

聚乙烯醇/纳米零价铁复合膜的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.004

晋旭彤 周俊杰 张智宏
江小龙 王文广 廖钰源
王柯梦 魏珊珊

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为了克服脱氧剂小袋包装与食品混装带来的工艺不足和安全隐患, 采用水热法制备了纳米零价铁 (nZVI), 并将其与聚乙烯醇 (PVA) 进行溶液共混, 制备了结构及阻氧性能更为优异的聚乙烯醇/纳米零价铁复合膜。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TG)、差示扫描量热法 (DSC) 等对膜的结构和性能进行表征。结果表明: 复合膜中 PVA 和 nZVI 实现了良好复合; 加入 nZVI 后, 复合膜的玻璃化温度 (T_g) 升高、热稳定性降低; 随着 nZVI 含量的增加, 复合膜的力学性能先增强后减弱, 在 nZVI 质量分数为 2% 时, 复合膜的抗拉强度和断后伸长率达到最大; 复合膜的氧气透过系数随着 nZVI 含量的增加呈现先减小后增大的趋势, 在 nZVI 质量分数为 3% 时, 复合膜的氧气透过系数最小。在复合膜中, nZVI 和 PVA 的羟基之间能形成一种强的相互作用, 改善了复合材料的结构和性能, 但 nZVI 及其表面部分氧化的变价铁催化加速了 PVA 的热降解。

关键词: 聚乙烯醇; 纳米零价铁; 阻氧性能; 复合膜

中图分类号: TQ322; TB484

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)03-0025-06

引文格式: 晋旭彤, 周俊杰, 张智宏, 等. 聚乙烯醇/纳米零价铁复合膜的制备及性能 [J]. 包装学报, 2023, 15(3): 25-30.

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 为水溶性高分子材料, 具有良好的透明性、黏接性、耐腐蚀性、气体阻隔性和热稳定性, 在包装薄膜行业具有广泛的应用^[1-5]。但是, 聚乙烯醇中含有大量羟基, 水溶性较高, 制备成薄膜后易受环境湿度影响, 从而导致力学性能和气体阻隔性能下降, 这在一定程度上限制了其应用范围^[6-7]。纳米零价铁 (nano zero-valent iron, nZVI) 具有还原性强、粒径小、比表面积大等特性, 可发生吸附、离子交换、氧化还原、共沉淀、络合等反应^[8-9]。纳米零价铁及其复合材料因具有优异的吸氧性能, 常用于食品保鲜的脱氧剂^[10]。在常

规的无氧保鲜包装产品中, 脱氧剂往往为单独小袋包装, 内置于产品包装袋里, 起到脱除包装袋中氧气的作用。但这种小袋包装会增加消费者 (尤其是儿童) 误食的可能性, 若脱氧剂袋破裂还会严重影响产品品质, 甚至引发食物中毒^[11-12]。

本研究将 nZVI 与 PVA 共混, 涂布成膜, 通过添加不同含量的 nZVI 制备一系列的 PVA/nZVI 复合膜, 利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TG)、差示扫描量热法 (DSC) 等研究复合膜的结构和性能, 旨在改善复合膜在食品包装过程中的脱氧保鲜作用, 克服脱氧剂小袋包装与

收稿日期: 2023-02-15

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ50004)

作者简介: 晋旭彤 (1997-), 女, 山西晋中人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为包装新材料与技术,

E-mail: jxt78901@163.com

通信作者: 魏珊珊 (1971-), 男, 湖南平江人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事阻燃高分子材料的开发与应用研究,

E-mail: wss71@126.com

食品混装带来的不足与危害。

1 实验部分

1.1 主要原料

无水三氯化铁 (FeCl_3)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；氢氧化钠 (NaOH)，分析纯，福晨 (天津) 化学试剂有限公司；水合肼 ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，纯度为 80%)，分析纯，天津市富起化工有限公司；无水乙醇，分析纯，湖南汇虹试剂有限公司；聚乙烯醇 (1788 型，160 目)，工业级，安徽皖维集团有限责任公司。

1.2 nZVI 的制备

采用水热法制备 nZVI。称取 1.0 g FeCl_3 溶解在 20 mL 去离子水中，随后在溶液中加入 1.0 g 的 NaOH 和 4.0 mL 的 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，将混合物搅拌至均匀，然后转移到 50 mL 的水热反应釜中，并将其置于烘箱中，在 120 °C 反应 10 h，随后自然冷却至室温，所得产物用去离子水及无水乙醇洗涤 3 次，再经磁分离除去杂质，所得 nZVI 保存在无水乙醇中。

1.3 PVA/nZVI 复合膜的制备

采用溶液共混法制备 PVA/nZVI 复合膜。将 20.0 g PVA 加入到 90 mL 去离子水中，常温下浸泡 30 min，使其充分溶胀，然后在 60 °C 下搅拌 1 h，直至 PVA 完全溶解，得到 PVA 溶液。取 nZVI 粒子在去离子水中洗涤，经磁分离后，在 N_2 保护、机械搅拌和超声分散作用下，将 nZVI 与 PVA 溶液共混，静置消泡，将共混物倒入模具中涂膜，然后置于真空干燥箱中，45 °C 下干燥 4 h，制得 PVA/nZVI 复合膜。按照上述步骤，改变 nZVI 的用量，分别制得 nZVI 质量分数为 1%、2%、3%、4% 的 PVA/nZVI 复合膜。

1.4 表征与测试

1) FTIR 表征。利用美国尼高力仪器公司 Nicolet380 型傅里叶变换红外光谱仪对复合膜的结构进行表征，测试范围为 500~4000 cm^{-1} 。

2) XRD 表征。利用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对复合膜的晶体结构进行表征。铜靶，扫描速度为 10 ($^\circ$)/min，扫描角度为 5~90 $^\circ$ 。

3) 力学性能测试。利用深圳新三思实验设备有限公司 CMT4104 型电子万能试验机测定薄膜的力学性能。用标准样刀将样品膜切成 50 mm × 9 mm 的哑铃型长条，其中窄部分宽度为 4 mm，标距为 17

mm。室温下进行测试，拉伸速度为 10 mm/min，每种样品测试 5 个平行试样，结果取平均值。

4) TG 测试。利用美国 TA 仪器公司 TGA55 型热重分析仪测定复合膜的热失重曲线。 N_2 保护下，升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围为 0~600 $^\circ\text{C}$ 。

5) DSC 测试。利用美国 TA 仪器公司 DSC25 型差示扫描量热仪测定复合膜的玻璃化转变温度 (T_g)。 N_2 保护下，升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围为 0~150 $^\circ\text{C}$ 。

6) 阻氧性能测试。利用济南兰光机电技术有限公司 VAC-V2 型压差法气体渗透仪测定薄膜的氧气透过系数 (P_g)。用标准样刀将样品膜裁成直径为 9.7 cm 的圆形，每种样品制作 3 个平行试样，测试结果取平均值，测试方法参照 GB/T 1038.1—2022《塑料制品 薄膜和薄片 气体透过性试验方法 第 1 部分：差压法》。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 nZVI、PVA 及 PVA/nZVI 复合膜的 FTIR 图。由图可知，PVA/nZVI 复合膜和 PVA 在 3312 cm^{-1} 处出现—OH 的特征吸收峰，2930 cm^{-1} 处的吸收峰归因于亚甲基上的 C—H 的伸缩振动，1640 cm^{-1} 处的吸收峰归因于—OH 的弯曲振动，1420 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C—H 或—OH 的面内弯曲振动，1089 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C—O 的伸缩振动^[13]；1332 cm^{-1} 处的吸收峰为 nZVI 的特征峰，803 cm^{-1} 处的特征峰归因于 Fe—O 的伸缩振动^[14]。以上结果表明，nZVI 成功分散在 PVA 中。

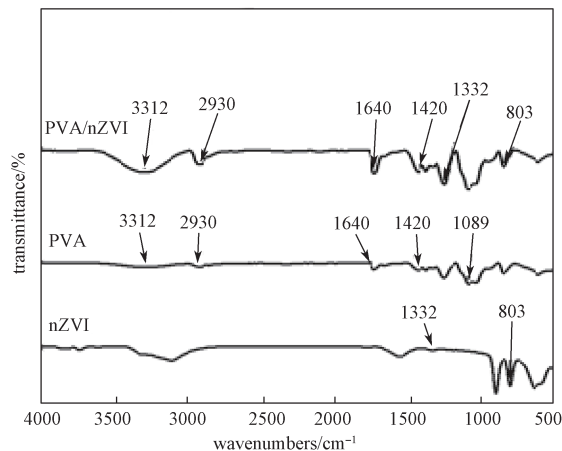


图 1 nZVI、PVA 及 PVA/nZVI 复合膜的红外光谱图
Fig. 1 FTIR of nZVI, PVA and PVA/nZVI composite films

2.2 XRD 分析

图2为添加不同量 nZVI 的 PVA/nZVI 复合膜的 XRD 图。由图可知, nZVI 的 XRD 谱图在 $2\theta=22.27^\circ$ 附近出现了 nZVI 的特征衍射峰^[15]; PVA/nZVI 复合膜的 XRD 谱图在 $2\theta=19.6^\circ$ 和 $2\theta=22.27^\circ$ 附近出现了 PVA 的特征衍射峰^[16]和 nZVI 的特征衍射峰。以上结果进一步说明复合膜中 PVA 和 nZVI 成功复合。

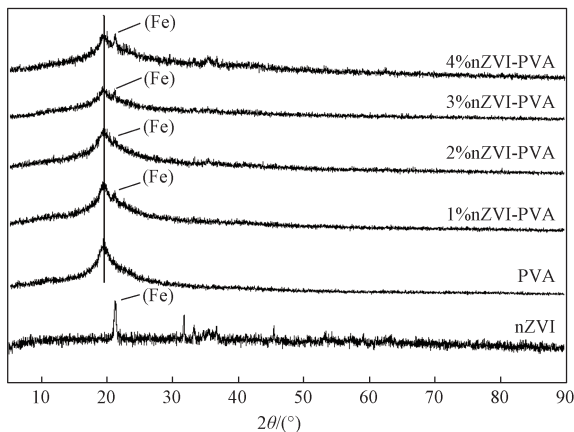


图2 nZVI, PVA 及 PVA/nZVI 复合膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD curves of nZVI, PVA and PVA/nZVI composite films

2.3 力学性能分析

图3为 PVA/nZVI 复合膜的抗拉强度、断后伸长率与 nZVI 含量的关系图。由图可以看出, 加入 nZVI 后, 复合膜的力学性能得到改善。随着 nZVI 含量的增加, PVA/nZVI 复合膜的抗拉强度以及断后伸长率都呈现先增大后减小的趋势, 在 nZVI 质量分数为 2% 时二者均达到最高。这是因为 nZVI 和 PVA 复合后, 一方面, PVA 高分子链与 nZVI 之间存在相互作用^[17], 另一方面, nZVI 起到异相成核的作用, 有利于 PVA 结晶^[18], 这些都有利于抗拉强度的增大

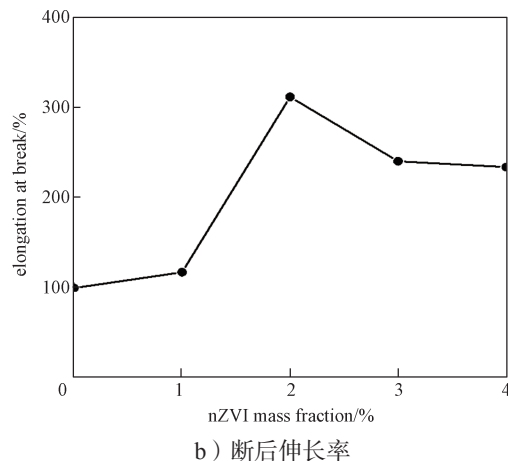
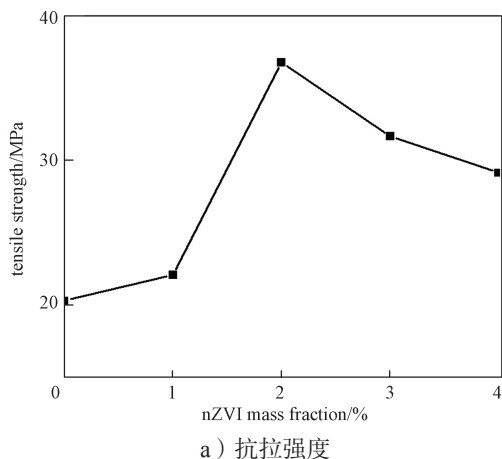


图3 PVA/nZVI 复合膜的抗拉强度、断后伸长率与 nZVI 含量的关系

Fig. 3 Relationship between tensile strength and elongation at break of PVA/nZVI composite films and nZVI contents

和断后伸长率的提高; 但随着 nZVI 含量的进一步增加, 部分 nZVI 形成团聚, 成为应力集中点, 造成复合膜的抗拉强度和断后伸长率下降。

2.4 TG 分析

图4为 PVA 和 PVA/nZVI 复合膜的 TG 和 DTG 图。

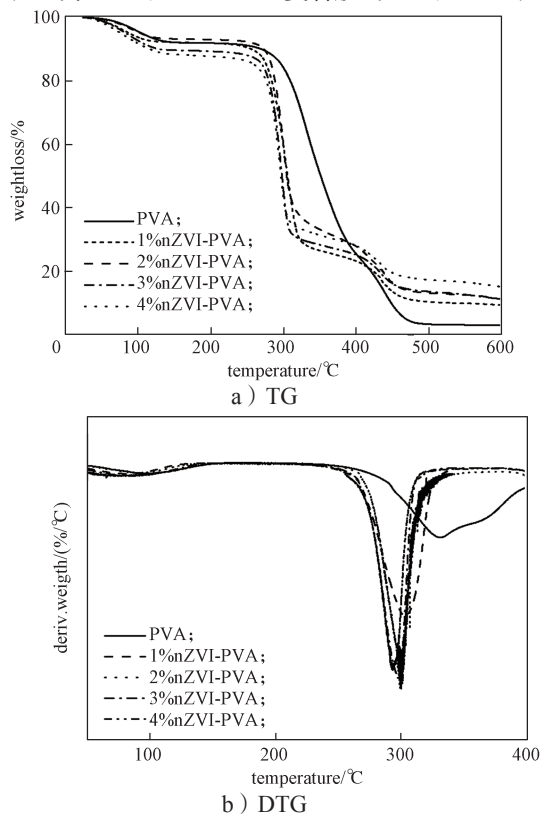


图4 PVA 及 PVA/nZVI 复合膜的 TG 与 DTG 图

Fig. 4 TG and DTG curves of PVA and PVA/nZVI composite films

由图 4 可以看出, PVA 的 TG 曲线中存在两个失重台阶, PVA 的最大失重峰温度为 342 °C, 70~120 °C 为吸附水分的蒸发失重过程, 失重率约 10%; 250~460 °C 为 PVA 高分子链在热作用下的热裂解过程, 失重率高达 80%~90%。PVA/nZVI 复合膜的 TG 曲线中出现了 3 个失重台阶, PVA/nZVI 复合膜的最大失重峰温度在 300 °C 附近, 70~120 °C 为吸附水分的蒸发失重过程, 失重率在 15% 左右; 250~300 °C 为 PVA 高分子链在热作用下的分解和成炭过程, 失重率高达 60%~65%; 350 °C 以上为 PVA 高分子链在热作用下进一步分解和成炭过程; 450 °C 以后仍存在 10%~20% 的残余物, 大部分可能是残余的碳和 nZVI。对比 PVA 和 PVA/nZVI 复合膜的热失重曲线可以发现, nZVI 的加入使 PVA/nZVI 复合膜的热稳定性降低, 这是由于 nZVI 及其表面部分氧化的变价铁可以催化聚合物的热降解, 降低其热稳定性^[19]。

2.5 玻璃化温度分析

图 5 为 PVA/nZVI 复合膜的玻璃化转变温度与 nZVI 含量的关系曲线。由图可以看出, 随着 nZVI 含量的增加, PVA/nZVI 复合膜的 T_g 逐渐升高。这是由于 nZVI 与 PVA 高分子链之间存在强的相互作用, 使链段运动困难, 从而使 T_g 上升。

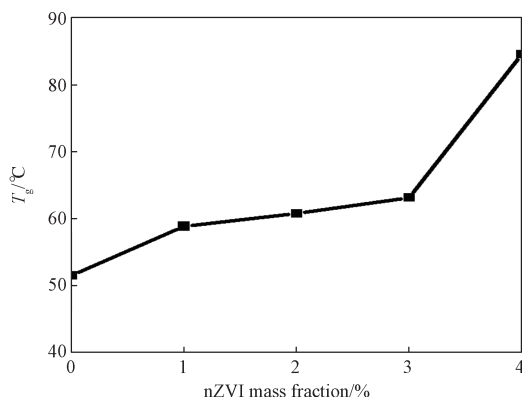


图 5 PVA/nZVI 复合膜的 T_g 与 nZVI 含量的关系图

Fig. 5 Relationship between T_g of PVA/nZVI composite films and nZVI contents

2.6 阻氧性能分析

氧气透过系数是评价包装膜阻隔性能的重要指标。氧气透过系数越小, 由外界迁移至包装膜内的氧气越少, 说明包装膜的保护效果越好。

图 6 为 PVA/nZVI 复合膜的氧气透过系数与 nZVI 含量的关系图。由图可知, 随着 nZVI 含量的增加, 复合膜的氧气透过系数呈现先减小后增大的趋势, 在 nZVI 质量分数为 3% 时氧气透过系数最小,

相比 PVA, 该复合膜 (3% nZVI) 的氧气透过系数降低了约 61.4%。这可能是由于适量的 nZVI 在复合膜中分散良好, 改善了结晶行为, 因此复合膜的阻氧性能提高; 同时, nZVI 会与氧气发生反应, 将渗透进复合膜内的氧气充分消耗, 显著提升了复合材料的阻氧性能。但 nZVI 添加过量时, 由于其极高的表面能, 极易发生团聚, 在复合膜中的分散性降低, 形成材料内部缺陷, 使复合膜的阻氧性能下降。

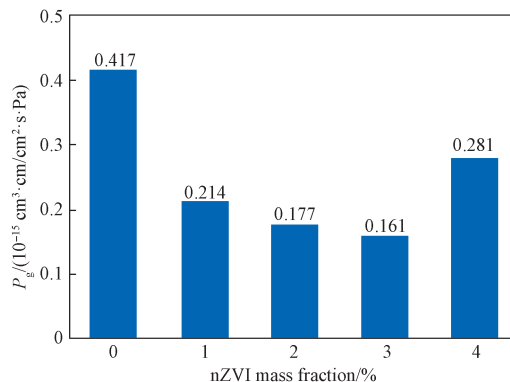


图 6 PVA/nZVI 复合膜的氧气透过系数与 nZVI 含量的关系

Fig. 6 Relationship between P_g of PVA/nZVI composite films and nZVI contents

3 结论

用水热法和溶液共混法分别成功制备了 nZVI 和 PVA/nZVI 复合膜, 并利用 FTIR、XRD、DSC、TG 等分析 nZVI 含量对 PVA/nZVI 复合膜结构和性能的影响。结果表明, 随着 nZVI 含量的增加, 复合膜的玻璃化温度逐渐升高, 抗拉强度和断后伸长率先增大后减小, 氧气透过系数先减小后增大, 热稳定性下降。复合膜中 PVA 和 nZVI 之间存在强的相互作用, 使 T_g 升高, 力学性能改善, 阻氧性能提高, 但 nZVI 的添加过量时则会发生团聚, 形成材料内部缺陷, 致使力学性能和阻氧性能都下降。此外, nZVI 及其表面部分氧化的变价铁可以催化聚合物的热降解, 降低复合膜的热稳定性。

参考文献:

- [1] MOKWENA K K, TANG J M. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(7): 640-650.

- [2] 李 丁, 丁哲旭, 李 威, 等. 基于丁香精油/ β -CD 微胶囊的 PLA/PVA 抗菌膜的研制及其性能研究 [J]. 包装学报, 2018, 10(3): 1-7.
LI Ding, DING Zhexu, LI Wei, et al. Study on Preparation and Properties of PLA/PVA Antibacterial Film Based on Clove Essential Oil/ β -CD Microcapsule[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 1-7.
- [3] WILLIAMS P A. Handbook of Industrial Water Soluble Polymers[M]. Ames: Blackwell Pub Professional, 2007: 1-9.
- [4] 刘于民, 关 冰. 聚乙烯醇(PVA)水溶性薄膜的现状和应用前景 [J]. 中国包装工业, 2003(10): 28-30.
LIU Yumin, GUAN Bing. Status Quo & Application Prospect of PVA Film[J]. China Packaging Industry, 2003(10): 28-30.
- [5] 康 永, 柴秀娟. 水溶性聚乙烯醇研究进展 [J]. 西部皮革, 2011, 33(4): 24-27.
KANG Yong, CHAI Xiujuan. The Research Progress of Water Soluble Polyvinyl Alcohol[J]. West Leather, 2011, 33(4): 24-27.
- [6] VAN NGUYEN S, LEE B K. Polyvinyl Alcohol/Alkyl Ketene Dimer Films with Excellent Water Resistance and Water Vapor Barrier Properties[J]. Materials Letters, 2022, 307: 131045.
- [7] MOKWENA K K, TANG J M. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(7): 640-650.
- [8] 雍晓静, 关 翀, 张 昊, 等. 纳米零价铁的制备技术及其应用研究进展 [J]. 环境工程, 2020, 38(9): 14-22.
YONG Xiaojing, GUAN Chong, ZHANG Hao, et al. Research Progress in Preparation Technology and Application of Nano-Zero-Valent Iron[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(9): 14-22.
- [9] FAROOQI Z H, BEGUM R, NASEEM K, et al. Zero Valent Iron Nanoparticles as Sustainable Nanocatalysts for Reduction Reactions[J]. Catalysis Reviews, 2022, 64(2): 286-355.
- [10] LIGAJ M, TICHONIUK M, CIERPISZEWSKI R, et al. Efficiency of Novel Antimicrobial Coating Based on Iron Nanoparticles for Dairy Products' Packaging[J]. Coatings, 2020, 10(2): 156.
- [11] 孙建明, 李 昭, 吴龙奇. 抗氧化包装之无氧包装设计研究 [J]. 包装工程, 2014, 35(9): 41-46.
SUN Jianming, LI Zhao, WU Longqi. Oxygen-Free Packaging Design of Antioxidant Packaging[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 41-46.
- [12] 陈汉金, 陈詠琳, 钟婉玲, 等. 食品脱氧剂包装材料质量情况及分析 [J]. 广东化工, 2021, 48(13): 75-76.
CHEN Hanjin, CHEN Yonglin, ZHONG Wanling, et al. Quality Status and Analysis of Packaging Materials for Food Deoxidizer[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(13): 75-76.
- [13] 吴梦瑶, 张雅秀, 李佳欣, 等. 聚乙烯醇中红外光谱研究 [J]. 纺织科学与工程学报, 2021, 38(2): 48-53.
WU Mengyao, ZHANG Yaxiu, LI Jiaxin, et al. Middle Infrared Spectroscopy Study of Polyvinyl Alcohol[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2021, 38(2): 48-53.
- [14] 邹 静, 胡语婕, 余跃惠, 等. 生物表面活性剂稳定的纳米铁溶胶的制备与破乳性能评价 [J]. 油田化学, 2022, 39(4): 703-710.
ZOU Jing, HU Yujie, SHE Yuehui, et al. Preparation and Demulsification Performance Evaluation of Nano-Iron Sol Stabilized by Biosurfactant[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(4): 703-710.
- [15] 甘 颖, 叶翠情, 邢宏龙, 等. 纳米铁/P(MMA-St)复合材料的合成和热稳定性研究 [J]. 功能材料, 2016, 47(7): 7051-7055.
GAN Ying, YE Cuiqing, XING Honglong, et al. Synthesis of Nano-Iron/P(MMA-St)Composites and Study on Its Thermal Stability[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(7): 7051-7055.
- [16] BOONSUK P, SUKOLRAT A, KAEWTATIP K, et al. Modified Cassava Starch/Poly(Vinyl Alcohol) Blend Films Plasticized by Glycerol: Structure and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(26): 48848.
- [17] GAUTAMA A, RAM S. Preparation and Thermomechanical Properties of Ag-PVA Nanocomposite Films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1/2): 266-271.
- [18] SCHIESSL S, KUCUKPINAR E, CROS S, et al. Nanocomposite Coatings Based on Polyvinyl Alcohol and Montmorillonite for High-Barrier Food Packaging[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 790157.
- [19] DE BARROS G G, RICARDO N M P, VIEIRA V W. Effect of Iron Oxides on the Thermal Degradation of Natural Rubber from *Manihot Glaziovii*[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44(8): 1371-1376.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Nano-Scale Zero-Valent Iron Composite Films

JIN Xutong, ZHOU Junjie, ZHANG Zhihong, JIANG Xiaolong, WANG Wenguang,

LIAO Yuyuan, WANG Kemeng, WEI Shanshan

(College of Package and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to overcome the process insufficiency and safety problems caused by the mixing of oxygen absorber sachets and food, nano zero-valent iron (nZVI) was prepared by hydrothermal method, and it was blended with polyvinyl alcohol (PVA) solution to prepare PVA/nZVI composite films with better structure and oxygen barrier performance. The structure and properties of the membrane were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that PVA and nZVI were well combined in the composite film. After adding nZVI, the glass transition temperature (T_g) of the composite film increased and the thermal stability decreased. With the increase in nZVI content, the mechanical properties of the composite film first enhanced and then weakened, and the tensile strength and elongation at break of the composite film reached the maximum when the nZVI mass fraction was 2%. The oxygen permeability coefficient of the composite membrane decreased first and then increased with the increase in nZVI content, and the oxygen permeability coefficient of the composite membrane was the smallest when the nZVI mass fraction was 3%. In the composite film, a strong interaction could be formed between the hydroxyl groups of nZVI and PVA, which improved the structure and properties of the composite, but the valence iron catalyzed by the partial oxidation of nZVI and its surface accelerated the thermal degradation of PVA.

Keywords: polyvinyl alcohol; nano zero-valent iron; oxygen barrier performance; composite film