

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.04.007

两步法制备 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜及其性能

王金瑞¹, 程文喜², 罗德平¹, 李金玲¹, 苗蔚², 张一可², 王韬², 宋伟强²

(1. 河南工业大学前沿交叉科学与技术学院, 郑州 450001; 2. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 为克服聚乳酸(PLA)在食品包装应用中力学性能不足和紫外线阻隔能力弱等问题,以 PLA 为基体、纳米氧化锌(ZnO)为填充剂、聚乙酸乙烯酯(PVAc)为相容剂,采用两步法,制备了安全无污染、低成本、综合性能优异的 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜。同时制备了纯 PLA 膜和 PLA/纳米 ZnO 复合膜作对比。差示扫描量热分析结果显示,纳米 ZnO 的加入提高了 PLA 的结晶度,但 PVAc 的存在削弱了这种作用。热重分析结果显示,纳米 ZnO 在高温下催化 PLA 分子链热降解,导致 PLA/纳米 ZnO 和 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜的热稳定性下降。薄膜拉伸结果显示,ZnO-PVAc 的加入显著提高了 PLA 的拉伸强度,ZnO-PVAc 质量分数为 2% 时复合膜的拉伸性能最佳。光线透射率结果显示,加入纳米 ZnO 与 ZnO-PVAc 后,复合薄膜的紫外光透过率下降,优于纯 PLA 薄膜。在草莓保鲜实验中,纯 PLA 膜及其复合膜的保鲜效果均优于市售保鲜膜,其中 ZnO-PVAc 质量分数为 4% 和 6% 时复合膜的保鲜效果更佳。将纳米 ZnO 与 PLA 复合,有助于拓宽 PLA 复合膜在食品领域的应用。PVAc 的加入改善了纳米粒子在 PLA 基体中的分散性,PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜兼具良好的力学性能和保鲜效果。

关键词: 聚乳酸; 纳米氧化锌; 聚乙酸乙烯酯; 溶液浇铸; 保鲜

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)04-0045-07

Two-step method for preparing PLA/PVAc/nano-ZnO composite film and its properties

WANG Jinrui¹, CHENG Wenxi², LOH Teckpeng¹, LI Jinling¹, MIAO Wei², ZHANG Yike², WANG Tao², SONG Weiqiang²

(1. College of Advanced Interdisciplinary Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : In order to overcome the problems of insufficient mechanical properties and weak ultraviolet blocking ability of polylactic acid (PLA) in food packaging applications, PLA/polyvinyl acetate (PVAc)/nano-zinc oxide (ZnO) composite films with safe, pollution-free, low cost and excellent comprehensive performance were prepared by two-step method with PLA as matrix, nano-ZnO as filler and PVAc as compatibilizer. At the same time, pure PLA films and PLA/nano-ZnO composite films were prepared for comparison. The results of differential scanning calorimetry show that the addition of nano-ZnO increases the crystallinity of PLA, but the presence of PVAc weakens this effect. The results of thermogravimetric analysis show that nano-ZnO catalyzed the thermal degradation of PLA molecular chains at high temperatures, resulting in a decrease in the thermal stability of PLA/ZnO and PLA/PVAc/nano-ZnO composite films. The film tensile test results demonstrate that the addition of ZnO-PVAc significantly improves the tensile strength of PLA, and the tensile properties of the composite films is the best when ZnO-PVAc is 2 wt%. The light transmittance results show that after the addition of nano-ZnO and ZnO-PVAc, the ultraviolet transmittance of the films decrease, which is better than that of the pure PLA film. In the strawberry preservation experiment, the preservation effects of pure PLA films and their composite films are superior to those of commercially available plastic wrap, and the preservation effects are even better when the contents of ZnO-PVAc are 4 wt% and 6 wt%. The combination of nano-ZnO and PLA helps to broaden the application of polylactic acid composite films in the food field. The addition of PVAc improves the dispersibility of nanoparticles in the PLA matrix. The prepared PLA/PVAc/nano-ZnO composite films possess both enhance mechanical properties and preservation effects.

Keywords : poly(lactic acid) ; nano zinc oxide ; poly(vinyl acetate) ; solution casting ; preservation

通信作者: 程文喜, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为高分子材料的加工、改性与应用; 罗德平, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为绿色化学、不对称催化、生物质转化等有机合成化学

收稿日期: 2025-02-15

引用格式: 王金瑞, 程文喜, 罗德平, 等. 两步法制备 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜及其性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(4):45-51.

WANG Jinrui, CHENG Wenxi, LOH Teckpeng, et al. Two-step method for preparing PLA/PVAc/nano-ZnO composite film and its properties [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(4):45-51.

包装材料在食品工业中是保障食品安全的重要环节之一,石油基衍生塑料如聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等,由于具备优异的力学性能和低成本,在食品包装领域得到了广泛应用。由于石油基衍生塑料使用量的日益增加,这些难以自然降解的石化塑料产品给环境带来了不容忽视的负担^[1]。为了解决环境污染问题及摆脱对于日益枯竭的石油资源的依赖,开发可持续利用的资源,环境友好和可生物降解的高分子材料正成为研发热点之一^[2]。

聚乳酸(PLA)是一种可完全生物降解且生物相容性良好的新型环保材料,其来源广泛、可再生,具有可堆肥、透明、易加工等特点^[3],降解后进入生态碳循环,被认定为21世纪传统塑料的首选替代品^[2,4-5]。但PLA具有韧性差、降解速率慢等缺点^[6]。为解决PLA树脂的缺陷、推广PLA的应用,许多科研人员对PLA进行了改性研究。如向PLA中加入纳米填料可以提高PLA的各项性能,同时提高PLA的降解速率^[7-8]。Luzi等^[9]用表面活性剂改性纳米纤维素晶(CNC),制备了PLA复合膜,发现改性后的CNC在PLA基体中分散均匀,提升了PLA膜的结晶度和力学强度。Ramos等^[10]以百里香酚和商品蒙脱土(D43B)制备了纳米生物复合膜,结果表明两种添加剂促进了聚合物基体的分解,活性膜增强了抗氧化活性,有利于延长包装食品保质期。Baek等^[11]研究发现经油酸修饰的TiO₂纳米颗粒分散性更好,所得PLA膜的阻隔氧和水蒸气性能得到显著改善,该复合薄膜在延长食品可生物降解包装保质期方面有应用潜力。然而,在加工过程中纳米粒子很容易发生团聚,导致复合材料的性能下降。加入相容剂,可以使得纳米粒子均匀地分散在PLA基共混材料,这是由于一方面相容剂可以起到减小分散相尺寸的作用从而达到增容的目的;另一方面,纳米粒子的强度和热性能良好,可以获得具有特定性能的复合材料^[12-13]。

笔者以PLA为基体,纳米ZnO为填充剂,PVAc为相容剂,制备了安全无污染、低成本、综合性能优异的纳米复合薄膜。首先,将乙酸乙酯加入纳米ZnO乙醇分散液中进行聚合形成聚乙酸乙酯,然后,利用聚乙酸乙酯和PLA相容性好的特点,将PVAc修饰的纳米ZnO乳液加入PLA溶液中,进行溶液浇筑,获得分散性优良的PLA/PVAc/纳米ZnO复合薄膜,并与纯PLA膜、PLA/纳米ZnO复合膜进

行比较,研究PVAc与纳米ZnO的加入对PLA薄膜结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:REVODE201,浙江海正生物材料股份有限公司;

纳米ZnO:纯度99.8%, (50 ± 10) nm,上海麦克林生化科技股份有限公司;

乙酸乙酯:纯度99%,天津市大茂化学试剂厂;

无水乙醇:纯度 $\geq 99.7\%$,天津市富宇精细化工有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):纯度 $\geq 98.0\%$,天津市永大化学试剂有限公司;

二氧六环:纯度 $\geq 99.5\%$,天津市富宇精细化工有限公司;

市售保鲜膜:M160DE(30 cm $\times$ 20 cm),聚乙烯(PE)材质。

1.2 主要设备与仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum TWO,铂金埃尔默企业管理(上海)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC250+RCS90,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:TAQ50,美国TA仪器公司;

薄膜拉力试验机:WDW-100NE,济南川佰仪器设备有限公司;

透射/雾度测试仪:SGW[®]-810,广州标准国际包装设备有限公司;

恒温培养箱:SPX-250BIII,菲斯福仪器(河北)有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PVAc修饰的纳米ZnO分散乳液的制备

首先,称取10.0 g的纳米ZnO粉末加到三口烧瓶中,并加入100 mL乙醇进行超声分散1 h,得到纳米ZnO分散乳液。然后将三口烧瓶置于恒温搅拌水浴锅内,加入10.0 mL乙酸乙酯与0.1 g BPO,并混合均匀,通入氮气排除氧气10 min,加热到70 °C后反应4 h,即可得到PVAc修饰的纳米ZnO(ZnO-PVAc)分散乳液。通过在70 °C烘干称重法可得乳液的固含量为17.3%。

1.3.2 PLA膜及其复合薄膜的制备

首先称取5 g的PLA颗粒放入三颈烧瓶中,再向其中加入50 mL二氧六环,搅拌至PLA颗粒完全

溶解。然后,加入相应体积的ZnO-PVAc分散乳液,继续搅拌4 h,得到均匀混合溶液。最后,将混合溶液缓慢浇铸在玻璃板上,置于通风橱中,室温干燥至恒重,脱模得到PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜(厚度为10~20 μm)。采用相同办法制得PLA膜和PLA/纳米ZnO复合膜。表1列出了各薄膜的配方组成。

表1 纯PLA膜、PLA/纳米ZnO和PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的配方(质量分数)

Samples	PLA	ZnO	ZnO-PVAc	%
PLA	100	0	0	
PLA/ZnO	98	2	0	
PLA/ZnO-2%PVAc	98	0	2	
PLA/ZnO-4%PVAc	96	0	4	
PLA/ZnO-6%PVAc	94	0	6	

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 测试

利用全反射FTIR仪对样品化学结构进行表征,波数范围为400~4 000 cm^{-1} 。

1.4.2 DSC 测试

使用DSC仪,称取5 mg的样品置于坩埚中,在氮气环境中以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温扫描至200 $^{\circ}\text{C}$,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下保持10 min,然后以相同速率冷却至室温。

1.4.3 TG 测试

使用TG分析仪在 N_2 气氛下,称取8 mg左右的测试样品置于坩埚中,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将薄膜样品从40 $^{\circ}\text{C}$ 加热至600 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.4 力学性能测试

利用薄膜拉力试验机根据GB/T 1040.1-2006测试PLA和PLA复合薄膜的力学性能。将薄膜样品用裁刀裁切成哑铃形试样,以10 mm/min的拉伸速度对试样进行拉伸试验。每组薄膜测量3次,取平均值。

1.4.5 光学性能测试

采用透射/雾度测试仪测量制备样品在紫外光红外光和可见光波长范围内的透射率,每组测试3次,取平均值。

1.4.6 薄膜保鲜效果测试

采购同一批次的草莓,挑选出个头大小基本一致的,先用蒸馏水清洗一下,再用75%医用酒精快速清洗一次,晾干。然后在每个厚壁一次性透明塑

料杯中放置一个草莓,用所制得薄膜和市售的保鲜膜覆盖杯口,橡皮筋密封放置于温度20 $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度70%的恒温培养箱中。每天拍照记录草莓的外观,通过观察草莓的霉斑分析其保鲜效果。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1为纳米ZnO粒子和ZnO-PVAc的FTIR图。由图1可知,原始的纳米ZnO粒子在2 970 cm^{-1} 和2 889 cm^{-1} 处有吸收峰,说明了纳米ZnO中含有有机分散剂。当用PVAc修饰纳米ZnO后,可以发现样品在1 736 cm^{-1} 的位置上出现一个强的吸收峰,其归属于PVAc分子中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动,1 238 cm^{-1} 处出现的吸收峰与 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动相关,1 123 cm^{-1} 和1 021 cm^{-1} 的FTIR图归属PVAc的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动^[14]。这些特征峰的出现证明了ZnO-PVAc的成功合成。

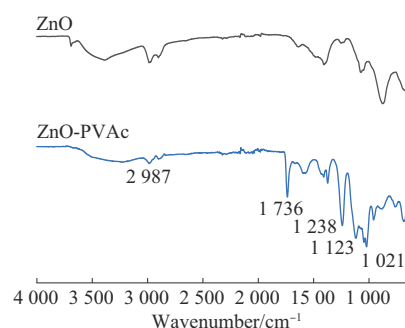


图1 纳米ZnO粒子和ZnO-PVAc的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of ZnO nanoparticles and ZnO-PVAc

2.2 DSC 分析

图2为PLA, PLA/纳米ZnO和PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的DSC曲线,相关数据列于表2。由图2可知,所有样品均存在一个玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)以及一个冷结晶温度。由表2可知,PLA的 T_g 最低,仅为62.29 $^{\circ}\text{C}$ 。当加入纳米ZnO和ZnO-

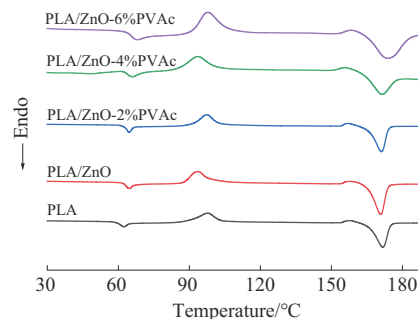


图2 PLA, PLA/纳米ZnO和PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PLA, PLA/nano-ZnO and PLA/PVAc/nano-ZnO composite films

表 2 PLA 及其复合膜的 DSC 热力学数据

Tab. 2 DSC thermodynamic data of PLA and its composite films

Samples	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	62.29	171.75	30.62	32.71
PLA/ZnO	64.68	170.88	35.18	37.58
PLA/ZnO-2%PVAc	64.56	171.15	34.83	32.60
PLA/ZnO-4%PVAc	65.87	172.05	27.90	29.81
PLA/ZnO-6%PVAc	66.01	173.38	27.04	28.89

Notes: T_g is glass transition temperature; T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is degree of crystallinity.

PVAc 后, PLA/纳米 ZnO 和 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的 T_g 依次升高。这是因为纳米 ZnO 作为无机填料, 能够提供更多的界面吸附作用, 这种作用在纳米尺度上表现尤为显著, 从而限制了 PLA 链的自由运动, 提高了 PLA 薄膜的 T_g ^[15]。而对于 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜, 其 T_g 进一步提高, 主要是由于 PVAc 在较低浓度下与 PLA 具有互溶性^[16], 能进一步提高纳米 ZnO 在 PLA 中的分散性和相容性, 效果更佳。

各组分 PLA 的 T_m 在 171 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 上下浮动很小, 但是熔融焓(ΔH_m)变化幅度大, 说明了薄膜中组分的结构和含量对 PLA 结晶度有显著影响。纯 PLA 的结晶度(X_c)为 32.71%。当纳米 ZnO 加入后, 由于纳米粒子的成核作用^[17-19], PLA 的 X_c 提高到 37.58%。当纳米 ZnO 用 PVAc 修饰后, PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的 X_c 反而下降, 这是因为 PVAc 虽然能够提高纳米 ZnO 在 PLA 中的分散性, 但是对 PLA 具有阻碍结晶的作用^[20]。

2.3 TG 分析

通过 TG 分析仪对 PLA 及其复合膜的热稳定性进行了研究, 其热稳定性曲线如图 3 所示, TG 数据列于表 3。从图 3 可以看出, 所有样品在 TG 分析过程中都显示出单一的失重步骤。纯 PLA 薄膜失重 5% 的温度($T_{5\%}$)和最大热失重速率的温度($T_{\max}$)分别为 309.2 $^{\circ}\text{C}$ 和 365.4 $^{\circ}\text{C}$, 均高于 PLA/纳米 ZnO 和 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的对应温度, 表明纳米 ZnO 的加入降低了 PLA 的热稳定性。多个文献表明^[17,21], 在 PLA 中添加纳米 ZnO 颗粒后, 材料的热稳定性普遍降低。主要是由于纳米 ZnO 颗粒能在高温下起到催化剂的作用, 促进 PLA 基体的热降解过程, 从而导致 PLA 复合膜在高温下热稳定性的下降。

此外, 从表 3 数据可以看出, PLA/ZnO-2%PVAc 的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 均比 PLA/纳米 ZnO 的低, 说明了前者中纳米 ZnO 的分散性比后者的好, 进一步验证了 PVAc

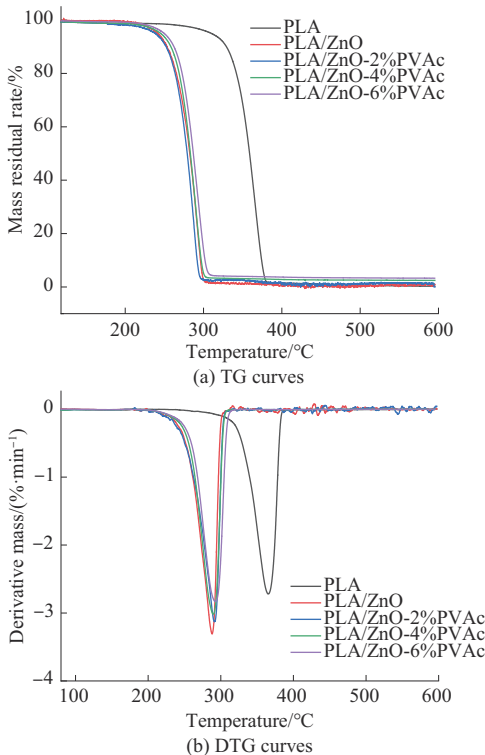


图 3 PLA, PLA/纳米 ZnO 与 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PLA, PLA/nano-ZnO and PLA/PVAc/nano-ZnO composite films

表 3 PLA 及其复合薄膜的 TG 数据

Tab. 3 TG data of PLA and its composite films

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
PLA	309.2	365.4
PLA/ZnO	239.8	291.6
PLA/ZnO-2%PVAc	238.1	288.1
PLA/ZnO-4%PVAc	244.6	289.7
PLA/ZnO-6%PVAc	248.9	292.5

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{\max}$ is temperature at maximum mass loss.

的加入有利于提高纳米 ZnO 在 PLA 中的分散性。

2.4 力学性能分析

纯 PLA, PLA/纳米 ZnO 和 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的力学性能如图 4 所示, 主要力学性能参数列于表 4。从图 4 可以看出, 加入纳米 ZnO 后, PLA 的拉伸强度下降, 断裂伸长率增加到 7.8%, 这可能是由于纯纳米 ZnO 在 PLA 基体中的分散性较差, 形成了纳米 ZnO 团聚体, 引发应力集中, 从而显著降低 PLA 薄膜的拉伸强度^[18,22]; 断裂伸长率增加的原因可能是纳米 ZnO 的颗粒较小, 随 PLA 产生变形和位移的几率较大, 从而导致断裂伸长率略有增加。进一步分析 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的力学性能, 结果显示, 当 ZnO-PVAc 的质量分数为 2%

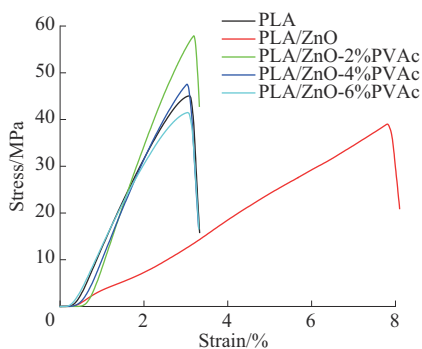


图4 PLA, PLA/纳米ZnO与PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的应力-应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of PLA, PLA/nano-ZnO and PLA/PVAc/nano-ZnO composite films

表4 PLA及PLA复合薄膜的力学性能数据

Tab. 4 Mechanical properties data of PLA and PLA composite films

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
PLA	44.6±2.36	2 790±303	3.1±0.83
PLA/ZnO	38.9±2.68	2 497±145	7.8±1.21
PLA/ZnO-2%PVAc	57.9±3.82	3 258±239	3.1±0.57
PLA/ZnO-4%PVAc	47.5±1.15	2 358±143	3.03±0.44
PLA/ZnO-6%PVAc	41.4±1.72	2 515±222	3.05±0.45

时, PLA/ZnO-2%PVAc 的拉伸强度达到了 57.9 MPa, 显著高于纯 PLA 薄膜的 44.6 MPa。其拉伸强度增加的原因如下: (1) 无机纳米 ZnO 粒子表面包覆了有机聚合物 PVAc^[23-24], PVAc 的引入改善了纳米 ZnO 粒子的团聚现象, 显著提高了纳米 ZnO 在 PLA 基体中的分散性, 且 PLA 与 PVAc 的相容性较好^[16], 良好的分散性有助于减少 ZnO 颗粒的团聚现象, 从而减少了应力集中点, 避免了团聚体引起的裂纹扩展和性能劣化, 进而提高了复合薄膜的拉伸强度^[25-26]; (2) PVAc 的引入可能改善了纳米 ZnO 与 PLA 之间的界面相容性^[27], 增强其与 PLA 基体的相互作用, 使得外力能够更有效地从 PLA 传递到纳米 ZnO 颗粒上, 提升了复合薄膜的整体力学性能。然而, 随着 ZnO-PVAc 含量的进一步增加, PLA/ZnO-PVAc 复合薄膜的拉伸强度呈现下降趋势, 这种现象的出现可能是因为 ZnO-PVAc 含量过高, 容易产生聚集, 从而降低了 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜的力学性能^[28]。

2.5 光学性能分析

紫外线的直接照射会加速食品的氧化和酸化过程, 从而引起食品营养成分的降解和风味的变化, 甚至可能导致有害物质的产生。因此, 常通过在食品包装中加入紫外线吸收剂和屏蔽剂来减缓

紫外线对食品的负面影响。然而, 这些紫外线吸收剂和屏蔽剂有时会释放有毒有害物质, 可能对食品的安全性构成威胁。相比之下, ZnO 作为一种无毒、无害的材料, 凭借其高折射率、宽带隙和强激发-结合能力, 在紫外线屏蔽方面表现出卓越的性能^[29]。其主要通过改变光波的散射和吸收特性来提升材料的光学性能, 具有较高的紫外线折射率和显著的紫外线屏蔽效果, 因此在紫外线防护材料领域得到了广泛应用^[30]。

图 5 为 PLA 及其复合薄膜的可见光、红外光和紫外光透过率。数据表明, 纯 PLA 薄膜对可见光、红外光和紫外光的透过率分别为 91%, 91% 和 89%。而在 PLA 中加入纳米 ZnO 后, PLA/ZnO 复合薄膜的紫外透过率和可见光透过率分别降至 79% 和 85%。透光率的降低主要是由于纳米 ZnO 的加入导致薄膜的透明度有所降低, 同时 ZnO 作为宽带隙半导体材料, 能带隙约为 3.36 eV, 具备较强的紫外线吸收能力, 并且具有较高的折射率, 能够有效散射紫外线, 从而显著减少紫外线的透过^[18, 30-31]。进一步分析 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜的光透过率, 结果显示, 加入不同含量的 ZnO-PVAc 后, PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合膜的可见光、红外光和紫外光透过率比纯 PLA 的分别下降了 31.9%, 14.3% 和 68.5%, 这可能是由于乙酸乙烯酯共聚之后生成了 PVAc, PVAc 提高了纳米 ZnO 在 PLA 基体中分散性, 从而显著降低了光线, 尤其是紫外光在复合膜中的透过性。因此, PLA/纳米 ZnO 和 PLA/PVAc/纳米 ZnO 复合薄膜能够有效阻止紫外光的渗透, 为食品包装提供了优异的紫外线防护, 从而有效避免紫外线引发的光催化反应, 延长食品的保质期^[32]。

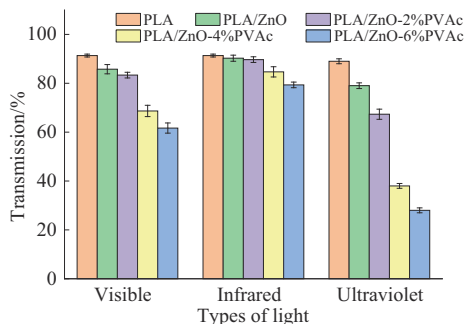


图5 PLA, PLA/纳米ZnO和PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的可见光、红外光和紫外光透过率

Fig. 5 Visible light, infrared light and ultraviolet light transmittance of PLA, PLA/nano-ZnO and PLA/PVAc/nano-ZnO composite films

2.6 对草莓的保鲜效果分析

将草莓置于厚壁一次性透明塑料杯中,以所得薄膜作为保鲜膜,研究薄膜的保鲜效果,并用市售的保鲜膜进行对比,保鲜结果如图6所示。由图6可知,放置5 d后,市售保鲜膜保护的草莓出现明显的霉斑,而纯PLA膜及其复合膜保护的草莓均没有出现霉斑,说明了纯PLA膜及其复合膜具有更好的保鲜效果。进一步对比PLA膜及其复合膜的保鲜效果,可以发现纯PLA、PLA/ZnO-4%PVAc和PLA/ZnO-6%PVAc的保鲜效果好,草莓在放置7 d后均无霉斑出现。而且在三者中,后两者保鲜的草莓新鲜性明显好于前者,说明了PLA/ZnO-4%PVAc和PLA/ZnO-6%PVAc的保鲜效果更佳。

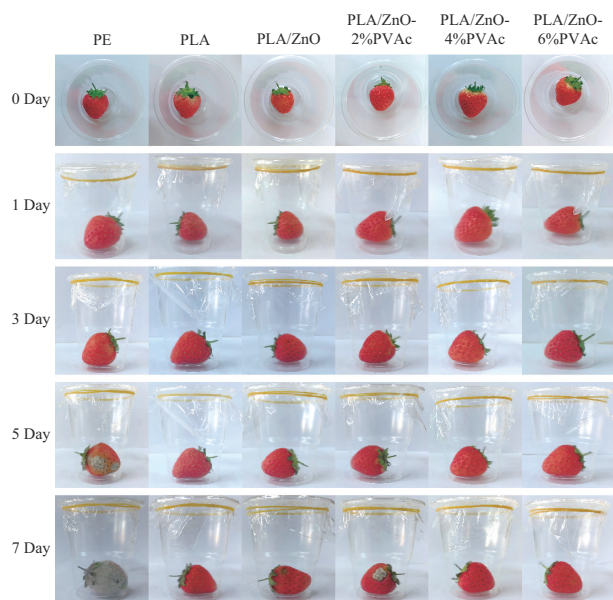


图6 市售PE保鲜膜、PLA、PLA/纳米ZnO和PLA/PVAc/纳米ZnO膜对草莓的保鲜效果照片

Fig. 6 Photos of fresh-keeping effects of commercially available PE cling film, PLA, PLA/ZnO and PLA/PVAc/ZnO composite films on strawberries

由此可见,PLA膜的保鲜效果比市售保鲜膜更好,同时PLA中加入纳米ZnO的质量分数需要超过一个定值才能达到更好的保鲜效果,该定值为4%。

3 结论

采用原位聚合法制备了ZnO-PVAc乳液,并将其与纳米ZnO分别加入PLA溶液中,通过溶液流延法成功制备了PLA、PLA/纳米ZnO与PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜。结果如下。

(1)在力学性能方面,加入纳米ZnO后,PLA/纳米ZnO复合膜的拉伸强度下降、断裂伸长率增加。当加入质量分数为2%的ZnO-PVAc时,PLA/ZnO-

PVAc的拉伸强度达到最大值(57.9 MPa),但含量继续增加时复合膜的拉伸强度降低。

(2)在热性能方面,纳米ZnO的加入提高了PLA/纳米ZnO复合膜的 X_c 和 T_g ,而当复合膜中存在PVAc后,由于PVAc具有阻碍结晶的作用,使得PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的 X_c 稍有下降;纳米ZnO使复合膜热稳定性降低,不过PVAc能改善纳米ZnO的分散性,且随ZnO-PVA含量的增加,复合膜热稳定性有轻微提升。

(3)在光学性能方面,添加纳米ZnO与ZnO-PVAc后,PLA/纳米ZnO复合膜和PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜均具有较好的紫外屏蔽能力,复合膜紫外光透过率下降,与纯PLA相比,PLA/PVAc/纳米ZnO复合膜的光透过率下降幅度达68.5%。

(4)在草莓保鲜实验中,纯PLA膜及其复合膜的保鲜效果优于市售保鲜膜,PLA/ZnO-4%PVAc和PLA/ZnO-6%PVAc的复合膜保鲜效果更佳,将储存期延长到7 d。

参考文献

- [1] 何依瑶.聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D].杭州:浙江大学,2018.
HE Yiyao. Study on biodegradable food packaging film of polylactic acid/nano-cellulose and its application in broccoli preservation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [2] 马莹.功能化聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2023.
MA Ying. Preparation and properties of functionalized polylactic acid composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2023.
- [3] 金保彦,禹宝庆.聚乳酸基共混物相容性的研究进展[J].塑料工业,2023,51(8):15-24.
JIN Baoyan, YU Baoqing. Research progress in compatibilization of poly(lactic acid) based blends[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(8):15-24.
- [4] 秦坦.纳米氧化锌/咪唑鎓盐/聚乳酸基复合薄膜的制备及抗菌剂迁移特性研究[D].西安:西安理工大学,2024.
QIN Tan. Preparation of nano-zinc oxide/imidazolium salt/poly(lactic acid)-based composite films and antimicrobial migration Characterization[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2024.
- [5] 郭有钢.生物可降解聚乳酸基纳米复合材料的热性能和结晶动力学研究[D].开封:河南大学,2011.
GUO Yougang. Study on thermal properties and crystallization kinetics of biodegradable polylactic acid-based nanocomposites[D]. Kaifeng: Henan University, 2011.
- [6] PUTHUMANA M, SANTHANA GOPALA KRISHNAN P, NAYAK S K. Chemical modifications of PLA through copolymer-

- ization[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2020, 25(8):634–648.
- [7] 夏艺玮,李诗意,冯玉林,等.高耐热性聚乳酸/木粉复合材料的制备与性能研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2021, 41(2):27–31.
XIA Yiwei, LI Shiyi, FENG Yulin, et al. Preparation and properties of poly(lactic acid)/wood flour composites with high heat resistance [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2021, 41(2): 27–31.
- [8] 袁明伟,曹剑飞,鲁越,等.纳米 ZnO-PLLA/聚乳酸复合薄膜的性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(3):124–127.
YUAN Mingwei, CAO Jianfei, LU Yue, et al. Study on properties of nano-ZnO-PLLA/PLA composite films[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(3):124–127.
- [9] LUZI F, FORTUNATI E, PUGLIA D, et al. Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121:105–115.
- [10] RAMOS M, FORTUNATI E, BELTRÁN A, et al. Controlled release, disintegration, antioxidant, and antimicrobial properties of poly (lactic acid)/thymol/nanoclay composites[J]. *Polymers*, 2020, 12(9). DOI:10.3390/polym12091878.
- [11] BAEK N, KIM Y T, MARCY J E, et al. Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 17:30–38.
- [12] 丁跃,卢波,季君晖.聚乳酸基生物可降解材料的相容性[J]. *化学进展*, 2020, 32(6):738–751.
DING Yue, LU Bo, JI Junhui. Compatibilization strategies of PLA-based biodegradable materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(6):738–751.
- [13] ZUO Y F, CHEN K, LI P, et al. Effect of nano-SiO₂ on the compatibility interface and properties of polylactic acid-grafted-bamboo fiber/polylactic acid composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157:177–186.
- [14] WU H, HUA X D, HU J, et al. Fabrication of stereo complex-type poly(lactic acid) nanocomposites based on the selective nucleation of poly(vinyl acetate) modified cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 347. DOI:10.1016/j.carbpol.2024.122716.
- [15] SHANKAR S, WANG L F, RHIM J W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 93:289–298.
- [16] CHENG W X, CAO Y H, MIAO W, et al. Polylactide/polyvinyl acetate blends containing different molecular weights of poly (ethylene glycol)[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2024, 33(12):1 689–1 699.
- [17] KIM I, VISWANATHAN K, KASI G, et al. Poly(lactic acid)/zno bionanocomposite films with positively charged zno as potential antimicrobial food packaging materials[J]. *Polymers*, 2019, 11(9). DOI:10.3390/polym11091427.
- [18] CHU Z Z, ZHAO T R, LI L, et al. Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles[J]. *Materials*, 2017, 10(6). DOI: 10.3390/ma10060659.
- [19] WANG H J, LIN J Q, ZHU Y Y, et al. Fabrication of flexible resistive switching devices based on lead-free all-inorganic CsSnBr₃ perovskite using a one-step chemical vapor deposition method[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2020, 6(11). DOI: 10.1002/aelm.202000799.
- [20] MIAO W, CHENG W X, XU S H, et al. Toughened poly(butylene succinate)/polylactide/poly(vinyl acetate) ternary blend without sacrificing the strength[J]. *International Polymer Processing*, 2022, 37(5):541–548.
- [21] SHOJAEIARANI J, BAJWA D, JIANG L, et al. Insight on the influence of nano zinc oxide on the thermal, dynamic mechanical, and flow characteristics of Poly(lactic acid) – zinc oxide composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(6):1 242–1 249.
- [22] RIHAYAT T, SURYANI, FITRIYANI C N, et al. Synthesis and characterization of PLA-Chitosan-ZnO composite for packaging biofilms[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 788(1). DOI:10.1088/1757-899X/788/1/012045 .
- [23] 任爽,董志军,潘大伟,等.原位乳液聚合法制备超易分散纳米氧化锌[J]. *上海化工*, 2009, 34(2):12–14.
REN Shuang, DONG Zhijun, PAN Dawei, et al. Preparation of super easy-to-disperse nano zinc oxide by in situ emulsion polymerization[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2009, 34(2):12–14.
- [24] WANG Z Y, BOCKSTALLER M R, MATYJASZEWSKI K. Synthesis and applications of ZnO/polymer nanohybrids[J]. *ACS Materials Letters*, 2021, 3(5):599–621.
- [25] 李磊. 纳米 ZnO/PLA/PBAT 复合材料的制备及力学、抗菌和生物相容性[D]. 南昌:南昌大学, 2022.
LI Lei. Preparation and mechanical, antimicrobial and biocompatibility of Nano-ZnO/PLA/PBAT composites[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.
- [26] 丛飞,张雨,张立武,等. PLA/ZnO 纳米复合材料结构与性能的研究[J]. *塑料科技*, 2024, 52(6):99–105.
CONG Fei, ZHANG Yu, ZHANG Liwu, et al. Study on the structure and properties of PLA/ZnO nanocomposites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2024, 52(6):99–105.
- [27] JIN Y J, GUO J, CHENG H D, et al. Supertoughened biodegradable poly(L-lactic acid) by multiphase blends system: Crystallization, rheological and mechanical properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2024, 739. DOI:10.1016/j.tca.2024.179810.
- [28] MURARIU M, DOUMBIA A, BONNAUD L, et al. High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(5):1 762–1 771.