

包装材料

多孔 PVA/CNFs 复合水凝胶的制备与性能

李健昱, 徐朝阳, 周欢, 江向东, 石小梅

(南京林业大学, 南京 210037)

摘要:目的 研究聚乙二醇(PEG)的加入对复合凝胶微观结构、溶胀性能和热稳定性的影响, 扩大复合凝胶在包装领域的应用。方法 以 PEG 为致孔剂, 纳米纤维素(CNFs)为增强相, 利用物理交联法制备出多孔聚乙烯醇/纳米纤维素复合水凝胶。结果 PEG 作为致孔剂时可制得网络互穿结构的多孔水凝胶, 复合凝胶的溶胀度可达到 1000, 相比于纯 PVA 水凝胶有极大的提高, 同时加入 CNFs 的聚乙烯醇凝胶与纯的聚乙烯醇凝胶相比具有更好的热稳定性。结论 这种有着高溶胀性和良好热稳定性的多孔复合凝胶可用于包装产品的保鲜与物流防护。

关键词: 纳米纤维素; 致孔剂; 聚乙烯醇; 水凝胶

中图分类号: TB484.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)15-0056-05

Preparation and Properties of Porous PVA/CNFs Composite Hydrogel

LI Jian-yu, XU Zhao-yang, ZHOU Huan, JIANG Xiang-dong, SHI Xiao-mei

(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: In order to expand the application of composite gel in packaging field, the effect on the microstructure of composite gel by PEG was studied. Also the swelling property and thermal stability of composite hydrogel were studied. In this study, polyethylene glycol (PEG) and cellulose nanofibers (CNFs) were used as the pore forming agent and the reinforcing phase, respectively. And the porous nano cellulose/polyvinyl alcohol composite hydrogel was prepared by physical crosslinking method. The results showed that the interpenetrating network structure of porous hydrogel could be prepared when PEG was used as the pore forming agent. Compared to pure PVA hydrogel the swelling degree of composite hydrogel has been greatly improved, which could reach to 1000. Meanwhile, composite hydrogel had better thermal stability with CNFs incorporated compared to pure PVA hydrogel. In conclusion, Porous composite hydrogel can be used in preservation of packaging products and logistics protection.

KEY WORDS: cellulose nanofibers; pore-forming agent; polyvinyl alcohol; hydrogel

随着人们生态意识的不断增强, 开发新型环保包装材料已成为现代包装行业的热门研究方向之一。近年来水凝胶不仅在生物工程领域应用广泛, 在工业上的应用与发展也得到了极大的关注。水凝胶不仅可用于工业上的油水分离、废水处理等, 还可以用于包装材料, 如防静电、密封材料, 食

品工业的果蔬保鲜、包装吸水材料及食品的保护膜^[1-2]。

由于高分子水凝胶所具有的优异性能使其在食品包装、电子传感(包装运输过程中湿度显示卡的电子传感器)、生物医疗等领域的应用不断扩展^[3]。聚乙烯醇(PVA)水凝胶是通过物理交联或化

收稿日期: 2016-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(31300483); 江苏省自然科学基金(BK20130971); 江苏高校优势学科建设工程

作者简介: 李健昱(1991—), 男, 安徽人, 南京林业大学硕士生, 主攻生物质材料。

通讯作者: 徐朝阳(1979—), 男, 江苏人, 博士, 南京林业大学副教授, 主要研究方向为生物质材料。

学交联方法形成的半晶态凝胶,具有毒性低、来源丰富、价格低廉的特点,因而引起越来越多学者的重视^[4-5]。随着聚乙烯醇水凝胶在包装领域如果蔬保鲜、食品包装吸水保护等的广泛应用,人们对其性能如热稳定、溶胀性、力学等提出了越来越高的要求^[6-8]。目前已报道可采用多种方法来提高 PVA 水凝胶的性能,如可采用提高聚乙烯醇的分子量、结晶度等方法来提高其力学性能,但是这些方法仍不能满足包装工业和生物工程领域对性能等的要求,此外这些改性方法还易造成凝胶含水率和渗透性降低等问题,这也极大地限制了聚乙烯醇水凝胶在包装等领域的应用前景^[9-10]。目前 PVA 水凝胶的主要制备方法有物理交联法、化学交联法和辐射交联法^[11-13]。为了提高 PVA 水凝胶的热稳定性和溶胀性能以拓展其在包装领域的应用,这里以聚乙烯醇作为基材,利用简易环保的物理交联法,首次通过加入纳米纤维素和致孔剂(PEG)制备了 PVA/CNFs/PEG 复合水凝胶,并探索了纳米纤维素和致孔剂对聚乙烯醇水凝胶性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:聚乙烯醇(聚合度为 1750 ± 50 , 国药集团化学试剂有限公司)、聚乙二醇 4000(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司)、纳米纤维素(化学机械法制得)^[14-15]、去离子水。

实验仪器:量筒、烧杯、JJ500 电子天平、DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器、DW-FL200A 超低温冰箱(中科美菱)、XIANOU-10 冷冻干燥机、NICOLET iS10 傅里叶红外光谱仪、TG209F3 热重分析仪。

1.2 多孔水凝胶的合成

按照不同配比(质量分数为 1%, 2%, 4%, 以及空白对照组)将 PEG 4000 溶解在 PVA 水溶液(质量分数为 7%)中,再将定量的纳米纤维素悬浮液(CNF 与 PVA 的质量比为 5:100)加入混合溶液中,充分搅匀。将最终的混合溶液倒入模板中冻融循环 5 次(在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻 18 h, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下融解 4 h),最后将得到的水凝胶浸入去离子水中置换出凝胶中的 PEG, 得到性能稳定的多孔水凝胶。

1.3 性能测试与表征

1) 红外测试。采用 NICOLET iS10 傅里叶红外光谱仪对冷冻干燥后的凝胶进行傅立叶红外光谱测试,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} 。

2) 微观形貌。将冷冻干燥后的凝胶试样用液氮淬断,并采用日本日立公司的 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜对凝胶试样断口形貌进行分析。

3) 溶胀度。室温下称取一定量的干燥凝胶放入去离子水中溶胀,静置 24 h 至溶胀平衡,取出凝胶,用滤纸吸取表面水分后称量,计算水凝胶溶胀率,溶胀率($\%$)= $(m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$ 。其中 m_0 为干燥水凝胶的质量, m_1 为溶胀后水凝胶的质量。

4) 热重。采用 TG209F3 热重分析仪在氮气保护下对干燥的样品进行热稳定分析,升温区间为 $30 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与分析

2.1 红外分析

多孔复合水凝胶的红外光谱见图 1。曲线 1 为 PEG 的红外光谱,其中 1096 cm^{-1} 处为 PEG 的碳氧伸缩振动峰^[16]。曲线 2 为纯 PVA 水凝胶的红外光谱, 1142 cm^{-1} 处是典型的 PVA 碳碳伸缩振动峰, 1088 cm^{-1} 则为 PVA 的碳氧振动峰^[17]。曲线 3 为复合凝胶的红外光谱,可以看出纳米纤维素加入后凝胶出现了新的碳氧振动峰。曲线 4 中 1053 cm^{-1} 和 896 cm^{-1} 处分别为纳米纤维素的碳氧和异头碳的伸缩振动吸收峰^[18]。对比曲线 1, 2 和 3 可以看出,复合水凝胶中在 1096 cm^{-1} 处不存在 PEG 的碳氧伸缩特征峰,表明 PEG 已经完全被置换出,因

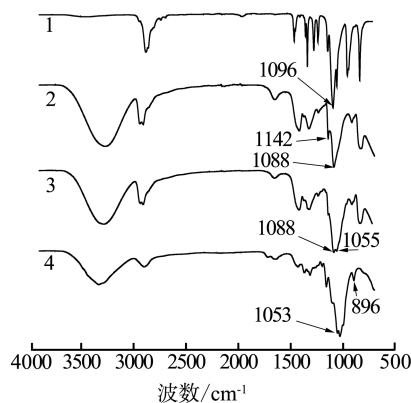


图 1 多孔复合水凝胶的红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of the porous composite hydrogels

而 PEG 作为致孔剂不参与凝胶的交联反应过程。在冻融循环过程中,一方面 PVA 的分子间羟基通过氢键形成物理交联,另一方面 PVA 和 CNFs 通过表面羟基形成氢键从而交联形成水凝胶。

2.2 微观形貌分析

多孔复合凝胶的断面微观形貌见图 2,可以看出,纯的聚乙烯醇水凝胶内部没有明显的孔径结构,而添加 PEG 和 CNFs 的复合凝胶表现出多孔的网络互穿结构。这是因为在冻融循环过程中,在体系中占有一定体积的 PEG 提供了空间阻碍,影响了凝胶的交联,从而在相分离过程中形成了多孔的结构^[19-20]。另外,纳米纤维素的加入促进了网络互穿结构的形成。从微观形貌上可以看出,PEG 量的多少对孔径尺寸影响不大。这种多孔结构对于某些特殊用途的材料是非常有利的,例如可以考虑用作复合包装材料,当运输和贮存可能会受潮和本身可能会溢流的货物时,可用含高吸水性水凝胶的复合材料包装,以保证货物安全。此外,高吸水性凝胶与无纺布和薄膜组合,可加工成不同结构吸液衬里材料,用以包装肉类食品,使商品能保持清洁外观,取食时包装袋中不存在液体^[11-2]。

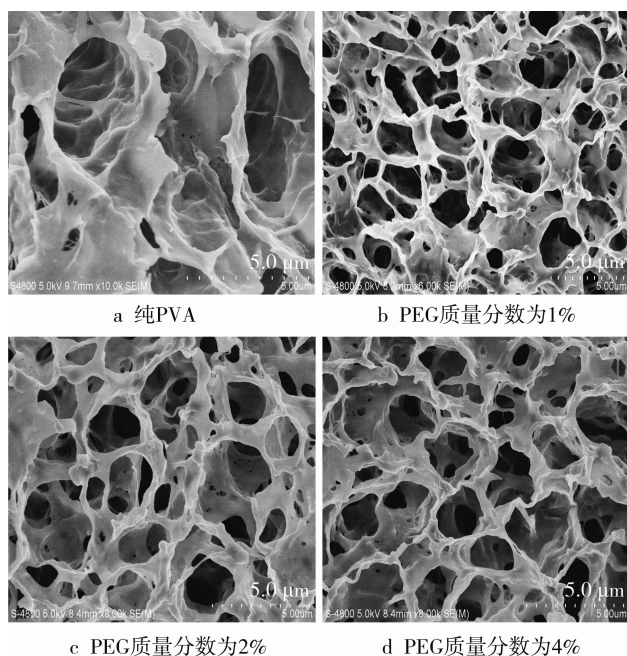


图 2 多孔复合水凝胶断面微观形貌
Fig.2 SEM of the porous composite hydrogels

2.3 溶胀性能分析

多孔复合水凝胶的溶胀度见图 3,可以看出纯

PVA 水凝胶的溶胀度为 570,而多孔水凝胶的溶胀度在 1000 左右,这是由于纯 PVA 水凝胶的少孔结构影响与阻碍了水分子渗透到凝胶内部,而复合凝胶的多孔结构则促进了水分子的渗透,且多孔结构为水分子提供了更多储存空间,因此复合凝胶的溶胀度得到了极大的提高。同时从图 3 中可以看出 PEG 添加量的增加对复合水凝胶的溶胀度也有一定的提高,这可能是 PEG 的增加提高了水凝胶孔的均匀性和孔的数量^[21]。提高水凝胶的溶胀度不仅使其在土壤的抗旱保水方面有广阔的应用前景^[3],对于拓展其在包装领域的应用也有着重要意义,如这种高溶胀度水凝胶可用作大型防潮包装的吸水材料、集装箱干燥剂,此外还可以用于包装运输过程中湿度显示卡的电子传感器等。不仅如此,这种高溶胀度复合凝胶还可用于一些功能性包装的油水分离材料等。

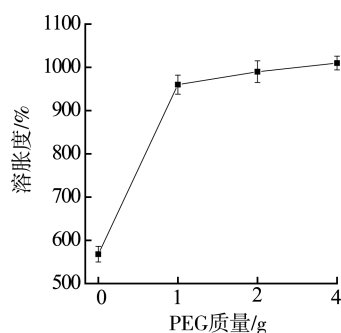


图 3 多孔复合水凝胶的溶胀度
Fig.3 Swelling degree of the porous composite hydrogels

2.4 热稳定性分析

水凝胶有着良好的热力学性能,这对于其在包装领域的应用是非常重要的,例如一些包装产品在运输和储存时对包装材料的耐热性有着严格要求^[2]。复合水凝胶的热重曲线见图 4,可以看出所有的水凝胶热重曲线都有 3 个失重阶段。对于纯 PVA 水凝胶,可分为 30~250℃,250~380℃及 380~500℃这 3 个失重阶段。第 1 阶段是自由水蒸发,失重率为 8%,第 2 阶段主要是 PVA 侧链的断裂热解失重,第 3 阶段则是 PVA 主链的断裂热解失重^[18]。

当纳米纤维素加入水凝胶后,水凝胶的初始分解温度从 250℃升高至 300℃,显然纳米纤维素的加入提高了复合凝胶的热稳定性。这是由于 PVA 在物理交联形成凝胶的过程中 PVA 与 CNFs 链之间由于羟基相互作用产生了氢键,这种氢键作用使

得 PVA 和 CNFs 链间断裂时对应的初始分解温度上升。这种热稳定性较好的多孔复合凝胶可在包装运输过程中用于耐热包装材料, 不仅可以提高包装材料的使用寿命, 还可以在一定范围内保持运输产品的温度。如运输对温度敏感的包装产品时既可延长产品可运输时间, 又起到保护产品的作用。

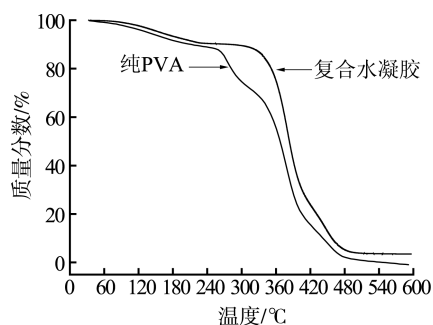


图 4 多孔复合凝胶的热重曲线

Fig.4 TGA curves of the porous composite hydrogels

3 结语

相对于纯 PVA 水凝胶, 以 PEG 为致孔剂的复合水凝胶呈多孔的网络互穿结构。以 PEG 作为致孔剂在复合凝胶的冻融循环过程中不参与交联过程。添加了 CNFs 和 PEG 的复合水凝胶比纯的聚乙烯醇水凝胶具有更高的溶胀度, 并且随着 PEG 的增加, 复合凝胶的溶胀度有一定的提高。由于 CNFs 的加入与 PVA 形成强烈的氢键作用, 复合凝胶的热稳定性显著提高。

参考文献:

- [1] 翟茂林, 哈鸿飞. 水凝胶的合成, 性质及应用[J]. 大学化学, 2001, 16(5): 22—27.
ZHAI Mao-lin, HA Hong-fei. Synthesis, Properties and Applications of Hydrogel[J]. University Chemistry, 2001, 16(5): 22—27.
- [2] 顾雪梅, 安燕, 殷雅婷, 等. 水凝胶的制备及应用研究[J]. 广州化工, 2012, 40(10): 11—13.
GU Xue-mei, AN Yan, YIN Ya-ting, et al. Preparation and Application of Hydrogel[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(10): 11—13.
- [3] 陈苏敏. 聚合物在水凝胶体系中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2005.
CHEN Su-min. The Application of Polymer in the Hydrogel System[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [4] 李蕾, 雷光伦, 姚传进, 等. PVA 水凝胶的弹性和溶胀特性研究[J]. 高分子通报, 2013(6): 7.

- LI Lei, LEI Guang-lun, YAO Chuan-jin, et al. Study on Elasticity and Swelling Behavior of PVA Hydrogel[J]. Polymer Bulletin, 2013(6): 7.
- [5] 郭振超, 胡克, 马晓娥, 等. 水凝胶的改性及其在生物医学中的应用研究进展[J]. 材料化学前沿, 2014(2): 32—37.
GUO Zhen-chao, HU Ke, MA Xiao-e, et al. The Progress of Modification and Biomedical Applications of Hydrogels[J]. Advances in Material Chemistry, 2014 (2): 32—37.
- [6] 董同力嘎, 王爽爽, 赵淑环, 等. 温敏水凝胶对疏水性药物的装载及释放行为[J]. 包装工程, 2013, 34(7): 34—37.
DONG Tong-li-ga, WANG Shuang-shuang, ZHAO Shu-huan, et al. Drug Loading and Release Behavior of Thermosensitive Hydrogel[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(7): 34—37.
- [7] 孙光伟. 纳米纤维素/聚乙烯醇复合凝胶制备及性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
SUN Guang-wei. Study on the Preparation and Performance of CNC/PVA Composite Gel[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2012.
- [8] 钟雪丽, 杨志霞, 郭培宽. 一种无毒水基防锈剂的研制及其性能[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 115—119.
ZHONG Xue-li, YANG Zhi-xia, GUO Pei-kuan. Preparation and Antirust Performance of a Nontoxic Water-based Rust Inhibitor[J]. Surface Technology, 2014, 43 (3): 115—119.
- [9] 王娜. PVA 复合水凝胶的物理化学性质研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
WANG Na. Research on the Physical-chemistry Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Composite Hydrogels [D]. Suzhou: Soochow University, 2014.
- [10] CHONG S F, SMITH A, ZELIKIN A N. Microstructured, Functional PVA Hydrogels Through Bioconjugation with Oligopeptides Under Physiological Conditions[J]. Small, 2013, 9(6): 942—950.
- [11] 谭珏, 郑裕东, 彭江, 等. 层状纳米纤维素膜/PVA 复合水凝胶的制备与力学性能研究[J]. 高分子学报, 2012, 4(4): 351—356.
JUE Tan, ZHENG Yu-dong, PENG Jiang, et al. Preparation and Mechanical Properties of Layered BC Nano-cellulose Membrane/PVA Composite Hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012, 4(4): 351—356.
- [12] 方媛, 朱琳琳, 危大福, 等. 抗菌淀粉-聚乙烯醇水凝胶的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2011, 24(3): 280—287.
FANG Yuan, ZHU Lin-lin, WEI Da-fu, et al. Preparation and Properties of Antimicrobial Starch-PVA Hydrogel[J]. Journal of Functional Polymers, 2011, 24(3): 280—287.
- [13] 倪茂君, 包雯婷, 陈竹平, 等. 辐射交联 PVA/PVP/胶原复合水凝胶的制备及性能[J]. 精细化工, 2016, 33(3): 247—258.
NI Mao-jun, BAO Wen-ting, CHEN Zhu-ping, et al.

- Preparation and Characterization of PVA/PVP/ Collagen Composite Hydrogel by Irradiation Crosslinking[J]. *Fine Chemicals*, 2016, 33(3): 247—258.
- [14] CHEN W S, YU H P, LIU Y X. Preparation of Millimeter-long Cellulose I Nanofibers with Diameters of 30 ~ 80 nm from Bamboo Fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 453—461.
- [15] ABE K, YANO H. Comparison of the Characteristics of Cellulose Microfibril Aggregates Isolated from Fiber and Parenchyma Cells of Moso Bamboo (*Phyllostachys Pubescens*)[J]. *Cellulose*, 2010, 17(2): 271—277.
- [16] LI Z H, LIU W T, LI Z Y, et al. Swelling and Thermal Properties of Porous PNIPAM/PEG Hydrogels Prepared by Radiation Polymerization[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2013, 24(2): 17—24.
- [17] CHANG C Y, LUE A, ZHANG L N. Effects of Crosslinking Methods on Structure and Properties of Cellulose/PVA Hydrogels[J]. *Macromolecular Chemistry*, 2008(12): 1266—1273.
- [18] LIU D G, SUN X, TIAN H F, et al. Effects of Cellulose Nanofibrils on the Structure and Properties on PVA Nanocomposites[J]. *Cellulose*, 2013, 20(6): 2981—2989.
- [19] DEMIREL G B, CAYKAKA T, DEMIRAY M, et al. Effect of Pore-forming Agent Type on Swelling Properties of Macroporous Poly Hydrogels[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2008, 46(1): 58—64.
- [20] CHIU Y C, KOCAGOZ S, LARSON J C, et al. Evaluation of Physical and Mechanical Properties of Porous Poly Hydrogels during Degradation[J]. *Plos One*, 2013, 8(4): 28.
- [21] SANDER E A, NAUMAN E A. Permeability of Musculoskeletal Tissues and Scaffolding Materials: Experimental Results and Theoretical Predictions[J]. *Critical Reviews in Biomedical Engineering*, 2003, 31(1): 1—26.