

聚乙烯醇/凹凸棒黏土纳米复合膜的制备及其性能

陈文娟^{1,2}, 康玉茹¹, 王爱勤^{1,2}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以聚乙烯醇(PVA)和提纯凹凸棒黏土(APT)为原料,采用溶液流延成膜法,制备了系列不同APT含量的PVA/APT纳米复合膜。采用XRD、FTIR和SEM对复合膜的结构进行了表征,测试了复合膜的热性能、力学性能和耐水性能。结果表明,APT可均匀分散在PVA基体中,APT的加入使得PVA的结晶度有所下降但并未改变其晶型。APT与PVA通过氢键作用,改善了复合膜的热稳定性、力学性能和耐水性。当APT含量为4%时,纳米复合膜有最优的性能。

关键词:聚乙烯醇;凹凸棒黏土;纳米复合膜;耐水性能

中图分类号: TQ 314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2011)05-0807-04

Preparation and performance of poly(vinyl alcohol) /attapulgite nanocomposite films

CHEN Wen-juan^{1,2}, KANG Yu-ru¹, WANG Ai-qin^{1,2}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Poly(vinyl alcohol) /attapulgite (PVA/APT) nanocomposite films with different APT contents were prepared using film-casting method. The microstructures of the nanocomposite films were investigated using XRD, FTIR and TEM. The thermal properties, mechanical properties and water-resistance of the nanocomposite films were also tested. The experimental results indicated that APT particles were well dispersed in the PVA matrix and crystal form of PVA was not changed by adding APT though there was a slight decrease in the crystal degree. Thermal stability, mechanical properties and water-resistance of the nanocomposite films was improved by the hydrogen bonding interaction between PVA molecular chains and APT. When APT content was 4%, the nanocomposite film had optimum performances.

Key words: poly(vinyl alcohol); attapulgite; nanocomposite film; water-resistance

近年来,无机/有机纳米复合材料的制备得到了广泛研究,其中聚合物/黏土纳米复合材料由于具有显著改善材料机械性能、阻隔性能、阻燃性能和热稳定性等优点而引起人们的广泛关注^[1-2]。聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子材料,具有较优良的成膜性能。用PVA制备的膜具有高度结晶性、化学稳定性、热稳定性和透光性等性能,被应用于医疗化工、包装、印刷纺织等领域^[3]。但由于PVA的强亲水性造成了耐水性和机械性能差等不足^[4],限制了它在高阻隔包装材料等方面的应用。为此,有研究者采用PVA与蒙脱土和二氧化硅等进行复合^[5-6],进一步改善了膜的机械性能、热稳定性和耐水性能。

凹凸棒黏土(APT)是一种富镁铝层链状结构的

硅酸盐矿物^[7],具有特殊纳米纤维状晶体结构,已在聚氯乙烯、聚丙烯、尼龙、聚氨酯、天然橡胶和聚吡咯等复合材料的改性研究中得到应用^[7-9],而采用PVA与APT复合改善膜材料性能的制备方法迄今为止未见报道。为此,本实验采用溶液流延成膜法制备了PVA/APT纳米复合膜,采用XRD、FTIR和SEM对纳米复合膜的结构进行了表征,并对膜的热性能、力学性能和耐水性能进行了测试,以其为实际应用奠定实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

17-99 聚乙烯醇(PVA),工业品,使用前在烘箱

收稿日期:2011-03-06 修改稿日期:2011-03-25

基金项目:中国科学院“西部行动”项目资助(KGCX2-YW-501)

作者简介:陈文娟(1986-),女,山东肥城人,中国科学院兰州化学物理研究所在读硕士,师从王爱勤研究员,从事功能高分子材料方面的研究。电话:13919355479, E-mail: taianwenjuan@126.com

通讯联系人:王爱勤(1963-),男,甘肃兰州人,博导,研究员。电话:0931-4968118, E-mail: aqwang@licp.cas.cn

60 ℃真空干燥 4 h; 提纯凹凸棒黏土 (APT), 化学组成为 CaO 1.29% , Al₂O₃ 10.47% , Na₂O 1.52% , MgO 20.41% , SiO₂ 64.31% , K₂O 0.13% 和 Fe₂O₃ 0.87% , 使用前过 200 目; 去离子水。

D-8401WZ 型电动搅拌器; X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪; JSM-6701F 型场发射电子扫描显微镜; NEXCUS TM 红外光谱仪; Dimand TG/DTA 分析仪; CMT4202 型电子万能试验机。

1.2 PVA/APT 纳米复合膜的制备

在 1 500 r/min 下, 将一定量的 APT 按固液比 1:20 加入到蒸馏水中, 搅拌 1.5 h, 配置成悬浮液。在搅拌下将 PVA 加入到蒸馏水中, 升温, 使其溶解, 制成 10% 的溶液。在 90 ℃ 时加入 APT 悬浮液, 1 500 r/min 下继续搅拌 2 h。冷却至室温后超声 30 min, 取适量混合液于水平洁净的玻璃板上流涎成膜, 室温干燥 24 h 后揭膜, 在 80 ℃ 的烘箱中干燥 4 h, 置于干燥器中备用。加入 APT 质量分数为 1% ~ 5% 的 PVA/APT 纳米复合膜分别标记为 PVA/APT 1 ~ PVA/APT 5。用同样的方法制备 PVA 膜以作对比。

1.3 性能测试

1.3.1 耐水性能测试 将试样称重后(质量 W_0), 浸入一定量的蒸馏水中 24 h, 取出用滤纸迅速吸干表面的水分, 称重(质量 W)。复合膜的耐水性用吸水率^[10]表示, 吸水率越低耐水性越好。吸水率的计算方法为:

$$\text{吸水率} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

1.3.2 透水率测定 采用杯子法^[11], 将膜覆在均盛有 100 mL 蒸馏水的杯子口上, 室温放置, 每隔一定时间称量杯子的质量。透水率的计算方法为:

$$\text{WVTR} = \frac{\Delta W}{S \times t}$$

式中 WVTR——透水率 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;
 ΔW ——时间 t 内透过的水的质量 g ;
 S ——有效膜面积 m^2 ;
 t ——时间 h 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

APT 粉末、PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的 XRD 分析见图 1。

由图 1 可知, APT 的特征峰出现在 $2\theta = 8.46^\circ$ 和 13.84° 处^[7], PVA 的特征峰出现在 $2\theta = 19.58^\circ$ 处^[12]。当 PVA 与 APT 复合制备成 PVA/APT 纳米复合膜后, 复合膜中 PVA 的特征峰位置没有发生变化, 峰强度降低, 说明 APT 的加入可使 PVA 的结晶

度下降。随 APT 含量的增加, PVA/APT 纳米复合膜中 APT 的特征衍射峰的强度明显增强, 这说明 PVA 与 APT 的复合是一种物理复合。

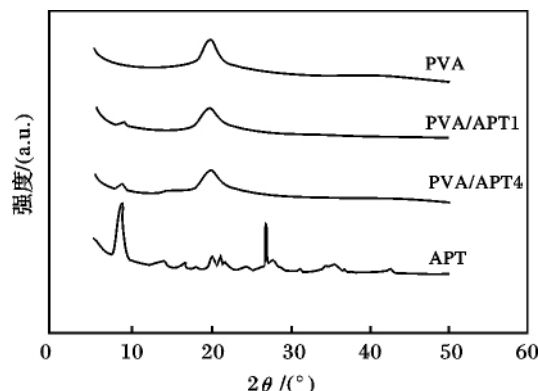


图 1 APT 粉末、PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的 XRD 图

Fig.1 XRD of APT, PVA, PVA/APT 1 and PVA/APT 4 nanocomposites film

2.2 SEM 分析

APT 粉末、PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的 SEM 见图 2。

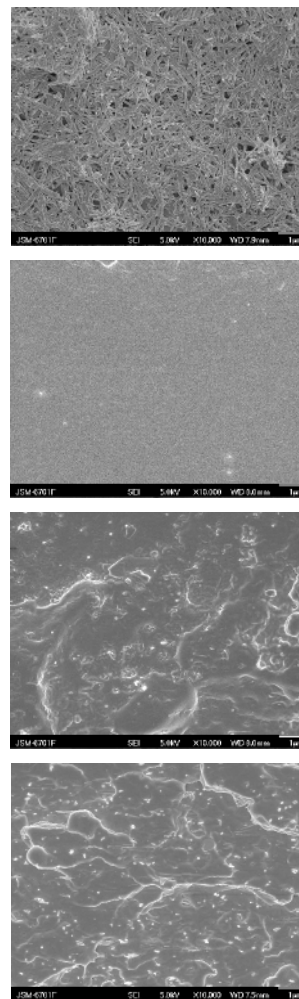


图 2 APT、PVA、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of APT, PVA, PVA/APT 1 and PVA/APT 4 nanocomposites film

APT 属于天然纳米材料, 根据地质成因不同, 棒晶的长度一般在 1~5 μm, 直径 10~40 nm。一般来说, APT 的显微结构包括三个层次^[13]: 一是凹凸棒黏土的基本结构单元, 即棒状单晶体, 简称棒晶; 二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; 三是由棒晶束(也包括棒晶)间相互聚集而形成的各种聚集体。由于范德华力和氢键相互作用, APT 原矿中棒晶多以致密的聚集体形式存在。

由图 2 可知, APT 经提纯后, 棒晶束间相互聚集而形成的各种聚集体已经基本解离, 棒晶堆积较为松散, 这为在 PVA 中的均匀分散提供了前提。PVA 膜表面比较平整光滑, 但加入 APT 后, 纳米复合膜都有凸凹不平的表面形貌, APT 棒晶杂乱的分布在纳米复合膜中, 且随 APT 含量的增加, 表面粗糙程度更加明显。APT 棒晶均匀分布于 PVA 基体中, 有利于改善 PVA/APT 纳米复合膜的综合性能。

2.3 红外光谱分析

APT 粉末、PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的红外光谱见图 3。

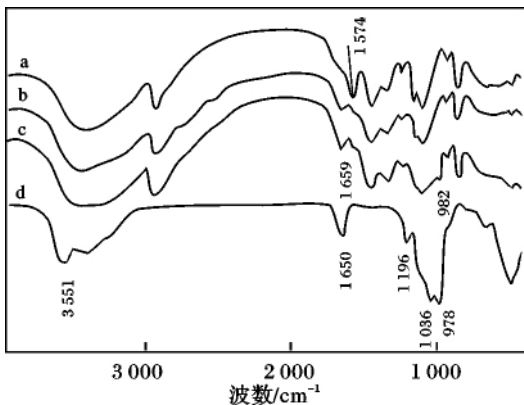


图 3 (a) PVA (b) PVA/APT 1 (c) PVA/APT 4 和 (d) APT 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of (a) PVA (b) PVA/APT 1, (c) PVA/APT 4 and (d) APT

由图 3 可知, APT 与 PVA 复合后, APT 中 3 551, 1 196 和 1 036 cm⁻¹ 的特征吸收峰消失^[14], APT 中 978 cm⁻¹ 处 Si—O 伸缩振动峰在复合膜中位移至 982 cm⁻¹ 处, 同时 APT 中 1 650 cm⁻¹ 对应的矿物结晶水特征峰在复合膜中位移至 1 659 cm⁻¹ 处, 而 PVA 中 1 574 cm⁻¹ 处吸收峰变弱, APT 含量越高, 1 574 cm⁻¹ 处吸收峰越弱, 1 659 cm⁻¹ 处吸收峰越强。PVA 分子中有羟基, 提纯后的 APT 也有表面硅羟基和结构水^[14]。红外光谱的以上变化, 说明 APT 与 PVA 的复合是通过两种物质的羟基发生相互作用的。

2.4 热重分析

PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的热失重曲线见图 4。

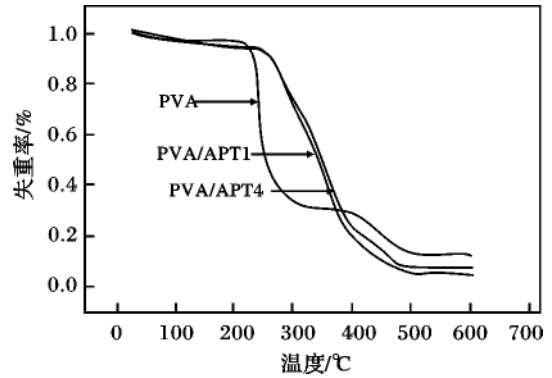


图 4 PVA、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA of PVA, PVA/APT 1 and PVA/APT 4 nanocomposites film

由图 4 可知, PVA 膜和 PVA/APT 纳米复合膜在 220~400 °C 有一个主要失重区, PVA 膜、PVA/APT 1 和 PVA/APT 4 纳米复合膜对应的分解温度分别为 223.2, 248.4 和 248.5 °C。该结果说明在 PVA 中添加 1% 的 APT, 就可以明显改善膜的热稳定性。APT 煅烧时通常在 400 °C 是一个转折点^[7], 在 400 °C 后复合膜的失重大于 PVA 膜, 其原因可能是 APT 中含有的金属离子, 尤其是三价铁离子可加速膜的分解。

2.5 复合膜的力学性能

不同 APT 含量 PVA/APT 纳米复合膜的力学性能见表 1。

表 1 PVA 和不同 APT 含量 PVA/APT 纳米复合膜的机械性质

Table 1 Mechanical properties of PVA and PVA/APT nanocomposites film with different APT contents

APT 含量/%	膜厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
0	0.035	61.93	75.94
1	0.035	63.01	73.64
2	0.035	67.93	70.15
3	0.035	68.19	66.92
4	0.035	72.09	62.67
5	0.035	65.75	70.47

由表 1 可知, 纳米复合膜的拉伸强度随 APT 含量的增加而增加, APT 含量为 4% 时达到最大。由图 2 可知, APT 棒晶杂乱的分布在纳米复合膜中, 相互交错的网络结构以及 PVA 与 APT 表面羟基的相互作用, 增强了 PVA 基体内部的结合力, 因而可有效提高拉伸强度^[8]。当 APT 含量大于 4% 时, 拉伸强度反而下降, 这可能是因为 APT 含量超过 4% 时, 刚性的 APT 棒晶过多, 它在复合膜中的拉伸速率远不及 PVA 而造成的。纳米复合膜的断裂伸长率呈现出与拉伸强度相反的趋势, 随 APT 含量的增加, 断裂伸长率逐渐减小, 其中, APT 含量为 4% 时最

小。这同样是因为随 APT 含量的增加,纳米复合膜中 APT 刚性增加所致。

2.6 复合膜的耐水性能和透水率

不同 APT 含量 PVA/APT 纳米复合膜的吸水率见图 5。

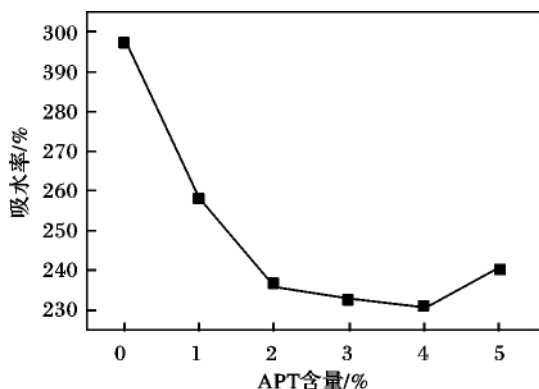


图 5 APT 含量对 PVA/APT 纳米复合膜吸水率的影响

Fig. 5 Relationship between water uptake and APT content of PVA/APT nanocomposites film

由图 5 可知,随着 APT 含量的增加,纳米复合膜的吸水率有明显下降,在 APT 为 4% 时达到最小。PVA 的吸水作用主要是表面吸附和内部溶胀。APT 本身也具有一定的亲水性,但亲水性要小于 PVA。当 PVA 与 APT 复合后,PVA 羟基与 APT 的硅羟基相互作用,减少了 PVA 吸水性羟基的数量。因此,当加入 1%~4% 的 APT 时,纳米复合膜的吸水率下降;而当 APT 含量大于 4% 时,可能是由于过量的 APT 没有与 PVA 有效相互作用所致,所以纳米复合膜的吸水率又上升。

不同 APT 含量 PVA/APT 纳米复合膜的透水率见图 6。

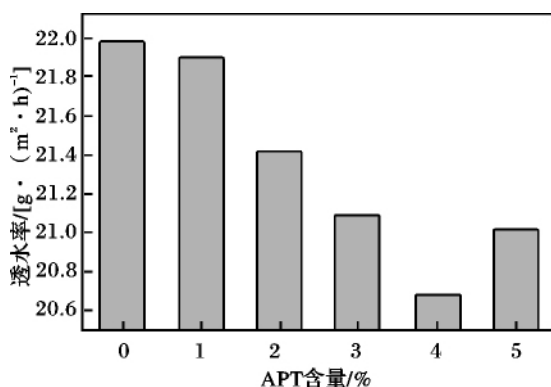


图 6 APT 含量对 PVA/APT 纳米复合膜透水率的影响

Fig. 6 Relationship between water transmission rate and APT content of PVA/APT nanocomposites film

由图 6 可知,随着 APT 含量的增加,透水率呈降低趋势,在 4% 时达到最低,与吸水率表现出了相同的趋势。可能的透水机理是 APT 棒晶均匀的分散在纳米复合膜中,使得水分子透过路径由直线变

为弯曲,路径变长,大大降低了透过率^[15]。当 APT 含量超过 4% 时透水率上升,仍是 APT 没有与 PVA 有效作用所致。

3 结论

将 APT 与 PVA 复合制备的 PVA/APT 纳米复合膜,APT 的棒晶可以均匀分散在 PVA 基体中,加入 1% 的 APT 就可以明显改善复合膜的热稳定性。APT 与 PVA 通过羟基的相互作用进行复合,当 APT 加入量为 4% 时,纳米复合膜的拉伸强度达到最优。与 PVA 膜相比,4% 的 APT 纳米复合膜吸水率降低了约 20%,透水率从 22 g/(m²·h) 降到 20.7 g/(m²·h),拉伸强度提高了 18%。APT 均匀分散在复合膜中,使水分子透过路径由直线变为弯曲,路径变长降低了透过率。当 APT 含量超过 4% 时透水率上升,是 APT 没有与 PVA 有效作用所致。

参考文献:

- [1] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35 (7): 902-958.
- [2] Choudalakis G, Gotsis A D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45 (4): 967-984.
- [3] 赵劲彤, 张学俊, 邱玉静. 可生物降解 PVA 膜的研究进展 [J]. *塑料助剂*, 2009 (6): 1-4.
- [4] 胡焱清, 李子繁, 孙红旗. 绿色高阻隔包装材料-耐水改性聚乙烯醇涂布膜 [J]. *塑料包装*, 2010 (2): 22-23.
- [5] Kaczmarek H A, Podgorski A. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*, 2007, 191 (2/3): 209-215.
- [6] 孟祥胜, 王鹏, 毛桂洁. 聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23 (1): 133-136.
- [7] 郑茂松, 王爱勤, 詹庚申. 凹凸棒石黏土应用研究 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [8] 胡盛, 杨眉, 沈上越, 等. 凹凸棒石的改性及其在天然橡胶中的应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36 (6): 858-861.
- [9] 姚超, 王文娟, 陈志刚, 等. 聚吡咯/凹凸棒石纳米复合材料的制备及导电性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37 (12): 2031-2036.
- [10] Safaa G Abd Alla, Horia M Nizam El-Din, Abdel Wahab M El-Naggar. Electron beam synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102 (2): 1129-1138.

(下转第 813 页)

75 ℃,交联树脂形成速率过快,很难有效与淀粉高分子互穿共聚,导致生成的交联树脂均匀性差,力学性能减弱。

2.4 力学性能对缓释性能的影响

在反应温度下,改变原料配比可制得不同拉伸强度的包膜材料。固定包膜材料的质量分数为4.1%,按1.3节方法制备缓释样品并测定了不同拉伸强度包膜材料25 ℃时N的溶出速率曲线,见图4。

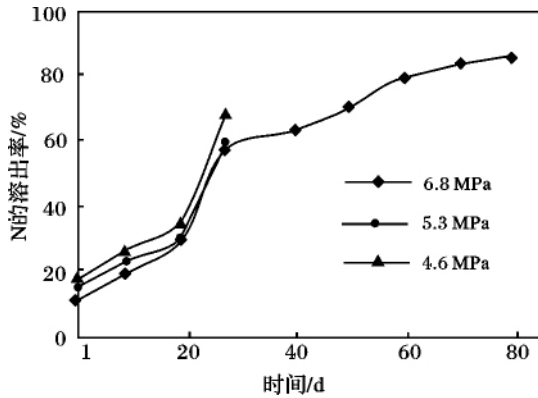


图4 不同力学性能缓释肥的释放性能

Fig. 4 Effect of various mechanical properties on slow-release capacity

由图4可知,随着包膜拉伸强度的增加,缓释肥的缓释性增强,尤以24 h静水实验缓释性效果改善最为明显。当拉伸强度为6.8 MPa时,所制缓释肥符合GB/T23348—2009规定的缓释指标要求,此包膜材料合成原料淀粉、甘油、PVA、甲醛的质量比20:4.5:6.0:12,当为原料的最佳配比。

3 结论

(1) 以淀粉为主体原料,利用甲醛为交联剂,使淀粉、甘油、聚乙烯醇共聚后,在尿素表面胶结成膜,制得了缓释包膜尿素,在膜质量分数为4.1%时,缓释效果理想,材料生物降解性好,污染小。

(2) 通过测绘溶出曲线,可以看出,包膜肥料的缓释性与膜材料的拉伸强度正向相关,为相关进一步研究提供了重要方向。

(3) 释放曲线呈近“S”型,据之推测,包膜缓释肥的释放机制可能为溶胀-扩散释放机理,分为三个阶段:初期,水渗透包膜孔隙,在包膜内面由外而内溶解尿素,形成尿素溶液,溶胀使包膜内压大于外压,一方面导致使包膜孔径增大,另一方面尿素溶液溢出包膜,为尿素释放缓慢期;中期,包膜发生轻微降解,孔径进一步增大或者数目增多,此时包膜内压与外压已经平衡,尿素的溢出以扩散为主,为尿素快速释放期;后期,包膜进一步降解的同时,薄膜内尿素溶液的浓度逐渐降低,尿素释放相对中期较为缓慢,直至尿素完全释放,包膜完全降解。

参考文献:

- [1] 罗斌,束维正.缓控释肥的研究现状及展望[J].化肥设计,2010,48(6):58-60.
- [2] Anna Jarosiewicz, Maria Tomaszewska. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations [J]. J. Agric Food Chem 2002(50):4634-4639.
- [3] Hanafi M M, Eltaib S M, Ahmad M B et al. Evaluation of controlled-release compound fertilizers in soil [J]. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2002, 33: 1139-1156.
- [4] Avi Shaviv, Smadar Raban, Elina Zaidel. Modeling control-led nutrient release from polymer coated fertilizers: Diffusion release from single granule [J]. Environ Sci Technol 2003(37):2251-2256.
- [5] 王国喜,李青山,茹铁军,等.聚氨酯缓/控释肥制备与膜层表征[J].聚氨酯工业,2010,25(3):16-18.
- [6] 张斌,刘亚青,高建峰,等.互穿网络型高分子NPK缓释肥的研究[J].化肥设计,2007,45(4):58-59.
- [7] 万连步,陈宏坤,高葛雨.我国缓控释肥产业化亟待解决的若干问题[J].磷肥与复肥,2009,24(3):9-10.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准管理委员会. GB/T23348—2009 缓释肥料国家标准[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [9] (上接第810页)
- [10] Kokabi M, Sirousazar M, Hassan Z M. PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing [J]. European Polymer Journal 2007, 43(3):773-781.
- [11] 王丹,刘鹤,商士斌,等.聚乙烯醇与纤维素纳米晶体复合膜材料的制备与性能研究[J].林产化学与工业,2009,29(10):43-46.
- [12] 周杰,刘宁,李云,等.凹凸棒石粘土的显微结构特征[J].硅酸盐通报,1999,18(6):50-55.
- [13] Gionis V, Kacandes G H, Kastiris I D et al. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy [J]. American Mineralogist 2006, 91(7):1125-1133.
- [14] Duangkaew P, Wootthikanokkhan J. Methanol permeability and proton conductivity of direct methanol fuel cell membranes based on sulfonated poly(vinyl alcohol)-layered silicate nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science 2008, 109(1):452-458.