http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯醇/有机蒙脱土/硼酸气体阻隔复合膜的制备及性能

王 鑫，逄增媛，徐 阳
（江南大学 纺织科学与工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：以有机蒙脱土（OMMT）为纳米填料、硼酸（BA）为化学交联剂协同改性可生物降解材料聚乙烯醇（PVA），通过溶液插层-流延成膜法制备了PVA/OMMT/BA复合膜。采用红外光谱、X射线衍射和扫描电镜对复合膜的结构、形貌进行了表征，探究了OMMT添加量对BA交联协同作用下复合膜的热稳定性、力学性能和气体阻隔性能的影响。结果表明，与纯PVA膜相比，添加4% OMMT的复合膜综合性能最优，最大热分解温度从258.4 ℃升高到361.6 ℃，拉伸强度从57.40 MPa提高到108.15 MPa，断裂伸长率从130.84%降低至77.60%，氧气透过率为21.0 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$，较纯PVA膜降低了80.2%。

关键词：聚乙烯醇；有机蒙脱土；硼酸；复合膜；气体阻隔性能；力学性能
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0064-07

由于传统阻隔材料（如聚偏二氯乙烯、铝箔等）在加工和再处理过程中会引发一定的环境污染问题，因此近年来，环保型高阻隔材料越来越受到研究人员的关注。聚乙烯醇（PVA）作为一种无毒、可生物降解的高分子材料，具有良好的成膜性、生物相容性和气体阻隔性等特点[1]，已成为理想的候选材料。但是PVA分子侧链上大量亲水羟基的存在使PVA对水分敏感，其阻隔性能受环境湿度影响较大，在很大程度上制约了PVA在实际应用中的使用。

针对这一问题，研究人员利用戊二醛[2]、环氧氯丙烷[3]、硼酸[4]等交联剂对PVA进行化学改性。但戊二醛、环氧氯丙烷这些化学交联剂都有一定的毒性和刺激性，容易造成环境污染。硼酸（BA）作为一种安全无毒、环境友好的无机交联剂，可与PVA的羟基发生酯化反应形成交联网络结构，通过减少PVA上亲水羟基数量来降低环境湿度对其气体阻隔性能的影响[4]。

此外有研究表明，在PVA中加入适量的纳米填料蒙脱土（MMT）或有机蒙脱土（OMMT）也是改善PVA气体阻隔性能的有效手段[5,6]。MMT作为一种典型的层状硅酸盐，成本低、来源广，具有极高的比表面积和层间阳离子交换量，在一定条件下可以与空间体积较大的有机阳离子发生置换得到OMMT，进而改善MMT的片层间距和化学微环境，以便更好地分散和剥离在聚合物基体中，赋予复合材料更多的功能性[7]。Yeum[8]利用悬浮聚合法制备了PVA/MMT纳米复合材料，研究发现MMT在PVA膜材料中主要通过创造曲折路径的方式，延长了气体分子的扩散通道，从而达到提升PVA气体阻隔性能的目的。

为提升PVA膜的综合性能，研究人员采用多重改性方法相结合[9]，取得了较好的协同改性效果。其中Jiang等[10]利用马来酸交联PVA的同时引入云母，制备了马来酸交联PVA/云母涂层，应用在阻隔纸上，提高了材料的阻隔性和力学性能。

本文为进一步提高PVA复合膜的热稳定性、力学性能与气体阻隔性能，利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）对MMT有机改性制得OMMT，然后采用溶液插层法，实现OMMT、BA

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0216
收稿日期：2022-12-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51803076）；江苏省自然科学基金资助项目（BK20180629）；中央高校基本科研业务费专项资金（JUSRP121026）
通讯联系人：徐阳，主要从事功能复合材料研究，E-mail: zh3212@vip.sina.com

与PVA基体的均匀混合，经流延成膜法制得PVA/OMMT/BA复合材料。通过傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜对复合材料的表面官能团结构及形貌进行表征，通过热重分析仪、电子万能试验机、压差法气体透过率测试仪对复合材料的综合性能进行评价，探究不同OMMT添加量对PVA/OMMT/BA复合膜性能的影响。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

聚乙烯醇（PVA1799，纯度≥99.0%）和BA（纯度≥99.8%）：国药集团化学试剂有限公司；蒙脱土：K-10，上海麦克林生化科技有限公司；CTAB（纯度≥99.0%）和硝酸银（$AgNO_3$，纯度≥99.8%）：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；商品膜聚偏二氯乙烯涂布膜：浙江广兴包装新材料有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：Nicolet iS10型，美国赛默飞世尔科技（中国）有限公司；X射线衍射仪（XRD）：D2 PHASER型，德国布鲁克AXS公司；扫描电子显微镜（SEM）：SU1510型，日本株式会社日立；热重分析仪（TGA）：TGA2型，瑞士梅特勒托利多公司；电子万能试验机：E43型，美特斯工业系统（中国）有限公司；压差法气体透过率测试仪：GTT型，德国布鲁格公司。

1.2　有机蒙脱土的制备

称取2 g MMT加入到盛有100 mL去离子水的三颈烧瓶中，室温搅拌24 h，得到MMT分散液；称取2 g CTAB置于100 mL去离子水中，在80 ℃恒温水浴锅中搅拌至完全溶解，逐滴滴加到上述分散液中，95 ℃搅拌2 h，冷却至室温，用去离子水反复洗涤抽滤3~4次至0.1 mol/L的$AgNO_3$溶液检测滤液中无Br^-。将产物置于80 ℃烘箱中干燥至恒量，研磨，过200 mesh筛，制得OMMT。

1.3　纯PVA膜的制备

称取10 g PVA加入到盛有100 mL去离子水的烧杯中，置于95 ℃恒温水浴锅中搅拌2 h至PVA完全溶解；超声30 min，然后静置12 h去除气泡；倒入玻璃培养皿内，流延成膜；在50 ℃烘箱中干燥2 h，再置于室温干燥8 h；从培养皿上剥离得到纯PVA膜，控制膜的厚度在(70±5) μm。

1.4　PVA复合膜的制备

分别称取质量0 g，0.2 g，0.4 g，0.6 g和0.8 g的OMMT（基于PVA质量0%，2%，4%，6%和8%），加入到盛有90 mL去离子水的烧杯中搅拌24 h；再分别加入10 g PVA，置于95 ℃恒温水浴锅中搅拌2 h至PVA完全溶解；加入10 mL的4%BA溶液继续搅拌1 h，得到PVA/OMMT/BA溶液。再利用上述纯PVA膜流延成膜法制得PVA复合膜，样品分别命名为P/B，P/BM_1，P/BM_2，P/BM_3和P/BM_4。

1.5　测试与表征

1.5.1　分子结构表征：采用傅里叶变换红外光谱仪分析材料的分子结构特征，扫描范围460～4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}。

1.5.2　物相和晶体结构表征：采用X射线衍射仪分析材料的物相和晶体结构，CuKα辐射源，工作电压40 kV，工作电流30 mA，扫描速率5(°)/min，衍射角1°～50°。

1.5.3　形貌表征：采用扫描电子显微镜观察膜的截面形貌，工作电压4.0 kV，测试前样品在液氮中脆断后进行喷金处理。

1.5.4　热稳定性分析：采用热重分析仪分析材料的热稳定性，测试氛围N_2，测试温度30～700 ℃，升温速率10 ℃/min。

1.5.5　力学性能测试：采用电子万能试验机测试材料的力学性能，试样标距4.0 mm，拉伸速率10 mm/min。

1.5.6　气体阻隔性能测试：采用压差法气体透过率测试仪测试材料的气体阻隔性能，测试温度23 ℃，测试相对湿度55%，测试气体O_2，测试面积5 cm^2。

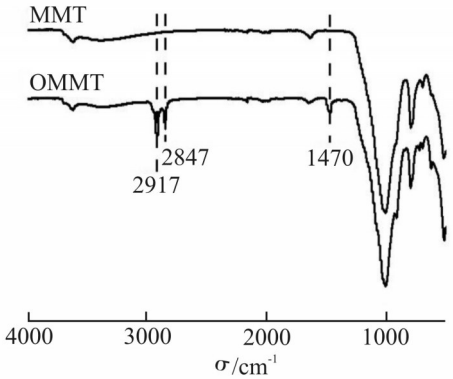


Fig. 1　FT-IR spectra of MMT and OMMT

2　结果与讨论

2.1　傅里叶变换红外光谱分析

蒙脱土改性前后的傅里叶变换红外光谱见Fig.1。对比可见，改性后的OMMT基本结构并未改变，OMMT在2917 cm^{-1}，2847 cm^{-1}和1470 cm^{-1}处出现新的特征峰，其中2917 cm^{-1}和2847 cm^{-1}处强的特征峰为C—H键的伸缩振动峰，1470 cm^{-1}处强的

特征峰为C—H键的弯曲振动峰[11]。这些特征峰的出现说明改性剂CTAB的长碳链极有可能与MMT的阳离子进行了离子交换，成功对MMT进行了有机改性。

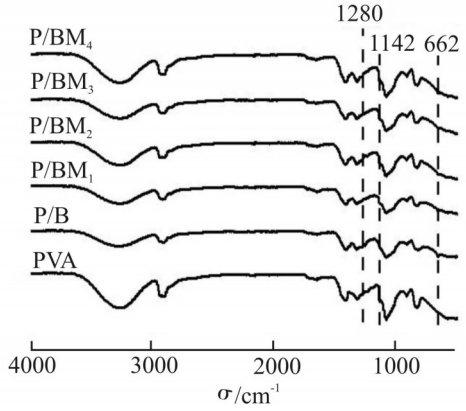


Fig. 2 FT-IR spectra of pure PVA film and PVA composite films

纯PVA膜和PVA复合膜的傅里叶变换红外光谱见Fig.2。对比可知，复合膜在1280 cm^{-1}和662 cm^{-1}处出现2个新的特征峰，分别是B—O—C和B—C键的伸缩振动峰[12]；在3000～3600 cm^{-1}范围内的羟基峰强度明显减弱并出现红移现象，这可能是PVA中羟基与BA作用形成交联酯键、同时与OMMT作用形成氢键的结果；在1142 cm^{-1}处的特征峰是PVA结晶的指纹峰，归因于O—C—C键的伸缩振动[13]。加入BA后，该处特征峰强度减弱，这可能是PVA分子链上的羟基与BA之间发生酯化反应的结果。加入OMMT后，该处特征峰强度逐渐升高，这可能是纳米填料的加入提升了PVA的结晶度。上述结果表明BA与PVA确实发生了化学交联反应，同时OMMT的添加改变了PVA的结晶相，得到了PVA/OMMT/BA复合材料。

2.2 X射线衍射分析

蒙脱土改性前后的X射线衍射谱见Fig.3。原MMT的晶面衍射峰2θ=6.06°，经CTAB改性后的OMMT衍射峰2θ=4.30°。根据Bragg衍射方程$\lambda=2d\sin\theta$，式中：d为MMT层间距，nm；θ为半衍射角，(°)；λ为入射波长，取0.154 nm，计算可以得到片层间距。对应的蒙脱土层间距由初始的1.45 nm扩大至2.05 nm，增大了41.4%，说明改性剂CTAB的长碳链已成功插入到MMT的片层间，同时将片层撑开，为后续PVA基体的插层提供了有利条件。

纯PVA膜和PVA复合膜的X射线衍射谱见Fig.4。纯PVA膜在2θ=19.7°处出现1个尖锐的衍射峰，对应着PVA的晶面衍射[14]。加入BA后，该处衍射峰强度降低，峰宽减小，这可能是由于PVA与BA反应形成的B—O—C键和交联网络结构阻止了晶体的形成，导致PVA结晶度降低。加入OMMT后，PVA的特征衍射峰强度逐渐升高，PVA的结晶度和结晶速率得到提升，与傅里叶变换红外光谱分析一致，但是OMMT的添加量存在阈值，超过4%时，PVA的结晶度反而会下降。

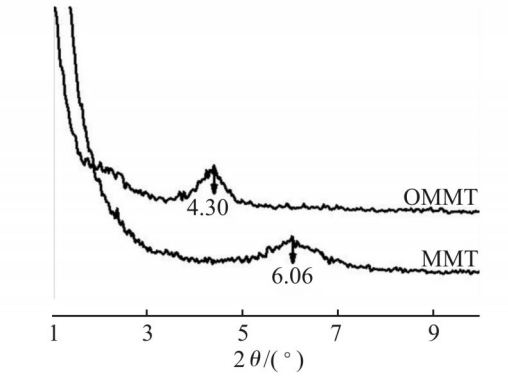


Fig. 3 XRD patterns of MMT and OMMT

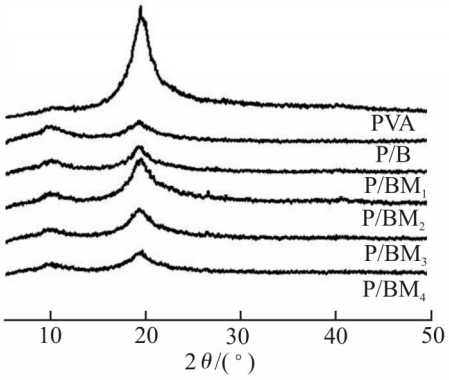


Fig. 4 XRD patterns of pure PVA film and PVA composite films

2.3 断面形貌分析

复合膜经液氮脆断后的扫描电镜图如Fig.5所示。纯PVA膜和不加OMMT的PVA/BA膜断面形貌较光洁；当OMMT添加量较少时，如Fig.5(a)和Fig.5(b)所示，膜的断面较为平整光滑，说明OMMT较均匀地分散在PVA基质中。随着OMMT添加量的增多，PVA/BA/OMMT复合膜的断面中出现了稀疏的斑点，有许多白色凸起颗粒物，如Fig.5(e)和Fig.5(f)所示，这可能是OMMT添加量过多导致分散不匀，形成聚集。

2.4 热稳定性能分析

纯PVA膜和PVA复合膜的TG曲线、DTG曲线见Fig.6。图中有3个主要的质量损失区域，其中200~390 ℃阶段的质量损失率最高且失重速率最快，主要是羧酸基团和羟基的降解。该阶段纯PVA

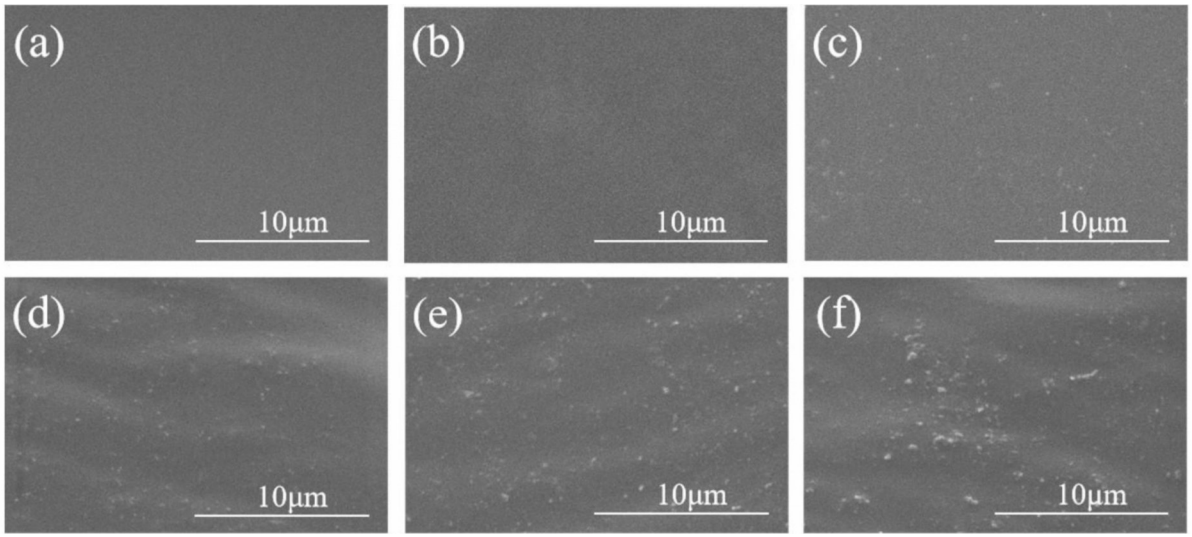


Fig. 5 SEM images of the cross section of pure PVA film and PVA composite films
(a): PVA; (b): P/B; (c): P/BM_1; (d): P/BM_2; (e): P/BM_3; (f): P/BM_4

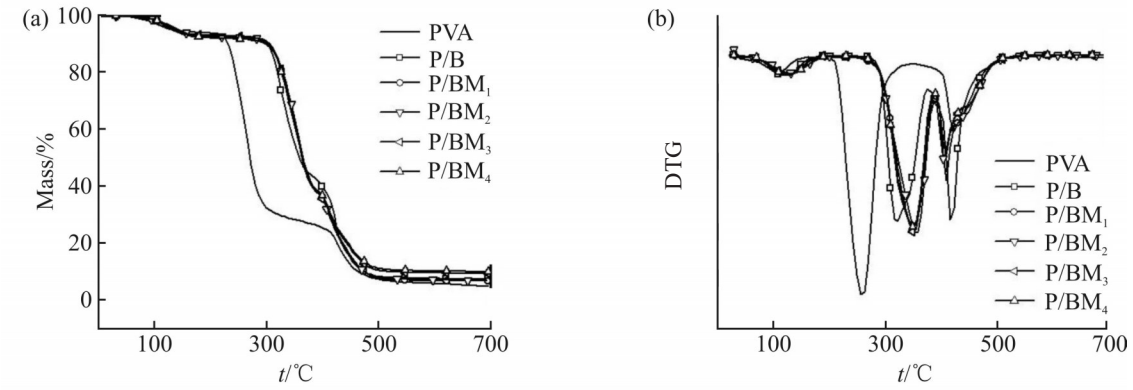


Fig. 6 (a)TG and (b)DTG curves of pure PVA film and PVA composite films

膜和PVA/BA复合膜的热分解温度分别为258.4 ℃和325.5 ℃，添加OMMT后，热分解温度明显升高，但不同添加量的差距并不明显，在添加量为4%时达到最高361.6 ℃。结果表明，BA和OMMT的加入延缓了PVA的热分解过程，对PVA的热稳定性有很好的改善作用。这可能是由于PVA与BA之间通过交联形成稳定的化学网络结构，限制PVA大分子链的运动，同时OMMT作为二维片层纳米填料，添加到PVA基体后能够阻挡气体的渗透，固定降解过程中形成的聚合物链和自由基，阻止挥发性分解产物的扩散，与完全自由的分子链相比需要更高的温度才能使分子链断裂[15]，从而提高了复合材料的热稳定性。

2.5　力学性能分析

拉伸强度和断裂伸长率是评价复合膜材料力学性能的重要指标，这决定了其使用范围和使用寿命。纯PVA膜和PVA复合膜的拉伸强度/断裂伸长率和应力-应变曲线如Fig.7所示。纯PVA膜的拉伸强度为57.40 MPa，PVA/BA复合膜的拉伸强度为68.87 MPa，较纯PVA膜提升了20.0%；随着OMMT的添加，PVA/OMMT/BA复合膜的拉伸强度呈现先升高后降低的趋势，添加量为4%时达到最高108.15 MPa，较纯PVA膜升高了88.4%，较PVA/BA复合膜升高了57.0%。这可能是由于具有高纵横比的OMMT被剥离成片层分散在PVA基体中，与PVA接触面积增大，界面作用力提升，拉伸能量易于向PVA传递[5]，从而提高了PVA的力学性能。但是OMMT添加量过多易形成聚集，使复合膜中出现应力集中，导致拉伸强度下降。复合膜的断裂伸长率随着OMMT的添加呈现一直降低的趋势，由初始的130.84%降至77.60%。这可能是由于OMMT片层的引入限制了PVA分子链的运动，导致复合膜受到外

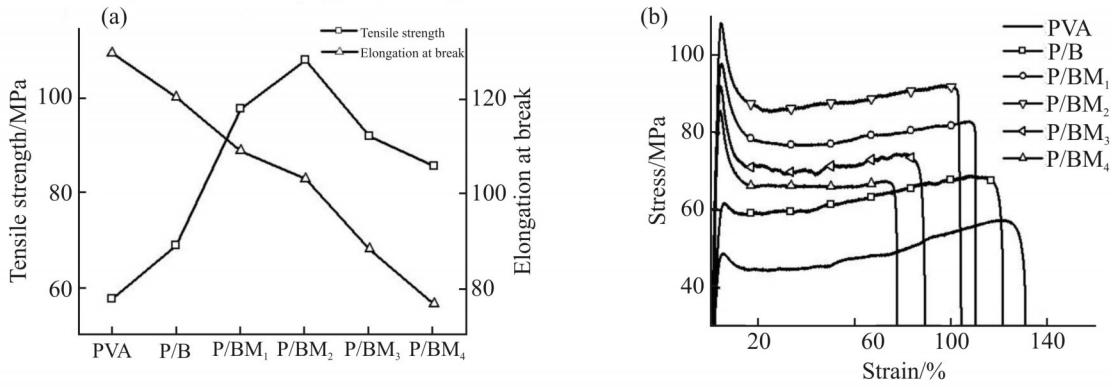


Fig. 7 (a)Tensile strength/ elongation at break and (b)stress-strain curves of pure PVA film and PVA composite films

力冲击时塑性形变受限，整体柔韧性降低。

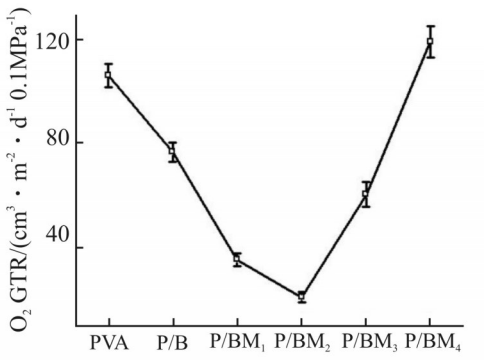


Fig. 8 O_2GTR of pure PVA film and PVA composite films

2.6 气体阻隔性能分析

纯PVA膜和PVA复合膜的氧气透过率对比如Fig.8所示。纯PVA膜的氧气透过率为106.0 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$，PVA/BA复合膜的氧气透过率为76.6 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$，较纯PVA膜降低了27.7%；随着OMMT的添加，PVA/OMMT/BA复合膜的氧气透过率呈现先降低后升高的趋势，添加量为4%时达到最低21.0 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$，较纯PVA膜降低了80.2%，较PVA/BA膜降低了72.6%。层状纳米填料OMMT由于其不可渗透的层状结构，适量添加于PVA中，可以有效提升材料的气体阻隔性。但添加过多的OMMT可能会在复合膜中产生团聚，PVA分子链仅接触于OMMT颗粒表面，并没有插入到片层间，两者之间仅存有微弱的界面作用，而且团聚的颗粒物会破坏复合膜的整体性，导致气体阻隔性能下降。

PVA/OMMT/BA复合膜的气体阻隔机理模型如Fig.9所示。首先改性剂CTAB的长碳链插入到

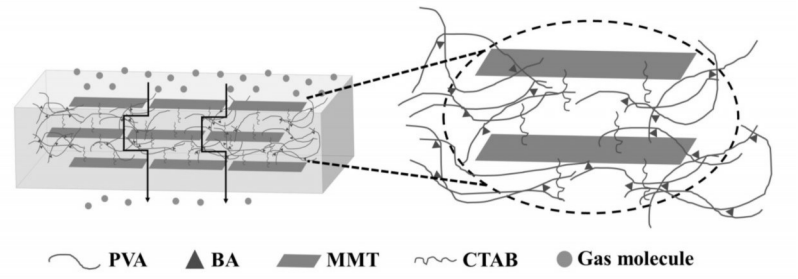


Fig. 9 Gas barrier mechanism model

Tab. 1 Properties of different gas barrier films

Sample	O_2GTR/ ($cm^3 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1} \cdot 0.1MPa^{-1}$)	Tensile strength /MPa	Maximum thermal decomposition temperature/℃
PVA/OMMT/BA film	21.00	108.15	361.6
PVA/HPMC film[17]	91.21	39.81	290
PVA/LBG/RA film[18]	4.08	38.32	305
PVDC coating film	28.82	22.30	275

MMT的片层间，MMT的层间距扩大，PVA长链分子既会通过物理吸附作用直接与MMT片层形成缠绕，又会通过氢键作用包覆住MMT片层，形成强有力的界面结合。MMT特殊的片层结构可以被看作是“纳米阻隔墙”，能够提高气体分子穿透PVA的路径曲折程度[16]，同时BA分子与PVA分子链上的羟基发生酯化反应，形成的交联网络结构限制了气体分子在膜内部的扩散，通过协同作用提升了复合材料的气体阻隔性能。

进一步对比PVA/OMMT/BA复合膜与国内外改性PVA薄膜的相关文献及商品膜（聚偏二氯乙烯PVDC涂布膜），所得结果如Tab.1所示。对比文献[17]和文献[18]，PVA/OMMT/BA复合膜在力学性能和热稳定性能方面表现突出，在气体阻隔性能方面有一定的优势，但是还存在一定的改进空间。不过较商业用PVDC涂布膜，本文制备的复合薄膜在气体阻隔性能、力学性能和热稳定性能方面均有明显优势，并且作为一种可降解的环保材料，展现了一定可替代商业用阻隔薄膜的市场竞争优势和实力。

3　结论

本文首先利用有机插层剂CTAB处理MMT，得到具有较大层间距的OMMT，然后将所得的OMMT作为纳米填料，BA作为化学交联剂协同改性PVA，通过溶液插层-流延成膜法制备得PVA/OMMT/BA复合膜材料。其中，经有机改性后的OMMT片层间距扩大了41.4%，可以允许更多的PVA分子链插入其中，提高了气体分子穿透PVA的路径曲折程度；同时，BA与PVA形成的化学交联网络限制了气体分子在膜内部的扩散，进一步增强了复合膜的气体阻隔性能。研究表明，当OMMT质量分数为4%时，与纯PVA膜相比，其最大热分解温度从258.4 ℃升高到361.6 ℃，拉伸强度从57.40 MPa提高到108.15 MPa，断裂伸长率从130.84%降低至77.60%，氧气透过率从106.0 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$降低至21.0 $cm^3/(cm^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$。综上所述，PVA/OMMT/BA复合膜相较于纯PVA膜在热稳定性、力学性能和气体阻隔性能方面均有显著提升，并在环保包装等领域中有良好的应用前景。

参考文献：

[1] Zhang X, Liu W F, Liu W Q, *et al*. High performance PVA/lignin nanocomposite films with excellent water vapor barrier and UV-shielding properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 142: 551-558.

[2] Zhang Z D, Liu Y, Lin S D, *et al*. Preparation and properties of glutaraldehyde crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane with gradient structure[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27: 228.

[3] Huang S Q, Wu L J, Li T Z, *et al*. Facile preparation of biomass lignin-based hydroxyethyl cellulose super-absorbent hydrogel for dye pollutant removal[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137: 939-947.

[4] Wang N, Zhao L P, Zhang C H, *et al*. Water states and thermal processability of boric acid modified poly(vinyl alcohol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 43246.

[5] Zhang J D, Zhang L, Li C Z, *et al*. Modified TiO_2@graphene oxide and montmorillonite synergistically enhanced multifunctional nanocomposite films[J]. Polymer Composites, 2021, 42: 2511-2522.

[6] Dai D D, Huang Y Q, Sun L, *et al*. Oxygen barrier properties of organic montmorillonite modified polyamide 11/poly (vinyl alcohol) films[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 32: 165-172.

[7] Yan H Q, Chen X Q, Bao C L, *et al*. Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo- montmorillonite for the fabrication of organo- montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled- release formulation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 191: 110983.

[8] Yeum J H. Novel poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposite microspheres via suspension polymerization and saponification [J]. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 2011, 50: 1149-1154.

[9] 刘超, 董岸杰, 张建华. 改性聚乙烯醇膜的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 3258-3269.
Liu C, Dong A J, Zhang J H. Research progress of modified polyvinyl alcohol membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6): 3258-3269.

[10] Jiang K X, Wang X W. Preparation and application of maleic acid crosslinked polyvinyl alcohol/mica coating for barrier paper [J].Progress in Organic Coatings, 2022, 170: 106937.

[11] 张浩齐, 许苗军, 李斌, 等. 聚甲基丙烯酰亚胺/有机蒙脱土泡沫的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 30-35.
Zhang H Q, Xu M J, Li B, *et al*. Properties of polymethacrylimide/organo-montmorillonite foams[J]. Polymer Materials Science &

Engineering, 2020, 36(3): 30-35.

[12] Liu Y H, Shen Y D, Li X R, *et al*. Transparent and mechanically robust polyvinyl- alcohol nanocomposites based on multiple cross- linked networks for paper- reinforcement technology[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136896.

[13] Chen B, Chen Q L, Xiao S H, *et al*. Giant negative thermopower of ionic hydrogel by synergistic coordination and hydration interactions[J]. Science Advances, 2021, 7: 7233.

[14] 左文强, 李莉, 徐大伟, 等. 聚乙烯醇中空容器的制备及热处理[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 77-83.
Zuo W Q, Li L, Xu D W, *et al*. Preparation of polyvinyl alcohol hollow container and its heat treatment[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 77-83.

[15] Klepić M, Setničková K, Lanč M, *et al*. Permeation and sorption properties of CO_2-selective blend membranes based on polyvinyl alcohol (PVA) and 1- ethyl- 3- methylimidazolium dicyanamide ([EMIM][DCA]) ionic liquid for effective CO_2/H_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 597: 117623.

[16] Cui Y B, Kumar S, Kona B R, *et al*. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites[J]. RSC Advances, 2015, 5: 63669-63690.

[17] 陈祖国, 杨福馨, 李绍菁, 等. HPMC改性PVA薄膜易氧化物残留研究[J]. 功能材料, 2020, 51(12): 12088-12093.
Chen Z G, Yang F X, Li S J, *et al*. Study on easy oxide residues of HPMC modified PVA films[J]. Journal of Texture Studies, 2020, 51(12): 12088-12093.

[18] Li C C, Yun D W, Wang Z Y. Development of shrimp freshness indicating films by embedding anthocyanins- rich rhododendron *simsii* flower extract in locust bean gum/polyvinyl alcohol matrix [J]. Materials, 2022, 15: 7557-7557.

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol/ Organic Montmorillonite/ Boric Acid Modified Gas Barrier Composite Films

Xin Wang, Zengyuan Pang, Yang Xu

(*College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

ABSTRACT: By using organic montmorillonite (OMMT) as nano-filler, boric acid (BA) as chemical crosslinking agent to co- modify biodegradable polymer polyvinyl alcohol (PVA), and the PVA/OMMT/BA composites were prepared by solution intercalation and flow forming method. The structure and morphology of the composite films were characterized by FT-IR, XRD and SEM. The effects of OMMT addition on thermal stability, mechanical properties and gas barrier properties of the BA crosslinking composite films were investigated systematically. Compared with pure PVA film, the PVA/OMMT/BA composite film with 4% OMMT show the best comprehensive performance, and the maximum thermal decomposition temperature increases from 258.4 ℃ to 361.6 ℃. And the tensile strength of the films increases from 57.40 MPa to 108.15 MPa, while the elongation at break decreases from 130.84% to 77.60% . Additionally, the oxygen permeability is 21.0 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$, which is 80.2% lower than that of pure PVA film.

Keywords: polyvinyl alcohol; organic montmorillonite; boric acid; composite films; gas barrier properties; mechanical properties