

蒙脱土与 MFC 涂层对聚丙烯膜阻隔性能的影响

孙令泽, 陈蕴智, 张正健, 赵菲

(天津科技大学 中国轻工业食品包装材料与技术重点实验室, 天津 300222)

摘要: **目的** 为了提高聚丙烯薄膜的阻隔性, 利用涂布的方法研究蒙脱土与微纤化纤维素 (MFC) 含量对涂布膜阻隔性能的影响。**方法** 以蒙脱土和 MFC 为主要原料, 加入胶黏剂、增稠剂、分散剂制备成涂料, 并涂布在双向拉伸聚丙烯薄膜上, 以薄膜的氧气透过率、水蒸气透过率、红外光谱分析、XRD 分析和热稳定性分析作为评判标准, 对薄膜性能进行表征与分析。**结果** 在添加的蒙脱土质量分数为 2%, MFC 质量分数为 0.5% 时, 双组分涂布膜的氧气透过系数达到最低, 较聚丙烯薄膜氧气透过系数下降了 97%, 水蒸气透过系数在添加蒙脱土质量分数为 2%, MFC 质量分数为 0.3% 时达到最低, 较聚丙烯薄膜水蒸气透过系数下降了 22%, XRD 显示当 MFC 质量分数为 0.5% 时, 插层结构最优, 通过热稳定性分析得出, 双组分涂布膜在蒙脱土质量分数为 2%, MFC 质量分数为 0.5% 时热稳定性最好。**结论** 通过综合分析得出, 涂布蒙脱土与 MFC 双组分涂层可有效提高聚丙烯薄膜的阻隔性能。

关键词: 蒙脱土; MFC; 双向拉伸聚丙烯薄膜; 阻隔

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)11-0059-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.11.009

Effect of Montmorillonite and MFC Coating on the Barrier Properties of Polypropylene Film

SUN Ling-ze, CHEN Yun-zhi, ZHANG Zheng-jian, ZHAO Fei

(Key Laboratory of China Light Industry Food Packaging Materials and Technology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of the content of montmorillonite and micro fibrillated cellulose (MFC) on the barrier properties of the coating film by coating, in order to improve the barrier properties of the polypropylene film. With montmorillonite and MFC as the main raw materials, the adhesives, thickeners and dispersants were added to prepare a coating and apply it on the biaxially oriented polypropylene (BOPP) film. The film's oxygen permeability, water vapor permeability, infrared spectrum analysis, XRD analysis and thermal stability analysis were used as evaluation criteria to characterize and analyze the film's properties. When the mass fraction of montmorillonite was 2% and the mass fraction of MFC was 0.5%, the oxygen permeability coefficient of the two-component coating film reached the lowest, which was 97% lower than that of the polypropylene film. When the mass fraction of montmorillonite was 2% and the mass fraction of MFC was 0.3%, the water vapor permeability coefficient was the lowest, which was 22% lower than that of the polypropylene film. XRD showed that, when the mass fraction of MFC was 0.5%, the intercalation structure was the best. The thermal stability analysis showed that, the two-component coating film had the best thermal stabil-

收稿日期: 2019-10-27

基金项目: 天津科技大学大学生实验室创新基金 (1706A303)

作者简介: 孙令泽 (1995—), 男, 天津科技大学硕士生, 主攻可降解材料。

通信作者: 陈蕴智 (1968—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为微纳米包装材料。

ity when the mass fraction of montmorillonite was 2% and the mass fraction of MFC was 0.5%. The comprehensive analysis concludes that the application of two-component coating added with montmorillonite and MFC can effectively improve the barrier properties of the polypropylene film.

KEY WORDS: montmorillonite; MFC; BOPP film; barrier

单一材料的聚合物薄膜,越来越难以满足市场对包装材料阻隔能力的需求,用工艺简单、成本低的方法,制备复合包装材料来改善包装材料的某些特定性能,是满足市场需求的一种趋势^[1-3]。纳米材料因其特殊的结构、尺寸和优良的性能,逐渐应用于生活中的方方面面^[4-5]。包装材料的气体阻隔能力在实际应用中发挥着巨大作用,不同种类的产品对包装材料的阻隔性都有不一样的需求,包装材料优良的阻隔能力对提升水果、肉类等食品的货架寿命有很大帮助,有助于延长食品类产品的保质期,同时有保留食品香气等作用^[6-7]。文中研究并讨论 2 种纳米级材料蒙脱土和 MFC 对包装材料阻隔性能的影响。

MFC 是一种绿色可降解纳米级纤维素,具有绿色可回收、原料可再生、无毒等优点^[8-11]。纳米 MMT 是一种具有高长宽比和高比表面积的功能型纳米材料,当其存在于聚合物材料中时,对材料的阻隔性能会产生积极影响^[12-14]。2 种材料均属于绿色无毒材料,在包装材料领域尤其是食品包装领域有很大的应用潜力^[15]。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料:蒙脱土 SMP-N,分析纯,浙江丰虹新材料股份有限公司;MFC,自制;聚丙烯酸钠,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;羧甲基纤维素钠,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;丙苯,分析纯,山东太阳纸业;无水乙醇,分析纯,天津市江天化工技术有限公司。

主要仪器:GJ-2S 高速搅拌机,青岛海通达专用仪器有限公司;Nicolet is5 傅里叶变换红外光谱仪,布鲁克仪器公司;GDP-C 气体透过仪,德国布鲁格公司;TGA-Q50 热重分析仪,美国 TA 公司;D/max-2500 X 射线衍射仪,日本理学公司;0.003 m² 透湿杯,承德市科承试验机有限公司。

1.2 材料制备

1.2.1 涂料配备

增稠剂选用羧甲基纤维素钠水溶液,质量分数为 1.6%。胶黏剂使用丙苯水溶液,质量分数为 1.06%。蒙脱土质量分数为 1%,2%,3%,4%,MFC 质量分数为 0.3%,0.5%,0.7%,0.9%。取一定量的蒙脱土

溶解于去离子水中,加入一定量的分散剂,在转速为 4000 r/min 下搅拌 10 min,加入铝砂在转速为 4000 r/min 下搅拌 30 min,将蒙脱土充分分散于去离子水中,磁力搅拌羧甲基纤维素钠及丙苯溶液,在转速为 300 r/min 下搅拌 20 min,将搅拌均匀的羧甲基纤维素钠及丙苯溶液与蒙脱土溶液混合,并加入一定量的 MFC,继续在转速为 4000 r/min 下搅拌 20 min,略微静置,用纱网过滤涂料以去除大颗粒物质。

1.2.2 涂布膜的制备

选用 40#的计量棒,将配好的涂料均匀地涂布于聚丙烯电晕膜,晾干,反复涂 2~3 层,按照每次涂布后的质量变化来控制涂布量,总涂布量为 4.75 g/m²。

2 测试与表征

2.1 气体阻隔性测试

氧气透过系数采用 GDP-C 气体透过仪(德国布鲁格公司),根据 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》测试,设置温度为 23 °C,相对湿度为 50%,将薄膜截取成适当大小的 3 个平行样进行测试。水蒸气透过系数采用杯式测试法,0.003 m² 透湿杯(承德市科承试验机有限公司),根据 GB 1037—88《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》,设置温度为 23 °C,相对湿度为 90%,将薄膜截取成适当大小的 3 个平行样进行测试。

2.2 红外光谱分析

用傅里叶变换红外光谱仪(布鲁克仪器公司)对薄膜进行化学成分测定,设置测试波数范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数为 16,分辨率为 8 cm⁻¹。

2.3 XRD 分析

测试条件:X 光管为铜靶,用镍片消除 CuK α 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描角度范围为 2°~12°,扫描速度为 0.02 (°)/min,步距为 0.05°,波长为 0.151 47 nm。

2.4 热性能

用热重分析仪对试样热性能进行测试,设置测试温度范围为 50~800 °C,升温速度为 10 °C/min,样品准备 20 mg 左右。

3 结果与分析

3.1 扫描电镜分析

不同含量的蒙脱土涂布膜断面扫描电镜图见图 1，蒙脱土质量分数为 2% 时的电镜图见图 1a，表面较为平整致密，具有蒙脱土的层状结构；蒙脱土质量分数为 4% 时的电镜图见图 1b，可以看出随着蒙脱土质量分数的增加，开始出现明显的团聚现象，表面不光滑，颗粒状团聚粒径变大。由此可以看出，添加过量的蒙脱土会导致涂层的均匀性和致密性变差，影响涂布膜质量。

3.2 透氧分析

添加蒙脱土后涂布膜的氧气透过系数均有明显降低，且有先上升后下降的趋势，在蒙脱土质量分数为 2% 时，涂布膜透氧系数最低，为 $0.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ ，比聚丙烯薄膜的氧气透过系数下降了 83%，见图 2。随着蒙脱土含量的继续增加，薄

膜的透氧系数开始增大。随着高比表面积蒙脱土的加入，对氧气分子穿过涂层起到了阻挡作用，使其扩散路径更为复杂，降低了单位时间内穿过薄膜的气体分子量，因此添加一定量的蒙脱土会增加薄膜的氧气阻隔能力，但随着蒙脱土含量的增多，会造成蒙脱土的团聚，使其在涂布膜上分布不均，增加涂层空隙，导致其透氧系数上升。

取透氧系数较低且接近的蒙脱土，质量分数为 1% 与 2% 制备的双组分涂布膜，见图 3。加入蒙脱土与 MFC 双组分对透氧系数的影响，添加质量分数为 2% 的蒙脱土，质量分数为 0.5% 的 MFC 时，透氧系数为 $0.120 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ ，较单组分蒙脱土质量分数为 2% 的涂布膜氧气透过系数降低了 84%，较聚丙烯薄膜氧气透过系数下降了 97%。随着 MFC 质量分数的增加涂布膜的透氧系数呈先增大后减少的趋势，这是由于 MFC 的纤维结构填充入蒙脱土的层状结构中，共同形成了一种插层结构，这种更加复杂的结构进一步阻碍了氧气分子通过涂层，提高了涂布

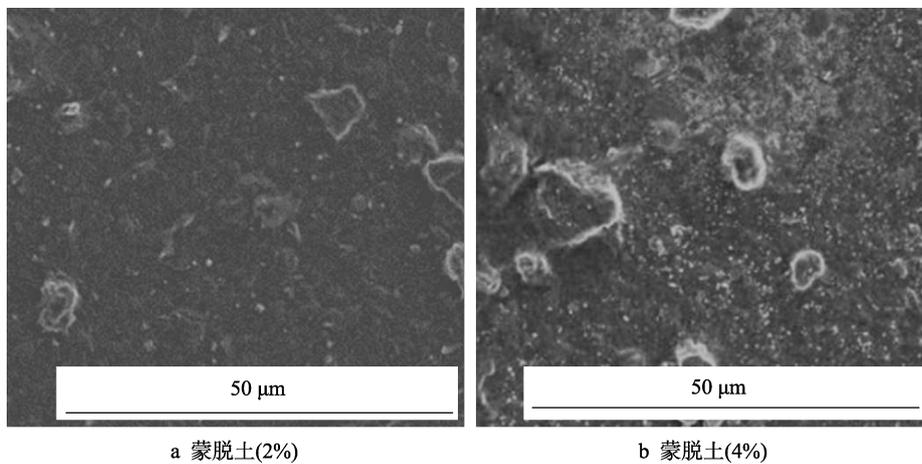


图 1 不同蒙脱土质量分数的断面扫描电镜图

Fig.1 Scanning electron micrograph of cross section with different montmorillonite content

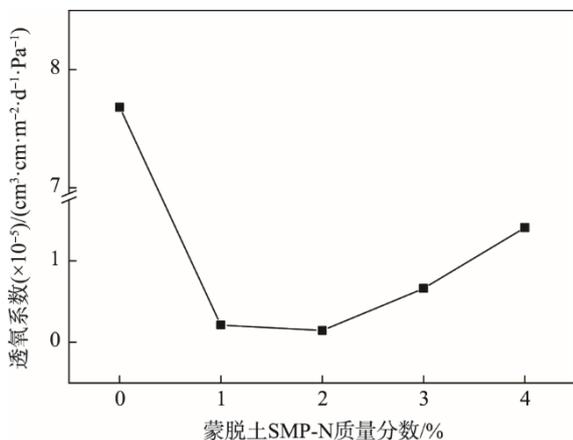


图 2 蒙脱土含量对薄膜透氧系数的影响

Fig.2 Effect of montmorillonite content on the oxygen permeability coefficient of the film

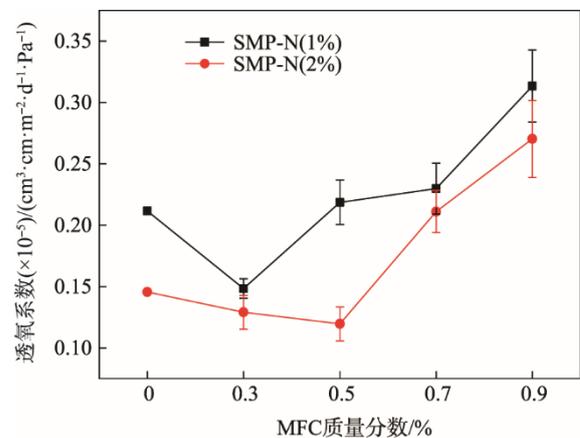


图 3 双组分涂布膜氧气透过率

Fig.3 Oxygen permeability of two-component coating film

膜的氧气阻隔能力，随着 MFC 含量的增加，会造成 MFC 的团聚，使其分布不均，导致透氧系数上升。

3.3 透湿分析

质量分数分别为 1%和 2%的蒙脱土与不同质量分数的 MFC 复配后对涂布膜水蒸气透过性能的影响见图 4。纯聚丙烯薄膜的水蒸气透过系数为 $7.1 \times 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ，加入蒙脱土与 MFC 后，水蒸气透过系数明显下降，由于 MFC 具有吸水性，随着 MFC 质量分数的增加，薄膜的阻湿性变差，当添加蒙脱土质量分数为 2%，MFC 质量分数为 0.3%时，涂布膜水蒸气透过系数达到最低，其水蒸气透过系数为 $5.55 \times 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ ，较聚丙烯薄膜的水蒸气透过系数下降了 22%，说明蒙脱土和 MFC 的复合结构可以提高涂布膜的水蒸气阻隔能力。

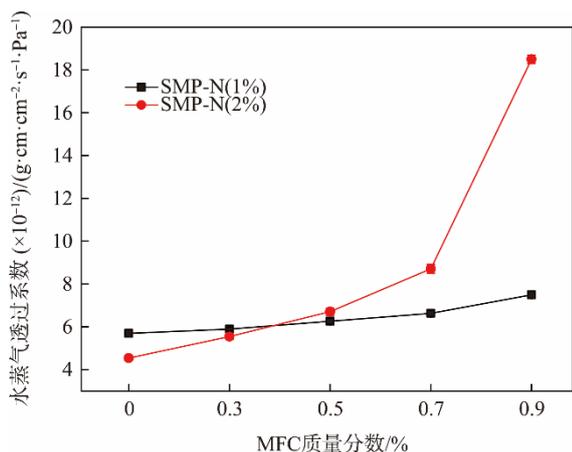


图 4 双组分涂布膜水蒸气透过率

Fig.4 Water vapor permeability of two-component coating film

3.4 红外光谱分析

蒙脱土及 MFC 双组分涂布膜 FTIR 光谱，见图 5。蒙脱土特征峰 Mg—Fe—OH 的吸收峰在 803 cm^{-1} 处，Si—O 的吸收峰在 1020 cm^{-1} 处，且随着蒙脱土含量的增加，吸收峰强度不断变大，并未产生新的峰，这表明蒙脱土存在于涂布膜中，且加入蒙脱土和 MFC 后，二者并未发生化学变化产生新的物质，而是形成了物理插层结构，通过这些插层结构和材料本身的特性构成了涂布膜的各种性质。

3.5 XRD 分析

蒙脱土与 MFC 的 X 射线衍射图见图 6。蒙脱土的特征峰峰值在 $2\theta=7.08^\circ$ 处出现，计算片层间距 $d=1 \text{ nm}$ 。通过对比发现，蒙脱土质量分数为 2%时，大于质量分数为 1%时的峰强，加入 MFC 后的涂布膜蒙脱土衍射峰峰值减小，是由于 MFC 的插入使蒙脱土的层状结构被改变，层状结构中间距变大，且原峰左

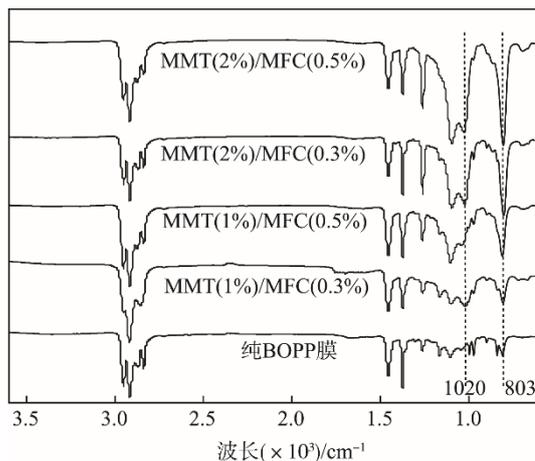


图 5 红外光谱分析

Fig.5 Infrared spectrum analysis

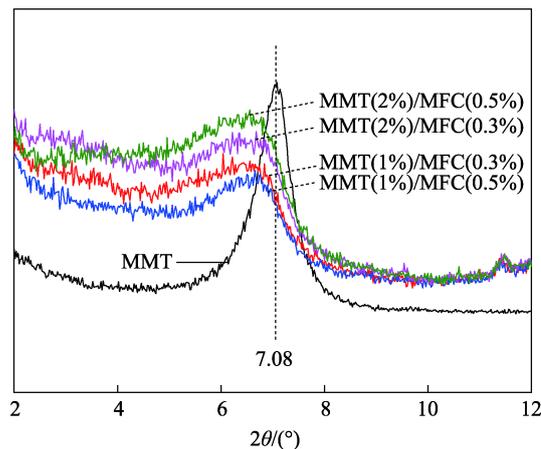


图 6 XRD 分析

Fig.6 XRD analysis

侧出现新的衍射峰。根据该衍射峰对插层结构进行分析，蒙脱土质量分数 2%，MFC 质量分数 0.5%时，衍射峰强度最大，因此该比例插层结构效果最好。

3.6 热稳定性分析

蒙脱土和 MFC 及双组分涂布膜的 TGA 图见图 7。将只涂有 CMC/SAE 涂层的聚丙烯薄膜作为空白对照组，在加入蒙脱土后提高了涂布膜的热稳定性，由于蒙脱土本身具有良好的热稳定性和特殊的层状结构，可以阻挡因热分解而产生的低聚物和小分子扩散，因此蒙脱土的加入对涂布膜的热稳定性起到了积极作用。通过比较几个组分发现，添加蒙脱土质量分数 1%，MFC 质量分数 0.5%时和添加蒙脱土质量分数 2%，MFC 质量分数 0.5%时，这两个组分的涂布膜在质量损失分别为 5%，10%，30%，对应的热解温度相对其他组分较高，说明这 2 个组分的涂布膜在开始降解时的稳定性要优于其他组分的涂布膜，其中蒙脱土质量分数 2%，MFC 质量分数 0.5%的涂布膜热降解温度最高，说明该组分的热稳定性最好，可作为最佳的添加比例。

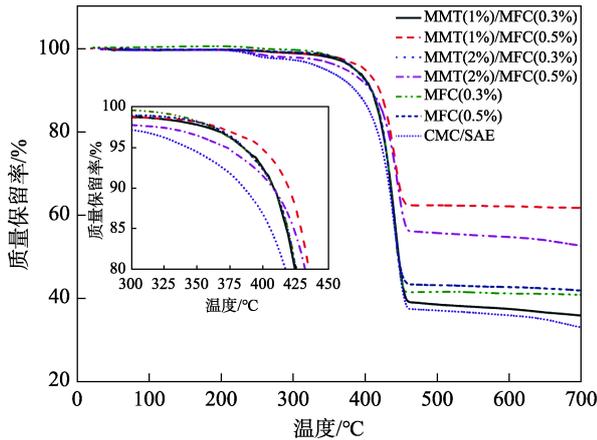


图 7 TGA 分析
Fig.7 TGA analysis

4 结语

蒙脱土和 MFC 形成的插层结构显著提高了涂布膜的阻隔能力,在蒙脱土质量分数为 2%,MFC 质量分数为 0.5%时,氧气透过系数达到最低,为 $0.120 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$,较单组分蒙脱土质量分数为 2%时的涂布膜氧气透过系数降低了 84%,较原始聚丙烯薄膜的氧气透过系数降低了 97.4%;在蒙脱土质量分数为 2%,MFC 质量分数为 0.3%时,涂布膜阻湿性达到最优,其水蒸气透过系数为 $5.55 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,较原始聚丙烯膜的水蒸气透过系数下降了 22%。

XRD 分析反映出加入蒙脱土与 MFC 后未发生化学反应,而是形成了物理插层结构。

加入蒙脱土后,由于其本身具有良好的热性能和特殊层状结构,从而改善了复合材料的热稳定性。通过综合分析得出,蒙脱土与 MFC 的最佳添加比例:蒙脱土质量分数为 2%,MFC 质量分数为 0.5%。

参考文献:

- [1] 孙新,黄俊彦,吴双,等. 纳米复合包装材料的研究与应用进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(12): 100—103.
SUN Xin, HUANG Jun-yan, WU Shuang, et al. Research and Application Progress of Nanocomposite Packaging Materials[J]. PLASTICS SCIENCE, 2012, 40(12): 100—103.
- [2] 赵菲. 蒙脱土与 MFC 结合提高包装膜阻隔性的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2018: 2—12.
ZHAO Fei. Study on the Combination of Montmorillonite and MFC to Improve the Barrier Properties of Packaging Film[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2018: 2—12.
- [3] MAHMOUDIAN S, WAHIT M U, ISMAIL A F, et al. Preparation of Regenerated Cellulose/montmorillonite Nanocomposite Films Via Ionic Liquids[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1251—1257.
- [4] 黄晓英, 刘天模. 纳米包装材料及其应用[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 304—305.
HUANG Xiao-ying, LIU Tian-mo. Nano Packaging Materials and Their Applications[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(5): 304—305.
- [5] 陈希荣. 纳米技术在新型包装材料中的应用[J]. 中国包装工业, 2004(2): 59—62.
CHEN Xi-rong. Applied Nano Technology in the Material of New Type Packaging[J]. Packaging Engineering, 2004(2): 59—62.
- [6] 丁运生, 张志成, 史铁钧. 阻隔性高分子材料研究进展[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(3): 360—364.
DING YUN-sheng, ZHANG Zhi-cheng, SHI Tie-jun. Research Progress of Barrier Polymer Materials[J]. Journal of Functional Polymers, 2001, 14(3): 360—364.
- [7] 黄媛媛, 王林, 胡秋辉. 纳米包装在食品保鲜中的应用及其安全性评价[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 442—445.
HUANG Yuan-yuan, WANG Lin, HU Qiu-hui. Application and Safety Evaluation of Nano Packaging in Food Preservation[J]. Food Science, 2005, 26(8): 442—445.
- [8] 刘仁, 鲁鹏, 吴敏, 等. 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展[J]. 包装工程, 2019, 40(7): 61—69.
LIU Ren, LU Peng, WU Min, et al. Application Progress of Nanocellulose in Gas Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(7): 61—69.
- [9] COZZOLINO C A, CERRI G, BRUNDU A, et al. Micro Fibrillated Cellulose (MFC): Pullulan Bio Nanocomposite Films[J]. Cellulose, 2014, 21(6): 4323—4335.
- [10] 江泽慧, 王汉坤, 余雁. 植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J]. 世界林业研究, 2012, 25(2): 46—50.
JIANG Ze-hui, WANG Han-kun, YU Yan. Research Progress in Preparation and Properties of Micro Fibrillated Cellulose from Plant Sources[J]. World Forestry Research, 2012, 25(2): 46—50.
- [11] MINELLI M, BASCHETTI M G, DOGHIERI F, et al. Investigation of Mass Transport Properties of Micro Fibrillated Cellulose (MFC) Films[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 358(1/2): 67—75.
- [12] PICARD E, ESPUCHE E, RENÉ FULCHIRON. Effect of an Organo-modified Montmorillonite on PLA Crystallization and Gas Barrier Properties[J]. Applied Clay Science, 2011, 53(1): 58—65.
- [13] 郭宁, 张明艳, 张晓虹, 等. 环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 绝缘材料, 2007, 40(1): 4—7.
GUO Ning, ZHANG Ming-yan, ZHANG Xiao-hong, et al. Preparation and Characterization of Epoxy Resin/organic Montmorillonite Nanocomposites[J]. Insulation Materials, 2007, 40(1): 4—7.
- [14] 车晶, 秦凡, 杨荣杰. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合及表征[J]. 材料工程, 2016(1): 28—32.
CHE Jing, QIN Fan, YANG Rong-jie. In-situ Polymerization and Characterization of Polylactic Acid/montmorillonite Nanocomposites[J]. Journal of Materials Engineering, 2016(1): 28—32.
- [15] MAHMOUDIAN S, WAHIT M U, ISMAIL A F, et al. Preparation of Regenerated Cellulose/montmorillonite Nanocomposite Films Via Ionic Liquids[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4): 1251—1257.