

聚乙烯醇/合成硅酸镁锂纳米复合膜的制备研究

黄 贇 魏书静 陈思远 查刘生*

(纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要 以聚乙烯醇(PVA)和合成硅酸镁锂为原料, 采用溶液插层-流延成膜法制备了不同合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜, 并对 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜进行了表征。研究结果表明: 6%(wt, 质量分数)合成硅酸镁锂含量制得的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜, 结晶熔融温度达到 253.1℃, 平衡溶胀比为 2.6, 拉伸强度最大达到 78MPa、断裂伸长率达到 100%, 耐水性、热性能和力学性能都得到明显改善。

关键词 聚乙烯醇, 合成硅酸镁锂, 纳米复合膜, 微结构, 性能

Study on preparation of poly(vinyl alcohol)/laponite nanocomposite membrane

Huang Yun Wei Shujing Chen Siyuan Zha Liusheng

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials,
College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Poly(vinyl alcohol) (PVA)/laponite nanocomposite membranes with different contents of laponite were prepared by solution intercalation-film casting method, using PVA and laponite as raw materials. The composite membranes were characterized. The results showed that the crystal melting temperature reached 253.1℃, the equilibrium swelling ratio was 2.6, the tensile strength was up to 78MPa, the elongation at break achieved 100%. The water resistance, thermal properties and mechanical property were significantly improved.

Key words poly(vinyl alcohol), laponite, nanocomposite membrane, microstructure, property

由聚乙烯醇(PVA)制得的薄膜具有良好的气体阻隔性、透明性、抗静电性和耐有机溶剂性, 同时还具有生物相容性和可生物降解性, 能被微生物分解成 CO₂ 和水, 不污染环境, 因此它在生物医学、包装、分离过滤和燃料电池等领域有广阔的应用前景^[1-3]。然而纯 PVA 膜存在力学性能和耐水性差等缺点, 导致它的实际应用价值不大。主要有 3 种方法来提高 PVA 膜的力学性能和耐水性: 第一种方法是通过化学反应在 PVA 分子链之间形成化学交联结构^[4]; 第二种方法是采用冷冻-解冻法在 PVA 膜中形成尺寸小于 50nm 的微晶, 这些微晶起着物理交联点的作用^[5]; 第三种方法是用改性的天然黏土(如钠基蒙脱土)与 PVA 复合, 使 PVA 分子链与黏土片层之间产生相互作用^[6]。前两种方法用到有毒有害的有机溶剂或化学交联剂, 另外化学交联的 PVA 膜存在难以回收利用的问题。第三种方法具有绿色环保的特点, 制得的膜可回收利用, 但天

然黏土形成的片层尺寸较大, 对 PVA 膜的改性效果有限。另外, 天然黏土存在难以除尽的杂质, 会给改性后 PVA 膜的使用带来不利影响, 尤其是在生物医学和食品包装等领域。

硅酸镁锂是一种由硅-氧四面体和镁-氧八面体在 Z 轴方向上以 2:1 的比例周期性排列形成的层状硅酸盐, 其中晶片厚度约 0.92nm, 直径为 25nm, 通过静电相互作用紧密地堆砌在一起。天然硅酸镁锂属于稀有的天然矿物, 价格较高, 同样含有大量的杂质。由水热法等合成的硅酸镁锂克服了天然矿物的缺点, 产品纯度高、组成稳定^[7]。合成硅酸镁锂可用作水性增稠剂, 已用于个人护理品及牙膏等产品。有机改性的硅酸镁锂可用作催化剂载体^[8]、废水处理剂^[9]及制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料, 提高聚合物的力学性能和耐热性等^[10]。

本研究为提高 PVA 膜的力学性能和耐水性, 避免使用有机溶剂、化学交联剂和含杂质的天然黏

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51373030)

作者简介: 黄贇(1991-), 女, 硕士, 从事有机无机纳米复合水凝胶膜方面的研究。

联系人: 查刘生(1964-), 男, 研究员, 从无机/有机纳米复合水凝胶膜的制备与应用研究。

土,以 PVA 和合成硅酸镁锂为原料,采用溶液插层-流延成膜法制备了不同硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜,并分析了纳米复合膜的微观结构,测试了纳米复合膜的力学性能、耐水性和透光性,探讨了纳米复合膜的微观结构与宏观性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA^[11],国药集团化学试剂有限公司;合成硅酸镁锂,南京柏青新材料科技有限公司;蒸馏水,实验室自制。

自动双重蒸馏水器(SZ-93 型),上海亚荣生化仪器厂;磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;超声震荡仪(SK2200HP 型),上海科导超声仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;透明真空脱泡机(DL-AE120-TP1.0L 型)、自动化流延机(DDL-LYJ-2B240 型),浙江德龙科教有限公司,使用表面疏水处理过的聚酯薄膜为流延基膜。

1.2 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的制备

首先将 16g PVA 与 90g 蒸馏水置于四口烧瓶中,边搅拌边升温至 90℃,直至 PVA 完全溶解形成水溶液。称取一定量的合成硅酸镁锂加入到 89g 蒸馏水中,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)搅拌 0.5h 后采用超声震荡仪(SK2200HP 型,上海科导超声仪器有限公司)震荡 0.5h。再将配制的硅酸镁锂水分散液缓慢滴入 PVA 水溶液中,60℃ 温度下快速搅拌 0.5h。最后将得到的混合溶液采用真空脱泡机(DL-AE120-TP1.0L 型,浙江德龙科教有限公司)脱除气泡后,倒入流延机(DDL-LYJ-2B240 型,浙江德龙科教有限公司)料槽中流延制膜,制得的膜在 60℃ 温度下干燥 3h。控制流延机刀口与基膜之间的距离,使最终形成的纳米复合膜的厚度约 50μm。改变合成硅酸镁锂的用量,使其与 PVA 的用量配合比分别为 2%(wt,质量分数,下同)、4%、6% 和 8%,制得一系列硅酸镁锂含量不同的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜,分别记为 NCM-2、NCM-4、NCM-6 和 NCM-8。

1.3 样品测试

1.3.1 FT-IR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型,美国 ThermoFisher 公司)及其衰减全反射(ATR)附件对经过真空干燥的样品进行测试,波数

范围:4000~600cm⁻¹,分辨率:4cm⁻¹,反射晶体:金刚石。

1.3.2 SEM 测试

用液氮对真空干燥后的样品进行冷冻并脆断,喷金处理后采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本 HITACHI 公司)观测样品断面形貌,电子加速电压:5kV,放大倍数:5000。

1.3.3 DSC 测试

称取 5~10mg 样品,以 N₂ 气为保护气氛,采用差示扫描量热仪(DSC, Q20 型,美国 TA 公司)对经过真空干燥后的样品进行测试,测试温度范围:室温~280℃,升温速率 20℃/min。

1.3.4 XRD 测试

采用转靶 X 射线多晶衍射仪(XRD, D/Max-2550 PC 型,日本 Rigaku 公司)对经过真空干燥的样品进行测试,Cu 靶,X 射线波长为 1.54056Å,40kV,300mA,扫描范围 5~60°。

1.3.5 耐水性能测试

裁取尺寸为 7cm×7cm×50μm 的 PVA/硅酸镁锂纳米复合膜试样放在 1000mL 蒸馏水中浸泡 24h,然后用湿润的滤纸擦干从蒸馏水浸泡取出的样品表面的水,称重(W₁)。再将水溶胀的试样膜放在装有 P₂O₅ 的真空干燥器(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)里真空干燥至恒重,称重(W₂)。膜的耐水性用其在水中的平衡溶胀比(α)来表示^[12],见式(1)。

$$\alpha = \frac{W_2}{W_1} \quad (1)$$

式中,W₁ 为溶胀试样膜的质量,g;W₂ 为溶胀后真空干燥至恒重试样膜的质量,g。

每批次样品取 3 个平行样,取 3 次测量结果的平均值为其最终 α 值,并计算标准偏差。

1.3.6 力学性能测试

根据 GB/T 13022—1991 标准《塑料薄膜拉伸性能试验方法》,将 PVA/硅酸镁锂纳米复合膜冲裁成 75mm×4mm×50μm 的哑铃状样片各 5 个,放在装有 P₂O₅ 的真空干燥器(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)中真空干燥 24h,测定其厚度(d)后,采用电子万能试验机(WDW-20 型,常州锐品精密仪器有限公司)测试样片的模量、拉伸强度和断裂伸长率。拉伸速度为 20mm/min,测试温度为 27℃,湿度为 60%。取 5 次测量结果的平均值为样品力学性能的最终大小,并计算标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 3300cm^{-1} 处宽峰为 PVA 中游离和形成氢键的羟基以及合成硅酸镁锂中羟基的伸缩振动; 2940cm^{-1} 峰和 2910cm^{-1} 峰由 PVA 分子链中 C—H 伸缩振动产生; 1143cm^{-1} 峰为 PVA 的 C—O 伸缩振动峰; 纯合成硅酸镁锂的 1004cm^{-1} 和 697cm^{-1} 峰对应的是 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 而且 Si—O—Si 伸缩振动峰越来越强, 这表明 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜中合成硅酸镁锂含量增加, 峰的位置逐渐向低波数方向移动, 说明 PVA 分子链上的羟基与合成硅酸镁锂的 Si—O—Si 基团之间存在氢键作用^[13], PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜中合成硅酸镁锂含量越高, 氢键作用越强, 峰向低波数方向移动的幅度越大。

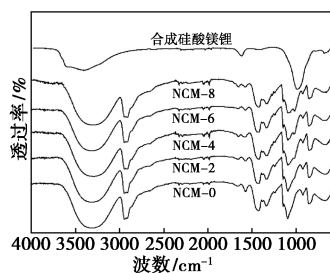


图 1 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

6%合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 6%合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的断面比较粗糙, 这是由于膜中合成硅酸镁锂与 PVA 分子链之间存在相互作用, 冷冻脆断时 PVA 晶区或非晶区的断裂会受到合成硅酸镁锂晶片的束缚。

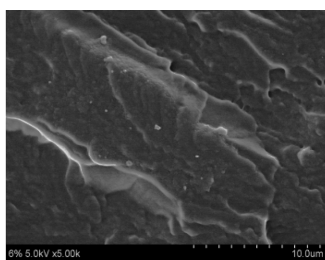


图 2 6%合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 SEM 图

2.3 DSC 分析

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 DSC 曲线见

图 3。从图可以看出, 纯 PVA 膜的结晶熔融温度 228.8°C , 与 Strawhecker 等测得的结果相近^[6], 当合成硅酸镁锂含量大于 2% 时, PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜出现了 2 个结晶熔融峰, 第一个峰是 PVA 本身的结晶熔融峰, 第二个峰的出现表明复合膜中产生了新的聚合物结晶相, 这个新结晶相应该是由加入的合成硅酸镁锂诱导形成的^[14]; 随着合成硅酸镁锂含量的增加, 第一个结晶熔融峰的位置基本不变, 不过结晶熔融吸收的热焓逐渐下降, 而第二个结晶熔融峰的位置逐渐向高温方向移到, 直到 PVA 开始发生分解, 而且结晶熔融吸收的热焓逐渐增加, 6%合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的结晶熔融温度达到 253.1°C , 具有较好的热性能。随着分散在 PVA 中的片状合成硅酸镁锂量的增加, 影响了 PVA 分子链之间形成有序结构, 而更多的 PVA 分子链与合成硅酸镁锂发生相互作用形成了新的结晶相。合成硅酸镁锂量越大, 新结晶相的结构越规整, 因此它的熔点也越高。

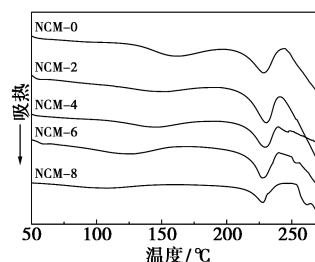


图 3 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 DSC 曲线图

2.4 XRD 分析

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出, 纯 PVA 膜在 $2\theta = 11.4^{\circ}$ 、 19.4° 和 22.7° 处出现了 3 个衍射峰, 说明纯 PVA 是半结晶聚合物, 其中 $2\theta = 19.4^{\circ}$ 处衍射峰对应 PVA 膜中晶区的 $10\bar{1}$ 晶面和 101 晶面^[15], 同时 $2\theta = 22.7^{\circ}$ 处衍射峰对应 PVA 膜中晶区的 200 晶面; 当 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜中合成硅酸镁锂的含量大于 4% 时, 在 $2\theta = 9^{\circ}$ 处出现了 1 个新的衍射峰, 该峰

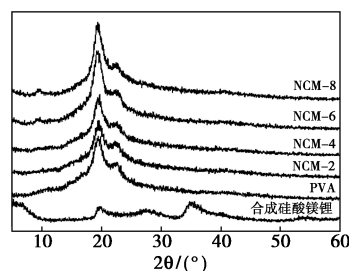


图 4 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 XRD 谱图

强度随着合成硅酸镁锂含量的上升而增大,说明合成硅酸镁锂的引入使 PVA 产生了新的结晶相。

2.5 耐水性分析

评价 PVA 膜的耐水性有多种方法,其中测试它在水介质中的平衡溶胀比(α)是常见的方法之一^[12]。 α 越大,表明膜的吸水性越强,耐水性越差。

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜平衡溶胀比见图 5。从图可以看出,随着合成硅酸镁锂含量的增加,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 α 呈明显下降的趋势;当合成硅酸镁锂含量为 6% 时,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的 α 为 2.6,比纯 PVA 膜降低了约 50.1%;PVA 的亲水性主要是由于它分子侧链上的羟基易与水产生氢键作用,当合成硅酸镁锂纳米晶片分散在 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜中,PVA 的部分羟基与其产生相互作用,导致 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的亲水性减弱,平衡溶胀比减小,因此合成硅酸镁锂的加入有利于改善 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的耐水性。

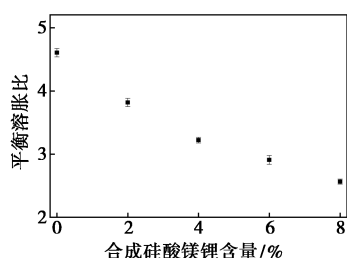


图5 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的平衡溶胀比

2.6 力学性能分析

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的拉伸强度见图 6。从图可以看出,随着合成硅酸镁锂含量的增加,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的拉伸强度呈先增加后下降的趋势,当合成硅酸镁锂的含量为 6% 时,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的拉伸强度最大达到 78MPa。这可能是因为合成硅酸镁锂含量较低时,其表面吸附的 PVA 产生的结晶相形成了新的物理交联点,增大了复合膜的拉伸强度;合成硅酸镁锂的含量超过 6%,分散在 PVA 中的纳米晶

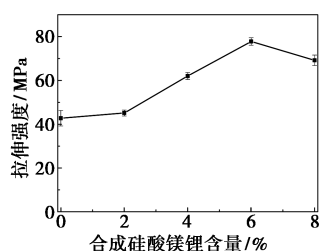


图6 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的拉伸强度

片之间会发生团聚,比表面积下降,从而导致复合膜的拉伸强度降低。

PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的断裂伸长率见图 7。从图可看出,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的断裂伸长率随着合成硅酸镁锂含量的增加呈先上升后下降的趋势,当合成硅酸镁锂的含量为 6% 时,PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的断裂伸长率达到 100%。

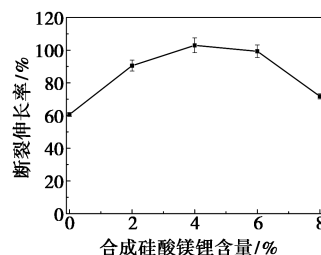


图7 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合膜的断裂伸长率

3 结论

(1)通过溶液插层-流延成膜法制备了不同合成硅酸镁锂含量的 PVA/合成硅酸镁锂纳米复合水凝胶膜。FT-IR 和 SEM 表征结果表明,纳米复合膜中 PVA 分子链和分散的硅酸镁锂晶片之间存在相互作用。

(2)DSC 与 XRD 分析结果显示,纳米复合膜中硅酸镁锂晶片诱导 PVA 分子链形成了新的结晶相。随着合成硅酸镁锂加入量的增多,该结晶相含量越高。

(3)纳米复合膜在水中的平衡溶胀比随硅酸镁锂含量的增加而逐渐下降,膜的耐水性逐渐提高。与纯 PVA 膜相比,纳米复合膜的力学性能也得到明显改善。纳米复合膜的透明度随硅酸镁锂含量的增加有所下降。

参考文献

- [1] Moulay Saad. Review: poly(vinyl alcohol) functionalizations and applications[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(12): 1289-1319.
- [2] Lim M J, Kim D W, Seo J C. Enhanced oxygen-barrier and water-resistance properties of poly(vinyl alcohol) blended with poly(acrylic acid) for packaging applications[J]. Polymer International, 2016, 65(4): 400-406.
- [3] 顾瑾,李俊俊,孙余凭,等.聚乙烯醇膜的改性及应用研究进展[J].化学进展,2013,32(5):1074-1079.
- [4] Bolto B, Tran T, Hoang M, et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(12): 969-981.