

文章编号 : 0253-9721(2007)02-0060-04

纳米 SiO₂ 的分散对淀粉浆膜力学性能的影响

吴敏, 王萌

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要 为了探讨纳米 SiO₂ 的分散状况对纳米 SiO₂/淀粉复合浆料浆膜力学性能的影响, 采用超声波对纳米 SiO₂ 进行分散, 提取经不同时间分散的纳米 SiO₂ 水基悬浮液, 用 AFM、TEM 观察纳米 SiO₂ 的分散状况和其团聚体粒径, 并结合不同分散时间下的浆膜力学性能测试数据, 研究纳米 SiO₂ 不同分散状况下复合浆料浆膜力学性能的变化。结果表明, 当超声波分散达到 50 min 时, 纳米 SiO₂ 的分散状况较好, 并保持稳定, 用此分散液制备的浆膜力学性能最佳。

关键词 纳米 SiO₂; 淀粉; 浆膜; 分散; 力学性能

中图分类号: TS103.8461

文献标识码: A

Effect of dispersibility of SiO₂ nanoparticle on mechanical property of starch film

WU Min, WANG Meng

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In order to investigate the effect of dispersibility of SiO₂ nanoparticle on the mechanical properties of SiO₂ nanoparticles/starch film, the aqueous suspension of the SiO₂ nanoparticles, which had been dispersed by the ultrasonic technique in different duration, was observed by atomic force microscope (AFM) and transmission electron microscope (TEM). The mechanical properties of the film varying with the dispersibility of SiO₂ nanoparticles as a result of difficult duration of ultrasonic treatment were examined. The result indicated that SiO₂ nanoparticles dispersed by the ultrasonic technique for 50 minutes exhibited good dispersibility and stability, and the film prepared with this dispersion also had optimal mechanical properties.

Key words SiO₂ nanoparticles; starch; film; dispersion; mechanical property

淀粉浆料因资源丰富、价格低廉, 对天然纤维的黏附性较好, 对环境污染较小等优点在纺织经纱上浆工艺中发挥了非常重要的作用, 但是由于淀粉浆料成膜硬而脆, 自身性能尚有不足, 不能满足日益丰富多样的纱线品种和高速织机对浆纱的要求, 因而衍生了不少对淀粉浆料进行改性的技术^[1-2]。纳米 SiO₂ 可以用来提高复合材料的力学性能, 将它作为添加剂制作纳米 SiO₂/淀粉复合浆料可以赋予淀粉浆料新的性能特点, 弥补淀粉浆料自身的缺陷, 进一步提高淀粉浆料的上浆性能。纳米 SiO₂ 通常以粉体状存在, 要使它能在复合浆料中发挥特殊作用, 必须将它均匀分散, 其分散效果直接影响到复合浆料的

性能。

本文采用超声波分散纳米 SiO₂, 并将其作为填料加入淀粉中, 研制了纳米 SiO₂/淀粉复合浆料。通过实验分析不同分散条件下浆膜力学性能的变化, 研究纳米 SiO₂ 的分散状况对淀粉浆膜力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

纳米 SiO₂, 粒径 ≤ 35 nm, 比表面积 ≥ 400 m²/g, 纯度 ≥ 99.5%; 六偏磷酸钠, 分析纯, 宜兴涂溪镇徐

收稿日期: 2006-05-22

修回日期: 2006-09-05

作者简介: 吴敏(1963—), 女, 教授, 博士生。主要研究领域为新型纺织工艺以及纺织企业信息化等。E-mail: xycwxdq@sina.com。

渍化工厂;TB-225 变性淀粉,水分 $\leq 14.0\%$,灰分 $\leq 0.35\%$,蛋白质 $\leq 0.55\%$,江苏省宜兴市联营淀粉厂。

1.2 仪器

超声波清洗机, SJI 200, 33 kHz, 上海精洁超声设备制造有限公司; ZWICK 万能材料试验机, BZ2.5/TNIS, 德国; Zweigle 耐磨试验机, G552, 德国; 原子力显微镜(AFM), CSPMB000, 广州本原纳米仪器有限公司; 透射电子显微镜(TEM), 日立 H-700, 日本。

1.3 试样制备

按图1所示的工艺流程制备纳米 SiO₂/淀粉浆膜。

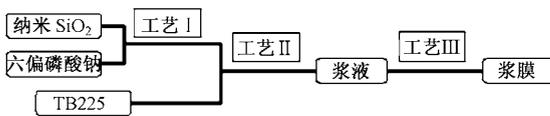


图1 纳米 SiO₂/淀粉浆膜的制备流程

Fig.1 Preparation process of SiO₂ nanoparticles/starch film

工艺 I: 为避免团聚, 采用六偏磷酸钠表面活性剂对纳米 SiO₂ 粉体表面改性。放入去离子水中, 用超声波分散, 以打破团聚体。根据实验要求, 纳米材料含量为淀粉用量的 3%; 超声频率和功率不变, 分别控制分散时间为 10、20、30、40、50、60、120 min, 制备 7 组水基纳米 SiO₂ 分散液。

工艺 II: 分别将这 7 组纳米 SiO₂-水悬浮液与淀粉混和, 配制质量分数为 6% 的调浆溶液, 以 120 r/min 的转速搅拌, 升温烧煮到 95 °C, 然后保温 1 h, 以使淀粉充分糊化。

工艺 III: 将充分糊化后的浆液冷却至 50 °C, 量取 400 mL, 浇至在玻板上, 在温度为 20 °C, 湿度为 65% 条件下自然干燥成膜, 再在恒温恒湿条件下平衡 24 h, 以待测试。

1.4 性能测试

1.4.1 浆膜断裂强度测试

将浆膜裁成长 220 mm、宽 10 mm 条状试样, 在 ZWICK 万能材料试验机上测试其断裂强力(试样夹持距离 100 mm, 拉伸速度 50 mm/min), 每种浆膜试验 30 次, 计算其平均值。浆膜断裂强度用式(1)计算:

$$\text{浆膜的断裂强度}(\text{N/mm}^2) = \frac{\text{浆膜平均断裂强力}(\text{N})}{\text{浆膜平均厚度}(\text{mm}) \times 10 \text{ mm}} \quad (1)$$

1.4.2 浆膜耐磨性测试

将制成的浆膜按照断裂强度测试所需的尺寸进行裁剪, 在 G552 耐磨试验机上试验。选用 800 目砂纸, 加压质量为 250 g, 摩擦次数为 1 000 次。每种浆

膜测试 10 次。用式(2)计算磨耗:

$$G = \frac{m_0 - m_1}{S} \quad (2)$$

式中: G 为磨耗; m_0 为磨前试样的质量; m_1 为磨后试样的质量; S 为磨损面积。

2 结果与讨论

2.1 分散时间对 SiO₂ 分散性的影响

超声波分散是一种降低纳米粒子团聚的有效方法^[3]。将用超声波分散 10、20、50、60 min 的纳米 SiO₂ 水基悬浮液滴在云母载玻片上制备试样, 采用 AFM 扫描, 所得图片如图 2 所示。扫描范围为 2 000 nm。

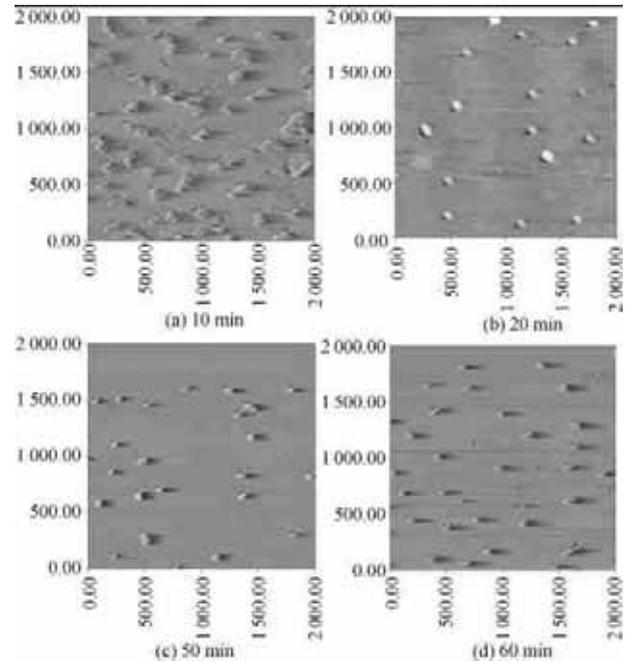


图2 不同超声波分散时间时纳米 SiO₂ 分散液的 AFM 照片

Fig.2 AFM micrographs of the dispersed liquid of SiO₂ nanoparticles dispersed by ultrasonic in different time

经过测量分别得到纳米 SiO₂ 粒子团聚体的粒径, 结果见表 1。

表 1 纳米 SiO₂ 粒子团聚体的粒径

Tab.1 Diameter of SiO ₂ nanoparticles				
分散时间/min	10	20	50	60
粒径/nm	115	102	67	52

从图 2 和表 1 可看出, 分散时间的长短对纳米 SiO₂ 水悬浮液分散度的影响很明显, 在每 10 min 为周期的分散过程中, 前 2 个周期分散后纳米 SiO₂ 粒子团聚体的粒径都在 100 nm 以上; 而最后 1 个周期

分散后团聚体的粒径已经降到50 nm范围之内,粉体平均粒径较前 2 个周期的分散,结果下降了 50%左右。可见选择适宜的超声时间是很重要的。

为了更清晰、直观地观察纳米 SiO_2 粉体的粒径及分散状况,采用透射电镜对样品进行分析。以相同超声分散工艺,分散时间定为120 min,制备纳米 SiO_2 分散液,其 TEM 照片如图 3 所示。

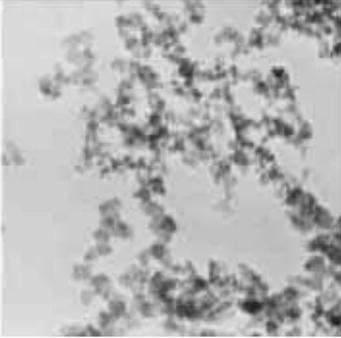


图 3 纳米 SiO_2 分散液的 TEM 照片($\times 12$ 万倍)

Fig. 3 TEM micrographs of the dispersed liquid of SiO_2 nanoparticles

从图 3 看出,试样呈现出典型纳米氧化物粒子的絮状和网状准结晶结构,单颗粒状不是十分明显。分析每个网格结构,其平均大小也是50 nm左右,因此可认为纳米 SiO_2 团聚体的平均粒径在50 nm左右。这个尺寸比原纳米 SiO_2 产品给出的指标粒径(一次结构的粒径)大出十几纳米,这是因为在纳米粉体颗粒的处理及存放过程中,出现颗粒相互连接、由多个颗粒形成较大的颗粒团簇,即团聚现象^[4],形成二次结构,这种聚集结构可能存在软团聚和硬团聚,软团聚在机械力作用下还可成为一次结构,而硬团聚则是不可逆的,只能使纳米 SiO_2 的粒子越来越大,而无法将其再次分散开。由于硬团聚的存在,纳米 SiO_2 粒子经超声分散后不能完全达到原有的一次结构,由此可以认为超声分散时间以超过50 min 为宜。

2.2 纳米 SiO_2 的分散状况对浆膜的影响

为了考察纳米材料分散状况对浆膜力学性能的影响,按照上述试样制备工艺制样,并测试复合浆膜的断裂强度和磨耗。图 4 为超声分散时间对浆膜断裂强度的影响。

如图 4 所示,随着超声分散时间的加长,淀粉浆膜的断裂强度呈现一定的上升趋势。当分散时间达到50 min时,断裂强度达到最大值,再延长分散时间,测试数据基本保持稳定,只出现了小幅波动。由

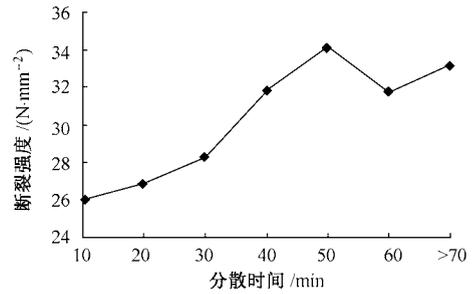


图 4 分散时间与浆膜断裂强度的关系

Fig. 4 Changes of breaking tenacity of starch film with different disperse time

此看出,适当延长分散时间对提高浆膜的力学性能,这是有影响的,同时也说明了纳米 SiO_2 粉体的团聚体粒径会影响淀粉浆膜的力学性能。

图 5 为超声分散时间对浆膜耐磨性能的影响。可以看出,随着超声分散时间的增加,浆膜的磨耗有所下降,耐磨性能有所增强。在超声分散时间达到50 min时,磨耗达到最低。

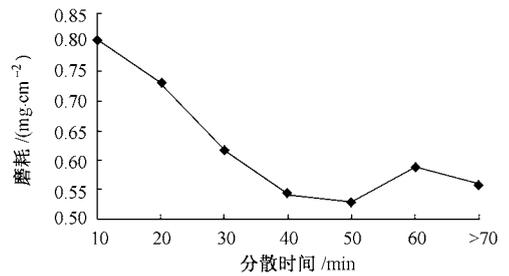


图 5 分散时间与浆膜耐磨性能的关系

Fig. 5 Changes of wear mass losses of starch film with different disperse time

纳米 SiO_2 的加入影响淀粉浆膜的力学性能,这是由于纳米 SiO_2 具有絮状和网状的准颗粒结构,其表面能高,表面严重的配位不足,易同淀粉大分子之间产生一定的物理和化学吸附作用^[5-6];另外纳米 SiO_2 具有超强吸附能力和表面活性及淤渗作用,极易与淀粉中的氧起键合作用,可提高分子间的键合力以及与基体之间的结合强度,从而提高淀粉浆膜的力学性能。

在超声分散初期,纳米 SiO_2 颗粒大都簇拥在一起,团聚现象较为严重,团聚体的粒径很大,纳米粒子表面原子比例还不是很高,表面能和活性都不足,不具有显著的表面效应。根据表 1 测试数据得知,此时的 SiO_2 粉体粒径大于100 nm,不能称为真正意义上的纳米材料,用其制备的浆膜也不能说是真正意义上的纳米复合材料,所以相对纳米级的复合材

料,它的断裂强度较低。随着超声分散时间的加长,纳米 SiO₂ 粉体的团聚体逐渐打开,粒径逐渐变小,直到不能再小为止。在图 4.5 上就表现出,当时间达到 50 min 时,浆膜的断裂强度及磨损都达到最优值,并基本保持稳定。结合图 2 和表 1,在超声分散达到 50 min 后,团聚体平均粒径也达到了一个较小而稳定的尺寸范围。此时纳米 SiO₂ 可以较好发挥其应有的性能,提高淀粉浆膜的力学性能。因此根据浆膜力学性能的变化规律,本文所使用工艺超声分散时间应不小于 50 min 为宜。

尽管超声分散用于超细粉体的分散可获得理想的分散效果,但由于能耗大,大规模使用成本太高,目前仅在实验室使用。而且在采用大功率进行超声分散时会产生大量的热,导致温度升高,纳米粉体颗粒碰撞的几率也随之增加,可能会进一步加剧团聚,因此在分散过程中应尽量避免由于持续超声时间过久导致的过热。随着超声技术的不断进步,超声分散在工业生产中应用是完全可能的。

3 结 论

1) 采用超声分散可使 SiO₂ 以纳米尺寸分散,添

加到淀粉浆料中,可以提高浆膜的力学性能。

2) 超声分散时间的长短会影响纳米 SiO₂ 粉体在水中的粒径,随着时间的增加其团聚体的粒径会减小,在达到一定时间后,粒径尺寸达到稳定。

3) 当超声分散时间达到 50 min 以上时,浆膜的力学性能最好。

4) 纳米 SiO₂ 对淀粉浆膜力学性能的影响可使淀粉/纳米 SiO₂ 复合浆料在上浆中表现出更好的性能。

FZXB

参考文献:

- [1] 周永元. 纺织浆料的现状与发展[J]. 棉纺织技术, 2000, 28(7) : 389 - 393 .
- [2] 范雪荣, 王强, 顾溶英. 外国纺织浆料的研究与进展[J]. 印染助剂, 2003, 20(3) : 5 - 8 .
- [3] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 : 145 - 146 .
- [4] Pampach R, Haberk K. Ceramic Powders [M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub Company, 1983 : 623 .
- [5] 黄志杰, 左美祥. 纳米 SiO_{2-x} 的应用[J]. 上海建材, 1999(4) : 21 - 22 .
- [6] 张茜, 汪济奎, 程树军. 纳米二氧化硅改性 CPE 的研究[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(3) : 271 - 275 .