

纳米 SiO₂ 超声分散条件对复合薄膜性能的影响

陈志周, 王洁琛, 马倩云, 王颖, 王铭昭

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071001)

摘要: **目的** 以木薯淀粉、聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖为基本成膜物质,通过添加纳米材料并研究纳米材料分散性,以期改善木薯淀粉/聚乙烯醇/壳聚糖复合薄膜的力学性能与耐水性。**方法** 通过单因素试验和正交试验,研究纳米材料的分散性对木薯淀粉/聚乙烯醇/壳聚糖薄膜性能的影响。**结果** 得到纳米 SiO₂ 的最佳分散条件,超声功率为 240 W,超声温度为 50 ℃,超声时间为 40 min。在此条件下,复合薄膜的综合评分达到了 0.68;对复合薄膜性能影响最大的因素是超声温度,其次是超声时间和超声功率;在一定程度上改善了复合薄膜的力学性能以及耐水性。**结论** 获得了制备复合薄膜时纳米 SiO₂ 的最佳分散条件,为新型复合薄膜材料的开发奠定了基础。

关键词: 纳米二氧化硅;木薯淀粉;聚乙烯醇;壳聚糖;分散性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0085-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.012

Influence of Nano-SiO₂ Ultrasonic Dispersion Conditions on the Properties of Composite Films

CHEN Zhi-zhou, WANG Jie-chen, MA Qian-yun, WANG Ying, WANG Ming-zhao

(School of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the mechanical properties and water resistance of cassava starch/polyvinyl alcohol/chitosan composite films by adding nanomaterials and studying the nanomaterial dispersibility with cassava starch, polyvinyl alcohol and chitosan as the basic film-forming materials. Single factor experiments and orthogonal tests were carried out to investigate the effect of dispersibility of nanomaterials on the properties of cassava starch/polyvinyl alcohol/chitosan films. The best dispersion conditions for nano-SiO₂ were ultrasonic power of 240 W, ultrasonic temperature of 50 ℃, and ultrasonic time of 40 min. Under this condition, the composite film had a comprehensive score of 0.68. The ultrasonic temperature had the greatest effect on the properties of the composite film, followed by the time and power of the ultrasound, which improved the mechanical properties and water resistance of the composite film to some extent. The optimal dispersion conditions for nano-SiO₂ are obtained when composite films are prepared, laying a foundation for the development of new composite film materials.

KEY WORDS: nano-SiO₂; cassava starch; polyvinyl alcohol; chitosan; dispersibility

人类实现可持续发展的关键是自然资源与环境,克服这一问题的关键技术之一是加大对可降解材料的研究力度。自从塑料被发明以来,人们的生活方便

了许多,是日常生活中必不可少的用品。现在我国使用塑料的成分大多为聚乙烯、聚丙烯、尼龙等,虽然这些塑料制品使人们的生活更加便利,但其不可降

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 河北省科技计划(17227117D); 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2019104); 河北省省级研究生示范课程立项建设项目(KCJSX2020039)

作者简介: 陈志周(1968—),男,博士,河北农业大学教授,主要研究方向为包装材料与技术。

解,给生态环境带来了许多危害,人们大量使用、丢弃塑料袋,造成了严重的环境污染问题。可降解塑料能在一定的生命周期内自然降解,且降解周期短,对环境和人类带来的危害较小,因此备受人们关注,也取得了一些研究成果。

聚乙烯醇(PVA)具有薄膜无色透明、力学性能好、拉伸强度和撕裂强度较高及生物可降解等优点,这使得聚乙烯醇薄膜具有广泛的应用。由于其可替代不可降解塑料,在塑料薄膜领域具有十分重要的地位,因此借助其他高分子聚合物的良好性能来改善聚乙烯醇薄膜各方面性能的研究越来越多^[1]。余华等^[2]研究了水溶性聚乙烯醇薄膜的生产工艺。淀粉广泛存在于自然界中,多见于玉米、土豆、白薯等各种植物中,是天然高分子化合物,与聚乙烯醇一样,分子中含有多个游离的羟基。淀粉是一种可再生资源,是可以完全降解的天然材料,且降解周期很短。淀粉在自然界中降解后会形成二氧化碳气体,对自然界和人体健康无害。淀粉在溶液状态下与聚乙烯醇可以混合,有利于制备淀粉/聚乙烯醇复合薄膜。木薯淀粉因价格低廉、非淀粉杂质含量较低、可降解性强,是制备淀粉薄膜的最佳原材料,因此所得薄膜越来越受到人们的青睐^[3]。廖建和等^[4]研究了木薯淀粉与聚乙烯的反应机理和复合薄膜的降解性能。壳聚糖虽不溶于水,但可以溶解于稀酸。壳聚糖的化学结构使其具有良好的生物相容性、生物可降解性、成膜特性和抗菌防腐保鲜能力。目前的研究表明,高性能复合薄膜大多由壳聚糖和其他高分子聚合物制得^[5]。

由于单体薄膜往往具有一定的缺陷,如力学强度不足以适应使用环境、不可降解等,因此以木薯淀粉、PVA和壳聚糖为基本成膜物质时,添加纳米材料来改善复合薄膜的各项性能,使其可降解,且符合复合薄膜的发展趋势^[6]。纳米SiO₂改性的聚合物因具有质量轻、韧性高、耐磨性强、力学强度高特点而备受关注^[7-9]。Masao^[10]将SiO₂纳米粒子和微米粒子填充聚丙烯的效果进行了对比,结果表明,没有进行填充的纯聚丙烯强度均低于经过填充的聚丙烯,且纳米级粒子的性能改善程度比微米填充体系高。由于纳米材料的表面能大,容易出现团聚现象,因此不能很好地发挥其分散性,进而导致纳米材料在有机介质中难以分散均匀,容易发生相分离^[11-13]。若纳米材料在基体中不能很好地分散,那么就起不到纳米材料应该具有的作用。纳米材料的分散方法有很多种,包括超声、强剪切、絮凝、电场方法等,其中超声波分散具有直线传播、能量集中等优点,同时8FD8可以缩短反应时间,是一种强度很高的分散手段。

文中拟以木薯淀粉、PVA和壳聚糖为基本成膜物质,通过添加纳米SiO₂改善复合膜的各方面性能,并对影响纳米材料分散性的因素:超声功率、超声时间和超声温度进行研究,旨在使纳米材料更好地分

散,进而改善复合薄膜的性能。

1 实验

1.1 材料与设备

主要实验材料及仪器设备见表1—2。

1.2 方法

1.2.1 复合薄膜的制备

复合薄膜的制备方法参照文献[14]。

1.2.2 超声功率对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

从150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 W的超声功率中确定最佳功率,参照1.2.1制备薄膜,实验重复3次。

1.2.3 超声温度对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

从35, 40, 45, 50, 55 ℃的超声温度中确定最佳温度,参照1.2.1制备薄膜,实验重复3次。

1.2.4 超声时间对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

从30, 35, 40, 45, 50, 55 min的超声时间中确定最佳时间,参照1.2.1制备薄膜,实验重复3次。

1.2.5 纳米SiO₂超声分散条件下的正交优化试验因素水平

依据超声功率、超声温度以及超声时间等单因素试验结果设计L₉(3⁴)正交试验。试验因素水平见表3。

1.3 薄膜性能指标及测定方法

1.3.1 厚度的测定

厚度参照GB/T 6672—2001测定。

表1 实验药品

Tab.1 Test drugs

药品	生产厂家
木薯淀粉	安阳漫天雪有限公司
聚乙烯醇	天津市科密欧化学试剂有限公司
壳聚糖	国药集团化学试剂有限公司
冰醋酸	保定市化工试剂酸厂
无水乙醇	天津市标准科技公司
丙三醇	天津市天大化工实验厂
戊二醛	石家庄市天医化学试剂厂
HCL	保定市化工试剂酸厂
NaOH	石家庄市天医化学试剂厂
溴化钠	天津市天大化工实验厂
纳米SiO ₂	杭州万景新材料有限公司
十二烷基苯磺酸钠	天津市科密欧化学试剂有限

表 2 实验仪器
Tab.2 Test equipment

仪器	型号	生产厂家
紫外分光光度计	TU-1810	北京普析通用仪器
电动搅拌器	JB-1	上海人和科学仪器
循环水式多用真空泵	SD-III	保定北市区太阳科教仪器厂
恒温水浴锅	H-3	河南博达电器有限公司
精密电子天平	ATU-214	北京普析通用仪器有限公司
精密酸度测试仪	PS-2C	上海精工实业
薄膜厚度测量仪	YW-4	科美仪器
智能电子拉力试验机	XLW	济南兰光机电技术有限公司
数显鼓风干燥箱	GZX-9140MBE	上海博讯实业有限公司
数控超声波清洗器	HT-300BQ	济宁恒通超声电子设备有限公司

表 3 因素水平
Tab.3 Factor level

因素	超声功率 A/W	超声温度 B/°C	超声时间 C/min
1	210	40	40
2	240	45	45
3	270	50	50

1.3.2 抗张强度和断裂伸长率的测定

抗张强度和断裂伸长率参照 GB/T 13022—91 进行测定。

1.3.3 透光率测定

取 3 条 100 mm×15 mm 的待测薄膜,置于比色皿表面(空比色皿作对照),测定其透光率,求平均值。

1.3.4 吸水率测定

吸水率参照 GB 1034—70 测定。

1.3.5 对各物理性能进行模糊综合评价

在此试验中,需要综合考虑抗张强度、断裂伸长率、透光率和吸水率等物理指标,对复合薄膜的性能进行评价,在此引入隶属度函数对模糊进行综合评价,具体参照刘魁英^[15]和贾云芝^[16]的测定方法。

2 结果与分析

2.1 超声功率对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

超声功率对复合薄膜力学性能的影响见图 1,由曲线先增长后下降的趋势可以看出,在超声功率为 210 W 时,复合薄膜的机械强度较好,抗张强度和断裂生产率分别为 14.18 MPa 和 84.6%。这是因为在功

率较小时,纳米 SiO₂ 的分散效果不明显,不利于其均匀分散到膜液中起效果;当超声功率较大时,随着热能和机械能增加,颗粒碰撞的几率也增加,会导致纳米 SiO₂ 粒子进一步团聚。超声功率对复合薄膜透光率和吸水率的影响见图 2。由图 2 可知,当超声功

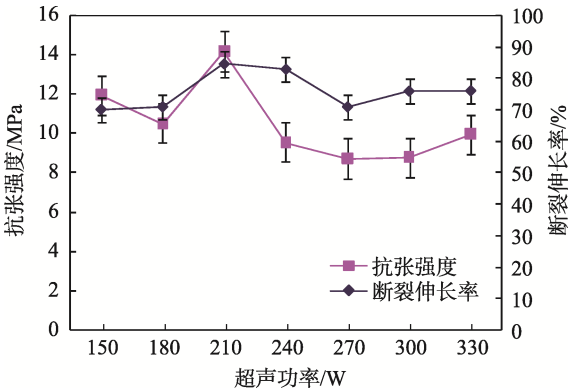


图 1 超声功率对复合薄膜力学性能的影响
Fig.1 Effects of different ultrasonic power on mechanical properties of composite film

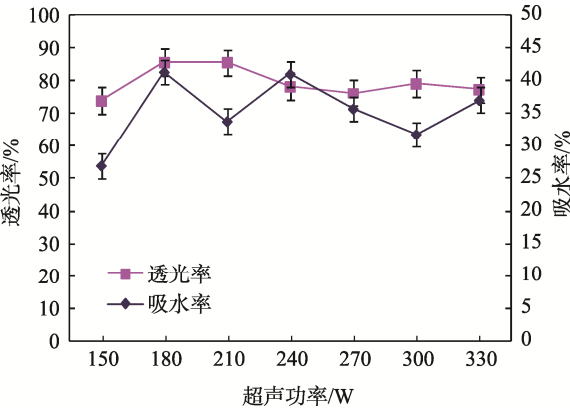


图 2 超声功率对复合薄膜透光率和吸水率的影响
Fig.2 Effects of different ultrasonic power on transparency and water absorption of composite film

率为 180 W 时,透光率最好;当超声功率为 150 W 时,吸水率最低。超声功率对复合薄膜综合评分的影响见图 3。由图 3 可知,当超声功率为 240 W 时,综合评分最高。综合考虑,240 W 为最佳超声功率。

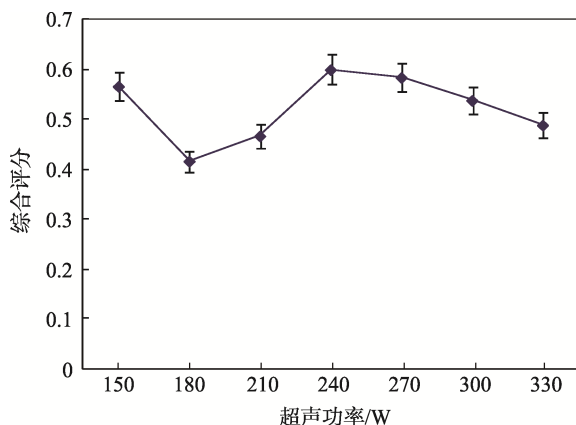


图 3 超声功率对复合薄膜综合评分的影响

Fig.3 Effects of different ultrasonic power on comprehensive score of composite film

2.2 超声温度对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

超声温度对复合薄膜力学性能的影响见图 4。由图 4 可知,当超声温度为 45 °C 时,复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率出现最大值,分别为 12.73 MPa 和 91.1%。超声温度对复合薄膜透光率和吸水率的影响见图 5。由图 5 可知,复合薄膜透光率在超声温度为 40 °C 时最佳,吸水率在 45 °C 时最低。超声温度对复合薄膜综合评分的影响见图 6。由曲线先增长后下降的趋势可知,当超声温度为 45 °C 时,复合薄膜的综合评分最高,这是因为随着温度增加,纳米 SiO₂ 粒子的运动加剧,有更好的分散效果;当温度过大时,纳米 SiO₂ 发生团聚,纳米 SiO₂ 无法与膜液中其他成分起到较好的交互作用,进而导致薄膜性能不佳。综合考虑,最适宜的超声温度为 45 °C。

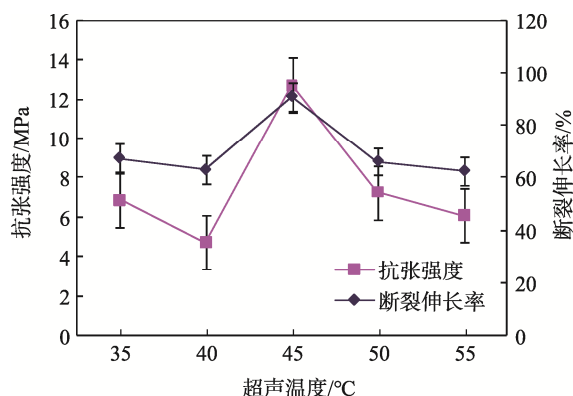


图 4 超声温度对复合薄膜力学性能的影响

Fig.4 Effects of different ultrasonic temperature on mechanical properties of composite film

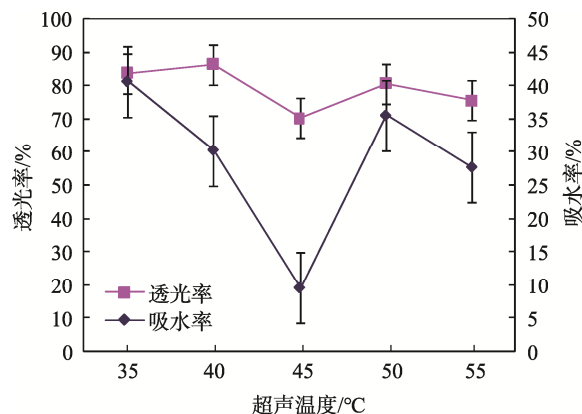


图 5 超声温度对复合薄膜透光率和吸水率的影响

Fig.5 Effects of different ultrasonic temperature on transparency and water absorption of composite film

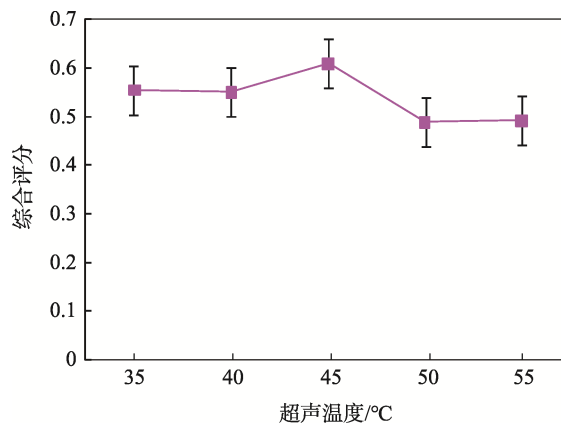


图 6 超声温度对复合薄膜综合评分的影响

Fig.6 Effects of different ultrasonic temperature on comprehensive score of composite film

2.3 超声时间对木薯淀粉/PVA/壳聚糖复合薄膜性能的影响

超声时间对复合薄膜力学性能的影响见图 7,可知,复合薄膜的抗张强度和断裂伸长率分别在超声时间为 40 min 和 50 min 时最高,分别为 15.31 MPa 和 84.53%。超声时间对复合薄膜透光率和吸水率的影响见图 8,可知,透光率在 50 min 时最佳,吸水率在 35 min 时最低,不同超声时间会影响薄膜的结晶度和保水性,进而影响薄膜的透光率和吸水性。超声时间对复合薄膜综合评分的影响见图 9,可知,当超声时间为 45 min 时,综合评分最高,为 0.47。这是因为超声时间不同,纳米 SiO₂ 粒子的分散效果就不同,时间较长时会出现明显的共振现象,薄膜性能不佳,因此经综合考虑,选择 45 min 为最适宜的超声时间。

2.4 超声分散条件正交试验

2.4.1 超声分散条件的正交试验结果与分析

通过单因素试验可得,不同的超声分散条件会影响复合薄膜的性能,以超声功率、超声温度和超声时

间为试验因子设计 $L_9(3^4)$ 正交试验，正交试验结果见表 4，方差分析见表 5。

由表 4 可知， $A_2B_3C_1$ （超声功率为 240 W，超声温度为 50 ℃，超声时间为 40 min）为最佳的因素组合，抗张强度为 7.61 MPa，断裂伸长率为 62.35%，透光率为 17.45%，吸水率为 27.83%，综合评分为 0.68。由表 4 中 R 值可知，对复合薄膜性能影响较大

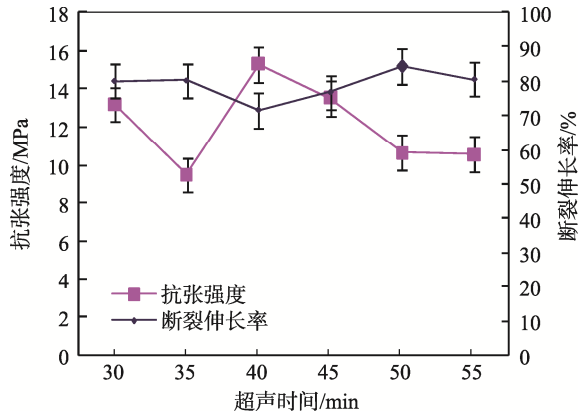


图 7 超声时间对复合薄膜力学性能的影响
Fig.7 Effects of different ultrasonic time on mechanical properties of composite film

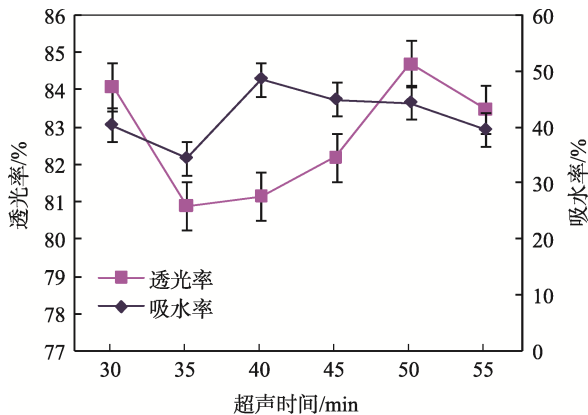


图 8 超声时间对复合薄膜透光率和吸水率的影响
Fig.8 Effects of different ultrasonic time on transparency and water absorption of composite film

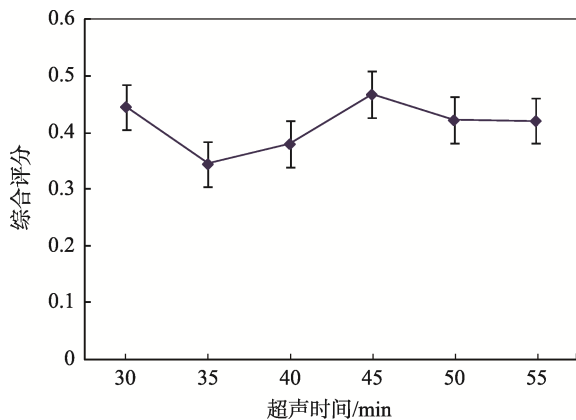


图 9 超声时间对复合薄膜综合评分的影响
Fig.9 Effects of different ultrasonic time on comprehensive score of composite film

表 4 $L_9(3^4)$ 正交试验结果
Tab.4 $L_9(3^4)$ orthogonal test results

试验号	因素			误差	综合评分
	超声功率 A/W	超声温度 B/℃	超声时间 C/min		
1	1(210)	1(40)	1(40)	1	0.53
2	1	2(45)	2(45)	2	0.40
3	1	3(50)	3(50)	3	0.53
4	2(240)	1	2	3	0.47
5	2	2	3	1	0.45
6	2	3	1	2	0.68
7	3(270)	1	3	2	0.41
8	3	2	1	3	0.52
9	3	3	2	1	0.53
T_1	1.46	1.41	1.73	1.51	
T_2	1.60	1.37	1.40	1.49	
T_3	1.46	1.74	1.39	1.52	
K_1	0.49	0.47	0.58	0.50	
K_2	0.53	0.46	0.47	0.50	
K_3	0.49	0.58	0.46	0.51	
R	0.04	0.12	0.12	0.01	

的是超声温度和超声时间，其次是超声功率。

由表 5 可以看出，超声温度和时间对复合薄膜性能的影响极为显著，超声功率的影响显著。 $R^2=0.997$ ，表明模型和实际试验拟合较好。

2.4.2 超声分散条件正交试验平行试验

平行重复 3 次正交试验的最佳组合，结果见表 6，验证结果和正交试验结果一致。

表 5 方差分析
Tab.5 Analysis of variance

源	III 型平方和	自由度	均方	F	显著性水平
校正模型	0.057 ^a	6	0.009	121.714	0.008
截距	2.270	1	2.270	29 186.286	0.000
超声功率	0.004	2	0.002	28.000	0.034
超声温度	0.027	2	0.014	176.714	0.006
超声时间	0.025	2	0.012	160.429	0.006
误差	0.000	2	7.778×10^{-5}		
总计	2.327	9			
校正的总计	0.057	8			

$R^2=0.997$ (调整 $R^2=0.989$)

表 6 平行试验处理结果
Tab.6 Parallel test results

试验号	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%	吸水率/%	综合评分
A ₂ B ₃ C ₁	7.61±0.19	62.35±0.28	17.45±0.25	27.83±1.07	0.68±0.01

3 结语

文中研究了纳米 SiO₂ 分散条件对木薯淀粉/PVA/壳聚糖薄膜性能的影响。单因素试验结果可以看出超声功率、超声时间、超声温度会影响纳米 SiO₂ 的分散性,并对薄膜性能产生较大影响。在单因素试验的基础上,根据正交优化试验得到了纳米 SiO₂ 分散的最佳条件,即超声功率为 240 W,超声温度为 50 ℃,超声时间为 40 min。

参考文献:

- [1] 陈志周, 牟建楼, 王林, 等. 聚乙烯醇水溶性膜生产工艺研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 247—250.
CHEN Zhi-zhou, MU Jian-lou, WANG Lin, et al. Production Process of Polyvinyl Alcohol Water-soluble Film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(7): 247—250.
- [2] 余华, 吴龙奇, 刘彩凤. 水溶性聚乙烯醇薄膜的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(3): 423—427.
YU Hua, WU Long-qi, LIU Cai-feng. Research Progress of Water-soluble Polyvinyl Alcohol Films[J]. Journal of Functional Polymers, 2003, 16(3): 423—427.
- [3] 彭少贤, 池彩云, 孙义明, 等. 淀粉-聚乙烯醇可生物降解塑料研究进展[J]. 江苏化工, 2006, 31(4): 25.
PENG Shao-xian, CHI Cai-yun, SUN Yi-ming, et al. Research Progress in Starch-polyethylene Biodegradable Plastics[J]. Jiangsu Chemical Industry, 2006, 31(4): 25.
- [4] 廖建和, 陈就宏, 陈永平. 木薯淀粉-聚乙烯醇生物降解薄膜的研究[J]. 北京化工, 2003(3): 41.
LIAO Jian-he, CHEN Jiu-hong, CHEN Yong-ping. Study on Biodegradable Film of Tapioca Starch Polyvinyl Alcohol[J]. Beijing Chemical Industry, 2003(3): 41.
- [5] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1.
JIANG Ting-da. Chitin[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing, 2003: 1.
- [6] 张颖. 纳米二氧化硅的表面改性及其分散性研究[J]. 高分子学报, 2006, 4(2): 184—188.
ZHANG Ying. Study on Surface Modification and Dispersion of Nano-SiO₂[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006, 4(2): 184—188.
- [7] 洪立福, 金鑫. 超细二氧化硅的制备与改性[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(5): 69—72.
HONG Li-fu, JIN Xin. Preparation and Modification of Ultrafine Silica[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2004, 31(5): 69—72.
- [8] FADEEV A Y, KAZAKEVICH Y V. Covalently Attached Monolayers of Oligo(dimethyl-siloxane)s on Silica: a Siloxane Chemistry Approach for Surface Modification[J]. Langmuir, 2002, 18: 2665—2672.
- [9] 吉小利, 王君, 李爱元, 等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2004, 24(5): 83—87.
JI Xiao-li, WANG Jun, LI Ai-yuan, et al. Study on Surface Modification of Nano-silica Powder[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science), 2004, 24(5): 83—87.
- [10] MASAO S, TOSHIYUKI O, KEIZO M, et al. Mechanical Properties of Oriented Polyvinylchloride Composites Filled with Ultrafine Particles[J]. Colloid and Polymer Science, 1984, 262(2): 103—109.
- [11] 郭卫红, 汪济奎. 现代功能材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 200—205.
GUO Wei-hong, WANG Ji-kui. Modern Functional Materials and Their Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 200—205.
- [12] 宋晓岚, 吴雪兰, 曲鹏, 等. 纳米 SiO₂ 分散稳定性影响因素及作用机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2005(1): 3—7.
SONG Xiao-lan, WU Xue-lan, QU Peng, et al. Study on the Factors Affecting the Dispersion Stability of Nano-SiO₂ and Its Mechanism of Action[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2005(1): 3—7.
- [13] 吴敏, 王萌. 纳米 SiO₂ 的分散对淀粉浆膜力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2007, 28(2): 60—63.
WU Min, WANG Meng. Effect of Dispersion of Nano-SiO₂ on Mechanical Properties of Starch Film[J]. Journal of Textiles, 2007, 28(2): 60—63.
- [14] 陈志周, 牟建楼, 刘玮佳, 等. 纳米 SiO₂ 改性生物降解复合薄膜研究[J]. 包装工程, 2019, 40(3): 86—93.
CHEN Zhi-zhou, MU Jian-lou, LIU Wei-jia, et al. Research on Nano-SiO₂ Modified Biodegradable Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(3): 86—93.
- [15] 刘魁英. 食品研究与数据分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 51—62.
LIU Kui-ying. Food Research and Data Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005: 51—62.
- [16] 贾云芝. 大豆蛋白/聚乙烯醇生物降解薄膜制备及性能研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2012: 12.
JIA Yun-zhi. The Study on Preparation and Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Biodegradable Film[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2012: 12.