

类沸石咪唑酯骨架ZIF-L/PVA复合薄膜的制备与性能

王保营 丁艳红 李璐瑶 郭冉冉 夏知星 张岩

Preparation and properties of zeolitic imidazolate framework ZIF-L/PVA composite films

WANG Baoying, DING Yanhong, LI Luyao, GUO Ranran, XIA Zhixing, ZHANG Yan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211103.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化纳米纤维素增强再生纤维素全纤维素复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of all-cellulose composite films with oxidized cellulose nanofibrils reinforcing regenerated cellulose

复合材料学报. 2020, 37(7): 1657–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191120.003>

连续制备柔性导热的氮化铝/芳纶纳米纤维复合薄膜

Continuous fabrication of flexible, thermally conductive aluminum nitride/aramid nanofiber composite films

复合材料学报. 2020, 37(12): 3043–3051 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200428.001>

高透明羧甲基纤维素/纤维素纤维复合薄膜的制备及其力学性能

Preparation and mechanical properties of highly transparent carboxymethyl cellulose/cellulose fiber composite films

复合材料学报. 2018, 35(6): 1574–1581 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.002>

二氧化钒-1, 4-双(苯并唑-2-基)萘复合薄膜及其热致变色和发光性能

Vanadium dioxide-1, 4-bis(benzoxazol-2-yl)naphthalene composite films and their thermochromic and photoluminescent property

复合材料学报. 2021, 38(10): 3412–3423 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210111.002>

五层纳米SiO₂-Al₂O₃/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能

Preparation and properties of five layer nano SiO₂-Al₂O₃/polyimide composite film

复合材料学报. 2018, 35(5): 1050–1058 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170630.001>

纳米BaTiO₃-SiC_w/聚偏氟乙烯三元复合薄膜的制备及其介电性能

Preparation and dielectric properties of nano BaTiO₃-SiC_w/poly(vinylidene fluoride) ternary composite films

复合材料学报. 2021, 38(4): 1087–1097 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200721.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211103.001

类沸石咪唑酯骨架 ZIF-L/PVA 复合薄膜的
制备与性能



分享本文

王保营, 丁艳红, 李璐瑶, 郭冉冉, 夏知星, 张岩*

(河南牧业经济学院 包装与印刷工程学院, 郑州 450046)

摘 要: 类沸石咪唑酯骨架材料 (ZIFs) 因具有独特的结构和功能, 使得利用 ZIFs 增强改性高分子材料的性能, 制备新型功能复合材料, 日益受到人们的重视。为研究 ZIFs 对聚乙烯醇 (PVA) 的增强改性作用, 本研究以类沸石咪唑酯骨架 ZIF-L 为增强剂, 采用溶液流延法制备了系列类沸石咪唑酯骨架 ZIF-L/PVA 复合薄膜, 并对复合薄膜的结构、光学性能、力学性能、颜色、阻隔性能及热稳定性进行了表征。结果表明: ZIF-L 的加入增强了复合薄膜的抗紫外性能; 随着 ZIF-L 含量的增加, 复合薄膜拉伸强度先增大后降低, 水蒸气透过率及最大热分解温度先降低后升高, 氧气透过量逐渐增大。当 ZIF-L 的质量分数为 1wt% 时, 拉伸强度可提高约 15%, 水蒸气透过率降低 1.8%, ZIF-L 对 PVA 具有明显的增强作用, 复合薄膜的综合性能较好; 当 ZIF-L 的质量分数大于 5wt% 时, 复合薄膜的最大热分解温度开始升高, 最高可达 297.84℃。制备的 ZIF-L 增强改性 PVA 复合材料为新型功能性包装复合薄膜的开发应用提供了有益借鉴。

关键词: 类沸石咪唑酯骨架; ZIF-L; 复合薄膜; 抗紫外性能; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)10-4709-09

Preparation and properties of zeolitic imidazolate framework ZIF-L/PVA composite films

WANG Baoying, DING Yanhong, LI Luyao, GUO Ranran, XIA Zhixing, ZHANG Yan*

(School of Packaging and Printing Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Because of the unique structure and function of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), the utilization of ZIFs to enhance the properties of polymer and prepare new functional composites have attracted growing attention. To clarify the reinforcing effects of ZIFs on poly(vinyl alcohol) (PVA), zeolitic imidazolate framework ZIF-L was used as reinforcer and series of PVA composite films with different concentrations of ZIF-L were prepared by solution casting process. The structure, optical properties, mechanical properties, color, barrier performance and thermostability of the composite films were analyzed. The results indicate that the composite films show an enhanced anti-ultraviolet property with the addition of ZIF-L. The tensile strength initially increases and then decreases with increasing content of ZIF-L while the water vapor permeability and thermal degradation temperature show an opposite tendency. In addition, the incorporation of ZIF-L increases the oxygen permeability of the films gradually. When the ZIF-L content is 1wt%, the tensile strength of the composite film is increased by about 15%, while the water vapor permeability is reduced by 1.8%, ZIF-L significantly enhances the properties of PVA and the composite film show good comprehensive performance. When the ZIF-L content is larger than 5wt%, the maximum decomposition temperature begins to increase and reaches up to 297.84℃. The ZIF-L reinforced PVA composites in the present work will advance the development of new functional packaging composite films.

收稿日期: 2021-09-10; 修回日期: 2021-10-19; 录用日期: 2021-10-24; 网络首发时间: 2021-11-03 17:41:20
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211103.001>
基金项目: 河南省科技攻关项目 (212102110195, 202102210243); 河南省高等学校重点科研项目 (19A430016); 河南省高等学校大学生创新创业训练计划项目 (S202010469007); 河南牧业经济学院科研创新基金 (XKYCXJJ2017011); 河南牧业经济学院博士启动基金 (53000160)
通信作者: 张岩, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为复合包装材料及包装安全 E-mail: yanzhang12@yeah.net
引用格式: 王保营, 丁艳红, 李璐瑶, 等. 类沸石咪唑酯骨架 ZIF-L/PVA 复合薄膜的制备与性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4709-4717.
WANG Baoying, DING Yanhong, LI Luyao, et al. Preparation and properties of zeolitic imidazolate framework ZIF-L/PVA composite films[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4709-4717(in Chinese).

Keywords: zeolitic imidazolate framework; ZIF-L; composite film; anti-ultraviolet property; mechanical property; thermostability

随着社会的可持续发展和环境保护需要，人们对绿色包装材料的需求日益增多。聚乙烯醇(PVA)因其无毒、可生物降解、具有水溶性、高阻隔性、良好成膜性等特点，在包装材料的研究中受到了广泛重视^[1-3]。但由于PVA分子链上含有大量羟基，极易吸湿，阻隔性和力学性能在湿度较大的情况下会急剧下降^[4]；另外，PVA几乎不吸收紫外线，其抗紫外性能较差，这在一定程度上限制了其应用范围^[5-6]。

类沸石咪唑酯骨架材料是由过渡金属离子与咪唑或咪唑衍生物通过配位作用形成的一类有机无机杂化材料，它具有独特的结构和丰富的功能^[7-8]。近年来，利用类沸石咪唑酯骨架材料增强改性高分子材料的性能，受到了人们的关注^[9-11]。ZIF-L是类沸石咪唑酯骨架材料中的一种，是由Zn²⁺离子与甲基咪唑配体形成的配位聚合物。由于其独特的结构、良好的多孔性等优点，ZIF-L改性聚合物基复合材料也引起了研究者的重视和研究。Liu等^[12]发现ZIF-L/海藻酸钠复合膜具有良好的水-乙醇渗透汽化分离性能。Li等^[13]报道了ZIF-L增强PVA复合薄膜的N₂/CO₂气体分离性能。最近，Liu等^[14]和Şahin等^[15]还分别研究了ZIF-L改性聚硅氧烷复合薄膜在分离有机气体方面的应用。另外，ZIF-L改性的纤维素基复合材料也有不少报道^[16-17]。但以往研究主要偏重于复合材料的气体分离性能，而对材料其他的基本性能，如光学性能、力学性能等的研究，尚很少涉及。鉴于ZIF-L具有良好的紫外吸收性及高的热稳定性等特点，将有助于改进PVA的不足，增强其基本性能，但相关研究，还尚未见报道。

本研究以PVA为基材，选用ZIF-L作为改性材料，采用溶液流延法制备系列不同ZIF-L含量的ZIF-L/PVA复合薄膜。通过对复合薄膜进行形貌、组分、光学性能、力学性能、水蒸气和氧气透过性能及热稳定性等进行表征，探索ZIF-L含量对ZIF-L/PVA复合薄膜性能的影响，制备出具有抗紫外性能和力学性能增强效果的PVA复合薄膜。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚乙烯醇(PVA)，28-98(1 179)，工业级，日本株式会社可乐丽；2-甲基咪唑，分析纯，麦克

林试剂；Zn(NO₃)₂·6H₂O、甲醇，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；去离子水，实验室自制。

1.2 薄膜的制备

1.2.1 ZIF-L的合成

ZIF-L参照文献^[18]的方法合成，取7.440 g Zn(NO₃)₂·6H₂O和16.422 g 2-甲基咪唑分别配成500 mL水溶液，在磁力搅拌条件下，将Zn(NO₃)₂·6H₂O溶液滴加入2-甲基咪唑溶液中，即生成乳白色的ZIF-L，继续搅拌4 h后，将合成的ZIF-L采用离心分离，沉淀经蒸馏水冲洗后，放入250 mL锥形瓶中，加100 mL水配成溶液。超声使其混合均匀，取10 mL溶液于表面皿中，干燥称重，计算配制的ZIF-L溶液浓度并将干燥后的ZIF-L粉末用于进一步的分析测试。

1.2.2 复合薄膜的制备

依次按ZIF-L质量分数为0wt%(空白)、1wt%、5wt%、10wt%、15wt%分别称取相应量的ZIF-L溶液和PVA加入250 mL锥形瓶中，再加入适量的蒸馏水配制成质量分数为10wt%的溶液，经超声处理20 min后，于90℃水浴条件下机械搅拌2 h，静止消泡0.5 h后涂膜于干净的玻璃板上，自然干燥后，揭膜保存，即制得相应质量分数的ZIF-L/PVA复合薄膜。图1为ZIF-L/PVA复合薄膜的制备过程示意图。

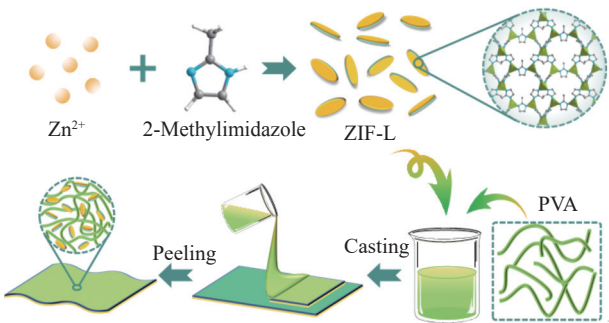


图1 类沸石咪唑酯骨架材料/聚乙烯醇(ZIF-L/PVA)复合薄膜的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process for zeolitic imidazolate frameworks/poly(vinyl alcohol) (ZIF-L/PVA) composite film

1.3 性能测试与表征

(1) SEM测试

采用荷兰复纳公司Phenom Pure型扫描电子显微镜进行测试，测试前对样品进行表面喷金处理，测试加速电压为10 kV。

(2) XRD 测试

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对样品的组分进行表征, 测试电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描步长为 0.01°, 扫描角度范围为 3°~50°。

(3) FTIR 测试

采用日本岛津公司 IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪测试复合薄膜的 FTIR 图谱, 选用衰减全反射 (ATR) 模式, 在 4000~500 cm⁻¹ 波数范围内对样品进行测试。另外, 为了观察样品低波数红外吸收信息, 又以常规模式, 在 1900~400 cm⁻¹ 波数范围内对样品进行检测。所有测试设置分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

(4) 厚度测试

采用济南兰光机电技术有限公司 CHY-C2A 型测厚仪, 在每张膜上随机选取 10 个不同位置进行测定, 结果取平均值。

(5) 力学性能测试

使用济南兰光机电技术有限公司 XLW(PC) 型智能电子拉力机进行测试。先将薄膜样品裁成 10 cm × 1.5 cm 矩形样条, 放在 25℃、50% 相对湿度 (RH) 下平衡 48 h, 经测厚仪测厚后, 设置标距为 8 cm, 拉伸速率为 100 mm/min, 测定薄膜样条的拉伸强度和最大断裂伸长率, 每个样品平行测定 10 次, 取平均值。

(6) 紫外可见光谱测试

采用北京普析通用仪器有限公司 YU-1901 型双光束紫外可见分光光度计测试复合薄膜的紫外可见吸收光谱, 取 0.6 cm × 4 cm 的薄膜样条放入 1 cm 比色皿, 以空气为对照, 使用 Abs 光谱扫描模式, 设置步长为 1 nm 在 190~900 nm 的波长范围内进行测试。

(7) 透光率/雾度测试

采用上海申光仪器仪表有限公司 WAT-S 型透光率/雾度测试仪, 先将透光率/雾度测试仪以空白样和标准板进行校准, 然后将各薄膜置于仪器的夹具内进行测试, 每个样品平行测试 3 次取平均值。

(8) 色差测试

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

(9) 水蒸气透过率测试

采用减重法在济南兰光机电技术有限公司

W3/031 型水蒸气透过率测试仪上测试复合薄膜的水蒸气透过率, 将薄膜裁切成直径约为 76 mm 的圆形, 在标准模式下, 设置实验温度为 38℃, 薄膜两侧相对湿度差为 90%, 每个样品测试 3 次, 取平均值。

(10) 氧气透过量测试

采用济南兰光机电技术有限公司 G2/132 型气体渗透测试仪, 利用压差法, 选取没有折痕和缺陷的样品裁成直径约为 100 mm 的圆片, 用真空油脂密封在仪器样品腔上, 测试前先对样品腔上腔进行冲氧清洗 30 s, 再对样品腔进行 15 h 抽真空处理, 设置实验温度为 38℃, 选用比例模式进行测试。

(11) 热重分析

采用德国耐驰公司 STA-2500 同步热分析仪, 取薄膜样品约 5 mg 置于 Al₂O₃ 坩埚内, 在氮气氛围下以 10℃/min 的升温速率, 由室温升到 550℃, 记录样品的热失重数据。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-L 及 ZIF-L/PVA 复合薄膜的表观形貌

ZIF-L 及不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 SEM 图像如图 2 所示。可见, ZIF-L 在干燥后发生团聚, 形成颗粒状粉末, 颗粒尺寸基本在 1 μm 以下。各薄膜表观形貌 SEM 图像中 (图 2(b)~2(f)), 纯 PVA 薄膜表面较平整, 加入 ZIF-L 后, 可明显观察到有细小 ZIF-L 固体颗粒分散于复合薄膜中。由纯 PVA 及 15wt%ZIF-L/PVA 复合薄膜的断面形貌 (图 2(g)、图 2(h)) 进一步可知, ZIF-L 呈嵌入状分布于 PVA 基体中, 这可能是由于 ZIF-L 与 PVA 存在较强的分子间作用力, 从而促进了 ZIF-L 在 PVA 基体中的分散并将提高复合材料的性能。但随着 ZIF-L 的含量增大, 复合薄膜表面粗糙度增大, 同时 ZIF-L 颗粒间也表现出一定的团聚现象。特别是当 ZIF-L 含量达到 15wt% 时, 团聚颗粒显著增加, 表明高含量 ZIF-L 在 PVA 基材中分散较困难, 这将会对复合薄膜的力学性能、阻隔性能及光学性能等造成一定的影响^[19]。

2.2 ZIF-L 及 ZIF-L/PVA 复合薄膜的晶态结构

图 3 为 ZIF-L 及 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 XRD 图谱。可以看出, 所制备的 ZIF-L 为晶态结构, 其在 2θ 为 7.30°、11.07°、16.94°及 18.02°等处分别出现 ZIF-L 的 (200)、(112)、(023) 和 (420) 等晶面

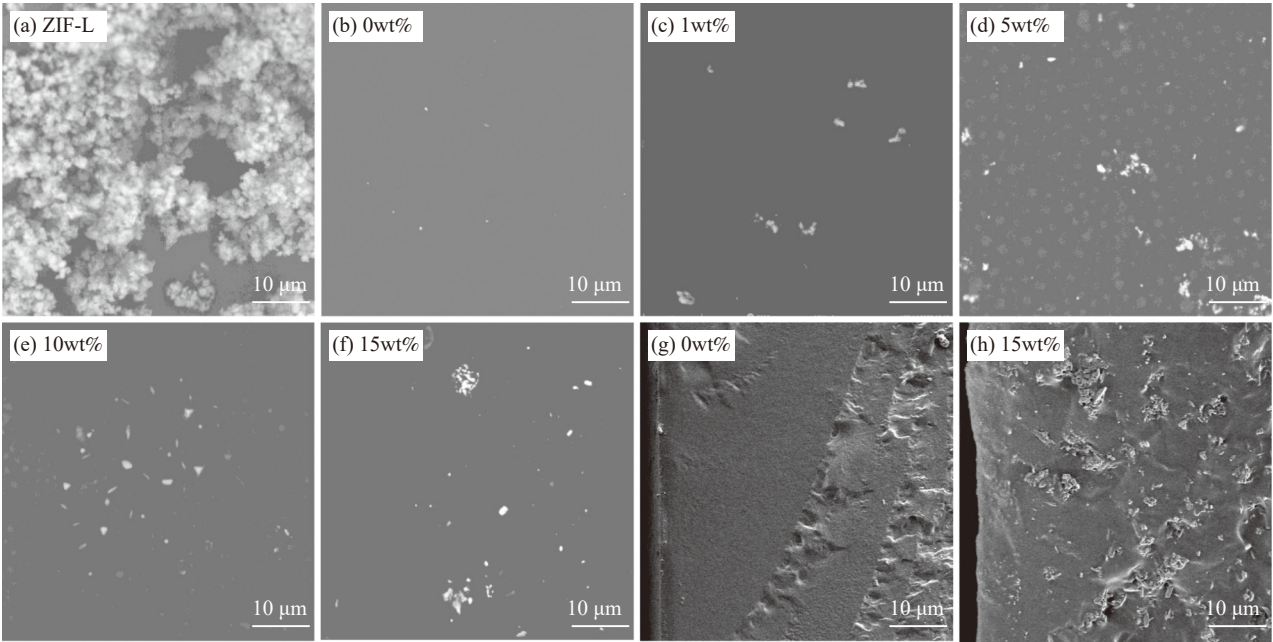


图2 ZIF-L (a) 及不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 SEM 图像: ((b)-(f)) 表面; ((g)-(h)) 断面

Fig. 2 SEM images of ZIF-L (a) and ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L: ((b)-(f)) Surface; ((g)-(h)) Cross-section

衍射峰, 各衍射峰位置与文献报道的相吻合^[12,20], 证明成功制备了纯相的 ZIF-L。纯 PVA 薄膜在 2θ 为 19.58° 出现其典型的结晶衍射峰^[21], 添加 ZIF-L 后, 各复合薄膜仍保留有 PVA 的衍射峰。随着 ZIF-L 质量分数的增加, 复合薄膜分别在 2θ 为 11.07° 、 16.92° 及 18.06° 等处, 出现了 ZIF-L 的衍射峰, 且随着 ZIF-L 含量的增大, 衍射峰数量逐渐增加, 证明了复合薄膜中存在 ZIF-L。同时, 与纯 ZIF-L 相比, 各衍射峰位置几乎无变化, 说明

ZIF-L 与 PVA 复合后, 二者的结晶结构并未发生明显的改变^[22]。

2.3 ZIF-L/PVA 复合薄膜的微观结构

图 4 是纯 PVA 薄膜和不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜在不同波数范围内的 FTIR 图谱。对于纯 PVA 薄膜, 其在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于 O—H 的伸缩振动, 在 $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于 C—H 和 C—O 伸缩振动, 而 $1\,325\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 C—O 弯曲振动。添加 ZIF-L 后, 各 ZIF-L/PVA 复合薄膜在 $1\,178$ 、 756 和 423 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 且随 ZIF-L 含量的增加逐渐增强, 由文献^[23-24]可知, $1\,350\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 和 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 分别对应于咪唑配体的面内和面外弯曲振动, 423 cm^{-1} 处为 Zn—N 伸缩振动, 这表明 ZIF-L 与 PVA 成功进行了共混复合。

2.4 ZIF-L/PVA 复合薄膜的透光性能

图 5 为纯 PVA 薄膜和不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的紫外可见吸收图谱。可见, 纯 PVA 薄膜在 $250\sim 900\text{ nm}$ 范围内的光透过率均在 86% 以上, 在 250 nm 以下有部分的紫外吸收, 但光透过率仍保持在 50% 以上, 说明纯 PVA 薄膜的抗紫外线能力较差。随着 ZIF-L 的加入, 各复合薄膜在 250 nm 以下的紫外吸收明显变强, 当 ZIF-L 质量分数为 1wt% 时, 复合薄膜在 205 nm 处的光透过率降到了 18.7%, 而当 ZIF-L 质量分数在

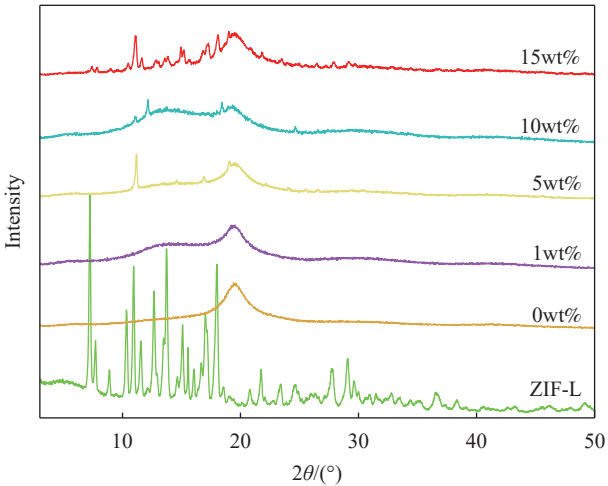


图3 ZIF-L 及不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of ZIF-L and ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

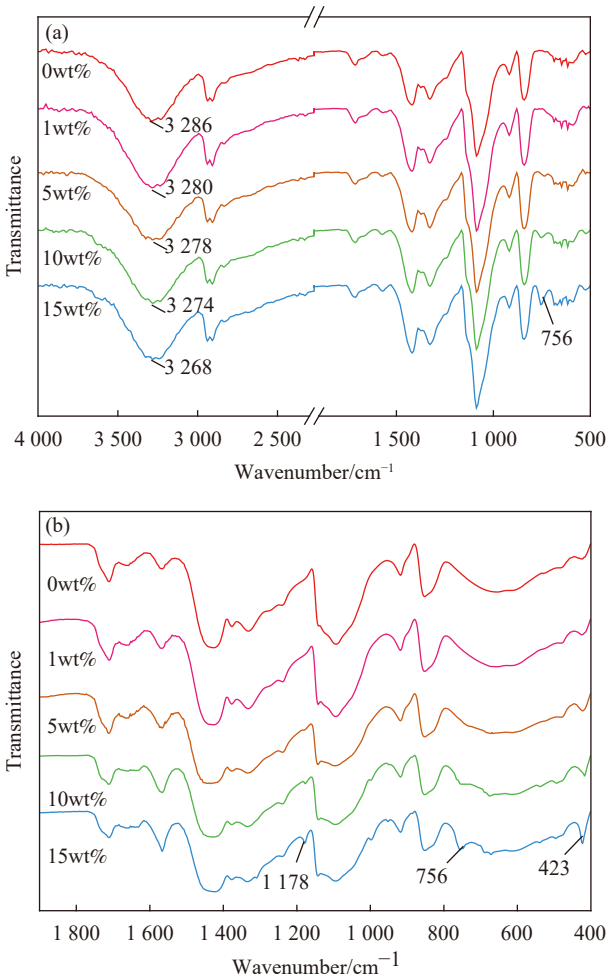


图 4 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 FTIR 图谱: (a) 40 00~500 cm⁻¹ 范围内的 ATR-IR 图谱; (b) 19 00~400 cm⁻¹ 范围内 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L: (a) ATR-IR spectra in the range of 40 00-500 cm⁻¹; (b) FTIR spectra in the range of 19 00-400 cm⁻¹

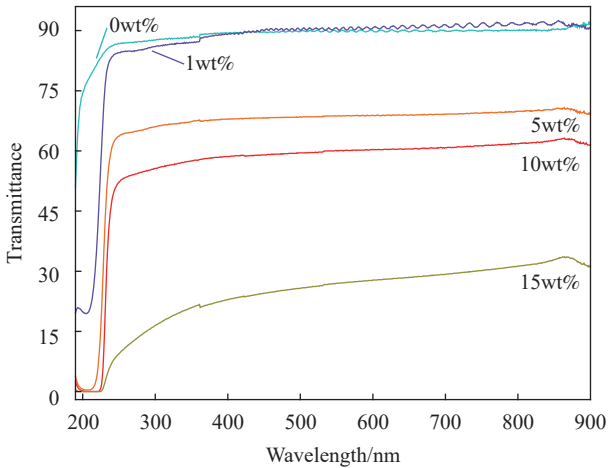


图 5 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的紫外可见光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

5wt% 及以上时, 复合薄膜对 250 nm 以下的紫外线基本达到了全阻隔, 这表明 ZIF-L 的加入, 有效的增强了 PVA 复合薄膜的紫外吸收性能。另外, 在 250~900 nm 范围内, 复合薄膜的光透过率随着 ZIF-L 含量的增加而降低, 这是由于加入的 ZIF-L 颗粒对光的散射或反射作用导致的, 说明较高质量分数的 ZIF-L 会影响复合薄膜在可见光区的透光效果。综合考虑上述现象, 当 ZIF-L 加入量小于 5wt% 时, 复合薄膜在可见光区既可以保持良好的透光效果, 同时还拥有良好的抗紫外性能, 在抗紫外包装中具有良好的应用前景^[21,25]。

2.5 ZIF-L/PVA 复合薄膜的力学性能

图 6 为纯 PVA 薄膜和不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的力学性能表征结果。纯 PVA 薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为 4.50 MPa 和 67.8%, 随着 ZIF-L 的加入, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率呈现先升高后降低的变化趋势。当 ZIF-L 的含量为 1wt% 时, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大, 分别为 5.15 MPa 和 69.2%, 与纯 PVA 薄膜相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了约 15% 和 2.1%, 表明复合薄膜刚性增大, 力学性能增强。这可能是由于 ZIF-L 表面具有大量的 Zn²⁺ 配位位点和咪唑配体中未配位的 N 原子, 它们可以与 PVA 分子上的羟基产生配位作用或氢键作用^[13,26], 从而提高了 ZIF-L/PVA 复合薄膜的力学性能。但随着 ZIF-L 含量的进一步增大, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率出现了不同程度的降低, 这可能是因为当 ZIF-L 含量较高时, ZIF-L 颗粒在 PVA 中出现了部分团聚和应力集中, 导致

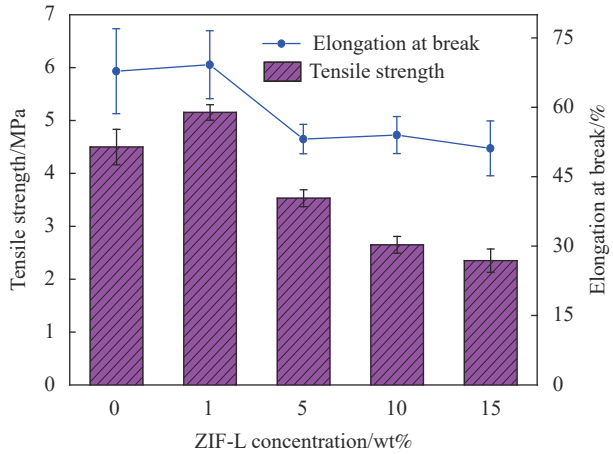


图 6 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的力学性能

Fig. 6 Mechanical performance of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

复合薄膜的力学性能下降^[19]。

2.6 ZIF-L/PVA 复合薄膜的光学性能

纯 PVA 薄膜和不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的透光率和雾度测试结果如表 1 所示。可知，ZIF-L 的添加对复合薄膜的透光率影响不大，但却使复合薄膜的雾度迅速增大。纯 PVA 薄膜的透光率和雾度分别为 92.83% 和 0.21%，添加不同质量分数的 ZIF-L 后，复合薄膜的透光率均保持

在 91.53% 以上，表明添加 ZIF-L 对复合薄膜的透光率影响较小，但复合薄膜的雾度却随 ZIF-L 含量的增加而升高，当 ZIF-L 的含量为 15wt% 时，复合薄膜的雾度达到了 59.92%。这是由于 ZIF-L 为透明的晶态颗粒，可允许光折射通过，同时还可使部分光发生散射，从而导致复合薄膜具有高透光率的同时具有较大的雾度，拥有一种透光不透明的磨砂效果^[27]。

表 1 ZIF-L/PVA 复合薄膜的光学性能
Table 1 Optical properties of the ZIF-L/PVA composite films

Mass fraction of ZIF-L/wt%	Light transmittance/%	Haze/%	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	Δ <i>E</i>
0	92.83±0.16 ^a	0.21±0.03 ^e	94.56±0.04 ^b	-0.87±0.03 ^{bc}	1.43±0.01 ^b	2.13±0.04 ^d
1	92.63±0.16 ^a	0.91±0.01 ^d	94.28±0.02 ^c	-0.84±0.03 ^{ab}	1.61±0.01 ^a	2.45±0.02 ^c
5	92.73±0.06 ^a	10.47±0.57 ^c	93.19±0.00 ^e	-0.78±0.04 ^a	1.64±0.03 ^a	3.52±0.01 ^a
10	92.73±0.12 ^a	26.61±0.53 ^b	94.07±0.01 ^d	-0.93±0.06 ^c	1.14±0.01 ^d	2.60±0.01 ^b
15	91.53±0.16 ^b	59.92±0.08 ^a	95.04±0.06 ^a	-0.90±0.02 ^{bc}	1.29±0.14 ^c	1.65±0.04 ^e

Notes: Value(means±stand deviation); Same letters in the column are not significant; *P*>0.05; *L**, *a**, *b**—Color parameters; *L**—Brightness, black-white; *a**—Greenness-redness; *b**—Blueness-yellowness; Δ*E*—Total color difference.

2.7 ZIF-L/PVA 复合薄膜的色差

薄膜的颜色是其包装应用的一个重要参考指标，表 1 列出了各复合薄膜在标准白板上的色差测量结果。可知，随着 ZIF-L 含量的增加，复合薄膜的 *L**和 *a**先减少后增大，而 *b**和色差 Δ*E* 先增大后减少。当 ZIF-L 含量为 5wt% 时，复合薄膜的 *L**和 *a**分别减少了 1.4% 和 10%，而 *b**和 Δ*E* 分别增大了约 15% 和 65%，这表明 ZIF-L 的加入降低了复合薄膜的亮度，使薄膜呈现较浅的红黄颜色。这是由于 ZIF-L 的加入使复合薄膜具有较高的雾度，降低了薄膜对光的反射，从而减少了薄膜的亮度并呈现一定的淡黄色，这与上述透光率、雾度的测定结果是一致的。但当 ZIF-L 的含量较大时，由于 ZIF-L 颗粒的分散不均，反而使复合薄膜的色差减小。

2.8 ZIF-L/PVA 复合薄膜的水蒸气透过性能

不同 ZIF-L 含量对复合薄膜水蒸气透过率的影响如图 7 所示。实验表明，随着 ZIF-L 含量的增加，复合薄膜的水蒸气透过系数呈现先下降后上升的变化趋势。纯 PVA 薄膜的水蒸气透过系数为 6.14×10⁻¹³ g·cm/(cm²·s·Pa)，当 ZIF-L 的质量分数为 1wt% 时，复合薄膜的水蒸气透过系数最小，为 6.03×10⁻¹³ g·cm/(cm²·s·Pa)，而当 ZIF-L 的质量分数为 5wt% 及以上时，复合薄膜的水蒸气透过系

数开始增大，与纯 PVA 薄膜相比，当 ZIF-L 的质量分数为 5wt%、10wt% 和 15wt% 时，复合薄膜的水蒸气透过系数分别增大了 28.2%、27.8% 和 22.5%。这说明当低质量分数的 ZIF-L 加入到复合薄膜中后，可能由于复合薄膜的“扩散透过路径”效应，降低了复合薄膜的水蒸气透过能力^[25,28]，但当 ZIF-L 的质量分数较高时，由于其颗粒团聚及 ZIF-L 颗粒与 PVA 之间存在间隙等因素的影响，反而使复合薄膜的水蒸气透过系数增加。

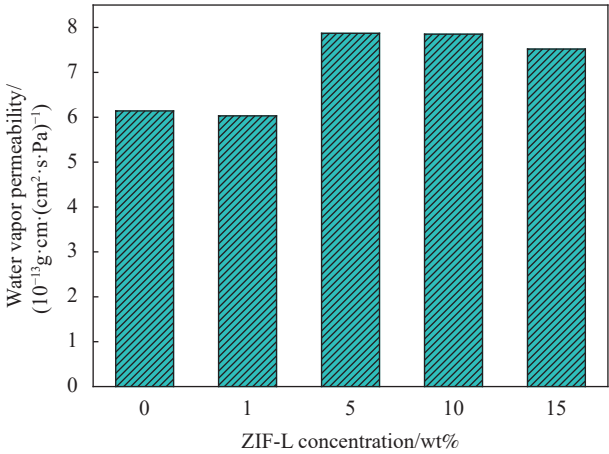


图 7 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的水蒸气透过率
Fig. 7 Water vapor permeability of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

2.9 ZIF-L/PVA 复合薄膜的氧气透过性能

图 8 为纯 PVA 薄膜和不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的氧气透过量测试结果。可以看出,随着 ZIF-L 含量的增加,复合薄膜的氧气透过量呈不断增大的趋势。纯 PVA 薄膜的氧气透过量为 $1.23\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot24\text{ h}\cdot0.1\text{ MPa})$,当 ZIF-L 的含量由 1wt% 增加到 15wt% 时,复合薄膜的氧气透过量则由 $1.65\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot24\text{ h}\cdot0.1\text{ MPa})$ 增加到了 $2.34\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot24\text{ h}\cdot0.1\text{ MPa})$ 。表明 ZIF-L 的加入提高了复合薄膜的氧气透过能力,这主要是由于 ZIF-L 自身具有多孔性^[20],允许氧气分子通过,从而导致复合薄膜的氧气透过量增加。

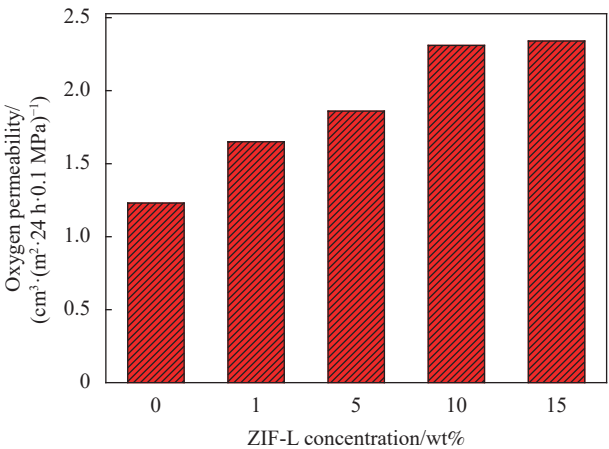


图 8 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的氧气透过量
Fig. 8 Oxygen permeability of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

2.10 ZIF-L/PVA 复合薄膜的热稳定性

图 9 为 PVA 薄膜及各 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 TG 及 DTG 曲线。由 TG 曲线可见,各薄膜的热失重曲线可分为三个阶段:在 $30\sim160^\circ\text{C}$ 存在一个较小的失重,对应于薄膜表面吸附水气的脱附;在 $220\sim370^\circ\text{C}$ 存在一个较大的失重,对应于 PVA 高分子链的断裂;在 400°C 以上时,其失重为 PVA 断裂后产物的碳化。通过对 TG 曲线进行微分可求得各复合薄膜的最大热分解温度,由 DTG 曲线可见,ZIF-L 的加入对复合薄膜的热分解温度具有较大的影响。纯 PVA 薄膜的最大热分解温度为 287.92°C ,当 ZIF-L 的质量分数为 1wt% 时,复合薄膜的最大热分解温度降为 276.62°C ,这可能是由于加入低含量的 ZIF-L 后,破坏了原 PVA 分子间的氢键作用,从而导致其最大热分解温度降低^[29]。但当 ZIF-L 的质量分数增加到 5wt% 和 10wt% 时,复合薄膜的最大热分解温度明显提高,分别为

291.23°C 和 297.84°C ,表明 ZIF-L 的加入提高了复合薄膜的热稳定性,这可能是由于高含量的 ZIF-L 在复合薄膜中具有一定的热阻隔作用^[30],同时,高含量 ZIF-L 也可限制 PVA 分子的热运动^[31],从而提高复合薄膜的耐热性。但进一步提高 ZIF-L 的质量分数到 15wt% 时,复合薄膜的最大热分解温度为 297.65°C ,增高并不明显,这可能是由于高含量的 ZIF-L 发生了团聚,导致热分解温度不再进一步提高。

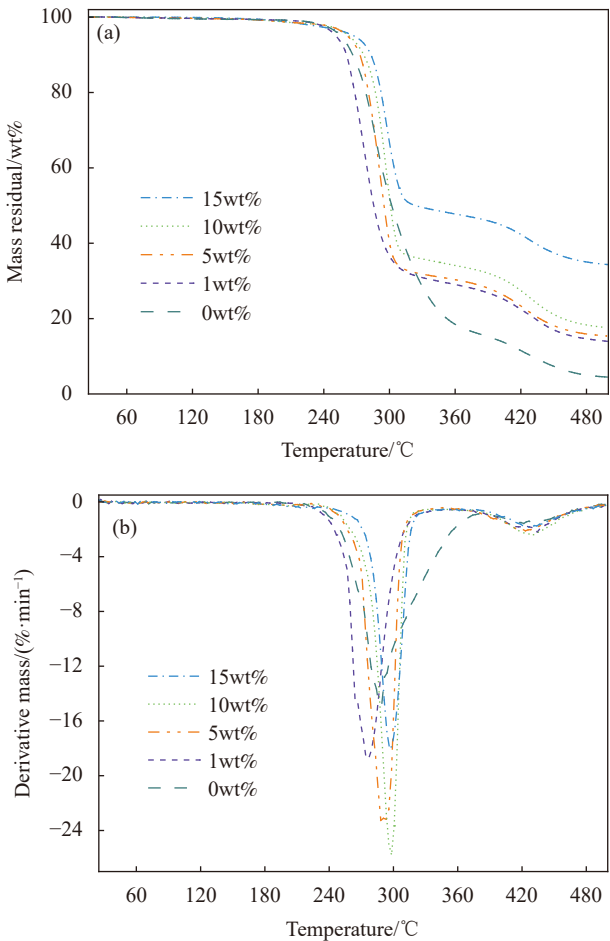


图 9 不同 ZIF-L 含量的 ZIF-L/PVA 复合薄膜的 TG 曲线 (a) 及 DTG 曲线 (b)
Fig. 9 TG curves (a) and DTG curves (b) of ZIF-L/PVA composite films with different concentrations of ZIF-L

3 结论

(1) 采用溶液流延法,制备了系列类沸石咪唑酯骨架 (ZIF-L)/聚乙 烯醇 (PVA) 复合薄膜,低质量分数的 ZIF-L 在 PVA 中分散较好,当 ZIF-L 含量大于 10wt% 时,出现团聚现象。

(2) ZIF-L 的加入有效提高了复合薄膜的抗紫外性能,还使薄膜兼有高透光率和高雾度的磨砂

效果;同时,当 ZIF-L 质量分数为 1wt% 时,复合薄膜的拉伸强度可达 5.15 MPa,提高约 15%,水蒸气透过率为 $6.03 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,降低 1.8%,有效提高了复合薄膜的力学性能和阻隔性能,此时复合薄膜综合性能较好,在抗紫外包装中具有潜在的应用前景。

(3) 低含量 ZIF-L 可降低 PVA 复合材料的最大热分解温度,但当 ZIF-L 含量超过 5wt% 时,可使 PVA 复合材料的最大热分解温度升高,最高可达 297.84℃。

参考文献:

- [1] SRIVASTAVA K R, SINGH M K, MISHRA P K, et al. Pretreatment of banana pseudostem fibre for green composite packaging film preparation with polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(4): 95.
- [2] ABDULLAH Z W, DONG Y, DAVIES I J, et al. PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(12): 1307-1344.
- [3] ASLAM M, KALYAR M A, RAZA Z A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2018, 58(12): 2119-2132.
- [4] 刘超,董岸杰,张建华.改性聚乙烯醇膜的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3258-3269.
LIU Chao, DONG Anjie, ZHANG Jianhua. Research progress of modified polyvinyl alcohol membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(6): 3258-3269(in Chinese).
- [5] HUANG J, GUO Q, ZHU R, et al. Facile fabrication of transparent lignin sphere/PVA nanocomposite films with excellent UV-shielding and high strength performance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 189: 635-640.
- [6] ZHANG Y, REMADEVI R, HINESTROZA J P, et al. Transparent ultraviolet (UV)-shielding films made from waste hemp hurd and polyvinyl alcohol (PVA)[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1190.
- [7] KUKKAR P, KIM K H, KUKKAR D, et al. Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446: 214109.
- [8] ADHIKARI P, LI N, RULIS P, et al. Deformation behavior of an amorphous zeolitic imidazolate framework-from a super-soft material to a complex organometallic alloy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(46): 29001-29011.
- [9] KALAJ M, BENTZ K C, AYALA S, et al. MOF-polymer hybrid materials: From simple composites to tailored architectures[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8267-8302.
- [10] ZHANG X, ZHAN Z M, CHENG F Y, et al. Thin-film composite membrane prepared by interfacial polymerization on the integrated ZIF-L nanosheets interface for pervaporation dehydration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39819-39830.
- [11] 陈赛,陶丽娟,李伟,等. ZIF-8/P(TDA-co-HDA)和PB/P(TDA-co-HDA)形状稳定相变材料的制备与性能表征[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3912-3919.
CHEN Sai, TAO Lijuan, LI Wei, et al. Fabrication and characterization of shape-stabilized phase change materials of ZIF-8/P(TDA-co-HDA) and PB/P(TDA-co-HDA)[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3912-3919(in Chinese).
- [12] LIU G, JIANG Z, CAO K, et al. Pervaporation performance comparison of hybrid membranes filled with two-dimensional ZIF-L nanosheets and zero-dimensional ZIF-8 nanoparticles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 185-196.
- [13] LI H, HAN L, HOU J, et al. Oriented zeolitic imidazolate framework membranes within polymeric matrices for effective N_2/CO_2 separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 572: 82-91.
- [14] LIU W, BAN Y, LIU J, et al. ZIF-L based mixed matrix membranes for acetone-butanol-ethanol (ABE) recovery from diluted aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119085.
- [15] ŞAHİN F, TOPUZ B, KALİPÇİLAR H. ZIF filled PDMS mixed matrix membranes for separation of solvent vapors from nitrogen[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117792.
- [16] LI Z, GOU M, YUE X, et al. Facile fabrication of bifunctional ZIF-L/cellulose composite membrane for efficient removal of tellurium and antibacterial effects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125888.
- [17] VALENCIA L, ABDELHAMID H. Nanocellulose leaf-like zeolitic imidazolate framework (ZIF-L) foams for selective capture of carbon dioxide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 338-345.
- [18] CHEN R, YAO J, GU Q, et al. A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO_2 adsorption[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9500-9502.
- [19] HAGHIGHI H, GULLO M, LA CHINA S, et al. Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications[J]. *Food*

- [Hydrocolloids](#), 2021, 113: 106454.
- [20] MAO H, ZHEN H G, AHMAD A, et al. Highly selective and robust PDMS mixed matrix membranes by embedding two-dimensional ZIF-L for alcohol permselective pervaporation[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2019, 582: 307-321.
- [21] YANG W, DING H, QI G, et al. Highly transparent PVA/nanolignin composite films with excellent UV shielding, antibacterial and antioxidant performance[J]. [Reactive and Functional Polymers](#), 2021, 162: 104873.
- [22] FACTORI I M, AMARAL J M, CAMANI P H, et al. ZnO nanoparticle/poly(vinyl alcohol) nanocomposites via microwave-assisted sol-gel synthesis for structural materials, UV shielding, and antimicrobial activity[J]. [ACS Applied Nano Materials](#), 2021, 4(7): 7371-7383.
- [23] KHAN I U, OTHMAN M H D, ISMAIL A, et al. Structural transition from two-dimensional ZIF-L to three-dimensional ZIF-8 nanoparticles in aqueous room temperature synthesis with improved CO₂ adsorption[J]. [Materials Characterization](#), 2018, 136: 407-416.
- [24] HE M, YAO J, LIU Q, et al. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution[J]. [Microporous and Mesoporous Materials](#), 2014, 184: 55-60.
- [25] ZHANG X, LIU W, LIU W, et al. High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties[J]. [International Journal of Biological Macromolecules](#), 2020, 142: 551-558.
- [26] 王松, 贾志欣, 周向阳, 等. 埃洛石纳米管/聚乙烯醇-淀粉复合膜的结构与性能[J]. [复合材料学报](#), 2017, 34(12): 2689-2694.
- WANG Song, JIA Zhixin, ZHOU Xiangyang, et al. Structure and properties of halloysite nanotubes/PVA-starch composite films[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2017, 34(12): 2689-2694(in Chinese).
- [27] LIN C, WANG Q, DENG Q, et al. Preparation of highly hazy transparent cellulose film from dissolving pulp[J]. [Cellulose](#), 2019, 26: 4061-4069.
- [28] ZHAO Q P, ZHAO D L, CHUNG T S. Thin-film nanocomposite membranes incorporated with defective ZIF-8 nanoparticles for brackish water and seawater desalination[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2021, 625: 119158.
- [29] KHAN M, AKTER M, AMIN M K, et al. Synthesis, luminescence and thermal properties of PVA-ZnO-Al₂O₃ composite films: Towards fabrication of sunlight-induced catalyst for organic dye removal[J]. [Journal of Polymers and the Environment](#), 2018, 26: 3371-3381.
- [30] LEE S, LEI Y, WANG D, et al. The study of zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) doped polyvinyl alcohol/starch/methyl cellulose blend film[J]. [Polymers](#), 2019, 11(12): 1986.
- [31] BAROOAH M, MANDAL B. Synthesis, characterization and CO₂ separation performance of novel PVA/PG/ZIF-8 mixed matrix membrane[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2019, 572: 198-209.