

# LDPE/m-nZVI 复合膜的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.02.004

欧红涛 薛琼 杨军红  
廖钰源 王柯梦 江小龙  
王文广 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:** 为克服脱氧剂小袋包装与食品混装带来的安全问题, 采用硼氢化钾 ( $\text{KBH}_4$ ) 液相还原法制备了油酸钠 ( $\text{NaOl}$ ) 改性纳米零价铁 (m-nZVI), 将其与低密度聚乙烯 (LDPE) 熔融共混后热压成膜, 制备了包装用 LDPE/m-nZVI 阻氧复合膜。利用傅里叶变换红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、万能拉伸试验机和气体渗透仪对复合膜的结构与性能进行表征和测定。结果表明: m-nZVI 和 LDPE 的复合是物理共混; 加入 m-nZVI 后, LDPE 的热稳定性基本不变; 随着 m-nZVI 含量的增加, 复合膜的抗拉强度和断后伸长率先增大后减小, m-nZVI 质量分数为 2% 时, 抗拉强度和断后伸长率达到最大, 较 LDPE 膜分别提高了 41.4% 和 23.4%; 复合膜的氧气透过系数也呈现出先减小后增大, 当 m-nZVI 质量分数为 3% 时, 复合膜的氧气透过系数最小, 较 LDPE 膜降低了 40.9%。复合膜结晶过程中, m-nZVI 起异相成核的作用, 改善了复合膜的结晶行为, 使复合膜的结构和性能得到改善, 力学性能和阻隔性能都得到提高。

**关键词:** 低密度聚乙烯; 纳米零价铁; 阻氧性能; 包装复合膜

**中图分类号:** TQ322; TB484.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2024)02-0024-07

**引文格式:** 欧红涛, 薛琼, 杨军红, 等. LDPE/m-nZVI 复合膜的制备及性能[J]. 包装学报, 2024, 16(2): 24-30.

当今, 活性包装和智能包装在日常生活中得到了广泛应用<sup>[1]</sup>, 真空包装是常见的一类包装。然而, 真空包装外部的  $\text{O}_2$  会透过包装膜, 从而导致产品保质期变短<sup>[2]</sup>。气调包装内剩余  $\text{O}_2$  体积分数高达 0.5%~2%, 这也会使产品的保质期缩短<sup>[3]</sup>。为此, 研究人员一方面通过采用多层复合膜来降低塑料包装的透氧性, 另一方面采用脱氧剂吸收包装内的  $\text{O}_2$ 。常见的铁系脱氧剂中的主要有效成分是还原铁粉。其粒径通常在 10~30  $\mu\text{m}$  之间, 远大于包装薄膜的厚度。

因此, 大部分脱氧剂以小袋形式置于包装内, 但其存在被摄入和破裂的风险。此外, 铁粉在干燥条件下具有惰性, 需要一定的水分才能作为脱氧剂, 从而限制了其在干燥或水敏产品包装中的应用。

纳米零价铁 (nanometer zero-valent iron, nZVI) 是指粒径在 1~100 nm 之间的零价铁颗粒。nZVI 具有较大的比表面积和表面能, 因而表现出优越的吸附和还原性能。nZVI 可直接加入到包装材料中来克服铁粉作为脱氧剂的种种不足。即使在高度可控的厌

**收稿日期:** 2023-12-26

**基金项目:** 湖南省自然科学基金资助项目 (2022JJ50004); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (21C0435)

**作者简介:** 欧红涛 (1997-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为聚合物基复合材料,

E-mail: oht897@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

氧条件下, 用不同方案合成的 nZVI 颗粒表面总会存在一定程度的氧化, 形成具有  $\text{Fe}^0$  核、外层被至少 3 nm 厚的氧化铁包围的核壳结构<sup>[4]</sup>。氧化铁层通常是多孔的, 内部的  $\text{Fe}^0$  核可直接与  $\text{O}_2$  接触并反应。Z. Foltynowicz 等<sup>[5]</sup>发现, 无论是粉末状还是聚合物基质中的 nZVI 都能在水条件下主动吸收  $\text{O}_2$ 。

低密度聚乙烯 (low-density polyethylene, LDPE) 在软包装领域应用广泛, 但其不能满足阻氧性能要求高的食品包装要求<sup>[6]</sup>。为此, 研究人员对 LDPE 进行改性<sup>[7]</sup>, 其中复合改性应用最广<sup>[8]</sup>。近年来, 用纳米粒子对 LDPE 进行改性成为热点, 改性后的材料具有优异的阻隔性能<sup>[9-12]</sup>。M. J. Khalaj 等<sup>[13]</sup>以马来酸酐接枝聚丙烯 (maleated polypropylene, MAPP) 为增容剂, 通过双螺杆挤出机熔融共混制备了聚丙烯/蒙脱土/nZVI 复合材料。当蒙脱土和 nZVI 的质量分数分别为 2% 和 0.2% 时, 复合膜的氧气透过率较聚丙烯下降了 55%。其原因是蒙脱土的片层结构增加了  $\text{O}_2$  的渗透路径, nZVI 可以有效地拦截和吸收  $\text{O}_2$ 。

然而, nZVI 在应用过程中易出现团聚、与聚合物基体相容性差的问题。为解决这些问题, 通常需要对 nZVI 进行表面改性。油酸钠 (NaOl) 是一种阴离子表面活性剂, 可以提高 nZVI 的分散性和整体反应活性<sup>[14]</sup>。本研究以 NaOl 为表面改性剂, 采用硼氢化钾 ( $\text{KBH}_4$ ) 液相还原法制备了憎水亲油的改性纳米零价铁 (modified nano-zero-valent iron, m-nZVI), 并将其与 LDPE 在无氧环境下复合, 制备了一系列 LDPE/m-nZVI 阻氧复合膜并探究其性能, 以期克服小袋脱氧剂与食品混装带来的不足。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

#### 1) 主要原料

LDPE 粉末 (80 目), 工业级, 东莞市静天塑胶原料有限公司;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;  $\text{KBH}_4$ , 分析纯, 茂名市雄大化工有限公司; NaOl, 分析纯, 上海笛柏生物科技有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司。

#### 2) 主要仪器

平板硫化机, XH-406BEW-30-300, 锡华检测仪器有限公司; 超声波清洗机, AK-040SD, 深圳市钰洁清洗设备有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), ZEISS Sigma 300, 德国蔡司公司;

傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer), Nicolet 380, 美国 Thermo 公司; 热重分析仪 (thermal gravimetric analyzer, TGA), TGA55, 美国 TA 仪器公司; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC), DSC25, 美国 TA 仪器公司; 电子万能试验机, CMT4104, 深圳新三思实验设备有限公司; 压差法气体渗透仪, VAC-V2, 济南兰光机电技术有限公司。

### 1.2 nZVI 及 m-nZVI 的制备

1) 将 80 mL  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液 (其中水与乙醇的体积比为 7:3) 加入 250 mL 三口烧瓶中, 在机械搅拌和超声波分散作用下, 将 20 mL  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KBH}_4$  溶液 (水与乙醇的体积比为 7:3) 滴入三口烧瓶中, 滴完后继续反应 20 min。磁分离, 用脱氧去离子水和无水乙醇分别清洗产物 3 次, 在  $\text{N}_2$  保护下干燥产物, 即得 nZVI。

2) 将 0.1 g NaOl 加入到  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液, 使用相同的方法制备 m-nZVI。

### 1.3 LDPE/m-nZVI 复合膜的制备

取适量 LDPE 粉末加入到含 m-nZVI 的无水乙醇中, 溶液共混并干燥, 得到黑色 LDPE/m-nZVI 共混粉末; 然后于油浴锅中  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  熔融, 冷却得到 LDPE 包覆 m-nZVI 的黑色固体, 以防止 m-nZVI 接触空气被氧化。以上过程均在同一个三口烧瓶中完成, 且全程  $\text{N}_2$  保护。将黑色固体放入自制的聚酰亚胺 (polyimide, PI) 密封袋中, 于平板硫化机中  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  反复模压, 制得 m-nZVI 在 LDPE 基体中均匀分散的复合膜。通过改变 m-nZVI 的用量, 分别制得 m-nZVI 质量分数为 1%, 2%, 3%, 4% 的 LDPE/m-nZVI 复合膜, 分别标为 LDPE/m-nZVI-1、LDPE/m-nZVI-2、LDPE/m-nZVI-3 和 LDPE/m-nZVI-4。

### 1.4 表征与测定

#### 1) SEM 分析

使用扫描电子显微镜观察 nZVI 改性前后的形貌及分散情况。以无水乙醇为分散介质, 并进行喷金处理, 测试模式为二次电子。

#### 2) FTIR 分析

用傅里叶变换红外光谱仪对 nZVI 和复合膜进行结构表征。粉体制样采用 KBr 压片, 薄膜样品直接检测。扫描范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 波数分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 3) TG 分析

在  $\text{N}_2$  气氛下, 用热重分析仪测定 m-nZVI 和复

合膜的 TG 曲线。升温速率为 10 °C /min，测试温度范围为 30~600 °C。

#### 4) DSC 分析

在 N<sub>2</sub> 气氛下，用差示扫描量热仪测定复合膜的 DSC 曲线。先从 40 °C 快速升到 160 °C，保温 3 min，消除热历史；然后以 10 °C /min 的冷却速度降温到 40 °C，再以 10 °C /min 的升温速度升温到 160 °C。

#### 5) 力学性能测定

参照 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分：薄膜和薄片的试验条件》，用电子万能试验机测定复合膜的力学性能。先测量薄膜厚度，再用哑铃裁刀制样。试样尺寸为 50 mm × 9 mm 的哑铃型长条，窄部分宽度为 4 mm，标距为 17 mm。室温下测试，拉伸速度为 10 mm/min，每组样品测 5 个平行试样，取平均值。

#### 6) 阻氧性能测定

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》，使用压差法气体渗透仪测定薄膜的氧气透过系数 (P<sub>g</sub>)。将样品膜裁成直径为 8.6 cm 的圆片，每组样品测 3 个平行试样，取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为改性前后 nZVI 样品的扫描电镜照片。

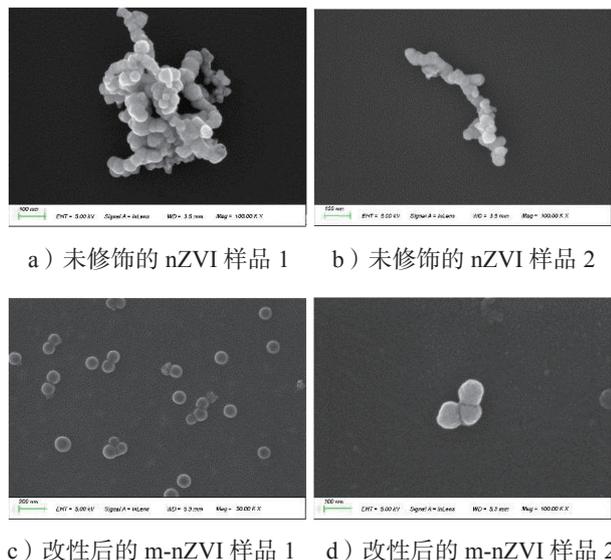


图 1 改性前后 nZVI 的 SEM 图

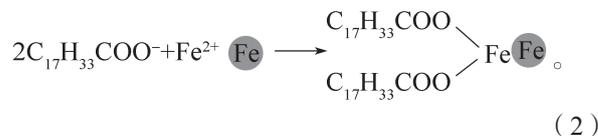
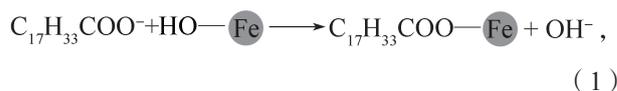
Fig. 1 SEM images of nZVI before and after modification

由图 1 可知，图 1a~b 中未修饰的 nZVI 呈链状

团聚，分散性差；图 1c~d 中改性后的 m-nZVI 具有良好的分散性，粒径在 70 nm 左右。与 nZVI 相比，m-nZVI 团聚现象得到改善，其具有更多的反应活性位点，可以与更多的 O<sub>2</sub> 接触。

### 2.2 FTIR 分析

图 2 为改性前后 nZVI、NaOI、LDPE 和复合膜的 FTIR 谱图。由图可知，在 NaOI 的 FTIR 谱图中，1556, 1442 cm<sup>-1</sup> 处为羧酸盐特有的吸收峰，分别对应于羧酸根的反对称和对称伸缩振动；在 2928, 2850 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub> 中 C—H 键的伸缩振动峰。m-nZVI 的 FTIR 谱图中，仍存在 2928, 2850 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰，而 nZVI 谱图上没有相应的吸收峰，这表明油酸钠较好地吸附于 nZVI 表面。表面活性剂与 nZVI 相互作用等同于表面活性剂与氧化铁壳之间的相互作用<sup>[15]</sup>。NaOI 以静电或弱化学作用吸附在 nZVI 表面，可能有两种反应发生，如反应方程式 (1) 和 (2)：



LDPE 的 FTIR 谱图中，2918, 2847 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 键的伸缩振动吸收峰，1464 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 键的弯曲振动吸收峰，在 720 cm<sup>-1</sup> 可处见—[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>—(n>4) 链段的摇摆振动峰<sup>[16]</sup>。结果表明，复合膜的红外吸收峰位置均未发生明显变化，这说明 m-nZVI 与 LDPE 的复合是物理共混，两者之间相互作用不明显。

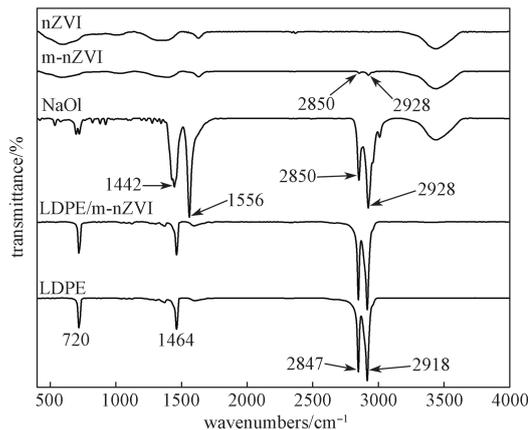


图 2 各样品的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the samples

### 2.3 TG 分析

图3为 m-nZVI、LDPE 及不同 m-nZVI 含量的 LDPE/m-nZVI 复合膜的 TG 和 DTG 图。

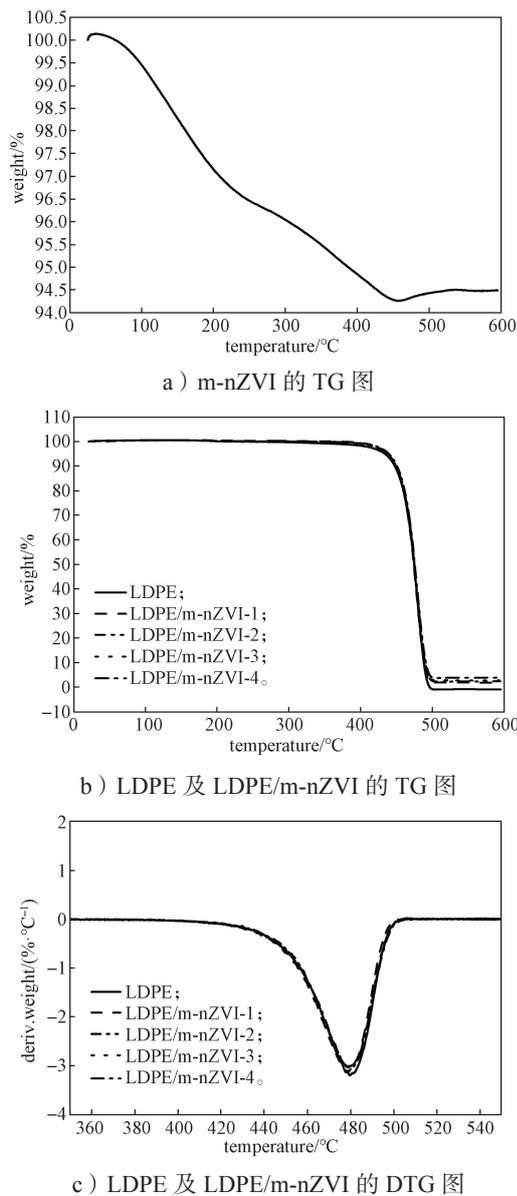


图3 各样品的热重分析曲线图

Fig. 3 TG curves of the samples

图3a中, m-nZVI 在 65~100 °C 之间的失重约为 0.5%, 这可能是失去吸附水所致; 在 100~200 °C 之间失重约 2.3%, 这可能是样品中少量小分子有机物分解和脱除所致。200~450 °C 之间失重约 2.9%, 说明 m-nZVI 表面有机物包覆量为 2.9%。根据左芳等<sup>[17]</sup>的研究结论, 油酸钠的放热峰在 190~240 °C 之间, 而本实验结果与此相差较大, 这可能是由于油酸钠和 nZVI 之间强的相互作用所致。

由图 3b~c 可知, LDPE 的热分解过程为一阶失重, 主要与 LDPE 的大分子链断裂和低分子物质形成及挥发有关。LDPE 在失重 5% 对应的温度 ( $T_{5\%}$ ) 为 427.2 °C, m-nZVI 的加入使复合膜的  $T_{5\%}$  向高温方向偏移, 但偏移幅度不大。LDPE 及不同 m-nZVI 含量的 LDPE/m-nZVI 复合膜的最大分解速率温度均约为 480 °C, 无明显变化, 因此少量 m-nZVI 的加入对 LDPE 热稳定性影响不大。

### 2.4 DSC 分析

LDPE 和不同 m-nZVI 含量的 LDPE/m-nZVI 复合膜的 DSC 图如图 4 所示。通过 DSC 曲线, 可以获得在非等温结晶过程中的一系列结晶动力学参数, 如结晶温度  $T_c$ 、熔融温度  $T_m$  和第二次升温过程中样品的熔融焓变  $\Delta H_m$ , 进而由式 (3) 计算得到样品的结晶度  $X_c$ , 结果如表 1 所示。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-w)\Delta H_{f_0}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:  $w$  为样品中 m-nZVI 的质量分数, %;  $\Delta H_{f_0}$  为 LDPE 完美晶体的熔融焓, 取值为 289.9 J/g。

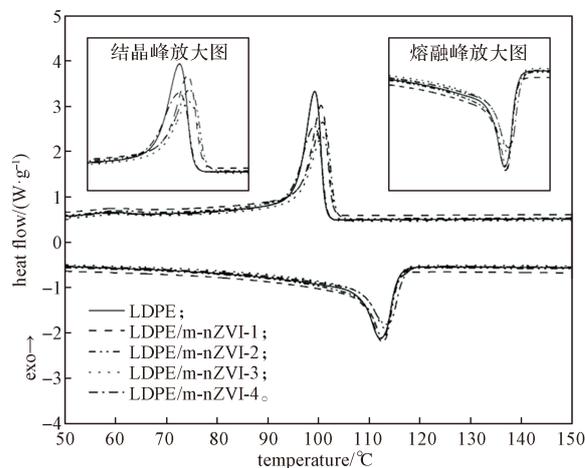


图4 LDPE 和 LDPE/m-nZVI 复合膜的 DSC 图

Fig. 4 DSC curves of LDPE and LDPE/m-nZVI composite films

表1 相同升温/降温速率下 (10 °C/min) 样品的特征值  
Table 1 Characteristic values of samples under the same heating/cooling rate (10 °C/min)

样品	$T_c$ /°C	$T_m$ /°C	$\Delta H_m$ /(J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ /%
LDPE	99.2	112.2	86.4	29.8
LDPE/m-nZVI-1	100.5	112.6	95.8	33.4
LDPE/m-nZVI-2	100.9	113.0	101.7	35.8
LDPE/m-nZVI-3	100.7	113.1	86.4	30.7
LDPE/m-nZVI-4	99.2	113.7	85.3	30.6

由表1可以看出,添加 m-nZVI 后,复合膜的  $\Delta H_m$  和  $X_c$  先增加后降低。当复合膜中 m-nZVI 质量分数为 2% 时,  $\Delta H_m$  和  $X_c$  均达到最大值。这是因为少量的 m-nZVI 在 LDPE 的结晶过程中起到了异相成核的作用,缩短了结晶的诱导期,从而促进 LDPE 的结晶。与 LDPE 相比, LDPE/m-nZVI-2 复合膜的结晶度提高了 20.1%。当 m-nZVI 的质量分数超过 2% 时,  $\Delta H_m$  和  $X_c$  均出现下降的趋势, m-nZVI 对 LDPE 基体的结晶影响减弱。这可能是由于 m-nZVI 团聚,分散性变差,致使 LDPE 结晶度下降。

### 2.5 力学性能分析

图5为 LDPE/m-nZVI 复合膜的抗拉强度和断后伸长率与 m-nZVI 含量的关系图。

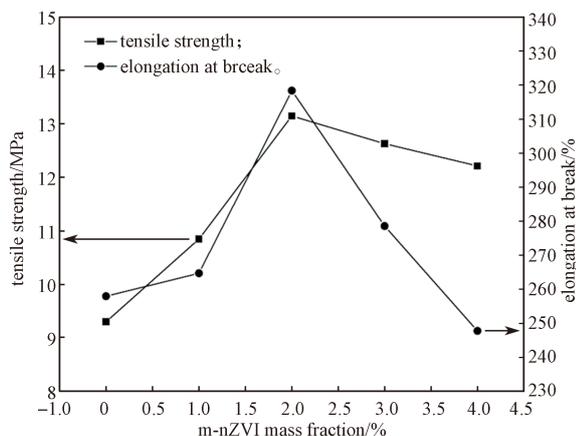


图5 LDPE/m-nZVI 复合膜的抗拉强度、断后伸长率与 m-nZVI 含量的关系

Fig. 5 Relationship between tensile strength and elongation at break of LDPE/m-nZVI composite films and m-nZVI contents

由图5可以看出,随着 m-nZVI 含量的增加, LDPE/m-nZVI 复合膜的抗拉强度和断后伸长率都呈现先增大后减小的趋势,在 m-nZVI 质量分数为 2% 时二者均达到最大,较 LDPE 膜分别提高了 41.4% 和 23.4%。这是因为,当 m-nZVI 的添加量较少时,其在 LDPE 基体中分散较均匀,复合膜的抗拉强度和断后伸长率提高;另一方面, m-nZVI 添加后可以改善 LDPE 的结晶行为,也有利于复合膜力学性能的提高。当 m-nZVI 的质量分数超过 2%,复合膜的抗拉强度和断后伸长率逐渐降低。这可能是由于 m-nZVI 团聚加重,在基体中分散性变差,导致复合膜的力学性能降低。

### 2.6 阻氧性能分析

氧气透过系数 ( $P_g$ ) 是评价包装膜阻隔性能的重要指标。 $P_g$  越小,由外界迁移至包装膜内的  $O_2$  越少,

说明包装膜的保护效果越好。图6为 LDPE/m-nZVI 复合膜的  $P_g$  与 m-nZVI 含量的关系图。

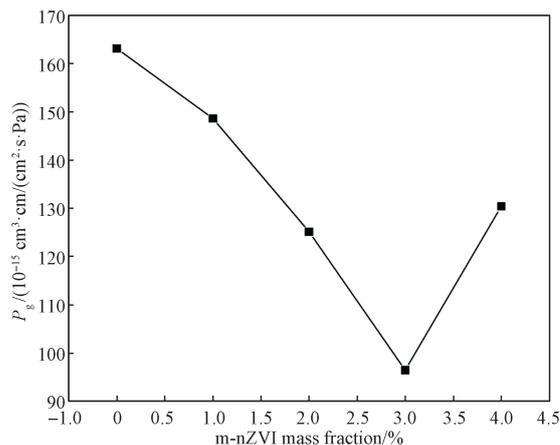


图6 LDPE/m-nZVI 复合膜的  $P_g$  与 m-nZVI 含量的关系  
Fig. 6 Relationship between  $P_g$  of LDPE/m-nZVI composite films and m-nZVI contents

由图6可知,随着 m-nZVI 含量的增加,复合膜的  $P_g$  先减小后增大,在 m-nZVI 质量分数为 3% 时  $P_g$  最小,较 LDPE 膜,复合膜的  $P_g$  降低了 40.9%。这可能是由于适量的 m-nZVI 在 LDPE 中分散均匀,在复合膜结晶过程中起到了异相成核的作用,改善了复合膜的结构,使其阻氧性能提高;同时,由于 NaOI 通过与氧化铁层相互作用吸附在 nZVI 表面,这相当于去除了 nZVI 表面部分的氧化层,且其包裹量少,因而非晶态中的 m-nZVI 可与  $O_2$  接触并反应,将渗透进复合膜内的  $O_2$  消耗,使复合膜的阻氧性能提高。随着 m-nZVI 添加量的继续增加,团聚加剧,结晶度也降低,非晶态中的 m-nZVI 表面积降低,导致复合膜的阻氧性能下降。

## 3 结论

本研究以 NaOI 为表面改性剂,采用  $KBH_4$  液相还原法制备了憎水亲油的 m-nZVI,并将其与 LDPE 在厌氧环境下复合,制备了一系列 LDPE/m-nZVI 复合膜,探究了 m-nZVI 含量对 LDPE/m-nZVI 复合膜结构和性能的影响。结果表明,适量的 m-nZVI 在复合膜结晶过程中起到了异相成核的作用,改善了结晶行为;随着 m-nZVI 含量的增加,抗拉强度和断后伸长率先增大后减小,  $P_g$  先减小后增大,热稳定性基本不变。在 m-nZVI 的质量分数为 2% 时,复合膜的力学性能和结晶度达到最大;在 m-nZVI 的质量分数为 3% 时,复合膜的  $P_g$  最低。本研究制备的 LDPE/

m-nZVI 复合膜有望为克服小袋脱氧剂与产品混装带来的不足提供新的思路。

#### 参考文献:

- [1] JANJARASSKUL T, SUPPAKUL P. Active and Intelligent Packaging: The Indication of Quality and Safety[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58(5): 808-831.
- [2] DURAN A, KAHVE H I. The Effect of Chitosan Coating and Vacuum Packaging on the Microbiological and Chemical Properties of Beef[J]. *Meat Science*, 2020, 162: 107961.
- [3] QU P, ZHANG M, FAN K, et al. Microporous Modified Atmosphere Packaging to Extend Shelf Life of Fresh Foods: A Review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(1): 51-65.
- [4] LEFEVRE E, BOSSA N, WIESNER M R, et al. A Review of the Environmental Implications of in Situ Remediation by Nanoscale Zero Valent Iron (nZVI): Behavior, Transport and Impacts on Microbial Communities[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565: 889-901.
- [5] FOLTYNOWICZ Z, BARDENSHTEIN A, SÄNGERLAUB S, et al. Nanoscale, Zero Valent Iron Particles for Application as Oxygen Scavenger in Food Packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2017, 11: 74-83.
- [6] 张师军, 乔金樑. 聚乙烯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 179-198.  
ZHANG Shijun, QIAO Jinliang. *Polyethylene Resin and Its Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 179-198.
- [7] SEN S K, RAUT S. Microbial Degradation of Low Density Polyethylene (LDPE): A Review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 462-473.
- [8] BEG M D H, KORMIN S, BIJARIMI M, et al. Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2016, 35(1): 1-9.
- [9] MÜLLER M T, PÖTSCHKE P, VOIT B. Dispersion of Carbon Nanotubes into Polyethylene by an Additive Assisted One-Step Melt Mixing Approach[J]. *Polymer*, 2015, 66: 210-221.
- [10] 刘钰馨, 梁家能, 梁泽升, 等. 不同表面性质 SiO<sub>2</sub> 对热塑性木薯淀粉 /LDPE 复合材料的稳定性影响 [J]. *塑料工业*, 2021, 49 (增刊 1) : 119-122.
- LIU Yuxin, LIANG Jianeng, LIANG Zesheng, et al. Effects of Different Surface Properties SiO<sub>2</sub> on the Stability of Thermoplastic Cassava Starch/LDPE Composites[J]. *Plastics Industry*, 2021, 49(S1): 119-122.
- [11] JIANG H T, ZHANG X H, GAO J G, et al. Dielectric and AC Breakdown Properties of SiO<sub>2</sub>/MMT/LDPE Micro-Nano Composites[J]. *Energies*, 2021, 14(5): 1235.
- [12] 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.  
JIN Xutong, ZHOU Junjie, ZHANG Zhihong, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Nano-Scale Zero-Valent Iron Composite Films[J]. *Packaging Journal*, 2023, 15(3): 25-30.
- [13] KHALAJ M J, AHMADI H, LESANKHOSH R, et al. Study of Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites for Food Packaging Application: Nano-Clay Modified with Iron Nanoparticles[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51: 41-48.
- [14] LI J, FAN M J, LI M, et al. Cr(VI) Removal from Groundwater Using Double Surfactant-Modified Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI): Effects of Materials in Different Status[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 717: 137112.
- [15] WANG Z H, CHOI F, ACOSTA E. Effect of Surfactants on Zero-Valent Iron Nanoparticles (NZVI) Reactivity[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2017, 20(3): 577-588.
- [16] 唐 敢, 柯 雪, 董 姗, 等. 氨基甲基吡啶改性氮化硼 / 线型低密度聚乙烯复合材料的热性能及力学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(2): 43-50.  
TANG Gan, KE Xue, DONG Shan, et al. Thermal and Mechanical Properties of Boron Nitride Filled LLDPE Composites Modified with Aminomethylpyridine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(2): 43-50.
- [17] 左 芳, 钟武波, 董星龙. 纳米铁粉吸波剂的表面改性及其分析表征 [J]. *功能材料*, 2004, 35 (增刊 1) : 837-840.  
ZUO Fang, ZHONG Wubo, DONG Xinglong. The Modification on the Surface of Fe Nanoparticles and Its Characterization[J]. *Functional Materials*, 2004, 35(S1): 837-840.

(责任编辑: 李玉华)

## Preparation and Properties of LDPE/m-nZVI Composite Films

OU Hongtao, XUE Qiong, YANG Junhong, LIAO Yuyuan,

WANG Kemeng, JIANG Xiaolong, WANG Wenguang, WEI Shanshan

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

**Abstract:** In order to overcome the safety problems caused by the mixed-packaging of small-bag-deoxidizer and foods, sodium oleate (NaOl) modified nano zero-valent iron (m-nZVI) was prepared by liquid phase reduction method with potassium borohydride ( $\text{KBH}_4$ ), which was fused with low density polyethylene (LDPE) and pressed into film by thermal press. The LDPE/m-nZVI composite film for packaging was prepared. The resultant materials were characterized and measured by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, universal testing machine and gas transmission rate tester. The results show that m-nZVI and LDPE were physical-blending. The presence of m-nZVI had no effects on thermal stability of LDPE. With increase in m-nZVI, the tensile strength and elongation at break of the composite films increased and then decreased. With m-nZVI weight fraction at 2%, the tensile strength and elongation at break of the composite films reached the maximum, increased by 41.4% and 23.4% respectively compared with the virgin LDPE film. The oxygen transmission coefficient of the composite film also decreased first and then increased. When the mass fraction of m-nZVI was 3%, the oxygen permeability coefficient of the composite film was the smallest, which was 40.9% lower than that of the virgin LDPE film. The addition of m-nZVI improved the composite film's crystallization behaviors, and m-nZVI played the role of heterogeneous nucleation by improving the crystallization behavior of composite film, as well as the structure and properties of composite film, and enhanced the mechanical properties and barrier properties.

**Keywords:** low-density polyethylene; nano-zero-valent iron; oxygen barrier property; packaging composite film

.....  
(上接第14页)

## Effects of Different Drying Methods on Quality of Lily

LIU Jijia<sup>1,2</sup>, Xie Lixia<sup>1,2</sup>, LIU Xueying<sup>1,2</sup>, LIN Xizhu<sup>3</sup>

(1. College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Hunan Provincial Engineering Research Center of Lily Germplasm Resource Innovation and Deep Processing, Zhuzhou Hunan 412007, China; 3. Hunan Mota Biological Technology Development Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** In order to select a drying method that has less influence on the quality of lily, the indexes of color difference, enzyme activity related to browning, antioxidant capacity and chemical index content of lily samples treated by three different drying methods (FD: freeze-drying; CD: convective drying; VCD: vacuum convective drying) were measured, and the correlation between each index was discussed. The results showed that the color difference of FD samples was the smallest, while the activities of PPO and POD were the highest, with the highest contents of hydrolyzed amino acids, polysaccharides and alkaloids as well. The FRAP values of VCD samples had the best antioxidant activity, followed by the FD samples. Therefore, freeze-drying can better preserve the nutrients of lilies, and the quality of dried lilies is also closer to fresh lilies, which provides a certain theoretical basis for deep processing of lilies.

**Keywords:** lily; freeze-drying; quality