

羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合膜的制备及性能*

邱海霞 于九皋** 林 通

(天津大学理学院 天津 300072)

摘 要 用溶液插层法制备出了剥离型羧甲基纤维素钠/蒙脱土纳米复合物. X射线衍射结果中蒙脱土 d_{001} 峰的消失证实了纳米复合物的生成, 透射电镜观察表明硅酸盐片层在羧甲基纤维素钠基体中达到了纳米级的分散. 红外测试表明, 羧甲基纤维素钠分子上的醚键和蒙脱土分子上的硅氧键、铝氧键之间强的作用力是插层的驱动力. 加入蒙脱土后, 提高了羧甲基纤维素钠膜的拉伸强度、热稳定性, 降低了其水蒸汽透过系数.

关键词 羧甲基纤维素钠, 蒙脱土, 纳米复合材料

蒙脱土(简称 MMT)是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体的层状硅酸盐, 层内有剩余的电子而使其带负电荷, 层间有可交换的自由阳离子 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等以维持整体的电中性. 利用 MMT 层间阳离子的可交换性, 通过有机硅离子插层剂的桥梁作用, 将聚合物插入到 MMT 层间, 使 MMT 以单层或数层分散在聚合物基体中, 可形成聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料^[1]. 目前已经开发出的复合体系有尼龙 6、PS、PET、PP、酚醛树脂等^[1-5]. MMT 的纳米尺度效应可以很大程度的提高聚合物的力学性能、热性能、离子导电性、阻隔性等^[6-9]. 但 MMT 与天然多糖的纳米复合还鲜见报道, 羧甲基纤维素钠(简称 CMC-Na)作为一种天然多糖衍生物, 素有“工业味精”之称, 广泛应用在食品工业、油田钻井、建材等领域. 若实现 MMT 与 CMC-Na 的纳米复合, 将为提高 CMC-Na 的耐热性、稳定性、力学性能提供新的机遇, 同时拓宽其应用范围. 由于 CMC-Na 是亲水性的, 无需对 MMT 进行有机化处理, 其插层机理与上述的聚合物-层状硅酸盐的插层机理不同. 本文制备了 CNC-Na/MMT 纳米复合膜, 对其插层机理进行了初步探讨, 并考察了纳米复合膜的力学性能、耐热性能以及水蒸汽透过性能.

1 实验部分

1.1 原材料

CMC-Na, 分析纯, 钠含量 6.5% ~ 8.5%, 0.2% 水溶液粘度 800 ~ 1200 mPa·s, 南开大学分

校特种试剂试验厂提供; 钠基 MMT, 过 300 目筛, 阳离子交换容量为 90 mmol/100 g 土, 浙江临安黑川膨润土有限公司提供.

1.2 制备

取 Na 基 MMT 适量加水充分搅拌配成 2 wt% 悬浮液, 超声分散 15 min 后, 在 60℃, 强机械搅拌下, 将适宜浓度的 CMC-Na 水溶液加到 MMT 悬浮液中, 反应 2 h, 然后将制得的产物在玻璃板上流延成膜, 真空干燥后得复合膜.

1.3 测试与表征

X-射线衍射分析在日本理学 DMAX-RC 型 X-射线衍射仪上进行, 连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 0 ~ 15°, 扫描速度 2°/min; 红外光谱测试在 Nicolet-170SX 型 FT-IR 红外光谱仪上进行; 对复合膜的横截面作超薄切片(60 ~ 80 nm)后用 HITACHI H-800 型透射电镜进行形貌分析, 加速电压 200 KV; 热分析在 WCT-1 型热重-差热分析仪上进行; 参照 GB 13022-91, 对复合膜进行力学性能测试, 将复合膜切成长 150 mm、宽 15 mm 的长条, 用 WD-5 型拉伸机测定复合膜的拉伸强度, 拉伸速度 100 mm/min; 水蒸汽透过系数的测定: 参照 GB 1037-70, 测试温度 25℃, 相对湿度 100%.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射分析

图 1 是 MMT 和不同 MMT 含量复合物所对应的 X-射线衍射图. 图中曲线 a、b、c、d 分别为纯

* 2003-06-09 收稿, 2003-10-08 修稿; 高等学校博士点资助项目(项目号 200200556018); ** 通讯联系人

的 MMT(市售商品,测定前未进一步干燥)和 MMT 含量为 30%,20%,低于 10%(包括 10%)的 X-射线衍射图.由图中可知,纯 MMT d_{001} 峰对应的 2θ 值为 7.07° ,由 Bragg 方程可知 $d = 1.25\text{ nm}$.当复合膜中 MMT 含量为 30%时, 2θ 移至 6.01° , d 值为 1.47 nm ,峰形明显变宽.这说明 CMC-Na 分子有效破坏了 MMT 的晶体结构,但 d 值仅增大了 0.22 nm ,表明 CMC-Na 分子基本没有插入 MMT 层间.随着复合膜中 MMT 含量的降低, d_{001} 峰强减弱,MMT 含量低于 10%时, d_{001} 峰完全消失(见曲线 d),粘土层间距已经大到 XRD 方法所不能检测到的程度.本实验所用的 XRD 仪的最小入射角 $2\theta = 1^\circ$,其对应的 $d = 8.8\text{ nm}$.由此可以认为 MMT 片层的间距可能已经大于该值,以纳米片层分散 CMC-Na 基体中,得到了剥离型 CMC-Na/MMT 纳米复合膜.

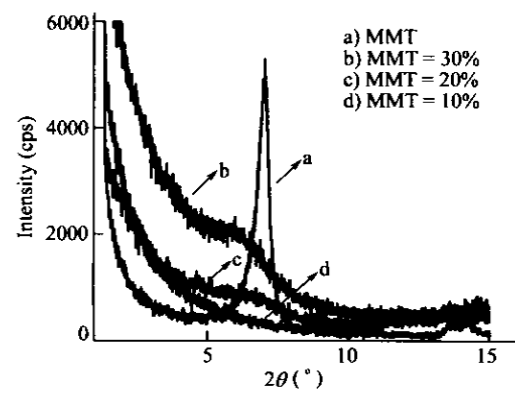


Fig. 1 The XRD patterns of montmorillonite and sodium carboxymethylcellulose nanocomposites

2.2 透射电镜分析

Alexander 的研究表明^[10],对于某些在 XRD 图上 d_{001} 峰完全消失的聚合物/MMT 复合物,用 TEM 观察到的却不是聚合物/MMT 纳米复合物,而是其宏观复合物.可见只有将 XRD 和 TEM 两种方法相结合才是表征聚合物/MMT 纳米复合物的有力手段.图 2 是当 MMT 含量为 10%时复合膜的透射电镜照片.图中黑色部分是 MMT,白色部分是 CMC-Na.图中可以观察到 MMT 片层已被 CMC-Na 分子有效剥离,形成了纳米复合膜,并且可以看到剥离型和插层型的 MMT 片层共存的现象.可见即使在 XRD 测试中 d_{001} 峰完全消失的纳米复合膜,MMT 也是以完全剥离和插层的形式共存于 CMC-Na 基体中,这一结果与 Bharadwaj^[11] 在研究聚酯与 MMT 纳米插层时得出的结论相同.

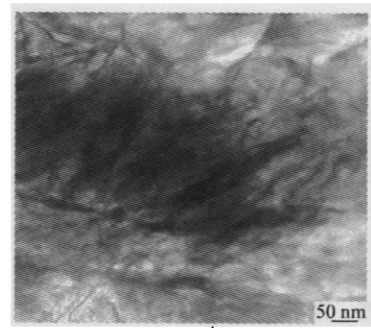


Fig. 2 TEM micrographs of sodium carboxymethylcellulose nanocomposites

2.3 红外光谱分析

图 3 是 MMT、CMC-Na、MMT 含量分别为 30%,10%的复合膜的红外光谱图.在 MMT 的红外光谱中, 1042 cm^{-1} 处是 Si—O 键的伸缩振动, 3630 cm^{-1} 处是 —OH 的伸缩振动峰, 796 cm^{-1} 是 Al—O 键的伸缩振动.在 CMC-Na 的红外光谱中, 3263 cm^{-1} 是 —OH 的伸缩振动峰, 1589 cm^{-1} 和 1415 cm^{-1} 分别是 —COO⁻ 的不对称和对称伸缩振动峰, 1019 cm^{-1} 处是醚键的伸缩振动峰.MMT 含量为 30%和 10%的复合膜的 IR 图的共同点是,MMT 在 1042 cm^{-1} 处硅-氧键的伸缩振动峰消失,CMC-Na 在 1019 cm^{-1} 处醚键的伸缩振动峰向低波数方向移动;MMT 分子中 796 cm^{-1} 处 Al—O 键的伸缩振动峰均发生了不同程度的变化,而 CMC-Na 的 IR 图中归属于 COO⁻ 的不对称和对称伸缩振动峰在复合膜中几乎没变.不同点是:在 MMT 含量为 30%的复合膜中, 796 cm^{-1} 处 MMT 分子中 Al—O 键的伸缩振动峰移至 794 cm^{-1} ,仅发生了较小幅度的移动,而在 MMT 含量为 10%的复合膜中, 796 cm^{-1} 处 Al—O 键的伸缩振动峰完全消失,在 649 cm^{-1} 处出现了一新的吸收峰,由此可以推断出,一方面,插层时 CMC-Na 醚键上的带自由电子的氧原子与 MMT 分子上的硅-氧键、铝-氧键可能通过 MMT 的层间阳离子发生了配位或络合作用,而 COO⁻ 基在插层过程中并未发生变化,并不是插层反应的活性点;另一方面,随着 MMT 含量的降低,CMC-Na 分子上的醚键与 MMT 上的 Al—O 键间的作用力趋于更强.

由于海藻酸钠也是一种天然水溶性多糖,它含有和羧甲基纤维素钠相似的线性结构,并且也含有羧基和羟基,只是不含有醚键.为了验证以上推论,我们选用海藻酸钠作为对比物同 MMT 进行

了反应,并用 XRD 和 IR 对产物进行了表征,如图 4、图 5 所示.

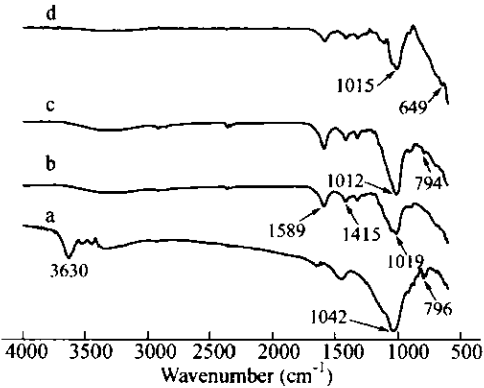


Fig. 3 IR spectrum of MMT, CMC-Na and MMT/CMC-Na nanocomposites containing 30 wt%, 10 wt% MMT
a) MMT; b) CMC-Na; c) CMC/MMT (30 wt%); d) CMC/MMT (10 wt%)

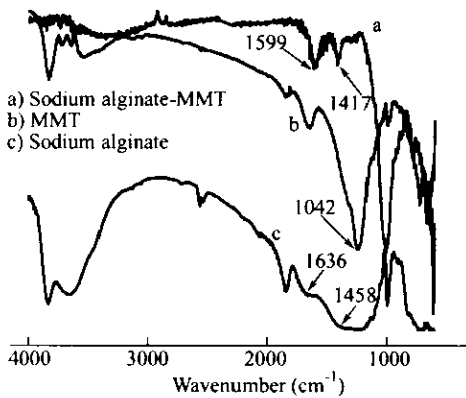


Fig. 4 IR spectra of MMT, sodium alginate and sodium alginate composites

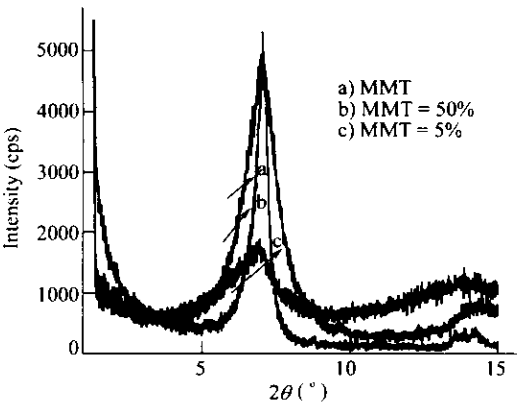


Fig. 5 The XRD patterns of MMT and sodium alginate and sodium alginate composite

从海藻酸钠的 IR 图上可以看出, 1636 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} 处归属于海藻酸钠分子上 COO^- 不对称和对称伸缩振动在复合物上分别移到了 1599

cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 同时 MMT 分子上 1042 cm^{-1} 硅氧键的伸缩振动峰消失, 在 1005 cm^{-1} 处出现了强的吸收峰. 这说明了海藻酸钠和 MMT 的硅氧键之间发生了较强的相互作用, 但从 XRD 图上可以看出, 即使 MMT 的含量为 5% 时, 2θ 几乎未移动, d_{001} 值没变, 说明海藻酸钠并没有插入到 MMT 层间, 可能只是在 MMT 颗粒上发生了吸附, 即 MMT 与海藻酸钠羧基之间的作用力并不足以将海藻酸钠插入 MMT 层间. 这从侧面说明醚键同 MMT 的作用力大于 COO^- , CMC-Na 分子上醚键同 MMT 间的作用力是插层的驱动力.

2.4 热分析

图 6 和图 7 分别是 CMC-Na、纳米复合物 (MMT = 10 wt%) 的 TG、DTA 图. CMC-Na 的热裂解涉及到许多物理和化学变化, 150°C 以前的失重是物理吸附水的蒸发过程. 280°C 开始出现最大放热峰和失重过程, 这时产生的失重以挥发性气体为主. 此后, 温度升高, 残存的 CMC 以残渣碳的形式存在, 失重缓慢. 从 DTA 图中可以看出, MMT 的含量等于 10% 时, CMC-Na 的热分解开始温度由 283°C 升到了 288°C , 主要裂解温度由 301°C 升到了 306°C , 主要碳化的温度由 357°C 升到了 365°C . 由 TG 结果分析, 纯 CMC-Na 在主要裂解温度范围前失重 37.92%, 加入 MMT 后, 在主要裂解温度范围前失重降至 30.72%. 可见 CMC-Na/MMT 纳米复合物的热稳定性较纯的 CMC-Na 有所提高, 但提高的幅度不大. 一般认为, 纳米分散的 MMT 可使聚合物的分解温度提高几十甚至几百度, 其原因是 MMT 自身具有良好的热稳定性和 MMT 与聚合物基体之间具有强的作用力^[12]. CMC-Na 在高温下发生裂解时, 链的断裂首先在两个未取代的葡萄糖残基间随机进行, 一直裂解到与取代的葡萄糖残基相邻的部位^[13]. 由 IR 分析可知, CMC-Na 与 MMT 发生插层的作用点是 CMC-Na 分子上的醚键与 MMT 分子上硅氧键、铝氧键间的作用力, 而在 CMC-Na 分子中, 只有取代的葡萄糖残基含有醚键, 即未取代的葡萄糖残基与 MMT 间并未发生强的作用, 使得容易引发 CMC 大分子热解的未取代葡萄糖残基并没有受到 MMT 片层有效的保护, 从而使 CMC-Na/MMT 纳米复合膜的热稳定性较纯 CMC-Na 膜来讲, 虽有提高, 但提高幅度不大.

2.5 水蒸汽透过系数的测定

CMC-Na 分子上含有强亲水性的羧基和羟基,

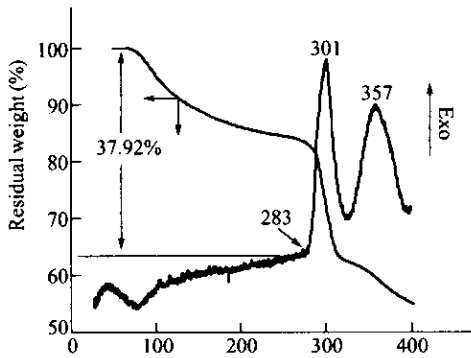


Fig. 6 DTA, TG curves of CMC-Na

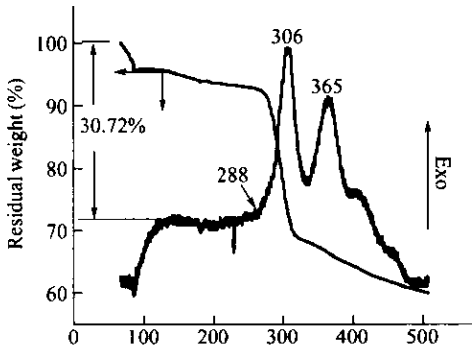


Fig. 7 DTA, TG curves of CMC-Na/MMT nanocomposite containing 10 wt% MMT

水蒸汽透过系数高,使其作为无污染的包装材料使用时受到了限制,而聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料对小分子气体有很好的阻隔性能^[14].假设小分子在含层状填料聚合物中的运动路径垂直于层面(如图 8 所示),则其运动可用一个曲折因子 τ 来表示^[15]:

$$\tau = d/d' = 1 + (L/2W) V_f \quad (1)$$

V_f 为层状填料的体积分数; L 为层状填料的长度; W 为层状填料的厚度,若以 P_c 、 P_p 分别表示复合材料和聚合物基体的渗透系数.则 $P_c/P_p = 1/\tau = 1/[1 + (L/2W) V_f]$ 由于 MMT 层片的 L 为 200 nm,当其被完全均匀分散时, W 值为 1 nm, $L/2W$ 值很大,因此 P_c 值减小,对小分子气体有阻

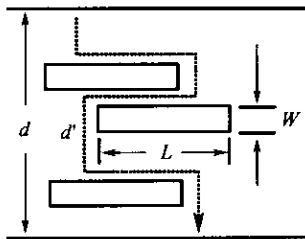


Fig. 8 A model for the path of a diffusing gas through polymer-clay hybrid

隔作用.而 W 的有效值随 MMT 的分散状态的不同而不同,当 MMT 未能均匀分散,呈聚集体分散时, W 值增加,对小分子的阻隔效应减小^[11].

图 9 是不同 MMT 含量复合膜的水蒸汽透过系数(WVP)的实验值和按 $L/2W = 100$ 计算时的理论值.由图可见,MMT 的加入可以有效的降低 CMC-Na 的 WVP 值,当 MMT 含量为 5% 时,CMC-Na 的 WVP 值下降了近 53%,但理论值和实验值有一定的差距,并且随着 MMT 含量的增加,理论值和实测值的差距越大.原因是即使在 XRD 测试结果中 d_{001} 峰完全消失的 CMC/MMT 纳米复合膜中,MMT 片层也并不是全部以剥离的形式存在,而是以完全剥离型和部分插层型共存的形式分散在 CMC-Na 基体中,因而导致理论和实验存在一定的差距.并且随着 MMT 含量的增加,MMT 层片以插层型(或聚集型)存在于 CMC-Na 基体中的几率增加,使 W 的有效值增加, P_c 值增加,从而导致 WVP 的理论值与实验值的差距随 MMT 含量的增加而增加.此外,在复合膜中实际上并不是所有 MMT 片层都完全平行于 CMC-Na 膜平面,也可能是导致理论与实际有较大差距的原因之一.

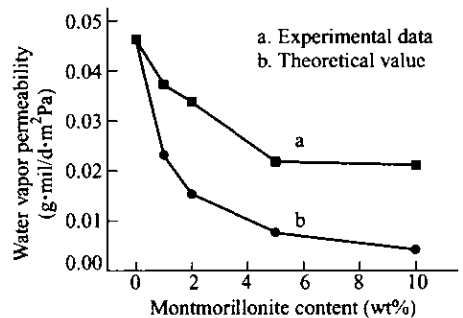


Fig. 9 Water vapor permeability versus clay concentration for CMC-Na/MMT nanocomposites

2.6 力学性能测试

聚合物/粘土纳米复合材料最优异的性能是少量粘土的加入,可以很大程度提高其力学性能.表 1 是不同 MMT 含量复合膜的拉伸强度和断裂伸长率.由表可知,MMT 含量低于 10% 时,复合膜的拉伸强度随 MMT 含量的增加而增加,当 MMT 的含量为 30% 时,拉伸强度反而下降.断裂伸长率在 MMT 含量低于 5% 时较纯 CMC-Na 稍有提高,但变化不大,MMT 含量在 10% 以上时,断裂伸长率急剧下降.原因可能是随 MMT 含量的增

Table 1 Mechanical properties of montmorillonite-carboxymethylcellulose nanocomposites

MMT content(wt%)	0	1	2	5	10	30
Tensile strength(Mpa)	21.4	30.6	32.9	34.7	36.5	33.6
Elongation at break(%)	11.0	12.7	12.1	11.5	8.5	6.3

加,MMT 在 CMC-Na 基体中以插层型和聚集体形式存在的比例增多;而 MMT 的量较小时,MMT 以纳米片层的形式较均匀地分布在 CMC-Na 中,其纳米尺度效应可以充分发挥,有利于力学性能的提高.

REFERENCES

1 Usuki A, Kojima Y, Mawasumi K. J Mater Res, 1993, 8: 1179 ~ 1183
2 Fu Xiaoan, Qutubuddin S. Mater Lett, 2000, 42: 12 ~ 15
3 Ke Y C, Long C F, Qi Z N. J Appl Polym Sci, 1999, 71(7): 1139 ~ 1146
4 Kawasumi M, Hasegawa N, Katol M. Macromolecules, 1997, 30: 6333 ~ 6338
5 Xu Weibing(徐卫兵), Bao Supping(鲍素萍), Shen Shijun(沈时骏), Tang Shupe(唐述培), He Pingsheng(何平笙). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (4): 457 ~ 461
6 Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 119 ~ 123
7 Liu L, Qi Z, Zhu X. J Appl Polym Sci, 1999, 71(7): 1133 ~ 1138
8 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Fukushimal Y. J Mater Res, 1993, 8: 1185 ~ 1189
9 Chen C H, Yao K D, Zhao J T. J Appl Polym Sci, 1999, 73(3): 425 ~ 430
10 Alexander B M, Jeffrey W G. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 1329 ~ 1338
11 Bharadwaj R K, Mehrabi A R, Hamilton C. Polymer, 2002, 43: 3699 ~ 3705
12 Zhu Z K, Yang Y, Yin J, Wang X, Ke Y, Qi Z. J Appl Polym Sci, 1999, 73(11): 2063 ~ 2068
13 Wang Ping(王平), Dong Hongsheng(董宏生), Xu Zhenggong(许正刚). Industry of Cellulose Ether(纤维素醚工业), 2001, 19(1): 24 ~ 26
14 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1259 ~ 1264
15 Yano K, Vsuki A, Okada A. J Polym Sci, A: Polym Chem, 1997, 35(11): 2289 ~ 2294

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SODIUM CARBOXYMETHYLCELLULOSE/
MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

QIU Haixia, YU Jiugao, LIN Tong
(School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Sodium carboxymethylcellulose/montmorillonite nanocomposites were prepared by using the solution intercalation technique. The (001) diffraction peak was not observed in the X-ray diffraction pattern of the composites. TEM studies indicated that the silicates were exfoliated and distributed in the carboxymethylcellulose matrix at the nanometer level. Infrared spectroscopy analysis revealed that the interaction between the ether oxygen atoms of the cellulose molecules and the silicon-oxygen and/or the aluminum-oxygen bonds of montmorillonite might be the driving force for intercalation for the composite system. The thermal stability and the tensile strength of the sodium carboxymethylcellulose nanocomposites were improved and their water vapor permeability was decreased as compared to those of the pure polymer.

Key words Sodium carboxymethylcellulose, Montmorillonite, Nanocomposites