

PVA-壳聚糖/有机累托石复合膜的结构与性能

杨连利, 张卫红, 孟小华
(咸阳师范学院, 咸阳 712000)

摘要: **目的** 将聚乙烯醇(PVA)引入壳聚糖(CS)/有机累托石(OREC)复合体系制备插层效果、力学性能、抗紫外老化及阻隔性能良好的插层纳米复合膜。**方法** 利用溶液流延法制备 PVA-CS/OREC 系列复合膜, 以 XRD 及 SEM 研究复合膜的插层结构及 OREC 在基体中的分散性, 研究复合膜的力学性能、抗紫外辐射性及水蒸气透过性。**结果** OREC 及 PVA 添加量较少时可与 CS 形成良好的插层结构。当 OREC 质量分数为 2%, PVA 质量分数为 10%时的复合膜(标记为 PVA10-CS/OREC2)插层结构最好, OREC 在 CS 及 PVA 基体中分散性最好, 与 OREC 质量分数为 2%且不含 PVA 的复合膜(标记为 CS/OREC2)相比, 拉伸强度提高 42.2%, 断裂伸长率提高 30%, 水蒸气透过量降低 10.2%, 复合膜经紫外辐射后拉伸强度保持率、断裂伸长保持率仍达 82.5%及 68.2%。**结论** PVA10-CS/OREC2 膜可作为医用膜和药品、食品等的包装材料。

关键词: 壳聚糖; 有机化累托石; 聚乙烯醇; 复合膜

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0080-005

Structure and Properties of Polyvinyl Alcohol-Chitosan/Organic Rectorite Composite Film

YANG Lian-li, ZHANG Wei-hong, MENG Xiao-hua
(Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

ABSTRACT: Intercalated nanofilms with excellent intercalation effect, mechanical properties, anti-ultraviolet properties as well as barrier properties are obtained by introducing polyvinyl alcohol into chitosan/organic rectorite composite system. The polyvinyl alcohol (PVA)-chitosan (CS)/organic rectorite (OREC) series films were prepared by solution casting. The intercalation structure and dispersity of OREC in the matrix of composite films were analyzed by XRD and SEM. The mechanical and anti-ultraviolet properties as well as water vapor permeability were investigated. The results showed that the excellent intercalation structure of PVA-CS/OREC composite films could be obtained with low OREC and PVA content. The PVA10-CS/OREC2 composite film had the best intercalation structure when the mass fraction of OREC and PVA were 2% and 10% respectively. OREC had the best dispersity in the matrix of CS and PVA. Compared with the composite film (CS/OREC2) with 2% OREC but no PVA, the tensile strength and the elongation at break were 42.2% and 30% respectively higher and the water vapor transmission reduced by 10.2%. The tensile strength and elongation break of composite film by untraviolated radiation maintained at 82.5% and 68.2% respectively. In conclusion, PVA10-CS/OREC2 film can be used as medical film and also packing materials for food and pharmaceuticals, etc.

KEY WORDS: CS; OREC; PVA; composite film

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 陕西省自然科学基金(2014JM2049); 陕西省教育厅科学基金(12JK0610)

作者简介: 杨连利(1968—), 女, 陕西咸阳人, 博士, 咸阳师范学院教授, 主要研究方向为天然高分子改性和复合材料。

合成类塑料膜以其轻质量、高强度、低成本、易加工等优点广泛应用在包装、化妆品及医药等领域。绝大多数合成塑料很难降解,故研发可降解塑料成为当今热点之一^[1-5]。壳聚糖具有生物活性、生物相容性、抗菌性且易成膜等优点,已在食品、药物、医学及组织工程等方面得到了广泛应用。单独的壳聚糖膜力学性能、气液阻隔性、热性能及抗紫外能力差,这大大限制了其应用范围。许多学者尝试优化壳聚糖性能,如交联、共混及形成壳聚糖基复合材料^[6-9]。

累托石是一种层状铝硅酸盐粘土矿物,在我国产量大、品质高。累托石阳离子交换容量高、分散性及悬浮性好,膨胀性大,抗高温和紫外能力强。累托石已被广泛应用在吸附、催化材料、涂料、医药载体及润滑脂等方面^[2,5,10-12]。Wang 等^[6]把壳聚糖和经有机化处理的原累托石通过水溶液混和制得插层复合膜,该复合膜具有良好的力学性能、抗紫外辐射性、抗菌性及对牛血清蛋白的缓释性。Li^[7]等通过浇注-溶剂蒸发技术制备壳聚糖/几丁质须/累托石三元复合膜。该三元复合膜相对于壳聚糖/几丁质须及壳聚糖/累托石二元复合膜具有更优异的热稳定性、抗菌性,且几丁质须及累托石填充剂质量与壳聚糖质量比为 3:25 时,膜拉伸强度及断裂伸长率分别达 17 MPa 和 129%,该膜可作为食品包装材料。

该课题组前期把壳聚糖和经煅烧、钠化及有机化处理的累托石利用溶液流涎法制得壳聚糖/有机累托石插层纳米复合膜,实验发现该复合膜的力学性能、热性能、溶胀性及对药物的吸附-缓释性等均明显优于单独壳聚糖膜,但同时又发现复合材料中存在累托石团聚现象,且复合膜性能改善幅度没有令人满意。聚乙烯醇是可生物降解的水溶性高分子,成膜性及力学性能良好,作为包装材料及医用膜具有独特优势^[2,7,8,13-15]。考虑到聚乙烯醇分子链上的—OH 基团和累托石片层上的—SiO—基团之间以及与壳聚糖的氨基、羟基间均能以氢键结合,增强复合材料插层效果,改善复合膜各项性能,因此该实验将聚乙烯醇引入壳聚糖/有机累托石复合体系,制备出聚乙烯醇-壳聚糖/有机累托石系列复合膜。该实验研究了复合膜的微观结构、力学性能、抗紫外辐射性能及抗水蒸汽透过性,预期得到一种力学性能优异,抗紫外性及抗水蒸汽透过性良好的环境友好型医用膜、药品内包装膜及食品包装材料等。

1 实验

1.1 主要材料及仪器

材料:累托石(REC),湖北钟祥名流累托石开发有限公司,经实验室 850 °C 煅烧及焦磷酸钠处理得到钠化累托石(Na^+REC)^[12],以及十六烷基三甲基溴化铵处理得到有机化累托石(OREC)^[10];焦磷酸钠,天津博迪化工有限公司,分析纯;十六烷基三甲基溴化铵,菏泽市三和源化工有限公司,化学纯;聚乙烯醇(PVA),抚顺石化公司,化学纯;壳聚糖(CS),天津市克密欧化工试剂有限公司,化学纯。

仪器:MF-900 型马弗炉;DPmax23C 型 X-射线衍射仪;KYKY1000B 型扫描电镜仪;ZMGI250 拉伸试验机;Model ZF-1 紫外灯。

1.2 复合膜的制备

取一定量的 OREC,分散于乙醇水溶液(10%)中,搅拌 5 min,形成质量分数为 3%的液体,滴加 CS 质量分数为 10%的甘油,超声分散 10 min。取一定量 PVA,配成水溶液,加入 OREC 悬浮液中,升温至 90 °C,保温并强力搅拌 0.5 h,再向混合液加入质量分数为 3%的 CS 醋酸溶液,搅拌 3 h 形成均匀透彻液体。流涎在玻璃板上,于 60 °C 干燥成膜。在复合膜中 OREC 含量为壳聚糖质量的 2%,PVA 含量为壳聚糖质量的 10%时,将复合膜标记为 PVA10-CS/OREC2,复合膜中其他 OREC 及 PVA 含量时的标记依次类推。

1.3 性能测试与表征

X-射线衍射(XRD)分析,采用日本理学 DPmax23C 型 X-射线衍射仪测试;扫描电镜(SEM)分析,采用美国 KYKY1000B 扫描电镜仪;复合膜的拉伸强度和断裂伸长率测试,采用承德市金建检测仪器有限公司 PT-1036PC 万能材料试验机;复合膜的抗紫外老化性能测试,利用中国上海金鹏分析仪器有限公司 Model ZF-1 型号紫外灯辐射(时间是 30 d,辐射功率为 6 W,试样和光源的距离为 0.1 m),测试辐射前后复合膜拉伸强度及断裂伸长率的变化情况。

复合膜的水蒸气透过量(T_w)根据拟杯子法测定(GB/T 1037—1988)。 T_w 以下列公式计算:

$$T_w = \frac{q \times 24}{t \times S} \quad (1)$$

式中: T_w 为水蒸气透过量($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); q/t 为单位时间内透湿杯增加质量的算术平均值(g/h); S 为试样的测试面积(m^2)。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构及形态分析

OREC 及 PVA-CS/OREC 复合膜的 XRD 图见图 1, 可看出, 有机累托石 OREC 存在强度很大的 001 面衍射峰, 利用 Bragg 方程计算出其层间距为 2.74 nm。CS/OREC2 复合膜也存在明显的 001 特征峰, 峰左移且衍射峰强度大大减弱, 计算出的层间距为 3.6774 nm, 表明 CS 与 OREC 形成插层型复合材料, 而 PVA10-CS/OREC2 及 PVA20-CS/OREC2 (PVA 及 OREC 用量分别为壳聚糖质量的 20%, 2%) 复合膜的 001 峰非常弱, 峰进一步左移, 层间距分别为 4.05, 4.20 nm, 表明三元体系复合膜中 OREC 已被剥离, 复合膜具有插层/剥离型结构。原因在于 PVA 分子链上的—OH 和 OREC 片层上的—SiO 能形成强烈作用, 导致 PVA 对 OREC 有强烈的插层, 且 PVA 中的羟基与 CS 中的羟基、氨基形成氢键, 使 2 种物质相容性良好。OREC 在基体中相对含量也因 PVA 的加入而减少, 这将利于 OREC 在体系中的分散, 可增强复合膜的插层效果。

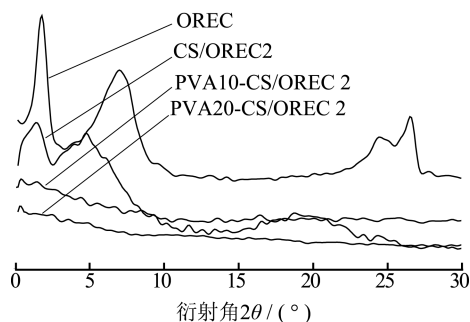


图 1 OREC 及 PVA-CS/OREC 复合膜的 XRD 图
Fig.1 X-ray diffraction patterns of OREC and PVA-CS/OREC composite films

PVA-CS/OREC 复合膜的 SEM 图见图 2, 可以看出, CS/OREC2 复合膜中存在较大的粘土颗粒且相界面明显, 而 PVA5-CS/OREC2, PVA10-CS/OREC2 复合膜中粘土颗粒明显变小并且在基体中分散较均匀, 基体和无机粘土的界面模糊, 尤其是 PVA10-CS/OREC2 复合膜的表面质量更好。此结果表明, 添加 PVA 促进了有机累托石粘土的解离并

使其能更均匀地分散在 CS 基质中, PVA 在 CS 与 OREC 复合中可起到兼容剂的作用。原因在于 PVA 在剪切力下和 OREC 混和时容易吸附在有机累托石表面, 促使粘土解离成更小的片层, 以更好地在基体中分散。少量的 PVA 和 CS 能通过氢键很好地相容。从 PVA20-CS/OREC2 复合膜的 SEM 照片可看出, 膜出现了一定的相分离, 这说明 PVA 量过大, 将会影响到 PVA 与 CS 的相容性, 导致材料出现瑕疵。

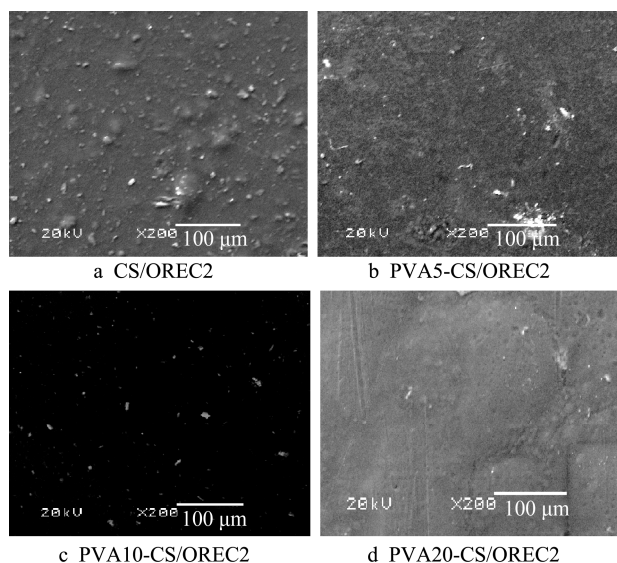


图 2 PVA-CS/OREC 复合膜的 SEM 图
Fig.2 SEM micrographs of PVA-CS/OREC composite films

2.2 复合膜的力学性能及抗紫外老化性能

OREC 和 PVA 含量对复合膜力学性能的影响见图 3, 可以看出, 添加 OREC 后, 复合膜的拉伸强度得到提高, 其中 OREC 质量分数为 2% 时, 不同 PVA 含量复合膜拉伸强度均相对较高, 当 OREC 质量分数为 5% 时, 复合膜的拉伸强度较之又降低了。这是因为在 OREC 质量分数为 2% 时, 剥离的 OREC 粘土片层在 CS 和 PVA 基体中得到很好的分散, 使得 CS 基体中的应力分布均匀, 减小了材料应力集中现象, 使拉伸强度得到提高。OREC 含量高时, 由于 OREC 粘土团聚使得基体分子间隙增加, 分子间作用力降低, 故其拉伸强度反而降低。PVA 质量分数为 10%, 各 OREC 复合膜拉伸强度相应最高, PVA 含量过低或过高, 拉伸强度相之都较小。原因在于将少量 PVA 掺入 CS 中, 体系中由于 OREC 与 PVA 和 CS 之间形成的 H 键、Si—O 键及 Al—O 键增强了界面结合力, 外力很难使

OREC 片层与 PVA 和 CS 分子完全剥离开来,而且 CS 与 PVA 相容形成互穿网络结构,这些对于提高膜的强度是有利的。大量的 PVA 将使 OREC 在体系含量变小,弱化无机相对膜拉伸强度的增强,而且 PVA 与 CS 融合性变差,使材料出现瑕疵。

从图 3b 可以看出,添加 OREC 后复合膜断裂伸长率下降,但也看出当 OREC 质量分数小于 2% 时,降低幅度不大,如 PVA10-CS/OREC2 复合膜断裂伸长率相对 PVA10-CS 降低了 10.6%,而当 OREC 质量分数为 5% 时,降低幅度较大, PVA10-CS/OREC5 复合膜断裂伸长率相对 PVA10-CS 降低了 32.8%。从图 3b 还可以看出,增加 PVA 用量,复合膜的断裂伸长率增加,原因在于 PVA 分子链柔顺,在膜中加入 PVA 有利于提高膜的延展性,改善其柔韧性。大量 PVA 使 OREC 在体系含量变小,使交联点减少,膜的结晶度降低,这些导致膜的韧性增加。总之,添加适量 PVA 对 OREC 改性的 CS 基复合膜在增强的同时又有增韧作用。

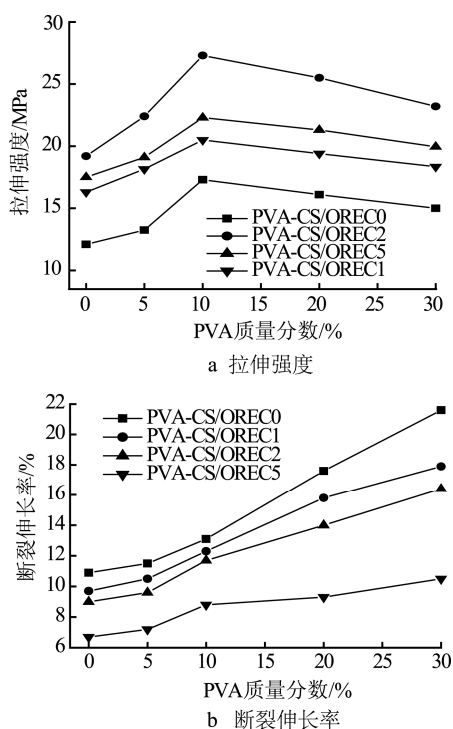


图 3 OREC 和 PVA 含量对复合膜力学性能的影响

Fig.3 Effect of content of OREC and PVA on mechanical properties of composite films

紫外线具有很大的光能量,能够切断许多高分子材料的分子链或者引发其发生光氧化反应,经紫外线辐照后的高聚物共价键断裂,线型大分子产生运动支链结构,导致材料宏观性能下降,材料很快变脆。文中取力学性能相对较好的 OREC 质量分数

为 2% 的系列复合膜 PVA-CS/OREC2, 考查其抗紫外辐射能力。紫外辐射前后复合膜力学性能的变化见图 4。未添加 PVA 时的 CS/OREC2 复合膜经紫外灯照射后的拉伸强度降低了 25.57%, 断裂伸长率降低了 43.66%; PVA5-CS/OREC2 经辐射后拉伸强度降低了 21.76%, 断裂伸长率降低了 38.43%; PVA10-CS/OREC2 膜辐射后拉伸强度降低了 17.51%, 断裂伸长率降低了 31.75%; PVA20-CS/OREC2 膜辐射后拉伸强度降低了 31.95%, 断裂伸长率降低了 56.59%。结果表明 PVA 质量分数不超过 10% 时,添加 PVA 对复合膜的抗紫外辐射有一定的贡献。PVA 质量分数超过 10% 时,复合膜的抗紫外辐射能力又有所下降。原因在于少量 PVA 可增强材料插层/剥离效果及能形成互穿网络结构,这对于提高膜的抗紫外辐射是有利的。PVA 含量过大,材料中具有抗紫外辐射能力的 OREC 密度减少,且 PVA 与 CS 相容性变差,故膜抗紫外老化能力降低。

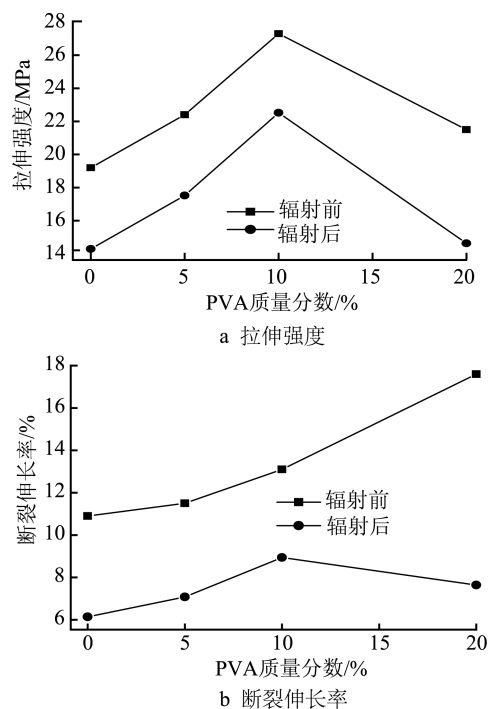


图 4 紫外辐射前后复合膜力学性能的变化

Fig.4 Variety of mechanical properties of composite films before and after ultraviolet radiation

2.3 复合膜水蒸气透过量分析

OREC 和 PVA 质量分数对复合膜水蒸气透过量的影响见图 5,可看出,随着 OREC 含量的增加,复合膜的水蒸汽透过量呈下降趋势。这是因为膜中不含 OREC 时,水分子穿过膜时走的路程直而短。将具有较大纵横比的 OREC 粘土片层分散在

PVA-CS 基质中,形成插层/剥离型结构,水分子穿过膜时必须走围绕剥离粘土片层的曲折路径,故扩散阻力增大。从图 5 中还可以看出,一定 OREC 含量下,向复合膜中添加的 PVA 质量分数小于 10% 时,复合膜的水蒸气透过量呈下降趋势,而 PVA 质量分数大于 10% 时,复合膜的水蒸气透过量略呈上升趋势。原因在于适量 PVA 将有利于复合膜插层/剥离型结构的形成,水分子通过的弯曲路径长,但过量 PVA 将导致有机累托石所占比例的减少,从而使复合材料中粘土片层密度减少,材料中的“魔宫”结构也随之减少,对水蒸气的阻隔性降低。

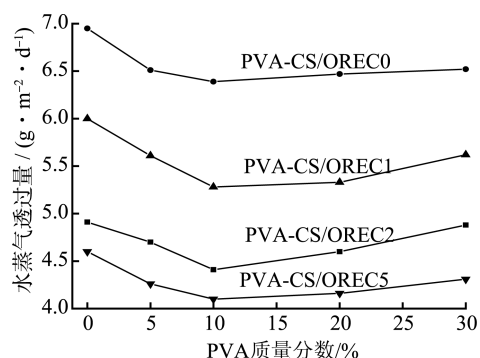


图5 OREC 和 PVA 质量分数对复合膜水蒸气透过量的影响
Fig.5 Effect of OREC and PVA amount on WVT of composite films

3 结语

OREC 可与 PVA 和 CS 通过水溶液共混法制备 PVA-CS/OREC 三元体系纳米复合膜,OREC 及 PVA 添加量较少时可与 CS 形成良好的插层结构。膜具有良好的力学性能、抗紫外老化性及水蒸气透过性。

PVA10-CS/OREC2 复合膜的 OREC 分散性最好,有机/无机插层效果最好,与 CS/OREC2 复合膜相比,拉伸强度提高了 42.2%,断裂伸长率提高了 30%,水蒸气透过量降低了 10.2%。复合膜紫外辐射后拉伸强度保持率达 82.5%,断裂伸长保持率达到 68.2%。

参考文献:

- [1] RHIM J W, PARK H M, HA C S. Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013(8): 1629—1652.
- [2] YANG L L, MA X Y, GUO N N, et al. Konjac Glucomannan/Poly(Vinyl Alcohol)/Na⁺ Rectorite Nanocomposite Films: Structure, Characteristic and Drug Delivery[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2013, 23(6): 1459—1467.
- [3] AVELLA M, VLIEGER J, EMANUELA M, et al. Biodegradable Starch/Clay Nanocomposite Films for Food Packaging Applications[J]. Food Chemistry, 2006, 93(3): 467—474.
- [4] PONGJANYAKUL T, PRIPREM A, PUTTIPIATK-HACHORN S. Investigation of Novel Alginate Magnesium Aluminum Silicate Microcomposite Films for Modified-Release Tablets[J]. Journal of Controlled Release, 2010, 107(2): 343—356.
- [5] YANG L L, LIANG G Z, ZHANG Z P, et al. Sodium Alginate/Na⁺ Rectorite Composite Films: Preparation, Characterization, and Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 90(2): 853—861.
- [6] WANG X Y, DU Y M, LUO J W, et al. Chitosan/organic Rectorite Nanocomposite Films: Structure, Characteristic and Drug Delivery Behavior[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1): 41—49.
- [7] LIA X X, LI X Y, KEA B L, et al. Cooperative Performance of Chitin Whisker and Rectorite Fillers on Chitosan Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(4): 747—752.
- [8] VICENTINI D S, SMANIA A, LARANJEIRA M. Chitosan/poly (Vinyl Alcohol) Films Containing ZnO Nanoparticles and Plasticizers[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(4): 503—508.
- [9] GIANNAKAS A, VLACHA M, SALMAS C, et al. Preparation, Characterization, Mechanical, Barrier and Antimicrobial Properties of Chitosan/PVOH/Clay Nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016(4): 408—415.
- [10] HUANG Y, MA X Y, LIANG G Z, et al. Adsorption Behavior of Cr(VI) on Organic-Modified Rectorite[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138(1): 187—193.
- [11] YANG L L, MA X Y, GUO N N, et al. Preparation and Characteristics of Sodium Alginate/Na⁺ Rectorite-g-itaconic Acid/Acrylamide Hydrogel Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2014(5): 351—358.
- [12] 杨连利. 焦磷酸钠改性累托石吸附处理含苯酚废水的研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(4): 154—156.
- [13] YANG Lian-li. Study on Adsorption of Phenol-Based Wastewater by Sodium Pyrophosphate Modified Rectorite[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(4): 154—156.
- [14] JIA X, LI Y F, ZHANG B, et al. Preparation of Poly(Vinyl Alcohol)/Kaolinite Nanocomposites Via in Situ Polymerization[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(3): 611—617.
- [15] LI W, LI X Y, CHEN Y, et al. Poly(Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate/Layered Silicate Based Nanofibrous Mats for Bacterial Inhibition[J]. Carbohydrate Polymer, 2013, 92(2): 2232—2238.
- [16] MALLAKPOUR S, BEHRANVAND V. Optical, Mechanical, and Thermal Behavior of Poly(Vinyl Alcohol) Composite Films Embedded with Biosafe and Optically Active Poly(Amide-Imide)-ZnO Quantum Dot Nanocomposite as a Novel Reinforcement[J]. Colloid & Polymer Science, 2014(11): 2857—2867.