

# 聚乙烯醇基分子筛涂布聚乙烯膜的制备与表征

党金贵<sup>1</sup>, 丘晓琳<sup>1,2</sup>, 唐亚丽<sup>1,2</sup>, 孟燕宇<sup>2</sup>

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 通过调节包装内的湿度, 以达到果蔬生长的适宜湿度环境, 从而延缓新鲜果蔬的霉变及腐烂速率, 延长其保质期, 并降低产品损失率。**方法** 将高吸水性树脂 PVA 与纳米分子筛均匀混合, 配制成具有保湿功能的涂布溶胶, 采用涂布法将该溶胶与包装基体材料 PE 相复合, 得到一种具有防霉保鲜功能的新型食品包装薄膜。利用电子万能试验机、透氧测试仪、透湿测试仪等仪器测定该复合薄膜的力学性能、阻隔性和透湿性。**结果** PVA 纳米分子筛/PE 复合薄膜在纳米粉体质量分数为 1.0%左右时对薄膜物理性能的影响较低, 且具有较高的保湿性能, 其透气性系数相比未做涂布处理的基材 PE 大幅降低, 透湿量下降 20%。**结论** 该复合薄膜在新鲜果蔬的运输、贮存等方面具有潜在的应用价值。

**关键词:** 防霉保鲜; 包装薄膜; 高吸水性树脂; 保湿性能

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)03-0006-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.03.002

## Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-based Molecular Sieve Coated Polyethylene Film

DANG Jin-gui<sup>1</sup>, QIU Xiao-lin<sup>1,2</sup>, TANG Ya-li<sup>1,2</sup>, MENG Yan-yu<sup>2</sup>

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** The work aims to reach a suitable humidity environment for the growth of fruits and vegetables by adjusting the humidity in the package, thus delaying the mildew and decay rate of fresh fruits and vegetables, prolonging their shelf life and reducing the loss rate of products. The superabsorbent resin PVA and the nano-zeolite were uniformly mixed to prepare a coating sol with moisture retention function, and the sol was applied to the base material PE of the package by coating method to obtain a new type of food packaging film with mildew prevention and fresh-keeping function. The mechanical property, barrier property and moisture permeability of the composite films were measured by electronic universal testing machine, oxygen permeation analyzer and moisture tester. The PVA nano-zeolite/PE composite film had lower impact on the physical properties of the film when the mass fraction of nano powder was about 1.0%, and it had higher moisture retention. Compared with the base material PE without coating treatment, its air permeability coefficient was greatly reduced, and the water vapor permeability was reduced by 20%. The composite film has potential application value in transportation and storage of fresh fruits and vegetables.

**KEY WORDS:** mildew prevention and fresh-keeping; packaging film; superabsorbent resin; moisture retention

收稿日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(51503084, 31671909); 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室开放课题(FM-201606)

作者简介: 党金贵(1991—), 男, 江南大学硕士生, 主攻食品包装材料。

通信作者: 丘晓琳(1979—), 女, 江南大学副教授, 主要研究方向为包装材料。

果蔬因含有丰富的营养物质成为人们日常生活中必不可少的食品<sup>[1]</sup>,但果蔬在长期运输和贮存条件下极易发生腐烂变质,不能满足消费者对果蔬多样性和季节性的特殊需求<sup>[2]</sup>。由此,依靠先进的包装技术,尽可能延长果蔬的天然品质、特性和货架期成为食品包装领域的重要研究方向。

超吸水性树脂(SAR)因其超强的吸水 and 保水能力成为水库调节水资源的材料,它能提高干旱沙漠环境中水的循环利用率。SAR 是一种新型功能聚合物,具有不同种类的亲水基团和轻度交联的网络结构<sup>[3]</sup>,与传统吸水材料相比,即使在一定压力下也能吸收和保存大量的水或流体<sup>[4]</sup>。聚乙烯醇(PVA)是一种合成高吸水性树脂,它由聚醋酸乙烯酯经碱催化醇解制得。聚乙烯醇因其优良的成膜性、气体阻隔性、安全性、水溶性和一定的生物降解性成为绿色包装材料的研究热点<sup>[5-8]</sup>。以聚乙烯醇为载体的吸湿软包装膜和 PVA 纳米涂布 PE 抗菌膜的制备已有学者进行了研究<sup>[9-11]</sup>,并取得较好的成果。

分子筛是一种晶体结构,并具有规整且孔隙均匀的结晶性硅铝酸盐材料,它一般通过溶胶-凝胶法及水处理合成<sup>[12]</sup>。通常纳米分子筛的晶粒度小于 0.1  $\mu\text{m}$ ,且微孔结构均匀,孔道短而规整,具有较大的内部空间和比表面积,分散性能良好。H- $\beta$  分子筛因其多孔性,能够改变薄膜的力学性能和阻隔性能<sup>[13-14]</sup>。文中制备的 PVA 纳米分子筛溶胶,以聚乙烯薄膜为基材,采用涂布法制得 PVA 纳米分子筛/PE 复合薄膜,经表征和分析后显示该 PE 复合薄膜具有一定的保湿效果,将该复合薄膜应用于新鲜果蔬包装,对包装内环境具有一定的湿度调节功能,可有效延缓果蔬的腐烂与霉变,将为新鲜果蔬包装开辟一片新的领域。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

主要材料:PE 薄膜,江宏包装材料有限公司;纳米分子筛(h- $\beta$ 40),天津南化催化剂有限公司;PVA (AR, 217),上海凯茵化工有限公司;聚乙烯亚胺(纯度为 99%),上海阿拉丁生化科技有限公司;硅烷偶联剂 KH560 (AR)、无水乙醇 (AR)、草酸,国药集团化学试剂有限公司;十二烷基苯硫酸钠,广州市创盟化工科技有限公司。

主要仪器:电热恒温水浴锅, HWS12, 上海五相仪器仪表有限公司;透光率/雾度测定仪, WGT-S, 上海精科有限公司;电子分析天平, AB204-N, 梅特勒-托利多仪器有限公司;真空干燥箱, DZF-6020, 上海一恒公司;匀胶旋涂仪, MYCRO, 迈可诺技术有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9240A, 上海精宏试验设备有限公司;超声波清洗仪, KQ-250,

昆山市超声仪器有限公司;扫描电子显微镜 (SEM), Su1510, 日本日立株式会社;透湿测试仪, TYS-T, 透气测试仪, BYT-B1, 济南兰光机电技术有限公司;万能电子材料试验机, LRX PLUS, 英国 LLOYD 仪器公司;pH 计, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

### 1.2 复合薄膜试样制备

#### 1.2.1 PE 薄膜预处理

将 PE 薄膜置于质量分数为 0.5% 的十二烷基苯硫酸钠水溶液中,并浸泡 24 h,用去离子水冲洗烘干后在室温下静置 12 h 以去除薄膜表面的油污,改善薄膜的亲水性能。

#### 1.2.2 纳米粉体改性

将一定量的分子筛加入无水乙醇与去离子水(体积比为 3:1)的混合溶液中,并超声分散 1 h。取适量硅烷偶联剂 KH560 与无水乙醇(质量比为 1:1)配成混合溶液,加入草酸将 pH 值调至 3,常温搅拌 1 h 后将其全部倒入分子筛溶液中,水浴加热至 75  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌 4 h。搅拌完成后,配置无水乙醇与去离子水(体积比为 1:1)混合溶液,重复超声清洗 3~4 次,以去除分子筛表面吸附的 KH560 及其反应的副产物,然后将分子筛烘干备用<sup>[15-16]</sup>。

#### 1.2.3 PVA 纳米溶胶的配制

配制固体质量分数为 13% 的 PVA 溶胶,常温搅拌直至固体完全溶解。然后加入在无水乙醇里分散均匀的纳米分子筛,分别配制成不同纳米分子筛含量的 PVA 纳米溶胶,水浴加热至 70  $^{\circ}\text{C}$ ,搅拌至无水乙醇完全挥发。最后加入聚乙烯亚胺提高 PVA 溶胶的黏合强度。

#### 1.2.4 涂布制备复合薄膜

将 PVA 纳米溶胶利用匀胶旋涂仪涂布在 PE 薄膜上,置于 50  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥箱中保温 4 h,随后置于 50  $^{\circ}\text{C}$  电热鼓风恒温干燥箱中熟化 48 h。

## 2 结果与讨论

PVA 溶胶作为涂层,浓度太低时无法均匀涂布到 PE 膜上,涂层不能完全覆盖薄膜表面;浓度太高时涂布困难,涂层厚度不均匀,形成的复合薄膜比较厚。经比较分析,PVA 质量分数为 13% 时,涂布效果较好,涂层分布均匀,复合薄膜表面平整美观。分别配制分子筛质量分数为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 的 PVA 溶胶进行涂布并测试复合薄膜的性能,分析分子筛质量分数对复合薄膜性能的影响。

### 2.1 电镜扫描微观分析

PVA 纳米分子筛/PE 复合薄膜的表面特征见图

1, 涂层在 PE 薄膜表面涂布得比较均匀, 没有明显的凸起或凹陷, 薄膜表面比较平整。由图 1 可以看出复合膜表面有些许白点, 但这些白点数量不多且不明显, 它们是由多个纳米分子筛聚集在一起组成的分子筛团。通过使用 Nano measure 粒径分析软件对分子筛团的直径进行测量, 见表 1, 发现这些分子筛团的粒径不大于 1.1  $\mu\text{m}$ , 说明涂层中的纳米分子筛分散相对均匀, 不影响膜的外观和质感。

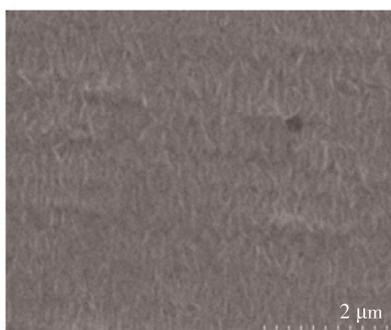


图 1 复合薄膜表面特征  
Fig.1 Composite film surface feature

表 1 复合薄膜粒径分析

Tab.1 Composite film particle size analysis histogram

粒径/ $\mu\text{m}$	占比/%	平均粒径/ $\mu\text{m}$
0~0.15	0.81	
0.15~0.3	9.12	
0.3~0.45	32.96	
0.45~0.6	32.05	0.526
0.6~0.75	18.23	
0.75~0.9	8.86	
0.9~1.05	2.1	

## 2.2 复合薄膜的力学性能

分子筛质量分数对复合薄膜力学性能的影响见表 2。由表 2 可知, 随着分子筛质量分数的增大, 复合薄膜的拉伸强度与断裂伸长率都在基膜数据上小幅度波动。这主要是因为涂层较薄, 对薄膜的力学性能影响不明显。

表 2 复合薄膜的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of composite films

分子筛质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	20.38	6.32
0.5	21.58	6.51
1.0	19.97	6.26
1.5	20.39	6.83
2.0	19.58	6.33

## 2.3 复合薄膜的光学性能

分子筛质量分数对复合薄膜光学性能的影响见

表 3。由表 3 可知, 随着分子筛质量分数的增大, 薄膜的透光率呈缓慢下降的趋势, 雾度出现上升趋势。这是因为 PE 薄膜经涂布之后, 薄膜变厚, 涂层中分散着分子筛颗粒, 复合薄膜的透光率下降, 雾度变大。分子筛颗粒微小且在涂层中均匀分布, 复合薄膜的涂层较薄, 因此对薄膜的透光率影响不大, 但随着涂层中分子筛颗粒的增多, 雾度变化明显。分子筛质量分数每增加 0.5%, 复合薄膜的透光率随之均匀降低 0.5%; 雾度会增大 13%~22%。由此, 复合薄膜中分子筛含量不宜太高, 作为新鲜果蔬的保湿薄膜, 一定要具有良好的光学性能, 让消费者能最直观地看到内容物。

表 3 复合薄膜的光学性能

Tab.3 Optical properties of composite films

分子筛质量分数/%	透光率/%	雾度/%
0	91.85	0.176
0.5	91.37	0.201
1.0	90.37	0.229
1.5	90.07	0.263
2.0	88.88	0.297

## 2.4 复合薄膜的阻隔性

分子筛质量分数对复合薄膜阻隔性能的影响见图 2。由图 2 可知, 随着分子筛质量分数的增大, 复合薄膜的透湿量越来越小, 阻湿性能明显增强。复合薄膜的透气系数整体呈下降趋势, 薄膜阻气性能有所提高。这可归结为在纳米粉体含量较少时材料趋于紧密, 同时纳米粒子在 PVA 体系中均匀分散, 使氧气分子与水分子在透过时与其发生碰撞, 阻碍气体和水分子的直接通过, 导致迁移路径延长, 从而降低透氧率和透湿率, 而部分水分子仍保留在 PVA 涂层中。薄膜阻湿性能的提高, 为新鲜果蔬创造了一个较为适宜的湿度环境, 防止果蔬的霉变腐烂, 有效延长果蔬保质期。

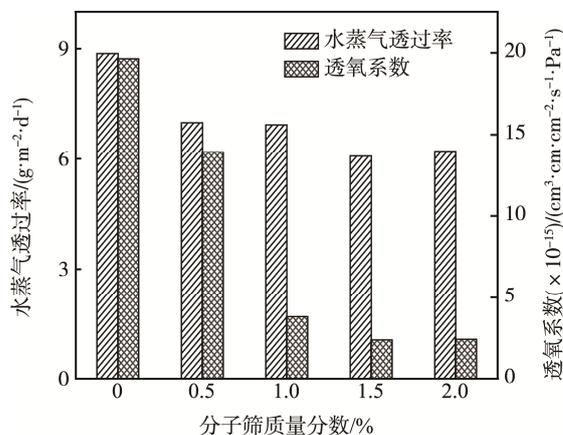


图 2 复合薄膜的阻隔性能

Fig.2 Barrier properties of the composite film

## 2.5 复合薄膜的吸湿性

将普通 PE 薄膜与分子筛质量分数为 2% 的复合薄膜置于 60 °C 的烘箱中烘至质量不变, 各称取烘干的普通 PE 薄膜与复合膜 2 g (精确称量至 0.001 g), 迅速放置于环境相对湿度为 50%, 温度为 25 °C 的恒温恒湿箱中, 每隔 3 h 测 1 次, 直至质量不再变化。样品质量随时间的变化趋势见图 3, 可以看出薄膜吸湿性强于普通薄膜, 复合膜随着吸湿量的增加薄膜自身湿度与外界湿度逐渐趋于平衡状态, 吸湿速率变得缓慢, 曲线最终趋于平缓, 水分含量基本不再增加。这是因为薄膜中多孔的分子筛可以吸收一定的水分, 但由于分子筛的孔体积一定, 经过一段时间后, 分子筛中的水分达到饱和, 曲线趋于水平。由此, 在进行实物包装时, 薄膜可以将内装物维持在一个湿度基本固定的包装环境中, 达到防霉保鲜的目的。

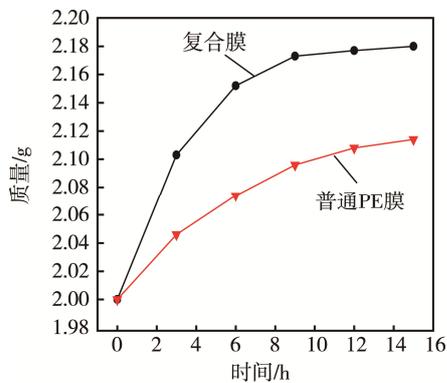


图3 复合薄膜的吸湿性

Fig.3 Hygroscopicity of the composite film

## 2.6 复合薄膜的保鲜实验

用分子筛质量分数为 0.5% (第 1 组), 1.0% (第 2 组), 1.5% (第 3 组), 2.0% (第 4 组) 的复合薄膜和普通 PE 薄膜 (对照组) 分别包装新鲜完好的小番茄, 置于常温环境下进行保存, 观察其外观特征并定期测试其质量损失率。

### 2.6.1 番茄的外观特征

小番茄存放到第 6 天时, 对照组薄膜表面出现少量小水滴; 第 8 天时, 对照组番茄的叶柄脱落, 番茄表面出现少量霉点; 第 10 天时, 对照组番茄长霉处开始腐烂, 并有汁液流出, 第 1 组番茄的柄上出现白色霉点; 第 14 天时, 对照组番茄基本全部腐烂, 第 1 组番茄柄上长霉, 番茄完好, 第 2 组部分番茄柄上长霉, 果实完好, 第 3 组和第 4 组番茄微微变软, 部分番茄的柄脱落。

### 2.6.2 番茄的质量损失率

小番茄质量损失率半个月内的变化趋势见图 4。由图 4 可知, 复合薄膜包装的番茄质量减少速度比普通薄膜要缓慢, 有效地保障了番茄的品质。随着分子

筛质量分数的增加, 番茄的质量损失率逐渐增大, 第 4 组与对照组番茄的质量损失率变化趋势相似, 但机理大不相同。对照组番茄在存放过程中膜表面出现小水滴, 小番茄质量的减小主要是自身呼吸作用的损耗, 开始发霉腐烂后, 微生物的繁殖使其质量损失率增长得更快; 第 4 组番茄完好, 但硬度稍有降低, 复合薄膜中分子筛质量分数较大, 对包装环境中的水分子吸收作用较强, 使番茄处于一个较为干燥的环境中, 番茄失水萎蔫, 脱落酸含量增加导致叶柄的脱落。由此, 复合薄膜虽然可以有效防止番茄的霉变腐烂, 但分子筛的质量分数要适宜, 太低达不到防霉保鲜的效果, 太高则会造成番茄的失水萎蔫。在几个测试组中, 分子筛质量分数为 1% 时, 防霉保鲜效果较为理想。

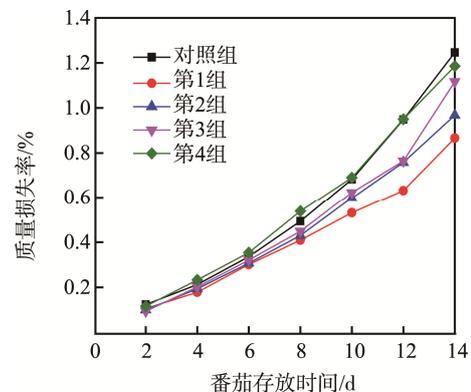


图4 番茄质量损失率随时间的变化趋势

Fig.4 Trend of tomato mass loss rate varying with time

## 3 结语

以高吸水性树脂聚乙烯醇为载体, 加入纳米载体, 均匀涂布在 PE 薄膜表面, 得到具有吸湿性能的复合膜, 通过对复合膜的微观结构、力学性能、光学性能、阻隔性、吸湿性以及在小番茄的应用中可发现如下结论。

1) 经 KH560 改性的纳米级分子筛与 PVA 溶液相容性良好, 分散均匀, 薄膜厚度均匀, 外观平整。

2) 分子筛的添加会降低复合薄膜的光学性能, 雾度变大, 透光率降低, 因此分子筛的添加量不宜太高。少量分子筛的加入, 对复合薄膜的力学性能影响不大。

3) 分子筛涂层能有效提高薄膜的阻湿性能, 透湿量降低 25% 左右, 阻气性能明显提高, 透气系数大幅度降低, 可以达到新鲜果蔬的保湿防霉变包装要求。

4) 分子筛的含量与被包装物种类息息相关, 不同的被包装产品对应一个适宜的分子筛质量分数, 使产品处于一个合适的湿度环境中, 才能在防霉保鲜的同时防止产品失水萎蔫。

5) 一定量的分子筛的加入, 不仅对薄膜原有的

力学性能、光学性能影响不大,还能大幅度地提高薄膜的阻湿性能,将水分子封锁在复合薄膜里。该复合薄膜性能良好,易于回收处理,绿色环保,在新鲜果蔬的防霉保鲜包装上的应用具有研究的价值。

#### 参考文献:

- [1] 张懋,刘倩.国内外果蔬保鲜技术及其发展趋势[J].食品与生物技术学报,2014,33(8):785—792.  
ZHANG Min, LIU Qian. Fresh-keeping Technology and Development Trend of Fruits and Vegetables at Home and Abroad[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2014, 33(8): 785—792.
- [2] 单杨.中国果蔬加工产业现状及发展战略思考[J].中国食品学报,2010,10(1):1—9.  
SHAN Yang. Thinking on the Status Quo and Development Strategy of China's Fruit and Vegetable Processing Industry[J]. Chinese Journal of Food Science, 2010, 10(1): 1—9.
- [3] ZHANG M, CHENG Z, ZHAO T, et al. Synthesis, Characterization, and Swelling Behaviors of Salt-sensitive Maize Bran-poly(acrylic acid) Superabsorbent Hydrogel[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(35): 8867.
- [4] ZHANG H, LUAN Q, HUANG Q, et al. A Facile and Efficient Strategy for the Fabrication of Porous Linseed Gum/Cellulose Superabsorbent Hydrogels for Water Conservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 157: 1830—1836.
- [5] 马力,郝喜海.水溶性(PVA)塑料包装薄膜[J].塑料包装,2002,12(1):27—29.  
MA Li, HAO Xi-hai. Water Soluble (PVA) Plastic Packaging Film[J]. Plastic Packaging, 2002, 12(1): 27—29.
- [6] 郝喜海.水溶性塑料包装薄膜的研究、开发与应用现状[J].包装工程,2004,25(4):175—176.  
HAO Xi-hai. Research, Development and Application Status of Water-soluble Plastic Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(4): 175—176.
- [7] XIANG Xian-wei, ZHAO Wen-di. Research on the Modification of PVA Coatings[J]. Packaging Journal, 2011(4): 33—38.
- [8] 李菲,郝喜海.流延法制备PVA/TiO<sub>2</sub>复合薄膜的性能研究[J].包装学报,2010,2(4):67—70.  
LI Fei, HAO Xi-hai. Study on Properties of PVA/TiO<sub>2</sub> Composite Film Prepared by Casting Method[J]. Journal of Packaging, 2010, 2(4): 67—70.
- [9] 王凤仙,杨福馨.聚乙烯醇为载体的吸湿塑料软包装技术[J].上海塑料,2014(3):46—49.  
WANG Feng-xian, YANG Fu-xin. Polyurethane as a Carrier for Hygroscopic Plastic Flexible Packaging Technology[J]. Shanghai Plastics, 2014(3): 46—49.
- [10] 张勇,杨福馨.聚乙烯醇/蒙脱土纳米复合薄膜的制备与性能研究[J].功能材料,2015,46(11):11144—11147.  
ZHANG Yong, YANG Fu-xin. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/Montmorillonite Nanocomposite Film[J]. Functional Materials, 2015, 46(11): 11144—11147.
- [11] 郭韵恬,霍李江.PVA纳米涂布PE抗菌薄膜制备及其包装性能研究[J].功能材料,2015,46(11):34—37.  
GUO Yun-tian, HUO Li-jiang. Preparation of PVA Nano-coated PE Antibacterial Film and Its Packaging Properties[J]. Functional Materials, 2015, 46(11): 34—37.
- [12] WAN Y, ZHAO D. On the Controllable Soft-templating Approach to Mesoporous Silicates[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2821—2860.
- [13] 彭春燕,黄震.填充型H-β分子筛-聚砜复合薄膜的制备与性能研究[J].包装工程,2008,29(10):28—30.  
PENG Chun-yan, HUANG Zhen. Preparation and Properties of Filled H-β Molecular Sieve-polysulfone Composite Membrane[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 28—30.
- [14] 龙丽霞,杜慧玲.基于压电陶瓷的A型分子筛膜合成与吸附性能[J].无机化学学报,2015(3):529—535.  
LONG Li-xia, DU Hui-ling. Synthesis and Adsorption Properties of A-type Zeolite Membrane Based on Piezoelectric Ceramics[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2015(3): 529—535.
- [15] 高玉玲,代养勇.有机改性蒙脱土对改性淀粉复合膜性能的影响[J].中国粮油学报,2015(6):37—42.  
GAO Yu-ling, DAI Yang-yong. Effect of Organic Modified Montmorillonite on the Properties of Modified Starch Composite Membrane[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015(6): 37—42.
- [16] 刘慧玲,李国明.改性纳米TiO<sub>2</sub>/LDPE复合膜的制备及其抗菌性能[J].自然科学报,2014,46(3):70—74.  
LIU Hui-ling, LI Guo-ming. Preparation of Modified Nano-TiO<sub>2</sub>/LDPE Composite Membrane and Its Antibacterial Properties[J]. Natural Science Daily, 2014, 46(3): 70—74.