

科学研究

聚氨酯改性海藻酸钠薄膜的制备及表征

柴 雍¹ 王鸿儒^{1,2} 姚一军¹ 王瑞瑞¹ 李 慧¹

(1.陕西科技大学轻工科学与工程学院,西安 710021;

2.中国轻工业皮革清洁生产重点实验室,西安 710021)

摘 要 海藻酸钠(SA)是一种优良的可降解生物质成膜材料,为了改善 SA 薄膜亲水性强、薄膜硬脆的缺点,采用两步法,在碱性条件下将环氧封端聚氨酯接枝到 SA 上,制备了一种改性 SA 薄膜。傅里叶红外光谱(FT-IR)和凝胶渗透色谱(GPC)分析结果证明了该接枝反应的发生,X 射线衍射(XRD)分析结果表明聚氨酯的引入使 SA 分子的晶型结构发生改变。扫描电镜(SEM)分析结果表明,聚氨酯的引入破坏了 SA 的分子间作用力。热重(TG)分析结果表明,聚氨酯的引入提高了 SA 在低温区的热稳定性,降低了其在高温区的热稳定性。水接触角、水蒸汽透过率和力学性能分析表明,当改性剂聚氨酯的加入量从 0% 到 50% 变化时,薄膜的水接触角从 55.0° 提高到 77.1°,水蒸汽透过率从 2450.28 g/(m²·24h) 下降到 1078.74 g/(m²·24h),薄膜的拉伸强度从 82.44 MPa 下降到 12.51 MPa,断裂伸长率从 6.87% 增大到 41.82%。当改性剂的加入量为 50%~60% 时,改性 SA 的接枝率可达 18.01%。

关键词 水性聚氨酯,海藻酸钠,接枝,改性,表征

Preparation and characterization of polyurethane modified sodium alginate film

Chai Yong¹ Wang Hongru^{1,2} Yao Yijun¹ Wang Ruirui¹ Li Hui¹

(1.College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,Shaanxi University of Science & Technology,Xi'an 710021;2.Key Laboratory of Leather Cleaner Production, China National Light Industry,Xi'an 710021)

Abstract Sodium alginate (SA) is an excellent biodegradable biomass film-forming material. In order to reduce the disadvantages of sodium alginate film, such as the strong hydrophilicity, hard and brittle film. A modified sodium alginate film was prepared by grafting epoxy terminated polyurethane on sodium alginate under alkaline condition. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gel permeation chromatography (GPC) confirmed the occurrence of grafting reaction. XRD showed that the introduction of polyurethane caused a change in the crystal structure of sodium alginate. The microstructure of modified film was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Thermal gravimetric analysis showed that the introduction of polyurethane improved the thermal stability of sodium alginate in the low temperature region, and reduced its thermal stability at high temperature. The analysis of water contact angle, water vapor transmission rate and mechanical properties showed that when the addition amount of modifying agent polyurethane was changed from 0% to 50%, agent polyurethane was changed from 0% to 50%, the water contact angle of the film increased from 55.0° to 77.1°, Water vapor transmission agent polyurethane was changed from 0% to 50%, the water contact angle of film increased from 55.0° to 77.1°. Water vapor transmission rate decreased from 2450.28 g·m⁻²·24h⁻¹ to 1078.74 g·m⁻²·24h⁻¹, the tensile strength of film decreased from 82.44 MPa to 12.51 MPa. And the elongation at break increased from 6.87% to 41.82%. When the modifier was added in an amount of 50%~60%, the grafting rate of modified sodium alginate can reach 18.01%.

Key words waterborne polyurethane, sodium alginate, grafting, modification, characterization

海藻酸钠(SA)是一种丰富的天然生物质多糖,
是由 β -D-甘露糖醛酸(M 单元)和 α -L-古罗糖醛酸

(G 单元)连接而成的聚阴离子型钠盐^[1-3]。SA 因具
有良好的生物相容性、成膜性、絮凝性、增稠性等性

作者简介:柴雍(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物质膜材料的制备及改性。

联系人:王鸿儒(1959-),男,博士,教授,主要研究方向为生物质膜材料与膜制备技术。

能,在食品增稠^[4-5]、纺织浆料稳定^[6-7]、重金属离子吸附^[8-9]、药物包埋^[10-11]及生物组织工程^[12-13]中有广泛的应用。然而,SA分子结构上含有许多亲水性强的极性基团羟基和羧基,使成膜对湿度敏感,影响了其在湿态下的应用。同时,分子内强烈的氢键作用造成分子链活动性差,导致成膜脆硬,也限制了其进一步的应用。

为了改善上述缺陷,国内外很多学者对SA进行了改性研究。其中接枝聚合被认为是改性SA最有潜力的方法之一,因为接枝除了能够消除亲水性强的羟基或羧基以外,也可引入特殊功能的聚合物。如Kadokawa等^[14]在丙酮介质中,以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂,将甲基丙烯酸阳离子单体接枝到SA上,制得了一种新型的SA-聚甲基丙烯酸酯共聚物,该共聚物杂化材料在一定的聚合条件下不溶于水;王吉超^[15]在 $K_2S_2O_8/Na_2SO_3$ 为引发剂的条件下,将自制的双键单封端氨基丙烯酸酯(WUA)接枝到SA上,并用钙离子交联制备出改性海藻酸钙水凝胶,提高了海藻酸钙水凝胶的力学性能。

聚氨酯是一种合成高分子聚合物,具有较高的机械强度、断裂伸长率和耐水、耐油及耐溶剂等特性。为此,聚氨酯接枝到SA分子上有望改善SA膜的亲水性强及成膜脆硬的问题。本课题组在之前的研究中,以水杨醛为偶联剂,成功制备了醛基封端的聚氨酯,通过席夫碱反应将聚氨酯接枝到明胶分子上,改善了明胶膜硬脆的缺点^[16];此外,利用缩水甘油改性获得了环氧封端的聚氨酯,在碱催化作用下,将聚氨酯引入到羊毛角蛋白结构上,借助傅里叶红外光谱(FT-IR)和凝胶渗透色谱(GPC)分析证实该反应为环氧基与氨基之间的反应^[17]。本实验以异氰酸二异氰酸酯(IPDI)、聚醚二元醇(PPG)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、1,4-丁二醇(BDO)和缩水甘油为原料,制备了环氧封端的聚氨酯(GPU),然后在碱催化作用下将GPU成功接枝到SA上,制备了一种改性SA薄膜,即SA-g-GPU薄膜。利用FT-IR、GPC、X射线衍射(XRD)、热失重(TG)及水接触角等研究了该薄膜的结构及理化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:IPDI(AR,99.5%),佛山市三水协佳化工有限公司;PPG(相对分子质量1000,CP),江苏恒丰化工有限公司;DMPA(AR,98%),阿拉丁试剂(上

海)有限公司;BDO(AR,99.5%),天津市福晨化学试剂厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,CP,90%),上海山浦化工有限公司;缩水甘油(AR,96%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;三乙胺(TEA,AR,99%),天津市天力化学试剂有限公司;无水丙酮(AR,99.5%),天津富宇精细化工有限公司;氢氧化钠(AR,96%),天津市大茂化学试剂厂;SA(FA,600-800cps),青岛明月海藻集团有限公司。

仪器:傅里叶红外光谱仪(Vectex-70型),德国Bruker公司;Waters凝胶色谱仪(E2695型),美国Waters公司;X射线衍射仪(D8 Advance型),德国Bruker公司;扫描电子显微镜(Vega 3 SBH型),捷克Tescan公司;同步TG-DSC热分析仪(STA449F3-1053-M型),德国耐驰公司;视频光学接触角测定仪(OCA 20型),德国Dataphysics公司;水蒸汽透过率测试仪(W3/060型),济南蓝光机电技术有限公司;伺服材料多功能高低温控制试验机(AI-7000-NGD型),高特威尔(东莞)有限公司。

1.2 GPU乳液的制备

在氮气保护下,向装有冷凝管和搅拌装置的四口烧瓶中加入IPDI和PPG1000(加入前需在120℃下真空干燥1h),滴加催化剂DBTDL,水浴加热到75℃下反应2h;然后向四口烧瓶中加入亲水扩链剂DMPA,75℃反应至—NCO含量达到理论值;接着加入小分子扩链剂BDO,在同样条件下反应1h进行扩链;降温至45℃加入一定量的封端剂缩水甘油对聚氨酯预聚体进行封端;降温加入TEA反应30min,最后加入去离子水高速乳化得到GPU乳液。反应过程中通过加入丙酮来调节反应体系的黏度。

1.3 SA-g-GPU乳液的制备

配制浓度为3%(wt,质量分数,下同)的SA水溶液,调节 $8 < \text{pH} < 9$,缓慢加入一定量的GPU乳液,75℃下搅拌反应1h,得到SA-g-GPU粗产物;然后利用丙酮索氏提取,去除粗产的中未反应的GPU,获得最终产物SA-g-GPU,再用去离子水定浓至3%。通过调节改性剂GPU的含量(与SA干重的比为1:9、2:8、3:7、4:6和5:5),得到一系列GPU改性的SA乳液,分别记为SA-g-GPU₁₀、SA-g-GPU₂₀、SA-g-GPU₃₀、SA-g-GPU₄₀和SA-g-GPU₅₀。

1.4 GPU和SA-g-GPU薄膜的制备

取一定量纯化后的GPU乳液和SA-g-GPU乳液,分别倒入15cm×15cm聚四氟乙烯板上,使溶液充满聚四氟乙烯板的凹槽,以保证成膜的厚度均匀;

然后室温下干燥成膜,取下备用。

综上所述,通过两步法获得了 SA-g-GPU 聚合物:首先合成了分子量为 12498 的 GPU,然后在碱催化条件下,利用环氧基与羟基的开环反应获得 SA-g-GPU。

1.5 测试与表征

1.5.1 SA-g-GPU 乳液的接枝率测试

接枝率是指被接枝单体占接枝前反应物的百分比。接枝率按式(1)进行计算。

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω 为接枝率,%; m_1 为接枝反应前样品的干重,g; m_2 为反应后纯化样品的干重,g。

1.5.2 FT-IR 测试

采用德国 Bruker 公司 VECTEX70 型红外光谱仪对薄膜进行测试。测试以空气为背景样,将制备好的薄膜放入检测仪器中对其进行检测。

1.5.3 GPC 测试

采用美国 Waters 公司的 Waters 凝胶色谱仪 GPC 对 SA、GPU 及 SA-g-GPU 的分子量及其分布进行分析测定。

1.5.4 XRD 测试

采用德国 Bruker 公司 D8 Advance X-射线衍射仪对薄膜的结晶度进行分析。测试条件为:X 射线衍射源为 CuK α ,电压 40KV,电流 40mA,扫描速度为 4°/min,扫描范围 5~50°。

1.5.5 SEM 表征

采用捷克 TESCAN 扫描电镜对薄膜的微观形态进行表征。

1.5.6 TG 测试

采用德国耐驰公司的同步 TG-DSC 热分析仪对薄膜进行测试。选择 Al₂O₃ 为参比物,升温速度为 10°C/min,测试扫描范围 30~600°C,保护氮气流速 20mL/min。

1.5.7 水接触角测试

取制备好的 SA-g-GPU 乳液均匀涂覆在干净的载玻片上,室温下干燥成膜,采用德国 OCA 系列视频光学接触角测定仪对薄膜的接触角进行测试。

1.5.8 薄膜水蒸汽透过性检测

根据 GB/T 21529—2008 中的方法对薄膜的透水汽性进行检测,测试温度为 38±0.5°C,相对湿度为 90±2%。测试仪器为济南蓝光机电技术有限公司的 W3/060 型水蒸汽透过率测试仪。

1.5.9 薄膜力学性能测试

根据 GB/T 1040—2006 中的方法对薄膜的抗

张强度和断裂伸长率进行测定。测试仪器为高特威尔公司的伺服材料多功能高低温控制试验机。

2 结果与讨论

2.1 SA-g-GPU 的形成分析

2.1.1 接枝率测定

图 1 为 GPU 加入量对 SA-g-GPU 接枝率的影响曲线图。由图 1 看出,随着 GPU 含量的增加,SA-g-GPU 的接枝率先增大后减小,当 GPU 含量为 50%~60%时,接枝率最高为 18.01%。这是因为 GPU 加入量的增加提高了参与反应的分子数量,分子间碰撞次数增加,因而产物的接枝率呈上升趋势;当 GPU 加入量大于 60%时,接枝率呈现一定的下降趋势,可能是由于过多的改性剂分子链间缠绕增多,部分封端剂发生自聚反应,分子链活性变差,导致乳液接枝率下降。因此,改性剂 GPU 的用量在 50%时效果最好。

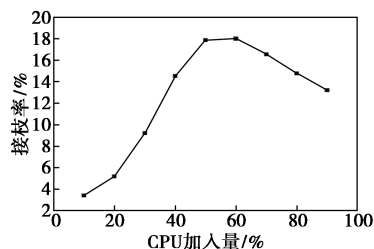


图 1 GPU 加入量对 SA-g-GPU 接枝率的影响

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 SA、SA-g-GPU₃₀、SA-g-GPU₅₀ 和 GPU 的 FT-IR 谱图。在 GPU 的谱图中,可以明显看到 1268cm⁻¹和 1540cm⁻¹处为酰胺 III 带和 II 带的 C=O 和 N—H 的弯曲振动峰;在 2280~2260cm⁻¹处没有—NCO 基团的不对称伸缩振动,说明—NCO 基团反应完全;950cm⁻¹附近吸收峰为环氧基的吸收峰,证明环氧基成功地对聚氨酯进行了封端。在 SA 谱图中,位于 3500cm⁻¹和 3300cm⁻¹的峰分别归

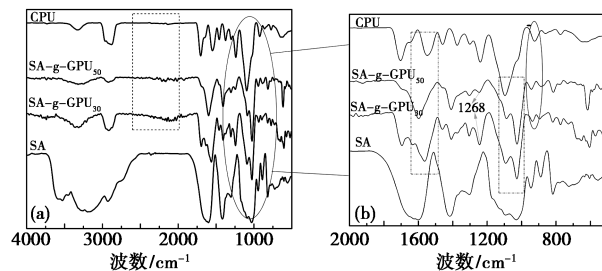


图 2 SA、SA-g-GPU₃₀、SA-g-GPU₅₀ 和 GPU 的 FT-IR 谱图

[(a) FT-IR 谱图;(b)图(a)的局部放大图]

属于 SA 分子间和分子内的—OH 缔合峰;在 2928cm^{-1} 处的峰为—CH₃ 或—CH₂—的特征吸收峰;介于 $1070\sim 1250\text{cm}^{-1}$ 的宽强吸收峰是吡喃环化物 C—O—C 的伸缩吸收峰;位于 1417cm^{-1} 和 1612cm^{-1} 处的吸收峰分别属于—COOH 的对称和不对称伸缩振动峰。

与 GPU 相比,在 SA-g-GPU 的 FT-IR 谱图中,位于 950cm^{-1} 处的环氧基的峰强度明显降低,且出现了 GPU 的其他特征峰,说明环氧基参与了反应;相比于 SA 的特征峰,位于 SA-g-GPU 中 3500cm^{-1} 处的分子间—OH 的缔合峰消失,同时在 3300cm^{-1} 处—OH 吸收峰变尖,说明 GPU 与 SA 发生了反应。此外,在 SA-g-GPU₃₀ 和 SA-g-GPU₅₀ 在谱图上的 C—O—C 峰相比 SA 峰形变尖,且峰形一分为二,可能是 GPU 上的环氧基与 SA 上—OH 反应生成醚键所致,进一步证明了 GPU 成功地接枝到了 SA 上。

2.1.3 分子量测定

表 1 为 GPU、SA 和 SA-g-GPU₅₀ 的分子量分布表,从表中可以看出,GPU 的重均分子量为 12498,SA 的重均分子量为 268169,经接枝改性后的 SA-g-GPU₅₀ 的重均分子量为 311917。改性后 SA 的重均分子量比未改性 SA 的分子量明显增大,这是由于环氧开环后将聚氨酯接枝到 SA 分子上所致,分子量检测结果再次证明了聚氨酯成功接枝到了 SA 上。图 3 为 SA-g-GPU 的分子量分布图。

表 1 GPU、SA 和 SA-g-GPU₅₀ 的分子量分布表

式样名称	数均分子量 (M_n)	重均分子量 (M_w)	Z 均分子量 (M_z)	多分散性
GPU	9922	12498	16761	1.2596
SA	155504	268169	338386	1.7245
SA-g-GPU ₅₀	252158	311927	360035	1.2370

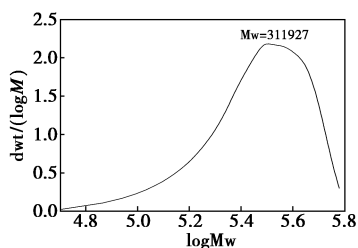


图 3 SA-g-GPU₅₀ 的分子量分布图

2.1.4 XRD 分析

图 4 为 SA、SA-g-GPU₃₀ 和 SA-g-GPU₅₀ 的 XRD 谱图。由图可以看出,SA 薄膜在 $2\theta=13.12^\circ$ 、

28.58° 和 41.24° 处出现比较宽的衍射峰,且峰形成弥散状,说明 SA 分子具有一定的晶型结构。与 SA 薄膜衍射峰相比,改性物 SA-g-GPU₃₀ 和 SA-g-GPU₅₀ 薄膜在 $2\theta=13.12^\circ$ 处的峰消失,出现了新的衍射峰($2\theta=18.7^\circ$),说明 GPU 的引入干扰了 SA 的链段排序,导致晶型结构发生改变。

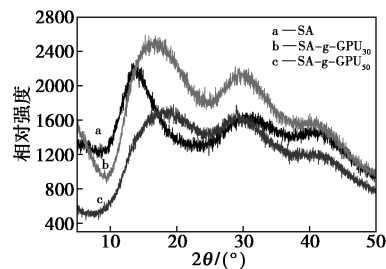


图 4 SA(a)、SA-g-GPU₃₀(b)和 SA-g-GPU₅₀(c)的 XRD 谱图

综上所述,从 FT-IR、GPC 和 XRD 分析结果看出,聚氨酯被成功地引入到了 SA 骨架上。

2.2 SA-g-GPU 薄膜的 SEM 分析

图 5 为 SA 和 SA-g-GPU₅₀ 的 SEM 图。图 5(a)和图 5(b)分别为放大 1000 倍和 5000 倍 SA 薄膜的断面结构图,可以看出其断面规整,膜层比较紧密。图 5(c)和图 5(d)为放大 1000 倍和 5000 倍的 SA-g-GPU₅₀ 薄膜的断面结构图,可以发现其断层中出现了孔状结构,可能是因为聚氨酯的引入破坏了 SA 的分子间作用力所致。

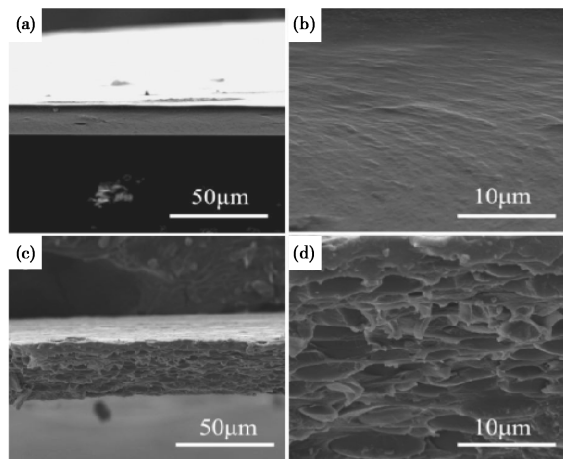


图 5 SA 和 SA-g-GPU₅₀ 的 SEM 图
[(a)、(b) SA; (c)、(d) 改性 SA]

2.3 SA-g-GPU 薄膜的热性能分析

图 6 为 SA、SA-g-GPU₃₀、SA-g-GPU₅₀ 和 GPU 的热性能分析图。由图 6(a)可以看出,接枝改性产物(SA-g-GPU₃₀、SA-g-GPU₅₀)与 SA 显示出不同的热分解曲线。热分解过程是分几步进行的,在 $30\sim$

215.8℃温度区间为第一失重区,SA 在此区域减重缓慢,失重率为 19.56%,主要是由于 SA 上结合水的失去及部分葡萄糖苷化和 SA 内酯化引起的;SA-g-GPU₃₀与 SA-g-GPU₅₀在此区域内失重率有所下将,是因为 SA 中含有亲水基团,使其薄膜中含有少量水分,疏水化改性后,SA-g-GPU₃₀与 SA-g-GPU₅₀中亲水组分比重降低,疏水链段的引入使分子链内旋转位阻减小,破坏了分子链间氢键,降低了与水的结合力。在 215.8~300.2℃温度区间为第二失重区,SA 在 236.4℃迅速减重[如图 6(b)],重量减轻速率在 300.2℃处缓慢下降,此过程主要为 SA 上糖苷键的断裂和相邻羟基脱水所致,直到 367.8℃基本达到平衡,重量损失为 41.68%,由此可以看出,SA 在此温度范围内分解;当重量损失达到 33.92%时,SA 的重量损失不再改变,可能是因为此时 SA 已被完全分解成氧化钠和碳酸钠,氧化钠和碳酸钠在此温度下不能进一步分解,因此重量损失不再改变。在 SA-g-GPU₃₀与 SA-g-GPU₅₀的热失重曲线图中可以看出,它们在 215.8~300.2℃的重量损失要比 SA 少,主要是由于疏水链段的引入提升了 SA 在此温度范围(低温段)的热稳定性;之后,它们持续减重,且重量损失速率比 SA 的快[如图 6(b)],直到 424.9℃保持平衡。可见,改性产物 SA-g-GPU 的最大热分解温度较 SA 有所上升,SA-g-GPU₃₀与 SA-g-GPU₅₀的热失重残留量分别为 25.02%和 20.03%,产物分解更加完全,高温区重量损失比 SA 更多、热稳定性下降。这是因为 SA-g-GPU₃₀与 SA-g-GPU₅₀中含有部分可在 300.2~424.9℃内分解的 GPU,也表明 GPU 成功接枝到了 SA 上。对于 GPU,由图可见它在 230.3~424.9℃迅速失重,在 347.8℃时重量损失速率最大。

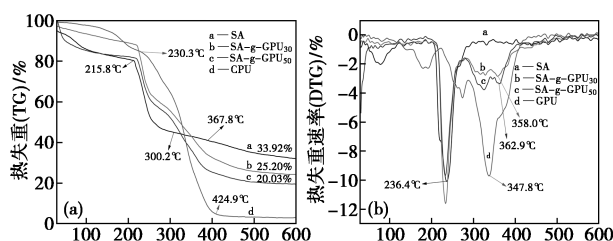


图 6 SA、SA-g-GPU、GPU 的热失重(a)和热失重速率(b)曲线图
[(a)热失重曲线;(b)热失重速率曲线]

2.4 SA-g-GPU 薄膜的机械性能分析

图 7 为 SA 与 GPU 的质量比 [$m(\text{SA}):m(\text{GPU})$]对改性薄膜机械性能的影响图。由图可以

看出,随着 GPU 含量的增多,SA-g-GPU 薄膜的拉伸强度逐渐降低,从 82.44MPa 下降到 12.51MPa;断裂伸长率逐渐增大,从 6.87%增大到 41.82%。可见,聚氨酯的引入提高了 SA 薄膜的断裂伸长率和柔软性,这是由于在 SA 膜中,分子链间的羟基和羧基会形成大量的分子间氢键,分子链弯曲会形成分子内氢键,使得 SA 薄膜具有较高的拉伸强度;由于分子之间大量的氢键以及强烈的分子间作用力,使得氢键自由体积减小,当存在外力作用时,SA 的分子链间没有足够的空间可以滑动,造成 SA 薄膜的断裂伸长率较低。聚氨酯本身具有一定的拉伸强度和较好的断裂伸长率,它的引入降低了 SA 分子间作用力,破坏了 SA 分子链间规整的链结构,使得分子链及分子内氢键作用力减弱,拉伸强度下降;聚氨酯分子链属于柔性链段,由于增加了可自由伸展链段,提高了 SA 薄膜的柔软性及断裂伸长率,因而改善了 SA 薄膜硬脆的缺点。

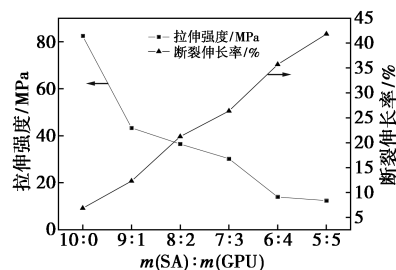


图 7 SA 与 GPU 质量比对薄膜机械性能的影响

2.5 SA-g-GPU 薄膜的水接触角及水蒸汽透过性测定

图 8 为 SA 和 SA-g-GPU 薄膜的水接触角测试结果。接触角大小可以显示出基材表面的亲疏水性。从图 8 可以看出,SA 薄膜具有很低的水接触角,这与其自身的强亲水基团有关;随着 GPU 加入量的增多,SA-g-GPU 薄膜的水接触角增大,由 55.0°提升到 77.1°,疏水性能有所提高。这是由于 GPU 本身具有较好的疏水性,同时 GPU 的引入封闭了 SA 分子上的极性基团,赋予薄膜一定的疏水性,所以接枝率越大,疏水效果越明显。

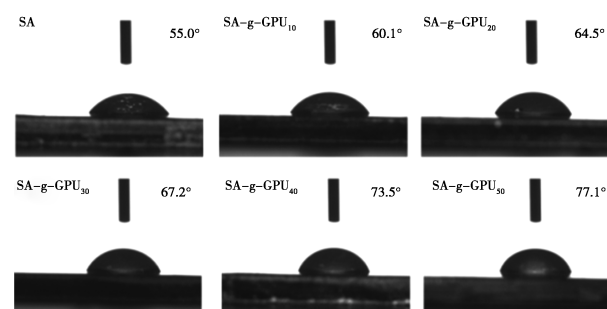


图 8 SA、SA-g-GPU 的水接触角图

图9为GPU的加入量对薄膜水蒸汽透过性的影响图。由图可以明显看出,随着改性剂GPU含量的增加,SA-g-GPU薄膜的水蒸汽透过性呈下降趋势。当 $m(\text{SA}):m(\text{GPU})$ 为5:5时,薄膜的水蒸汽透过率从纯SA膜的 $2450.28\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ 下降到 $1078.74\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$,水蒸汽透过率显著降低。这是因为改性后薄膜的疏水性提高,吸附水分子机会降低,同时分子内疏水链段卷曲,包覆了部分亲水链段,使得SA-g-GPU薄膜的水蒸汽透过率下降。

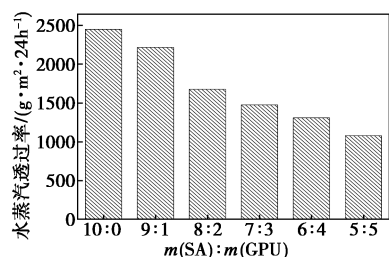


图9 SA与GPU质量比对薄膜水蒸汽透过性的影响

3 结论

(1)在水性介质中,将GPU成功接枝到SA分子上,制备了一种改性SA(SA-g-GPU)薄膜。当GPU的加入量为50%~60%时,SA-g-GPU的接枝率达到最大,为18.01%。FT-IR谱图表征表明,GPU与SA上的羟基发生了反应。GPC测试结果也说明了该反应发生的可能性。XRD分析结果表明,聚氨酯的引入使SA分子的晶型结构发生了改变。

(2)SEM分析结果显示,聚氨酯的引入使SA薄膜断面中存在部分孔状结构。TG分析结果表明,改性薄膜在低温区的热稳定性增加,高温区热稳定性减弱,改性产物SA-g-GPU在较高温度下分解更加彻底。

(3)当改性剂GPU的加入量从0%增加到50%时,SA-g-GPU薄膜的水接触角从 55.0° 提高到 77.1° ,水蒸汽透过率从 $2450.28\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ 下降到 $1078.74\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$,薄膜的拉伸强度从 82.44MPa 下降到 12.51MPa ,断裂伸长率从6.87%增大到41.82%。可见,聚氨酯的引入提高了SA的断裂伸长率,改善了SA薄膜硬脆的缺点;同时提高了SA薄膜的疏水性,使其水蒸汽透过率大幅降低。

参考文献

[1] Helmiyati, Aprilliza. Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent[J]. IOP Science, 2017, 188(1): 1-5.

[2] 颜慧琼,李嘉诚,冯玉红,等.膨润土对海藻酸钠/壳聚糖凝胶微球性能的影响[J].精细化工,2013,30(2):121-125.

[3] 胡永利,张淑平.基于海藻酸钠抗菌材料制备及应用的研究进展[J].化工进展,2016,35(4):1126-1131.

[4] Hamed H.A novel bioactive edible coating based on sodium alginate and galbanum gum incorporated with essential oil of ziziphora persica: the antioxidant and antimicrobial activity, and application in food model[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 35-46.

[5] Meng Z, Qi K, Guo Y, et al. Effects of thickening agents on the formation and properties of edible oleogels based on hydroxypropyl methyl cellulose[J]. Food Chemistry, 2017, 246: 137-149.

[6] Heliopoulos N S, Papageorgiou S K, Galeou A, et al. Effect of copper and copper alginate treatment on wool fabric[J]. Study of textile and antibacterial properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235(3): 24-31.

[7] Lou C W, Lee M C, Chen C K, et al. Effects of the addition of sodium alginate and the concentration of calcium chloride on the properties of composite nonwoven fabrics[J]. MATEC Web of Conferences, 2016, 67: 1-7.

[8] Feng J, Ding H, Yang G, et al. Preparation of black-pearl reduced RGO oxide-sodium alginate hydrogel microspheres for adsorbing organic pollutants[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 508: 387-395.

[9] Shao Z J, Huang X L, Yang F, et al. Engineering sodium alginate-based cross-linked beads with high removal ability of toxic metal ions and cationic dyes[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 187: 85-93.

[10] Liu X, Zhang Y, Xiong K, et al. Fabrication of a novel beta tri-calcium phosphate/sodium alginate/poly(D, L-lactic acid) composite microsphere and its drug releasing property[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2018, 18(6): 3844-3849.

[11] Boppana R, Krishna M G, Nayak U, et al. Novel pH-sensitive IPNs of polyacrylamide-g-gum ghatti and sodium alginate for gastro-protective drug delivery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 75: 133-143.

[12] Yuan L, Wu Y, Gu Q S, et al. Injectable photo crosslinked enhanced double-network hydrogels from modified sodium alginate and gelatin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96: 569-577.

[13] 孙雪.用于生物材料和组织工程的海藻酸钠质量控制研究[D].北京:中国药品生物制品检定所,2006.

[14] Kadokawa J, Saitou S, Shod S. Preparation of alginate-poly-methacrylate hybrid material by radical polymerization of cationic methacrylate monomer in the presence of sodium alginate[J]. Carbohydrate Polymer, 2005, 60(2): 253-258.

[15] 王吉超.L-色氨酸印迹结晶性海藻酸钙水凝胶[D].福州:福州大学,2014.

[16] 靳园敏,王鸿儒.水性聚氨酯/明胶共聚物的制备及表征[J].精细化工,2011,28(12):1145-1149.

[17] 王鸿儒,罗琼,张小波,等.环氧基封端的聚氨酯改性明胶的研究[J].陕西科技大学学报,2013,31(6):77-81.

收稿日期:2018-08-27