

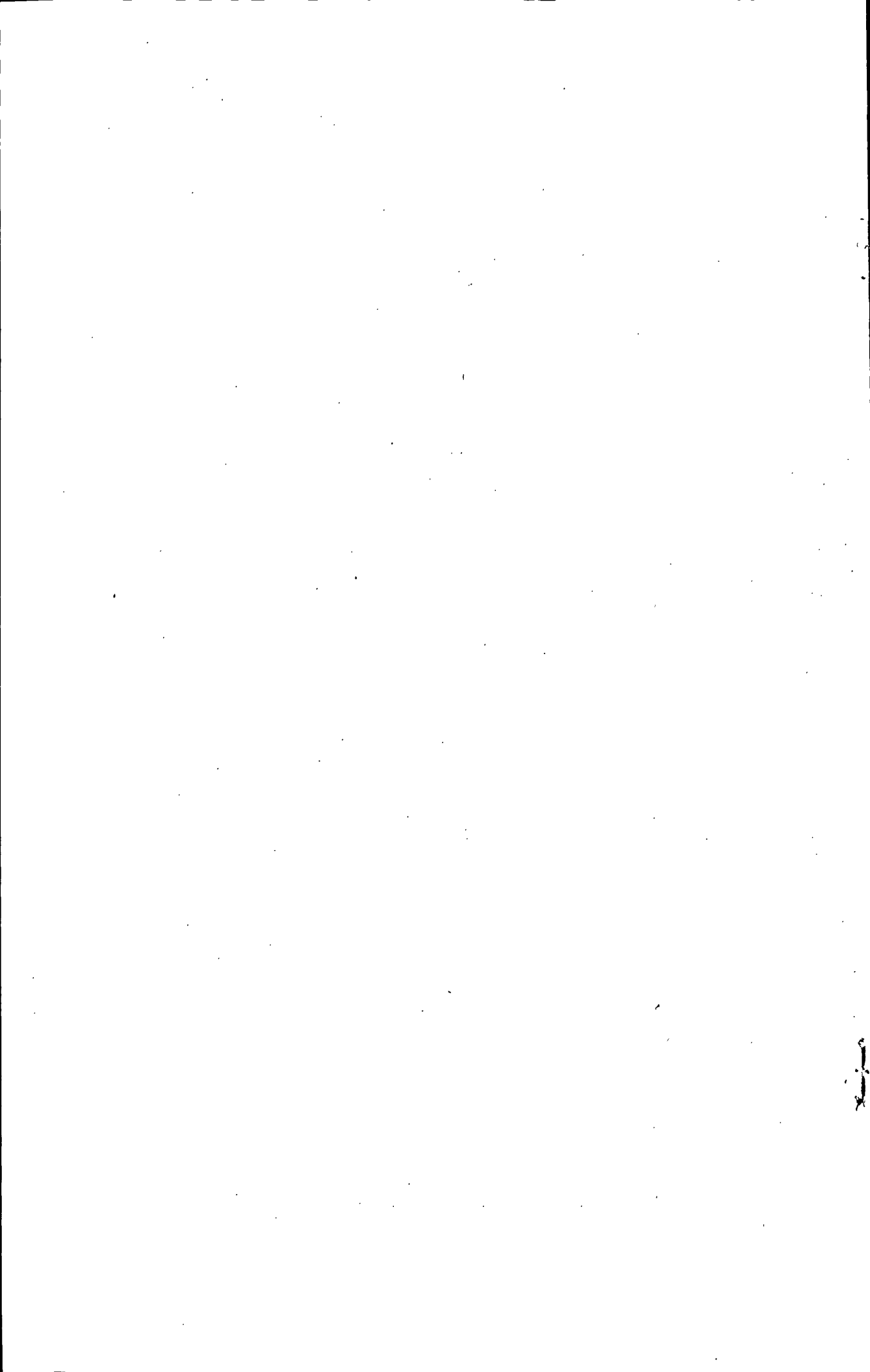
目 录



摘 要	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 综述	1
1.1 壳聚糖和淀粉简介.....	1
1.2 壳聚糖和淀粉材料的应用前景.....	2
1.2.1 壳聚糖材料的应用前景.....	2
1.2.2 淀粉材料的应用前景	3
1.3 壳聚糖和淀粉材料存在的主要问题.....	4
1.4 聚合物纳米复合材料的优异性能.....	4
1.5 课题的提出和研究内容.....	6
第 2 章 不同官能团的磷酸锆对壳聚糖结构与性能的影响	8
2.1 引言.....	8
2.2 实验部分.....	8
2.2.1 主要试剂及仪器	8
2.2.2 org-ZrP 的制备	8
2.2.3 CS/org-ZrP-n 复合膜的制备	10
2.2.4 结构表征和性能测试	10
2.3 结果与讨论.....	10
2.3.1 红外分析	10
2.3.2 X-衍射分析	11
2.3.3 扫描电镜分析	13
2.3.4 力学性能分析	14
2.3.5 吸湿性能分析	15
2.4 结论.....	15
第 3 章 壳聚糖/磷酸钛复合材料的结构与性能研究	17
3.1 引言.....	17
3.2 实验部分.....	17

3.2.1 主要试剂及仪器.....	17
3.2.2 TiP 的制备.....	17
3.2.3 CS/TiP-n 复合膜的制备.....	18
3.2.4 结构表征和性能测试.....	18
3.3 结果与讨论.....	19
3.3.1 红外分析.....	19
3.3.2 X-衍射分析.....	20
3.3.3 扫描电镜分析.....	21
3.3.4 热稳定性分析.....	21
3.3.5 力学性能分析.....	22
3.3.6 吸湿性能分析.....	23
3.4 结论.....	23
第4章 磷酸钛对壳聚糖薄膜性能的影响.....	25
4.1 引言.....	25
4.2 实验部分.....	25
4.2.1 主要试剂及仪器.....	25
4.2.2 TGDMP 的制备.....	26
4.2.3 CS/TGDMP-n 纳米复合膜的制备.....	26
4.2.4 结构表征和性能测试.....	27
4.3 结果与讨论.....	27
4.3.1 红外分析.....	27
4.3.2 X-衍射分析.....	28
4.3.3 微观形貌分析.....	30
4.3.4 热稳定性分析.....	30
4.3.5 力学性能分析.....	31
4.3.6 吸湿性能分析.....	32
4.4 结论.....	33
第5章 淀粉/氧化石墨烯生物复合材料的性能研究.....	34
5.1 引言.....	34

5.2 实验部分.....	34
5.2.1 主要试剂及仪器.....	34
5.2.2 GO 的制备.....	35
5.2.3 PS/GO-n 生物复合膜的制备.....	35
5.2.4 结构表征和性能测试.....	35
5.3 结果与讨论.....	36
5.3.1 红外分析.....	36
5.3.2 X-衍射分析.....	37
5.3.3 微观形貌分析.....	37
5.3.4 紫外分析.....	38
5.3.5 热稳定性分析.....	40
5.3.6 力学性能分析.....	40
5.3.7 吸湿性能分析.....	41
5.4 结论.....	42
参考文献.....	43
致 谢.....	55
作者部分相关论文题录.....	57



天然高分子复合材料的结构与性能研究

无机化学专业硕士研究生 李瑞

指导教师 刘昌华 副教授

摘要

壳聚糖和淀粉来源丰富、价格低廉、具有生物相容性、可降解性，同时又是可再生资源。因此对于它们产品的开发，尤其是对一次性产品，如食品包装和医疗产品等，是解决当前环境污染问题的一个有效的途径。但在使用过程中，壳聚糖和淀粉产品遇到的最大问题是强的亲水性，一旦置于潮湿的环境中，它们产品的稳定性明显下降。此外，相对较差的力学性能、阻隔性及热稳定性也同样限制了它们的使用范围。因此，为了提高壳聚糖和淀粉产品的综合性能，我们做了如下的研究：

(1) 将带有不同官能团 ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$) 的磷酸锆 (org-ZrP) 作为壳聚糖 (CS) 的填充剂，研究了 org-ZrP 官能团的种类对壳聚糖结构、形态和性能的影响。红外测试结果表明，有机磷酸锆 (org-ZrP) 与壳聚糖 (CS) 发生了强的界面作用，从而提高了壳聚糖膜的力学性能，其中磺化苯磷酸锆的增强效果最好。增强效果的不同可能是由相界面作用方式不同引起的。界面作用越强，增强效果越好。此外，对 CS/org-ZrP-n 复合膜的吸湿值 (M_u) 也进行了测试。结果表明，CS/ZrNP 复合膜的阻湿性最好，这可能是由于 ZrNP 本身对水分子的吸附能力弱造成的。

(2) 成功制备了壳聚糖/磷酸钛 (CS/TiP-n) 复合膜，并且通过 X-射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、热重分析 (TGA) 等方法研究了磷酸钛的加入对壳聚糖膜结构、形态和性能的影响。红外 (FTIR) 结果表明，在复合膜中 TiP 与基质 CS 间形成了强的氢键作用，从而提高了界面的兼容性。从 SEM 图片可以观察到，当 TiP 含量比较少时，TiP 颗粒可以很好的分散于壳聚糖中，但随着其含量的增加，复合膜的断面中出现了 TiP 颗粒的团聚现象。力学测试结果显示，加入 0.4 wt% 的 TiP 可以使壳聚糖膜的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 分别提高 35.1%、37.0%。阻湿性测试表明，加入 0.8 wt% TiP，壳聚糖膜的吸湿值 (M_u) 降低 41.7%。同时，与纯的 CS 膜相比，CS/TiP 复合膜的热稳定性也得到了提高。

(3) 首先制备了具有 $-\text{COOH}$ 官能团的甘氨酸-N, N-双亚甲基磷酸钛 (TGDMP)，采用红外光谱 (FTIR)、X-射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 等方法对其进行了表征。接着用流延法制备了一系列含有不同量 TGDMP 的壳聚糖/有机磷酸钛 (CS/TGDMP) 纳米复合膜。

实验结果表明, TGDMP 的加入使得壳聚糖的力学性能、热稳定性及阻湿性都得到了提高。此外, 我们研究了环境含水量对复合膜力学性能的影响。结果显示, 环境的相对湿度越大, 复合膜的拉伸强度越小, 断裂伸长率越大。

(4) 用流延法制备了一系列的豌豆淀粉/氧化石墨烯 (PS/GO-n) 生物复合膜, 利用红外光谱 (FTIR)、X-射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM)、热重分析 (TGA)、紫外-可见光 (UV-vis) 等方法对其结构、形态和性能进行了表征。实验结果表明, 由于填充料 GO 和基质 PS 间形成强的氢键作用, 使得两者间的兼容性得到了提高。当 GO 含量为 2.0 wt% 时, 淀粉膜的拉伸强度 (σ_b) 和杨氏模量 (E) 分别从 4.56 MPa, 0.11 GPa 提高到了 13.79 MPa, 1.05 GPa, 而断裂伸长率从 36.06% 降到了 12.11%。此外, GO 的加入也提高了淀粉膜的阻湿性和热稳定性, 同时降低了紫外光的透过率。

关键词: 壳聚糖; 淀粉; 磷酸盐; 氧化石墨烯; 复合材料; 性能

Study on the Structure and Properties of Natural Polymer Composites

Inorganic Chemistry master Postgraduate: Rui Li

Supervisor: Associate Professor Changhua Liu

ABSTRACT

In order to solve environmental problems generated by petrochemical products, many researchers have focused their attentions on the natural polymers. Among these polymers, chitosan and starch have been considered as the promising candidates due to their attractive properties of low-cost, abundant, renewable, biocompatible and biodegradable, which make them superior to synthetic polymers and particularly useful in disposable plastics, food, and medicine applications. However, the main disadvantage of chitosan/starch-based products is hydrophilic character, which makes them low stability in the humid environment. In addition, chitosan/starch-based materials have poor mechanical, barrier and thermal characteristics. Therefore, in order to obtain the high performance chitosan/starch-based products, we carried out the works as follows:

(1) Three types of zirconium phosphonate (org-ZrP) with different functional groups ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$) were prepared first, and then added them into chitosan (CS) matrix, respectively. The FTIR spectroscopy revealed that org-ZrP had intense interactions with chitosan in the composites because of introducing functional groups on the fillers, resulting in the improved mechanical properties of composite films. Zirconium sulfophenyl phosphonate (ZrSP) exhibited the best among the org-ZrP. These differences of reinforcement effect appeared to be caused by the different adhesion between the org-ZrP fillers and matrix. The stronger the interfacial interactions were, the better the reinforcement effect was. In addition, the moisture uptake (M_u) of CS/org-ZrP-n composite films also determined. It was found that zirconium nitrophenyl phosphonate (ZrNP) showed better moisture barrier property than the other org-ZrP due to its poor adsorbability for water molecules.

(2) The composite films (CS/TiP-n) were successfully prepared, and their structures, morphologies and properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TGA) and tensile tests. The interactions between titanium phosphate (TiP) and chitosan (CS) were analyzed by Fourier transform infrared

spectroscopy (FTIR). The result revealed that hydrogen bonding formed in the composite films, which led to the good compatibility between TiP fillers and chitosan matrix. The SEM results indicated that the fillers could be dispersed well at low TiP loading but obvious aggregations existed at high TiP loading. In addition, with an addition of only 0.4 wt % TiP, the tensile strength (σ_b) and elongation at break (ε_b) of the TiP-reinforced chitosan composites were improved by 35.1% and 37.0%, respectively. The moisture uptake (Mu) of composite films with 0.8 wt % TiP was reduced by 41.7%. Meanwhile, it was found that the CS/TiP-n composite films exhibited higher thermal stability than neat CS.

(3) A new type of titanium glycine-*N, N*-dimethylphosphonate (TGDMP), with the functional groups -COOH, has been prepared first and then characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Subsequently, chitosan/titanium glycine-*N, N*-dimethylphosphonate (CS/TGDMP-n) nanocomposite films of various compositions were prepared by solution casting method. The results showed that the mechanical, thermal stability and moisture barrier properties of chitosan films were improved by the incorporation of TGDMP, and the samples kept at moisture environment showed the larger elongation and lower tensile strength than the dried counterparts.

(4) Glycerol-plasticized pea starch/graphene oxide (PS/GO-n) biocomposite films with different loading levels of graphene oxide (GO) were prepared by solution casting method. The structure, morphologies and properties of biocomposite films were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), thermal gravimetric analysis (TGA), Ultraviolet-visible (UV-vis) and tensile tests. The results revealed that hydrogen bonding formed in the biocomposite films, which improved compatibility between GO fillers and starch matrix. The tensile strength (σ_b) and Young's modulus (E) of starch films containing 2.0 wt % GO increased from 4.56 MPa, 0.11 GPa to 13.79 MPa, 1.05 GPa, respectively, while the elongation at break (ε_b) decreased from 36.06% to 12.11%. The introduction of GO also reduced the moisture uptake (Mu) and UV transmittance of starch films. In addition, TGA showed that the thermal stability of biocomposite films was better than that of neat starch film.

Keywords: chitosan; starch; phosphate; graphene oxide; composites; properties

第1章 综述

第二次世界大战以后,随着石油化工的迅速发展,塑料制品因其质量轻、比刚度高、耐腐蚀性强、绝缘性能好、易加工等优良的性能,广泛应用于国民经济及人们的日常生活中。特别是随着科学技术的发展,塑料制品在工业、农业、电子、军事、医药卫生等领域都立下了汗马功劳。然而,正当塑料工业蓬勃发展之际,其本身存在的一些隐患也逐渐显露出来。一是原料有限。众所周知,塑料制品所用的原料大部分是来源于石油化工,而石油的储量是有限的。目前,由于各国经济迅速的发展,石油消耗量也大幅度提高。2003年以来,国际油价又节节攀升。因此有限的石油资源给塑料工业的发展蒙上了一层阴影。其二,严重污染环境。塑料制品由于受到外界环境的影响(如光、热、电、机械等),将逐渐老化成为废弃物,但塑料的化学稳定性比较高,使得这些产品在自然界中几乎不能降解,导致“白色污染物”越来越多。塑料垃圾不仅影响我们的生活环境,同时也污染了水源和土壤。一些生态学家指出,每年有大量的海鸟和野生动物因遭受废弃塑料的困扰或吞下废弃的塑料而死亡。目前世界各国主要采用两种方法来解决这个问题。一种是土埋,但随着土地的日益紧张,可掩埋垃圾的场所日益减少,导致掩埋费用日益上涨。另一种方法是焚烧,但焚烧产生大量的二氧化碳,助长了温室效应,同时也产生了 SO_2 、 NO_2 等气体,使之成为酸雨的一个来源。鉴于石油资源的紧缺以及塑料制品的污染问题,人们将目光转向了天然高分子。它们存在于自然界中的动、植物以及矿物内,是取之不尽、用之不竭的可再生资源。这些高分子材料废弃后可以被微生物分解成对环境无污染的 H_2O 、 CO_2 以及其它的无机小分子。另外,由于天然高分子具有多种功能基团,所以可以通过物理、化学或添加纳米材料将其改性成为各种新材料^[1-3],所以在将来它们很可能取代合成塑料成为主要的化工产品。因此,利用壳聚糖、淀粉、海藻酸、纤维素、木质素、大豆分离蛋白等天然高分子材料来制备各种聚合物材料成为近几年来世界各国的研究热点^[4-6]。

1.1 壳聚糖和淀粉简介

壳聚糖(chitosan)又称可溶性甲壳质、甲壳胺、几丁聚糖等,是甲壳素在碱性条件下经脱乙酰作用后得到的一类多糖类生物高分子,也是自然界中存在的唯一的碱性多糖。它的分子结构类似于纤维素,是由 β -(1-4)-2-氨基-D葡萄糖和少量的 β -(1-4)-2-乙酰-D葡萄糖组成^[7]。壳聚糖是白色、略带珍珠光泽的固体,相对分子量也因原料来源和制备方法不同而相差很大,从数十万至数百万不等。壳聚糖具有良好的物理和化学性能。首先,它无毒、无味、耐碱、耐腐蚀、与生物具有良好的相容性和亲和性,也能被生物所降解;其次,壳聚糖作为一种多聚阳离子,可以与许多的阴离子(如透明质酸,谷氨酸、海藻酸盐等)形成多聚电解质复合物^[8-10]。其三,壳聚糖分子结构中含有大量的羟基和氨基,使之能进行多种衍生化反应,赋予其多种功能^[11,12]。可应用于农业、工业、医疗、污水处理等众多领域。因此,壳聚糖作为

一种绿色新材料极具有发展前景。

淀粉^[13]是以二氧化碳和水为原料,经过光合作用在植物组织中形成的高分子碳水化合物。其来源丰富,价格低廉,是可再生性资源,广泛存在于植物的根、茎和种子中,尤其是谷类和薯类作物(如稻米、小麦、玉米、马铃薯、木薯、甘薯等)。它是由许多葡萄糖单元以脱水缩合的方式形成的,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。淀粉通常可分为直链淀粉和支链淀粉两种类型。直链淀粉是以D-1,4糖苷键连接而成的直链状高分子化合物,事实上它并非线性分子,而是因分子内氢键作用卷曲成了螺旋状,其分子量在 $(20\sim 200)\times 10^4$ 之间,相当于300-1200个葡萄糖分子聚合而成。支链淀粉是一种支链型聚合物,各葡萄糖单元的连接方式除D-1,4糖苷键外,还存在D-1,6糖苷键,各分支也为螺旋状。支链淀粉的分子量在 $(100\sim 400)\times 10^6$ 之间,相当于1300-36000个葡萄糖聚合而成。由于化学结构的不同,直链淀粉与支链淀粉呈现的性能也不同^[14]。直链淀粉具有高的结晶性,好的抗油、抗水性以及热塑性,所以能制成强度很高的纤维和透明薄膜。但是支链淀粉却没有热塑性能,制成的薄膜强度很差,遇水很快就溶解,且糊化性能也比直链淀粉差。此外,直链淀粉分子间存在强的氢键作用,不利于与水分子形成氢键,故很难溶于冷水,但可以溶于热水。溶解后的淀粉糊粘度较低,稳定性也比较差,易凝沉;支链淀粉则由于高度的分支性,糊化的时候易于伸展,很容易形成网状结构,这样有利于与水分子形成氢键^[13]。因此非常易溶于水,溶液的稳定性增加,凝沉性变弱。淀粉不仅原料来源广泛,种类多,产量丰富,而且它在空气、土壤等含有微生物的作用下、降解产物对环境也没有污染。因此,研究和开发淀粉产品也是极有价值的。

1.2 壳聚糖和淀粉材料的应用前景

1.2.1 壳聚糖材料的应用前景

(1) 在食品方面的应用

壳聚糖因具有抗菌性、无毒性、生物可降解性等多种优良性能被广泛应用于食品业。它对多种微生物(如真菌、革兰氏-阳性和革兰氏-阴性细菌等)具有抑制作用。壳聚糖能够抗菌的一个原因是壳聚糖带有正电荷,它容易与带有负电荷的微生物细胞膜发生作用,导致组成微生物的蛋白质或细胞内的其它成分泄露^[15]。此外,Bordenave和Sebti等^[16,17]报道说,壳聚糖所制的产品能够很好的抵制脂肪、油的渗透,对气体也可以选择性的渗透。基于以上所述的壳聚糖优点,有关它作为食品包装的报道也相当的多。Vásconez等^[18]分别研究了壳聚糖、壳聚糖/淀粉、壳聚糖/淀粉/山梨酸钾三种膜的抗菌性能。结果显示,壳聚糖作为食品包装效果最好。因为将鲑鱼放入壳聚糖溶液中涂膜保鲜,保存期可达6天,而添加了山梨酸钾或淀粉的混合膜,抗菌性变差,鲑鱼保存期缩短。这可能是壳聚糖与淀粉或山梨酸钾发生了反应,阻碍壳聚糖分子上氨基与细菌细胞膜间的作用。Mathew等^[19]研究了壳聚糖/淀粉混合膜的力学性和气体的通透性。他们发现在混合膜中加入阿魏酸后,不仅可以提高膜的强度、韧性和阻气性,而且还可以减弱食品所含油脂的氧化。Rao^[20]实验室将瓜尔豆树胶(GG)与壳聚糖进行了混

合,报道了GG的含量对壳聚糖膜的光学性、抗菌性、透气率及力学性能的影响。结果显示,壳聚糖中添加15 wt% GG时作为包装材料最佳。因为此时复合膜的力学性能最好,氧气透过率最低,通时还保持了壳聚糖膜固有的抗菌性。

(2) 在药物释放载体方面的应用

壳聚糖因具有良好的生物相容性、粘膜性、无毒性,所以它广泛应用于药物释放载体。Wei等^[21]调查研究了 chitosan/Kollocoat SR30D 作为结肠药物载体的特性。实验结果表明壳聚糖在复合膜中的含量直接影响了药物释放的进程,且该复合膜作为药物载体具有良好的生物相容性和力学性能。在 Zhu等^[22]的报道中指出,壳聚糖很容易在酸性环境中溶解,因此它很难将药物运送到结肠部位。但他们发现若将纤维素硫酸钠(NaCS)和壳聚糖共混,此时的壳聚糖在胃蛋白酶、淀粉酶、胰蛋白酶、脂肪分解酶及纤维素酶作用下溶解效果明显降低,达到了药物靶向释放的目的。

(3) 在生物医学方面的应用

壳聚糖因具有良好的力学性能和生物相容性,而被广泛应用于生物医学方面。Lu等^[23]将壳聚糖用于外围神经的修复。他们发现交联过后的羧甲基壳聚糖不仅加强了神经-2a细胞的分散,而且还为它们的繁殖提供了良好的场所。Sun等^[24]报道指出壳聚糖/羟磷灰石膜具有良好的力学性能和有序的微孔结构,可作为一种潜在的骨学、伤口包扎及医疗填充料使用。Costa-Júnior等^[25]报道说,将壳聚糖与聚乙烯醇用戊二醛交联后制得的膜力学性能优良,能促进细胞生长,可用于皮肤的修复。

(4) 在传感器方面的应用

壳聚糖因具有良好的成膜性和粘结性,所以它也经常被用在传感器方面。Xia等^[26]利用壳聚糖抑制 CDS_e 纳米颗粒的团聚,提高了有机无机杂化膜传感器的性能。Du等^[27]利用壳聚糖的粘结性将金纳米颗粒固定在玻碳电极上,用以检测葡萄糖。Ghica等^[28]将功能化的碳纳米管分散于壳聚糖中用来检测葡萄糖,测试结果表明壳聚糖的存在并不影响对葡萄糖的测定。Lin等^[29]一步合成了纳米银/碳纳米管/壳聚糖复合材料,也将其用于葡萄糖传感器。Shahrokhian等^[30]制备的纳米金刚石-石墨/壳聚糖膜传感器能够很灵敏的检测咪唑硫嘌呤。

1.2.2 淀粉材料的应用前景

(1) 可降解塑料

在过去的20年里,由于合成塑料的大量生产和使用,导致“白色垃圾”越来越多,造成了严重的环境污染。因此大家将目光转向了可降解材料,其中淀粉就是一种理想的原材料。它不仅是取之不尽、价格低廉的可再生资源,而且降解产物二氧化碳和水对环境没有任何的污染。但它强的亲水性和弱的力学性抑制其广泛的应用。所以一些研究者将其进行改性来提高它的性能。如 Cyrus、Dean 和 chen 等^[31-33]利用添加纳米材料来改善淀粉的性能。Arvanitoyannis 等^[34]和 Psomiadou 等^[35]分别利用高分子聚合物 1,4 聚甲基丁二烯和低密度聚

乙烯来提高淀粉的性能。Ma 等^[36]用柠檬酸来改性淀粉。

(2) 医疗

在医药领域, 由于天然淀粉易于溶胀和酶降解, 因此大都作为生产药物的原料使用, 而很少将其作为药物的释放载体。但近年来一些研究者发现, 若将淀粉经过物理化学改性后, 酶降解速度明显降低, 使得淀粉作为药物载体成为可能。如 Balmayor 等^[37]把淀粉和聚 ϵ -己内酮混合制成了微球, 将其作为药物释放载体。chen 等^[38]调查研究了乙酰化程度对玉米淀粉溶胀、酶降解以及药物释放速率的影响。指出乙酰化程度越大, 玉米淀粉溶胀和抵制酶降解效果越好, 同时体外测试也表明该材料可用于结肠部位药物释放的靶向载体。除此之外, 淀粉在生物组织方面也有应用。如 Mendes 等^[39]首先制备了乙烯-乙醇/淀粉/羟基磷灰石的复合材料 (SEVA-C), 然后分别在山羊体内和体外进行了测试。结果表明, 该材料在体内外都没有排斥反应, 可以作为修复骨组织的材料。

(3) 污水处理

淀粉是一种来源丰富, 价格低廉的多糖聚合物。许多研究者通过醚化、酯化、氧化、交联以及接枝等化学反应来改善淀粉的性质, 将其用于污水处理。Song 等^[40]利用乳液聚合将淀粉接枝到聚丙烯酰胺上, 然后对几种工业污水进行处理, 发现接枝淀粉后, 聚丙烯酰胺可以更好的降低污水中的悬浮物、化学需氧量 (COD) 和色度。zhang 等^[41]制备了一种可循环使用的含有胺基的淀粉阳离子交换材料, 报道指出该材料对 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 四种重金属离子的最大交换量分别可达 1.86, 0.59, 0.52, 0.37 mmol g^{-1} 。cheng 等^[42]研究了淀粉经二硫代氨基甲胺改性后的性能, 发现此种材料对阴离子染料的吸附效果比活性炭还好。

除此之外, 淀粉还广泛应用于纺织、食品、造纸、饲料、石油钻井等其它行业, 是一种不可多得绿色环保材料^[43,44]。

1.3 壳聚糖和淀粉材料存在的主要问题

尽管壳聚糖和淀粉因来源丰富、价格低廉、可再生、可降解、产物对环境无污染等优良性能被广泛应用。但目前由它们所制备的产品仍存在一些不足。如壳聚糖作为食品包装在防水、防油、保鲜、阻气等方面达不到理想的效果。天然淀粉热塑性和流动性差, 粘度较高, 容易凝聚, 在粘结性和成膜性等方面也存在很大的局限性。除此之外, 壳聚糖和淀粉形成的产品物理强度不够, 耐热性和耐水性差。在使用过程, 一旦遇水, 这些产品的稳定性和力学性能大幅度降低。因此, 要想使壳聚糖和淀粉在更广阔的领域为我们服务, 就必须想办法来提高它们的性能。其中引起国内外学者广泛关注的一种方法是在聚合物基体中添加无机纳米材料。

1.4 聚合物纳米复合材料的优异性能

聚合物纳米复合材料指的是以高分子聚合物为基体, 分散相的尺度至少有一维小于 100nm

数量级的复合材料。由于纳米颗粒的表面积、表面张力、表面能、表面活性随粒径的变小急剧增大,表现出了优良的特点,如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等。所以这种纳米复合材料不仅具有常规复合材料的一般性能,而且还具有它们所没有的一些特殊功能和性能。另外,聚合物纳米复合材料同时将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性能完美地结合在一起,获得了在力学、热学、电学、光学等方面具有优异性能的纳米复合材料。

(1) 力学性能

一些聚合物产品在使用过程中发现力学性能较差,因此限制了其使用范围,而无机纳米材料的出现有效的改善了这一缺点。如付红艳等^[45]采用熔融共混法制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/SiO₂纳米复合材料,当SiO₂添加量为0.2 wt%时,该纳米复合材料的力学性能最佳。与纯的聚对苯二甲酸乙二醇酯相比,复合材料的拉伸强度,弯曲强度,缺口冲击强度和弯曲弹性模量分别提高了20%, 11%, 18%, 14%。闫平科等^[46]对比研究了蒙脱土种类和用量对聚氯乙烯力学性能的影响。结果表明,蒙脱土含量为1.0 wt%时,拉伸强度达到最大值,且报道指出用十六烷基三甲基溴化铵修饰过的蒙脱土增强效果最好,拉伸强度可达56.9 MPa,其次为十八烷基三甲基氯化铵,最后为双十八烷基二甲基氯化铵。陈煌等^[47]通过熔融共混法制备的尼龙6(PA6)/SiO₂包覆CaCO₃、PA6/SiO₂、PA6/CaCO₃三种纳米复合材料与纯PA6膜相比,力学性能都有不同程度的提高,其中SiO₂包覆CaCO₃的效果最好。当SiO₂包覆CaCO₃的添加量为0.5 wt%时,PA6的断裂伸长率和缺口冲击强度分别提高了169%和13%,弯曲弹性模量和拉伸强度也有所提高。

(2) 热学性能

热稳定性是影响聚合物材料使用的一个重要性能,而通常加入纳米粒子后复合材料的热稳定性要高于聚合物基体本身。如吴波等^[48]采用溶胶-凝胶的方法将二氧化硅(SiO₂)接枝到蒙脱土(MMT)上,接着用KH-550(γ -2-氨基丙基三乙氧基硅烷)对其进行了功能化修饰。结果显示,改性后的MMT可以明显的提高聚氯乙烯(PVC)的热稳定性。刘学清等^[49]利用稻壳制取了SiO₂,同样用KH-550对其进行改性,然后将改性后的SiO₂与环氧树脂(EP)进行复合。结果显示,稻壳SiO₂能有效的降低环氧树脂的热分解性能,且随着SiO₂含量的增加其热分解温度也随之提高。付青存等^[50]采用原位聚合法制备了热塑性聚氨酯弹性体/氢氧化铝(TPU/ATH)纳米复合材料,并对其热性能进行了分析。差示扫描量热法(DSC)分析表明,纳米ATH的加入不但没有导致TPU微相分离,而且还提高了TPU的玻璃化温度和分解温度。热重-差热(TGA-DTA)分析表明,TPU/ATH纳米复合材料的最大热分解速度所对应的温度和热失重结束温度都明显提高,这说明经纳米ATH改性后的TPU耐热性有所提高。

(3) 电性能

为了提高聚合物的导电性,许多研究者将无机纳米粒子添加进聚合物中,且取得了一些成果。如郭宝华等^[51]采用共沉淀法制备的尼龙6/碳纳米管(PA6/CNTs)复合材料在含有15 wt%

CNTs时,复合材料的电导率比纯尼龙6提高了14个数量级,其值为0.13 S/cm,使PA6具有了半导体的特性。范凌云等^[52]对PMMA/MWNTs纳米复合材料的电性能进行了研究。报告指出,随着改性后的碳纳米管体积分数的增加,纳米复合材料的导电性能也逐渐提高。同时他们还研究了不同的改性剂对复合材料电性能的影响。结果显示,用长链烷烃十八醇修饰过的碳纳米管对PMMA的电性能影响最大。

(4) 阻隔性能

聚合物纳米复合材料具有很好的阻隔性,特别是添加了层状硅酸盐纳米材料的。如孟庆浩等^[53]研究了蒙脱土、云母以及有机蒙脱土三种层状硅酸盐对高密度聚乙烯(HDPE)阻隔性能的影响。结果表明:含有30 wt%云母时,HDPE/层状硅酸盐复合体系的阻隔性能效果最好,若加入40 wt%的分散剂,复合材料的阻隔性能可提高15倍。Atsushi等^[54]制备的聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料,与纯聚酰亚胺(PI)相比,对水蒸气、氧气和氮气的渗透系数显著下降,当蒙脱土含量为2.0 wt%时,其渗透系数下降近1/2。Lan等^[55]合成的PI/粘土纳米复合材料膜对CO₂气体同样有明显的阻隔性,且随着粘土含量的增加而线性增强。

(5) 光学性能

透光性是判断纳米材料在聚合物基质中是否形成相分离的一种简单而直观的方法,同时也是纳米复合材料研究的一个重要性能。由于在纳米复合材料中,聚合物基质和无机填料相容性非常好,达到了分子水平,可见光波长大于相的尺寸,所以有些聚合物纳米复合材料的透光性反而比纯聚合物强^[56]。如聚(ϵ -己内酯)/SiO₂纳米复合膜随着SiO₂含量的增加透光率逐渐增大,但聚酰亚胺复合膜的透过率却随着SiO₂含量的增加逐渐变小。这说明复合体系不同,其内部结构也相差很大^[57]。

1.5 课题的提出和研究内容

作为天然高分子,壳聚糖(CS)和淀粉(PS)以其来源丰富、价格低廉、产物对环境无污染,且具有生物相容性、生物降解性等优良的性能而被广泛用于多个领域。但长期以来,它们所制的产品一直未能大规模生产和应用。就其原因来说,主要是壳聚糖与淀粉自身亲水性太强、热稳定性和力学性能差。此外,在使用过程中,温度和环境的含水量对壳聚糖和淀粉产品的力学性能影响又很大,因此它们的实用性受到了限制。基于聚合物纳米复合材料在力学性能、热稳定性和阻隔性等方面表现出的优越性,和壳聚糖与淀粉在应用方面存在的问题,本文提出了用磷(磷)酸盐、氧化石墨烯改善它们的耐水性、热稳定性及力学性能,使它们的综合性能得到提高,解决壳聚糖与淀粉在实际应用中存在的问题。

本课题主要探讨了CS/磷(磷)酸盐复合材料和PS/氧化石墨烯复合材料的制备及结构性研究,具体工作如下:

(1) 基于 α -磷酸锆(α -ZrP)具有大的离子交换量,高的热稳定性和耐酸碱性及 α -ZrP在保持层状结构的前提下,其层表面的-OH基团可以被其它的有机基团(-OR或-R)所取代

的优点,我们制备了三种具有不同官能团($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$)的有机磷酸锆(org-ZrP),然后将它们分别与壳聚糖(CS)基质复合,研究了磷酸锆的种类和含量对壳聚糖结构、形态和性能的影响。

(2) 鉴于磷酸钛(TiP)与ZrP具有相似的结构,且有关聚合物/TiP复合材料的报道很少,我们制备了壳聚糖/磷酸钛(CS/TiP-n)复合膜,并且通过X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重分析(TGA)、力学测试及吸湿测试等手段研究了磷酸钛的加入对壳聚糖结构、形态和性能的影响。

(3) 为了提高壳聚糖与TiP间的界面作用,我们进一步合成了甘氨酸-N,N-双亚甲基磷酸钛(TGDMP),接着利用FTIR、XRD、SEM、TGA等方法对壳聚糖/有机磷酸钛(CS/TGDMP)纳米复合膜的结构、形态和性能进行了测试。除此之外,我们还研究了环境含水量对复合膜力学性能的影响。

(4) 鉴于豌豆淀粉(PS)是水溶性高分子,我们选择了亲水的氧化石墨烯(GO)作为填充材料,利用FTIR、XRD、AFM、TGA、力学测试等手段对其进行了表征,研究了GO的含量对PS膜的形态、热稳定性、力学性能、吸湿性能的影响。

第2章 不同官能团的磷酸锆对壳聚糖结构与性能的影响

2.1 引言

相界面间的作用对复合材料的性能影响很大,尤其是用无机纳米粒子改性聚合物。界面作用不仅影响颗粒在基体中的分散,而且对复合材料的力学性能(包括一些特殊的性能,如阻湿性)也起了决定的作用^[31,58,59]。同时一些文献也报道,若无机颗粒与基体之间出现相分离,不仅达不到我们预期的效果,反而某些性能会变差^[60,61]。因此,提高相界面作用力对于改善基体的性能是非常重要的。

在各种无机填充料中,层状的无机材料— α -磷酸锆(α -ZrP)已经引起许多研究者的注意。一方面, α -ZrP离子交换容量大,有较高的热稳定性和耐酸碱性,良好的催化和质子导电性^[62],并且它还容易被小分子或聚合物插层。另一方面,与蒙脱土相比,它的晶型和直径比可以通过改变反应时间和反应物的浓度来控制^[63]。最重要的是, α -磷酸锆(α -ZrP)在保持层状结构的前提下,其层表面的—OH基团可以被其它的有机基团(—OR或—R)所取代^[64]。这样不仅保持了无机材料的特性,同时也提高了与基体的界面粘结力。基于 α -ZrP的优点,研究者合成了有机无机杂化的填充材料并用于了多个领域,如离子交换,质子导电,插层化学以及光化学等^[65-68]。遗憾的是,很少有报道关于磷酸锆表面的官能团对聚合物性能的影响。

本实验的目的是研究磷酸锆表面不同的官能团(—COOH, —SO₃H, —NO₂)对壳聚糖形貌及其性能的影响。我们选择壳聚糖(CS)作为基质,一是因为它是一种阳离子聚合物,且含有多种官能团^[69],这将有利于其与磷酸锆界面间发生作用。二是由于CS的力学性能和阻湿性都比较差,抑制了它的广泛应用^[70-72]。因此,目前的工作是非常有意义的对于理解颗粒与聚合物间的作用以及对最终产品性能的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 主要试剂及仪器

试剂:壳聚糖(CS)($M_w = 300000 \pm 50$,脱乙酰度大于90%),由中国南通新程生物工业有限公司提供;氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, AR)购买于天津科密欧化学试剂开发中心;苯磷酸,浓硝酸以及其它试剂由重庆北碚化学试剂厂提供;水为二次蒸馏水。

仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州);高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDV,昆山);旋片真空泵(2XZ-4,浙江);多管架自动平衡离心机(TDZ5-WS,长沙);电热鼓风干燥箱(CS101-2A,重庆);真空干燥箱(DZF-6020,上海)。

2.2.2 org-ZrP的制备

对磺化苯磷酸锆(ZrSP)和甘氨酸-N,N-双亚甲基磷酸锆(ZGDMP)的制备方法我们已经报道^[73,74]。这里不再重复。硝化苯磷酸锆的制备方法如下:首先按照文献制备苯磷酸锆^[75],

第 2 章 不同官能团的膦酸锆对壳聚糖结构与性能的影响

在一塑料烧杯中取 10.68 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于 100 mL 的去离子水中, 并加入 12 mL 的浓 HF 溶液, 放置 0.5 h, 再取另一烧杯将 5.6 g 苯膦酸溶于 180 mL 的去离子水。然后将锆溶液加入到塑料烧杯中混合均匀。放入 70 °C 油浴中搅拌反应 6 d。反应期间保持总溶液体积不变。将沉淀过滤, 洗涤, 放入 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 制得苯膦酸锆 (ZrPP)。接下来将混合酸 15 mL 的 H_2SO_4 和 10 mL 的 HNO_3 缓慢滴入制好的 ZrPP 粉末 (2.5 g), 温度控制在 60 °C 下, 然后在 52 °C 搅拌反应 1 h, 至溶液成均相后冷却到室温, 将其缓慢滴入 45 mL 的冰水中, 迅速析出浅黄色的固体, 离心, 洗涤, 在 60 °C 干燥 24 h, 制得硝化苯膦酸锆。三种有机膦酸锆的结构如 Fig. 2-1 所示。

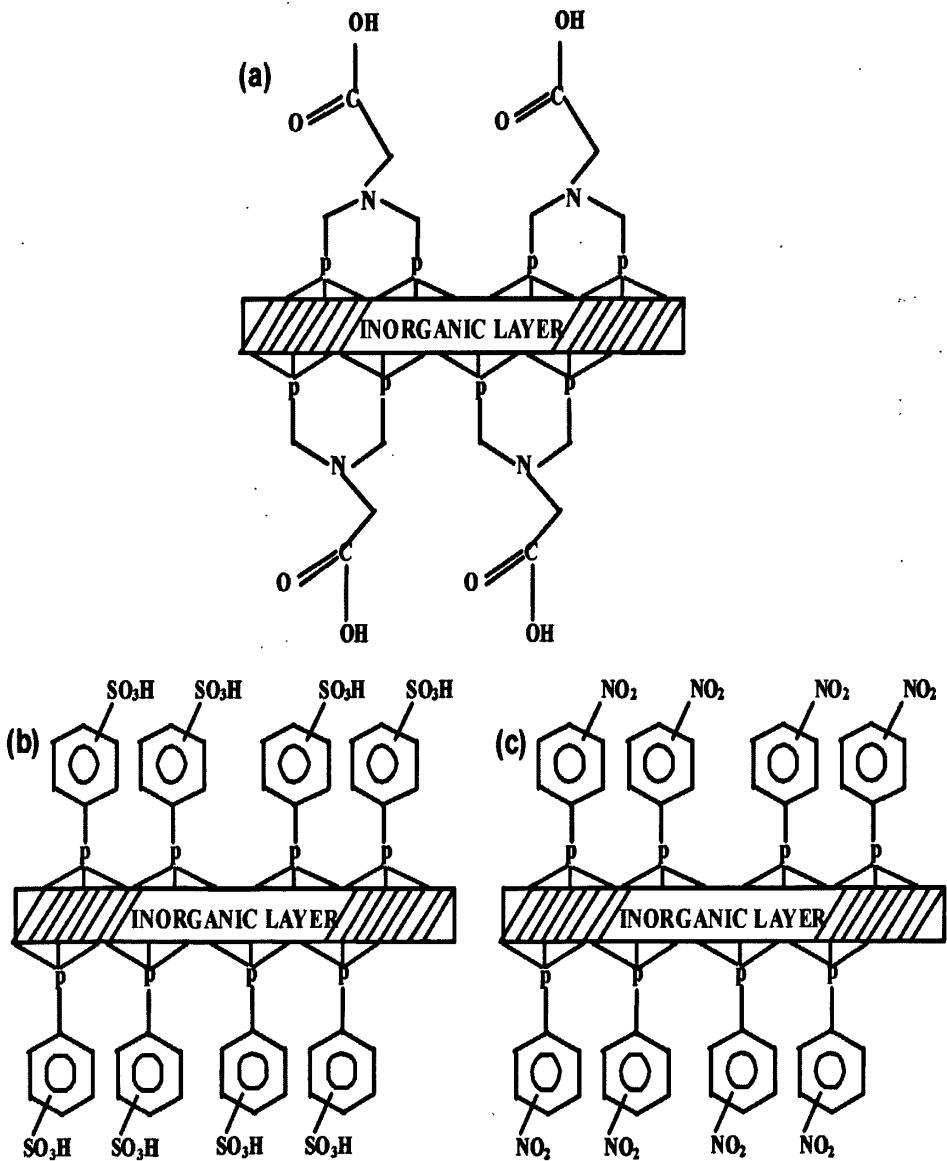


图 2-1 膦酸锆的结构图 (a) ZGDMP, (b) ZrSP 和 (c) ZrNP

Fig. 2-1 Schematic lamella of (a) ZGDMP, (b) ZrSP and (c) ZrNP

2.2.3 CS/org-ZrP-n复合膜的制备

取 2.0 g 壳聚糖粉末分散于 100 mL 2% (体积分数) 的醋酸溶液中, 待分散均匀后, 向该分散液中缓慢地加入不同量的 org-ZrP 溶液。60 °C 下搅拌反应 3 h, 经过减压脱泡后将 CS/org-ZrP 混合溶液倾倒在玻璃板上流延成膜, 50 °C 下干燥。将制得的一系列复合膜编号为 CS/org-ZrP-n (n 代表 org-ZrP 相对于 CS 的质量百分含量)。例如, CS/ZrSP-1.0 指的是壳聚糖膜中添加了 1.0 wt% ZrSP。在进行表征前, 所有的膜都存储于相对湿度为 43% 的干燥器中。

2.2.4 结构表征和性能测试

使用 Nicolet (Madison, WI, USA) 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪分析, 扫描范围为 4000-500 cm^{-1} , 采用漫反射扫描模式。

采用 XRD-3D 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器责任有限公司), $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406$ nm), 管电压为 36 KV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 4°/min, 磷酸锆粉末的扫描范围为 3-35° (2θ)。复合膜的扫描范围为 3-40° (2θ)。

用 S-4800, HITACHI 型扫描电子显微镜观察了磷酸锆的微观形貌以分析 org-ZrP 颗粒在复合膜中的分散情况。测试前需将样品在液氮中冷冻断裂, 喷金后用 JSM-6460 高分辨率扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 观察其断面形态。

根据 GB1040-92 标准, 使用万能力学测试机 (CMT 6503, 深圳新三思实验设备公司) 对样品的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 进行了测试。样品尺寸为 10 × 100 mm (宽×长), 拉伸速率为 10 mm/min。样品在测试前置于相对湿度为 43% 环境中平衡一周。重复测量三次取平均值。

将 CS/org-ZrP-n 复合膜裁剪成大小为 50 mm × 10 mm 的长方条, 然后放入 80 °C 烘箱中干燥过夜, 取出后迅速称其质量记为 W_0 。接着将样品置于 92% RH 的保干器中平衡一周后称量至恒重, 记为 W_1 , 按下式计算吸湿值 (Mu):

$$Mu = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

式中, W_0 表示干燥后的条状膜样质量, W_1 表示膜样在不同的相对湿度环境中吸水后的质量。重复测量三次取平均值。

2.3 结果与讨论

2.3.1 红外分析

对于 ZGDMP 和 ZrSP 的红外分析, 我们实验室已做了相关报道^[73,74], 这里我们仅对 ZrNP 的 FTIR 光谱进行分析。由 Fig. 2-2(a) 图可知, 在 3446 cm^{-1} 处宽的峰归属于 ZrNP 表面吸附水的 -OH 伸缩振动^[76]; 在 1439 和 1158 cm^{-1} 两处尖的峰归属于 P-C 和 P=O 官能团的伸缩振动^[77,78]; 在 748 和 692 cm^{-1} 处的强峰对应于芳香烃的 C-H 伸缩振动以及苯环的弯曲振动。除此

之外，我们在 1355 和 1535 cm^{-1} 处观察到了 N=O 键的对称和反对称伸缩振动峰。这些特征峰的出现表明 ZrNP 填充材料已经成功制备。

为了研究带有不同官能团的磷酸锆与壳聚糖间的作用方式，Fig. 2-2(b) 呈现了它们各自的 FTIR 光谱图。通过对比我们发现，在所有复合膜中，900 cm^{-1} 到 1200 cm^{-1} 处的峰都变强，说明 org-ZrP 的加入干扰了 CS 的内部环境^[79]，同时酰胺键 I ($\nu_{\text{C=O}}$, 1634 cm^{-1}) 和酰胺键 II (δ_{NH_2} , 1538 cm^{-1})^[72] 分裂成了多个小峰，且移向了高波数，这可能是由于磷酸锆表面的极性官能团 ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$) 与 CS 基体间发生了诱导效应或氢键作用^[71, 80]。但不同类型的磷酸锆移动的波数不同 (ZrSP: 1644 cm^{-1} , 1542 cm^{-1} ; ZGDMP: 1641 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} ; ZrNP: 1640 cm^{-1} , 1539 cm^{-1})。即 ZrSP > ZGDMP > ZrNP。

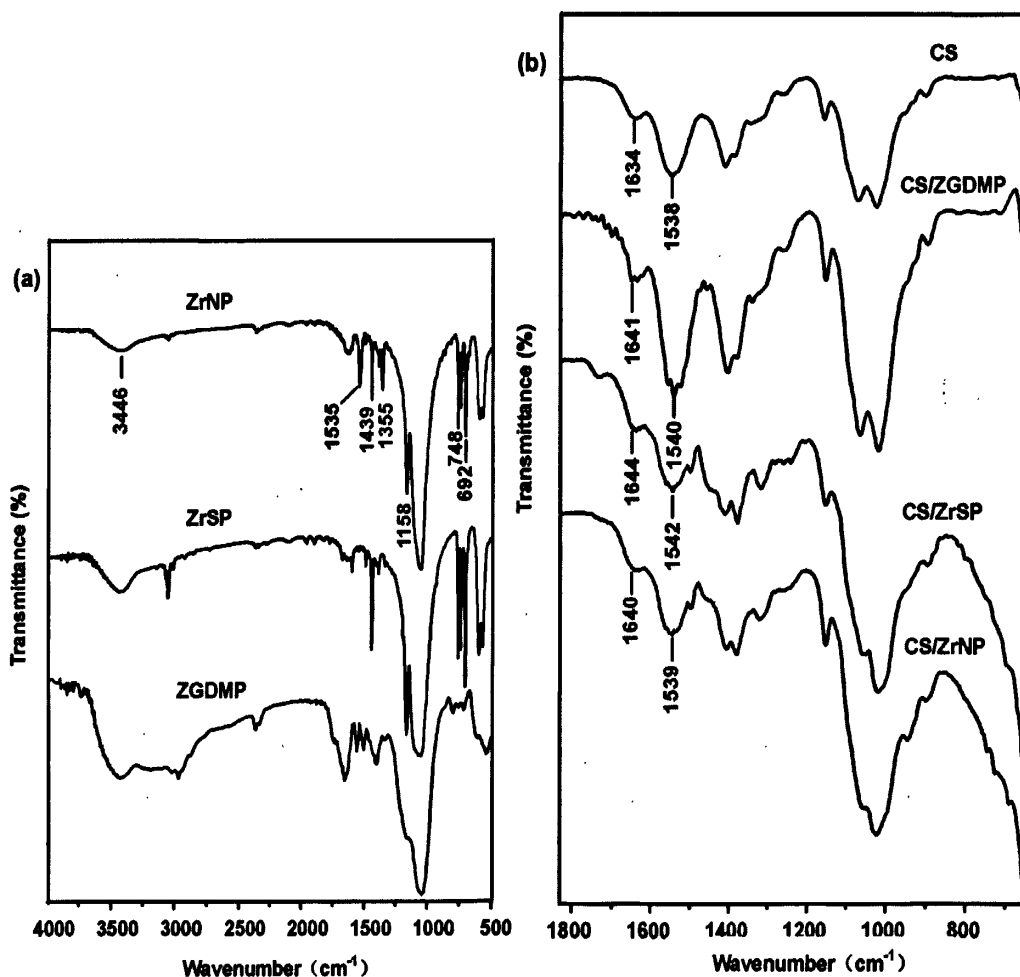


图 2-2(a) 磷酸锆 (ZGDMP, ZrSP, ZrN) 的红外光谱,

(b) 纯 CS 及 CS/org-ZrP-1.0 复合膜的红外光谱图

Fig. 2-2 FTIR spectra of (a) ZGDMP, ZrSP and ZrNP, (b) CS and CS/org-ZrP-1.0 composite film

2.3.2 X-衍射分析

Fig. 2-3(a) 为 org-ZrP 粉末的 XRD 光谱图。图中强而尖的峰说明了 ZrSP 和 ZrNP 粉末的结

晶度比较高，它们的层间距比苯磷酸锆的（14.8 Å）要大^[81]，分别为 16.2 Å，15.4 Å。这是因为在 ZrPP 层间引入了 -SO₃H 和 -NO₂ 官能团。ZGDMP 粉末的 XRD 衍射峰较宽，说明它是半结晶态的，层间距为 17.6 Å。这和以前文献报道相一致^[78]。

Fig. 2-3(b)为含有不同量磷酸锆复合膜的 XRD 图。当加入 0.5 wt% org-ZrP 时，只有在 CS/ZrNP-0.5 膜中观察到了 ZrNP 的特征峰，其余两种复合膜中并没有出现 ZrSP 和 ZGDMP 的特征峰。分析其原因，ZrNP 与基体间的范德华力比 ZGDMP，ZrSP 与基体间的静电作用要弱，因此，ZrNP 片层不能很好的分散在基体中出现了团聚现象。当 org-ZrP 含量为 2.0 wt%时，CS/ZrSP 复合膜中出现了 ZrSP 的特征衍射峰，而 ZGDMP 的特征峰依旧没有观察到。这是由于 ZGDMP 的结晶度比较低。ZGDMP 层表面的阴离子 -COO⁻ 和壳聚糖分子上的阳离子 -NH₃⁺ 发生强的静电作用可以使 ZGDMP 层板剥离，而 ZrSP 层间距比 ZGDMP 小且结晶度高，因此 CS 分子不容易进入其层间使其剥离，出现了 ZrSP 的特征峰。

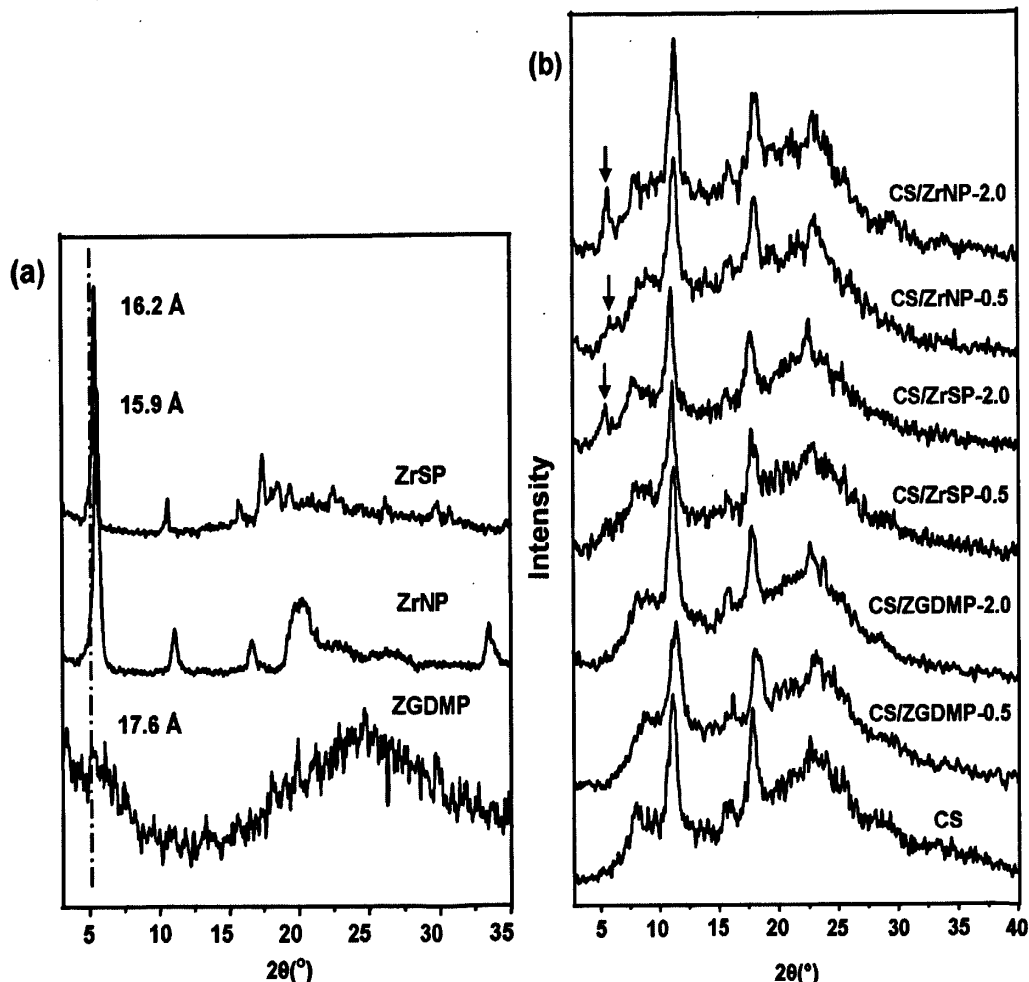


图 2-3(a) ZGDMP, ZrSP 和 ZrNP 的 XRD 图谱, (b) CS 及复合膜的 XRD 图谱

Fig. 2-3(a) XRD patterns of ZGDMP, ZrSP and ZrNP,
(b) XRD patterns of composite films with different org-ZrP

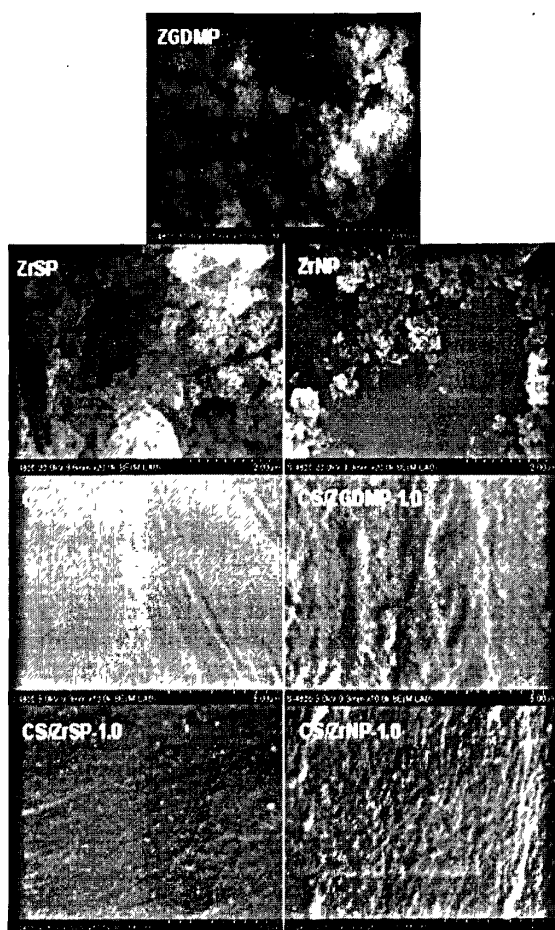


图 2-4 磷酸锆粉末, CS 及 CS/org-ZrP-1.0 复合膜的扫描电镜图

Fig. 2-4 SEM micrographs of org-ZrP powder, neat CS and CS/org-ZrP-1.0 composite films

2.3.3 扫描电镜分析

我们通过 SEM 对所制的样品进行了形貌分析。由 Fig. 2-4 所示, 三种 org-ZrP 都表现出了层状的片层结构, 但是 ZGDMP 的片层相对较小, 这也表明三者的结晶度是不同的, 这与 XRD 分析结果相一致(Fig. 2-3(a))。同时为了研究不同磷酸锆的加入对壳聚糖膜形貌的影响, Fig. 2-4 同时呈现了含有 1.0 wt% org-ZrP 复合膜的扫描电镜图。从图可以发现, 复合膜的断面明显不同于纯 CS 的。纯的 CS 由于成膜性比较好, 表现出光滑紧密的断面。在复合膜中, CS/ZrNP-1.0 的粗糙度最大, 即壳聚糖与 ZrNP 之间的兼容性比较差。这是由于填充料与基体间的作用方式不同造成的。对于 ZGDMP 和 ZrSP 来说, 它们含有的官能团-COOH, $-SO_3H$ 易与壳聚糖分子形成静电作用和氢键, 而 ZrNP 只能与 CS 发生相对较弱的范德华力和氢键作用。众所周知, 静电作用比范德华力要强。因此, CS/ZGDMP-1.0 和 CS/ZrSP-1.0 复合膜的粗糙度比 CS/ZrNP-1.0 的低。此外, 添加了 ZGDMP 的复合膜比 ZrSP 光滑是因为 ZGDMP 片层比较小且被剥离了。

2.3.4 力学性能分析

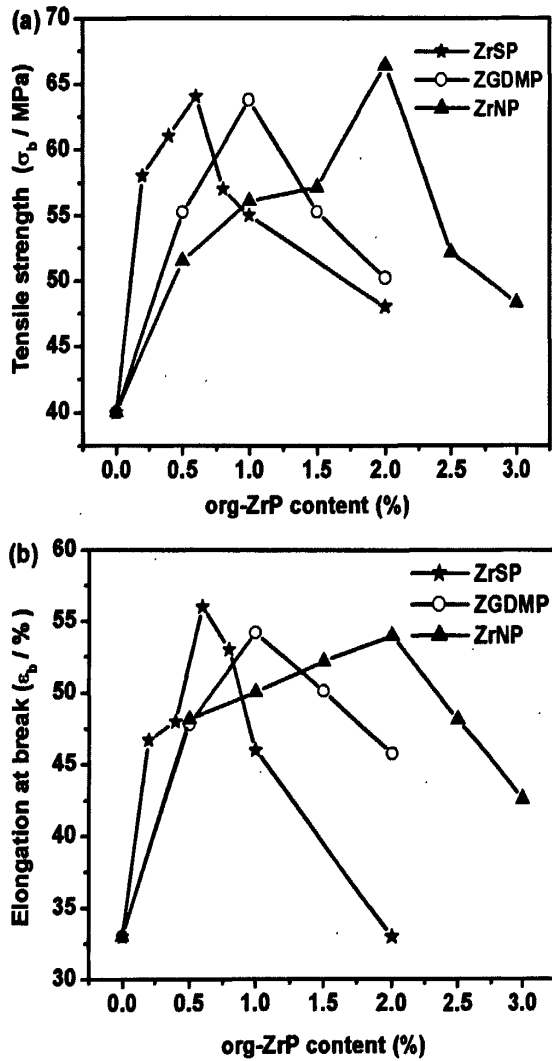


图 2-5(a) CS/org-ZrP 复合膜的拉伸强度, (b) CS/org-ZrP 复合膜的断裂伸长率

Fig. 2-5(a) Tensile strength and (b) elongation at break of CS/org-ZrP composite films with different org-ZrP loadings

Fig. 2-5 展示 org-ZrP 的含量对复合膜力学性能的影响。与纯 CS 膜相比, 复合膜的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 明显的得到了提高。这与以前所报道的关于无机纳米材料改性聚合物的结果相一致^[82-84]。分析其原因, 首先, org-ZrP 能很好的分散在基体中; 其次, 由于 ZrP 表面引入了 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$ 官能团, 易与基体形成静电作用力, 氢键和范德华力, org-ZrP 与壳聚糖间的界面作用增强。因此, org-ZrP 能够很好的抵制和转移壳聚糖基体所受的外力。不过, 若磷酸锆的量超过一定值, 填充料分散不均匀出现了团聚现象, 这也可以从 XRD 分析结果得出, 最终导致力学性能降低。

同时, 我们发现磷酸锆层面上不同的官能团对壳聚糖膜的力学性能也有明显的影响。当

org-ZrP 含量为 0.5 wt%, CS/ZrSP, CS/ZGDMP, CS/ZrNP 三种复合膜的力学性能依次降低。这种加强效果的不同是由界面作用方式不同引起的。一般来说, 界面作用越强, 加强效果越好。因此, ZrSP 和 ZGDMP 对 CS 的加强效果要比 ZrNP 好, 而 ZrSP 与 ZGDMP 之间的不同是由于 ZrSP 层板上的磺化苯磷酸是强酸, 在溶液中可以全部电离, 所以 ZrSP 的加强效果最好。

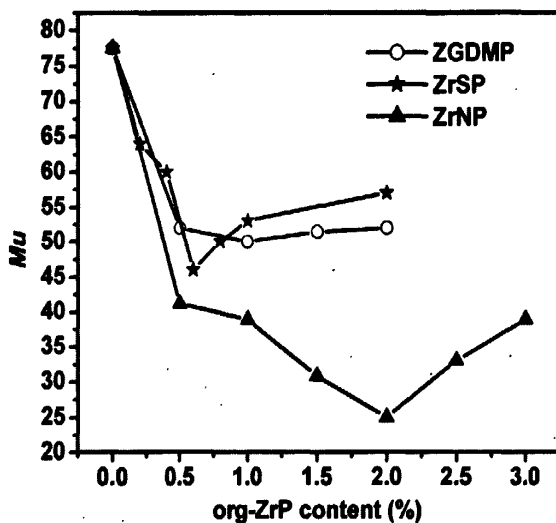


图 2-6 CS/org-ZrP 复合膜的吸湿值曲线

Fig. 2-6 Moisture uptake (Mu) of CS/org-ZrP composite films with different org-ZrP loadings

2.3.5 吸湿性能分析

Fig. 2-6 为复合膜在相对湿度 92% 的环境中所测的吸湿值曲线。从图中可以看出, CS/org-ZrP-n 复合膜的吸湿值 (Mu) 明显低于纯 CS 膜的。当 ZrNP 的含量为 2.0 wt%, 复合膜的 Mu 达到了最小值 25%。CS 膜阻湿性提高的原因可能是 org-ZrP 与壳聚糖分子形成了物理交联, 使得壳聚糖分子上能和水分子发生作用的 -OH 或 -NH₂ 官能团数目减少。另一方面原因是 org-ZrP 的加入, 使得壳聚糖基体中形成曲折的道路, 当水分子透过 CS/org-ZrP-n 复合膜时, 需要穿过曲折的道路, 有效的延缓了水分子透过复合膜的时间, 从而提高了壳聚糖膜的阻湿性, 类似的结果以前也有报道^[31,85]。但不同种类的磷酸锆对 CS 膜阻湿性的影响是不同的。通过对比发现, 添加 ZrNP 复合膜的 Mu 值最小。这可能是由于 -NO₂ 对水分子的吸附能力要小于 -COOH 和 -SO₃H 官能团。

2.4 结论

在本章, 通过流延法制备了含有 ZGDMP、ZrSP 和 ZrNP 三种不同磷酸锆的壳聚糖复合膜, 并利用 FTIR、XRD、SEM、力学性、吸湿性等测试手段探索了 org-ZrP 的结构对 CS 膜形态和性能的影响。红外结果显示 org-ZrP 通过静电、氢键、范德华力与基体间产生了强的界面作用。XRD 测试表明, 含有 -COOH 官能团的 ZGDMP 在复合膜中成功地被剥离, ZrNP 由于界面作用

力比较弱出现了团聚现象，而对于ZrSP来说，当含量低时片层可以被剥离，但超过一定量时也出现了团聚现象。形态分析结果显示ZGDMP颗粒与基体CS兼容性最好。力学测试表明，复合膜的拉伸强度与断裂伸长率与磷酸锆的类型有密切的关系。界面作用越强，加强效果越好。当加入0.5 wt % org-ZrP时，CS/ZrSP复合膜表现出最好的力学性能。此外，吸湿测试结果表明，CS/ZrNP复合膜的阻湿性明显优于另外两种复合膜。

第3章 壳聚糖/磷酸钛复合材料的结构与性能研究

3.1 引言

壳聚糖 (CS) 是由甲壳质经过脱乙酰作用后得到的多糖^[86]。由于价格低廉、好的生物兼容性、微生物降解性、无抗原性、多官能性等优良特点^[11,87-89], 壳聚糖已经被用于各行各业, 例如医疗^[90]、农业^[91]、污水处理^[92]、食品包装^[93]等等。但是弱的力学性能, 低的热稳定性以及亲水的性质抑制了其更广泛的应用。为了提高以上所述的物理性能, 添加无机纳米粒子被认为是一种非常有效的方法^[72,94-96]。

在各种纳米填充材料中, 用 α -磷酸锆 (ZrP) 来改性聚合物已引起许多研究者的关注。一方面, α -ZrP 离子交换容量大, 有较高的热稳定性和耐酸碱性^[62], 良好的催化和质子导电性, 并且容易被小分子或聚合物插层, 甚至剥离。另一方面, 与蒙脱土相比, 它的晶型和直径可以通过改变反应时间和反应物的浓度来控制^[63]。基于 α -ZrP 的优异性能, 一些研究者已经制备出了聚合物/ α -ZrP 复合材料。例如: 聚乙烯醇/ α -ZrP 纳米复合材料^[84,97]、淀粉/ α -ZrP 复合膜^[98]、环氧树脂/ α -ZrP 纳米复合材料等^[63]。这些研究表明, 加入少量的纳米无机材料, 聚合物基体的力学性能、热稳定性、阻湿性得到了明显的提高。遗憾的是, 尽管磷酸钛 (TiP) 与 ZrP 有相似的结构^[99], 但很少人对聚合物/TiP 复合材料的结构和性能进行研究。因此, 我们选择了 TiP 作为填充料来改性壳聚糖。由于在 TiP 表面存在大量的 -OH, 因此 TiP 可以与 CS 分子形成强的氢键作用, 这将有利于提高壳聚糖膜的力学性能、热稳定性、阻湿性。同时, 与 ZrP 相比, 制备 TiP 的原料价格便宜, 这也有利于聚合物基复合材料的商品化。

在本实验中, 制备了一系列的 CS/TiP 复合膜, 研究了 TiP 的含量对壳聚糖膜力学性能、热稳定性以及阻湿性的影响, 并对其结构与性能的关系也作了相关的讨论。

3.2 实验部分

3.2.1 主要试剂及仪器

试剂: 壳聚糖 (CS) ($M_w = 300000 \pm 50$, 脱乙酰度大于 90%), 由中国南通新程生物工业有限公司提供; 四氯化钛 ($TiCl_4$, AR) 购买于天津科密欧化学试剂开发中心; 五氧化二磷由成都科龙化学试剂厂提供; 磷酸、盐酸以及其它的试剂购买于重庆川东化学试剂厂; 水为二次蒸馏水。

仪器: 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S, 郑州); 高功率数控超声波清洗器 (KQ-400KDV, 昆山); 旋片真空泵 (2XZ-4, 浙江); 多管架自动平衡离心机 (TDZ5-WS, 长沙); 电热鼓风干燥箱 (CS101-2A, 重庆); 真空干燥箱 (DZF-6020, 上海)。

3.2.2 TiP的制备

将 0.3 mol $TiCl_4$ 溶于 430 mL 2 mol HCl 溶液中, 然后在搅拌条件下, 将其慢慢加入 400 mL 1.25 mol H_3PO_4 溶液中。反应 24 h 后将沉淀过滤, 洗涤直至 $PH = 3-3.5$, 在 P_2O_5 干燥器中干燥^[100], 得到无定形的磷酸钛粉末 (TiP)。

3.2.3 CS/TiP-n 复合膜的制备

取 2.0 g 壳聚糖粉末分散于 100 mL 2% (体积分数) 的醋酸溶液中, 待分散均匀后, 向该分散液中缓慢地加入不同量的 TiP 溶液 (0.2 wt % 到 1.0 wt %, 相对于 CS 的质量百分含量)。60 °C 下搅拌反应 3 h, 经过减压脱泡后将 CS/TiP 混合溶液倾倒在玻璃板上流延成膜, 50 °C 下干燥。将制得的一系列复合膜编号为 CS/TiP-n。在进行表征前, 所有的膜都置于相对湿度为 43% 的干燥器中。样品成分及对应的编号列于 Table 3-1。

表3-1为样品的代码和结晶度值

Table 3-1 Codes and crystallinity of the samples

Samples	CS	CS/TiP-1	CS/TiP-2	CS/TiP-3	CS/TiP-4	CS/TiP-5
TiP content (wt %)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Crystallinity (%)	52.84	48.56	42.48	42.67	44.37	45.19

3.2.4 结构表征和性能测试

使用 Nicolet (Madison, WI, USA) 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪分析, 扫描范围为 4000-500 cm^{-1} , 采用漫反射扫描模式。

采用 XRD-3D 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器责任有限公司), CuK_{α} 辐射($\lambda = 0.15406$ nm), 管电压为 36 KV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 4°/min, 扫描范围为 3-50° (2θ)。结晶度按照 $X_c = A_c / (A_c + A_a)$ 公式计算, 其中 A_c 和 A_a 分别代表结晶和非结晶区的面积。

用 S-4800, HITACHI 型扫描电子显微镜测试样品的微观形貌以分析 TiP 颗粒在复合膜中的分散情况。测试前需将样品在液氮中冷冻断裂, 喷金后用 JSM-6460 高分辨率扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 观察其断面形态。

使用 TA-STDQ600 型综合热分析仪对样品进行 TGA 分析。氮气保护下, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围 25 °C ~ 500 °C。

根据 GB1040-92 标准, 使用万能力学测试机 (CMT 6503, 深圳新三思实验设备公司) 对样品的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 进行了测试。样品尺寸为 10 × 100 mm (宽×长), 拉伸速率为 10 mm/min。在测试前所有样品都置于相对湿度为 43% 的环境中平衡一周, 重复测量三次取平均值。

将 CS/TiP-n 复合膜裁剪成大小为 50 mm × 10 mm 的长方条, 然后放入 80 °C 烘箱中干燥过夜, 取出后迅速称其质量记为 W_0 。接着将样品置于 98% RH 的干燥器中, 平衡一周后称量至恒重记为 W_1 , 按下式计算吸湿性 (Mu):

$$Mu = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中， W_0 表示干燥后的条状膜样质量， W_1 表示膜样在不同的相对湿度环境中吸水后的质量。重复测量三次取平均值。

3.3 结果与讨论

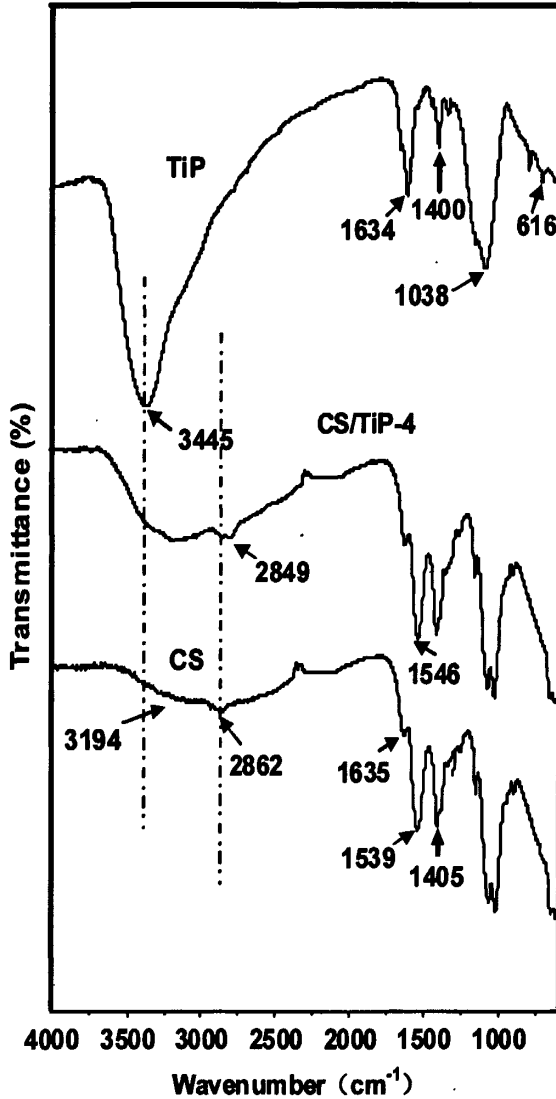


图3-1 TiP粉末, CS和CS/TiP-4复合膜的红外光谱图

Fig. 3-1 FTIR spectra of TiP powder, CS and CS/TiP-4 composite films

3.3.1 红外分析

Fig. 3-1为无定形的TiP和CS/TiP-n复合膜的红外光谱图。对于TiP, 3445 cm^{-1} 和 1634 cm^{-1} 两处的峰归属于壳聚糖表面吸附的水分子和TiP表面的-OH基团的振动^[101,102]；在 1038 cm^{-1} 处强的吸收峰归属于P=O的伸缩振动； 1400 cm^{-1} 处的峰归属于P-OH的剪式振动^[103]；在 616 cm^{-1} 处的弱峰对应于Ti-O键的伸缩振动^[101]。在纯CS膜的红外光谱图中， 3194 cm^{-1} 处宽的峰是O-H

和N-H伸缩振动的重叠区^[104]；2862 cm^{-1} 附近的吸收峰为典型的C-H伸缩振动峰^[105]；在1635 cm^{-1} 处的小峰归属于C=O（酰胺键I）伸缩振动；1538 cm^{-1} 处是N-H（酰胺键II）的变形振动^[72]。由于壳聚糖是以醋酸溶液作为溶剂的，因此在1405 cm^{-1} 处出现了-COO⁻的对称伸缩振动峰^[106]。形成CS/TiP-4复合膜后，-OH和-NH₂的伸缩振动峰（3194 cm^{-1} ）明显变宽，同时，C-H伸缩振动峰（2862 cm^{-1} ）和酰胺键II（ δ_{NH_2} ~1539 cm^{-1} ）也移向2849 cm^{-1} ，1546 cm^{-1} 处。这些变化可能是由TiP与CS之间形成强的氢键作用所致^[71,83]。

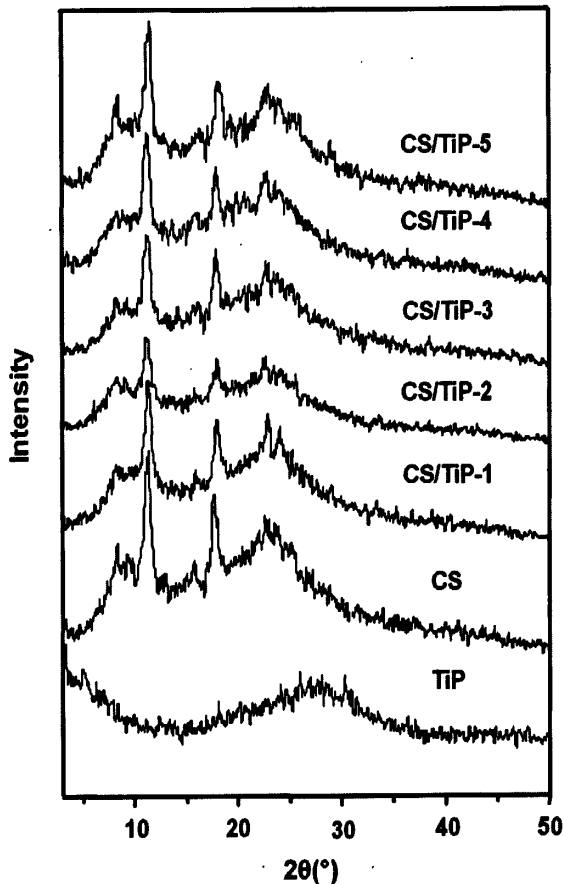


图 3-2 TiP 粉末, CS 和 CS/TiP-n 复合膜的 X 衍射图

Fig. 3-2 XRD patterns of TiP powder, CS and CS/TiP-n composite films

3.3.2 X-衍射分析

Fig. 3-2 和表 3-1 分别呈现了 TiP 和 CS/TiP-n 复合膜的 XRD 图谱和结晶度值。图中宽的 X 衍射峰表明, TiP 颗粒的形态是无定形^[103]。对于纯的 CS 膜, 分别在 $2\theta = 11.64^\circ$, 18.32° 和 23.46° 出现了三个特征峰, 这和以前报道是相一致的^[107]。强的衍射峰 11.64° 和 18.32° 分别归属于水化和无水的晶态结构, 位于 23.46° 宽的衍射峰表明壳聚糖基体中存在无定形结构^[108]。与纯 CS 膜相比, CS/TiP-n 的 XRD 峰形几乎没有发生变化, 只是峰强度有所变弱变宽, 尤其是 CS/TiP-2 膜。另外通过计算发现, 加入 0.4 wt% TiP 后, 壳聚糖膜的结晶度从 52.84% 降到了 42.48%。这说明加入纳米材料后壳聚糖的结晶态受到了影响, 同时 TiP 含量为 0.4 wt% 时复合

膜的兼容性最好。此外，在复合膜的 XRD 图谱中没有发现 TiP 的特征峰，这可能是因为在填充料 TiP 是无定形的且含量比较少。

3.3.3 扫描电镜分析

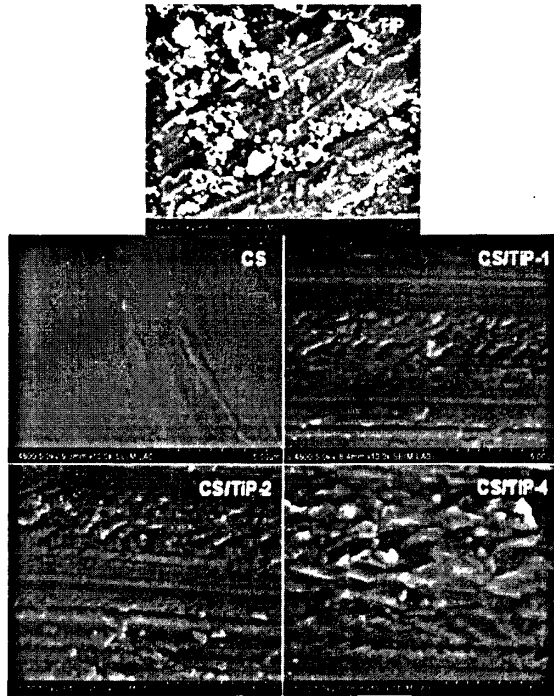


图3-3 TiP粉末, CS和CS/TiP-n复合膜的扫描电镜图

Fig. 3-3 SEM micrographs of TiP powder, CS and CS/TiP-n composite films

为了直接观察 TiP 颗粒的形貌以及 TiP 的加入对壳聚糖膜断面的影响，Fig. 3-3 呈现它们的 SEM 图。从图中可以看出，TiP 粉末没有规则的形状和结构，即是无定形的，这与其 XRD 分析结果一致 (Fig. 3-2)，同时由于 CS 好的成膜性，故其断面平整光滑。此外我们发现，当 TiP 含量比较低时 (0.2 wt%, 0.4wt%)，复合膜的断面相对平整。这是由于 TiP 表面的 -OH 与壳聚糖分子形成了氢键，增强了两相的兼容性。不过随着 TiP 量的增加，无机颗粒在基体中分散不均匀，出现了团聚现象，导致断面变得粗糙。

3.3.4 热稳定性分析

表3-2 CS和CS/TiP-n复合膜的热力学数据

Table 3-2 Thermal properties of neat CS and CS/TiP-n composite films

Sample	IDT(°C)	FDT(°C)	IPDT(°C)	T _{50%} (°C)
CS	250.41	313.75	388.55	273.8
CS/TiP-2	253.83	315.34	702.79	299.6
CS/TiP-4	257.62	316.75	710.82	307.5

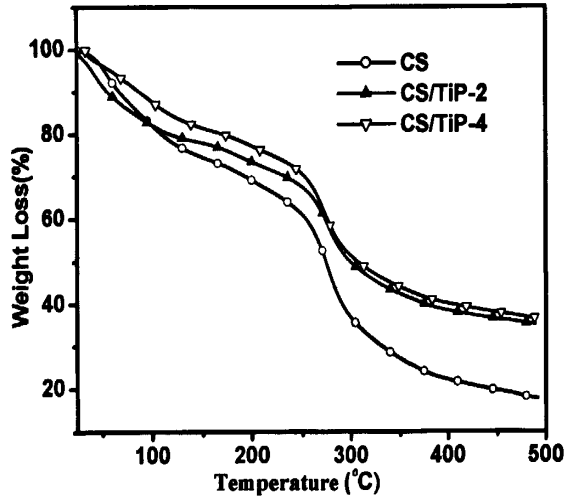


图3-4 CS和CS/TiP-n复合膜的热重曲线

Fig. 3-4 TGA curves of CS and CS/TiP-n composite films

Fig. 3-4是CS和不同含量TiP的复合材料的热重曲线。由图可知，第一步失重阶段是水分子的挥发，发生在30 °C~130 °C^[69]，第二次失重发生200 °C~360 °C，这是由壳聚糖基体降解所引起的^[109]。很明显，TiP的加入，使CS/TiP-n复合膜的热分解温度向高温区域移动，当温度升到500 °C时，复合膜的残余质量大于纯CS膜。同时在Table 3-2中列出了一些有代表性的热分解温度，其中IDT、T_{.50%}、IPDT以及FDT分别表示样品初始分解温度^[110]、分解50%时的温度、积分程序分解温度^[111]和最终分解温度^[110]。由数据可得，随着TiP含量的增加，IDT、T_{.50%}、IPDT和FDT的值都变大。其主要原因是TiP颗粒的存在抑制了壳聚糖链的热运动，同时在复合膜中，TiP上的磷酸促进了壳聚糖膜表面的碳化，随着碳含量的增加，壳聚糖分子链间的热传递受到了阻隔^[112]。

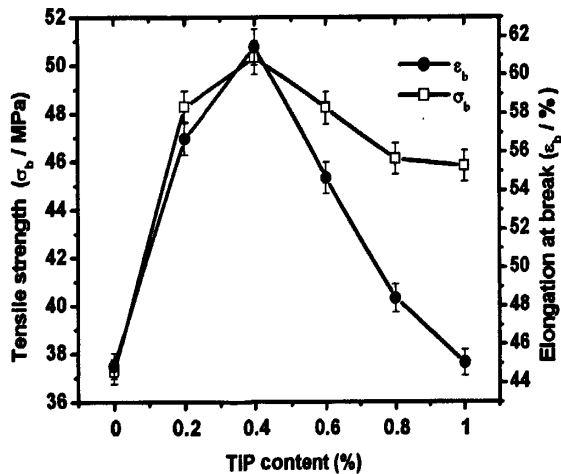


图3-5 CS和CS/TiP-n复合膜的力学性能

Fig. 3-5 The mechanical properties of CS and CS/TiP-n composite films with different percent contents TiP

3.3.5 力学性能分析

Fig. 3-5是CS/TiP-n复合膜的力学性能随TiP含量的变化图。从图中可以看到,随着TiP含量的不断增加,复合材料的拉伸强度(σ_b)和断裂伸长率(ϵ_b)有不同程度的提高。当TiP的含量为0.4 wt%,拉伸强度和断裂伸长率分别达到了最大值50.32 MPa, 61.46%。这说明了TiP对壳聚糖膜具有增强增韧的性能。一方面是由于TiP颗粒能够很好的分散在CS基质中,另一方面是由于填充料与壳聚糖之间产生了强的氢键作用,所以当基体受到外力时,TiP能够起到传递、转移应力的作用,增加了CS的强度。不过随着TiP含量的继续增加,纳米材料在基体中出现了团聚现象,导致力学性能变差。

3.3.6 吸湿性能分析

要想使壳聚糖产品用于实际,提高阻湿性是非常重要的。图Fig. 3-6为CS和复合膜在相对湿度为98%的吸湿值(M_u)曲线。从图中可以看出,加入TiP后壳聚糖的阻湿性明显提高。当TiP的含量是0.8 wt%,复合膜的 M_u 达到了最小值44.4%。这可能是由于纳米材料与基质之间形成了强的氢键作用,使得壳聚糖分子上与水分子作用的-OH或-NH₂官能团数目减少,从而降低了壳聚糖膜表面对水的吸收^[113]。当纳米材料的含量继续增加时, M_u 值又变大。这主要是因为高含量的TiP发生了团聚现象,进而相界面间的作用变弱,与水分子作用的-OH或-NH₂官能团数目增多。

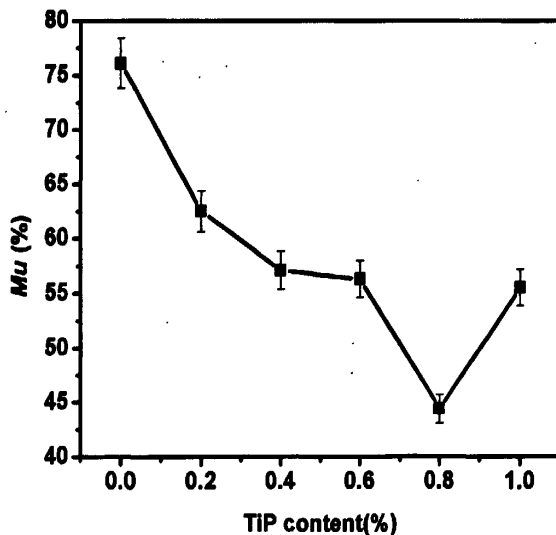


图3-6 CS和CS/TiP-n复合膜的吸湿值曲线

Fig. 3-6 Moisture uptake (M_u) at equilibrium of CS and CS/TiP-n composite films

3.4 结论

在本章实验中,利用流延法成功地制取了一系列CS/TiP-n复合膜。结果表明,复合膜的结构和性能与TiP的含量以及界面作用强度有密切的关系。FTIR结果显示,TiP与壳聚糖分子形

成了强的氢键作用,导致了很好的界面相容性。从SEM照片可以观察到,当TiP含量比较低时,纳米颗粒可以很好的分散在CS基体中,不过超过一定量时,纳米颗粒明显的出现了团聚现象。力学测试显示TiP颗粒对壳聚糖膜具有增强增韧的特性。当TiP的含量为0.4 wt%,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率分别由37.26 MPa, 44.86%增大为50.32 MPa, 61.46%。此外, TGA和吸湿性能测试显示,与纯的CS膜相比,复合膜的热稳定性和阻湿性能也明显提高。

第4章 磷酸钛对壳聚糖薄膜性能的影响

4.1 引言

壳聚糖 (CS) 是由甲壳质经过脱乙酰作用后得到的多糖, 同时它也是一种阳离子的天然高分子。由于价格低廉、好的生物兼容性、微生物降解性、无抗原性、多官能性等优良特点^[11,87-89], 壳聚糖已经被用于各行各业, 例如污水处理^[114]、分离膜^[115]、伤口包扎^[116]、食品包装^[93]等。但是弱的力学性能, 低的热稳定性以及亲水的性质抑制了其更广泛的应用。

目前, 改善聚合物性质的一种方法就是将无机纳米材料添加进基质中。这些复合材料具有力学性能强、阻隔性和阻燃性能好等特点^[112,117,118]。主要用于该研究方向的纳米材料有碳纳米管、蒙脱土、层状的双氢氧化物以及硅酸盐。尽管纳米技术大大提高了聚合物的性能, 但由于界面兼容性的问题也导致了聚合物一些特性的降低。因此许多研究者利用物理修饰 (烷基胺、表面活性剂、硅偶联剂等)^[97,119,120]或化学接枝^[121]一些有机官能团在纳米材料上来提高其与聚合物之间的界面作用力。很明显这些方法并不是最简单的方法。此外, 一些文献还报道, 在保持层状结构的前提下, 磷酸锆 (ZrP) 层表面的-OH 基团可以被其它的有机基团 (-OR 或-R) 所取代^[64]。这为我们改性聚合物提供了一种新的方法。鉴于此, 研究者根据需要合成有机无机杂化的纳米材料来提高基质的物理性质。比如淀粉/磷酸锆复合膜^[122]、聚氟乙烯/磺化苯磷酸锆纳米复合材料^[66]、壳聚糖/磺化苯磷酸锆复合材料^[67]以及环氧树脂/层状的磷酸锆纳米复合材料^[123]。

根据以上所描述的事实, 我们设计一种新的材料—甘氨酸-N, N-双亚甲基磷酸钛 (TGDMP, $\text{Ti}[(\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$) 作为纳米填充材料。首先, 磷酸钛 (TiP) 的化学结构与 ZrP 相似^[99], 所以其表面的-OH 基团同样也能被有机基团取代。其次, 合成 TiP 的原材料比 ZrP 便宜, 有利于商业化。再次, 由于-COOH 官能团的引入, TGDMP 带有负电荷, 这样可以通过静电作用使得无机材料与聚合物之间的界面作用增强, 从而有利于提高壳聚糖的力学性能、热稳定性、阻湿性。

在本次研究中, 我们首先利用沉淀的方法合成了 TGDMP, 然后研究了其对壳聚糖性能的影响, 同时我们还调查了环境湿度与力学性能之间的关系。

4.2 实验部分

4.2.1 主要试剂及仪器

试剂: 壳聚糖 (CS) ($M_w = 300000 \pm 50$, 脱乙酰度大于 90%), 由中国南通新程生物工程有限公司提供; 四氯化钛 (TiCl_4 , AR) 购买于天津科密欧化学试剂开发中心; 甘氨酸-N, N-双亚甲基磷酸 (DMPG) 参照文献^[124]合成, 化学结构如 Fig. 4-1 所示; 五氧化二磷由成都科龙化学试剂厂提供; 盐酸以及其它的试剂购买于重庆川东化学试剂厂; 水为二次蒸馏水。

仪器：集热式恒温加热磁力搅拌器（DF-101S，郑州）；高功率数控超声波清洗器（KQ-400KDV，昆山）；旋片真空泵（2XZ-4，浙江）；多管架自动平衡离心机（TDZ5-WS，长沙）；电热鼓风干燥箱（CS101-2A，重庆）；真空干燥箱（DZF-6020，上海）。

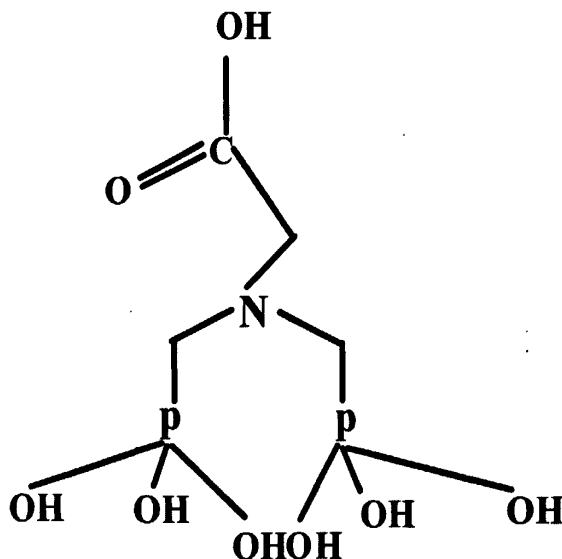


图 4-1 DMPG 的分子结构

Fig. 4-1 The molecular structure of DMPG

4.2.2 TGDMP的制备

将 0.3 mol $TiCl_4$ 溶于 430 mL 2mol HCl 溶液中，然后在搅拌条件下，将其慢慢加入 400 mL 0.63 mol DMPG 溶液中。反应 24 h 后将沉淀过滤，洗涤直至 $PH = 3-3.5$ ，在放有 P_2O_5 的干燥器中干燥^[100]，得到无定形的磷酸钛（TGDMP）。

4.2.3 CS/TGDMP-n纳米复合膜的制备

取 2.0 g 壳聚糖粉末分散于 100 mL 2%（体积分数）的醋酸溶液中，待分散均匀后，向该分散液中缓慢地加入不同量的 0.5 wt% TGDMP 溶液。60 °C 下搅拌反应 3 h，经过减压脱泡后将 CS/TGDMP 混合溶液倾倒在玻璃板上流延成膜，50 °C 下干燥。将制得的一系列复合膜，编号为 CS/TGDMP-n（n 代表 TGDMP 相对于 CS 的质量百分含量）。在进行表征前，所有的膜都置于相对湿度为 43% 的干燥器中。样品成分及对应的编号列于 Table 4-1。

表 4-1 样品所对应的编号

Table 4-1 Codes of the samples

Samples	CS	CS/TGDMP-1	CS/TGDMP-2	CS/TGDMP-3	CS/TGDMP-4	CS/TGDMP-5
TGDMP content (wt%)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

4.2.4 结构表征和性能测试

采用 Nicolet (Madison, WI, USA) 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪分析, 扫描范围为 4000-500 cm^{-1} , 采用漫反射扫描模式。

采用 XRD-3D 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器责任有限公司), $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管电压为 36 KV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 4 $^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 3-50 $^\circ$ (2θ)。

采用日本 JEM-100CXII 型透射电子显微镜, 在 80 kV 加速电压下测试 TGDMP 粉末的微观结构。

用 S-4800, HITACHI 型扫描电子显微镜测试样品的微观形貌以分析 TGDMP 颗粒在复合膜中的分散情况。测试前需将样品在液氮中冷冻断裂, 喷金后用 JSM-6460 高分辨率扫描电子显微镜 (JEOL, Japan) 观察其断面形态。

使用 TA-STDQ600 型综合热分析仪对样品进行 TGA 分析。氮气气氛下, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 25 $^\circ\text{C}$ ~500 $^\circ\text{C}$ 。

根据 GB1040-92 标准, 使用万能力学测试机 (CMT 6503, 深圳新三思实验设备公司) 对样品的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 进行了测试。样品尺寸为 10 \times 100 mm (宽 \times 长), 拉伸速率为 10 mm/min。同种样品置于不同的相对湿度环境中 ($RH = 0, 43, 98\%$) 平衡一周。重复测量三次取平均值。

将 CS/ZGDMP-n 复合膜裁剪成大小为 50 mm \times 10 mm 的长方条, 然后放入 80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥过夜, 取出后迅速称其质量记为 W_0 。接着将同种样品分别置于 43%, 98%RH 的干燥器中, 平衡一周后称量至恒重记为 W_1 , 按下式计算吸湿性 (Mu):

$$Mu = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_0 表示干燥后的条状膜样质量, W_1 表示膜样在不同的相对湿度环境中吸水后的质量。重复测量三次取平均值。

4.3 结果与讨论

4.3.1 红外分析

图 Fig. 4-2 为 TGDMP 粉末和 CS/TGDMP 纳米复合膜的红外光谱图。在 TGDMP 光谱图 (Fig. 4-2(a)) 中, 3444 cm^{-1} 附近出现的较宽峰归属于水的伸缩振动和 -COOH 基团之间的氢键作用^[125]。1735 cm^{-1} 和 1638 cm^{-1} 分别归属于 -COOH 和 -COO $^-$ 的伸缩振动吸收峰^[102,125]。1000-1200 cm^{-1} 处强的吸收峰归属于 PO_4^{3-} 基团的特征峰^[103,126]。另外, 612 cm^{-1} 处弱的吸收峰归属于 Ti-O 键的变形振动^[101]。这些特征峰的出现证实 TGDMP 已经成功合成。

Fig.4-2(b) 为纯的壳聚糖膜和 CS/TGDMP-3 复合膜的红外光谱图。对于纯的壳聚糖, 3194 cm^{-1} 处宽的峰是 O-H 和 N-H 伸缩振动的重叠区^[104]。2862 cm^{-1} 附近的峰为典型的 C-H 伸缩振动吸收峰^[105]。在 1634 cm^{-1} 处的小峰归属于 C=O 伸缩振动 (酰胺键 I), 1538 cm^{-1} 处是 N-H 键的变

形振动（酰胺键II）^[72]。壳聚糖以醋酸溶液为溶剂，因此在 1405 cm^{-1} 处出现了 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动峰^[106]。在CS/TGDMP-3复合膜中， 3194 ， 2862 ， 1538 cm^{-1} 三处的峰均向高波数移动，分别移到 3202 ， 2875 ， 1546 cm^{-1} ，这些变化说明了TGDMP与CS之间存在强的氢键和静电作用。

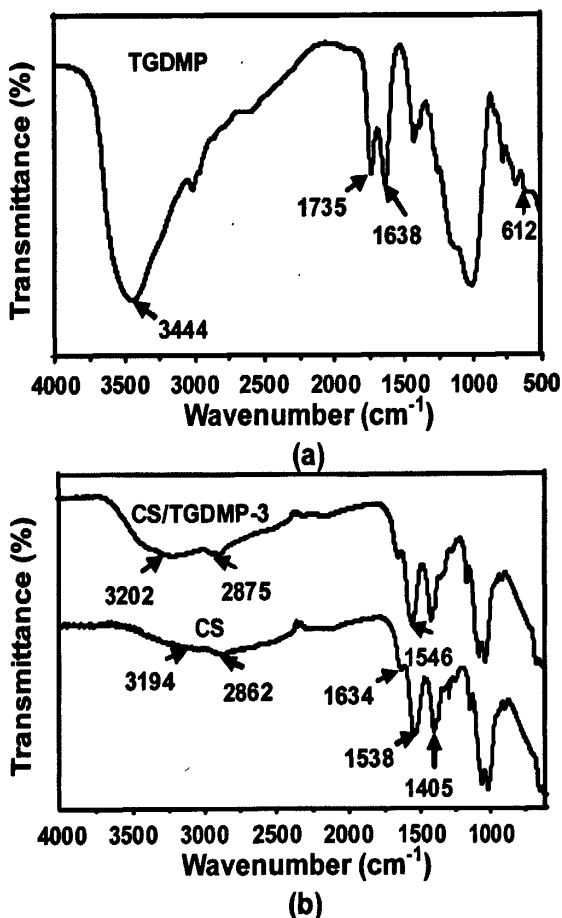


图4-2(a) TGDMP粉末的红外光谱图，(b) CS和CS/TGDMP-3复合膜的红外光谱图

Fig. 4-2 FTIR spectra of (a) TGDMP powder, (b) CS and CS/TGDMP-3 nanocomposite films

4.3.2 X-衍射分析

Fig. 4-3为TGDMP和复合膜的X-射线衍射图。宽的衍射峰表明，TGDMP呈无定形态。对于纯的CS膜，分别在 $2\theta = 11.64^\circ$ ， 18.32° 和 23.46° 出现了三个特征峰，这和以前报道是相一致的^[107]。强的衍射峰 11.64° 和 18.32° 分别归属于水化和无水的晶态结构， 23.46° 处宽的衍射峰说明在壳聚糖基体中存在无定形结构^[108]。与CS膜相比，CS/TGDMP-n复合膜的XRD峰形变化不大，只是峰强度有所变弱变宽，尤其是TGDMP-2膜。这些结果暗示了加入纳米材料后壳聚糖的晶体结构受到了抑制，同时TGDMP含量为 $0.4\text{ wt}\%$ 时，复合膜的兼容性最好。此外，在复合膜的XRD图谱中也没发现TGDMP的特征峰，这可能是由于纳米材料是无定形的且含量比较少。

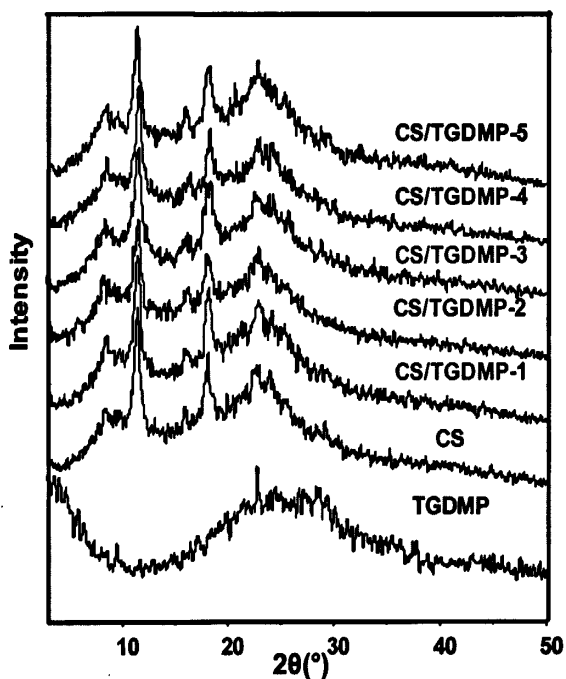


图4-3 TGDMP, CS和CS/TGDMP-n复合膜的XRD衍射图谱

Fig. 4-3 XRD patterns of the TGDMP, CS and CS/TGDMP-n nanocomposite films

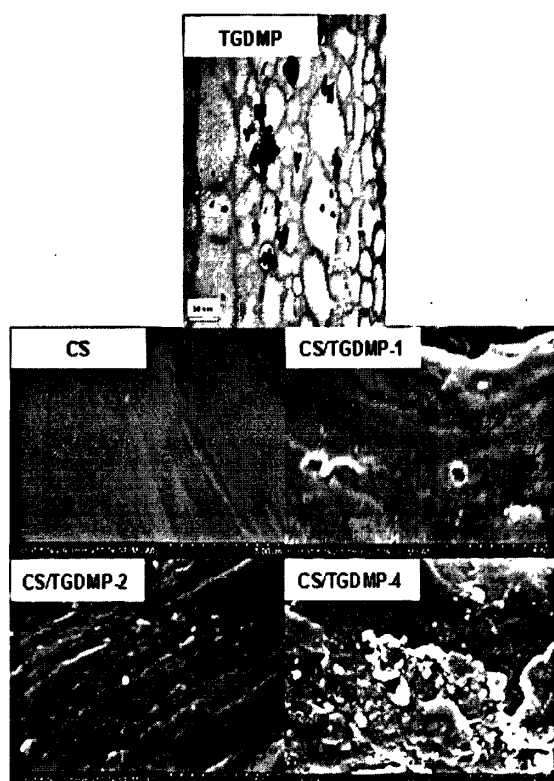


图4-4 TGDMP粉末的透视图和CS, CS/TGDMP-n纳米复合膜的扫描电镜图

Fig. 4-4 TEM image of TGDMP powder, SEM micrographs CS and CS/TGDMP-n nanocomposite films

4.3.3 微观形貌分析

通过SEM和TEM对TGDMP颗粒和CS/TGDMP-n复合膜微观形貌进行了研究。Fig. 4-4呈现了TGDMP的TEM照片。从图中可以看出，TGDMP颗粒大小不一且不是片层状的，颗粒大小都小于50nm。说明纳米材料是无定形，不是结晶态的，这与XRD结果是一致的（Fig. 4-3）。从图中还可以观察到即使是团聚体，其大小也属于纳米级，进一步证实了该复合膜确实是纳米材料。此外，为了观察纳米材料在基质中的分散情况，Fig. 4-4也同时呈现了复合膜的SEM图片。从图中可以看出，纯的壳聚糖膜断面平整光滑，TGDMP含量为0.2%和0.4%时，纳米颗粒在CS基体中分散均匀，说明两者兼容性比较好。这可能是由于TGDMP上大量的-COOH官能团与壳聚糖分子形成了强的静电和氢键作用。由于在干燥前混合液中残留有气泡，在CS/TGDMP-1膜中观察到了一些小孔。当TGDMP的质量分数为0.8%时，复合膜的断面变得非常粗糙，纳米颗粒在基体中分散不均匀，并出现了团聚现象。这也就解释了为什么当TGDMP含量增大时复合膜力学性能反而变差。

4.3.4 热稳定性分析

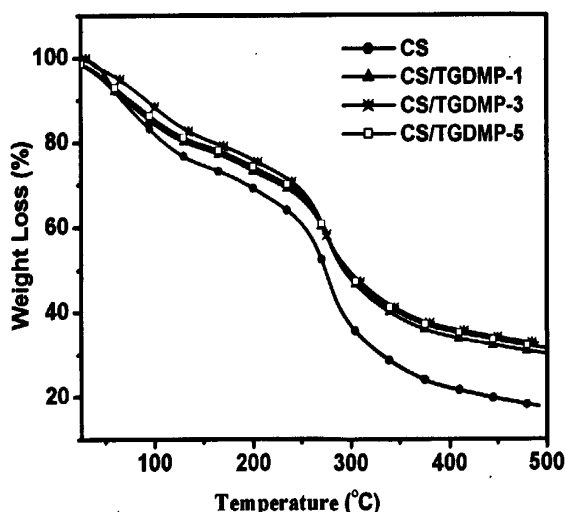


图4-5 CS, CS/TGDMP-n纳米复合膜的热重曲线

Fig. 4-5 TGA curves of CS and CS/TGDMP-n nanocomposite films

表4-2 CS, CS/TGDMP-n纳米复合膜的热力学数据

Table 4-2 Thermal analysis of neat CS and CS/TGDMP-n nanocomposite films measured by TGA

Sample	IDT (°C)	FDT (°C)	IPDT (°C)	T _{-50%} (°C)
CS	250.41	313.75	403.62	273.8
CS/TGDMP-1	254.73	319.34	623.79	298.0
CS/TGDMP-3	257.05	328.52	647.63	298.0
CS/TGDMP-5	257.47	333.04	643.83	294.6

Fig. 4-5为纯CS和CS/TGDMP纳米复合材料的TGA图。在30 °C~165 °C之间的失重对应于水分子的挥发, 200 °C~360 °C之间的失重是由壳聚糖的脱乙酰作用和降解引起的^[109,127]。通过对比发现, TGDMP的添加使得壳聚糖膜的热稳定性明显提高。例如, 复合膜降解后的残余质量比纯的重。在Table 4-2中列出了一些有代表性的热分解温度, 其中IDT、T_{50%}、IPDT及FDT分别表示样品初始分解温度^[110]、分解50%时的温度、积分程序分解温度^[111]和最终分解温度^[110]。从表中数据可得, 复合膜的分解温度明显高于纯CS膜。这可能是由两方面原因造成的。一是TGDMP颗粒与壳聚糖分子之间有强的氢键和静电作用, 当加热时纳米颗粒抑制了壳聚糖分子的热运动; 另一方面是TGDMP颗粒的加入阻隔了壳聚糖分子链间的热传递。

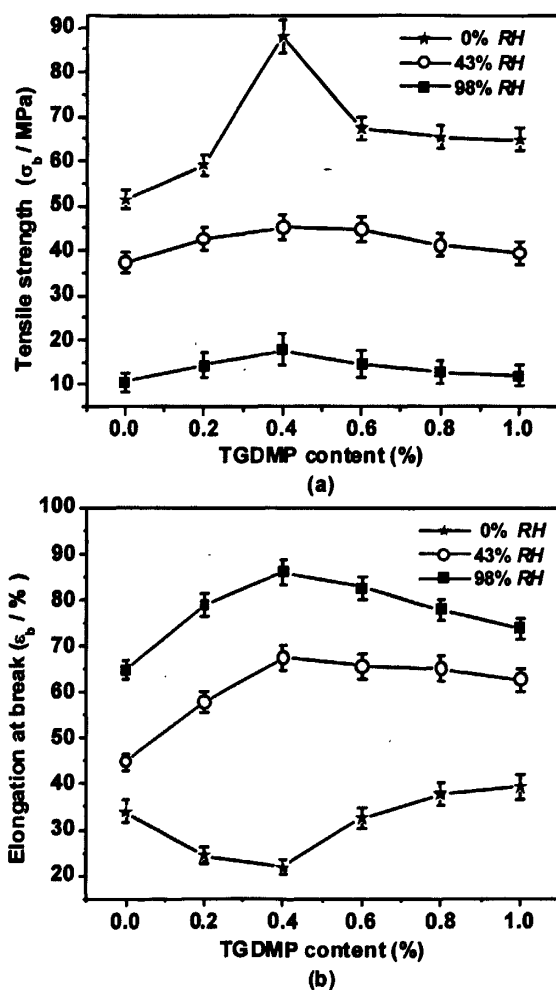


图4-6 CS、CS/TGDMP-n纳米复合膜在不同相对湿度环境中测得 (a) 拉伸强度和 (b) 断裂伸长率

Fig. 4-6 The tensile strength (a) and elongation at break (b) of CS and CS/TGDMP-n nanocomposite films under different relative humidity

4.3.5 力学性能分析

Fig. 4-6 是 CS/TGDMPT 纳米复合材料的力学性能随 TGDMP 含量以及相对湿度变化的曲线。从图中可以看出, 样品的断裂伸长率 (σ_b) 随着相对湿度的增加而增加, 拉伸强度 (ϵ_b) 却随着相对湿度的增加而降低。当相对湿度由 0% 变化为 98%, CS/TGDMPT-2 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率由 87.9 MPa, 21.8% 变为 17.7 MPa, 85.8%。这可能是由于水分子发挥了增塑剂的作用, 削弱了壳聚糖链之间以及相界面之间的作用力^[128]。

此外, 在 RH 相同的情况下, 随着 TGDMP 的含量不断增加, 复合材料的拉伸强度也有不同程度的提高。当 RH 为 43%, 添加 0.4 wt% TGDMP 时, 复合膜的拉伸强度达到了最大值为 45.06 MPa。这说明 TGDMP 作为纳米填充材料有利于提高壳聚糖的强度。这一结果与文献报道的纳米材料可以增强聚合物相一致^[70,84,98]。分析其原因, 有以下两点: (1) TGDMP 颗粒很好的分散在壳聚糖中; (2) 由于纳米颗粒与壳聚糖之间有强的氢键和静电作用, 当壳聚糖基体受到外力时, TGDMP 能够起到传递和转移应力的作用, 增加了 CS 的强度。不过随着 TGDMP 含量的继续增加, 纳米材料在基体中的分散效果变差, 颗粒开始以聚集状态存在, 因此拉伸强度下降。这一点与 SEM 的分析也相吻合。同时我们还发现, 置于湿气环境中的复合膜比纯 CS 表现出更大的断裂伸长率。这可能是由于水分子与纳米材料起了协同的效应。干燥过后的 CS/TGDMPT-n 膜断裂伸长率反而下降, 其他研究者也发现了类似的结果^[129]。由以上分析可知, 要想最大程度地提高聚合物的力学性能, 不仅与纳米颗粒的添加量有关, 还受环境相对湿度的影响。

4.3.6 吸湿性能分析

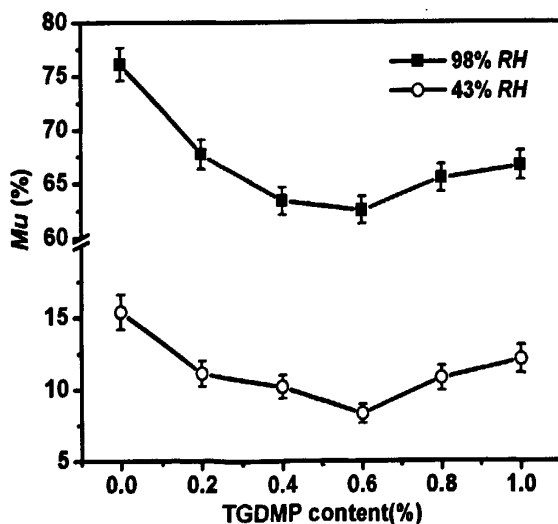


图 4-7 CS, CS/TGDMPT-n 纳米复合膜在不同相对湿度环境中测得吸湿值曲线

Fig. 4-7 Moisture uptake (Mu) of CS and CS/TGDMPT-n nanocomposite films at different relative humidity

为了研究 TGDMP 纳米颗粒对壳聚糖膜阻湿性的影响, 我们分别测量了复合膜在 43% RH 和 98% RH 两种环境中的吸湿值。从图 Fig. 4-7 中可以看出, 相对湿度越大, 同种膜的吸湿值越

大。在同一环境中,复合膜的吸湿值要低于纯的CS膜。当TGDMP的含量为0.6 wt%时, Mu 达到了最小值。这可能是由于纳米材料与基体之间强的氢键和静电作用,使得壳聚糖分子上与水分子作用的-OH或-NH₂官能团数目减少,从而降低了壳聚糖膜表面对水的吸收。当纳米材料的含量继续增加时, Mu 值又变大。这主要是因为高含量的TGDMP出现了团聚,导致相界面作用力变弱,与水分子作用的-OH 或-NH₂ 官能团数目增多。总之, TGDMP的加入使CS/TGDMP纳米复合膜的阻湿性增强。

4.4 结论

在本章实验中,通过流延法成功地制备了CS/TGDMP纳米复合膜。红外测试结果表明纳米材料与壳聚糖之间形成了强的氢键和静电作用,增强了界面间的相容性。力学测试结果表明TGDMP的加入有利于提高壳聚糖膜的拉伸强度和断裂伸长率,且环境的相对湿度对力学性能的影响也不能忽略。此外,复合膜在热稳定性和阻湿性方面也比纯的壳聚糖膜要好。

第5章 淀粉/氧化石墨烯生物复合材料的性能研究

5.1 引言

纳米复合材料由于表现出多方面的优势,已经在科学和工业领域引起了广泛的兴趣^[130-132]。其中石墨烯又是近几年研究的一个热点。它是由 sp^2 杂化的碳原子组成的二维,单原子厚度的碳原子层^[133]。石墨烯不仅价格低廉,具有像粘土一样的片层结构,而且还具有和碳纳米管一样好的热稳定性和导电性。因此,利用石墨烯来改善聚合物的性能具有很大的潜力^[134-136]。众所周知,改性聚合物最重要的是增强纳米材料与基质之间的界面作用力。遗憾的是石墨烯不溶于水和有机溶剂。因此,研究者制备出了更有潜力的纳米材料—氧化石墨烯(GO)来合成纳米复合材料。与石墨烯相比,GO是亲水的且含有多种含氧官能团,如羟基、环氧基、羰基、羧基,所以它易于聚合物形成物理作用。同时氧化石墨烯能被小分子或者聚合物插层或剥离^[137,138]。另外,一些文献已经报道加入石墨烯后,明显的提高了聚合物的热稳定性、力学性能和导电性^[139-141]。

鉴于以上所述,我们选择豌豆淀粉(PS)作为基质,因为水可以作为PS和GO的共溶剂,有利于GO均匀分散在PS基体中。目前,淀粉是取代合成塑料比较好的一种材料,其价格低廉、来源丰富、又具有可再生性和生物降解性^[130-133]。它已经被用于农业、医疗、工业包装等领域^[142-144]。遗憾的是,与传统高分子材料相比,淀粉材料低的热稳定性,差的力学性能和强的亲水性抑制其实际运用^[145]。因此,我们期望加入氧化石墨烯后,能够使这些性能得到提高。

我们首先采用流延法制取了一系列的PS/GO-n生物复合膜,然后研究了GO的含量对PS膜的形态、热稳定性、力学性能、吸湿性能的影响。同时利用红外、X衍射、原子力显微镜、TGA、力学测试等手段对其进行了表征。此外,复合膜的结构与性能之间的关系也进行了探讨。

5.2 实验部分

5.2.1 主要试剂及仪器

试剂:豌豆淀粉(PS),颗粒大小为 $29\ \mu\text{m}$,由35%直链淀粉和65%支链淀粉组成,购于Nutri-Pea Limited (Portage la Prairie, Manitoba, Canada);甘油(99%,AR)由重庆茂业化学试剂厂提供;石墨粉购于上海华谊集团华原化工有限公司;过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$),五氧化二磷(P_2O_5)和双氧水(H_2O_2)由成都科龙化学试剂厂提供;硫酸、盐酸购于重庆川东化学试剂厂;水为二次蒸馏水。

仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,郑州);高功率数控超声波清洗器(KQ-400KDV,昆山);旋片真空泵(2XZ-4,浙江);多管架自动平衡离心机(TDZ5-WS,长沙);电热鼓风干燥箱(CS101-2A,重庆);真空干燥箱(DZF-6020,上海)。

5.2.2 GO 的制备

本文采用 Hummers 法从天然的石墨粉氧化制备 GO^[146]。步骤概括如下：将 2 g 的石墨粉，1 g NaNO₃ 和 46 mL H₂SO₄ 依次加入装有机械搅拌的 250 mL 烧杯中，混合过程在冰浴中进行。接着往烧杯中缓慢地加入 6 g KMnO₄。实验过程中保持温度低于 20 °C。然后将温度升到 35 °C，待体系反应 30 min 后，缓慢加入 92 mL 的水继续搅拌反应 15 min，随后加入 280 mL 60 °C 的热水和 3% H₂O₂ 溶液还原剩余的 KMnO₄，直到没有气泡产生。离心，洗涤直至上清液接近中性。最后置于 50 °C 下真空干燥。

5.2.3 PS/GO-n 生物复合膜的制备

制备甘油增塑的 PS/GO-n 生物复合膜步骤如下：将一定量的 GO 粉末 (0.0, 0.4, 0.8, 1.0, 1.5 和 2.0 wt%，相对于豌豆淀粉的质量分数) 溶解在 70 mL 的水中，超声分散 1.5 h 之后，然后向烧杯中加入 2 g PS 粉末和 0.5 g 甘油继续超声 30 min，为了使淀粉溶液糊化，将烧杯移入 95 °C 的水浴锅中。反应 30 min 后停止加热使其冷却到室温。经过减压脱泡后将 PS/GO 混合溶液倾倒在玻璃板上流延成膜，50 °C 下干燥。将制得的一系列复合膜编号为 PS/GO-n (n 代表 GO 相对于 PS 的质量百分含量)。在进行表征前，所有的膜都置于相对湿度为 43% 的干燥器中。

5.2.4 结构表征和性能测试

采用 Nicolet (Madison, WI, USA) 170SX 型傅立叶变换红外光谱仪分析，扫描范围为 4000-500 cm⁻¹，采用漫反射扫描模式。

采用 XRD-3D 型 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器责任有限公司)，CuK_α 辐射($\lambda = 0.15406$ nm)，管电压为 36 kV，管电流为 20 mA，扫描速度为 4°/min，扫描范围为 3-50° (2 θ)。

采用日本 JEM-100CXII 型透射电子显微镜，在 80 kV 加速电压下测试 GO 粉末的微观结构。

采用美国 veeco 公司 NanoScope Quadrex 型原子力显微镜观察了复合薄膜的形貌和粗糙度，轻敲模式。扫描面积为 3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 。

使用 TA-STDQ600 型综合热分析仪对样品进行 TGA 分析。氮气保护下，升温速率为 10 °C/min，温度范围 25 °C~500 °C。

采用 UV-2550 型紫外-可见光谱仪 (苏州仪器制造有限公司) 对 PS/GO-n 生物复合膜的透光率进行测试，波长范围为 200-800 nm⁻¹。

根据 GB1040-92 标准，使用万能力学测试机 (CMT 6503，深圳新三思实验设备公司) 对样品的杨氏模量 (E)，拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ϵ_b) 进行了测试。样品尺寸为 10 × 100 mm (宽×长)，拉伸速率为 10 mm/min。在测试前所有样品都置于相对湿度为 43% 的环境中平衡一周，重复测量三次取平均值。

将PS/GO-n生物复合膜裁剪成大小为50 mm × 10 mm的长方条，然后放入80 °C烘箱中干燥过夜，取出后迅速称其质量记为 W_0 。接着将样品置于相对湿度为98%的干燥器中，平衡一周后称量至恒重记为 W_1 ，按下式计算吸湿性 (Mu)：

$$Mu = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中， W_0 表示干燥后的条状膜样质量， W_1 表示膜样在相对湿度为98%的环境中吸水后的质量，重复测量三次取平均值。

5.3 结果与讨论

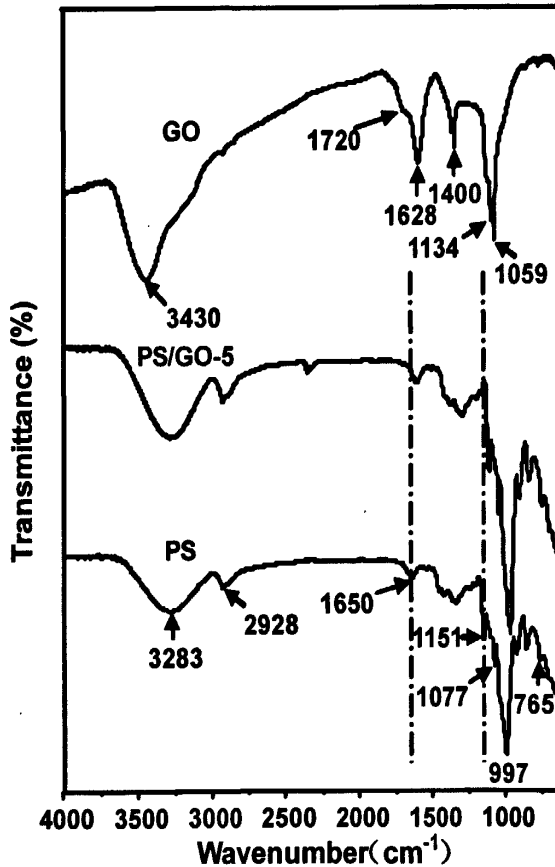


图5-1 GO粉末, PS和PS/GO-5生物复合膜的红外光谱图

Fig. 5-1 FTIR spectra of GO powder, PS and PS/GO-5 biocomposite films

5.3.1 红外分析

Fig. 5-1为GO粉末, PS以及复合膜的FTIR光谱图。从图中可以看出，在波数3430 cm^{-1} 处出现了一宽的峰，其对应于-OH基团的伸缩振动，在1720 cm^{-1} 和1628 cm^{-1} 处的峰归属于羧基和羰基的特征峰^[147]。除此之外，在1400 cm^{-1} ，1134 cm^{-1} 和1059 cm^{-1} 三处也明显的观察到了含氧官能团C-OH，C-O-C和C-O的振动吸收峰^[148]。这些特征峰的出现证实GO已经成功制备。

在PS的FTIR图中，3283 cm^{-1} 和1650 cm^{-1} 的峰是由-OH基团的伸缩振动和弯曲振动引起的，1151 cm^{-1} 和1077 cm^{-1} 两处强的吸收峰归属于C-O-H中C-O键的伸缩振动，997 cm^{-1}

是 C-O-C 中 C-O 键的伸缩振动吸收峰^[149], 2928 cm^{-1} 处峰是典型的 C-H 键伸缩振动吸收峰^[150]。765 cm^{-1} 处弱的吸收峰归属于 C-O-C 环的振动^[149]。而在 PS/GO-5 生物复合膜中, 特征峰 1650, 1151, 1077 和 997 cm^{-1} , 均向低波数发生了移动, 分别移到 1642, 1145, 1072 和 993 cm^{-1} 。这说明了在生物复合膜中 GO 与淀粉分子间形成了强的氢键。

5.3.2 X-衍射分析

Fig. 5-2 为 GO 及 PS/GO-n 生物复合膜的 XRD 图。在 GO 的谱图中, $2\theta = 11.1^\circ$ 处出现了一强的衍射峰, 层间距为 0.8 nm, 与文献报道值相一致^[151]。在纯的淀粉膜中, 出现了像其它豆科植物一样的 C 型结晶峰^[152,153]: 5.7° (B 型特征峰), 15.1° (A 型特征峰), 17.1° (A 和 B 型特征峰), 19.9° 和 22.1° (B 型特征峰)^[154]。加入 GO 后, PS/GO-n 生物复合膜中没有出现 GO 的特征峰, 但 PS 基质的衍射峰强度变弱。该测试结果表明, GO 片层已经很好的被剥离且均匀的分散在 PS 基质中, PS 的晶体结构也由于 GO 的加入而受到抑制^[155]。其原因可能是当淀粉溶液在糊化时, GO 很容易进入淀粉分子链间形成氢键, 抑制了分子链的运动从而减慢了重结晶的速度。

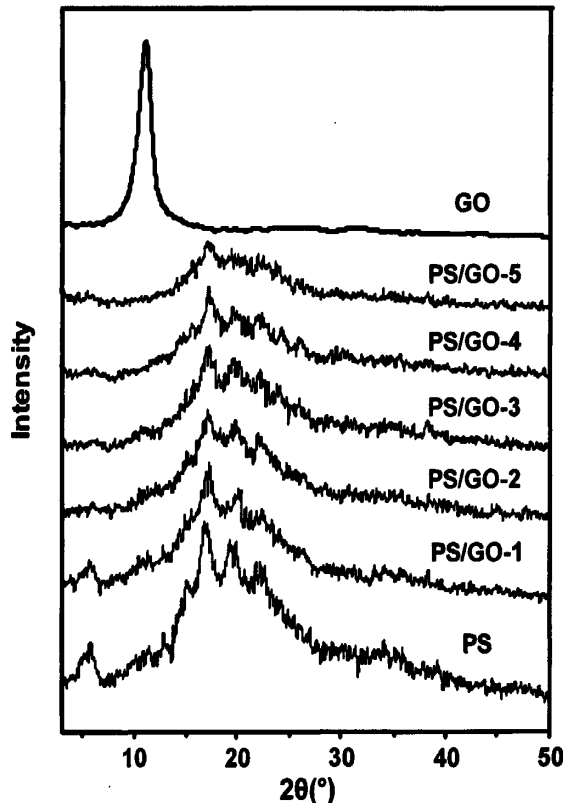


图 5-2 GO 粉末, PS 和 PS/GO-n 生物复合膜的 X 衍射图

Fig. 5-2 XRD patterns of GO powder, PS and PS/GO-n biocomposite films

5.3.3 微观形貌分析

我们通过 TEM 和 AFM 对 GO 颗粒和 PS/GO-n 复合膜微观形貌进行了研究。如 Fig. 5-3(a)

所示, 氧化石墨烯片层是扁平透明的, 同时还出现了一些皱折。这是石墨烯固有的特性, 因为它在加热时通过弯曲使得二维结构变的稳定^[156]。另外, 为了观察 PS 和混合膜的表面形态, Fig. 5-3 也呈现了大小为 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 的 AFM 照片。从图中我们不难发现, PS/GO-n 复合膜的形态不同于纯的 PS。PS/GO-3 复合膜的平均粗糙度($R_a = 7.330\ \text{nm}$)和均方根粗糙度($R_q = 10.082\ \text{nm}$)比纯的 PS 膜的值要小 ($R_a = 8.068\ \text{nm}$, $R_q = 10.500\ \text{nm}$)^[157]。这是由于 GO 片层上存在大量的含氧官能团, 其很容易与淀粉分子形成强的氢键作用, 最终导致 GO 很好的分散在 PS 基体中并提高两者的兼容性。当 GO 含量为 2.0 wt%, PS/GO-5 film 膜的表面变得凹凸不平, R_a 和 R_q 的值分别增大为 $14.009\ \text{nm}$ 和 $17.926\ \text{nm}$ 。这是因为随着 GO 含量的增加, GO 片层在复合膜中分散不均匀且出现了团聚现象。

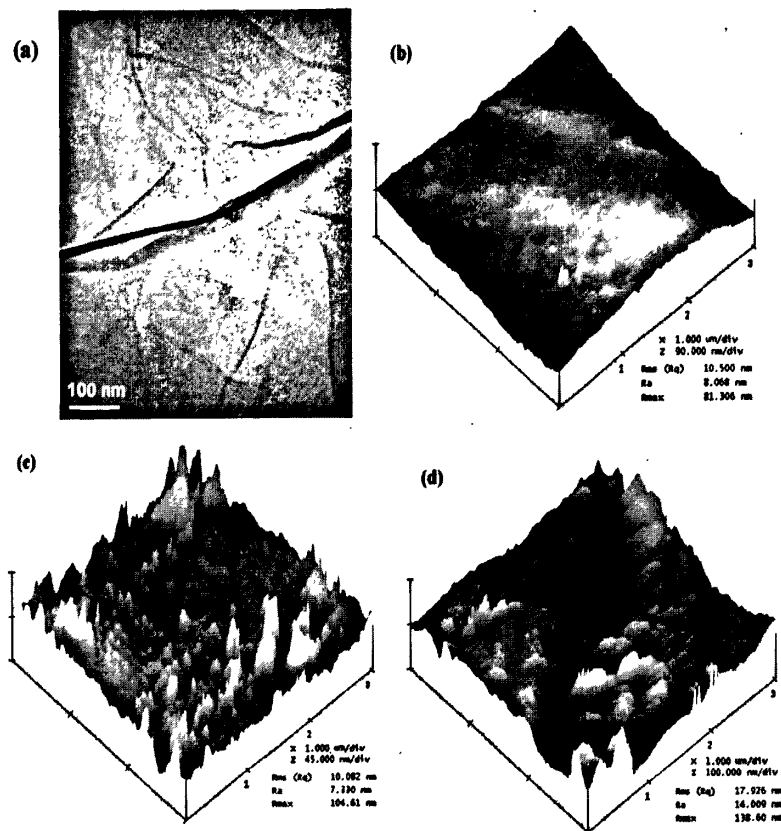


图 5-3(a) GO 的透镜照片; (b, c, d) 分别为 PS, PS/GO-3 和 PS/GO-5 膜的原子力显微镜图

Fig. 5-3 TEM image of GO powder (a); AFM images of PS (b), PS/GO-3 (c) and PS/GO-5 (d) biocomposite films

5.3.4 紫外分析

为了排除膜厚度对透光率的影响, 我们选择了厚度基本相同的样品作为研究对象。各种复合膜的透光率值如 Fig. 5-4 所示, 随着 GO 含量的增加, 复合膜的紫外透光率明显降低。在紫外区 (290–400 nm), PS/GO-5 膜的透光率几乎为 0, 远远低于纯的 PS 膜。这说明 PS/GO 复合膜作为包装材料能够很有效的屏蔽紫外光。

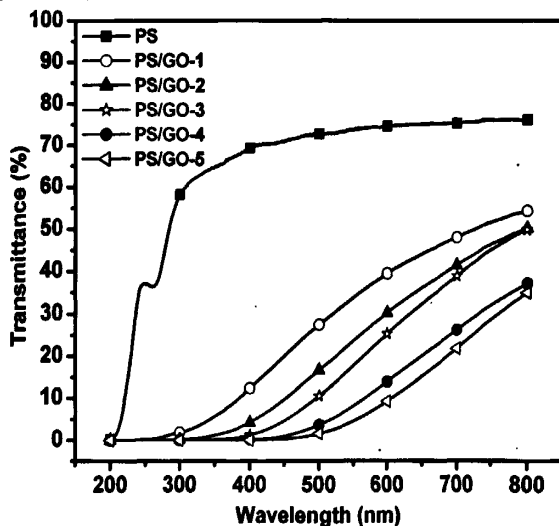


图 5-4 PS 和 PS/GO-n 生物复合膜的紫外-可见光的透光率值曲线

Fig. 5-4 The UV-vis transmittance of PS and PS/GO-n biocomposite films

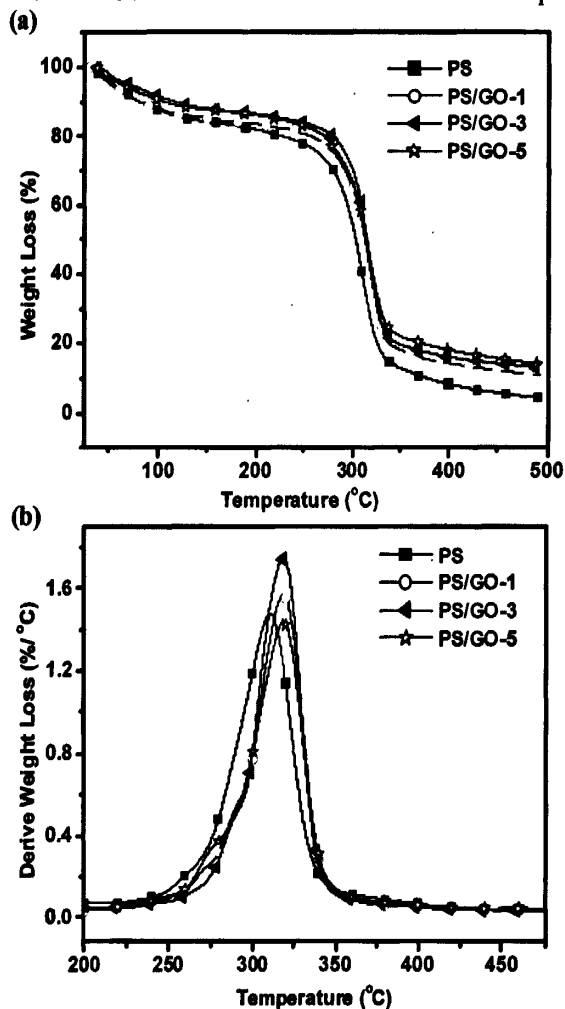


图 5-5(a), (b)分别为 PS 和 PS/GO-n 复合材料的热重和积分热重曲线

Fig. 5-5 TG (a) and DTG (b) curves of PS and PS/GO-n biocomposite films

表 5-1 PS 和 PS/GO-n 生物复合膜的热分析数据

Table 1 Thermal properties of neat PS and PS/GO-n biocomposite films

Sample	IDT (°C)	FDT (°C)	IPDT (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)
PS	284.2	326.9	306.36	273.8	311.5
PS/GO-1	291.6	333.7	365.39	292.7	318.2
PS/GO-3	295.3	332.6	389.96	298.0	319.3
PS/GO-5	294.4	334.3	400.49	294.6	318.4

5.3.5 热稳定性分析

为了研究 GO 的加入是否对淀粉膜的热降解行为造成影响, 我们进行了热重分析实验。Fig. 5-5(a, b) 分别为 PS 和 PS/GO-n 复合材料的热重 (TG) 和积分热重 (DTG) 曲线。从图中可以观察到两次明显的失重。100 °C 之前的失重对应于淀粉膜吸附水分子的挥发^[158], 250 °C~350 °C 之间的失重是由淀粉热降解引起^[158,159]。通过对比发现, GO 的添加使得淀粉膜的热稳定性明显提高。如复合膜降解后的残余质量比纯的重。在 Table 5-1 中列出了一些有代表性的热分解温度, 其中 IDT、T_{50%}、IPDT 以及 FDT 分别表示样品初始分解温度^[110]、分解 50% 时的温度、积分程序分解温度^[111]和最终分解温度^[110]。从表中数据可得, 复合膜的分解温度明显高于纯 PS 膜。这可能是由于 GO 与淀粉分子之间形成了强的氢键作用, 当加热时 GO 片层抑制了淀粉分子的热运动。

5.3.6 力学性能分析

Fig. 5-6(a, b) 呈现了 GO 含量对淀粉膜力学性能的影响。随着 GO 的加入, 拉伸强度 (σ_b) 和杨氏模量 (E) 明显增强, 断裂伸长率 (ε_b) 明显降低。当 GO 含量从 0.0 变为 2.0 wt%, σ_b 和 E 也随着从 4.56 MPa, 0.11 GPa 增大到 13.79 MPa, 1.05 GPa, ε_b 由 36.06% 减小为 12.11%。这些数值表明 GO 的加入可以提高淀粉膜的强度和硬度, 但是与纯 PS 膜相比韧性却变差了。这一结果与以前报道的关于改性淀粉膜相类似^[160,161]。在 PS/GO-n 复合膜中, 由于 GO 片层很好的分散在淀粉基质中且两者之间形成了强的氢键作用, 所以当淀粉膜基体受到外力时, GO 能够起到传递、转移应力的作用, 增加了 PS 的强度。同时也抑制了淀粉分子链的滑动, 导致断裂伸长率降低。

界面作用强度是影响聚合物基复合材料力学性能的一个重要因素。因此, 国内外学者建立了复合材料的理论拉伸屈服强度公式来表征无机粒子和基体界面间的作用强弱。在弱界面作用下 (零作用), 界面间不能很好的转移应力。复合材料的拉伸屈服强度可利用 Nicholais-Narkis 公式 (2) 来预测^[61]:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - \alpha \Phi_f^b) \quad (2)$$

式中: Φ_f 为填料的体积分数; σ_c 和 σ_m 分别为复合材料和基体的拉伸屈服强度。在

Nicholais-Narkis 假设中, 系数 a 和 b 是常量, 它们分别与界面作用强度和无机粒子的体积有关。对于球形纳米粒子, 若 a 值小于 1.21, 表示无机粒子与基体间有很好的界面吸附。若界面作用为 0, 公式 (2) 演变为

$$\sigma_c/\sigma_m = (1-1.21\phi_f^{2/3}) \quad (3)$$

这个公式的提出是假设 σ_c 下降是由复合材料承受载荷的有效横截面积减小引起的。若 GO 和 PS 间有很强的界面作用, 应力就可以通过界面从基体 PS 转移到颗粒 GO 上。将 PS (1.15 g/cm^3) 和 GO (1.02 g/cm^3) 的质量分数转化为体积分数后带入公式 (3), 其结果与实验值都呈现在图 Fig. 5-6(c) 中。由图可见, PS/GO-n 复合膜的实验值远远大于理论值。这表明 GO 颗粒与 PS 基体间有很强的界面吸附, 即氢键作用。

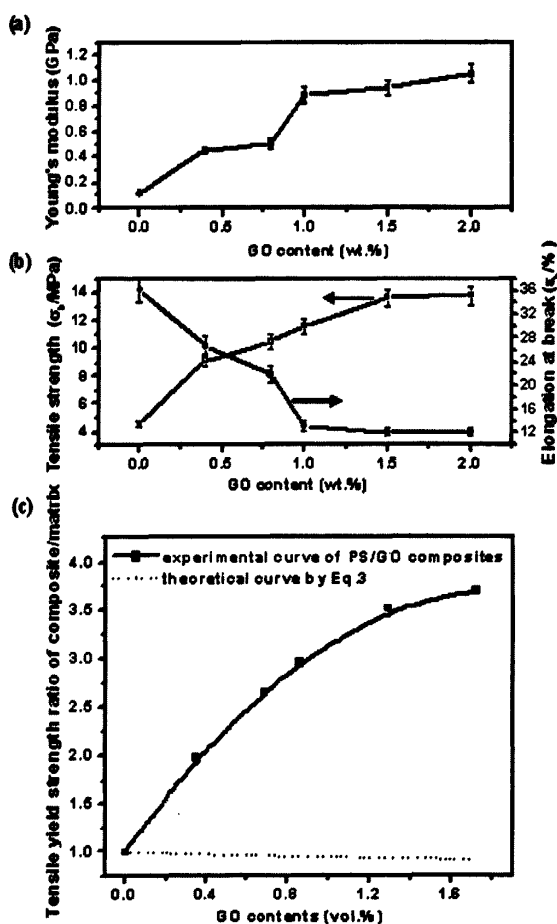


图 5-6(a), (b) 呈现了 GO 的含量对 PS/GO 复合膜力学性能的影响, (c) 呈现了含有不同 GO 的 PS/GO 复合材料拉伸屈服强度比值曲线

Fig. 5-6 Effect of GO weight fraction on Young's modulus (a), tensile strength and elongation at break (b) of PS/GO biocomposite films; Effect of GO volume fraction on tensile yield strength ratio of PS/GO biocomposite films (c)

5.3.7 吸湿性能分析

要想使淀粉产品真正取代传统意义上的塑料包装,降低其亲水性是非常必要的。Fig. 5-7 为 PS/GO-n 生物复合膜在相对湿度 98% 的环境中的吸湿性能 (Mu) 曲线。从图中可以看出, PS/GO-n 复合膜的吸湿值要低于纯的 PS 膜。当 GO 的含量为 1.5 wt% 时, Mu 达到了最小值 38.2%。这是由于 GO 与基质之间形成了强的氢键作用,抑制了水分子在复合膜中的扩散。另一方面是 GO 的加入,使得 PS 分子链和 GO 之间形成曲折的道路,当水分子透过 PS/GO-n 复合膜时,需要穿过曲折的道路,有效的延缓了水分子透过复合膜的时间,从而提高了淀粉膜的阻湿性,类似的结果以前也报道过^[85,31]。

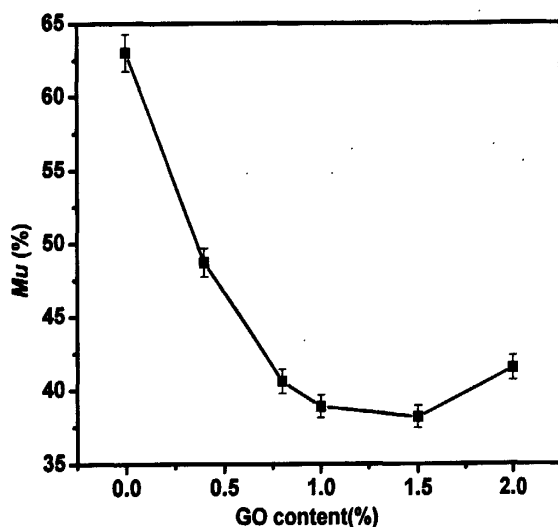


图 5-7 PS 和 PS/GO-n 生物复合膜的吸湿值曲线

Fig. 5-7 The values of Mu at equilibrium of PS and PS/GO-n biocomposite films

5.4 结论

在本实验中,成功地制备了一系列高性能的 PS/GO-n 复合膜。研究发现 GO 的含量以及界面作用对淀粉膜的结构和性能都有很大的影响。红外结果显示 GO 与 PS 链之间形成了强的氢键作用,导致了很好的界面相容性。观察 AFM 图,我们发现当 GO 含量比较低时,GO 片层可以均匀的分散在 PS 基体中,随着含量的增多,GO 出现了团聚现象。力学分析表明 GO 的加入有利于提高淀粉膜的强度和硬度,但是断裂伸长率降低了。当 GO 加入 2.0 wt% 时,复合膜的强度和硬度分别是纯 PS 膜的 3 倍和 10 倍。紫外测试表明 PS/GO-n 复合膜可以很有效的屏蔽紫外光。此外,相对纯 PS,复合膜的热稳定性和阻湿性也明显提高。

参考文献

- [1] Zhai M L, Zhao L, Yoshii F, Kume T. Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 57: 83–88.
- [2] Ding W, Lian Q, Samuels R J, Polk M B. Synthesis and characterization of a novel derivative of chitosan [J]. *Polymer*, 2003, 44: 547–556.
- [3] Wilhelm H M, Sierakowski M R, Souza G P, Wypych F. Starch films reinforced with mineral clay [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52: 101–110.
- [4] Kalyani S, Smitha B, Sridhar S, Krishnaiah A. Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through sodium alginate membranes [J]. *Desalination*, 2008, 229: 68–81.
- [5] Grande C J, Torres F G, Gomez C M, Bañó M C. Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5: 1605–1615.
- [6] Lee C H, Singla A, Lee Y. Biomedical applications of collagen [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 221: 1–22.
- [7] Lewandowska K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 493: 42–48.
- [8] Feng Q, Zeng G C, Yang P H, Wang C X, Cai J Y. Self-assembly and characterization of polyelectrolyte complex films of hyaluronic acid/chitosan [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 257-258: 85–88.
- [9] Tsao C T, Chang C H, Lin Y Y, Wu M F, Wang J L, Young T H, Han J L, Hsieh K H. Evaluation of chitosan/ γ -poly(glutamic acid) polyelectrolyte complex for wound dressing materials [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84: 812–819.
- [10] Sæther H V, Holme H K, Maurstad G, Smidsrød O, Stokke B T. Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74: 813–821.
- [11] Lee E J, Shin D S, Kim H E, Kim H W, Koh Y H, Jang J H. Membrane of hybrid chitosan–silica xerogel for guided bone regeneration [J]. *Biomaterials*, 2009, 30: 743–750.
- [12] de Britto D, de Assis O B G. Synthesis and mechanical properties of quaternary salts of chitosan-based films for food application [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2007, 41: 198–203.
- [13] 陈涛. 热塑性淀粉材料加工、结构和性能研究 [D]. 四川: 四川大学, 2006.
- [14] 王佩章, 李田华. 淀粉的热塑性研究 [J]. *中国塑料*, 2002, 16: 39–44.
- [15] Shahidi F, Arachchi J K V, Jeon Y J. Food application of chitin and chitosans [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1999, 10: 37–51.

- [16] Bordenave N, Grelier S, Coma V. Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: structure-property relationships [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55: 9479–9488.
- [17] Sebti I, Martial-Gros A, Carnet-Pantiez A, Grelier S, Coma V. Chitosan as bioactive coating and film against aspergillus niger contamination [J]. *Journal of Food Sciences*, 2006, 70: 100–104.
- [18] Vásconez M B, Flores S K, Campos C A, Alvarado J, Gerschenson L N. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan–tapioca starch based edible films and coatings [J]. *Food Research International*, 2009, 42: 762–769.
- [19] Mathew S, Abraham T E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch–chitosan blend films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22: 826–835.
- [20] Rao M S, Kanatt S R, Chawla S P, Sharma A. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82: 1243–1247.
- [21] Wei H, Li F F, Bai X, Li C L, Du Q, Chang Y Z, Cao D Y. An investigation into the characteristics of chitosan/Kollocoat SR30D free films for colonic drug delivery [J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2009, 72: 266–274.
- [22] Zhu L Y, Lin D Q, Yao S J. Biodegradation of polyelectrolyte complex films composed of chitosan and sodium cellulose sulfate as the controllable release carrier [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82: 323–328.
- [23] Lu G Y, Kong L J, Sheng B Y, Wang G, Gong Y D, Zhang X F. Degradation of covalently cross-linked carboxymethyl chitosan and its potential application for peripheral nerve regeneration [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43: 3807–3818.
- [24] Sun F F, Lim B K, Ryu S C, Lee D Y, Lee J. Preparation of multi-layered film of hydroxyapatite and chitosan [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2010, 30: 789–794.
- [25] Costa-Júnior E S, Barbosa-Stancioli E F, Mansur A A P, Vasconcelos W L, Mansur H S. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76: 472–481.
- [26] Xia H Y, He G, Peng J X, Li W W, Fang Y. Preparation and fluorescent sensing applications of novel CdSe–chitosan hybrid films [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 7270–7275.
- [27] Du Y, Luo X L, Xu J J, Chen H Y. A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor [J]. *Bioelectrochemistry*, 2007, 70: 342–347.
- [28] Ghica M E, Pauliukaite R, Fatibello-Filho O, Brett C M A. Application of functionalised carbon nanotubes immobilised into chitosan films in amperometric enzyme biosensors [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 142: 308–315.

- [29] Lin J H, He C Y, Zhao Y, Zhang S S. One-step synthesis of silver nanoparticles/carbon nanotubes/chitosan film and its application in glucose biosensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 137: 768–773.
- [30] Shahrokhian S, Ghalkhani M. Glassy carbon electrodes modified with a film of nanodiamond-graphite/chitosan: Application to the highly sensitive electrochemical determination of Azathioprine [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 3621–3627.
- [31] Cyras V P, Manfredi L B, Ton-That M T, Vázquez A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73: 55–63.
- [32] Dean K, Yu L, Wu D Y. Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 413–421
- [33] Chen B Q, Evans J R G. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61: 455–463.
- [34] Arvanitoyannis I, Kolokuris I, Nakayama A, Aiba S. Preparation and study of novel biodegradable blends based on gelatinized starch and 1,4-transpolyisoprene (gutta percha) for food packaging or biomedical applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 34: 291–302.
- [35] Psomiadou E, Arvanitoyannis I, Biliaderis C G, Ogawa H, Kawasaki N. Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1997, 33: 227–242.
- [36] Ma X F, Chang P R., Yu J G, Stumborg M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75: 1–8.
- [37] Balmayor E R, Tuzlakoglu K, Azevedo H S, Reis R L. Preparation and characterization of starch-poly- ϵ -caprolactone microparticles incorporating bioactive agents for drug delivery and tissue engineering applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5: 1035–1045.
- [38] Chen L, Li X X, Li L, Guo S Y. Acetylated starch-based biodegradable materials with potential biomedical applications as drug delivery systems [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7: 90–93.
- [39] Mendes S C, Reis R L, Bovell Y P, Cunha A M, van Blitterswijk C A, de Bruijn J D. Biocompatibility testing of novel starch-based materials with potential application in orthopaedic surgery: a preliminary study [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 2057–2064.
- [40] Song H, Wu D, Zhang R Q, Qiao L Y, Zhang S H, Lin S, Ye J. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78: 253–257.
- [41] Zhang B W, Fischer K, Bieniek D, Kettrup A. Synthesis of amidoxime-containing modified starch and application for the removal of heavy metals [J]. *Reactive Polymers*, 1993, 20: 207–216.

- [42] Cheng R, Xiang B, Li Y J, Zhang M Z. Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188: 254–260.
- [43] Teli M D, Rohera P, Sheikh J, Singhal R. Application of germinated maize starch in textile printing [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75: 599–603.
- [44] Chung H J, Lee S E, Han J A, Lim S T. Physical properties of dry-heated octenyl succinylated waxy corn starches and its application in fat-reduced muffin [J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 52: 496–501.
- [45] 付红艳, 曾晓飞, 王国全, 陈建峰. PET/SiO₂ 纳米复合材料的力学性能和结晶性能研究 [J]. *北京化工大学学报*, 2010, 37: 34–38.
- [46] 闫平科, 马正先, 高玉娟. PVC/蒙脱土纳米复合材料的力学性能研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2008, 3: 22–25.
- [47] 陈煌, 王国全, 黄慧, 曾晓飞, 陈建峰. PA6/无机纳米复合材料的力学性能研究 [J]. *塑料*, 2008, 37: 50–52.
- [48] 吴波, 齐暑华, 王鑫, 莫军连. PVC/K-Si-MMT 纳米复合材料的热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2010, 38: 56–58.
- [49] 刘学清, 刘继延, 张远方. 稻壳 SiO₂/环氧树脂纳米复合材料的热性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38: 67–68, 90.
- [50] 付青存, 甘争艳, 李庆宝, 宋文生. 热塑性聚氨酯弹性体/氢氧化铝纳米复合材料的热性能分析 [J]. *弹性体*, 2010, 20: 47–49.
- [51] 郭宝华, 范劲松, 李金美, 徐军, 罗国华, 魏飞. PA6/CNTs 复合材料的电性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2008, 6: 5–8.
- [52] 范凌云, 沈晓冬, 崔升, 袁林生. 表面改性碳纳米管/PMMA 复合材料的电性能 [J]. *电子元件与材料*, 2006, 25: 24–26.
- [53] 孟庆浩, 彭少贤, 肖安国, 邹小明. HDPE/层状硅酸盐复合材料阻隔性能研究 [J]. *现代塑料加工应用*, 2004, 16: 21–23.
- [54] Atsushi M, Yoshitake I. Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process [J]. *Polymer*, 1992, 24: 107–113.
- [55] Lan T P, Kaviratna E, Pinnavaia T J. On the nature of polyimide clay composites [J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6: 573–575.
- [56] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55: 119–123.
- [57] Amberg S, Hofhmann M. Inorganic-organic polymer with Barrier Properties for Water, Vapor, Oxygen and Flavor [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 13: 141–146.

- [58] Alexandre B, Langevin D, Médéric P, Aubry T, Couderc H, Nguyen Q T, Saiter A, Marais S. Water barrier properties of polyamide 12/montmorillonite nanocomposite membranes: Structure and volume fraction effects [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 328: 186–204.
- [59] Tunc S, Angellier H, Cahyana Y, Chalier P, Gontard N, Gastaldi E. Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289: 159–168.
- [60] Vankelecom I F J, Merckx E, Luts M, Uytterhoeven J B. Incorporation of Zeolites in Polyimide Membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99: 13187–13192.
- [61] Metin D, Tihminlioğlu F, Balköse D, Ülkü S. The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: 23–32.
- [62] Clearfield A, Smith G D. Crystallography and structure of alpha-zirconium bis(monohydrogen orthophosphate) monohydrate [J]. *Inorganic Chemistry*, 1969, 8: 431–436.
- [63] Boo W J, Sun L Y, Liu J, Clearfield A, Sue H. J, Mullins M J, Pham H. Morphology and mechanical behavior of exfoliated epoxy/ α -zirconium phosphate nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 262–269.
- [64] Bellezza F, Cipiciani A, Costantino U, Negozio M E. Zirconium phosphate and modified zirconium phosphates as supports of lipase. Preparation of the composites and activity of the supported enzyme [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 8737–8742.
- [65] Sui Y, Fu X K, Zeng R Q, Ma X B. Preparation, characterization and application of a new type of ion exchanger and solid acid zirconium sulfonated oligopolystyrenylphosphonate-phosphate supported on ZrO_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 217: 133–138.
- [66] Casciola M, Alberti G, Ciarletta A, Cruccolini A, Piaggio P, Pica M. Nanocomposite membranes made of zirconium phosphate sulfophenylphosphonate dispersed in polyvinylidene fluoride: Preparation and proton conductivity [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176: 2985–2989.
- [67] Chaudhari A, Kumar C V. Intercalation of proteins into α -Zirconium phosphonates: tuning the binding affinities with phosphonate functions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 77: 175–187.
- [68] Tang X Z, Yao N, Thompson M E. Synthesis and study of zirconium viologen-phosphonate compounds on a polymer surfactant template and their use in photocatalytic production of hydrogen [J]. *Supramolecular Science*, 1997, 4: 35–42.
- [69] Ostrowska-Czubenko J, Gierszewska-Drużyńska M. Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77: 590–598.

- [70] Shieh Y T, Yang Y F. Significant improvements in mechanical property and water stability of chitosan by carbon nanotubes [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 3162–3170.
- [71] Wang X Y, Du Y M, Luo J W, Lin B F, Kennedy J F. Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behaviour [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 41–49.
- [72] Yeh J T, Chen C L, Huang K S. Synthesis and properties of chitosan/SiO₂ hybrid materials [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 1292–1295.
- [73] Yang Y J, Liu C H, Wu H X, Li R. Preparation and characterization of films based on zirconium sulfophenyl phosphonate and chitosan [J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345: 148–153.
- [74] Liu C H, Wu H X, Yang Y J, Zhu L N, Teng Y L. The structure and properties of a novel nanocomposite films from chitosan and layered zirconium phosphonate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120: 1106–1113.
- [75] Clearfield A, Wang J D, Tian Y, Stein E, Bhardwaj C. Synthesis and stability of mixed ligand zirconium phosphonate layered compounds [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, 117: 275–289.
- [76] Tarafdar A, Panda A B, Pradhan N C, Pramanik P. Synthesis of spherical mesostructured zirconium phosphate with acidic properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 95: 360–365.
- [77] Chen X, Wang Y X, Cao Y Y, Yang E C, Hao J K. The synthesis and catalytic property of the sulphonated zirconium bis(benzenephosphonate) [J]. *Ion Exchange Adsorption*, 2000, 16: 367–371.
- [78] Zeng R Q, Fu X K, Sui Y, Yang X B, Sun M D, Chen J R. Synthesis, characterization and intercalation property of layered zirconium benzylamino-N,N-dimethylphosphonate phosphate materials [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 693: 2666–2672.
- [79] Zima V, Svoboda J, Melánová K, Beneš L, Casciola M, Sganappa M, Brus J, Trchová, M. Synthesis and characterization of new zirconium 4-sulfophenylphosphonates [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181: 705–713.
- [80] Follain N, Marais M F, Montanari S, Vignon M R. Coupling onto surface carboxylated cellulose nanocrystals [J]. *Polymer*, 2010, 51: 5332–5344.
- [81] Wang J D, Clearfield A. Preparation of layered zirconium phosphonate/phosphate, zirconium phosphonate/phosphite and related compounds [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1993, 35: 208–216.
- [82] Wang Y M, Gao J P, Ma Y Q, Agarwal U S. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites [J]. *Composites Part B: Engineering*,

- 2006, 37: 399–407.
- [83] Li L H, Deng J C, Deng H R, Liu Z L, Xin L. Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes [J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345: 994–998.
- [84] Yang Y J, Liu C H, Wu H X. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/exfoliated α -zirconium phosphate nanocomposite films [J]. *Polymer Testing*, 2009, 28: 371–377.
- [85] Almasi H, Ghanbarzadeha B, Entezami A A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, 46: 1–5.
- [86] Monvisade P, Siriphannon P. Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption [J]. *Applied Clay Science*, 2009, 42: 427–431.
- [87] Zhang X D, Yang D Z, Nie J. Chitosan/polyethylene glycol diacrylate films as potential wound dressing material [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 43: 456–462.
- [88] Jiang L Y, Li Y B, Wang X J, Zhang L, Wen J Q, Gon M. Preparation and properties of nano-hydroxyapatite/chitosan/carboxymethyl cellulose composite scaffold [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74: 680–684.
- [89] Wan Y, Wu H, Cao X Y, Dalai S Q. Compressive mechanical properties and biodegradability of porous poly(caprolactone)/chitosan scaffolds [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 1736–1741.
- [90] Senel S, Kremer M J, Kas S, Wertz P W, Hmncal A A, Squier C A. Enhancing effect of chitosan on peptide drug delivery across buccal mucosa [J]. *Biomaterials*, 2000, 21: 2067–2071.
- [91] El-Sawy N M, El-Rehim H A A, Elbarbary A M, Hegazy E A. Radiation-induced degradation of chitosan for possible use as a growth promoter in agricultural purposes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79: 555–562.
- [92] Yoshizuka K, Lou Z, Inoue K. Silver-complexed chitosan microparticles for pesticide removal [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 44: 47–54.
- [93] Dutta P K, Tripathi S, Mehrotra G K, Dutta J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114: 1173–1182.
- [94] Tang C Y, Chen N X, Zhang Q, Wang K, Fu Q, Zhang X Y. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 124–131.
- [95] Liu Y L, Chen W H, Chang Y H. Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76: 232–238.

- [96] Wu T M, Wu C Y. Biodegradable poly(lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 2198–2204.
- [97] Liu C H, Yang Y J. Effects of α -zirconium phosphate aspect ratio on the properties of polyvinyl alcohol nanocomposites [J]. *Polymer Testing*, 2009, 28: 801–807.
- [98] Wu H X, Liu C H, Chen J G, Chang P R, Chen Y, Anderson D P. Structure and properties of starch/ α -zirconium phosphate nanocomposite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77: 358–364.
- [99] Robert C T, Slade J A, Knowles D J, Jones J R. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, α -Ti(HPO₄)₂·H₂O and α -Zr(HAsO₄)₂·H₂O [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 96: 9–19.
- [100] Alberti G, Cardini-Galli P, Costantino U, Torracca E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals—ion-exchange properties of crystalline titanium phosphate [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1967, 29: 571–578.
- [101] Jia K, Pan B C, Zhang Q R, Zhang W M, Jiang P J, Hong C H, Pan B J, Zhang Q X. Adsorption of Pb²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ from waters by amorphous titanium phosphate [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 318: 160–166.
- [102] Hogarth W H J, Muir S S, Whittaker A K, Costa J C D, Drennan J, Lu G Q. Proton conduction mechanism and the stability of sol–gel titanium phosphates [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 177: 3389–3394.
- [103] Thakkar R, Chudasama U. Synthesis, characterization and proton transport properties of a mixed material—zirconium titanium phosphate, a tetravalent bimetallic acid salt [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 2720–2726.
- [104] Kim I Y, Yoo M K, Kim B C, Kim S K, Lee H C, Cho C S. Preparation of semi-interpenetrating polymer networks composed of chitosan and poloxamer [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, 38: 51–58.
- [105] Wang T, Turhan M, Gunasekaran S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan–poly(vinyl alcohol) hydrogel [J]. *Polymer International*, 2004, 53: 911–918.
- [106] Puttipipatkachorn S, Nunthanid J, Yamamoto K, Peck G E. Drug physical state and drug–polymer interaction on drug release from chitosan matrix films [J]. *Journal of Controlled Release*, 2001, 75: 143–153.
- [107] Jayakumar R, Nagahama H, Furuike T, Tamura H. Synthesis of phosphorylated chitosan by novel method and its characterization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 42: 335–339.
- [108] Wang S F, Shen L, Zhang W D, Tong Y J. Preparation and Mechanical Properties of

- Chitosan/Carbon Nanotubes Composites [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 3067–3072.
- [109] Chen C H, Wang F Y, Mao C F, Liao W, Hsieh C D. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 43: 37–42.
- [110] Khurana P, Aggarwal S, Narula A K, Choudhary V. Studies on the curing and thermal behaviour of DGEBA in the presence of bis(4-carboxyphenyl) dimethyl silane [J]. *Polymer International*, 2003, 52: 908–917.
- [111] Park S J, Kim H C. Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin [J]. *Journal of Polymer Science part b-Polymer Physics*, 2001, 39: 121–128.
- [112] Wang D Y, Liu X Q, Wang J S, Wang Y Z, Stec A A, Hull T R. Preparation and characterisation of a novel fire retardant PET/ α -zirconium phosphate nanocomposite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 544–549.
- [113] Müller C M O, Laurindo J B, Yamashita F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films [J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23: 1328–1333.
- [114] Kang D W, Choi H R, Keon D K. Stability constants of amidoximated chitosan-g-poly(acrylonitrile) copolymer for heavy metal ions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 73: 469–476.
- [115] Won W, Feng X, Lawless D. Pervaporation with chitosan membranes: Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 209: 493–508.
- [116] Mi F L, Shyu S S, Wu Y B, Lee S T, Shyong J Y, Huang R N. Fabrication and characterization of a sponge-like asymmetric chitosan membrane as a wound dressing [J]. *Biomaterials*, 2001, 22: 165–173.
- [117] Jo B W, Park S K, Kim D K. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 14–20.
- [118] Kong Y, Du H W, Yang J R, Shi D Q, Wang Y F, Zhang Y Y, Xin W. Study on polyimide/TiO₂ nanocomposite membranes for gas separation [J]. *Desalination*, 2002, 146: 49–55.
- [119] Suguna Lakshmi M, Narmadha B, Reddy B S R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 201–213.
- [120] Wang L H, Sheng J. Preparation and properties of polypropylene/org-attapulgitic nanocomposites [J]. *Polymer*, 2005, 46: 6243–6249.
- [121] Chakoli A N, Wan J, Feng J T, Amirian M, Sui J H, Cai W. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes for reinforcing of poly(L-lactide-co-e-caprolactone) biodegradable

- copolymers [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256: 170–177.
- [122] Wu H X, Liu C H, Yang Y J, Chen J G, Chang P R, Chen Y. Starch-based nanocomposites reinforced with layered zirconium phosphonate [J]. *Polymer Composites*, 2010, doi:10.1002/pc.
- [123] Tsai T Y, Wu Y J, Hsu F J. Synthesis and properties of epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69: 1379–1382.
- [124] Moedritzer K, Riyad R. The direct synthesis of α -aminomethylphosphonic Acids [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 31: 1603–1607.
- [125] Jaimez E, Hix G B, Slade R C T. A phosphate-phosphonate of titanium (IV) prepared from phosphonomethyliminodiacetic acid: characterisation, n-alkylamine intercalation and proton conductivity [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 97: 195–201.
- [126] Misaelides P, Sarri S, Zamboulis D, Gallios G, Zhuravlev I, Strelko V V. Separation of europium from aqueous solutions using Al^{3+} -and Fe^{3+} -doped zirconium and titanium phosphates [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 268: 53–58.
- [127] Yang J M, Su W Y, Leu T L, Yang M C. Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 236: 39–51.
- [128] Chen H Y, Miao M G, Ding X. Influence of moisture absorption on the interfacial strength of bamboo/vinyl ester composites [J]. *Composites Part A*, 2009, 40: 2013–2019.
- [129] Goodridge R D, Hague R J M, Tuck C J. Effect of long-term ageing on the tensile properties of a polyamide 12 laser sintering material [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29: 483–493.
- [130] Chung Y L, Ansari S, Estevez L, Hayrapetyan S, Giannelis E P, Lai H M. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79: 391–396.
- [131] Huang M F, Yu J G, Ma X F. Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites [J]. *Polymer*, 2004, 45: 7017–7023.
- [132] Avella M, De Vlieger J J, Errico M E, Fischer S, Vacca P, Volpe M G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications [J]. *Food Chemistry*, 2005, 93: 467–474.
- [133] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 183–191.
- [134] Jiang L, Shen X P, Wu J L, Shen K C. Preparation and Characterization of Graphene/Poly(vinyl alcohol) [J]. *Nanocomposites*, 2010, 118: 275–279.
- [135] Kim H, Macosko C W. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites [J]. *Polymer*, 2009, 50: 3797–3809.
- [136] Wei T, Luo G L, Fan Z J, Zheng C, Yan J, Yao C Z, Li W F, Zhang C. Preparation of graphene

- nanosheet/polymer composites using in situ reduction-extractive dispersion [J]. *Carbon*, 2009, 47: 2296-2299.
- [137] Matsuo Y, Tahara K, Sugie Y. Structure and thermal properties of poly(ethylene oxide)-intercalated graphite oxide [J]. *Carbon*, 1997, 35: 113-120.
- [138] Liu P G, Gong K C, Xiao P, Xiao M. Preparation and characterization of poly(vinyl acetate)-intercalated graphite oxide composite [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 933-935.
- [139] Xu J Y, Hu Y, Song L, Wang Q G, Fan W C, Liao G X, Chen Z Y. Thermal analysis of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73: 29-31.
- [140] Wu J, Tang Q, Sun H, Lin J, Ao H, Huang M, Huang Y. Conducting film from graphite oxide nanoplatelets and poly(acrylic acid) by layer-by-layer self-assembly [J]. *Langmuir*, 2008, 24: 4800-4805.
- [141] Kai W H, Hirota Y, Hua L, Inoue Y. Thermal and mechanical properties of a poly(epsilon-caprolactone)/graphite oxide composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 107: 1395-400.
- [142] Rehman Z, Shah W H. Thermal heat processing effects on antinutrients, protein and starch digestibility of food legumes [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91: 327-331.
- [143] Ou S Y, Li A J, Yang A H. A study on synthesis of starch ferulate and its biological properties [J]. *Food Chemistry*, 2001, 74: 91-95.
- [144] Guan J J, Eskridge K M, Hanna M A. Acetylated starch-poly(lactic acid) loose-fill packaging materials [J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 22: 109-123.
- [145] Wilhelma H M, Sierakowski M R, Souza G P, Wypych F. Starch films reinforced with mineral clay [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 52: 101-110.
- [146] Hummers W S, Richard E J R. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 1339-1339.
- [147] Wang G X, Wang B, Park J, Yang J, Shen X P, Yao J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method [J]. *Carbon*, 2009, 47: 68-72.
- [148] Chandra S, Sahu S, Pramanik P. A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2010, 167: 133-136.
- [149] Chen Y, Cao X D, Chang P R, Huneault M A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 73: 8-17.

- [150] Ma X F, Chang P R, Yang J W, Yu J G. Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75: 472–478.
- [151] Han D L, Yan L F, Chen W F, Li W. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, doi:10.1016/j.carbpol.2010.08.038
- [152] Hoover R, Ratnayake W S. Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada [J]. *Food Chemistry*, 2002, 78: 489–498.
- [153] Ratnayake W S, Hoover R, Warkentin T. Pea starch: Composition, structure and properties – A review [J]. *Starch/Stärke*, 2002, 54: 217–234.
- [154] Wang S J, Yu J L, Gao W Y. Use of X-ray diffractometry (XRD) for identification of fritillaria according to geographical origin [J]. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 2005, 1: 207–211.
- [155] Xu Y X, Hong W J, Bai H, Li C, Shi G Q. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure [J]. *Carbon*, 2009, 47: 3538–3543.
- [156] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature*, 2007, 446: 60–63.
- [157] Khulbe K C, Kruczek B, Chowdhury C, Cacne S, Matsuura T. Surface Morphology of Homogeneous and Asymmetric Membranes Made from Poly(phenylene oxide) by Tapping Mode Atomic Force Microscope [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59: 1151–1158.
- [158] Schlemmer D, Angélica R S, Sales M J A. Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites [J]. *Composite Structures*, 2010, 92: 2066–2070.
- [159] Ma X F, Chang P R, Yu J G, Stumborg M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75: 1–8.
- [160] Yu J G, Yang J W, Liu B X, Ma X F. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO–carboxymethylcellulose sodium nanocomposites [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100: 2832–2841.
- [161] Ma X F, Yu J G, Wang N. Glycerol plasticized-starch/multiwall carbon nanotube composites for electroactive polymers [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 268–273.

致 谢

本论文是在恩师刘昌华副教授的亲切关怀和悉心指导下顺利完成的。回顾三年的硕士生涯，不论是在学习上还是生活上，我都有很多的收获。此时，心中最多的是感激。

首先，我要对我的导师刘昌华副教授，表示我最诚挚的谢意。三年来，刘老师不仅在学业上给我指点迷津，帮助我开拓研究思路，同时还在思想、生活上给我以无微不至的关怀。导师不拘一格创新精神，严谨求实的治学态度，精益求精的工作作风深深的影响了我。虽历时三载，却使我受益终生。师恩如海，吾将铭记于心！同时，感谢师母杨老师对我生活上的关心和帮助。

感谢西南大学化学化工学院为我创造了有利的科研环境。感谢在我实验过程中给予我帮助的石燕、亢为、谭克俊，李青，邹建等老师们。

感谢实验室的兄弟姐妹们，正是由于你们的帮助和鼓励，我才能克服生活和学习上所遇到的困难和疑惑。我将永远记得大家在一起的美好时光。在此，我要特别感谢杨亚娟、午海霞、朱丽娜等师姐在科研过程中给予我的帮助和鼓励。

最后，我还要感谢含辛茹苦把我养大的父母，谢谢你们在我求学过程中给与我的关怀和照顾。愿永远健康快乐！

李瑞

2011年3月于橘园

作者部分相关论文题录

1. Rui Li, Changhua Liu, Jun Ma. Studies on the properties of graphene oxide –reinforced starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84: 631–637. (SCI 收录, IF:3.167)
2. Rui Li, Changhua Liu, Jun Ma, Yajuan Yang, Haixia Wu. Effect of org-titanium phosphonate on the properties of chitosan films. *Polymer Bulletin*, 2011, 67: 77–89. (SCI 收录, IF:1.014)
3. Rui Li, Changhua Liu, Jun Ma, Yajuan Yang, Haixia Wu. Preparation and Properties of Chitosan/Titanium Phosphate Composite Films. *Polymer Journal*. (Submitted)
4. Changhua Liu, Rui Li, Jun Ma, Yajuan Yang. The effect of zirconium phosphonate with different functional groups on the structure and properties of chitosan film. *Carbohydrate Research*. (Submitted)
5. Yajuan Yang, Changhua Liu, Haixia Wu, Rui Li. Preparation and characterization of films based on zirconium sulphophenyl phosphonate and chitosan. *Carbohydrate Research*, 2010, 1: 148–153. (SCI 收录, IF:2.040)
6. Jun Ma, Changhua Liu, Rui Li. Preparation and properties of castor oil-based polyurethane/ α -zirconium phosphate composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.33669. (SCI 收录, IF:1.203)
7. Jun Ma, Changhua Liu, Rui Li. The effect of interfacial interaction on structure and properties of castor oil-based polyurethane/layered zirconium phosphonate nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. (Submitted)
8. 李瑞, 刘昌华, 马俊, 王佳. 预插层剂的量对高分子壳聚糖力学性能的影响. 《中国化学会·全国第三届有机合成化学与过程学术讨论会论文集》, 2010, 208–209.

