

聚乙烯醇与纤维素纳米晶体复合膜材料的制备与性能研究



WANG Dan

王丹, 刘鹤, 商士斌, 宋湛谦

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要: 以聚乙烯醇作为基体聚合物, 纤维素纳米晶体悬浮液作为添加物, 制备了纳米复合膜材料。纤维素纳米晶体悬浮液与聚乙烯醇混合均匀后通过溶解浇铸、蒸发溶剂制备复合膜。并对纤维素纳米晶体的结构、形貌, 以及纤维素纳米晶体的添加量对复合膜性能的影响进行了分析与表征。检测结果表明, 纤维素纳米晶体为棒状结构, 长约 200 nm, 直径约 20 nm, 制备的纳米复合膜均匀稳定。随着纤维素纳米晶体添加量的增加, 复合膜的热稳定性提高, 拉伸强度增强。

关键词: 聚乙烯醇; 纤维素纳米晶体; 纳米复合膜

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0043-04

Preparation and Properties of Nanocomposite Films Composed of Cellulose Nanocrystals and Polyvinyl Alcohol

WANG Dan, LIU He, SHANG Shi-bin, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: Nanocomposite films were prepared from a suspension of cellulose nanocrystals as filler and polyvinyl alcohol as polymeric matrix. After the suspensions of cellulose nanocrystals and polyvinyl alcohol were mixed homogeneously, nanocomposite films were obtained by casting and evaporating. The morphology and structure of cellulose nanocrystals and the properties of nanocomposite films affected by cellulose content were characterized and analyzed. The rod-liked cellulose nanocrystals were about 20 nm in diameter and 200 nm in length. The nanocomposite films were uniform and stable, and showed an increase in thermal stability and tensile strength with an increase of the fillers content.

Key words: polyvinyl alcohol; cellulose nanocrystals; nanocomposite film

聚乙烯醇(PVA)是水溶性高分子聚合物, 它的生物降解性、水溶性以及其他一些物理性能可通过改变聚合度及水解度得到控制^[1], 其用途遍及纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸、印刷、农业、钢铁、高分子化工等行业。近年来, 在 高分子聚合物中添加纳米尺度刚性粒子制备的复合材料, 在科研和工业领域引起了广泛的关注。例如黏土^[2]、层状硅酸盐^[3]、二氧化硅^[4]、硫化镉纳米粒子^[5]和碳纳米管^[6]等纳米助剂, 均可用于制备纳米复合材料, 改进高分子聚合物的各项性能。这些纳米复合物的制备方法通常为溶解浇铸或者原位聚合, 并且添加的纳米填充物多为无机材料。与无机材料相比较, 天然有机材料在加工处理、生物相容性和生物降解性等方面都有一定优势。近来, 纤维素纳米晶体由于具有高长径比, 高弯曲强度(约 10 GPa), 高剪切模量(约 150 GPa)^[7-8]作为一种便宜易得、可生物降解的新型材料得到了越来越多的使用^[9]。聚乙烯醇在水中具有较好的分散性和较强的极性, 适合与纤维素纳米晶体共混制备纳米复合膜材料。本研究使用硫酸水解微晶纤维素, 制备了稳定的纤维素纳米晶体悬

收稿日期: 2009-06-23

基金项目: 国家 863 计划资助(2007AA10074); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2007030)

作者简介: 王丹(1979-), 男, 山东龙口人, 副研究员, 博士, 主要从事天然资源化学加工与利用研究; E-mail: wgdan@163.com。

浮液,并将纤维素纳米晶体作为增强添加物,通过溶解浇铸法制备了聚乙烯醇与纤维素纳米晶体的复合膜。通过X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)和机械性能测试,对纤维素纳米晶体的结构、形貌以及纤维素的添加量对复合膜性能的影响进行了分析与表征。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

微晶纤维素,自制;其他试剂均为分析纯。日本理学公司D/max-rB型高功率多晶X射线衍射仪;日本电子公司JEM-2100型透射电子显微镜;NETZSCH公司STA409PC型热重分析仪;新三思计量技术有限公司电子CMT4304型万能试验机。

1.2 纤维素纳米晶体悬浮液的制备

将6g微晶纤维素与90mL质量分数为64%的硫酸溶液混合于烧瓶中,磁力搅拌,40℃水浴条件下反应2h,以900mL去离子水稀释反应液,结束反应。对悬浮液离心分离,沉降的纤维素纳米晶体重新分散在900mL去离子水中,溶液pH值约为2。向溶液中加入一定量的 Na_2SO_4 ,继续离心分离。分离出的纤维素纳米晶体再次分散在900mL去离子水中,溶液pH值约为5,再次加入一定量的 Na_2SO_4 ,离心分离后分散在200mL水中,得中性纤维素纳米晶体悬浮液。将纤维素纳米晶体悬浮液和无水乙醇以体积比为1:3混合振荡后,离心分离,洗去余量 Na_2SO_4 。分离出的纤维素纳米晶体分散在一定量水中,制得不同质量分数的纤维素纳米晶体悬浮液。

1.3 纤维素纳米晶体与聚乙烯醇复合膜的制备

取20g聚乙烯醇(PVA)和180g去离子水加入烧瓶中,磁力搅拌,90℃水浴条件下冷凝回流,待聚乙烯醇完全溶解后,以0.074mm筛过滤,得10%聚乙烯醇溶液。取25g质量分数10%聚乙烯醇溶液于100mL烧瓶中,分别加入不同质量分数的纤维素纳米晶体悬浮液,使纤维素纳米晶体相对于聚乙烯醇质量分数分别为0%、5%、10%、20%、30%,且最终聚乙烯醇与纤维素纳米晶体混合液总质量约为50g。将烧瓶置于超声波振荡器中,400W功率条件下,超声波30min,并剧烈机械搅拌。随后将混合均匀的溶液倒入聚四氟乙烯板上涂膜,室温晾干后,40℃下烘干12h,制得厚度约为0.15mm的薄膜。分别标记为PVA、PVA-5、PVA-10、PVA-20、PVA-30。

1.4 结构与形貌表征

对制得的纤维素纳米晶体和聚乙烯醇与纤维素纳米晶体复合膜分别进行以下测试:X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)及拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 透射电子显微镜(TEM)检测

图1是纤维素纳米晶体的TEM图片。纤维素纳米晶体检测前,需用磷钨酸对其进行染色,否则纤维素纳米晶体对比度较低,在图片中不易观察。从图中可以看出,制备的纤维素纳米晶体分散良好,为棒状结构,长约200nm,宽约20nm,未发现有弯曲态的纤维素纤维。

2.2 X射线衍射(XRD)检测

图2是聚乙烯醇与纤维素纳米晶体复合膜的XRD谱图,对于纯PVA在 2θ 19.5°处有一尖吸收峰,说明PVA具有一定的结晶度,这是因为聚乙烯醇上的羟基体积不太大,而且又具有较强的极性,易于排列成高度有序的晶格。当添加纤维素纳米晶体占PVA质量的5%时,可略微观察到纤维素纳米晶体在 2θ 22.7°的衍射吸收峰,随着纤维素纳米晶体添加量的增加,纤维素纳米晶体在 2θ 14.6°和16.6°的衍射吸收峰愈加明显。纤维素纳米晶体添加量占PVA质量的30%时,可明显的观测到纤维素纳米晶体 2θ 14.6°、16.6°和22.7°的3个吸收峰。说明纤维素纳米晶体很好的分散在PVA薄膜中,纤维素纳米晶体的晶型没

有发生变化。

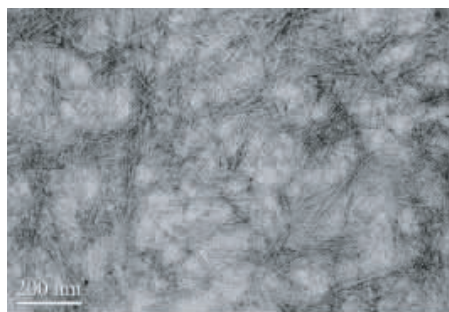


图1 纤维素纳米晶体的 TEM 图

Fig.1 TEM image of cellulose nanocrystals

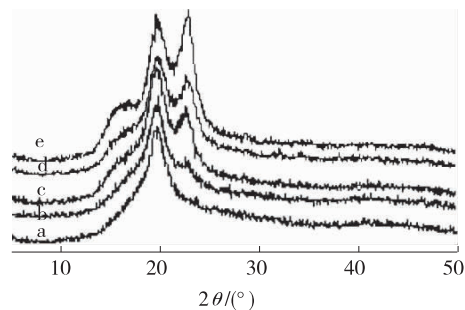


图2 复合膜的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of PVA nanocomposite film

2.3 热重分析 (TGA) 检测

图3(a)是PVA膜及复合膜的TGA图,图中PVA膜及复合膜在220~380℃存在一个主要失重区,而PVA、PVA-5、PVA-10、PVA-20、PVA-30,对应的分解温度分别为247.2、252.2、254.9、270.7和302.8℃,在该区域膜的起始失重温度随着纤维素纳米晶体添加量的增加而升高。图3(b)是PVA膜及复合膜的失重速率曲线,PVA在274.1℃时失重速率最高,随着纤维素纳米晶体添加量的增加,最高失重速率的温度升高,纤维素纳米晶体添加量达到PVA质量的10%时,出现了两个明显的高失重速率温度,分别是282.4和326.2℃。形成两个高失重速率温度的原因是PVA耐热性的提高,使得高失重速率温度升高,与纤维素纳米晶体的失重温度略有重合,282.4℃时以PVA失重为主,326.2℃时以纤维素纳米晶体失重为主。随着纤维素纳米晶体添加量的增加,最高失重速率偏向纤维素的失重温度。当纤维素纳米晶体添加量为30%时,最高失重速率温度是345.0℃。TGA测试结果说明纤维素纳米晶体的添加提高了PVA的热稳定性和热分解温度。

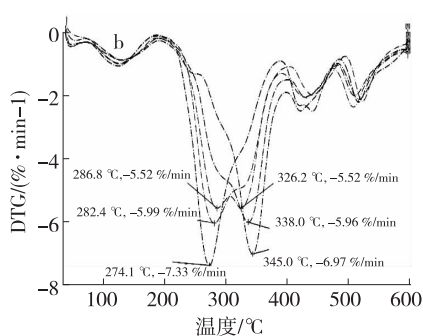
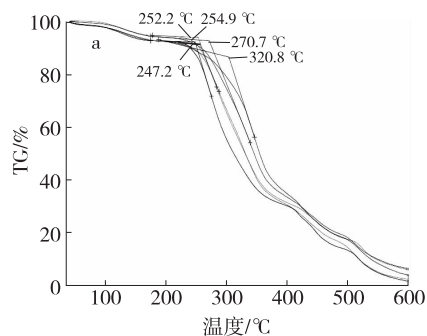


图3 纤维素纳米晶体(a)与聚乙烯醇复合膜(b)的TGA图

Fig.3 Thermograms of cellulose nanocrystals(a) and PVA nanocomposite film(b)

2.4 拉伸性能测试

PVA膜及复合膜的拉伸性能测试结果见表1。

表1 PVA膜和复合膜的拉伸强度与断裂伸长率

Table 1 Tensile strength and elongation at break of PVA and PVA/cellulose nanocrystals composite films

样品 samples	拉伸强度/MPa tensile strength	断裂伸长率/% elongation at break
PVA	59.29	321.47
PVA-5	66.96	291.11
PVA-10	68.94	282.16
PVA-20	71.87	218.75
PVA-30	74.48	150.39

从表1中可以看出随着纤维素纳米晶体添加量的增加,复合膜的拉伸强度明显增加。这是因为加入的纤维素纳米晶体是刚性的,在PVA膜中以网状分散,随着纤维素纳米晶体加入量的增多,网状结构越密集,起到的增强性能越显著。而随着纤维素纳米晶体加入量的增多,复合膜的断裂伸长率降低,是因为纤维素纳米晶体加入到PVA膜中,纤维素纳米晶体与PVA分子间存在强烈的氢键作用,限制了PVA基体的移动,从而使断裂伸长率降低。

3 结论

3.1 制备了纤维素纳米晶体悬浮液,纤维素纳米晶体为棒状结构,长约200 nm,直径约20 nm,并用于增强物添加于聚乙烯醇中。

3.2 纤维素纳米晶体的添加量为5%、10%、20%、30%,通过溶解浇铸的方法制备了纳米复合膜。X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析(TGA)以及拉伸性能测试结果表明,制备的复合膜均匀稳定,随着纤维素纳米晶体添加量的增加,复合膜的热稳定性提高,拉伸强度增强,这是因为纤维素纳米晶体在聚乙烯醇中形成网状分布,并且与聚乙烯醇分子间强烈氢键作用的结果。

参考文献:

- [1] BOHLMANN G M. General characteristics, processability, industrial applications and market evolution of biodegradable polymers [M]// Handbook of Biodegradable Polymers. UK: Rapra Technology Limited, 2005: 183-218.
- [2] KIM B, SEO J W, JEONG H M. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2003, 39(12): 85-91.
- [3] STRAWHECKER K E, MANIAS E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(10): 2943-2949.
- [4] PENG Zheng, KONG Ling-xue. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites [J]. Polymer Degradation Stability, 2007, 92(6): 1061-1071.
- [5] WANG Hong-mei, FANG Peng-fei, CHEN Zhe, et al. Synthesis and characterization of CdS/PVA nanocomposite films [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(20): 8495-8499.
- [6] PAIVA M C, ZHOU B, FERNANDO K A S, et al. Mechanical and morphological characterization of polymercarbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes [J]. Carbon, 2004, 42(14): 2849-2854.
- [7] STURCOVA A, DAVIES G R, EICHHORN S J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1055-1061.
- [8] HELBERT W, DAVIES G R, EICHHORN S J. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers (I). Processing and mechanical behavior [J]. Polymer Composite, 1996, 17(4): 604-611.
- [9] FAVIER F, CHANZY H, CAVAILLE J Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers [J]. Macromolecules, 1995, 28(18): 6365-6367.