

海藻酸钠 /TiO₂ 纳米复合材料的制备与表征

田大昕, 冯 骅, 冀小雄

(湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘 要: 用纳米 TiO₂ 为原料, 以海藻酸钠(SA)为基体, 采用共混法制备 SA/TiO₂ 纳米复合物。通过傅立叶红外光谱(FTIR)、热重分析(TG)、透射电镜(TEM)等手段对该体系进行了表征。结果表明: 由于纳米 TiO₂ 粒子的引入, SA 分子 FTIR 的某些特征峰的波数发生明显变化; 纳米 TiO₂ 在复合物中的分散性较好; 复合材料的热稳定性高于纯 SA 薄膜; 此外, 复合材料的力学性能有所提高。

关键词: 海藻酸钠; 纳米 TiO₂; 纳米复合材料; 共混

Preparation and Characterization of Sodium Alginate /TiO₂ Nano-composites

TIAN Da-ting, FENG Fu, JI Xiao-xiong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: With titanium dioxide (TiO₂) nano-particles as raw material and sodium alginate (SA) as matrix, SA/TiO₂ nano-composites were prepared by blending method. Then the nano-composites were characterized using Fourier transform infrared spectra (FTIR), thermogravimetry (TG), and transmission electron microscopy (TEM). The results indicated that some wave numbers of FTIR characteristic peaks of SA are changed evidently because of the introduction of nano-TiO₂, and the nano-TiO₂ particles may well dispersed in the SA/TiO₂ nano-composites. Moreover, the thermal stability and the mechanical performance of SA/TiO₂ nano-composites are better than those of pure SA film.

Key words: sodium alginate (SA); nano-TiO₂; nano-composites; blending

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)08-0033-03

有机高分子/无机物纳米杂化材料由于可有效地将有机高分子与无机物两类材料的优点集中在一起, 而受到众多研究者的青睐。它不同于过去人们所讲的大尺度上的复合, 而是在纳米尺度及分子水平上的杂化。在有机高分子/无机物纳米杂化材料中, 由于纳米分散相大的比表面和无机相与有机相之间的强大的界面相互作用, 使纳米杂化材料可能产生一些新的效应, 如量子耦合效应、协同效应, 在光、电、磁、机械、微处理器件、药物控释、生物化学等方面具有广阔的应用前景, 因此成为 21 世纪化学、物理、材料等学科的研究前沿^[1-3]。

文献检索表明用合成高分子与无机物制备纳米杂化材料已有大量报道, 而将天然高分子作为基材的研究则相对较少, 故将天然多糖作为纳米复合物的基体已经引起了研究者的注意^[4-9], 而且已经成功用光化学还原方法制备了魔芋葡甘聚糖/Ag 纳米复合物^[9]。而海藻酸钠是一种主要存在于褐藻中的天然高分子, 其分子链中含有

-1,4 结构 L 型古罗糖醛酸和 -1,4 结构 D 型甘露糖醛酸两种结构单元。它具有良好的溶解特性(如可溶于水, 不溶于有机溶剂), 良好的黏性、凝胶特性和生物相容性, 良好的增稠性、成膜性、稳定性、絮凝性和螯合性, 已被广泛应用于工业、农业、医药等众多领域, 并显示出良好的应用前景。但是, 海藻酸钠具有很大的亲水性, 成膜后强度、弹性等不够理想, 已经有海藻酸钠与聚乙烯醇、纤维素、羧甲基壳聚糖等高分子材料共混改性的研究。但用海藻酸钠与无机物纳米粒子共混形成复合物的研究还不多。

本实验采用共混法制备海藻酸钠/TiO₂ 纳米复合物, 并用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、透射电镜(TEM)、热重分析(TG)等测试技术对复合物进行表征, 同时研究复合膜的力学性能, 以期制备一种新型食品包装材料。

1 材料与方法

1.1 复合材料的制备

收稿日期: 2008-05-29

基金项目: 湖北省教育厅自然科学重点项目(D200629003); 催化材料湖北省重点实验室开放基金项目(CHCL0506)

作者简介: 田大昕(1968-), 男, 副教授, 硕士, 主要从事功能高分子材料研究。E-mail: tianchem@163.com

称取一定质量的纳米 TiO_2 粉体, 放入 150ml 烧杯中, 加入一定量的二次蒸馏水, 超声振荡一段时间后形成乳白色悬浮液。然后加入一定质量的 SA 粉, 用电动搅拌器搅拌使 SA 直接在其中完全溶解, 从而导致二者充分混合均匀。再用超声波振荡 30min, 从而形成乳白色的复合溶胶。然后将其用流延法在玻璃上涂膜, 置于红外灯下干燥 10h, 放入真空干燥器中, 在 50 °C 恒温下干燥 24h, 即得到 SA/ TiO_2 纳米复合膜。

1.2 试剂与仪器

海藻酸钠(SA, 分析纯) 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 纳米 TiO_2 (DJ3) 浙江弘晟材料科技股份有限公司。

Nicolet Avatar370傅立叶红外光谱仪(FTIR) Thermo 公司; Tecnai G2 20 透射电镜(TEM) FET 公司; WRT-2P 热重分析仪(TGA) 上海精密科学仪器有限公司; KDIII-2.5 微机控制万能电子试验机 深圳凯强利试验仪器有限公司。

1.3 红外光谱(FTIR)分析

对复合膜用红外光谱仪进行透射扫描, 扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

1.4 热重(TGA)分析

复合膜剪成小块碎片后, 装入铝坩埚中加热, 采用热分析仪分析, 静态空气环境, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $50 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

1.5 透射电镜(TEM)分析

将 SA/ TiO_2 纳米复合溶胶滴在附有铜网的炭膜上, 用透射电子显微镜进行观测, 加速电压为 195kV。

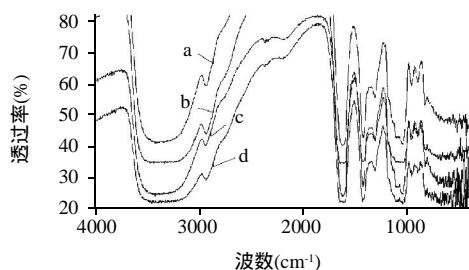
1.6 力学性能

膜样品的抗张强度(及断裂伸长率)采用万能电子拉力试验机按照国家标准(GB13022—91)进行测量。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

2.1.1 纳米 TiO_2 用量的影响



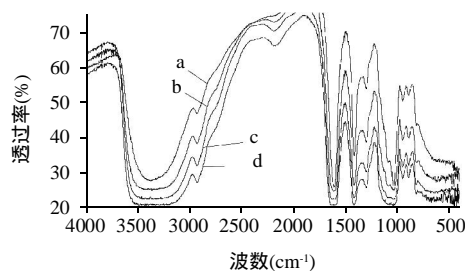
(TiO_2): a. 0%; b. 0.01%; c. 0.02%; d. 0.03%。(SA): 1.0%。

图1 纳米 TiO_2 用量的影响

Fig.1 Effects of amount of TiO_2 on FTIR spectrum of nanocomposite

图1是分别由不同 TiO_2 质量分数制备的纳米复合材料的傅立叶红外光谱(SA的质量分数固定为1.0%)。可以看出纯的SA的特征吸收峰, 3436cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动, 1629cm^{-1} 和 1413cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-\text{COO}-$ 的不对称和对称伸缩振动^[10], 1150cm^{-1} 左右的尖峰为 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 在 1350cm^{-1} 左右的强峰则是 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰。可以看出, 随着 TiO_2 的引入, 位于 3436cm^{-1} 、 $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 以及 1629cm^{-1} 的吸收峰伸缩振动明显变宽。这是因为, 纳米 TiO_2 表面具有大量的羟基, 能够与 SA 分子中的羟基、醚键以及羧基结合形成缔合氢键, 而使相关吸收峰峰形变宽, 而且纳米 TiO_2 用量越多则这种强烈相互作用会增强, 反映在 FTIR 图谱上的相关吸收峰就越宽。

2.1.2 海藻酸钠用量的影响



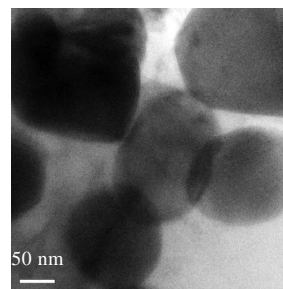
(SA): a. 0.5%; b. 0.75%; c. 1.0%; d. 1.25%。(TiO₂): 0.02%。

图2 海藻酸钠用量的影响

Fig.2 Effects of amount of sodium alginate on FTIR spectrum of nanocomposite

图2是保持 TiO_2 的用量不变, 改变 SA 的用量制备的纳米复合物的傅立叶红外光谱(TiO_2 质量分数固定为 0.02%)。可以看出, 随着 SA 用量增加, 位于 $3000 \sim 3400\text{cm}^{-1}$ 、 $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 以及 1629cm^{-1} 的吸收峰伸缩振动明显变宽。这可能是因为以下两个原因: 一方面, 随着 SA 质量分数的增加, 其与纳米 TiO_2 粒子结合的羟基的数目增加, 因而二者的相互作用加强; 另一方面, 随着 SA 本身浓度的增加, 羟基数目也增加, 分子内的相互作用也会加强。

2.2 透射电镜分析



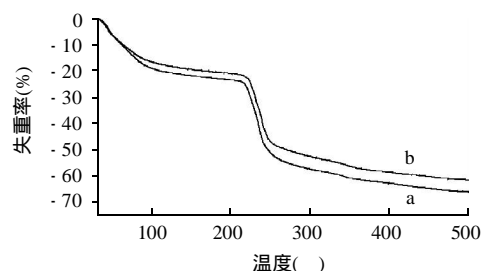
(TiO_2): 0.02%。

图3 SA与 TiO_2 共混物的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrograph of nanocomposite

从图3可以看出,纳米TiO₂粒子很均匀的分布在SA中,团聚的部分较少。由于在制备过程中,首先采用超声波处理形成了均匀的悬浮体,而SA则直接在其中溶解。这种处理的好处是,纳米TiO₂在SA溶解时已经就很均匀地分散在溶液中,而SA在溶解成溶胶后则具有很高的黏度,TiO₂与SA分子中的羟基产生强烈作用,SA分子被牢固地吸附在纳米TiO₂颗粒的表面,有机聚合物SA大分子则起到空间稳定作用,因而有效地阻止了TiO₂的团聚。

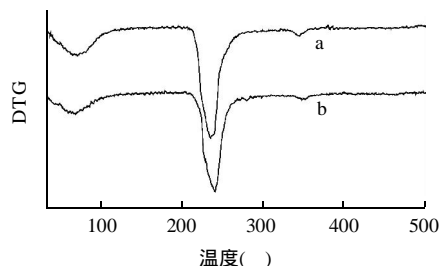
2.3 热重分析



a. (TiO₂)=0; b. (TiO₂)=0.01%。

图4 SA膜与SA/TiO₂纳米复合膜的失重率曲线

Fig.4 TG curves of SA film and SA/TiO₂ nanocomposites



a. (TiO₂)=0; b. (TiO₂)=0.01%。

图5 SA膜与SA/TiO₂纳米复合膜的DTG曲线

Fig.5 DTG curves of SA film and SA/TiO₂ nanocomposite

从图4、5可以看出,与纯SA相比,复合物的热失重曲线向高温方向偏移,并且热分解速率明显降低,同样温度下,纯SA的失重率要比SA/TiO₂纳米复合物的要高一些。从图5中可以看出复合材料的最大热分解速率对应的温度为241.7比SA的214.5增加了27.2,表现出复合材料的的热稳定性明显提高。

复合物热稳定性提高主要原因是:一方面,在SA基体中分散的纳米TiO₂粒子对SA分子链的活动性有明显的限制作用,使SA分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度;另一方面,纳米TiO₂与SA分子间存在比较强的相互作用,并且在体系中充当物理交联点,在一定程度上抑制了SA的分解,提高了体系的耐热性;此外,复合材料中表层的纳米TiO₂粒子能很好的阻隔内部因SA分子链热分解而产生的小分子的迁移,从而延缓了SA分子的分解,提高了复合材料的热稳定性。

2.4 力学性能

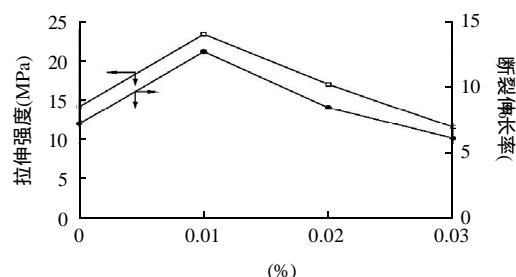


图6 纳米TiO₂用量对复合膜的拉伸强度()和断裂伸长率()的影响

Fig.6 Effects of amount of TiO₂ on tensile strength () and elongation at break () of nanocomposite

从图6可以看出,复合膜的拉伸强度()和断裂伸长率()随着纳米TiO₂的加入而增加,当加入量达到一定量后, 和 出现极大值。表明适当含量的TiO₂能同时提高复合材料的强度和韧性。其原因可能是纳米TiO₂和SA之间强烈的相互作用,起到了物理交联作用,从而提高了复合膜的力学性能。继续增加纳米物质,则会出现相分离,导致力学性能下降。

3 结论

用共混法成功制得了SA/TiO₂纳米复合材料;FTIR表明纳米TiO₂粒子对SA分子中某些特征官能团的波数影响比较大,纳米TiO₂和SA之间存在较强的相互作用;TGM电镜表明纳米TiO₂在复合材料中的分散性较好;制备的SA/TiO₂纳米复合材料的热稳定性比SA有所提高;纳米TiO₂的加入对复合膜的力学性能有所提高;所制备的复合物有望作为一种新型食品包装材料。

参考文献:

- [1] KORNMAN X, LINBERG H, BEFRCLUND L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on stucture [J]. Polymer, 2001, 42: 1303-1310.
- [2] LAN T, WANG Z, SHI H, et al. Clay-epoxy nanocomposites: relationships between reinforcement properties and the extent of clay layer exfoliation[J]. Polym Mater Sci Eng, 1995, 73: 296-297.
- [3] SOHN B H, SEO B H. Fabrication of the multilayered nanostructure of alternating polymers and gold nanoparticles with thin films of self-assembling diblock copolymers[J]. Chem Mater, 2001, 13(5): 1752-1757.
- [4] 李凤生, 罗付生, 杨毅, 等. 磁响应纳米四氧化三铁/壳聚糖复合微球的制备及特性[J]. 磁性材料及器件, 2002, 33(6): 1-4.
- [5] 闻燕, 杜子民, 李湛. 壳聚糖/纳米TiO₂复合膜的制备和性能[J]. 武汉大学学报: 理学版, 2002, 48(6): 701-704.
- [6] 金炎, 蒋雪茵, 桑文斌, 等. 壳聚糖中ZnS:Mn纳米微晶的制备及其发光特性[J]. 发光学报, 1997, 18(3): 253-257.
- [7] 姚素微, 刘恒权, 张卫国, 等. 在线性壳聚糖膜内原位还原制备银纳米粒子及银单晶体[J]. 物理化学学报, 2003, 19(5): 464-468.
- [8] 王宝祥, 李佳, 赵晓鹏, 高岭士/羧甲基淀粉复合颗粒的制备及其协同电流变效应[J]. 化学学报, 2003, 61(2): 240-244.
- [9] TIAN D T, HU W B, ZHEN Z, et al. Study on in-situ synthesis of konjac glucomannan/silver nanocomposites via photochemical reduction [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 1323-1327.
- [10] HUANG R Y M, PAL R, MOON G Y. Characteristic of sodium alginate membranes for the preparation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures[J]. J Membr Sci, 1999, 160: 101-113.