

溶胶-凝胶法制备 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜

樊春艳^a, 王家俊^b, 顾春红^a, 刘海龙^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法(sol-gel)在聚乳酸(PLA)基膜上负载羟丙基甲基纤维素/二氧化硅(HPMC/SiO₂)有机-无机杂化层,制备 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜。表征和测试杂化复合薄膜的结构与性能。结果表明:当 HPMC 溶液体积分数为 6%时,杂化复合薄膜的氧气阻隔性能比 PLA 薄膜的氧气阻隔性能提高了 36 倍,同时,杂化复合薄膜的拉伸强度优于 PLA 薄膜。

关键词: 复合薄膜; 溶胶-凝胶; 二氧化硅; 羟丙基甲基纤维素; 氧气阻隔性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A

0 引 言

随着石油基非可再生资源的巨大消耗和白色污染的日益严重,制备新型的可生物降解的材料成为包装领域研究的热点^[1]。聚乳酸(PLA)是一种新型的可生物降解的环境友好型脂肪族聚酯高分子材料^[2],但是其阻隔性较差,影响了在包装领域的应用^[1]。

有机-无机复合材料也称为有机-无机杂化材料,也可以简单地定义为:既含有有机成分又含有无机成分,性质上兼有两种成分特性的固体材料^[3]。溶胶-凝胶法是制备有机-无机杂化材料的重要方法之一^[4]。目前关于溶胶-凝胶法的研究主要集中在耐高温基体上制备功能性复合薄膜,如:光催化薄膜,疏水性薄膜等。而采用溶胶-凝胶法在生物可降解的 PLA 薄膜上负载阻隔层的研究目前尚未见报道。为了提高 PLA 基膜的阻隔性能,通过溶胶-凝胶法在 PLA 薄膜上负载有机-无机杂化层。羟丙基甲基纤维素(HPMC)是一种非离子型纤维素混合醚,在水中溶解不受 pH 的影响,具有良好的成膜性、透明性^[5]。本文以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)为硅烷偶联剂,采用溶胶-凝胶法在 PLA 薄膜上负载

透明的 HPMC/SiO₂ 有机-无机杂化层,制备 HPMC/SiO₂ 杂化薄膜。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

羟丙基甲基纤维素(HPMC,甲氧基含量为 28%~30%、羟丙基含量为 7%~12%)(山东一腾化工有限公司);正硅酸乙酯(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硅烷偶联剂 KH560(分析纯,杭州沸点有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);浓盐酸(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);去离子水(自制);PLA 薄膜(厚度 20 μm ,深圳易生新材料有限公司)。

1.2 复合薄膜的制备

1.2.1 PLA 薄膜预处理

将 PLA 膜裁成边长为 13 cm 的正方形,先用去离子水清洗干净,然后在 95%乙醇中反复清洗,再用去离子水反复清洗干净,烘干待用。最后,将以上清洗过的 PLA 薄膜放入一定 pH 的碱溶液中进行碱化处理 1 h 后取出,用去离子水反复清洗,干燥备用。

1.2.2 SiO₂ 溶胶的制备

将 TEOS 和 KH560 分别与乙醇均匀混合,使用恒压分液漏斗将其同时缓慢移入含有少量乙醇的三口烧瓶中,并置于温度为 50℃ 的恒温水浴中,剧烈搅拌 30 min 后,再缓慢滴加浓盐酸和去离子水,磁力搅拌 6 h,放置陈化 48 h,制得 SiO₂ 溶胶。由正交试验得出各组分的摩尔比为最佳原料摩尔配比为: $n(\text{KH560} + \text{TEOS}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HCl}) = 1 : 3 : 3 : 0.3$, $n(\text{KH560}) : n(\text{TEOS}) = 2 : 3$ 。

1.2.3 HPMC/SiO₂ 杂化溶胶的制备

称取一定量的 HPMC 溶于体积比为 1% 的醋酸水溶液中,匀速搅拌至完全溶解,抽滤,真空脱泡,制得质量体积比为 1% 的 HPMC 溶液。

将 HPMC 溶液与 SiO₂ 溶胶按一定比例混合,55℃ 恒温水浴加热,同时磁力搅拌 6 h 至混合均匀,真空脱泡,陈化 2 h,制得 HPMC/SiO₂ 杂化溶胶。

1.2.4 复合薄膜的制备

把经过碱预处理的 PLA 薄膜分别浸入 SiO₂ 溶胶和 HPMC/SiO₂ 杂化溶胶中,采用金泽-提拉法涂膜,通过调节浸渍的时间和提拉的速度来控制膜厚,将湿膜放入恒温鼓风干燥箱中 45℃ 干燥,取出,冷却,即分别制备了 SiO₂ 复合薄膜和 HPMC/SiO₂ 有机-无机杂化复合薄膜,杂化层的厚度约为 5 μm。

1.3 结构表征

用原子力显微镜 AFM(XE-100E)对样品表面形貌进行表征,并通过该软件直接计算杂化层的表面粗糙度(Rms);Nicolet5700 智能型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对样品的成键结构进行探索;采用 ARLXTRA 型 X 射线衍射仪分析杂化材料的晶体

结构。

1.4 性能测试

氧气阻隔性能:使用 VAC-V1 型气体渗透仪(济南兰光机电技术有限公司),参照 GB/T 1038—2000《塑料薄片和薄膜气体透过性试验方法 压差法》测试。

水蒸汽阻隔性能:使用 TSY-T3 型透湿性能测试仪(济南兰光机电技术有限公司),参照 GB/T 16928—1997《包装材料试验方法 透湿率》测试。

杂化层厚度测定:使用 YG141 型厚度测试仪测定,分别选取 5 个均匀的测量点取其平均值,减去 PLA 膜的厚度,即为杂化层的厚度。

力学性能:使用 AGS-5KNJ 型日本岛津电子万能试验机,参照 GB/T 528—1998《塑料拉伸性能试样方法》测试复合薄膜的力学性能。

附着牢度:十字画格法,参照 GB/T9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》。

2 结果与讨论

2.1 AFM 分析

图 1(a)是 PLA 基膜的表面形貌图,从图中可以看出 PLA 膜表面凹凸不平,有很多的凹槽和针孔,粗糙度为 10.757 nm。图 1(b)是 PLA 基膜在 pH=11 的碱溶液 45℃ 处理 1 h 后的表面形貌图,从图中可以看出表面整体粗糙度增大至 15.486 nm。图 1(c)是 PLA 基膜负载 SiO₂ 涂层的表面形貌图,表面粗糙度仅为 0.185 nm。SiO₂ 涂层在 PLA 基膜上形成了一层致密均匀的膜层,填补了 PLA 基膜原有的孔洞和缺陷,使 PLA 基膜表面的孔洞和凹槽明显减少。

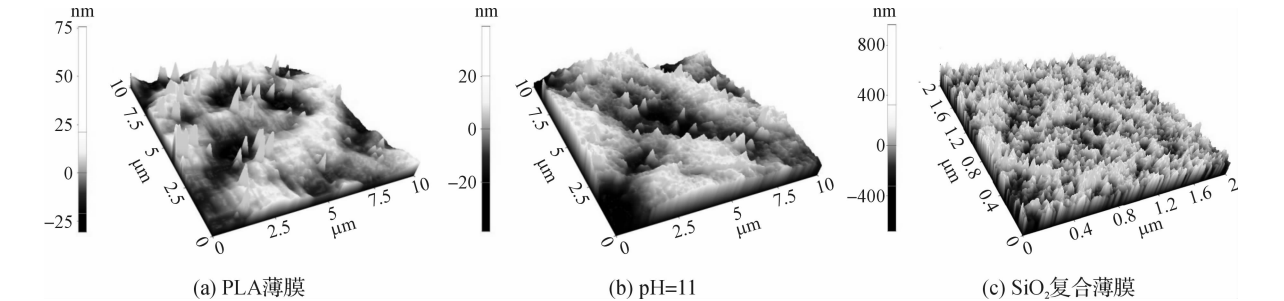


图 1 PLA 薄膜和 SiO₂ 复合薄膜的 AFM 形貌

图 2 和图 3 分别是 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 AFM 形貌图和相图。图 2(a)为 HPMC 体积分数为 2% 杂化涂层的表面形貌图,表面粗糙度为 0.387 nm,复合薄膜有较大的孔洞;图 2(b)是 HPMC 体积分数为 6% 的杂化复合薄膜的表面形貌

图,表面粗糙度为 0.169 nm,HPMC 与 SiO₂ 填补和覆盖了 PLA 基膜原有的孔洞和凹槽;图 2(c)是 HPMC 体积分数为 10% 时杂化复合薄膜的表面形貌图,表面粗糙度为 0.314 nm,随着 HPMC 溶液体积分数的增加,使杂化层的粗糙度和表面起伏同时

增大,可能是因为 HPMC 含量的增多使杂化溶胶粘度增大、流动性变差引起表面粗糙度增大。从图 3

可以看出 HPMC 和 SiO₂ 两相相容性比较好,没有发生明显的分相现象。

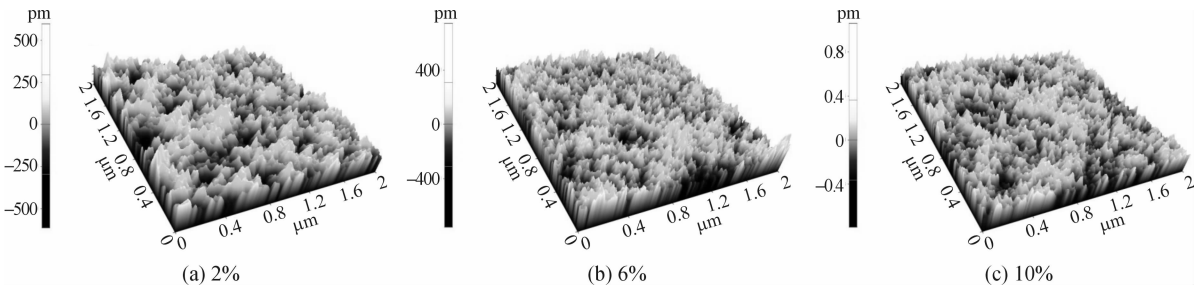


图 2 不同 HPMC 体积分数 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 AFM 形貌

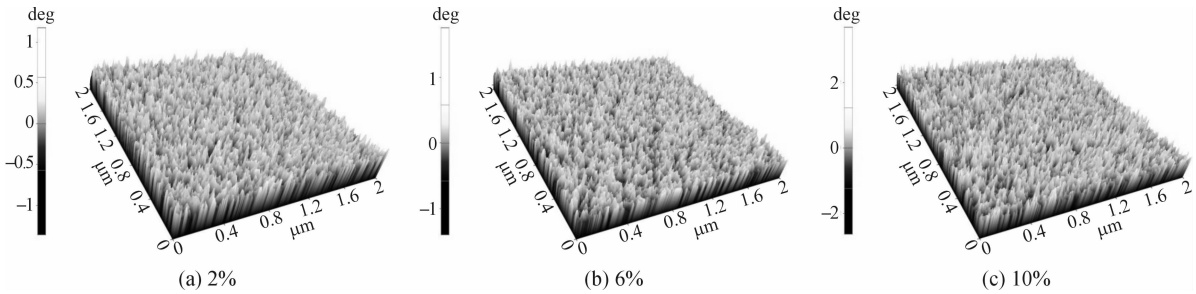


图 3 不同 HPMC 溶液体积分数 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 AFM 相图

2.2 FT-IR 分析

图 4 为 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的红外光谱图。在纯的 HPMC 的红外谱图中,3 455 cm⁻¹处为纤维素结构单元中羟基(—OH)的伸缩振动峰;1 059 cm⁻¹处为纤维素环醚键的伸缩振动吸收峰;1 305 cm⁻¹及 949 cm⁻¹处为—CH₃ 面内、面外弯曲振动吸收峰^[6,8]。甲基的这些峰都比较弱,这与实验所用 HPMC 中—CH₃ 含量为 28%~30%是一致的^[9]。在 SiO₂ 复合薄膜的红外光谱中,3 345 cm⁻¹及 935 cm⁻¹处为 TEOS 和 KH560 水解产生硅羟基(Si—OH)的伸缩振动峰和伸缩变形峰;1 058 cm⁻¹及 789 cm⁻¹处分别为 Si—OH 缩合生成硅氧键

(Si—O—Si)的非对称伸缩缝和对称伸缩缝^[10]。在 HPMC 体积分数为 6%时,形成的 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜中,3 044~3 647 cm⁻¹处为硅羟基(Si—OH)和羟基(—OH)的伸缩振动峰的重叠;1 647.6 cm⁻¹处出现新峰为 C=O 的吸收峰,可能是 SiO₂ 与 HPMC 杂环上的取代基团—OR 发生取代反应得到的产物;942.7 cm⁻¹处为 SiO₂ 中的硅羟基(Si—OH)和 HPMC 中的羟基(—OH)发生化学反应形成的 Si—O—C 键的伸缩振动吸收峰^[11-12],说明 HPMC 和 SiO₂ 之间可以生成化学键合。

2.3 XRD 表征

图 5 为 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜 XRD 谱图。纯 HPMC 在 2θ 为 11.74、20.68、32.24、45.93°有四个衍射峰,在 32.24、45.93°有尖锐的衍射峰,说明 HPMC 有一定的结晶性;纯 SiO₂ 凝胶是一个非晶态的宽化峰;在 HPMC 体积分数为 6%时,形成的 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜中,HPMC 原有的结晶峰消失,而不是 HPMC 与 SiO₂ 衍射峰的简单叠加,说明杂化凝胶中 HPMC 与 SiO₂ 之间通过化学键、氢键等作用力紧密结合, SiO₂ 破坏 HPMC 原有的结构,使 HPMC 的结晶峰消失,形成了均质的杂化复合薄膜。

2.4 阻隔性能

PLA 基膜经过碱处理,虽然增加了有机—无机杂化复合薄膜与 PLA 基膜的附着力,但是在一定程

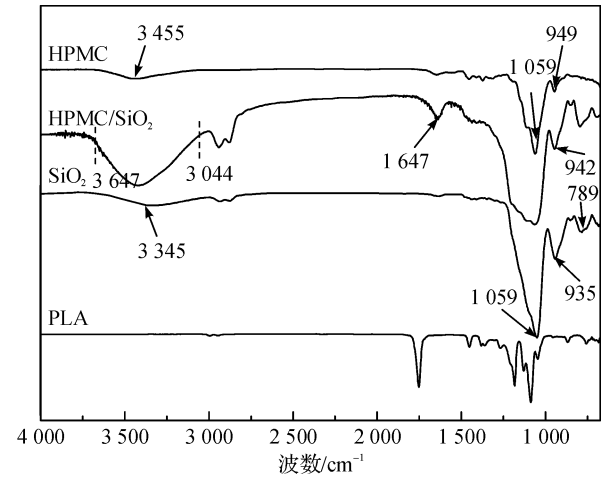
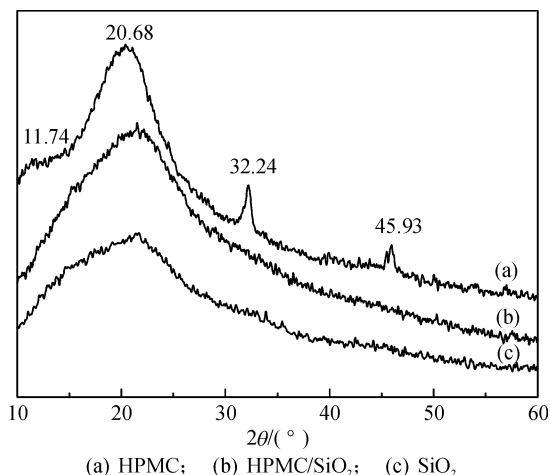
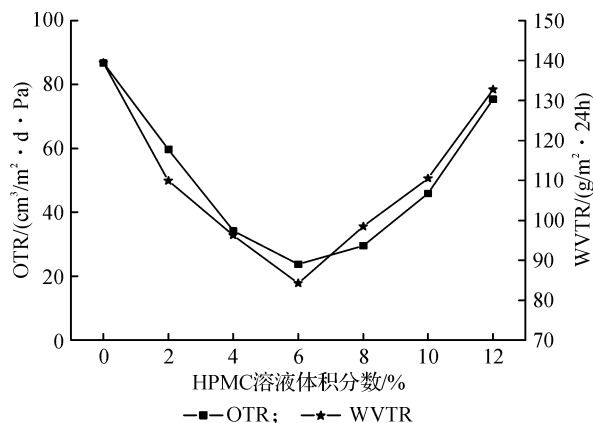


图 4 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的红外谱图

图 5 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 XRD 谱图

度上破坏了 PLA 基膜表面的结构,使氧气透过量(OTR)和水蒸汽透过量(WVTR)由碱处理前的 835.5 cm³/(m²·d·Pa)和 235.8 g/(m²·24 h),增至处理后的 1 026.5 cm³/(m²·d·Pa)和 304.3 g/(m²·24 h),降低了 PLA 薄膜的阻隔性能,本研究旨在提高 PLA 基膜的阻隔性能,所以以未经处理的 PLA 基膜为参照进行讨论。

图 6 为 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的氧气透过量(OTR)和水蒸汽透过量(WVTR)与 HPMC 体积分数的关系。OTR 和 WVTR 都随 HPMC 溶液体积分数的增多先减少后增加,当 HPMC 溶液体积分数为 6% 时,OTR 和 WVTR 都达到了最小,为 23.7 cm³/(m²·d·0.1 MPa)和 84.2 g/(m²·24 h),HPMC/SiO₂ 杂化 PLA 复合薄膜的氧气阻隔性能比未经碱处理的 PLA 基膜提高了近 36 倍,水蒸汽阻隔性能比未经处理的 PLA 薄膜提高了近 3 倍。这是因为 HPMC 作为填充相填充在线性 Si—O—Si 链间的空隙中,当气体透过缝隙时遇到有机相的填充而减少了其透过量,如图 7 所示。HPMC/SiO₂

图 6 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 OTR 和 WVTR

杂化膜的膜厚增加及致密的网络结构使氧气和水蒸汽透过的路径发生弯折,如图 7 所示,从而减少了氧气和水蒸汽的透过量^[13]。

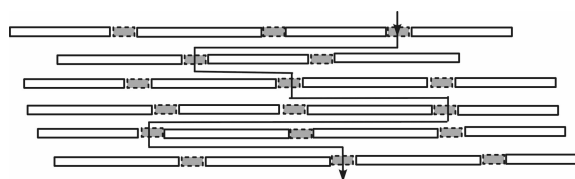
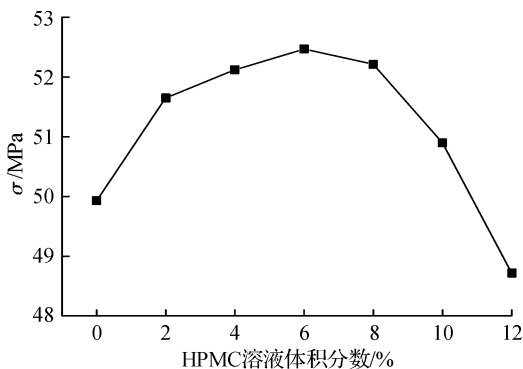


图 7 气体渗透路径示意图

2.5 力学性能

图 8 为 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的拉伸强度与 HPMC 体积分数的关系,随着 HPMC 溶液体积分数的增加拉伸强度先增加后减小,当 HPMC 溶液体积分数为 6% 时,HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的拉伸强度达到最大,为 52.47 MPa,高于 PLA 基膜的拉伸强度(46.1 MPa),但 HPMC 含量大于 6% 时,拉伸强度明显减小。这是因为 HPMC 含量的增多使杂化层的粗糙度和表面起伏增大,从而低了杂化复合薄膜的拉伸强度。HPMC 溶液体积分数为 6% 时,有机-无机杂化网络均匀致密且缺陷少,改善了杂化复合薄膜的拉伸性能。

图 8 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的力学性能

2.6 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 基膜的附着牢度

表 1 为 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 基膜的附着牢度。从表 1 可以看出,HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 基膜的附着牢度均为 0 级或 1 级,说明 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 基膜紧密结合。这主要有两方面的原因:首先,PLA 基膜经过碱处理后增加了 PLA 基膜的表面粗糙度并引入了活性官能团,有效提高了杂化复合薄膜与 PLA 基膜之间的附着牢度;其次,添加了一种具有环氧官能团的硅烷偶联剂 KH560,一端甲氧基团水解产生的硅羟基与杂化层的羟基等活性官能团反应形成能量较高的共价键,另一端有机基团向有机基体取向,

在交联固化过程中形成致密的交联网络,提高杂化复合薄膜与 PLA 基膜间的附着牢度^[14]。

表 1 HPMC/SiO₂ 杂化层与 PLA 薄膜的附着牢度

HPMC 溶液体积分数/%	0	2	4	6	8	10	12
附着牢度/级	0	0	0	0	0	1	1

3 结 论

采用溶胶-凝胶法(sol-gel)在 PLA 薄膜上负载 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜,制备了 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜。

a) HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜两者相容性较好,无开裂或分相现象,Rms 较小。

b) HPMC 与 SiO₂ 之间除了以氢键和分子间作用力相结合外,还通过以 Si—O—C 共价键和 C=O 键相结合,形成了致密的有机-无机网络结构。

c) SiO₂ 破坏了 HPMC 原有的结构,使 HPMC 的结晶峰消失,形成了有机-无机杂化复合薄膜,杂化复合薄膜成非晶态。

d) HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 OTR 和 WVTR 都随着 HPMC 溶液体积分数的增大先减少后增加,在 HPMC 体积分数为 6% 时 OTR 和 WVTR 都达到了最小,为 23.7 cm³/(m²·d·Pa) 和 84.2 g/(m²·24 h),使 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的 OTR 比未经碱处理的 PLA 薄膜提高了近 36 倍,WVTR 比未经处理的 PLA 薄膜提高了近 3 倍。

e) HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的拉伸强度随着 HPMC 溶液体积分数的增加先增加后减少,当 HPMC 溶液体积分数为 6% 时 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜的拉伸强度达到最大,为 52.47 MPa,高于 PLA 膜的拉伸强度(42.10 MPa)。

f) HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 薄膜的附着牢度均为 0 级或 1 级,说明 HPMC/SiO₂ 杂化复合薄膜与 PLA 薄膜紧密结合。

参考文献:

[1] 张新林,许文才,王正铎,等. 聚乳酸薄膜表面 SiO_x 层的制备与阻隔性研究[J]. 中国印刷与包装研究,2010,

5(2): 61-64.
[2] Kricheldorf H R. Synthesis and application of polyac-tides[J]. Chemophere, 2001, 43(1): 49-54.
[3] 蔡爱云. 纳米二氧化硅有机/无机杂化材料的制备及其研究[D]. 扬州:扬州大学,2009.
[4] 李仁哲. 溶胶-凝胶法制备 PVA/SiO₂ 杂化材料及性能表征[J]. 涂料工业,2006, 36(4): 21-23.
[5] 邵自强,杨之礼. 纤维素醚[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 66-67.
[6] Aeda Y, Yamauchi H, Fujisawa M. Infrared spectro-scopic investigation of poly(2-methoxyethyl vinyl ether) during thermosensitive phase separation in water[J]. Langmuir, 2007, 23(12): 6561-6566.
[7] Ee Sangcheon, Chang Yangkyu, Yoon Jinsan, et al. Synthesis and micellar characterization of amphiphilic diblock copolymer based on poly(2-ethyl-2-oxazoline) and aliphatic polyesters[J]. Macromolecules, 1999, 32(6): 1847-1852.
[8] Michihiro I J, Yokio N, Takashi O, et al. Core-poly-merized reactive micelles from heterotelechelic amphiphilic block copolymers[J]. Macromolecules, 1999, 32(4): 1140-1146.
[9] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2007: 125-127.
[10] Xiong Hanguo, Zou Peng. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72(3): 263-268.
[11] 孙 慧,全凤玉,纪 全,等. 阻燃 PVA/SiO₂ 复合膜的研究[J]. 化工新型材料,2008, 36(2): 38-41.
[12] Xu Y, Li Z, Fan W, et al. Density fluctuation in silica-PVA hybrid gels determined by small-angle X-ray scat-tering[J]. Applied Surface Science, 2004, 225: 116-123.
[13] Jang Woo-sik, Ian Rawson, Grunlan Jaime C. Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(15): 4819-4825.
[14] Chou Tammy P, Cao Guozhong. Adhesion of sol-gel-derived organic-inorganic hybrid coatings on polyester [J]. Journal of Sol-Gel Science and Tachnology, 2003, 27(1): 263-268.

Research on the Pressure Transmission of Warp Knitted Spacer Fabric under the Spherical Compression Model

LENG Li-xia¹, BAI Shi-qi¹, ZHAN Yong-juan¹, ZHOU Xiao-hong¹

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The warp-knitted space fabric is a kind of three-dimensional fabric, which is composed of two pieces of independent outer surface layers and the gap yarn, and it has unique compression performance. The 8-channel pressure tester is developed to test the different kinds of warp-knitted space fabric, and studies the feature of pressure transmission under the spherical compression model. The results show the first-order exponential decay function can fit the distribution of transfer load well, and it is mainly affected by the wales, courses and fabric weave, besides it has certain relations with the weight of the spherical compression model.

Key words: the spherical compression model; the warp-knitted space fabric; transfer load; the first-order exponential decay function; the linear regression analysis

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 488 页)

HPMC/SiO₂ Inorganic Hybrid Composite Films Were Prepared via Sol-Gel Process

FAN Chun-yan^a, WANG Jia-jun^b, GU Chun-hong^a, LIU Hai-long^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Textiles and Materials; b. The Key
Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Transparent HPMC/SiO₂ inorganic-organic hybrid composite films, consisting of inorganic-organic hybrid composites on polylactic acid(PLA) film, are prepared via sol-gel process. The structure and properties of the hybrid composite films are inspected. The results show that when the volume ratio of HPMC solution to the hybrid sol is 6%, oxygen barrier of the hybrid composite films improved 32.3 times than PLA film. At the same time, tensile strength of the hybrid composite films are better than pure PLA film.

Key words: composite films; sol-gel; SiO₂; HPMC; oxygen barrier

(责任编辑: 张祖尧)