

活性炭负载高锰酸钾制作保鲜纸性能表征与分析

王海莉¹, 肖生苓¹, 岳金权², 刘银鑫¹

1. 东北林业大学工程技术学院, 哈尔滨 150040
2. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040

摘要 将高锰酸钾负载在活性炭上制备保鲜剂, 以纸基为承载体, 采用浆内添加法制备保鲜纸。利用红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、热重分析 (TGA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等手段对保鲜剂和保鲜纸进行表征。FTIR 分析表明, 饱和高锰酸钾负载活性炭使活性炭表面的含氧官能团含量增加, 保鲜剂和纸基之间的结合属物理结合; XRD 测试表明高锰酸钾会破坏活性炭的晶型结构, 加入保鲜剂后保鲜纸的结晶度下降。由 TGA 曲线可知, 保鲜纸热分解的起始温度和最大分解速率温度都低于对照组, 这是因为保鲜纸的结晶度降低。SEM 测试结果表明, 保鲜剂的加入使保鲜纸表面变得粗糙。

关键词 高锰酸钾; 活性炭; 保鲜纸

中图分类号 TQ028.8

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.22.006

Characterization and analysis of preservative paper made by activated carbon loaded by potassium permanganate

WANG Haili¹, XIAO Shengling¹, YUE Jinqun², LIU Yinxi¹

1. Engineering Technology Department, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
2. Material Science and Engineering Department, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract Preservative is made by modified activated carbon which contains potassium permanganate, the paper is used as carrier, and the preservative paper is developed by the method of putting preservatives into pulp. Analytical methods such as the infrared spectrum (FTIR), the X ray diffraction (XRD), the thermogravimetric analysis (TGA) and the scanning electron microscope (SEM) are used to study the structures of the preservative and the preservative paper. The FTIR analysis shows that the activated carbon loaded with the saturated potassium permanganate contains more oxygen functional groups on the surface, the combination of the antistaling agent and the paper serves as the physical bond. The XRD analysis shows that the potassium permanganate could destroy the crystal structure of the activated carbon, the crystallization degree of the preservative paper is decreased after the antistaling agent is added. From the TGA curve, it is seen that the temperature of the thermal decomposition of the fresh paper is lower than that of the control group, which is due to the decrease of the crystallinity of the preservative paper. The result of the SEM test shows that the antistaling agent could make the preservative paper surface coarse.

Keywords potassium permanganate; activated carbon; preservative paper

活性炭具有比表面积大, 孔结构丰富和吸附容量高等特点^[1]。活性炭的孔隙分为微孔、过渡孔和大孔。一般来说, 微

孔半径小于 20 Å, 中孔半径为 20~2000 Å, 大孔半径为 10³~10⁶ Å^[2]。高锰酸钾是一种有效的乙烯氧化剂, 其与活性炭等

收稿日期: 2015-05-06; 修回日期: 2015-06-16

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项 (201304506)

作者简介: 王海莉, 硕士研究生, 研究方向为包装材料, 电子信箱: haily1102@163.com; 肖生苓 (通信作者), 教授, 研究方向为农林生物质材料的利用, 电子信箱: shenglingxiao@126.com

引用格式: 王海莉, 肖生苓, 岳金权, 等. 活性炭负载高锰酸钾制作保鲜纸性能表征与分析[J]. 科技导报, 2015, 33(22): 45-49.

多孔吸附剂可构成氧化型乙烯脱除剂^[3]。活性炭会发生吸附作用,同时也会发生脱附作用,待二者达到平衡状态时,即达到吸附饱和点。吸附和脱附作用的发生主要取决于活性炭孔径和分子孔径的大小^[4]。研究证明,微孔孔径小,与分子尺寸相当,决定了活性炭吸附能力的大小,在吸附过程中起最主要的作用。

活性炭的吸附性能由其物理性质(表面面积和孔结构)和化学性质(表面化学性质)共同决定。活性炭可以吸附高锰酸钾分子^[5],这是因为:高锰酸钾分子半径为 10 Å,能够进入活性炭的过渡孔和部分微孔;活性炭表面大量的碳和化学官能团,如羧基(-COOH)和羟基(-OH),具有极强的静电吸附功能。将高锰酸钾溶于水配制饱和溶液,再将其负载在活性炭上制得保鲜剂,采用浆内添加法制备保鲜纸,并利用该保鲜纸对番茄进行保鲜效果测试,发现保鲜纸可延长番茄的贮藏时间 3~5 d,保鲜效果较佳^[6]。该种保鲜纸具有成本低、不污染环境、无有害物质残留等特点,是保鲜发展的主要方向之一。

本研究通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 X-射线衍射分析(XRD)等,对负载高锰酸钾的活性炭性能进行表征,并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X-射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)和扫描电子显微镜(SEM)等,对保鲜纸的结构特点、热处理性能和形貌特征进行分析。

1 实验材料和方法

1.1 试剂和设备

活性炭(颗粒、椰壳型),天津市凯通化学试剂有限公司;高锰酸钾(分析纯),硫酸铝(工业级),沈阳化学试剂有限公司;化学浆板(针叶木),哈尔滨造纸厂。

ZT4-00 型实验打浆机,中通实验装备有限公司;L1064 型高精度激光粒度分析仪,法国赛来斯公司;JJ-1 型精密电动增力搅拌器,常州市华普达教学仪器有限公司;ZT7-01 型纸样成形器,中通实验装备有限公司;209 F3 型热重分析仪, TGA,德国耐驰公司;QUANTA 200 型扫描电子显微镜, SEM,美国菲达康公司;D/max 220 型 X-射线衍射仪, XRD,日本理学公司;Magna-IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪, FTIR,美国尼高力公司。

1.2 保鲜剂和保鲜纸的制备

保鲜剂和保鲜纸的制备工艺流程参照文献[6]。取一定量粉碎后的活性炭颗粒,加入 500 mL 蒸馏水,加热缓慢煮沸 20 min,过滤并在干燥箱中干燥至恒重。配制高锰酸钾饱和溶液,加热并缓慢加入处理过的活性炭粉末,搅拌 3 h 后用布氏漏斗过滤并清洗,在干燥箱中干燥至恒重,再次用高速粉碎机粉碎即得粉末状保鲜剂。取一定量的纸浆,加入适量的保鲜剂和助留剂,电动搅拌混合后抄取定量为 80 g/m² 的圆形纸张,在 105℃ 下利用真空干燥器干燥 7 min,即制得直径 $d=200$ mm、厚度 $e=0.3$ mm 的保鲜纸。

1.3 保鲜剂的表征方法

1.3.1 FTIR 表征

准确称取 1 mg 保鲜剂粉末和 300 mg 溴化钾,在玛瑙研钵中研磨后压片,在红外光谱仪上进行测定,波长范围 400~4000 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹。

1.3.2 XRD 表征

样品结晶度采用 X-射线衍射仪进行测定,仪器配置铜靶,石墨单色器,其加速电压为 40 kV,电流 30 mA。将样品密实平整地放置于载物台上后进行扫描,扫描衍射角 2θ 旋转范围为 5°至 80°,扫描步长为 0.2°/2 θ ,扫描速度为 2°/min。用 jade 6.0 软件对波峰拟合分析计算样品的结晶度。

1.4 保鲜纸的表征方法

1.4.1 FTIR 表征

准确称取 1 mg 粉碎后的保鲜纸试样和普通纸试样,分别加入 300 mg 溴化钾,在玛瑙研钵中研磨后压片,在红外光谱仪上进行测定,测试条件同 1.3.1。

1.4.2 XRD 表征

测试条件同 1.3.2。

1.4.3 SEM 表征

制备尺寸为 10 mm×8 mm×0.5 mm 的薄片,将其固定在底座上,经喷金处理后进行表面测试。

1.4.4 TGA 表征

取 5 mg 的保鲜纸和普通纸试样在氩气环境下进行热稳定性测试,升温区间为 20~600℃,升温速率为 10℃/min,气流速率为 30 mL/min。

2 结果与分析

2.1 保鲜剂分析

2.1.1 FTIR 分析

采用 FTIR 对处理前和处理后的活性炭粉末样品进行扫描,分析高锰酸钾饱和溶液处理对活性炭表面基团的影响,结果如图 1 所示。

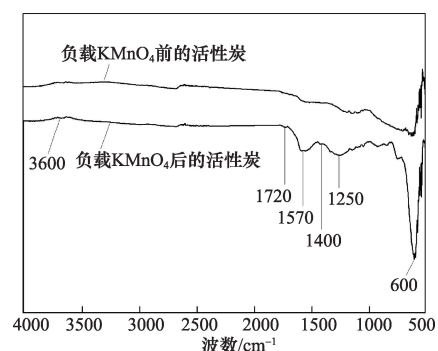


图 1 活性炭负载高锰酸钾前后的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrums of native activated carbon and modified activated carbon

由图 1 可见,活性炭负载高锰酸钾前后的吸收峰出现显著变化。比较两波形发现,负载高锰酸钾后的活性炭吸收峰

变化较大:负载后的活性炭在 1720、1570、1400 和 600 cm^{-1} 附近出现了新的吸收峰,1720 cm^{-1} 附近出现的弱吸收峰是羧基中 C=O 键的伸缩振动^[8],1570、1400 cm^{-1} 主要是内酯基的吸收峰^[9],在 900~1350 cm^{-1} 范围内的吸收峰归属于酚羟基中—OH 键和醚中 C—O—C 键等的振动^[10]。

通过 FTIR 分析结果可知,经高锰酸钾处理后的活性炭,内酯基、酚羟基中的—OH 等含氧官能团增多,主要因为高锰酸钾具有强氧化性,可以氧化活性炭表面的元素,使得活性炭表面的极性增加,对极性有机物的亲和力增强,这一结果与 Hendawy 等^[11]的研究结果一致。

2.1.2 XRD 分析

通过 X 射线衍射仪对负载高锰酸钾前后的活性炭进行结晶性能分析,结果如图 2 所示。

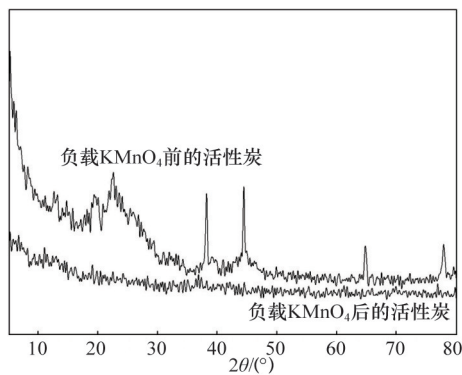


图2 活性炭负载高锰酸钾前后的XRD衍射图谱

Fig. 2 XRD spectra of modified activated carbon and unmodified activated carbon

从图 2 可以看到,未负载高锰酸钾的活性炭在 $2\theta=22^\circ\sim 25^\circ$ 和 $37^\circ\sim 44^\circ$ 分别出现了衍射峰,这 2 个峰分别代表乱层六方晶系石墨的(002)平面和(100)平面^[13],在 64.7° 、 77.7° 附近出现了较弱的衍射尖峰,可能是二氧化硅的衍射峰。李生娟等^[12]在粉磨后的活性炭中也得到相同的图谱。

利用软件进行拟合分析后发现未负载高锰酸钾的活性炭结晶度为 18.84%,经高锰酸钾负载后的活性炭波形变化较大,衍射峰消失,结晶度几乎为零,说明活性炭的晶型结构遭到严重破坏。这可能是因为高锰酸钾分子进入活性炭片状结构内,小片体被顶起,破坏了活性炭的孔隙结构、晶粒结构和结晶度。

2.2 保鲜纸分析

2.2.1 FTIR 分析

保鲜纸在对照的基础上添加高锰酸钾保鲜剂,采用 FTIR 对保鲜纸和对照进行红外光谱扫描,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,保鲜纸和普通纸的波形大体相同。3310 cm^{-1} 处出现的吸收峰,归属于羧基或者羟基的 O—H 的伸缩振动,2880 cm^{-1} 附近的峰归属于样品中—CH₂和—CH₃基团中 C—H 键的拉伸或伸缩振动,1018 cm^{-1} 处的特征峰归属于纤维素中的 C—O 振动,982 cm^{-1} 附近出现吸收峰,可归属为木素中—C=CH 的弯曲振动峰。和未添加保鲜剂的普通纸相比,保鲜纸的峰位置和强度几乎相同,谱图中未出现新的吸

收峰。唯一不同之处在于,在保鲜纸的红外谱图中,982 cm^{-1} 处的双键弯曲振动峰比普通纸吸收峰强度稍有降低,可能是由于纤维中残余的少量木素与高锰酸钾或活性炭表面的活性官能团发生化学反应,导致木素中碳碳双键的含量降低,吸收峰强度降低。

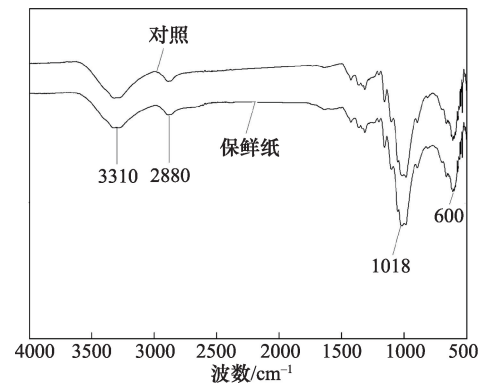


图3 对照和保鲜纸的FTIR图谱

Fig.3 FTIR spectrums of preservative paper and ordinary paper

因此可以初步推断,保鲜纸中没有新官能团的形成,保鲜剂和纸基的结合方式属于非化学键结合。这一结果可以解释保鲜纸出现的轻微“掉粉”现象。

2.2.2 XRD 分析

从 FTIR 分析结果已知,保鲜纸的官能团没有发生变化,保鲜剂通过物理键与纤维相连,并均匀分散在纸基内部,形成一种类海岛型复合材料。保鲜剂的该种存在方式可能影响到纸基的结晶度,故通过 XRD 分析对保鲜纸和普通纸进行结晶度测试,结果如图 4 所示。

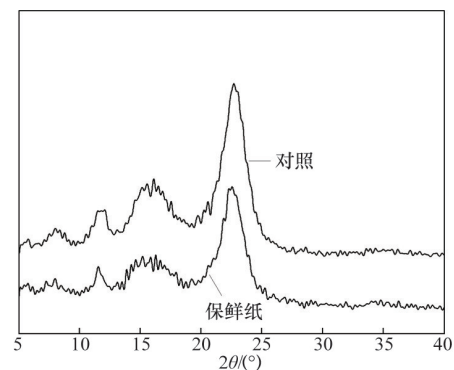


图4 对照和保鲜纸的XRD衍射图谱

Fig.4 XRD spectra of preservative paper and ordinary paper

从图 4 可以看到,保鲜纸在 $2\theta=5^\circ\sim 25^\circ$ 有衍射峰存在,其中 $2\theta=11.7^\circ$ 、 22.5° 出现的衍射峰分别为纤维素(101)、(020)结晶面的衍射峰^[13]。与普通纸相比,二者的衍射峰峰型相同,说明保鲜剂的加入未改变纸基的结晶结构,而保鲜纸的衍射峰强度略低于普通纸,说明保鲜纸的结晶度有所下降。通过对数据进行拟合分析发现,普通纸的结晶度为 60.49%,保鲜纸的结晶度为 54.64%,下降了 5.85%。这是因为负载高锰酸

钾后的活性炭是一种无定型物质,它附着在纤维的表面,进行X射线衍射时,削弱了纸基衍射峰的程度。

2.2.3 TGA分析

保鲜纸和普通纸的热稳定性通过热重量分析法(TGA)进行分析,结果如图5和表1所示。从图5可以看出,250℃左右保鲜纸和普通纸均有轻微的失重发生,在301.6℃后,两者的TGA曲线差异明显^[14]。保鲜纸的热分解主要发生在301~355℃范围内,普通纸的热分解主要发生在320~360℃范围内。从DTG曲线可以看到,保鲜纸的最大分解速率小于普通

纸,这是因为保鲜纸中存在保鲜剂,同质量的保鲜纸和对照相比,纤维所占的质量分数降低,保鲜纸中会分解的纤维所占的质量分数低于普通纸。

由表1知,保鲜纸热分解的起始温度 T_0 、最大分解速率温度 T_1 都低于普通纸^[15],这是因为保鲜纸的结晶度低于普通纸所致。保鲜纸的残留物比普通纸多10%,主要因为负载高锰酸钾的活性炭热稳定好,在600℃下也不足以令其分解,残余物中的主要成分是负载高锰酸钾后的活性炭。

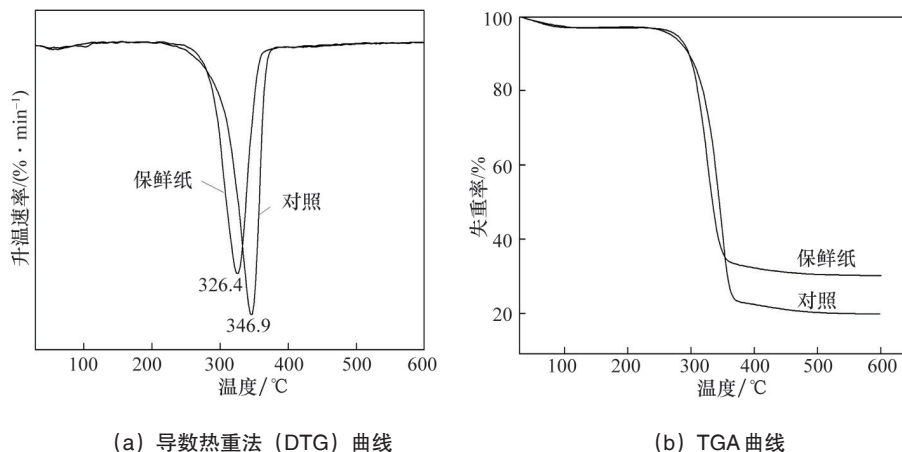


图5 对照和保鲜纸的DTG和TGA曲线
Fig. 5 DTG and TGA curves of preservative paper and ordinary paper

表1 对照和保鲜纸的TGA数据

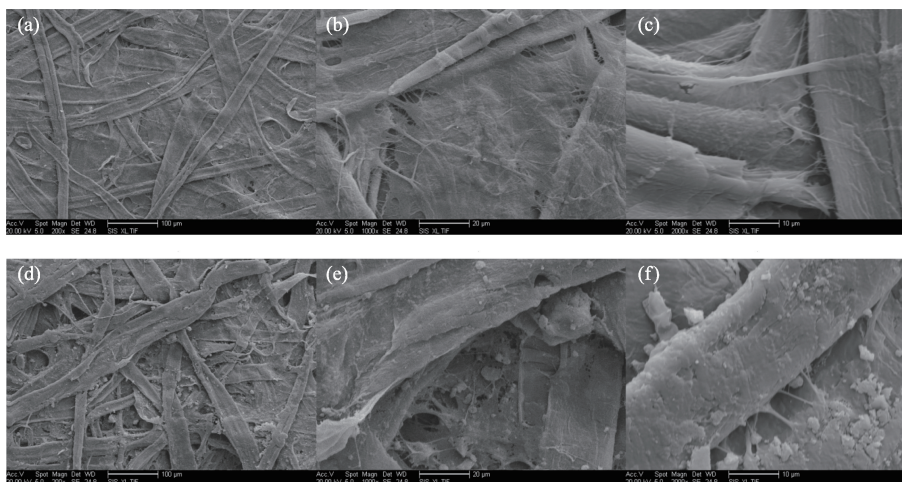
Table 1 TGA data of ordinary paper and preservative paper

材料	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_1/^\circ\text{C}$	失重率/%	$V_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$
保鲜纸	301.6	326.4	31	14.32
普通纸	319.2	346.9	21	16.87

2.2.4 SEM分析

为分析加入保鲜剂后的保鲜纸与普通纸的表面形貌和保鲜剂跟保鲜纸的结合程度,采用SEM对二者表面进行扫描,其结果如图6所示。

由图6可知,普通纸与保鲜纸表面质量差别较大。普通纸表面平整,孔隙相对较少,微细纤维紧密交织在一起,长纤



(a)、(b)、(c) 分别是对照组纸张放大200倍、1000倍和2000倍后的电镜图,
(d)、(e)、(f) 分别是保鲜纸放大200倍、1000倍和2000倍后的电镜图

图6 对照和保鲜纸的SEM结果

Fig. 6 SEM micrographs of ordinary paper and preservative paper

维和微细纤维连接的地方有少量孔隙存在;保鲜纸表面比较粗糙,纸基表面匀度下降,保鲜剂分散在长纤维表面、微细纤维薄层中和长纤维之间,形成一种特殊的复合材料。

保鲜剂颗粒依靠与纤维间的氢键和范德华力存在于纸基中,覆盖在纤维表面破坏暴露在外的氢键,影响纤维间的结合,降低了纤维间的连接程度。保鲜纸的制备中由于硫酸铝的加入,增加了纤维的留着率,同时也使保鲜纸匀度下降,纸张的局部定量低于平均定量时,孔洞出现的频率会增大,导致保鲜纸内部孔隙增多,透气度增大。

由以上结果可知,保鲜剂的加入会改变纸基的结晶度和表面形貌,但是二者之间并未形成新的化学键,因此,活性炭基保鲜纸容易出现“掉粉现象”,建议在以后的工艺优化实验中可以将保鲜剂分散在流动性好的胶黏剂中,采用表面涂覆的方法制备保鲜纸。

3 结论

利用高锰酸钾饱和溶液处理活性炭制备保鲜剂,用浆内添加法制备保鲜纸,并进行了系列表征。

1) 由 FTIR 谱图可知,饱和高锰酸钾负载活性炭使活性炭表面的含氧官能团含量增加;保鲜剂和纸基之间的结合属物理结合,没有新的化学键产生。

2) 由 XRD 测试结果可知,高锰酸钾破坏了活性炭的晶型结构,使负载高锰酸钾后的活性炭结晶度几乎降为零;保鲜剂是一种无定型物质,它附着在纤维的表面,削弱了纸基衍射峰的强度。

3) 由 TGA 曲线可知,保鲜纸的残留物比普通纸多 10%,保鲜纸热分解的起始温度和最大分解速率温度都低于普通纸,这是因为保鲜纸的结晶度低于普通纸所致,这一结果和 XRD 分析结果一致。

4) 由 SEM 测试结果可知,保鲜剂的加入使保鲜纸表面比较粗糙,纸基表面匀度下降。

参考文献(References)

- [1] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 88-94.
Meng Guanhua, Li Aimin, Zhang Quanxing. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007, 23(1): 88-94.
- [2] 张世润, 胡峰. 活性炭工艺学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2002.
Zhang Shirun, Hu Feng. Activated carbon technology[M]. Harbin: Northeast Forestry University Press, 2002.
- [3] 郭福阳. 果蔬采后保鲜剂的研究与应用[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2010.
Guo Fuyang. Study on Application of preservatives for postharvest fruits and vegetables[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2010.

- [4] 卢敬科. 改性活性炭的制备及其吸附重金属性能的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
Lu Jingke. Study on the preparation of modified activated carbon and its adsorption of heavy metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2009.
- [5] 曹翠翠. 高锰酸钾改性颗粒活性炭处理苯酚废水的试验研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.
Cao Cuicui. The study on treating phenol wastewater by modified granular activated carbon with potassium permanganate[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2010.
- [6] 刘银鑫, 肖生苓, 姚培培, 等. 活性炭基保鲜纸的研制及其保鲜效果研究[J]. 食品工业科技, 2014, 21: 337-340.
Liu Yinxin, Xiao Shengling, Yao Peipei, et al. Development of activated carbon preservative paper and research of its preservative effect[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 21: 337-340.
- [7] Zhou A, Ma X, Song C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 87(3): 190-199.
- [8] 林燕. 适合果蔬流通高效乙烯脱除剂的研究及其应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
Lin Yan. Research and application on efficient ethylene removal agent which is fit for fruit and vegetables distribution[D]. Tianjin: University of Science and Technology of Tianjin, 2010.
- [9] 王晓卉, 俞亭超. 高锰酸钾改性活性炭对水中 Sb(III) 的吸附[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2012, 46(11): 2028-2034.
Wang Xiaohui, Yu Tingchao. The adsorption of Sb(III) in aqueous by KMnO₄-modified activated carbon[J]. 2012, 46(11): 2028-2034[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2012, 46(11): 2028-2034.
- [10] Zielke U, Hüttinger K J, Hoffman W P. Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry[J]. Carbon, 1996, 34(8): 983-998.
- [11] El-Hendawy A N A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon[J]. Carbon, 2003, 41(4): 713-722.
- [12] 李生娟, 王树林. 氧化铋掺杂纳米二氧化锰/活性炭复合电极[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 514-519.
Li Shengjuan, Wang Shulin. Nano-bismuth oxide doped MnO₂/nano-activated carbon as composite electrode materials[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2008, 59(2): 514-519.
- [13] 符韵林, 赵广杰. 二氧化硅/木材复合材料的微观结构与物理性能[J]. 复合材料学报, 2006, 24(4): 52-59.
Fu Yunlin, Zhao Guangjie. Microstructure and physical properties of silicon dioxide/wood composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 24(4): 52-59.
- [14] 邹萍萍. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
Zou Pingping. Preparation and foaming of PLA-based biodegradable food package material reinforced by NCC[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [15] Yu C, Qiu J S, Sun Y F, et al. Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry[J]. Journal of Porous Materials, 2008, 15(2): 151-157.

(编辑 田恬)