

聚乙烯醇-海藻酸钠/累托石纳米复合膜结构及性能研究

杨连利

(咸阳师范学院, 咸阳 712000)

摘要: 用水溶液法制备环保型聚乙烯醇(PVA)-海藻酸钠(SA)/钠化累托石(Na^+ REC)复合膜,通过 XRD 及 TEM 分析了复合膜结构及插层机理,研究其透光性、力学性能、气液阻隔性及热性能。实验结果表明,添加少量 PVA 可与 SA 和 Na^+ REC 形成插层纳米复合膜,其中 PVA 添加量为 SA 质量的 10% 时,所制得复合膜 PVA10-SA/ Na^+ REC2 插层效果最好,与 SA/ Na^+ REC2 复合膜相比,拉伸强度提高 42.2%,断裂伸长率提高 35.4%,在 36~230 °C 范围内失重率降低 3.48%,且有良好的透光性及汽液阻隔性。

关键词: 海藻酸钠; 聚乙烯醇; 钠化累托石; 插层机理; 性能

中图分类号: TB484.3; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)03-0005-04

Study of Structure and Property of Polyvinyl Alcohol-sodium Alginate/ Na^+ Rectorite Nanofilm

YANG Lian-li

(Xianyang Teacher' College, Xianyang 712000, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA)-sodium alginate (SA)/ Na^+ rectorite (Na^+ REC) nanofilm were prepared by water solution processing. The structure and intercalation mechanism were analyzed by using XRD and TEM. The transmittance, mechanical properties, gas or liquid barrier properties as well as thermal properties were systematically investigated. It was found that introduction of a small amount of PVA can show evident positive effect on intercalation; the intercalation effect and properties of composites of 10% PVA are optimal; the tensile strength, elongation at break for PVA10-SA/ Na^+ REC2 are 42.2%, 35.4% higher than those of SA/ Na^+ REC2, respectively. The weight lose of the composite sample in 36 °C to 230 °C range is 3.48% lower than that of SA/ Na^+ REC2 and the film have excellent transmission of light and gas or liquid barrier properties.

Key words: SA; PVA; Na^+ REC; intercalation mechanism; property

塑料广泛应用于食品、药品等的包装及保鲜,但合成塑料易造成“白色污染”;此外,有的塑料作为食品及药品包装容易产生有害气体和异味,对人体有一定的毒副作用,同时影响被包装食品的风味^[1-4]。近年来,随着人们环保意识的增强及对食品、药品等品质要求的提高,环保型甚至可食性膜包装取代塑料包装,成为了食品、药品等包装发展的一个新趋势^[1-4]。天然高分子价廉、生物相容性好、可降解,但天然高分子单独使用时,力学性能不好、热性能较差、抗紫外辐射能力差,利用层状无机物与天然高分子共混制备插层纳米复合材料,是提高材料综合性能的有效方

法^[2-6]。

前期利用水溶液法制备出了海藻酸钠/钠化累托石二元复合膜,实验结果表明钠化累托石与海藻酸钠虽然能制备出插层型纳米复合材料,并使材料力学性能得到提高,但插层效果不太理想,且膜增强、增韧幅度有限。本实验在选定 Na^+ REC 用量的基础上,加入聚乙烯醇制备出 PVA-SA/ Na^+ REC2 复合膜。由于聚乙烯醇分子链上的—OH 基团和层状硅酸盐粘土片层上的—SiO—基团之间能形成强烈的氢键结合,使 PVA 对粘土有强烈的插层作用,而且海藻酸钠和聚乙烯醇均为亲水性聚合物,互溶性好,PVA 与海

收稿日期: 2010-10-08

基金项目: 陕西省教育厅资助项目(2010JK900);咸阳师范学院资助项目(10XSYK103)

作者简介: 杨连利(1968—),女,陕西咸阳人,咸阳师范学院副教授,西北工业大学博士,主要从事复合材料及天然高分子改性研究。

藻酸钠复合能体现二者优势。笔者通过 XRD 及 TEM 分析该复合膜的结构及其插层机理,系统研究 PVA 用量对复合膜力学性能、透光性、气液阻隔性及热性能的影响。本工作旨在提高多糖的力学性能、抗紫外性、阻隔性、热稳定性等,以代替合成塑料,应用于食品、药品的内包装,生物及酶载体,农用覆盖膜及医学用膜、组织工程材料等方面。

1 实验

1.1 材料

材料:海藻酸钠,天津科密欧化学试剂开发中心,化学纯;聚乙烯醇,抚顺石油天然气公司,化学纯,平均聚合度 2050,醇解度 99%~100%;累托石,湖北钟祥累托石矿产有限公司,阳离子交换量为 40 mmol/(100g);其他助剂为化学纯。

1.2 复合膜的制备

累托石的钠化处理:取一定量的累托石配成质量分数为 15% 的悬浮液,加入钠化剂焦磷酸钠,其用量为累托石质量的 3%,控制反应温度为 60 °C,搅拌 12 h 后抽滤。滤饼用去离子水反复洗涤,抽滤,干燥。

复合膜的制备:取一定量钠化累托石,分散于去离子水中,形成质量分数为 3% 的悬浮液,高速搅拌 5 min,滴加质量为海藻酸钠质量 10% 的甘油,超声分散 10 min。取一定量 PVA,配成水溶液,加入累托石悬浮液中,边搅拌边升温至 90 °C,保温并强力搅拌 0.5 h,加入 3% 海藻酸钠溶液强力搅拌 3 h,形成均一透明液体。在玻璃板上流延成膜,60 °C 真空干燥。根据复合膜中 PVA 质量为 SA 质量的 0%,5%,10%,20%,将膜分别标记为 SA/Na⁺ REC2, PVA5-SA/Na⁺ REC2, PVA10-SA/Na⁺ REC2 和 PVA20-SA/Na⁺ REC2。

1.3 结构表征及性能测试

X-衍射(XRD)分析采用日本理学 DPmax23C 型 X-射线衍射仪进行。测试条件为 Cu 靶、K α 射线、扫描速度 80/min、管电压 40 kV、管电流 40 mA,衍射束石墨晶体单色器。狭缝 DS,RS,SS 分别为 1°,0.3 mm,1°;透射电镜(TEM)分析采用 H800(日本东京日立公司)的透射电镜仪,样品需冷冻切片;复合膜的拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D638,在承德市金建检测仪器有限公司的 PT-1036PC 万能材料试验机上测试;水蒸气透过量测定见 GB/T 1037-1988;耐

油性测试:将复合膜置于植物油中浸泡 168 h 后取出,测试浸泡后试样的重量变化率;热失重在德国耐磁 SDT 2960 DTA-TGA(TA Instrument)仪器上进行测量,升温速率 10 K/min,氮气气氛,扫描温度范围为 30~500 °C。

2 结果与讨论

2.1 PVA-SA/Na⁺ REC 复合材料插层机理分析

粘土与天然多糖的相容性及界面作用影响着粘土在多糖中的分散,并最终影响粘土与多糖之间的插层效果。分散的粘土片层越小、多糖基体相容性越好,越有利于基体的插层,表现在 XRD 曲线上,d001 特征峰对应的 2θ 位置越靠左,峰越弱,d001 值越大^[7]。3 种复合膜在 2°~3° 范围内的 X-射线衍射曲线见图 1,从图中可以看出,SA/Na⁺ REC2 有明显的

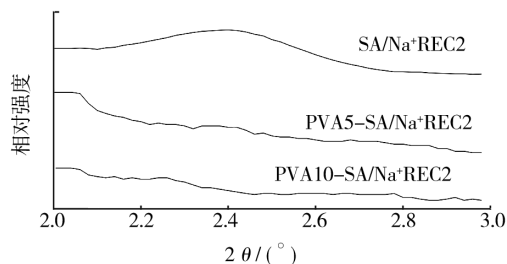


图 1 PVA-SA/Na⁺ REC2 复合膜的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrums of PVA-SA/Na⁺ REC2 composites

d001 特征峰,层间距为 3.677 4 nm,属于填充-插层型材料;而 PVA5-SA/Na⁺ REC2 及 PVA10-SA/Na⁺ REC2 体系 d001 峰左移,峰强度消弱,说明累托石已呈现剥离态,该三元体系属于插层-剥离型材料。原因在于当 PVA 溶液进入累托石悬浮液后,由于 PVA 分子链上的—OH 基团和累托石片层上的—SiO 基团之间能形成强烈相互作用,使 PVA 对累托石有强烈的插层作用,且海藻酸钠中的羟基与 PVA 中的羟基形成了氢键,使两物质相容;而且适量 PVA 的加入,使粘土在树脂中相对含量越少,在基体中的分散及插层程度提高。这从 SA/Na⁺ REC2 及 PVA10-SA/Na⁺ REC2 的 TEM 图也得到了证实。

SA/Na⁺ REC2 及 PVA10-SA/Na⁺ REC2 复合膜的 TEM 图见图 2,深色线条表示累托石粘土,浅色表示 SA 和 PVA 基体。从 SA/Na⁺ REC2 放大 10 万

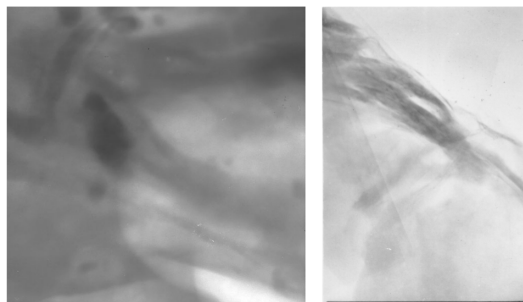


图2 SA/Na⁺REC2与PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的TEM图
Fig. 2 TEM of SA/Na⁺REC2 and PVA10-SA/Na⁺REC2

倍数的电镜照片可以看出,粘土在海藻酸钠基体中产生剥离,形成插层纳米复合材料,但插层效果并不是十分理想,存在一定程度的团聚现象;而从PVA10-SA/Na⁺REC2透射电镜照片中可清晰地观察到,粘土在边界处几乎达到解离的程度,即TEM照片清晰地显示了插层与剥离结构共存的形态。

2.2 复合膜透光性分析

膜的透光率通常也是判断有机/无机复合膜中无机粒子大小及在膜中分散性好坏的辅助手段。当无机粒子大于可见光波长或无机粒子在膜中团聚使其分散性较差时,都对光起到阻碍作用,光在两相界面散射或反射,使膜的透光性差^[8-9]。

纯SA膜、SA/Na⁺REC2复合膜及PVA-SA/Na⁺REC2系列复合膜在不同波长下的透光率的值见图3。由图可知,在可见光范围内,复合膜的透光率

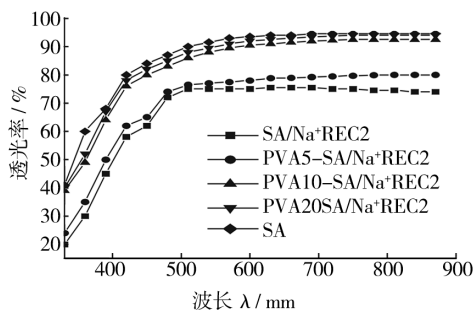


图3 PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的透光率曲线

Fig. 3 Light transmittance curves of PVA-SA/Na⁺REC2 films

均小于纯海藻酸钠膜,而且PVA-SA/Na⁺REC2系列复合膜的透光率均大于SA/Na⁺REC2复合膜的。原因在于纯海藻酸钠膜由于没有光的阻碍粒子而呈现很高的透光率,而在SA/Na⁺REC2复合膜中添加PVA可使膜中粘土颗粒明显变小,并且在基体中分散得更均匀。实验结果还发现,对于PVA-SA/

Na⁺REC2系列复合膜,PVA含量越高,膜透光性越好,但当PVA质量分数大于10%时,PVA含量的变化对复合膜透光率的影响不再明显,说明此时累托石在复合膜中的含量大小是影响复合膜透光率的主要因素。

2.3 复合膜的力学性能及汽液阻隔性能分析

PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的拉伸强度相对SA/Na⁺REC2增加,但随PVA用量增加,拉伸强度增加的幅度减少,即添加少量PVA对粘土改性SA补强效果明显,见表1。原因在于累托石与海藻酸钠

表1 PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的性能

Tab. 1 Properties of PVA-SA/Na⁺REC2 composite films

PVA质量分数/%	水蒸汽透过率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)	吸湿率/%	吸油率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
0	4.60	41	11.4	19.2	8.2
5	4.95	28	5.7	24.25	9.8
10	4.88	22	4.5	27.3	11.1
20	4.98	18	4	28.5	12.8

和PVA之间形成较强的氢键、Al—O键及Si—O键,增强了界面结合力,巨大的结合面积产生了很高的结合能,外力作用很难使累托石片层与PVA分子完全剥离开来;且少量PVA与海藻酸钠相容性好,PVA分子中羟基与海藻酸钠羟基的缔合作用强,形成大量的氢键,使得体系粘度上升,这对于提高膜的强度是有利的。但PVA用量过大,Na⁺REC在体系中所占的比例很小,它的增强效果逐渐丧失。从断裂伸长率数据可以看出,增加PVA用量,PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的断裂伸长率增加,说明PVA对粘土改性的SA在增强的同时具有增韧作用。这可以解释为PVA分子结构规整、分子链柔顺,而且PVA具有胶粘性及延展性,在膜中加入PVA有利于提高膜的取向度;再者,随着PVA含量的增大,Na⁺REC的含量减小,使交联点减少,且膜的结晶度降低,从而使膜的韧性增加。

随着PVA含量的增加,复合材料吸湿率及水蒸汽透过量呈下降趋势,即添加PVA可提高复合膜的耐水性及对水蒸汽的阻隔性,见表1。这是由于插入累托石层间的PVA分子链和SA分子链能形成互穿网络结构,且这种结构和累托石片层形成“迷宫”式的纳米结构,有效延长了水分子进入复合材料的时间;再者,加入少量的PVA,使膜的结晶度有所提高,膜

的溶胀率下降。但 PVA 含量过大, Na^+ REC 所占比例减少, 使交联点减少, 材料的耐水、耐湿性能不再突出。

表 1 数据也反映出加入聚乙烯醇使复合膜的耐油性增强, 原因在于聚乙烯醇是一种极性高分子材料, 与非极性植物油的亲和性较小; 另一方面, 由于 PVA 属于刚性链段高分子, 海藻酸钠属于柔性链段高分子, 2 种物质混合后, 在膜溶胀时, 易弯曲的海藻酸钠分子链段可填充到发生溶胀后的空隙及增大的 PVA 分子链段之间, 对渗透物有更大的空间位阻。但 PVA 含量太大, Na^+ REC 含量相对减少, Na^+ REC 对溶剂的阻隔性表现的就不再明显。

2.4 复合材料的热性能

SA 单膜和 3 种复合膜的 TG 曲线见图 4。从图

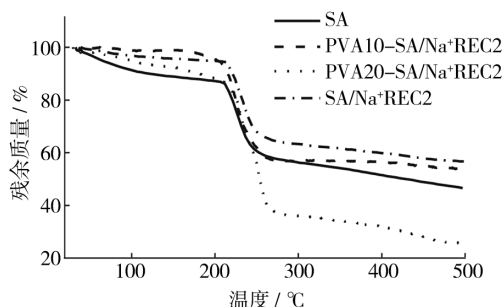


图 4 Na^+ REC/SA 复合膜的 TG 曲线

Fig. 4 TG patterns of SA and Na^+ REC/SA composites

可看出, 复合膜的热稳定性均高于 SA 单膜的, 这主要是由于累托石具有高的耐热性能。从图中还可看出, 在室温至 230 °C 温度范围内 PVA10-SA/ Na^+ REC 复合膜的失重量最小, 热稳定性最好, 这是因为该阶段失去的主要是吸附水, 而复合材料中 PVA 与 SA 形成的互穿网络结构, 使吸附水较难丧失; PVA20-SA/ Na^+ REC 复合膜的失重量小于 SA/ Na^+ REC2 的原因在于 PVA 含量过大, 使 PVA 和 SA 发生相分离, 导致材料出现缺陷, 吸附水较易丧失; 在 230~280 °C, 所有材料失重较快, 这是由材料热分解造成的, 其中 SA/ Na^+ REC2 的失重量最小, PVA-SA/ Na^+ REC2 三元体系的失重量有所增大, 这可能是由于添加 PVA 导致复合材料中 Na^+ REC 的含量减少, Na^+ REC 良好的耐高温性不明显。

3 结论

钠化累托石可与聚乙烯醇、海藻酸钠通过水溶液

共混法制备 PVA-SA/ Na^+ REC2 三元体系纳米复合膜, 膜的插层效果优于 SA/ Na^+ REC 二元复合膜, 且具有良好的力学性能及热性能, 其中 PVA10-SA/ Na^+ REC2 复合膜的插层效果最好, 其拉伸强度相对 SA/ Na^+ REC2 提高 42.2%, 断裂伸长率提高 35.4%, 在 36~230 °C 内失重率降低 3.48%, 而在 230~280 °C 内失重率相对 SA/ Na^+ REC2 有所增加。

参考文献:

- [1] 滕立军. 淀粉-聚乙烯生物降解塑料薄膜的性能研究[J]. 包装工程, 2004, 25(6): 63-65.
- [2] KAMPEERAPAPPUN Piyaporn, AHT-ONG Duangdao, PENTRAKON Duanghathai. Preparation of Cassava Starch/montmorillonite Composite Film[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 155-163.
- [3] KATHERINE Dean, YU L, WU D Y. Preparation and Characterization of Melt-extruded Thermoplastic Starch/clay Nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 413-421.
- [4] WANG X-Y, DU Y-M, LUO J-W, et al. Chitosan/organic Rectorite Nanocomposite Films: Structure, Characteristic and Drug Delivery Behaviour[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 41-49.
- [5] 杨连利, 梁国正. 累托石/海藻酸钠插层纳米复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料与科学, 2009, 25(1): 141-144.
- [6] PONGJANYAKUL Thaned, PUTTIPIATKHACHORN Satit. Investigation of Novel Alginate-magnesium Aluminum Silicate Microcomposite Films for Modified-release Tablets[J]. Pharmaceut, 2006, 9: 1-11.
- [7] MA X-Y, LU H-J, LIANG G-Z. Rectorite/ Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. II. Improvement of Thermal and Oil-Resistant Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 608-614.
- [8] 陈静. 一种颇具开发价值的世界稀有矿物——累托石[J]. 化工矿产地质, 2001, 23(3): 189-190.
- [9] CHANGA J H, YEONG Uk Ana, CHOA D W, et al. Poly(lactic acid) Nanocomposites: Comparison of Their Properties with Montmorillonite and Synthetic Mica (II) [J]. Polymer, 2003, 44: 3715-3720.