%左右，CO_2 含量超过了 10%。过高的 CO_2 浓度、或者极低 O_2 浓度也会导致草莓产生无氧呼吸的现象，进而对袋内保鲜的草莓产生不利影响。而对于 PE 组，CO_2 和 O_2 的变化幅度最小，在贮藏第 25 天时仍具有较高的 O_2 浓度和较低的 CO_2 浓度，这

会促进呼吸底物的消耗，加速草莓的衰老。在3~25 d贮藏期间，PLBI/0.9-700组的O_2含量维持在3.1%~4.6%，CO_2含量维持在6.9%~8.0%，包袋内草莓的呼吸速率与薄膜的气体交换达到动态平衡。结合PLBI-HMSM薄膜的CO_2和O_2气体透过率可知，PLBI/0.9-700组的CDTR和ORT最高，这会使得草莓呼吸作用产生的CO_2及时排除包装外，不会产生大量积累。包装袋内适宜的CO_2含量会抑制草莓的呼吸作用，在压力和渗透压的作用下，外界O_2及时进入包装袋内满足正常果蔬生理需求，这样不仅使果实维持基本的生命活动，而且最大限度减少营养物质的消耗。总之，由于PLBI/0.9-700薄膜出色的气体渗透性能，维持气体动态平衡的效果最佳。

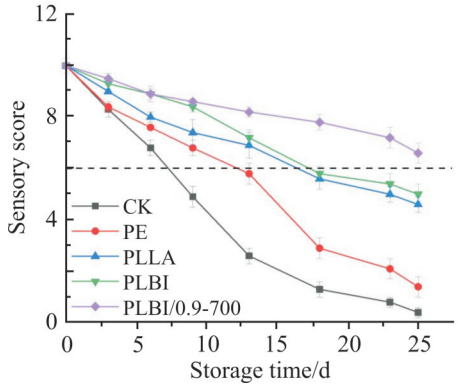


Fig. 8 Variation of sensory scores of strawberry storage

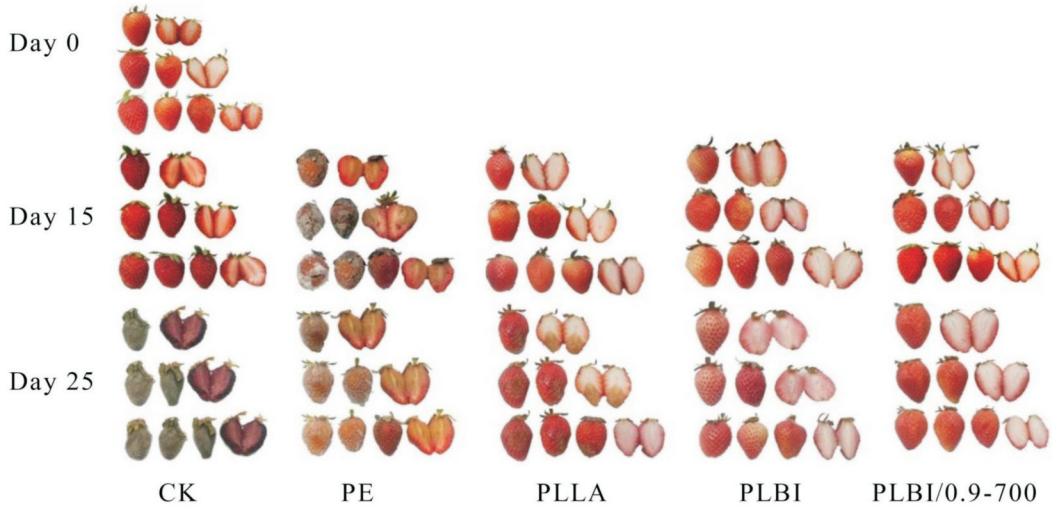


Fig. 9 Variation of sensory scores of strawberry during storage

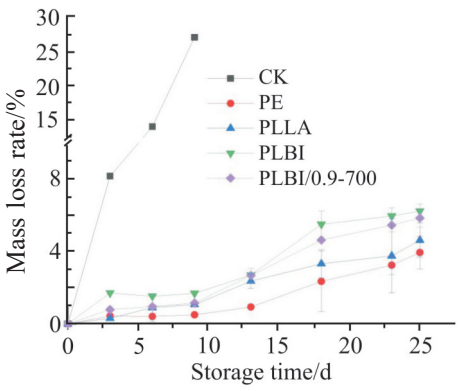


Fig. 10 Changes in mass loss rate of strawberries during storage

2.9 贮藏期间草莓感官品质变化

对于果蔬来说，感官质量主要通过颜色、质地、新鲜度、气味4个指标进行评价(Tab.1)。6分被认为是颜色、质地和味道的最低商业可接受分数[25]。从Fig.8中可以看出，无包装的CK组草莓从贮藏初期感官评分开始迅速下降，在贮藏第9天时感官评分下降至4.9分，已完全无法食用。由Fig.9可知，贮藏第15天，草莓失水严重，果肉烂软，部分出现霉变现象。所有包装组在第9天仍具有可接受性，保持了6.8~8.6的高分，与CK组差异显著($P < 0.05$)。与其余包装组相比，PE组的感官评分下降较快，在贮藏第13天，PE组感官评分下降至5.9分。由Fig.9所示，贮藏第15天时，PE组草莓就发生了霉变腐烂，这是由于包装袋内的气氛过度消耗，以及在包装袋内出现结露现象，从而加快了草莓的腐烂变质。PLLA和PLBI组于第15天质量

保持良好，于第18天开始不可接受。贮藏25 d后，PLLA组草莓内切面腐烂变质，果实失去了食用价值（Fig.9）。对于复合膜包装组，在整个贮藏期间感官均高于6分，草莓品质下降缓慢。总之，PLBI/0.9-700薄膜延缓了果实的衰老，有效维持了草莓的色泽、质地、口感和鲜度。

2.10　草莓贮藏期间失重率变化

草莓的含水量很高，约占总质量的70%~75%，其余为干物质。草莓在贮藏期间的呼吸作用和水分蒸发是导致其失重的主要原因。Fig.10为草莓贮藏期间失重率的变化，CK组失水最为严重，在贮藏第9天，CK组失重率高达27.2%，差异显著（$P < 0.05$），这是由于果实表面接触空气，受到空气流动等多方面因素的影响，水分蒸腾较快，从而导致的失重率上升。与CK组相比，包装组失重率较小，这是由于包装薄膜的半透性，致使包装内CO_2、O_2和水分含量改变，进而抑制了草莓的代谢和蒸腾作用[26]。在贮藏期间，PE组的失重率低于其他包装组。这是因为PE薄膜有较高的水蒸气阻隔性，导致在贮藏过程中包装内部出现结露现象，且包装袋内有浓烈的酒精味，表明存在无氧呼吸。PLLA的失重率仅高于PE组。这是由于PLLA的WVTR，CDTR，OTR和CO_2/O_2透过比均较低，导致草莓水分流失和呼吸作用得到抑制，但同样存在结露和无氧呼吸现象，对草莓细胞产生一定的损害。所有包装组中，PLBI组的失重率最高。这是由于PLBI薄膜WVTR最高，有利于水分的排出，包装内未出现结露现象。PLBI/0.9-700薄膜的失重率介于PLBI组合PLLA组之间，这与其较高的透气性和适当的透湿性有关。这种适当的阻隔性既可以减少呼吸底物消耗和营养物质的流失，抑制草莓的无氧呼吸，又可以促进水分的排出，抑制微生物的滋生，从而延长草莓的货架期。

3　结论

本文将PBI嵌段引入低聚乳酸中，通过熔融缩聚法制备了PLBI共聚物。再经溶液浇铸法将不同粒径的HMSM填充到结晶能力较弱的PLBI柔性薄膜中。结果表明，PBI嵌段的引入提高了薄膜的柔性。HMSM的填充一定程度上降低了PLBI薄膜的柔性，但仍远高于纯的PLLA。随着HMSM粒径的增加，HMSM在薄膜中团聚更明显，薄膜柔性的降低程度下降，且薄膜中可形成更多的开放孔和连接孔，极大地提高了薄膜的气体透过性。进一步发现，PLBI/HMSM薄膜可为采后草莓提供理想的微气氛，可有效控制草莓的呼吸速率与水分蒸发，维持其较好的感官品质。本研究为基于中空介孔材料调控的透气性生鲜果蔬保鲜薄膜的开发提供了理论参考和实践指导。

参考文献：

[1] Fitzgerald R, Bass M L, Goldberg D J, *et al*. Physiochemical characteristics of poly-L-lactic acid (PLLA)[J]. Aesthetic Surgery Journal, 2018, 38: S13-S17.

[2] 刘博, 胡健, 白佳鑫, 等. 具有柔性的结晶性聚(L-乳酸)/聚衣康酸丁二醇酯共混薄膜的制备及力学和热学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 63-70.
Liu B, Hu J, Bai J X, *et al*. Preparation and mechanical and thermal properties of flexible crystallinepoly(L- lactic acid)/ polyitaconic acid butanediol blend films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 63-70.

[3] 王传兴, 朱来响, 高传慧, 等. 聚(衣康酸丁二醇酯癸二酸丁二醇酯)的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015,31(6): 17-21.
Wang C X, Zhu L X, Gao C H, *et al*. Preparation and application in toughening poly(butylene terephthalate) resin of poly(BA/MMA) core- shell structured copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 63-70.

[4] Xu J, Li T, Zhao W, *et al*. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane emulsions based on poly(butylene itaconate) ester[J]. Designed Monomers and Polymers, 2016, 4: 309-318.

[5] 朱炳臣. 化学反应工程[M]. 北京：化学工业出版社, 2013.

[6] Liu Z H, Li J, Chen L X, *et al*. Synchronous synthesis/modification of multifunctional hollow silica nanospheres through selective etching and application in catalsis[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 509: 648-655.

[7] 黄晓琳, 倪佳馨, 韩有奇, 等. 中空介孔二氧化硅微球的制备及表征分析[J]. 林产化学与工业, 2022,42(1): 64-70.
Huang X L, Ni J X, Han Y Q, *et al*. Preparation and characterization of hollow mesoporous silica microspheres[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, 42(1): 64-70.

[8] Wang X, Li X, Ito A, *et al*. Synergistic anti-tumor efficacy of a hollow mesoporous silica-based cancer vaccine and an immune checkpoint inhibitor at the local site[J]. Acta Bimaterialia, 2022, 145: 235-245.

[9] Nia M H, Koshani R, Munguia-lopez J G, *et al*. Biotemplated hollow mesoporous silica particles as efficient carriers for drug delivery[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4: 4201-4214.

[10] 李海东, 高文杰, 程凤梅, 等. 无皂乳液聚合法制备PS/TiO_2核-壳复合微球[J]. 功能材料, 2012, 43(13): 1718-1721.
Li H D, Gao W J, Cheng F M, *et al*. Preparation of PS/TiO_2 core-shell composite microspheres by soap- free emulsion polymerization[J]. Functional Materials, 2012, 43(13): 1718-1721.

[11] 云雪艳. 高韧性、高选择透过性聚乳酸薄膜的制备及其对果蔬的气调保鲜效果[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017.
Yun X Y. Preparation of poly (lactic acid) thin films with high toughness and high selectivity and permeability and their effects on fruit and vegetable air-conditioned preservation[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017.

[12] 王莉梅, 云雪艳, 成培芳, 等. PBAT/PLLA/纳米SiO_2共混薄膜的制备及其包装特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 82-89.
Wang L M, Yun X Y, Cheng P F, *et al*. Preparation and packaging properties of poly(butylene adipate terephthalate)/poly(L-lactic acid)/nano silicon dioxide blend films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1):82-89.

[13] Waller R A, Duncan D B. A bayes rule for the symmetric multiple comparisons problem[J]. Journal of the American Statistical Association, 1969, 64: 1484-1503.

[14] Guo L, Ping J, Qin J, *et al*. A comprehensive study of drug loading in hollow mesoporous silica nanoparticles: impacting factors and loading efficiency[J]. Nanomaterials, 2021, 11: 1293.

[15] Kabiri F, Mirfakhraee S, Ardakani Y H, *et al*. Hollow mesoporous silica nanoparticles for co-delivery of hydrophobic and hydrophilic molecules: mechanism of drug loading and release[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2021, 23: 226.

[16] Zhong L, He C, Xiao C, *et al*. Covalent immobilization of Candida antarctica lipase B on functionalized hollow mesoporous silica nanoparticles[J]. ChemistrySelect, 2021, 6: 3453.

[17] 陆仕稳. 以聚苯乙烯微球为模板制备中空介孔二氧化硅微球[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
Yin S L. Preparation of hollow mesoporous silica microspheres based on the polystyrene templates[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.

[18] Zhang J, Yang J, Li Q, *et al*. Preparation of WPU-based super-amphiphobic coatings functionalized by in situ modified SiOx particles and their anti-biofilm mechanism[J]. Biomaterials Science, 2021, 9: 7504-7521.

[19] 胡威. EVOH纳米纤维/PS微球复合膜的制备及对溶菌酶分离性能研究[D]. 武汉:武汉纺织大学, 2022.
Hu W. Preparation of EVOH nanofiber/PS microsphere composite membrane and study on separation performance of lysozyme[D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2022.

[20] 宋志勇, 马艺宁, 姚倩儒, 等. SiO_2含量与粒径对PLA/SiO_2复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2021, 42(21): 120-126.
Song Z Y, Ma Y N, Yao Q R, *et al*. Effect of SiO_2 content and particle size on properties of PLA/SiO_2 composite film[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(21): 120-126.

[21] Jia W, Wang J, Ma L, *et al*. Mechanical properties and thermal stability of porous polyimide/hollow mesoporous silica nanoparticles composite films prepared by using polystyrene microspheres as the pore-forming template[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137: 48792.

[22] 魏凤琴, 邓静, 曾舒, 等. 纳米SiO_2复合抗静电母粒在LLDPE中的应用研究[J]. 化工新型材料, 2015,43(10): 220-222.
Wei F Q, Deng J, Zeng S, *et al*. Research on application of nano-SiO_2 composite antistatic masterbatch in LLDPE[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(10): 220-222.

[23] Al-asmar A, Giosafatto C, Sabbah M, *et al*. Effect of mesoporous silica nanoparticles on the physicochemical properties of pectin packaging material for strawberry wrapping[J]. Nanomaterials. 2019, 10: 52.

[24] Wang L, Zhao C, Zhao L, *et al*. Effect of O_2/Ar flow ratio and heat treatment on the structure and properties of SiO_2 film prepared by magnetron sputtering[J]. Physica B: Physics of Condensed Matter, 2022, 630: 413537.

[25] Hu J, Dong, T, Bu H, *et al*. Construction of gas permeable

channel in poly(l- lactic acid) membrane and its control of the micro atmosphere in okra packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 219: 519-529.

[26] Maqbool M, Alderson P G, Ali A. Effect of a novel edible composite coating based on gum arabic and chitosan on biochemical and physiological responses of banana fruits during cold storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59: 5474-5482.

Preparation of Poly (L-lactic-co-butanediol itaconate) Membrane Functionalized by Hollow Mesoporous SiO_2 Microsphere and Its Control of the Micro Atmosphere in Strawberry Packaging

Jiatao Zhang, Wenbo Zhao, Jian Hu, Tao Sun, Tungalag Dong, Xueyan Yun

(*College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China*)

ABSTRACT: The performance of polylactic acid (PLLA) membrane for the equilibrium- modified atmosphere packaging of fruit and vegetable still needs to be further improved due to the defects of PLLA itself. In this work, PLBI copolymer was prepared by introducing polybutylene itaconate (PBI) into PLLA as flexible chain segment through melting esterification and polycondensation reaction. PLBI/HMSM membranes were prepared by filling hollow mesoporous SiO_2 microspheres (HMSM) into PLBI by solution casting method. The effects of soft segment embedding and HMSM particle size on the packaging performance of the membranes were explored, and the regulatory effect of the membranes on the micro atmosphere in strawberry packaging was evaluated. The results show that T_g of PLBI membranes is decreased by 5.4 ℃ and the elongation at break is increased by 14.3 fold compared to PLLA. After adding 0.9% of 700 nm HMSM, the carbon dioxide transmission rate (CDTR) and oxygen transmission rate (OTR) of PLBI films are increased significantly, and CDTR and OTR are about 2.2 and 3.3 times of PLLA, respectively, while the water vapor transmission rate (WVTR) decreases. Preservation results suggest that the PLBI/HMSM packaging membrane could generate an ideal high 6.9%~8.0% CO_2 and low 3.1%~4.6% O_2 atmosphere for strawberry preservation, delaying the drying and rotting of okra.

Keywords: poly(L- lactic acid); polybutylene itaconate; hollow mesoporous SiO_2 microsphere; elongation at break; gas permeability; equilibrium-modified atmosphere packaging