

# 纳米包装材料中纳米颗粒的迁移理论与实验测量研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.02.003

夏伊宁

中国农业科学院  
农业质量标准与检测技术研究所  
北京 100081

**摘要:** 从3个方面较系统地就溶液接触条件下纳米包装材料中纳米颗粒的迁移研究现状进行综述。介绍了推导纳米颗粒迁移的 Piringer 理论模型和 Simon 理论模型; 归纳了纳米颗粒在液态高分子材料和固态高分子材料中的迁移途径; 分析了纳米金属、碳纳米管、纳米黏土3种纳米颗粒迁移量实验数据。在此基础上, 对该领域未来的研究方向进行了展望, 将朝以量子点为模型颗粒研究纳米颗粒的迁移和材料降解对纳米颗粒迁移的影响方面发展。

**关键词:** 纳米技术; 纳米颗粒; 迁移理论; 迁移量

**中图分类号:** TS206      **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2017)02-0013-12

## 0 引言

纳米颗粒通常是指某一尺度或多个尺度为 1~100 nm 之间的材料<sup>[1]</sup>。它可以从自然界获取, 也可以通过纳米加工技术得到。根据尺度数量, 纳米颗粒可以细分为球状(3个尺度均为 1~100 nm, 如纳米金属)、棒状(2个尺度为 1~100 nm, 如碳纳米管)、片状(1个尺度为 1~100 nm, 如纳米黏土)。纳米颗粒最为显著的特性是具有较大的比表面积(表面积与体积之比)<sup>[2]</sup>。一般而言, 同等体积下由较小颗粒组成的材料具有较大的表面积。随着颗粒尺寸的减小, 表面积增加。当颗粒的尺寸降到纳米尺度时, 表面积的增加愈加显著, 最终, 材料的表面性质将主导材料本身的性质。因此纳米材料能表现出有别于本体材料的性能, 如光学、热学、力学、导电性与催化活性等<sup>[3-7]</sup>。将少量纳米颗粒(质量分数为 1%~5%)添加到高分子材料中, 可极大地提高材料性能<sup>[8]</sup>, 如抗菌性(纳米银)<sup>[9]</sup>、抗紫外线(纳米二氧化钛)<sup>[10]</sup>、耐磨性(纳

米二氧化硅)<sup>[11]</sup>、导电性(碳纳米管)<sup>[12]</sup>、气体阻隔性和热稳定性(纳米黏土)<sup>[13-14]</sup>等。近年来, 对高分子纳米复合材料的需求增长迅速, 2013年全球销售额已超过 12 亿美元, 预计到 2019 年将达到 42 亿美元, 应用领域涵盖包装、汽车、涂料、建筑等<sup>[8,15]</sup>。包装是高分子纳米复合材料的一个重要应用领域, 有许多研究成果已经商品化或正在商品化。在食品包装方面, 高分子纳米复合材料主要被用于啤酒瓶、碳酸饮料瓶、食品保鲜膜等产品中<sup>[16-18]</sup>。

纳米颗粒有诸多的好处, 但对人体健康及环境也存在潜在的危害<sup>[19]</sup>。纳米颗粒可以通过不同途径进入人体(见图 1), 例如从包装材料迁移到食品中, 被人体摄入<sup>[17-18]</sup>; 在生产过程中或填埋之后, 纳米颗粒从材料中迁移出来, 并释放到周围环境中(大气、水体、土壤等), 然后进入植物、动物或人体内<sup>[20-21]</sup>。目前已有许多研究尝试解释纳米颗粒与生物系统之间的相互作用, 并阐明纳米颗粒通过何种方式产生毒性<sup>[22-23]</sup>。人体模式细胞暴露实验表明, 纳米颗粒

收稿日期: 2016-11-20

作者简介: 夏伊宁(1984-), 男, 湖北浠水人, 中国农业科学院助理研究员, 博士, 主要从事纳米农药安全性评价方面的研究, E-mail: xiayingning@caas.cn

具有细胞毒性（使细胞中毒的能力）和基因毒性（破坏 DNA 的能力）<sup>[24-25]</sup>。影响纳米颗粒毒性的因素包括纳米颗粒的浓度以及纳米颗粒的物理化学性质，如颗粒大小、形状、组成、表面化学性质、生物活性等<sup>[19, 26-27]</sup>。

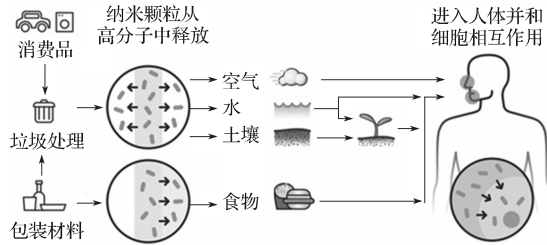


图1 纳米颗粒进入人体的可能路径

Fig. 1 Routes of potential nanoparticle exposure to humans

美国食品药品监督管理局（U. S. Food and Drug Administration, FDA）和欧盟食品安全委员会（European Food Safety Authority, EFSA）等政府机构对纳米包装材料十分关注，并积极制定相关的政策与标准以规范此类材料的使用<sup>[28-29]</sup>。研究重点之一是纳米颗粒从材料中的迁移，它直接关系到高分子纳米复合材料的应用与使用安全，而且相关研究可以为纳米颗粒在生物系统与环境中的暴露评估提供有效的数据<sup>[30-31]</sup>。尽管在不同媒介中表征纳米颗粒的手段还十分有限，但已有许多研究尝试测量不同条件下纳米颗粒从高分子纳米复合材料中的迁移，并取得了重大进展。据不完全统计，有超过 200 篇文献涉及此类研究课题，研究范围涵盖了多种纳米颗粒，多种高分子材料以及多种实验条件。这些研究初步构建了纳米颗粒迁移的理论依据和实验方法，描绘了纳米颗粒迁移的具体模式。

目前，纳米颗粒从高分子纳米复合材料中的迁移问题已经引起了工业界和学术界的共同关注，关注点为 3 个方面：一是纳米颗粒能否发生迁移；二是纳米颗粒以什么方式迁移；三是纳米颗粒的迁移量是多少。本文拟从上述 3 个方面综述近年来的相关研究成果，并展望了未来的研究方向。

## 1 纳米颗粒迁移理论

包装材料中物质迁移是一个自发的过程，迁移物从高分子材料内部向表面扩散，并通过解吸附作用从材料表面进入食品。迁移的驱动力是迁移物在包

装（固相）与食品（液相）之间的化学势差，迁移的过程是一个平衡两相中化学势的过程<sup>[32]</sup>。在包装材料中，物质迁移通常是热力学（分配）和动力学（扩散）双重作用的结果<sup>[33-34]</sup>。分配（partition）描述的是迁移达到平衡时迁移物在包装与食品中的分布，扩散（diffusion）描述的是迁移物的迁移速率。

### 1.1 Piringer 理论模型

预测包装材料中物质迁移的经验或半经验模型较多，其中，应用最广泛的为 Piringer 模型<sup>[35]</sup>。该模型将扩散系数（ $D_p$ ）与 3 个参数相关联，即迁移物的相对分子质量（ $M_r$ ，等同于分子尺寸）、温度（ $T$ ）以及扩散电导率（ $A_p$ ，仅与高分子本身有关）。

Piringer 模型为

$$D_p = 10^4 \times e^{A_p - 0.1351 \times M_r^2 + 0.003 \times M_r - \frac{10454}{T}} \quad (1)$$

Piringer 模型可以很好地预测和描述小分子物质在非极性高分子（如聚乙烯）和一些极性高分子（如聚苯乙烯）中的迁移。然而，相对于小分子物质（分子尺寸通常小于 1 nm），纳米颗粒的尺寸可谓巨大（几十到几百纳米），其相对分子质量无法量化，从而 Piringer 模型中与分子尺寸相关的参数（相对分子质量  $M_r$ ）无法用来描述纳米颗粒。

### 1.2 Simon 理论模型

为了克服 Piringer 模型的局限性，P. Simon 在 Stokes-Einstein 方程（公式 2）的基础上建立了一套新的理论模型来描述纳米颗粒的迁移<sup>[36-37]</sup>。在给定温度（ $T$ ）下，扩散系数（ $D$ ）受纳米颗粒净水压力半径（ $a$ ）和高分子动态黏度（ $\eta$ ）的影响。

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2)$$

式中  $k_B$  为波尔兹曼常数。

由公式（2），P. Simon 得到给定时间（ $t$ ）内纳米颗粒迁移的平均距离（ $r$ ），并指出纳米颗粒迁移需满足的条件为纳米颗粒到高分子表面的距离（ $x$ ）小于纳米颗粒迁移的平均距离，即

$$x \leq r = 2 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} = \left( \frac{2k_B T t}{3\pi^2 \eta a} \right)^{1/2} \quad (3)$$

即使在上述情况下，纳米颗粒迁移出来的概率（ $q$ ）也只有 1/4。于是，P. Simon 引入了一个新的参数即迁移度（migratability） $m$ ，来预测纳米颗粒在一个初始浓度下从单位面积高分子材料中迁移出的量。

$$m = qr = \left( \frac{k_B T t}{24\pi^2 \eta a} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Simon 理论模型可以预测纳米颗粒在高分子材料中的扩散系数, 以及从高分子材料中迁移出的量, 但理论值与实验值之间可能存在较大差异<sup>[38]</sup>。一些实验数据表明, Simon 理论模型高估或低估了纳米颗粒的实际迁移量<sup>[39-42]</sup>。导致偏差的原因可能有 3 个方面: 第一, Simon 理论模型描述了纳米颗粒在理想状态下的迁移, 即纳米颗粒呈球状, 高分子和纳米颗粒之间无相互作用, 以及高分子与食品之间的界面对纳米颗粒的迁移无阻碍效应, 但实际情况中, 纳米颗粒的迁移显然不能完全满足上述前提条件, 如许多纳米颗粒并非球状, 或与高分子之间有较强的相互作用; 第二, Stokes-Einstein 公式通常用来描述纳米颗粒在液体中的扩散, 并不适用于描述其在固体中(如高分子)的扩散, 虽然高分子中的无定形区域在某种程度上可以视作黏度很大的流体(比通常的液体黏度高几个数量级); 第三, Stokes-Einstein 公式中静水压力半径( $a$ )并不能真实反映纳米颗粒的实际尺寸, 尤其是纳米颗粒非球状的情况下。尽管 Simon 理论模型尚缺乏实验数据的有力支持, 但该理论模型表明纳米颗粒从高分子材料中迁移并非易事, 除非满足一些特定的条件: 第一, 纳米颗粒的半径接近 1 nm; 第二, 纳米颗粒距离高分子材料表面很近; 第三, 纳米颗粒和高分子之间无相互作用。然而, 通常添加到高分子材料中的纳米颗粒尺寸远大于 1 nm, 其迁移未必遵循小分子添加剂的迁移规律, 即从高分子材料内部扩散到高分子材料表面。

## 2 纳米颗粒迁移途径

为解释纳米颗粒发生迁移的原因, 学者们做了大量的研究。本文将现有研究成果进行归纳, 总结了纳米颗粒发生迁移的途径。

### 2.1 液态高分子材料中的迁移

Stokes-Einstein 方程表明, 纳米颗粒的迁移和高分子材料的黏度成反比, 即当高分子材料的黏度显著降低时, 纳米颗粒迁移的概率大大增加。一些研究结果表明, 高分子熔融状态下, 纳米黏土颗粒会在高分子材料表面结块<sup>[43-45]</sup>。此现象表明, 高分子熔融状态下纳米黏土颗粒从高分子内部向高分子表面迁移, 并在表面发生团聚。纳米黏土颗粒迁移的原因有 2 个

方面: 第一, 熔融状态下表面活性剂(纳米黏土的改性剂)和相容剂(用于改善纳米颗粒和高分子之间的相互作用)的分解产生了大量气泡, 推动纳米黏土颗粒向高分子表面运动<sup>[45-46]</sup>; 第二, 熔融状态下纳米黏土的表面能小于高分子的表面能, 导致纳米黏土颗粒从高分子材料中分离出来, 并向材料表面发生聚集。颗粒的尺寸是影响纳米黏土迁移的一个重要因素, 剥离型黏土颗粒(小尺寸)相比团簇型黏土颗粒(大尺寸)更容易发生迁移<sup>[47-48]</sup>。

### 2.2 固态高分子材料中的迁移

高分子材料从固态切换到液态是纳米颗粒发生迁移的一种条件。然而, 包装材料通常在固态下使用, 并且使用温度远低于材料的熔点。包装材料内的物质迁移依赖于高分子材料中的自由体积以及高分子链段的运动。相比高分子的自由体积, 纳米颗粒的尺寸太大(几十到几百纳米), 会使它们在高分子材料中的运动受到极大限制, 降低其迁移的可能性。C. A. Diaz 等人<sup>[49]</sup>用荧光素标定纳米黏土颗粒, 并追踪其从高分子材料向溶液中的迁移。通过共聚焦扫描电镜观察到了带有荧光的纳米颗粒出现在溶液中, 藉此说明固态高分子材料中的纳米颗粒发生了迁移。

使纳米颗粒从固态高分子材料向溶液中的迁移存在 2 种途径。

1) 降低纳米颗粒的尺寸, 使之接近或者小于高分子的自由体积。这种情况的发生, 一般伴随着纳米颗粒(尤其是纳米金属)的溶解并向溶液中释放离子, 通常纳米颗粒保留在高分子材料中。发生溶解的纳米颗粒可能在高分子材料表面, 也可能在高分子材料内部。因此, 离子的释放既可以发生在高分子材料表面, 也可以发生在高分子材料内部, 两者之间的迁移数量关系尚不明确。

2) 高分子材料表面的纳米颗粒在未发生溶解的情况下迁移。这种现象称为表面现象(surface phenomenon), 导致纳米颗粒迁移的因素包括高分子材料表面的溶胀、降解、溶解、剥离等。M. Factor 等人<sup>[50]</sup>的研究结果, 间接证明了纳米颗粒可以通过表面现象发生迁移。他们观察到超临界二氧化碳环境下纳米黏土颗粒向线性低密度聚乙烯中渗透。显微镜观察结果表明, 纳米颗粒会渗入高分子材料表面, 但没有进一步深入到高分子材料内部。如果纳米颗粒可以渗入高分子材料表面, 则反向过程(纳米颗粒从高分子材料表面的释放)也可以发生。

### 3 纳米颗粒迁移实验测量

目前,对纳米颗粒的迁移进行实验测量仍有许多困难<sup>[51]</sup>。首先,影响纳米颗粒迁移量的因素较多,且对检测纳米颗粒迁移量的仪器灵敏度要求极高;其次,大部分仪器分析手段无法对纳米颗粒进行直接测量,只能对组成纳米颗粒的某些元素进行测量。由此导致2种问题的出现:一是环境中同种元素会对检测结果造成干扰;二是无法区分检测到的元素是来自于纳米颗粒的溶解,还是纳米颗粒本身的迁移。尽管存在诸多困难,学者们仍坚持不懈地对纳米颗粒的迁移进行实验测量,主要包括以下3类纳

米颗粒。

#### 3.1 纳米金属

纳米金属种类繁多,既包含了由单一元素组成的纳米颗粒,也包含了由金属氧化物或氮化物组成的纳米颗粒。包装材料中添加纳米金属的主要目的是抗菌和抗紫外线。由于纳米金属的成分比较单一,分析检测方法比较成熟,对纳米颗粒的迁移研究大多集中在纳米金属。学者们对纳米金属在PE(polyethylene)、PVC(polyvinyl chloride)、PP(polypropylene)、Silicone等高分子材料中的迁移进行了检测。纳米银的使用最为广泛,因此对纳米银的迁移研究也最为普遍。部分纳米金属迁移检测结果如表1所示。

表1 纳米金属从纳米包装材料向溶液中的迁移  
Table 1 Release of nanometal from nanocomposite packaging materials

纳米颗粒	高分子材料	质量分数 /%	食品或食品模拟液	实验条件	最大迁移量	文献
Ag	PE	0.1	水, 4% 乙酸, 95% 乙醇, 正己烷	50 °C, 15 d	0.4 μg/dm <sup>2</sup>	52
Ag	PE	约 0.23	3% 乙酸, 95% 乙醇	70 °C, 9 h	质量分数 5.6%	53
Ag	PE	0.5	水, 3% 乙酸	40 °C, 10 d	0.38 mg/L	54
Ag	PVC	5.0	鸡肉	20 °C, 4 d	3.94 mg/kg	55
Ag	PE	0.5	鸡肉	8 °C, 3 d	0.042 mg/kg	56
Ag	PE, PP	-	3% 乙酸, 50% 乙醇	40 °C, 10 d	3.15 μg/dm <sup>2</sup>	57
Ag	PE, PP	-	水, 10% 乙醇, 95% 乙醇, 3% 乙酸	20 °C, 10 d; 40 °C, 10 d; 70 °C, 2 h	0.017 mg/kg	58
Ag	PE	1.0	水, 苹果, 面包, 黄油, 奶酪, 橘子汁等	40 °C, 7 d; 40 °C, 10 d	0.029 mg/L	59
Ag	PE	0.5, 2.0, 5.0	水, 3% 乙酸	60, 70 °C, 2 h, 10 d	1.75 mg/L	60
Ag	PE	约 0.04	3% 乙酸, 50% 乙醇	20 °C, 14 d; 40 °C, 10 d; 70 °C, 6 d	质量分数 1.3%	61
Cu	PE	0.5	鸡肉	22 °C, 3 d	0.382 mg/kg	62
Cu	PE	0.05, 0.25	水, 3% 乙酸, 10% 乙醇, 米醋等	40 °C, 10 d; 70 °C, 2 h	0.540 mg/L	63
TiN	PE	0.1	3% 乙酸, 95% 乙醇	60 °C, 10 d	<0.024 mg/kg	64
TiO <sub>2</sub>	PE	0.025	3% 乙酸, 50% 乙醇	25, 70, 100 °C, 8 h	0.012 mg/kg	65
TiO <sub>2</sub>	Silicone	-	水, 3% 乙酸, 5 g/L 柠檬酸	100 °C, 8 h	0.147 mg/dm <sup>2</sup>	66

由表1可知,对纳米金属的迁移检测研究涵盖了不同尺寸的颗粒(从几纳米到几百纳米)、不同种类的高分子材料(从聚乙烯等非极性高分子到聚氯乙烯等极性高分子)以及不同类型的食品(鸡肉、果汁、牛奶等)或食品模拟液(水、体积分数为3%的乙酸溶液、水和乙醇的混合液等)。几乎所有的研究(利用电镜等表征手段<sup>[58-60]</sup>)都检测到了纳米银的迁移,但受仪器分析手段的限制,定量分析还存在一定困难,无法判断所检测到的银元素有多少来自于纳米银的溶解,有多少来自于纳米银颗粒的迁移。一般而言,银元素主要来自于纳米银的溶解,其迁移量取决于纳米银在溶液中的溶解度,酸性环境下的迁移量要大于中性环境下的迁移量。对于其它纳米金属的迁移,其方式与纳米银差别不大。

纳米金属的迁移,还要考虑高分子材料中其它添加剂的影响。SU Q. Z. 等人<sup>[61]</sup>研究了抗氧化剂和光稳定剂对纳米银从聚乙烯膜中迁移的影响。研究发现,有添加剂的情况下纳米银的迁移量要远小于没有添加剂的情况。可能的原因是添加剂的存在极大地延缓了纳米银的氧化过程(纳米银迁移的一个重要途径),从而减少了纳米银的释放。在LIN Q. B. 等人<sup>[65]</sup>的研究中,此类添加剂的存在却增加了纳米二氧化钛从聚乙烯膜中的释放。因此,小分子添加剂对纳米金属迁移的影响是一个复杂的过程,需要做进一步的研究。

#### 3.2 碳纳米管

碳纳米管作为一维纳米材料,具有优异的力学、化学和电学性能。添加碳纳米管的高分子材料通常

比不添加的高分子材料表现出更高的物理机械强度, 更好的化学稳定性能、热稳定性能和导电性能<sup>[67-69]</sup>。近年来, 碳纳米管的需求量快速增加, 2014 年的市场份额达到 1.6 亿美元, 并以每年超过 20% 的速度增长, 预计到 2019 年, 碳纳米管的市场份额将达到 6.7 亿美元<sup>[70]</sup>。碳纳米管主要用作制备高分子/碳纳米管复合材料, 该复合材料被广泛用于汽车制造、航空航天、电子、能源、建筑、包装等领域。出于成本的考虑, 碳纳米管在包装材料中的应用还很有限。C. Kingston 等人<sup>[71]</sup>对碳纳米管在聚合物材料中的迁移研究进行了总结, 并对碳纳米管的迁移特性进行了描述。碳纳米管在不同的高分子材料(树脂涂料、尼龙、聚脲醛、聚碳酸酯等)中都表现出一定的迁移性, 主要是受高分子材料降解及磨损的影响, 其中降解的因素多种多样, 包括光照、氧化、高温、溶液接触等。Xia Y. N. 等人<sup>[72]</sup>研究了碳纳米管从两种不同高分子材料(非极性聚丙烯和极性尼龙 6)向溶液中的迁移特性。尽管修饰后的碳纳米管对两种高分子材料表现出不同的亲和性, 但从两种材料中的迁移量并无明显差异(约 0.022 mg/dm<sup>2</sup>), 这说明碳纳米管和高分子之间的相互作用对碳纳米管的迁移没有显著影响。碳纳米管的迁移主要是随着高分子碎片从材料表面脱落一同进入溶液, 即碳纳米管包埋在脱落的高分子碎片之中。此外, 碳纳米

管表现出极强的稳定性, 其结构在聚合物加工前后及迁移前后没有发生明显变化。

### 3.3 纳米黏土

纳米黏土产于自然界中的硅酸盐类矿物质, 为层状结构的纳米颗粒。每一片层通常由一层含铝( $\text{Al}^{3+}$ )或镁( $\text{Mg}^{2+}$ )的八面体夹在两层含硅( $\text{Si}^{4+}$ )的四面体之间组成<sup>[73]</sup>。片层与片层之间含有金属阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等), 可与其它阳离子有机物(如季氨盐类表面活性剂)发生离子交换, 使纳米黏土由亲水性变为亲油性, 以便更好地分散到高分子材料之中<sup>[74]</sup>。20 世纪 80 年代, 第一个商业化的高分子/纳米黏土复合材料在日本丰田公司问世, 主要是通过向尼龙中添加纳米黏土形成纳米复合材料, 用于汽车零部件的生产<sup>[75]</sup>。此后, 纳米黏土的应用逐渐推广到其它高分子材料中, 如 PE<sup>[76]</sup>、PP<sup>[77]</sup>、PET (polyethylene terephthalate)<sup>[78]</sup>、PS (polystyrene)<sup>[79]</sup>、PVC<sup>[80]</sup>、PLA (polylactic acid)<sup>[81]</sup>、PVA (polyvinyl alcohol) 等。截至 2014 年, 高分子/纳米黏土复合材料的消费量达到 225 000 t, 超过整个纳米复合材料消费量的一半, 主要被用于生产汽车零部件和包装材料<sup>[8, 15]</sup>。

由于高分子/纳米黏土复合材料使用量巨大, 因此纳米黏土从高分子材料中的迁移也备受关注, 越来越多的研究涉及这一领域(见表 2)。

表 2 纳米黏土从纳米包装材料向溶液中的迁移

Table 2 Release of nanoclay from nanocomposite packaging materials

高分子材料	质量分数 /%	食品或食品模拟液	实验条件	最大迁移量	文献
PE		3% 乙酸, 10% 乙醇	40 °C, 10 d, 70 °C, 2 h	5.16 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (铝离子)	82
PLA	5	95% 乙醇	40 °C, 10 d	未检测到	83
starch	4	生菜	40 °C, 10 d	0.19 mg/kg (硅离子)	84
wheat gluten	5	水, 3% 乙酸, 15% 乙醇, 橄榄油	高压, 40 °C, 10 d	1 mg/kg (铝离子); 4.5 mg/kg (硅离子)	85
PET	3	3% 乙酸	45 °C, 90 d	0.34 mg/kg (铝离子); 9.5 mg/kg (硅离子)	86
PP & nylon	PP: 3; nylon: 5	乙醇	22 °C, 30 d; 40 °C, 30 d; 70 °C, 10 d	6 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ (纳米黏土)	87
PP/PVA/PP	PVA: 4	水, 3% 乙酸, 15% 乙醇, 橄榄油, 葡萄籽油, 椰子油	20 °C, 10 d; 40 °C, 10 d; 70 °C, 10 d	0.90 mg/dm <sup>2</sup>	88

Y. Echegoyen 等人<sup>[82]</sup>测量了纳米黏土从两种商业化的纳米包装袋中的迁移, 发现水相溶液(体积分数为 10% 的乙醇溶液和 3% 的醋酸溶液)接触条件下纳米黏土的迁移主要以离子溶出为主, 但也有部分纳米颗粒发生了整体迁移, 并在溶液中呈现不

同形态和尺寸。离子溶出的部分受到纳米黏土在溶液中溶解度的影响, 无论是酸性还是中性环境, 硅的溶解度均大于铝。因此, 硅离子的释放量大于铝离子, 且溶液中硅/铝的比值大于纳米黏土中硅/铝的比值<sup>[83, 85]</sup>, 这也是判断纳米黏土是否以离子溶出

方式发生迁移的重要标志。有机相溶液（如乙醇）接触条件下，纳米黏土不发生或极难溶解，主要表现为颗粒的迁移，溶液中硅/铝的比值接近纳米黏土中硅/铝的比值<sup>[87]</sup>。Xia Y. N. 等人<sup>[87]</sup>比较了纳米黏土从两种不同高分子材料（聚丙烯和尼龙6）向乙醇溶液中的迁移，发现同等条件下纳米黏土的迁移主要受其与高分子之间相互作用（即亲和性）的影响。纳米黏土与尼龙6的亲合性要好于与聚丙烯的亲合性，故从聚丙烯（非极性）中的迁移量大于从尼龙6（极性）中的迁移量，这说明较强的亲和性会降低纳米黏土的迁移量。此外，温度对纳米黏土的迁移亦有显著影响，无论是水相还是有机相，高温下的迁移量均大于低温下的迁移量<sup>[81, 88]</sup>。

与其他纳米颗粒不同，纳米黏土通常用表面活性剂进行改性。表面活性剂是一类具有两亲性（亲水和亲油）的小分子物质，以离子交换和物理吸附的方式加载到纳米黏土之中，可增强纳米黏土对高分子材料的亲和性，从而均匀地分散到高分子材料之中<sup>[73]</sup>。在研究纳米黏土迁移时，除需考虑颗粒迁移外，还应考虑表面活性剂的迁移。在加工过程中，高分子链段的插层以及与纳米黏土颗粒之间的摩擦可导致表面活性剂从纳米黏土中脱离出来，进入高分子材料。此种情况下，表面活性剂作为独立的迁移物迁移到溶液中，其迁移行为和其它小分子添加剂类似，符合 Fick 扩散定律<sup>[89]</sup>。目前，仅有少数研究涉足表面活性剂从高分子/纳米黏土复合材料中的迁移<sup>[86, 90]</sup>。与纳米黏土颗粒相比，表面活性剂的迁移量巨大，当纳米黏土和高分子间相互作用较强时，会有更多的表面活性剂在加工过程中从纳米黏土中脱离进入高分子材料，从而增加向溶液中的迁移量<sup>[87]</sup>。对此，需要做进一步研究，以确保高分子/纳米黏土复合材料的使用安全。

## 4 结论与展望

综合现有研究证明，纳米颗粒可以从包装材料向溶液中迁移，主要有3种迁移方式（见图2）。

第一，纳米颗粒整体发生迁移。考虑到纳米颗粒的尺寸较大，此类迁移只发生在材料表面，但因受纳米颗粒与溶液间相互作用的影响，纳米颗粒的结构和形态可能发生变化。

第二，纳米颗粒随高分子碎片的脱落发生迁移。此类迁移亦发生在材料表面，由于纳米颗粒包埋在高

分子碎片中，其结构与形态一般不会发生变化。

第三，纳米颗粒在材料内部溶解并向溶液中释放离子。此类迁移既可发生在材料表面，也可发生在材料内部，但纳米颗粒的结构和形态完全被破坏。

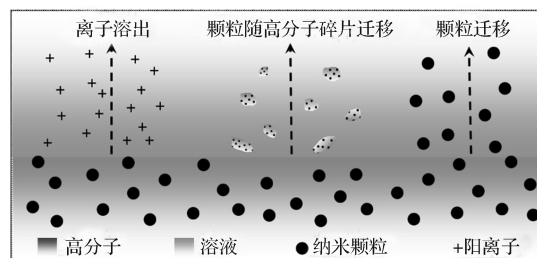


图2 纳米颗粒从高分子材料向溶液中迁移的3种方式  
Fig. 2 Three ways of nanoparticle release from polymers into solvents

当迁移方式为前2种时，迁移只发生在材料表面，可归结为表面现象，纳米颗粒的迁移量极小。当迁移方式为第3种时，纳米颗粒的迁移量还受到纳米颗粒在溶液中溶解度的影响。总而言之，纳米颗粒的迁移受纳米颗粒、高分子和溶液三者间相互作用的影响，其中纳米颗粒与高分子之间的相互作用为主导因素，通过降低纳米颗粒尺寸可减弱此种相互作用，从而增加纳米颗粒的迁移性。溶液与高分子之间的相互作用主要表现为溶液对高分子材料的增塑、溶胀和溶解效应，此种相互作用是高分子材料表面纳米颗粒迁移的重要诱因。纳米颗粒与溶液之间的相互作用主要影响纳米颗粒在溶液中的溶解，因此纳米颗粒的迁移量与其在溶液中的溶解度呈正相关。

研究纳米颗粒迁移的过程是一个研究纳米颗粒、高分子与溶液三者间相互作用的过程。由于纳米颗粒的特性不同于小分子物质，在研究纳米颗粒迁移时需要引入新的理论方法和仪器方法。随着高分子纳米复合材料的广泛应用以及仪器分析手段的不断进步，必将进一步深化对纳米颗粒的迁移研究，特别是在以下2个方面。

第一，以量子点（quantum dots）为模型颗粒研究纳米颗粒的迁移。量子点是一类极小颗粒或纳米晶粒的总称，尺寸从几纳米到几十纳米。与其它纳米颗粒不同，量子点具有发射荧光的能力，可用荧光镜对其进行追踪，从而能更深入地了解纳米颗粒的迁移行为。K. V. Pillai 等人<sup>[91]</sup>研究了一种核壳结构的半导体量子点（CdSe/ZnS）从低密度聚乙烯（low density polyethylene, LDPE）向溶液中的迁移。结果

表明, 颗粒尺寸对量子点的迁移有显著影响, 尺寸小的量子点比尺寸大的量子点更容易发生迁移, 且迁移量更大。此外, 溶解是量子点发生迁移的主要方式, 发生溶解的量子点数量从高分子表面向高分子内部呈递减趋势。由于量子点的种类繁多、大小可调、表面化学性质可调, 这些特性使得量子点成为研究高分子材料中纳米颗粒迁移的理想模型颗粒。量子点的使用有助于了解纳米颗粒、高分子与溶液三者间的相互作用, 从而有助于了解纳米颗粒的迁移行为。目前, 对量子点在高分子材料中的迁移研究较少, 有待加强。

第二, 材料降解对纳米颗粒迁移的影响。近年来, 以可降解高分子/纳米颗粒复合材料为代表的纳米活性包装已成为包装研究领域的热门方向。在研究纳米颗粒从可降解高分子材料中的迁移时, 需考虑材料降解对纳米颗粒迁移的影响。导致高分子材料降解的原因较多, 如氧化、水解、紫外照射等。降解的结果为分子量的降低, 甚至质量的流失。B. Schmidt 等人<sup>[93]</sup>发现分子量的大小可以间接影响纳米颗粒的迁移, 以聚乳酸(PLA)为例, 分子量的降低可增加纳米颗粒的迁移量。SUNG L. P. 等人<sup>[94-95]</sup>系统研究了紫外照射条件下纳米颗粒从聚酯涂料中的迁移。聚酯涂料在紫外照射下发生降解, 并伴随有表面质量的流失, 但是不同的纳米颗粒表现出不同的迁移行为。纳米二氧化硅颗粒在涂料表面团聚并发生迁移, 迁移量与降解程度正相关。碳纳米管在涂料表面交织成网, 进而阻碍了涂料的降解以及碳纳米管的迁移。高分子材料的降解在何种程度上影响纳米颗粒的迁移, 有待进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] RAO C N R, CHEETHAM A K. Science and Technology of Nanomaterials: Current Status and Future Prospects[J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(12): 2887-2894.
- [2] CUENOT S, FRETIGNY C, DEMOUSTIERCHAMPAGNE S, et al. Surface Tension Effect on the Mechanical Properties of Nanomaterials Measured by Atomic Force Microscopy[J]. Physical Review B, 2004, 69(16). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.165410.
- [3] RAO C N R, MÜLLER A, CHEETHAM A K. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications[M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2006: 10-33.
- [4] SUN Y P, FU K F, LIN Y, et al. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, 35(12): 1096-1104.
- [5] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1221-1230.
- [6] RAY P C. Size and Shape Dependent Second Order Nonlinear Optical Properties of Nanomaterials and Their Application in Biological and Chemical Sensing[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(9), 5332-5365.
- [7] METERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(4): 427-556.
- [8] PATEL H A, SOMANI R S, BAJAJ H C, et al. Nanoclays for Polymer Nanocomposites, Paints, Inks, Greases and Cosmetics Formulations, Drug Delivery Vehicle and Waste Water Treatment[J]. Bulletin of Materials Science, 2006, 29(2): 133-145.
- [9] DE MOURA M R, MATTOSO L H C, ZUCOLOTTO V. Development of Cellulose-Based Bactericidal Nanocomposites Containing Silver Nanoparticles and Their Use as Active Food Packaging[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109(3): 520-524.
- [10] DIAZ-VISURRAGA J, MELÉNDREZ M F, GARCÍA A, et al. Semitransparent Chitosan-TiO<sub>2</sub> Nanotubes Composite Film for Food Package Applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(6): 3503-3515.
- [11] WANG J, ZHU Y F, FU Y Q. Abrasion Resistance of Biaxially Oriented Polypropylene Films Coated with Nanocomposite Hard Coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 697-701.
- [12] BEHABTU N, YOUNG C C, TSENTALOVICH D E, et al. Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity[J]. Science, 2013, 339(6116): 182-186.
- [13] PRASEETHA P N, SUREJ R, GEORGE K E, et al. In situ Polymerization of Styrene Using Nanoclay and Optimization of Strength Using Central Composite Design[J]. International Journal of Engineering Research and Applications, 2012, 2: 1045-1049.
- [14] PASSAGLIA E, BERTOLDO M, CERIEGI S, et al.

- Oxygen and Water Vapor Barrier Properties of MMT Nanocomposites from Low Density Polyethylene or EPM with Grafted Succinic Groups[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8(4): 1690–1699.
- [15] BCC Research. Global Markets for Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, and Nanotubes[R/OL]. Wellesley: BCC Research Inc., 2014: 10. <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanocomposites-market-nan021f.html>.
- [16] XIA Y N, RUBINO M, AURAS R. Detection and Quantification of Montmorillonite Nanoclay in Water-Ethanol Solutions by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Food Additives and Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 2013, 30(12): 2177–2183.
- [17] CHAUDHRY Q, SCOTTER M, BLACKBURN J, et al. Applications and Implications of Nanotechnologies for the Food Sector[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2008, 25(3): 241–258.
- [18] SILVESTRE C, DURACCIO D, CIMMINO S. Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(12): 1766–1782.
- [19] CHAU C F, WU S H, YEN G C. The Development of Regulation for Food Nanotechnology[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(5): 269–280.
- [20] GOTTSCHALK F, NOWACK B. The Release of Engineered Nanomaterials to the Environment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5): 1145–1155.
- [21] RAYNOR P C, CEBULA J I, SPANQENBERGER J S, et al. Assessing Potential Nanoparticles Release During Nanocomposite Shredding Using Direct-Reading Instruments[J]. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2012, 9(1): 1–13.
- [22] THOMAS T, THOMAS K, SADRIEH N, et al. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part VII: Evaluating Consumer Exposures to Nanoscale Materials[J]. *Toxicological Sciences*, 2006, 91(1): 14–19.
- [23] LIN D, TIAN X, WU F, et al. Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, 39(6): 1896–1908.
- [24] LI P R, WEI J C, CHIU Y F, et al. Evaluation on Cytotoxicity and Genotoxicity of the Exfoliated Silicate Nanoclay[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(6): 1608–1613.
- [25] LORDAN S, KENNEDY J E, HIGGINBOTHAM C L. Cytotoxic Effects Induced by Unmodified and Organically Modified Nanoclays in the Human Hepatic HepG2 Cell Line[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2011, 31(1): 27–35.
- [26] LAUTERWASSER C. Opportunities and Risks of Nanotechnologies[M]. London: Allianz AG, Centre for Technology/OECD, 2005: 11–56.
- [27] MORTIMER G. The Interaction of Synthetic Nanoparticles with Biological Systems[D]. Brisbane: University of Queensland, 2011.
- [28] European Food Safety Authority. The Potential Risks Arising from Nanoscience and Nanotechnologies on Food and Feed Safety[J/OL]. *EFSA Journal*, 2009, 7(3): 1–39. <http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/scdoc/958.htm>.
- [29] Food and Drug Administration. 2013 Nanotechnology Regulatory Science Research Plan[EB/OL]. [2016–09–11]. <http://www.fda.gov/ScienceResearch/SpecialTopics/Nanotechnology/ucm273325.htm>.
- [30] European Food Safety Authority. Guidance on the Risk Assessment of the Application of Nanoscience and Nanotechnologies in the Food and Feed Chain[J/OL]. *EFSA Journal*, 2011, 9(5): 2140–2175. [2016–11–12]. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2140.pdf>.
- [31] National Research Council. Research Progress on Environmental, Health, and Safety Aspects of Engineered Nanomaterials[R/OL]. Washington: National Academy Press, 2013. [2016–11–21]. [http://www.nap.edu/catalog.php?record\\_id=18475](http://www.nap.edu/catalog.php?record_id=18475)
- [32] GILBERT S G, MILTZ J, GIACIN J R. Transport Consideration of Potential Migrants from Food Packaging Material[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1980, 4(1/2): 27–49.
- [33] KARAYANNI S T, DEMERTZIS P G, KONTOMINAS M G. Adsorption of Vinylchloride onto Plasticized Polyvinylchloride by Classical Partition in the Presence of Various Food Simulating Solvents: Migration Aspects[J]. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 1987, 20: 202–206.
- [34] KOSZINOWSKI J, PIRINGER O G. Food/Package Compatibility and Migration[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 1987, 3(2): 96–111.
- [35] BRANDSCH J, MERCEA P, RÜTER M, et al. Migration Modelling as a Tool for Quality Assurance of Food Packaging[J]. *Food Additives & Contaminants*,



- 2002, 19(S1): 29–41.
- [36] SIMON P, CHAUDHRY Q, BAKOŠ D. Migration of Engineered Nanoparticles from Polymer Packaging to Food: A Physicochemical View[J]. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2008, 47: 105–113.
- [37] ATKINS P W. *Physical Chemistry*[M]. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998: 10–14.
- [38] DUNCAN T V, PILLAI K. Release of Engineered Nanomaterials from Polymer Nanocomposites: Diffusion, Dissolution, and Desorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(1): 2–19.
- [39] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Evaluation and Simulation of Silver and Copper Nanoparticle Migration from Polyethylene Nanocomposites to Food and an Associated Exposure Assessment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(6): 1403–1411.
- [40] BOTT J, STÖRMER A, FRANZ R. Migration of Nanoparticles from Plastic Packaging Materials Containing Carbon Black into Foodstuffs[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(10): 1769–1782.
- [41] BOTT J, STÖRMER A, FRANZ R. A Model Study into the Migration Potential of Nanoparticles from Plastics Nanocomposites for Food Contact[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2014, 2(2): 73–80.
- [42] TUTEJA A, MACKAY M E, NARAYANAN S, et al. Breakdown of the Continuum Stokes-Einstein Relation for Nanoparticle Diffusion[J]. *Nano Letter*, 2007, 7(5): 1276–1281.
- [43] TANG Y, HU Y, LI B, et al. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites and Intumescent, Flame-Retardant Montmorillonite Synergism in Polypropylene Nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 2004, 42(23): 6163–6173.
- [44] HAO J W, LEWIN M, WILKIE C A, et al. Additional Evidence for the Migration of Clay upon Heating of Clay-Polypropylene Nanocomposites from X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2482–2485.
- [45] LEWIN M. Reflections on Migration of Clay and Structural Changes in Nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(9/10): 758–763.
- [46] TANG Y, LEWIN M. New Aspects of Migration and Flame Retardancy in Polymer Nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(11): 1986–1995.
- [47] TANG Y, LEWIN M, PEARCE E M. Effects of Annealing on the Migration Behavior of PA6/Clay Nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(18): 1545–1549.
- [48] ZAMMARANO M, GILMAN J W, NYDEN M, et al. The Role of Oxidation in the Migration Mechanism of Layered Silicate in Poly(Propylene) Nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(9): 693–696.
- [49] DIAZ C A, XIA Y N, RUBINO M, et al. Fluorescent Labeling and Tracking of Nanoclay[J]. *Nanoscale*, 2012, 5(1): 164–168.
- [50] FACTOR M, LEE S. Quantitative Analysis of Cloisite 93A Infused into Linear Low-Density Polyethylene and Maleated Linear Low-Density Polyethylene in a Supercritical Carbon Dioxide Medium[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(4): 3329–3333.
- [51] SZAKAL C, ROBERTS S M, WESTERHOFF P, et al. Measurement of Nanomaterials in Foods: Integrative Consideration of Challenges and Future Prospects[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3128–3135.
- [52] HUANG Y M, CHEN S X, BING X, et al. Nanosilver Migrated into Food-Simulating Solutions from Commercially Available Food Fresh Containers[J]. *Packaging Technology & Science*, 2011, 24(5): 291–297.
- [53] SONG H, LI B, LIN Q B, et al. Migration of Silver from Nanosilver-Polyethylene Composite Packaging into Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2011, 28(12): 1758–1762.
- [54] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Silver Migration from Nanosilver and a Commercially Available Zeolite Filler Polyethylene Composites to Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(6): 1132–1140.
- [55] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Migration and Exposure Assessment of Silver from a PVC Nanocomposite[J]. *Food Chemistry*, 2013, 39(1/2/3/4): 389–397.
- [56] CUSHEN M, KERRY J, MORRIS M, et al. Evaluation and Simulation of Silver and Copper Nanoparticle Migration from Polyethylene Nanocomposites to Food

- and an Associated Exposure Assessment[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(6): 1403–1411.
- [57] ECHEGOYEN Y, NERIN C. Nanoparticle Release from Nano-silver Antimicrobial Food Containers[J]. *Food & Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 2013, 62: 16–22.
- [58] ARTIAGA G, RAMOS K, RAMOS L, et al. Migration and Characterization of Nanosilver from Food Containers by AF4-ICP-MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 166(S1/2/3): 76–85.
- [59] METAK A M, NABHANI F, CONNOLLY S N. Migration of Engineered Nanoparticles from Packaging into Food Products[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 781–787.
- [60] HANNON J C, KERRY J P, CRUZROMERO M, et al. An Assessment of the Migration Potential of Nanosilver from Nanoparticle Coated Low Density Polyethylene Food Packaging into Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2015, 33(1): 167–178.
- [61] SU Q Z, LIN Q B, CHEN C F, et al. Effect of Antioxidants and Light Stabilizers on Silver Migration from Nanosilver-Polyethylene Composite Packaging Films into Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2015, 32(9): 1561–1566.
- [62] SINGH G, STEPHAN C, WESTERHOFF P, et al. Measurement Methods to Detect, Characterize, and Quantify Engineered Nanomaterials in Foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13: 693–704.
- [63] LIU F, HU C Y, ZHAO Q, et al. Migration of Copper from Nanocopper/LDPE Composite Films[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(11): 1741–1749.
- [64] BOTT J, STÖRMER A, FRANZ R. A Model Study into the Migration Potential of Nanoparticles from Plastics Nanocomposites for Food Contact[J]. *Food Packaging & Shelf Life*, 2014, 2(2): 73–80.
- [65] LIN Q B, LI H, ZHONG H N, et al. Migration of Ti from Nano-TiO<sub>2</sub>-Polyethylene Composite Packaging into Food Simulants[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2014, 31(7): 1284–1290.
- [66] GOLJA V, DRAŽIĆ G, LORENZETTI M, et al. Characterisation of Food Contact Non-stick Coatings Containing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Study of Their Possible Release into Food[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2017, 34(3): 421–433.
- [67] SAFADI B, ANDREWS R, GRULKE E A. Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(14): 2660–2669.
- [68] DONDERO W E, GORGA R E. Morphological and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polymer Composites via Melt Compounding[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, 44(5): 864–878.
- [69] KOVAL' CHUK A A, SHCHEGOLIKHIN A N, SHEVCHENKO V G, et al. Synthesis and Properties of Polypropylene/Multiwall Carbon Nanotube Composites[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(9): 3149–3156.
- [70] BCC Research. Global Markets and Technologies for Carbon Nanotubes[R/OL]. Wellesley: BCC Research Inc., 2015: 6–8. <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/carbon-nanotubes-global-markets-technologies-report-nan024f.html>.
- [71] KINGSTON C, ZEPP R, ANDRADY A, et al. Release Characteristics of Selected Carbon Nanotube Polymer Composites[J]. *Carbon*, 2014, 68: 33–57.
- [72] XIA Y N, UNALAN I U, RUBINO M, et al. Carbon Nanotube Release from Polymers into a Food Simulant[J]. *Environmental Pollution*, in Review, ENVPOL\_2017–848.
- [73] RAY S S, OKAMOTO M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11): 1539–1641.
- [74] PRADOL A S, KARTHIKEYAN C S, NUNES S P, et al. Organic Modification of Layered Silicates: Structural and Thermal Characterizations[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 970–975.
- [75] OKADA A, KAWASUMI M, USUKI A A, et al. Synthesis and Properties of Nylon-6/Clay Hybrids[C]// *Proceedings MRS Symposium on Polymer-Based Molecular Composites*. Pittsburgh: [s. n.], 1990, 171: 45–50.

- [76] MORAWIEC J, PAWLAK A, SLOUF M, et al. Preparation and Properties of Compatibilized LDPE/Organo-Modified Montmorillonite Nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(5): 1115–1122.
- [77] CHEN L, WONG S C, LIU T X, et al. Deformation Mechanisms of Nanoclay-Reinforced Maleic Anhydride-Modified Polypropylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(14): 2759–2768.
- [78] FROUNCHI M, DOORBASH A. Oxygen Barrier Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Nanocomposite Films[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2009, 294(1): 68–74.
- [79] KACI M, REMILI C, BRUZAUD S, et al. Effect of Photooxidation on Polystyrene/Cloisite 15A Nanocomposites Under Accelerated UV Exposure[J]. *Academic Journal of Manufacturing Engineering*, 2010, 8: 61–66.
- [80] SAAD A L G, DIMITRY O I H. Studies of Particle Dispersion in Plasticized Poly(Vinyl Chloride)/Montmorillonite Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(3): 1407–1420.
- [81] KRISHNAMACHARI P, ZHANG J, LOU J Z, et al. Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation: A Study of Morphological, Thermal, and Mechanical Properties[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2009, 14(4): 336–350.
- [82] ECHEGOYEN Y, RODRIGUEZ S, NERÍN C. Nanoclay Migration from Food Packaging Materials[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2016, 33(3): 530–539.
- [83] SCHMIDT B, PETERSEN J H, BENDER K C, et al. Combining Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation with Light-Scattering and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection for Characterization of Nanoclay Used in Biopolymer Nanocomposites[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2009, 26(12): 1619–1627.
- [84] AVELLA M, VLIENER J J D, ERRICO M E, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. *Food Chemistry*, 2005, 93(3): 467–474.
- [85] MAURICIO-IGLESIAS M, PEYRON S, GUILLARD V, et al. Wheat Gluten Nanocomposite Films as Food-Contact Materials: Migration Tests and Impact of a Novel Food Stabilization Technology (High Pressure)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(5): 2526–2535.
- [86] FARHOODI M, MOUSAVI S M, SOTUDEH-GHAREBAGH R, et al. Migration of Aluminum and Silicon from PET/Clay Nanocomposite Bottles into Acidic Food Simulant[J]. *Packaging Technology & Science*, 2014, 27(2): 161–168.
- [87] XIA Y N, RUBINO M, AURAS R. Release of Nanoclay and Surfactant from Polymer-Clay Nanocomposites into a Food Simulant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13617–13624.
- [88] HUANG J Y, CHIENG Y Y, LI X, et al. Experimental and Mathematical Assessment of Migration from Multilayer Food Packaging Containing a Novel Clay/Polymer Nanocomposite[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(2): 382–393.
- [89] XIA Y N. Release of Nanoclay and Surfactant from Polymer-Clay Nanocomposite Systems[D]. East Lansing: Michigan State University, 2014.
- [90] XIA Y N, RUBINO M, AURAS R. Modeling of Surfactant Release from Polymer-Clay Nanocomposites into Ethanol[J]. *Polymer Testing*, 2015, 50: 57–63.
- [91] NIGMATULLIN R, GAO F, KONOVALOVA V. Polymer Layered Silicate Nanocomposites in the Design of Antimicrobial Materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(17): 5728–5733.
- [92] PILLAI K V, GRAY P J, TIEN C C, et al. Environmental Release of Core-Shell Semiconductor Nanocrystals from Free-Standing Polymer Nanocomposite Films[J]. *Environmental Science: Nano*, 2016(3): 657–669.
- [93] SCHMIDT B, KATIYAR V, PLACKETT D, et al. Migration of Nano-Sized Layered Double Hydroxide Platelets from Polylactide Nanocomposite Films[J]. *Food Additives & Contaminants Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2011, 28(7): 956–966.
- [94] SUNG L P, STANLEY D, GORHAM J, et al. A Quantitative Study of Nanoparticle Release from Nanocoatings Exposed to UV Radiation[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015, 12(1): 121–135.
- [95] JACOBS D S, HUANG S R, CHENG Y L, et al. Surface Degradation and Nanoparticle Release of a Commercial Nanosilica/Polyurethane Coating Under UV Exposure[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, 13(5): 735–751.

## Release of Nanoparticles from Nanocomposite Packaging Materials: Theoretical Study and Experimental Assessment

XIA Yiming

(Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081)

**Abstract:** The release of nanoparticles from nanocomposite packaging materials in solvent contact condition was systematically reviewed in three aspects: Piringner theoretical model and Simon theoretical model were introduced to deduce the migration of nanoparticles; migration pathways of nanoparticles in liquid macromolecular materials and solid polymer materials were concluded; experimental data of the migration volume of nanoparticles of nano-metal, carbon nano-tube and nanoclay were analyzed. On this basis, the prospects of future research were suggested as in the direction of study on the migration of nanoparticles by quantum dots as model particles and the effects of material degradation on migration of nanoparticles.

**Keywords:** nanopackaging; nanotechnology; release theory; migration

.....  
(上接第5页)

## Determination of 4 Additives in Polyethylene-Silver Nanocomposites Film

BO Yanna<sup>1</sup>, LIN Qinbao<sup>1</sup>, WU Enyu<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1</sup>, ZHONG Huaining<sup>2</sup>, LI Dan<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Guangdong Higher Education Institutes, Institute of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai Guangdong 519070, China;

2. Inspection and Quarantine Technology Center, Guangdong Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China)

**Abstract:** A high performance liquid chromatography (HPLC) for analysis of 2 antioxidants and 2 light stabilizers in polyethylene-silver nanocomposites was developed. The film was dissolved with toluene, and cleaned with centrifugal. Then the solution was filtered through nitrogen blowing before analyzed through HPLC. The separation was performed on XBridgeTM C<sub>18</sub>, while methanol was used as the mobile phase and quantified by external standard method. The results indicated that the method had good linear relationships with coefficient  $r^2 > 0.9989$ . The average recoveries of the 4 additives were in the range of 81.6%~101.8%, and the relative standard deviations were in the range of 1.4%~9.1%. The limits of detection (LODs) were 0.03~0.30  $\mu\text{g/mL}$  and the limits of quantification(LOQ) were 0.10~1.00  $\mu\text{g/mL}$ .

**Keywords:** high performance liquid chromatography; nano-silver-polyethylene; antioxidant; light stabilizer