

高分子材料阻隔性能的研究进展

吴淑芳 蚁明浩 陈循军* 葛建芳 黎新明

(仲恺农业工程学院化学化工学院, 广州 510225)

摘 要 高分子材料阻隔性能不佳,是影响其在包装领域应用的关键。通过改变材料本身的微观形态,采用多层复合以及共混改性等途径,可以提高高分子材料的阻隔性能。当前,随着环保意识的增强,人们寻求可降解的材料替代合成高分子材料在包装领域的使用,但可降解材料本身性能并不理想,通过共混改性可以有效提高可降解材料的耐热性能、机械性能及阻隔性能,满足包装的要求。鉴于纳米材料优异的性能,将纳米材料与蛋白质、纤维素、淀粉等生物质复合,制备耐热性能、机械性能及阻隔性能优良的纳米/生物质复合材料将是今后主要的研究方向之一。

关键词 高分子,阻隔性能,微观形态,共混改性,多层复合

Research progress of the barrier property of macromolecular material

Wu Shufang Yi Minghao Chen Xunjun Ge Jianfang Li Xinming

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of
Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract The barrier property of macromolecular materials are poor, which restricts its application in packaging field. The research progress of improving the barrier property of macromolecular materials was summarized, which was introduced from three aspects: the change of the micro-morphology of the material itself, multi-layer compounding and blending modification. With the increasing awareness of environmental protection, people are looking for biodegradable materials instead of synthetic polymer materials in the packaging field. However, the properties of biodegradable materials are not ideal. The properties (such as the heat resistance, mechanical properties, and barrier properties) of biodegradable materials can be improved by blending modification. Then they can meet the packaging requirements. Due to the excellent properties of nanomaterials, biomass such as protein, cellulose, and starch are combined with nanomaterials to prepare nano-biocomposite material with excellent heat resistance, mechanical properties, and barrier properties, that will be the main research directions in the future.

Key words macromolecule material, barrier property, micro-morphology, blending modification, multilayer composite

阻隔性是对包装材料的基本要求,高阻隔性包装材料既可以有效防止包装外物质(如水汽、细菌等)的侵入,也可以防止包装内物质(如香味等)的逸出,保证包装内部环境的稳定,保护内装物,延长商品货架期^[1]。目前广泛使用的包装材料有聚乙烯(PE)、聚丙烯等合成高分子材料,这些材料的机械性能优异,但阻隔性能并不理想,达不到某些包装领域对包装材料高阻隔性能的要求,因而这些领域仍然使用大量的传统包装材料,如铝箔、镀金属薄膜和玻璃等,但这些传统包装材料价格相对较高,成型加工困难。因此,提高高分子材料的阻隔性能,使其能

满足包装要求正成为行业的研发重点。

1 材料本身微观形貌结构研究

高分子微观形貌结构是指高分子在微观尺度上的聚集状态(如晶态和无序态等)、晶体尺寸和纳米尺度的相分散均匀程度等。高分子的微观结构决定了其宏观的力学和物理性能,进而限制了其应用场合和范围。因此,材料本身微观形貌结构的不同将影响高分子膜的阻隔性能^[2-7],通过提高其结晶度,或者使分子链排布更有序,减少自由体积等,都会提高高分子膜的阻隔性能。

基金项目:广东省自然科学基金(2016A030313371);广州市科技计划项目(201704030130)

作者简介:吴淑芳(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子材料。

联系人:陈循军(1976-),男,副教授,主要研究方向为功能高分子材料。

有研究发现,在聚乳酸(PLA)加工过程中,使用不同的退火方式可以产生结晶相和刚性非晶相两种不同的结构,采用预先成核并在高温下结晶消除刚性非晶相,可以有效提高 PLA 的阻隔性能^[4]。于振菲等^[6]对 PLA 进行单轴拉伸研究,单轴拉伸可以使分子链排列更有序,堆砌更紧密,进而使小分子更难通过,达到提高其阻湿、阻氧能力的目的。也有研究发现,PLA 薄膜的阻隔能力随物理老化时间的延长而提高,但并不是无限提高的,当老化时间超过 48h,气体透过系数趋于平缓^[7]。

2 多层复合研究

不同高分子材料的性质是各异的,通过一定的工艺将两种或多种阻隔性能不同的薄膜组合到一起,即进行多层复合,相当于延长了渗透路径,从而使材料的阻隔性能得到提高。利用多层复合工艺,可以有效提高可降解生物材料的阻隔性能^[8-13],如在 PLA 膜上覆一层鱼蛋白膜,可使其对氧气的透过率降低 8 倍,对水蒸汽的透过率降低 11 倍^[9];玉米蛋白与聚羟基脂肪酸酯(PHA)形成的多层膜可以显著降低水汽透过率^[10]。同样,在普通可降解塑料薄膜上覆盖乳清蛋白薄膜,可以显著提高其阻隔性能^[11]。

王爽爽^[13]以 PLA 为基材,通过溶液浇铸法在两层 PLA 薄膜中间增加一层聚乙烯醇(PVA)薄膜,形成 PLA/PVA/PLA 三层复合膜。研究发现,复合膜的阻隔性能随 PVA 层厚度的增加而提高,当 PVA 的质量为复合膜总质量的 10% 时,PLA/PVA/PLA 的氧气透过率(OTR)为 $1.01\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$,与纯 PLA 膜的 $112\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 相比,阻隔氧气的能力提高了近 110 倍;PLA/PVA/PLA 的水蒸汽透过率为 $81\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$,与纯 PLA 膜的水蒸汽透过量 $[271.4\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})]$ 相比,阻隔水蒸汽的能力提高了约 3 倍。

多层复合除了可提高生物类可降解聚合物的阻隔性能之外,也可以提高石油基类高分子聚合物的阻隔性能。如桑利军等^[14]利用射频等离子体增强化学气相沉积技术,在 PE 薄膜表面沉积一层纳米厚度的柔性 SiO_x 涂层,在最优条件下,OTR 可从原膜的 $3000\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 降低到 $30\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$,相当于对氧气的阻隔能力提高了 100 倍。

潘婷^[15]通过旋涂层层组装方法,将多级结构水滑石(H-LDH)和聚合物壳聚糖(CTS)在聚对苯二

甲酸乙二醇酯(PET)基底上交替组装,制备多层 $(\text{H-LDH}/\text{CTS})_n$ 复合薄膜。研究发现,复合薄膜的阻隔氧气能力随着组装层数的增多而提高,当组装层数为 10 层时,复合薄膜的 OTR 与单纯 PET 薄膜相比,由 $8.431\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 减少为 $0.005\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$,低于商业仪器的检测限值。

印莲华^[16]为提高 PET 包装瓶的阻隔性能,利用微波表面波等离子体化学气相沉积的方法,在 PET 包装瓶内壁沉积一层类金刚石(DLC)薄膜。研究结果表明,随着沉积时间延长,PET 包装瓶的阻隔性能大大提高,当沉积时间为 15min 时,PET 包装瓶的 OTR 比未改性的 PET 包装瓶降低了将近 93%。另外,也可将氧化石墨烯和支链淀粉混合作为涂层用于 PET 膜表面,即使氧化石墨烯的量只有 0.04%,复合膜的 OTR 也可降低到 $0.01\text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下^[17]。

3 共混改性研究

3.1 引入纳米材料

在高分子基材中引入纳米材料,如碳纳米管、氧化物纳米粒子、片层状纳米黏土等。这些材料的加入增加了气体透过路径的曲折程度,从而可以有效提高高分子材料的阻隔性能。

3.1.1 片层状纳米材料

聚合物材料中均存在一定的自由体积,导致气体分子容易透过。通过在聚合物基质中添加无机层状材料,可以显著提高其气体阻隔性能。这是因为当小分子在进入或穿过材料过程中或当小分子到达片层结构的表面时,由于无机材料片层阻隔而无法顺利通过,只有通过改变路径来进一步深入,从而使小分子的移动路径增加,时间延长,使总的透过量减少,这种效应称之为“多路径效应”或“纳米阻隔墙效应”^[18]。

石墨烯及其衍生物氧化石墨烯(GO)是近年使用比较多的二维层状碳材料,由于其具有优异的导热性、导电性、力学性能和阻隔性能,因而常常作为填料被添加到高分子基体中,来制备具有卓越性能的石墨烯(氧化石墨烯)/高分子复合材料^[19-26]。如刘红宇等^[19]将 GO 加入到 PVA 基体中,得到 GO/PVA 复合材料。当 GO 添加量仅为 0.5% 时,GO/PVA 复合材料的氢气渗透速率就降低了 62%。张思维等^[21]采用溶液成型的方法在涂膜机上制备了功能氧化石墨烯纳米带(IP-GONRs)/热塑性聚氨

酯(TPU)复合材料薄膜,发现 IP-GONRs 的添加量仅为 3.0% (wt, 质量分数, 下同)时,复合薄膜的 OTR 就降低了 67%。

谢元仲^[26]通过流延法制备氧化石墨烯/纳米纤维素/聚乙烯醇(GO/NCC/PVA)三元复合薄膜,研究发现 NCC、GO 与 PVA 基体相容性良好,加入少量的填料能提高 PVA 薄膜的拉伸强度、阻隔性、热稳定性和耐水性。其中,NCC 含量 2% 的 NCC/PVA 复合薄膜及 GO 含量为 0.1% 的 GO/PVA 复合薄膜的拉伸强度分别为 88.48MPa 和 90.96MPa,比纯 PVA 薄膜分别提高了 24.17% 和 27.66%;在相对湿度(RH)为 50% 的条件下,NCC/PVA、GO/PVA 复合薄膜吸水率比纯 PVA 薄膜低,并且 OTR 减少,当 NCC、GO 含量分别为 4% 和 0.3% 时,NCC/PVA、GO/PVA 复合薄膜的 OTR 分别为纯 PVA 薄膜的 39.67% 和 54.77%。

常用的无机层状材料还有黏土类^[27-30],如高岭土、蒙脱土等。索军营等^[27]将纳米蒙脱土(OMMT)加入二苯醚亚苯基硅橡胶形成复合材料,OMMT 的加入可以增强二苯醚亚苯基硅橡胶的耐辐照性能、耐液体溶胀性,且其气体阻隔性能也明显提高,OTR 由纯二苯醚亚苯基硅橡胶的 $2.23 \times 10^3 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$ 降低到 $1.18 \times 10^3 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$,降低了 47.1%。

3.1.2 纳米粒子材料

纳米粒子材料/聚合物复合膜也可有效提高高分子膜的阻隔性^[30-33],如通过引入 TiO_2 ^[30-31]、 SiO_x ^[32]、 MgO ^[33] 等纳米粒子来提高高分子膜的阻隔性能。Oleyaei 等^[30]将片状的蒙脱土和球形的 TiO_2 两种填料同时用于土豆淀粉膜中,两种填料具有协同增效作用,当两者的添加量分别为 3% 和 2% 时,膜的综合性能最佳。还有研究者将 MgO 纳米粒子引入壳聚糖制备壳聚糖/ MgO 纳米复合薄膜,复合薄膜表现出显著的热稳定性、阻燃特性(满足 V0 评级根据 ul-94 标准),以及紫外线屏蔽和防潮层的特性^[33]。

宋贤良等^[31]采用高效分散剂和超声波分散技术将不同掺杂比的纳米 TiO_2 引入小麦蛋白成膜液中,并利用流延法制得分散均匀的纳米复合膜。当纳米 TiO_2 用量为 1:200 时,复合膜的断裂伸长率最大,比纯小麦蛋白膜提高了 64%;此时透湿率和 OTR 也最小,分别比纯小麦蛋白膜降低了 26.6% 和 59%。

3.2 其他

有机物加入可以通过氢键和疏水键等相互作用,与高分子形成紧密结构的复合膜,从而改善高分子膜的相关理化性质。如将不同质量比(0mg/g、10mg/g、20mg/g、30mg/g 和 40mg/g)的单宁添加于明胶成膜液中,用浇铸法成膜,并对其阻隔性能进行分析。结果发现,与不添加单宁的对照膜相比,单宁的添加可以降低复合膜水溶性,并降低水蒸汽透过率和氧气透过量。在单宁含量添加范围内,水溶性最低为 27.76%,水蒸汽透过系数最低为 $1.49 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$,氧气透过量(用油品的过氧化值表征)最低为 21.63mg/kg^[34]。

也可以对不同高分子材料进行共混改性^[35-38]。如 Dang 等^[39]将壳聚糖与热塑性淀粉共挤出然后吹塑成膜,壳聚糖可以在膜的表面聚集,从而降低复合膜的透水、透氧性能。当加入 1.45% 的壳聚糖时,膜对水和氧气的透过系数分别降低了 32% 和 40%。

陈晨伟等^[36]利用共混溶液流延法制备了微晶纤维素(MCC)/PVA 复合薄膜,研究结果表明,复合薄膜的水蒸汽透过系数随着 MCC 加入量的增加而显著降低。当 MCC 质量分数为 4% 时,该复合薄膜的水蒸汽透过系数由纯 PVA 薄膜的 $5.958 \times 10^{-15} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$ 降低到 $3.244 \times 10^{-15} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$,降低了 45.6%;复合薄膜的 OTR 随着 MCC 加入量的增加而降低(MCC 的质量分数在 0~3% 时),当 MCC 的质量分数为 3% 时,该复合膜的 OTR 最低。可见,MCC 的加入可以提高 PVA 薄膜的力学性能、阻隔性能和热稳定性,结合薄膜使用要求,通过控制其加入量可以有效改善 PVA 薄膜的性能。

4 结语

通过改变高分子膜的微观形态、进行多层复合和共混改性,可以有效地提高高分子膜的阻隔性能。应用这些方法,可以显著的提高目前广泛使用的合成高分子型包装材料的阻隔性能,使其满足某些包装领域高阻隔性能的要求。但这类材料有个致命的缺点,即都是以石油基为原料,不可再生,在自然环境中不易降解,每年大量的废弃食品包装材料对环境造成了很大危害。为了解决这一问题,各国的研究人员在寻求可生物降解的包装材料。当前,各种天然高分子如蛋白质、纤维素、淀粉等引起人们的关注,因为这些生物质来源广泛且可生物降解,但美中不足的是其机械性能、耐热性能、阻隔性能较差,难以满足食品包装的要求。因此,目前的主要研究方

向是通过共混改性来提高生物质材料的耐热性能、机械性能及阻隔性能,满足包装的要求。由于纳米材料的性能优异,将纳米材料与蛋白质、纤维素、淀粉等生物质复合,制备耐热性能、机械性能及阻隔性能优良的纳米/生物质复合材料将成为今后主要的研究方向之一。

参考文献

- [1] 岳青青.阻隔性包装材料的应用现状及发展趋势[J].塑料包装,2011,21(3):19-21.
- [2] Marvdashti L M, Koocheki A, Yavarmanesh M. Alyssum homolocarpum seed gum-polyvinyl alcohol biodegradable composite film: physicochemical, mechanical, thermal and barrier properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 155: 280-293.
- [3] Messin T, Follain N, Guinault A, et al. Confinement effect in PC/MXD6 multilayer films: impact of the microlayered structure on water and gas barrier properties[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 525: 135-145.
- [4] Nassar S F, Guinault A, Delpouve N, et al. Multi-scale analysis of the impact of polylactide morphology on gas barrier properties[J]. Polymer, 2017, 108: 163-172.
- [5] Gao X M, Sheng D K, Liu X D, et al. Tailoring morphology to improve the gas-barrier properties of thermoplastic polyurethane/ethylene-vinyl alcohol blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2016, 56(8): 922-931.
- [6] 于振菲, 吴佳鑫, 赵子龙, 等. 聚乳酸单轴拉伸膜的包装特性研究[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 23-27.
- [7] 于振菲, 王羽, 梁晓红, 等. 物理老化过程对聚乳酸阻隔性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(9): 82-86.
- [8] Gicquel E, Martin C, Yanez J G, et al. Cellulose nanocrystals as new bio-based coating layer for improving fiber-based mechanical and barrier properties[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(6): 3048-3061.
- [9] Hosseini S F, Javidi Z, Rezaei M. Efficient gas barrier properties of multi-layer films based on poly(lactic acid) and fish gelatin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92: 1205-1214.
- [10] Fabra M J, Lopezl-Rubio A, Lagaron J M. Nanostructured interlayers of zein to improve the barrier properties of high barrier polyhydroxyalkanoates and other polyesters[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 127: 1-9.
- [11] Cinelli P, Schmid M, Bugnicourt E, et al. Whey protein layer applied on biodegradable packaging film to improve barrier properties while maintaining biodegradability [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 151-157.
- [12] 董同力嘎, 王爽爽, 孙文秀, 等. 多层复合聚乳酸薄膜的阻隔性能和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(8): 177-181.
- [13] 王爽爽. 聚乳酸基可降解多层复合膜及其在鲜猪肉包装中的应用[D]. 内蒙古: 内蒙古农业大学, 2014.
- [14] 桑利军, 王敏, 陈强, 等. 聚乙烯薄膜表面沉积纳米 SiO_x 涂层的阻隔性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 36-41.
- [15] 潘婷. 聚合物/水滑石复合薄膜材料的组装及氧气/水分子阻隔性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [16] 印莲华. 微波表面波 PECVD 法改善 PET 包装瓶阻隔性能研究[J]. 出版与印刷, 2017(1): 50-53.
- [17] Unalan I U, Boyaci D, Ghaani M, et al. Graphene oxide bio-nanocomposite coatings with high oxygen barrier properties [J]. Nanomaterials, 2016, 6(12): 244.
- [18] 亓峰. 剥离型天然橡胶/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与性能的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2007.
- [19] 刘红宇, 王红光, 刘继纯, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合材料的制备及其阻隔性能[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 95-98.
- [20] 周莹. 氧化石墨烯/聚乙烯醇提高聚乳酸薄膜阻隔性能的研究[D]. 浙江: 浙江理工大学, 2016.
- [21] 张思维, 赵文誉, 李长, 等. 功能氧化石墨烯纳米带/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 151-157.
- [22] 吕夏燕, 慈继豪. 聚乙烯醇/氧化石墨烯复合薄膜的制备及阻隔性能研究[J]. 现代商贸工业, 2016, (31): 197-198.
- [23] 樊志敏, 郑玉婴, 刘先斌, 等. 功能氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 705-711.
- [24] Tsai M H, Tseng I H, Huang Y C, et al. Transparent polyimide film with improved water and oxygen barrier property by in-situ exfoliating graphite[J]. Advanced Engineering Materials, 2016, 18(4): 582-590.
- [25] Paszkiewicz S, Kwiatkowska M, Roslaniec Z, et al. The influence of different shaped nanofillers (1D, 2D) on barrier and mechanical properties of polymer hybrid nanocomposites based on PET prepared by in situ polymerization[J]. Polymer Composites, 2016, 37(7): 1949-1959.
- [26] 谢元仲. 纳米纤维素/氧化石墨烯/聚乙烯醇复合膜制备及性能[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- [27] 索军营, 李帆, 李璐璐, 等. 蒙脱土纳米增强二苯醚亚苯基硅橡胶的阻隔性能研究[J]. 航空材料学报, 2015, 32(2): 77-82.
- [28] Murima D, Pfukwa H, Tiggelman I, et al. Novel polymer clay-based nanocomposites: films with remarkable optical and water vapor barrier properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(7): 836-845.
- [29] Farmahinif-Farahani M, Khan A, Lu P, et al. Surface morphological analysis and water vapor barrier properties of modified Cloisite 30B/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) composites[J]. Applied Clay Science, 2017, 135: 27-34.