

聚乙烯醇-海藻酸钠/钠化累托石 纳米复合膜的制备与性能

杨连利

(咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要: 采用水溶液法制备复合膜聚乙烯醇-海藻酸钠/钠化累托石, 用红外光谱仪、X射线衍射仪分析了复合膜的分子结构, 通过透射电镜及原子力显微镜观察了复合膜的相貌结构, 研究了复合膜的力学性能及热性能。结果表明, 聚乙烯醇(PVA)与海藻酸钠(SA)、钠化累托石(Na^+ REC)形成插层纳米复合材料, 复合材料具有较高的拉伸强度、断裂伸长率及热稳定性。PVA10-SA/ Na^+ REC2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℃失重率降低3.48%。

关键词: 聚乙烯醇; 海藻酸钠; 钠化累托石; 纳米复合膜; 制备; 性能

中图分类号: TQ320.721; TB383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0055-03

Preparation and property of polyvinyl alcohol-sodium alginate/ Na-rectorite nanofilm

YANG Lian-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol-sodium alginate/Na-rectorite nanofilm is prepared by water solution method. The structure of composites is analyzed by IR, XRD. The morphological feature of the nanofilm is investigated by TEM and AFM techniques. The mechanical and thermal properties of the nanofilm are studied. The results show that the introduction of a small amount of PVA has an evident positive effect on intercalation, the mechanical and thermal properties of the composites. The tensile strength, the elongation at break of 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 36~230℃ is 3.48% lower than that of SA/ Na^+ REC2.

Key words: polyvinyl alcohol; sodium alginate; Na-rectorite; nanofilm; preparation; property

塑料因其价格便宜和性质稳定而广泛应用于食品、药品等的包装。但塑料难回收, 不易降解且作为食品及药品包装易产生有害气体和异味^[1-3]。故采用环保型甚至可食性膜包装成为食品、药品等包装的一个新趋势^[2-5]。天然高分子以其生物相容性好及可降解而得到广泛应用。但天然高分子单独使用时, 力学性能、热性能及抗紫外辐射性能差, 故常使用其改性产品。天然高分子与层状无机物制备插层纳米复合材料成为高分子领域的一大研究热点^[2-5]。Dean等^[3]制备了淀粉/黏土纳米复合膜并应用于食品包装。Wang等^[4]制备了壳聚糖/黏土纳米复合材料, 可作为优异的药物缓释剂。海藻酸钠因其无毒、无臭、良好的生物相容性、凝胶性、良好的成膜性等优点广泛应用于食品、医药、生物工程、组织工程等方面^[5]。累托石是层状结构的黏土矿物, 它既有阳离子交换性、分散性和胶体性能, 又有耐高温及抗紫外辐射性能^[6]。

笔者所在课题组前期制备了海藻酸钠与钠化累托石复合膜, 实验结果表明钠化累托石与海藻酸钠虽然能制备出插层纳米复合材料, 并使力学性能得到了提高, 但插层效果不太理想, 且膜增强、增韧幅度有限。笔者在选定 Na^+ REC用量为2 phr的基础上, 加入聚乙烯醇制备出PVA-SA/ Na^+ REC2复合膜。在本文中探讨了该复合膜的微观结构, 测试了其力学性能及热性能。该复合膜可用作食品药品内包装膜、医用膜、生物酶及药物载体等。

1 实验部分

1.1 原材料

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2 050, 醇解度99%~100%; 累托石, 湖北钟祥累托石矿产有限公司, 经煅烧处理后阳离子交换量为0.3167 mmol/g。

收稿日期: 2010-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50573046); 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, 博士, 副教授, 主要从事复合材料及天然高分子改性方面的研究, 029-33545116, lianli1968@163.com。

1.2 复合膜的制备

将累托石配成质量分数为 15% 的悬浮液,加入累托石质量 3% 的焦磷酸钠,60℃ 搅拌 12 h 后抽滤。滤饼经反复洗涤,干燥后得 Na^+ REC。取 SA 质量 2% 的钠化累托石配成质量分数为 3% 的悬浮液,高速搅拌下滴加 SA 质量 10% 的甘油,超声分散 10 min。取一定量 PVA,配成水溶液,加入 Na^+ REC 悬浮液中,边搅拌边升温至 90℃,保温并强力搅拌 0.5 h,加入质量分数为 3% 的 SA 水溶液强力搅拌 3 h,形成透明液体。在玻璃板上流延成膜,60℃ 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、PVA20-SA/ Na^+ REC2。

1.3 性能表征

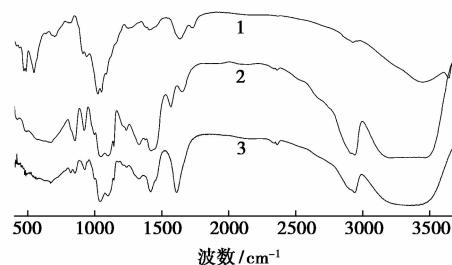
红外光谱分析采用日本岛津 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(IR)测试;复合膜中黏土的层间距采用日本理学 DPmax23C 型 X 射线衍射仪(XRD)测试;透射电镜分析采用日本日立公司 H800 透射电镜仪(TEM)测试;电镜扫描分析采用美国 KYKY1000B 扫描电镜仪(SEM)测试;原子力显微镜分析采用日本精工 SPA400-SPI3800N 型原子力显微镜(AFM)测试;热失重采用德国耐磁 SDT 2960 DTA-TGA 仪器测试;复合膜的拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D638 在承德市金建检测仪器有限公司 PT-1036PC 万能材料试验机上测试。

2 结果与讨论

2.1 IR 分析

如图 1 所示,SA/ Na^+ REC2 的 IR 图中,3 421 cm^{-1} 为 SA—OH 伸缩振动峰,3 638 cm^{-1} 为 Na^+ REC 中—SiOH 的羟基伸缩振动峰,PVA 的 IR 图中,3 284 cm^{-1} 为—OH 吸收峰,PVA10-SA/ Na^+ REC2 的 IR 图中存在 SA、PVA 及 Na^+ REC 中的一—OH 峰,峰位置左移到 3 278 cm^{-1} ,且峰强度提高,谱变宽,这是由于 PVA 的羟基与 Na^+ REC 表面的羟基生成了氢键及 PVA 的羟基与海藻酸钠分子上的羟基也生成氢键,这种分子间强烈作用加强了羟基振动吸收峰的强度且使谱带向低频移动。SA 中—COO⁻ 伸缩峰在 PVA10-SA/ Na^+ REC2 谱带中向低频区移动且强度增强,原因可能是 PVA 链上的羟基与累托石表面羟基发生化学反应产生的 Si—O—C 键增强了 C—O 键在该处的吸收强度。500 cm^{-1} 附近能看到微弱的 Si—O 弯曲振动峰,而 3 632 cm^{-1}

处 SiOH 羟基伸缩振动峰消失。PVA10-SA/ Na^+ REC2 的 IR 谱图表明 PVA-SA/ Na^+ REC2 复合材料不是简单的共混物,而是 3 种分子间存在相互作用的插层结构。

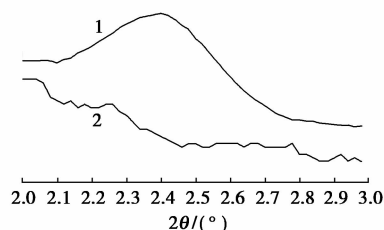


1—SA/ Na^+ REC2;2—PVA;3—PVA10-SA/ Na^+ REC2

图 1 SA/ Na^+ REC2、PVA 及 PVA10-SA/ Na^+ REC2 的 IR 图

2.2 XRD 及 TEM 分析

图 2 为复合膜的 XRD 谱图,从图 2 可以看出,SA/ Na^+ REC2 有明显的 d001 特征峰,而 PVA10-SA/ Na^+ REC2 体系 d001 峰左移,峰强度减弱,说明累托石已呈现剥离态,该三元复合体系属于插层-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 分子链上的一OH 基团和累托石片层上的一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。这从 SA/ Na^+ REC2 及 PVA10-SA/ Na^+ REC2 的 TEM 图也得到证实。

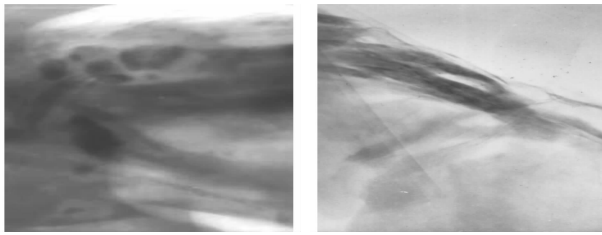


1—SA/ Na^+ REC2;2—PVA10-SA/ Na^+ REC2

图 2 SA/ Na^+ REC2 及 PVA10-SA/ Na^+ REC2 复合膜的 XRD 谱图

图 3 为 SA/ Na^+ REC2 及 PVA10-SA/ Na^+ REC2 复合膜的 TEM 图,黑色线条表示累托石黏土,白色表示 SA、PVA 基体。从 SA/ Na^+ REC2 放大 100 000 倍数的电镜照片可以看出,黏土在海藻酸钠基体中插层效果并不是十分理想,存在团聚现象。而从 PVA10-SA/ Na^+ REC2 透射电镜照片中可清晰地观察到良好的插层效果,黏土在边界处几乎达到解离

的程度。

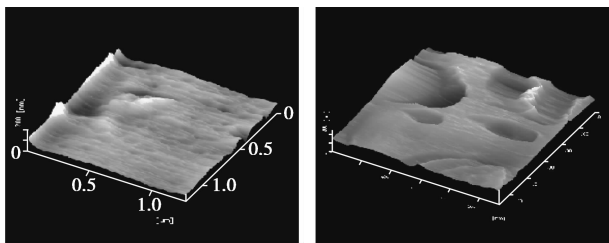


(a) SA/Na⁺REC2 (b) PVA10-SA/Na⁺REC2

图 3 SA/Na⁺REC2 及 PVA10-SA/Na⁺REC2 的 TEM 图

2.3 SEM 及 AFM 分析

图 4 为 SA/Na⁺REC2 及 PVA10-SA/Na⁺REC2 复合膜的 AFM 三维表面形貌图。从图 4 可看出, SA/Na⁺REC2 膜表面呈层状规整结构,膜表面较致密、光滑,PVA10-SA/Na⁺REC2 膜表面呈更加规整的层状结构,膜表面的光滑度更好,原因在于 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,促使 PVA 对累托石片层的吸附,而且 SA 中的羟基与 PVA 中的羟基形成的氢键,使两相能很好地相容。以上 2 种原因促进了累托石解离成更薄的片层,并使其更均匀地分散,片层在重力和表面张力的作用下,更好取向于薄膜表面的水平方向。因此说,添加一定量的 PVA 可提高复合膜的表面性能。



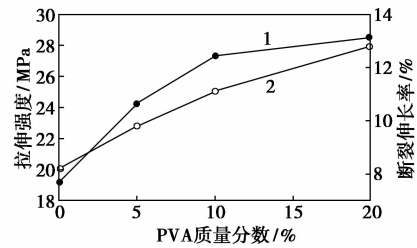
(a) SA/Na⁺REC2 (b) PVA10-SA/Na⁺REC2

图 4 SA/Na⁺REC2 及 PVA10-SA/Na⁺REC2 复合膜的 AFM 图

2.4 力学性能分析

图 5 是不同 PVA 含量下 PVA-SA/Na⁺REC2 复合膜的拉伸强度及断裂伸长率曲线。从拉伸强度曲线可以看出,PVA-SA/Na⁺REC2 复合膜的强度大于 SA/Na⁺REC2,但 PVA 用量增加,拉伸强度增加的幅度减少,实验数据表明,添加少量 PVA 对复合膜的补强效果明显,PVA 添加量过大时,补强作用逐渐减弱。原因在于累托石与海藻酸钠和 PVA 之间形成较强的 H 键、Al—O 键以及 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 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,使得体系黏度上升,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,且 PVA 与 SA 产生相分离,故其增强效果逐渐丧失。



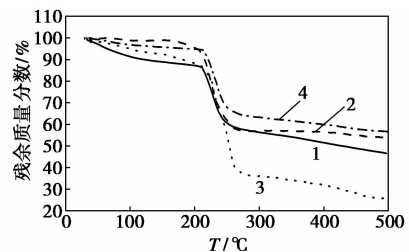
1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图 5 PVA 含量对复合膜拉伸强度及断裂伸长率的影响

从断裂伸长率曲线可以看出,增加 PVA 用量,PVA-SA/Na⁺REC2 复合膜的断裂伸长率增加,表明 PVA 对黏土改性的 SA 基复合材料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、分子链柔顺并且具有胶黏性及延展性,在膜中加入 PVA 有利于提高膜的取向度,且随着 PVA 含量的增大,Na⁺REC 的含量减小,材料交联点减少,结晶度降低,从而使膜的韧性增加。

2.5 热性能分析

图 6 是 SA 单膜、SA/Na⁺REC2、PVA10-SA/Na⁺REC2、PVA20-SA/Na⁺REC2 复合膜的 TG 曲线。



1—SA;2—PVA10-SA/Na⁺REC2;
3—PVA20-SA/Na⁺REC2;4—SA/Na⁺REC2

图 6 SA 及复合膜的 TG 曲线

从 TG 曲线可以看出,复合膜的热稳定性均高于 SA 单膜。这表明 Na⁺REC 的加入使 SA 的抗热分解能力增强,因为累托石具有高的耐热性能。从图 6 还可看出,在室温至 230℃ 范围内 PVA10-SA/

(下转第 59 页)

分析了工艺参数对轻石脑油结焦的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验采用的原料为轻石脑油(上海闪炼化工有限公司生产)和稀释剂去离子水(学校自制)。轻石脑油组分如表1所示。

表1 轻石脑油主要成分 质量分数/%

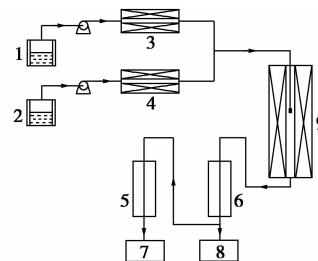
C数	正构烷烃	异构烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃
5	2.84	1.74	0.16	0.67	
6	9.08	22.98	0.79	5.22	0.02
7	3.77	17.23	0.35	10.51	0.35
8	1.06	9.96		11.08	
9	0.32	1.56		0.29	
合计	17.07	53.47	1.30	27.78	0.37

轻石脑油的馏程从初馏点到130℃,主要以链烷烃和环烷烃为主,而烯烃和芳烃含量相对较少。

1.2 结焦试验

结焦试验在自制的模拟乙烯工业裂解装置中进行,结焦试验装置示意图如图1所示。采用40 mm × 10 mm × 2 mm的HP40合金试样。将试样从180目水磨至1200目后,酒精清洗烘干后放入马弗炉中,

在900℃下保温2h,关闭加热炉,冷却至室温后取出,再在超声波中用丙酮清洗、烘干。试验前,采用精度为0.1的微量天平对试样进行称质量,然后将试样垂直悬挂在石英反应管(400 mm × Φ25 mm)的中间部位。当反应炉温度达到300℃时,开始用计量泵输入去离子水。去离子水经气化炉气化后进入反应器,使反应器在水蒸气条件下升温到裂解温度。当反应炉温度达到750℃时,用另一台计量泵将石脑油输入,裂解过程开始。



1—蒸馏水槽;2—石脑油槽;3,4—蒸汽炉;5,6—水冷却器;
7,8—冷凝水槽;9—裂解炉

图1 结焦试验装置示意图

结焦试验的工艺参数见表2。在考察裂解时间和裂解温度对结焦的影响时,为了加速结焦,稀释比为0.1。结焦试验完毕后,停止加热和进料,使试样在反应器中缓慢冷却至室温,然后取出称量。

(上接第57页)

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互溶性好且形成互穿网络结构,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PVA20-SA/Na⁺REC中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。当温度在230~280℃时,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,这可能是因为SA/Na⁺REC2中添加PVA导致Na⁺REC的含量减少,Na⁺REC良好的耐高温性凸显不明显。

3 结语

PVA-SA/Na⁺REC2复合膜的插层效果优于SA/Na⁺REC且具有良好的力学性能及热性能,PVA10-SA/Na⁺REC2的力学性能及热性能最好,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℃失重率降低3.48%。

参考文献

- [1] 乌艳,刘全勇,石锐,等. 纳米二氧化硅补强可生物降解聚酯弹性体的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(5): 1584-1595.
- [2] 冯新星,张建春,陈建勇. 纳米TiO₂诱导复合丝素蛋白膜二级结构转变的研究[J]. 功能材料,2008,39(3):479-481.
- [3] Dean K, Yu L, Wu D Y. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites [J]. Composites Science and Technology,2007,67(3/4):413-421.
- [4] Wang Xiaoying, Du Yumin, Luo Jiwen, et al. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behaviour[J]. Carbohydrate Polymers,2007,69(1):41-49.
- [5] Pongjanyakul T, Puttipatkhachorn S. Alginate-magnesium aluminum silicate films: Effect of plasticizers on film properties, drug permeation and drug release from coated tablets[J]. International Journal of Pharmaceutics,2007,333(1/2):34-44.
- [6] Ma Xiaoyan, Lu Haijun, Liang Guozheng, et al. Rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites: II. Improvement of thermal and oil-resistant properties journal of applied polymer science[J]. 2005, 96(4):1165-1169. ■