

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.024

聚乙烯醇 / 改性纳米蒙脱土复合材料的制备与性能

宫贵贞,徐文,陈艳,董黎明,王晓辉

(徐州工程学院化学化工学院,江苏徐州 221018)

摘要: 纳米蒙脱土 (MMT) 用十六烷基三甲基溴化铵进行改性制得有机改性的 MMT (OMMT), 用其作为聚乙烯醇 (PVAL) 的改性材料, 采用溶液共混、流涎成膜制得 PLA/OMMT 复合材料, 考察了 OMMT 的用量对 PVAL 复合材料性能的影响。用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪、差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、万能力学试验机对复合材料性能及结构进行表征和分析。结果表明, FTIR 显示十六烷基三甲基溴化铵成功进入 MMT 结构中, OMMT 成功制得; 随着 OMMT 添加量的增加, 复合材料热稳定性提高, 断裂伸长率降低, 拉伸强度呈现先增加后降低趋势, 当其含量为 9% 时达到最大; SEM 显示 OMMT 含量 9% 时, OMMT 与 PVAL 相容性最好, 表面光滑, 含量再增加, 出现团聚现象, 力学性能受到影响。

关键词: 蒙脱土; 十六烷基三甲基溴化铵; 聚乙烯醇; 复合膜; 性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0119-04

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol / Modified Nano-Montmorillonite Composites

Gong Guizhen, Xu Wen, Chen Yan, Dong Liming, Wang Xiaohui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China)

Abstract : Organic modified nano-montmorillonite (OMMT) was prepared with montmorillonite (MMT) and cetyltrimethylammonium bromide. Polyvinyl alcohol (PVAL) / OMMT composite was prepared by solution blending and salivation. The effect of the amount of OMMT on the properties of the composite was investigated. The properties and structures of the composites were characterized and analyzed by fourier transform infrared spectrum (FTIR), differential scanning calorimetry, scanning electron microscope, X-ray diffraction and universal capability testing machine. The results show that FTIR exhibit that cetyltrimethylammonium bromide successfully enter the MMT structure, and OMMT is successfully prepared. With the increase of OMMT content, the thermal stability of the composite increase, the elongation at break decrease, and the tensile strength increase first and then decrease, reaching the maximum when the content is 9%. SEM show that the compatibility of OMMT and PVAL is the best when the content is 9%, surface is smooth, and there is reunion, then the content increase. The mechanical properties are affected by agglomeration.

Keywords : montmorillonite ; cetyltrimethylammonium bromide ; polyvinyl alcohol ; composite film ; property

材料是现代文明和技术进步的基石,是人类社会生产和生活的物质基础,与国家的经济发展、社会进步和国家稳定密切相关,是国家综合实力的重要标志。相对于传统材料,高分子材料是后起之秀,但发展速度及广泛应用性远远超过传统材料。但高分子材料大多难于降解,造成了严重的环境污染,开发可降解的高分子材料是目前急需解决的任务。

聚乙烯醇 (PVAL) 具有良好的生物相容性,在

使用过后能够被自然界的微生物分解成二氧化碳、水和一些其它低分子化合物,对环境没有污染^[1]。PVAL 具有良好的气体阻隔性、透明性、印刷性和耐有机药品和有机溶剂性等,故其广泛用于医药、食品、农业、环境保护、涂料、粘接剂等众多领域^[2-5]。但其耐热性差、易燃,限制了在某些领域的应用^[6]。有研究者采用共混、共聚等方法对其进行改性^[7-12]。近年来,有大量研究表明,纳米材料与聚合物制备

基金项目: 中国建筑材料联合会项目 (2014-M3-4), 江苏省重大科技支撑项目 (BE2015041), 江苏省教育科学研究院项目 (2017-R-57116), 江苏省教育信息化研究项目 (20172127)

通讯作者: 宫贵贞,博士,副教授,主要从事功能材料研究 E-mail: ggz72@163.com

收稿日期: 2019-11-07

引用格式: 宫贵贞,徐文,陈艳,等. 聚乙烯醇 / 改性纳米蒙脱土复合材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):119-122, 135.

Gong Guizhen, Xu Wen, Chen Yan, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol / modified nano-montmorillonite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):119-122, 135.

复合材料是改善聚合物使用性能的有效手段^[13-15]。纳米蒙脱土(MMT)价廉易得,其层间离子可交换和优良的片层阻隔等特性,被普遍应用于纳米阻燃、有机吸附等方面。但是,MMT层间存在大量无机离子使其表现出亲水疏油性,不利于其在聚合物基体中的分散,与聚合物界面的相容性差。MMT的表面及层间含有羟基,故可通过置换阳离子或其表面进行改性,改善MMT的亲油疏水性,提高与聚合物的相容性。笔者通过用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对MMT进行改性,并用其对PVAL进行改性,用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪、差示扫描量热(DSC)仪、扫描电子显微镜(SEM)等对其性能进行分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CTAB:分析纯,上海笛柏化学品技术有限公司;

氢氧化钠、聚磷酸铵:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

MMT:K-10,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

PVAL:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平:JA2003型,上海方瑞仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9146A型,苏州江东精密仪器有限公司;

恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,山东菏泽市祥龙电子有限公司;

真空循环水式抽滤机:SHB-III型,山东菏泽市祥龙电子有限公司;

数显恒温油水浴锅:B-260型,上海亚荣生化仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6020型,上海精宏实验设备有限公司;

隔膜真空泵:GM-0.33A型,天津市津腾实验设备有限公司;

DSC仪:Q20型,美国TA公司;

万能力学试验机:WDW-W20型,承德金和仪器制造有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV型,北京理化赛思科技有限公司;

FTIR仪:ALPHA型,德国布鲁克公司;

SEM:SU8010型,日本日立公司。

1.3 纳米蒙脱土有机化改性的方法

称取MMT 2 g加入到250 mL的三口烧瓶中,并加入100 mL的去离子水,超声震荡30 min,滴加少量0.1 mol/mL NaOH溶液,将MMT分散液的pH值调到8~9。称取1.2 g CTAB溶于30 mL的去离子水中,微热搅拌至完全溶解,逐滴滴加到上述分散液中,升温至80℃左右,强力搅拌2 h,然后冷却,过滤,洗涤,直到无Br⁻(用AgNO₃溶液检测无沉淀)为止,于90℃真空干燥,研磨,得到有机改性的蒙脱土(OMMT)。

1.4 PVAL/OMMT复合材料的制备方法

分别称取上述改性过的OMMT 0.25,0.5,1.0,1.5,2.0 g加入20 mL去离子水,于55℃下超声震荡30 min,同时称取10 g的PVAL于250 mL的三口烧瓶中,加100 mL去离子水,于水浴锅中边升温边搅拌至90℃,保温强力搅拌1 h左右,直至PVAL颗粒完全溶解,加入OMMT的分散液,继续加热搅拌2~3 h,形成均一透明液体,浓缩为粘稠液体。在玻璃皿上流涎成膜,室温下自然风干一段时间,玻片上的涂膜稍微固化后,移入真空干燥箱中,于温度80℃下,干燥3 h,得到OMMT不同含量的5组PVAL/OMMT复合膜样品,OMMT含量分别为2%,5%,9%,13%,17%。

1.5 性能测试

FTIR分析:溴化钾压片测试,用溴化钾作背景扫描,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹。

力学性能测试:将样品裁成80 mm×20 mm的矩形条状,厚度1 mm。调整夹具之间的距离为50 mm,设定拉伸速度为20 mm/min,把样条夹在万能力学试验机的夹具上,并用内六角工具固定。在电脑的对软件上设定好样品宽度、样品厚度、试样标距以及拉伸速度等参数后,开始进行拉伸实验。待样条被拉断后,停止实验,记录实验数据。

DSC分析:实验使用DSC仪对试样进行测量,设置氮气流量为50 mL/min,升温速率为10℃/min,将试样从40℃升温至400℃得到DSC曲线。

SEM分析:试样在液氮中冷冻脆断表面喷金。在加速电压为15 kV的条件下使用SEM观察材料断面的形貌。

XRD分析:利用XRD仪为立式测角仪,扫描方式选择入射角固定转动模式,Cu靶发射X射线,Ni片滤光,管流为40 mA,管压为40 kV,扫描速度为5°/min,扫描范围为0~45°。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图1为MMT改性前后的FTIR图,两物质在 $521, 463, 1030, 3625\text{ cm}^{-1}$ 附近均有吸收峰,其中 521 cm^{-1} 附近均有铝氧四面体(Al—O)的弯曲振动峰, 463 cm^{-1} 处吸收峰为 Si—O—M (金属阳离子)和 M—O 的耦合振动具有吸收峰, 1030 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动峰; 1500 cm^{-1} 左右的吸收峰为MMT片层之间吸附的无机阳离子 Mg^{2+} , Na^{+} 特征峰; 3625 cm^{-1} 处的峰形尖锐,且无其他峰干扰,为游离基 O—H 的伸缩振动峰,这是由于MMT片层间少量结合水和紧密结合水共同作用的缘故,说明CTAB改性MMT没有破坏其片层主体结构。在OMMT的FTIR图中, 2961 cm^{-1} 及 2845 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,其是 C—H 伸缩和弯曲振动的特征吸收峰, 1470 cm^{-1} 附近有 C—N 弯曲振动收缩峰。上述事实表明插层剂CTAB的有机长链已成功插入到MMT的片晶层内,生成了OMMT。

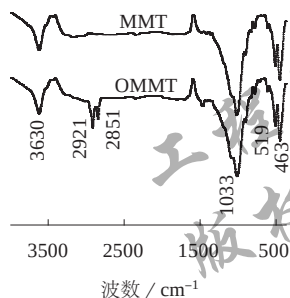


图1 MMT改性前后FTIR图

2.2 PVAL/OMMT复合薄膜的力学性能

图2是OMMT含量为0%, 2%, 5%, 9%, 13%, 17%的PVAL/OMMT复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。添加OMMT后的薄膜拉伸强度较纯的PVAL膜有所提升,随着OMMT添加量的增加,拉伸强度呈现先增加后降低趋势,当含量为9%时达到最大,比纯PVAL膜提高了近50%。这是由于OMMT被剥离成片层分散在PVAL基体中,与基体接触面积大,界面作用力强,拉伸能量易于向基体传递^[16],添加量太多,出现团聚现象,导致拉伸强度降低。复合膜的断裂伸长率随着OMMT的含量增加而逐渐降低,这是因为OMMT剥离的片层与PVAL基体之间的结合限制了PVAL分子的热运动和塑性形变,受到外力冲击时塑性形变受到限制,因此断裂伸长率降低,OMMT含量越大,断裂伸长率下降越快。

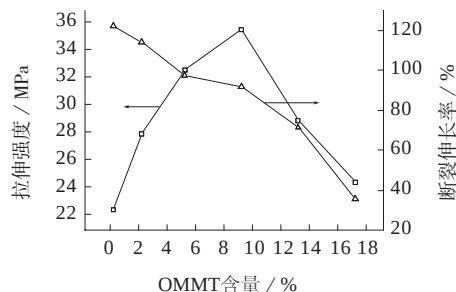
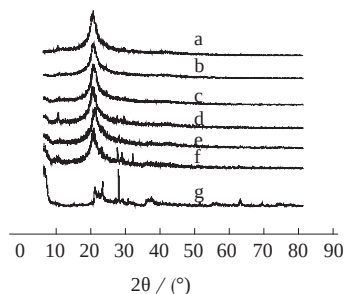


图2 不同OMMT含量时PVAL/OMMT纳米复合材料的拉伸性能

2.3 PVAL/OMMT复合薄膜的XRD分析

图3为不同含量OMMT的PVAL/OMMT复合材料及纯的OMMT的XRD图。纯PVAL在 $2\theta=20^\circ$ 出现衍射峰,峰型尖锐且较强,说明所用PVAL结晶性较好。OMMT有多个小尖锐衍射峰。PVAL中添加OMMT含量在13%以下时,PVAL/OMMT的衍射峰形状和位置与纯的PVAL相似,没有OMMT的特征峰出现,PVAL/OMMT的峰型更尖锐,说明OMMT使PVAL分子有序性更好。在OMMT含量为17%时, $2\theta=28^\circ$ 出现OMMT的一特征衍射峰,同时出现几个不同于PVAL及OMMT的新的锐峰。



a—纯PVAL; b—PVAL/2% OMMT; c—PVAL/5% OMMT;
d—PVAL/9% OMMT; e—PVAL/13% OMMT;
f—PVAL/17% OMMT; g—OMMT

图3 纯PVAL, OMMT及PVAL/OMMT材料的XRD图

2.4 PVAL/OMMT复合薄膜的DSC分析

图4为不同含量OMMT的PVAL/OMMT复合材料的DSC图。从图4中可以看出,在 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 的范围内,6条曲线都有一微弱的吸热峰,是玻璃化转变温度,因为PVAL是结晶性聚合物,所以玻璃化转变温度不明显。熔融吸热峰出现在 215°C 左右,随着OMMT含量增加,熔融温度略有增加。在 255°C 左右出现一大的吸热峰,是分子链开始分解断裂所产生,随着OMMT含量增加峰面积减少,说明分解程度降低,复合材料热稳定性提高。

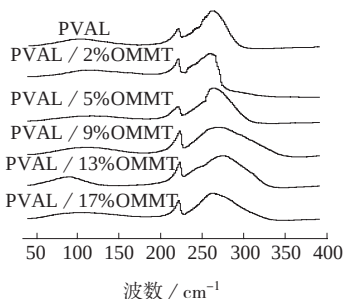
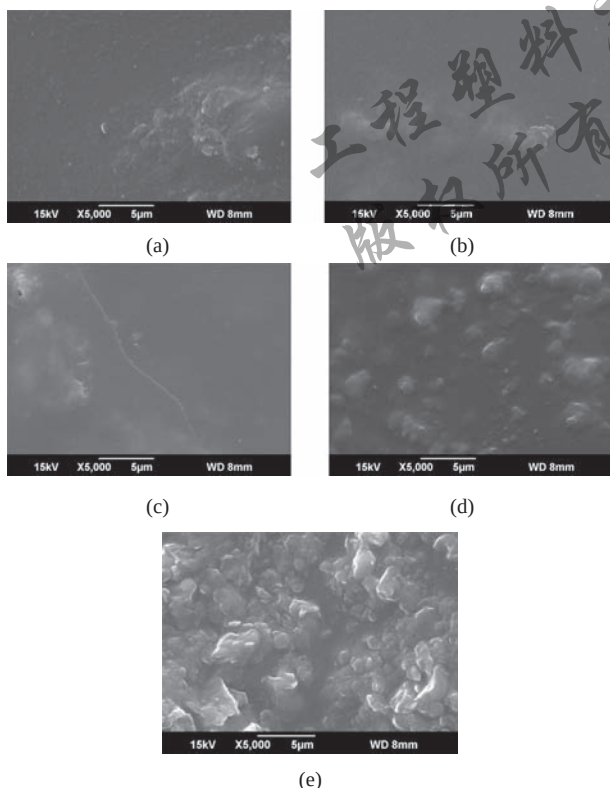


图4 不同含量的OMMT改性PVAL薄膜的DSC图

2.5 PVAL/OMMT复合薄膜的SEM分析

不同含量OMMT的PVAL/OMMT复合膜的SEM如图5所示。PVAL/2%OMMT, PVAL/5%OMMT及PVAL/9%OMMT的复合膜表面均匀、光滑,平整度良好,PVAL与OMMT之间没有明显的界限及聚集现象,说明相容性好。随着OMMT的添加量增多,PVAL与OMMT相容性变差,OMMT分布不均匀,出现团聚现象。13%添加量时海岛现象已较严重,添加量达到17%时,团聚成大块,印证了力学性能的变化情况。



a—PVAL/2%OMMT;b—PVAL/5%OMMT;c—PVAL/9%OMMT;
d—PVAL/13%OMMT;e—PVAL/17%OMMT

图5 PVAL/OMMT材料的SEM图

3 结论

(1)通过FTIR对CTAB改性MMT的产物进行表征,结果表明,CTAB成功进入MMT结构中,

成功制得OMMT。

(2)通过溶液共混、流涎成膜的方法,成功制得不同含量的PVAL/OMMT复合膜,DSC显示复合材料热稳定性提高。

(3)随着OMMT添加量的增加,复合膜断裂伸长率降低,拉伸强度呈现先增加后降低趋势,当含量为9%时达到最大;SEM显示含量9%时,OMMT与PVAL相容性最好,表面光滑,含量再增加,出现团聚现象,力学性能受到影响。

参考文献

- [1] Chiellini E, Corti A, Antone S D, et al. Biodegradation of poly(vinyl alcohol)based materials[J]. Prog. Polym. Sci.,2003,28: 963-1014.
- [2] Lozinsky V I, Plieva F M. Poly(vinyl alcohol)cryogels employed as matrices for cell immobilization.3.Overview of recent research and developments[J]. Enzyme & Microbial Technology,1998, 23(4):227-242.
- [3] Sinha S, Chatterjee S K, Ghosh J, et al. Electrical transport properties of polyvinyl alcohol-selenium nanocomposite films at and above room temperature[J]. J Mater Sci,2015,50:1632-1645.
- [4] Yalia I S, Keshk S M A S. Preparation and characterization of PVA / congo red polymeric composite films for a wide scale laser filters[J]. Opt Laser Technol,2017,90:197-200.
- [5] 蒋硕,杨福馨,张燕,等. 聚乙烯醇抗菌包装薄膜对鲢鱼冷藏保鲜效果的影响 [J]. 食品科学,2015,36(6):226-231.
- [6] Jiang Shuo, Yang Fuxin, Zhang Yan, et al. Effect of antibacterial polyvinyl alcohol packaging films on quality of bream during cold storage[J]. Food Science,2015,36(6):226-231.
- [7] Pritchard, J G. Poly(vinyl Alcohol)[M]. Gordon and Breach Science Publishers: London,1970:81.
- [7] Sin L T, Rahman W A, Rahmat A R, et al. Determination of thermal stability and activation energy of polyvinyl alcohol-cassava starch blends[J]. Carbohydr. Polym.,2011,83:303-305.
- [8] Rahman W A, Sin L T, Rahmat A R, et al. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with gly-cerol plasticized polyvinyl alcohol blends[J]. Carbohydr. Polym.,2010,81:805-810.
- [9] Jang J, Lee D K. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol[J]. Polymer,2003,44:8139-8146.
- [10] 刘颖. 磷酸钛钠 / 聚乙烯醇复合薄膜的制备及性能研究 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学,2014.
- [10] Liu Ying. Research on preparation and properties of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ / PVA composite film [D]. Fushun: Liaoning Shihua University, 2014.

(下转第135页)

- Guo Zhuang, et al. Building Materials and Decoration, 2019, 562 (1):31-32.
- [6] 雷忠琦,等. 高压物理学报, 2019, 33(2):100-109.
Lei Zhongqi, et al. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33 (2):100-109.
- [7] 曹少剑. 江西建材, 2019, 240(1):118-119.
Cao Shaojian. Jiangxi Building Materials, 2019, 240(1):118-119.
- [8] 张娜,等. 林产化学与工业, 2019, 39(1):53-60.
Zhang Na, et al. Chemistry and Industry of Forest Products, 2019, 39(1):53-60.
- [9] 孙恒,等. 山东化工, 2018(17):22-26.
Sun Heng, et al. Shandong Chemical Industry, 2018(17):22-26.
- [10] 李平舟. 乙醛醋酸化工, 2015(10):28-33.
Li Pingzhou. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2015(10):28-33.
- [11] 田长思. 环保阻燃水性聚氨酯乳液制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
Tian Changsi. Preparation and properties of environmentally friendly flame retardant waterborne polyurethane emulsion[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [12] 刘艳平,等. 聚氨酯工业, 2019, 34(1):48-51.
Liu Yanping, et al. Polyurethane Industry, 2019, 34 (1):48-51.
- [13] 李旭,等. 功能材料, 2019, 50(5):116-121.
Li Xu, et al. Journal of Functional Materials, 2019, 50(5):116-121.
- [14] 赵丹,等. 聚氨酯工业, 2017, 32(5):21-24.
Zhao Dan, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32 (5):21-24.
- [15] 董全霄,等. 高分子材料科学与工程, 2019(7):38-43.
Dong Quanxiao, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019(7):38-43.
- [16] 罗凤姿. 塑料工业, 2015, 43(10):81-86.
Luo Fengzi. China Plastics Industry, 2015, 43(10):81-86.
- [17] 张小博,等. 聚氨酯工业, 2017, 32(3):13-16.
Zhang Xiaobo, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32 (3):13-16.
- [18] 贾积恒. 聚氨酯工业, 2015(5):22-25.
Jia Jiheng. Polyurethane Industry, 2015 (5):22-25.
- [19] 赵义平,等. 功能材料, 2013(5):697-699.
Zhao Yiping, et al. Journal of Functional Materials, 2013(5):697-699.
- [20] 李双,等. 化工新型材料, 2017(12):107-110.
Li Shuang, et al. New Chemical Materials, 2017 (12):107-110.
- [21] 宋艳,等. 复合材料学报, 2016, 33(11):2461-2467.
Song Yan, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33 (11):2461-2467.
- [22] 刘娟,等. 塑料, 2016(1):64-66, 78.
Liu Juan, et al. Plastics, 2016 (1):64-66, 78.
- [23] 王佳楠,等. 塑料科技, 2019, 47(7):42-45.
Wang Jianan, et al. Plastic Science and Technology, 2019, 47 (7):42-45.
- [24] 钱立军,等. 塑料工业, 2013, 41(8):100-103.
Qian Lijun, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(8):100-103.
- [25] 刘娟,等. 功能材料, 2017(1):1236-1243.
Liu Juan, et al. Journal of Functional Materials, 2017 (1): 1236-1243.
- [26] 邓前军,等. 工程塑料应用, 2014(6):88-92.
Deng Qianjun, et al. Engineering Plastics Application, 2014 (6):88-92.
- [27] 薛竹林,等. 塑料科技, 2019, 47(5):31-36.
Xue Zhulin, et al. Plastic Science and Technology, 2019, 47 (5):31-36.
- [28] 李晶,等. 中国塑料, 2017, 31(10):61-65.
Li Jing, et al. China Plastics, 2017, 31(10):61-65.
- [29] 王泽,等. 中国塑料, 2018, 32(3):37-43.
Wang Ze, et al. China Plastics, 2018, 32 (3):37-43.
- [30] 谢松明,等. 聚氨酯工业, 2015(4):22-25.
Xie Songming, et al. Polyurethane Industry, 2015 (4):22-25.
- [31] 管崇生,等. 消防科学与技术, 2018, 37(2):238-240.
Guan Chongsheng, et al. Fire Science and Technology, 2018, 37 (2): 238-240.
- [32] 张立强,等. 中国塑料, 2013, 27(11):84-88.
Zhang Liqiang, et al. China Plastics, 2013, 27 (11):84-88.
- [33] 杨荣. 化工学报, 2016, 67(5): 2169-2175.
Yang Rong. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(5): 2169-2175.
- [34] 王圣程,等. 塑料工业, 2018, 46(9):91-94.
Wang Shengcheng, et al. China Plastics Industry, 2018, 46 (9):91-94.

(上接第122页)

- [11] Hu Shuang, Song Lei, Pan Haifeng, et al. Effect of a novel chitosan-based flame retardant on thermal and flammability properties of polyvinyl alcohol[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 112:859-864.
- [12] Yu Senlong, Xiang Hengxue, Zhou Jialiang, et al. Enhanced flame-retardant performance of poly (lactic acid) (PLA) composite by using intrinsically phosphorus-containing PLA[J]. Materials International, 2018, 28:590-597.
- [13] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49(15):3187-3204.
- [14] Shen Yucai, Harkin-Jones E, Hornsby P, et al. The effect of temperature and strain rate on the deformation behaviour, structure development and properties of biaxially stretched PET-clay nanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2011, 71(5):758-764.
- [15] Anurag Gautam, Ram S. Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119:266-271.
- [16] 王平华,宋功品,徐国永,等. PVC/蒙脱土复合材料的制备与结构研究[J]. 中国塑料, 2003(1):35-38.
Wang Pinghua, Song Gongpin, Xu Guoyong, et al. Preparation and structure research of PVC / montmorillonite composite[J]. China Plastics, 2003(1):35-38.