

功能材料

酸处理凹凸棒黏土对 PVA/APT 纳米复合膜理化性能的影响

陈文娟^{1,2}, 黄大建^{1,2}, 王爱勤^{1*}

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所 盱眙凹土应用技术研发中心, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院 北京 100049)

摘要:在固体与液体质量比(简称固液比,下同)为1:10时,将凹凸棒黏土(APT)分别采用体积分数1%盐酸、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液进行处理。以聚乙烯醇(PVA)和各种酸处理APT为原料,采用溶液-流延成膜法,制备了系列PVA/APT纳米复合膜。采用FTIR、SEM和XRD对PVA/APT纳米复合膜的结构进行了表征,测试了PVA/APT纳米复合膜的力学性能和耐水性能。结果表明,酸处理能溶出APT孔道中的杂质和碳酸盐,提高棒晶束的分散程度,因而APT可均匀分散在PVA基体中。与APT原土相比,酸处理APT明显改善了纳米复合膜的力学性能和耐水性能。其中,以 HClO_4 处理APT时纳米复合膜的性能最优,拉伸强度及断裂延伸率分别提高了29.3%和74.9%,耐水性提高了32.2%。

关键词:纳米复合膜; 聚乙烯醇; 凹凸棒黏土; 酸处理; 性能; 功能材料

中图分类号:TQ325.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2011)11-1055-05

Influence of Acidification of APT on the Properties of PVA/APT Nanocomposite Films

CHEN Wen-juan^{1,2}, HUANG Da-jian^{1,2}, WANG Ai-qin^{1*}

(1. R & D Center of Xuyi Attapulgite Application Technology, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Attapulgite (APT) was treated with 1% (volume fraction) HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 and $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solution at a ratio of solid to liquid of 1:10. Subsequently, using film-casting method, a series of poly(vinyl alcohol)/attapulgite (PVA/APT) nanocomposite films were prepared from the raw materials of poly(vinyl alcohol) and APT treated with different acids. The microstructures of the nanocomposite films were characterized by means of FTIR, SEM and XRD, and the mechanical properties and water-resistance of the nanocomposite films were tested. The experimental results indicate that the method of acid treatment can increase the dispersity of APT by dissolving the impurities and carbonate in the pore canal, and then APT can be dispersed better in PVA matrix, which significantly improved the mechanical properties and water-resistance of the nanocomposite films. Compared with natural APT, when APT treated with 1% (volume fraction) HClO_4 was added, the nanocomposite film exhibited optimum performances: the tensile strength, elongation at break and water resistance of the nanocomposite films increased by 29.3%, 74.9% and 32.2%, respectively.

Key words: nanocomposite film; poly(vinyl alcohol); attapulgite; acids treated; property; functional materials

Foundation item: Jiangsu Province Major Innovation Project (BY2010012)

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子材料,由于具有较优良的成膜和可生物降解等性能,在医疗、化

收稿日期:2011-07-14; 定用日期:2011-08-29

基金项目:江苏省重大创新项目(BY2010012)

作者简介:陈文娟(1986-),女,硕士研究生。联系人:王爱勤(1963-),男,研究员,博士生导师, E-mail: aqwang@licp.cas.cn。

工、包装和印刷、纺织等领域已经得到了应用^[1]。但是 PVA 膜的耐水性能差,在很大程度上又限制了它的推广和应用^[2]。目前我国在耐水性 PVA 膜研究和应用方面已取得长足进展,但仍存在改性工艺复杂、可操作性差、引入原材料品种多、成本高或者催化剂或交联剂为强酸强碱或有刺激性气味等缺陷,不能适应大规模生产需求和环境友好等方面的要求。

近年来,聚合物/黏土纳米复合材料由于显著改善机械性能、阻隔性能、阻燃性能和热稳定性等优点而引起人们的关注^[3]。采用 PVA 与二氧化硅进行复合,通过互穿网络结构,可进一步改善膜的综合性能^[4]。将 PVA 与蒙脱土进行复合,也可以显著改善膜的耐水性能和机械性能^[5-6]。凹凸棒黏土(APT)是一种层链状结构的富镁铝硅酸盐矿物,具有特殊的纳米纤维状晶体结构,已在复合材料的改性研究中得到广泛应用^[7-8]。王爱勤等采用 PVA 与 APT 复合制备了 PVA/APT 有机无机纳米复合膜,发现在 APT 添加量为 4% (质量分数) 时有较好的性能^[9]。但由于范德华力和氢键相互作用,APT 原矿中纳米纤维状晶体多以致密的聚集体形式存在^[10],而酸化处理可分解 APT 原矿中粒间杂质胶结物和碳酸盐矿物,实现纤维束间的解聚^[11]。采用盐酸、H₂SO₄ 和 H₃PO₄ 处理 APT 已有文献报道^[12-14],但采用 HClO₄ 和 H₄P₂O₇ 处理 APT 还鲜见报道。为此,本实验采用体积分数 1% 的盐酸、H₂SO₄、H₃PO₄、HClO₄ 和 H₄P₂O₇ 溶液对 APT 进行处理,然后制备了 PVA/APT 纳米复合膜,在结构表征的基础上,考察了各种酸处理 APT 对纳米复合膜的力学性能和耐水性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乙烯醇(PVA, 型号 17-99),兰州新西部维尼纶有限公司,使用前在烘箱 60 ℃ 真空干燥 4 h;凹凸棒黏土(APT)由江苏玖川纳米材料科技有限公司提供,使用前过 200 目筛。盐酸、H₂SO₄、H₃PO₄、HClO₄ 和 H₄P₂O₇ 皆为 AR。

D-8401WZ 型电动搅拌器:天津市华兴科学仪器厂;X 射线衍射仪:X'Pert PRO 型,荷兰 Panalytical 公司;场发射电子扫描显微镜:JSM-6701F 型,日本 JEOL 公司;测试前样品经喷金处理;红外光谱仪:Nexus TM,美国 Thermo Nicolet 公司,KBr 研磨压片。

1.2 过程

1.2.1 酸处理 APT 的制备

在固体与液体质量比(简称固液比,下同)为 1:10 时,将 APT 分别采用体积分数 1% 的盐酸、H₂SO₄、H₃PO₄、HClO₄ 和 H₄P₂O₇ 溶液在 1 000 r/min 下搅拌 3 h。将 APT 悬浮液过 200 目筛,除去石英

和沙子等杂质后离心除水,在 110 ℃ 烘干后磨粉过 200 目筛,得到不同类型酸处理的 APT 样品,分别标记为 AAPT1、AAPT2、AAPT3、AAPT4 和 AAPT5。

1.2.2 PVA/APT 纳米复合膜的制备

在 1 500 r/min 下,将各种酸处理 APT 按固液比 1:20 加入到蒸馏水中,搅拌 1.5 h 配制成质量分数 4% 的悬浮液。在搅拌下将 PVA 加入到蒸馏水中,升温使其溶解,制成质量分数 10% 的溶液,之后在 90 ℃ 时加入 PVA 质量分数 4% 的 APT 悬浮液,1 500 r/min 下继续搅拌 2 h,混合液冷却至室温后超声 30 min,取适量混合液于水平洁净的玻璃板上流延成膜,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。制备的复合膜依次标记为 PVA/AAPT1 ~ PVA/AAPT5,对比样为加入未经酸处理 APT 的复合膜,标记为 PVA/AAPT0。

1.2.3 力学性能测试

电子万能试验机:CMT 4202 型深圳市新三思材料检测有限公司,拉伸速率为 10 mm/min,温度为 23 ℃,试样尺寸为 10 cm × 10 mm。

1.2.4 耐水性能测试

试样先在 60 ℃ 烘干 10 h,称量(质量记为 m_0),浸入一定量的蒸馏水中 24 h,取出后 60 ℃ 烘干 6 h,称量(质量记为 m)。材料的耐水性用膜的水溶失重率 MLF(mass loss fraction of film)来表示,MLF 值越低耐水性能越好。计算公式为:

$$\text{MLF}/\% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是 APT 酸处理前后的红外光谱图。

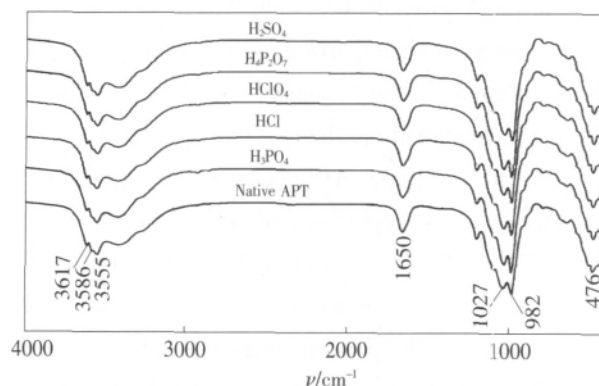


图 1 原土和各种类型酸处理 APT 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of natural APT and APT treated with different types of acids

由图 1 可见,经不同类型酸处理后 APT 特征吸收峰没有本质的区别,但位于 3 586 cm⁻¹ 处的 Al—Fe—OH 伸缩振动吸收峰几乎消失,说明 APT 层间的

铝离子和铁离子可与 H^+ 发生交换作用。红外光谱的最大变化是位于 982 cm^{-1} 和 $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处的 $Si-O-Si$ 吸收峰强度明显不同, 经不同类型酸处理后位于 982 cm^{-1} 处的吸收峰变强, 表明酸化处理后 APT 四面体结构单元中的精细结构^[15]。这是因为酸处理能溶出 APT 孔道中的杂质和碳酸盐, 实现纤维束间的解聚^[11], 这有利于 APT 在复合材料中的分散。

PVA 膜、PVA/AAPT0、PVA/AAPT1 和 PVA/AAPT4 纳米复合膜的红外光谱如图 2 所示。

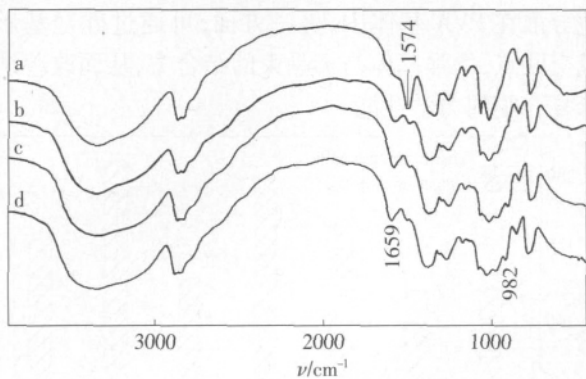


图 2 (a) PVA、(b) PVA/AAPT0、(c) PVA/AAPT1 及 (d) PVA/AAPT4 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of (a) PVA, (b) PVA/AAPT0, (c) PVA/AAPT1 and (d) PVA/AAPT4

由图 2 可见, APT 与 PVA 复合后, 在 APT 中位于 $3\,617$ 、 $3\,555$ 、 $1\,027$ 和 476 cm^{-1} 处的特征吸收峰消失^[15], 而位于 978 cm^{-1} 处的 $Si-O$ 伸缩振动峰在纳米复合膜中位移至 982 cm^{-1} 处, 同时 APT 中位于 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处对应的结晶水特征峰在纳米复合膜中位移至 $1\,659\text{ cm}^{-1}$ 处, 而 PVA 中位于 $1\,574\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰变弱。红外光谱的以上变化, 说明 APT 与 PVA 之间可能通过氢键发生了相互作用。PVA/AAPT1 及 PVA/AAPT4 与 PVA/AAPT0 纳米复合膜相比, 位于 $1\,659\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰更强, 说明 APT 酸处理后更有利于与 PVA 的复合。

2.2 SEM 分析

一般来说, APT 的显微结构包括 3 个层次: 一是 APT 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^[10]。由于范德华力和氢键相互作用, APT 原矿中纳米纤维状晶体多以致密的聚集体形式存在。不同酸处理 APT 的 SEM 照片见图 3。可以看出, APT 经不同酸处理后, 棒晶束间相互聚集而形成的各种聚集体已基本解离, 其中经 H_2SO_4 处理的 APT 棒晶束分散比较均一, 而经 H_3PO_4 和 $H_4P_2O_7$ 处理后的 APT 棒晶束呈杂乱无章状堆积, 同时棒晶束变短。

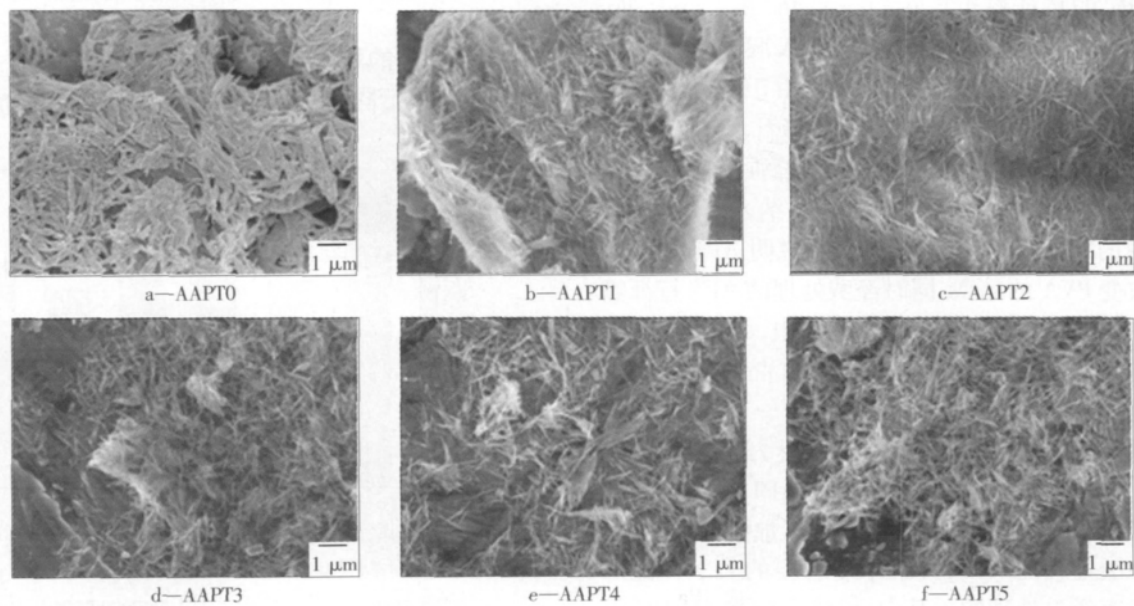


图 3 不同酸处理 APT 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of APT treated with different types of acids

PVA 膜、PVA/AAPT0、PVA/AAPT1 和 PVA/AAPT4 纳米复合膜的 SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可见, PVA 膜表面平整光滑, 但加入 APT 后纳米复合膜都有凹凸不平的表面形貌。加入天然 APT 后, 纳米复合膜中可以见到一定程度团聚的棒晶束, 而经酸处理后的 APT 均能得到棒晶均匀分散的复

合膜。APT 棒晶均匀分布在 PVA 基体中有利于改善综合性能。

2.3 XRD 分析

天然 APT 和经盐酸、 $HClO_4$ 处理的粉末、PVA 膜、PVA/AAPT1 和 PVA/AAPT4 纳米复合膜的 XRD 分析如图 5 所示。

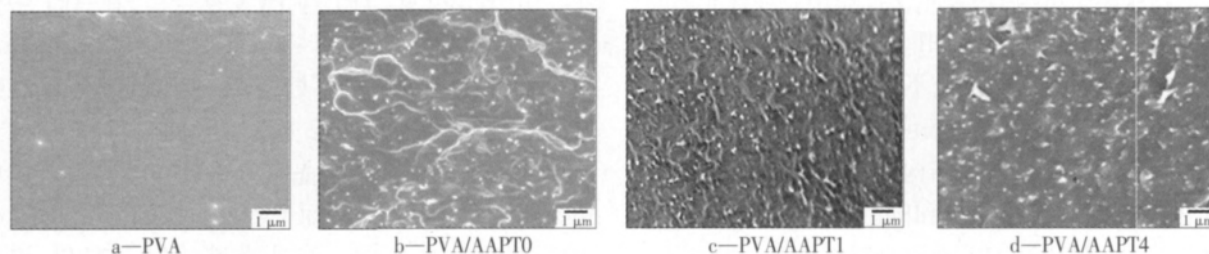


图 4 PVA 膜及 PVA/AAPT 纳米复合膜的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of PVA film and PVA/AAPT nanocomposite films

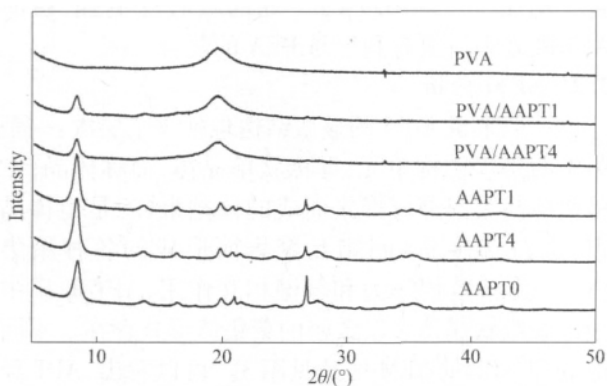


图 5 AAPT0、AAPT1、AAPT4 粉末、PVA 膜、PVA/AAPT1 和 PVA/AAPT4 纳米复合膜的 XRD 图

Fig. 5 XRD curves of AAPT0, AAPT1, AAPT4, PVA, PVA/AAPT1 and PVA/AAPT4 nanocomposite films

AAPT 的特征峰出现在 $2\theta = 8.46^\circ$ 和 13.84° 处, 26.74° 处是石英的特征吸收峰, PVA 膜的特征峰出现在 $2\theta = 19.58^\circ$ 处。经酸处理后, 由于棒晶束的部分解离及杂质的去除, AAPT 中凹凸棒石含量增加, 因而凹凸棒石特征峰强度增加, 石英峰强度降低。当 PVA 与 AAPT 复合制备成 PVA/AAPT 纳米复合膜后, PVA 膜的特征峰没有发生变化, 这说明 AAPT 的加入并未改变 PVA 的晶型, 同时经酸处理的 AAPT 特征峰仍出现在 PVA/AAPT 纳米复合膜中, 该结果说明 PVA 与 AAPT 复合是一种不改变 PVA 晶型的复合。

2.4 复合膜的力学性能

不同酸处理 AAPT 对纳米复合膜力学性能的影响如图 6 所示。可以看出, 酸处理 AAPT 可以有效提高纳米复合膜的力学性能, 在相同添加量下, 无论哪种价态酸处理的 AAPT, 其纳米复合膜的力学性能都好于没有经过处理的。其中, 以体积分数 1% HClO_4 处理过的 AAPT 对纳米复合膜力学性能的改善最优。与加入未经酸处理 AAPT 纳米复合膜相比, 拉伸强度由 60.70 MPa 提高到 78.49 MPa, 提高了 29.3%; 断裂延伸率由 121% 提高到 211.58%, 提高了 74.9%。AAPT 常伴生有石英砂和碳酸盐等杂质, 适当的酸处理可以促进粒间杂质胶结物和碳酸盐矿物的分解, 使聚集态的棒晶打开, 从而有利于在复合材料中的分散^[11]。此外, 酸处理的 AAPT 可以活化硅羟基, 因而在与 PVA 复合时, 一方面 AAPT 棒晶束可以更均匀

地分散在 PVA 基体中, 另一方面, 可通过硅羟基形成交联点, 增强基体与棒晶束的结合力, 从而改善纳米复合膜的力学性能。

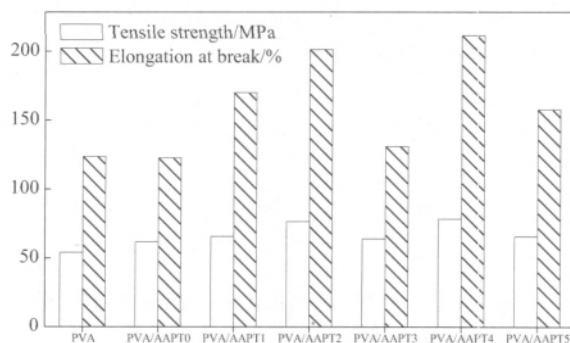


图 6 不同酸处理 AAPT 对复合膜机械性能的影响

Fig. 6 Effect of AAPT treated with different types of acids on the mechanical properties of PVA/AAPT nanocomposite films

2.5 复合膜的耐水性能

图 7 为不同酸处理 AAPT 对纳米复合膜耐水性能的影响。

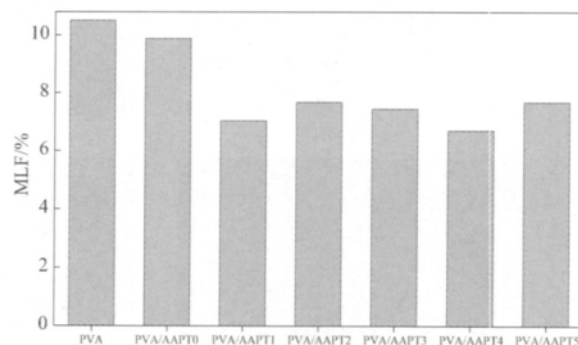


图 7 不同酸处理的 AAPT 对复合膜耐水性能的影响

Fig. 7 Effect of AAPT treated with different types of acids on water resistance of PVA/AAPT nanocomposite films

可以看出, 经不同酸处理的 AAPT 其耐水性能均好于未处理的。其中以体积分数 1% HClO_4 处理 AAPT 对纳米复合膜耐水性提高最为显著, 与未经酸处理 AAPT 相比, 提高了 32.2%。酸处理后的 AAPT 提升了复合膜的交联度, 避免了相分离, 得到的透明均质膜既保留了纯 PVA 膜的特性, 又保留了 AAPT 材料的强度, 因而弥补了 PVA 膜强度低的缺陷, 在包装材料等领域将具有广阔的应用前景。 (下转第 1111 页)

数的增大,析晶时间无明显变化。

(3) 随着掺杂 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 质量分数增大,磷酸脲粒度显著减小,且掺杂 Al^{3+} 比掺杂 Fe^{3+} 引起的粒度变化幅度大。掺杂 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 时,随着掺杂质量分数增大,粒度也呈下降趋势,但变化幅度不大。掺杂 F^- 时,随着掺杂质量分数的增大,粒度先逐渐减小,当掺杂质量分数大于 0.2% 后,因晶体聚集导致表面观粒度逐渐增大。

(4) 掺杂 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 F^- 时,磷酸脲晶形不规则,聚集明显。掺杂 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 时,磷酸脲晶形基本不变,仍为棱柱状,且颗粒分散,流动性好,晶体透明。

参考文献:

- [1] 张宏. 磷酸脲产品的开发研究现状[J]. 青海大学学报: 自然科学版, 2000, 18(2): 17-18.
- [2] 李长彪, 李荫泉, 彭延明. 磷酸脲的结构及其物化性能的测定[J]. 化学与催化, 1988(3): 59-61.
- [3] 王敏. 磷酸脲的用途和发展前景[J]. 化工生产与技术, 2004, 11(3): 23-24.

(上接第 1058 页)

3 结论

酸处理 APT 有利于棒晶束的解离和硅羟基的活化,因而与 PVA 的复合更加均匀。与未经酸处理的 APT 相比,将不同类型酸处理的 APT 与 PVA 复合制备的 PVA/APPT 纳米复合膜,其力学性能和耐水性都有明显提高。其中以体积分数 1% HClO_4 处理 APT 制备的纳米复合膜性能最优,其拉伸强度、断裂延伸率和耐水性分别提高了 29.3%、74.9% 和 32.2%。

参考文献:

- [1] Semenzim V L, Basso G G, Da Silva D A *et al.* Synthesis and characterization of novel, highly crystalline poly(vinyl alcohol) microspheres for chemoembolization therapy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(3): 1417-1423.
- [2] Yang C C. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol) / montmorillonite / poly(styrene sulfonic acid) proton-conducting composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7): 4419-4431.
- [3] Choudalakis G, Gotsis A D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(4): 967-984.
- [4] Kim Seong Woo. Preparation and barrier property of poly(vinyl alcohol) / SiO_2 hybrid coating films[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008, 25(5): 1195-1200.
- [5] Soundararajah Q Y, Karunaratne B S B, Rajapakse R M G. Mechanical properties of poly(vinyl alcohol) montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Composite Materials, 2010, 44(3): 303-311.

- [4] Patek, Vladimir, Macho *et al.* Single step producing of urea phosphate[P]. CZ: 745028, 1980-06-15.
- [5] Hagin J, Lowengart A. Fertigation for minimizing environmental pollution by fertilizers[J]. Fert Res, 1996, 43: 5-7.
- [6] 解田, 段永华, 胡宏, 等. 湿法磷酸悬浮净化制取磷酸脲的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(5): 16-18.
- [7] 杨晓辉, 刘利军, 李文强, 等. 湿法磷酸合成磷酸脲的工艺研究[J]. 宁夏工程技术, 2006, 5(1): 48-49.
- [8] 张群, 解田, 王书林, 等. 湿法磷酸合成磷酸脲中活化剂 RX-III 的应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2009, 38(11): 8-9.
- [9] 邹孟怡, 武斌. 萃取净化磷酸制备磷酸二氢钠过程及结晶介稳特性[J]. 化学工程, 2011, 39(5): 98-99.
- [10] 张健, 叶世超, 陈晓东, 等. 影响磷酸脲生成质量因素的实验研究[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(1): 86-87.
- [11] 蒋丽红, 罗康碧, 李沪萍. 复盐结晶法生产磷酸二氢钾结晶动力学研究[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33(6): 8-10.
- [12] Zaitseva N, Carman L, Smolsky I *et al.* The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals[J]. J Cryst Growth, 1999, 204: 512-524.
- [13] 党亚固, 费德君, 胡秀英, 等. 杂质对于磷酸二氢钾结晶的影响研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(6): 913-914.

- [6] Abd Alla S G, El-Din H M N, El-Naggar A W M. Electron beam synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) / montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1129-1138.
- [7] Li W, Adams A, Wang J D *et al.* Polyethylene/palygorskite nanocomposites: preparation by in situ polymerization and their characterization[J]. Polymer, 2010, 51(21): 4686-4697.
- [8] Liu Y, Wang W B, Wang A Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) / attapulgite hydrogel composites[J]. Desalination, 2010, 259(1/2/3): 258-264.
- [9] 陈文娟, 康玉茹, 王爱勤. 聚乙烯醇/凹凸棒黏土纳米复合膜的制备及其性能研究[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 807-810.
- [10] 周杰, 马毅杰. 凹凸棒石粘土的显微结构特征[J]. 硅酸盐通报, 1999, 18(6): 50-55.
- [11] Zhang J P, Wang Q, Chen Hao *et al.* XRF and nitrogen adsorption of acid activated palygorskite[J]. Clay Minerals, 2010, 45: 145-156.
- [12] Abdullat N, Weaver C E. Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgite) and sepiolite[J]. Clays and Clay Minerals, 1969, 17(3): 169-173.
- [13] Barrios M S, Gonzalez L V F, Rodriguez M A V *et al.* Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties[J]. Applied Clay Sciences, 1995, 10: 247-258.
- [14] Myriam M, Suárez M, Martín-Pozas J M. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment[J]. Clays and Clay Minerals, 1998, 46: 225-231.
- [15] 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: 1125-1133.