

戊二醛交联对 CCMC/PVA 复合膜性能的影响

鹿保鑫¹, 王喜刚², 周睿¹, 曹龙奎^{1,3}

(1. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319; 2. 九三集团天津大豆科技有限公司, 天津 300461; 3. 黑龙江省农产品加工工程技术研究中心, 大庆 163319)

摘要: 采用流延成膜工艺制备了 CCMC/PVA 共混复合膜, 研究了戊二醛交联剂对复合膜的透光性能和力学性能的影响。结果表明: 交联处理膜的致密性和机械性能显著提高; 当戊二醛添加量为 2% (质量分数), 体系的 pH 为 10, 交联反应温度为 85 °C, 交联时间为 35 min 时, 复合膜的拉伸强度可达 18.91 MPa, 断裂伸长率为 226%, 透光率为 75%。

关键词: 戊二醛; 交联羧甲基纤维素; 复合膜; 特性

中图分类号: TB484.3; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)09-0001-04

Effect of Glutaraldehyde Crosslinking on Performance of CCMC/PVA Blend Films

LU Bao-xin¹, WANG Xi-gang², ZHOU Rui¹, CAO Long-kui^{1,3}

(1. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China; 2. Jiusan Group Tianjin Soya Science and Technology Co., Ltd., Tianjin 300461, China; 3. Heilongjiang Farm Produce Processing Development Centre, Daqing 163319, China)

Abstract: CCMC/PVA blend film was prepared by solution mixing method. The effect of glutaric dialdehyde crosslinking agent on the hydrolytic resistance, light transmission and mechanical property of CCMC/PVA complex film were studied. The results showed that the compactness, water resisting property and mechanical property of CCMC/PVA blend film increased remarkably by crosslinking treatment. The tensile strength was 18.91 MPa, elongation at break was 226%, luminousness was 75% when the amount of glutaric dialdehyde was 2%, pH was 10, crosslinking reaction temperature was 85 °C, and reaction time was 35 min respectively.

Key words: glutaric dialdehyde; cross-linked carboxymethyl cellulose; complex film; property

绿色包装材料已成为全球塑料包装行业的关注热点^[1]。天然纤维素是一种来源广泛、无毒无害、完全生物降解、成本低廉、不与人争粮、自然界中数量最丰富的可再生资源^[2]; 然而, 由于纤维素分子间有强氢键, 取向度和结晶度较高, 高温下分解而不熔融, 成膜困难; 且纤维素薄膜刚性较强, 易脆、裂、卷曲, 环境适应性能较差, 其在塑料包装领域的应用受到了很大限制^[3]。据文献报道, 对其进行酯化、醚化、氧化、塑化等化学改性处理或与其他可降解高分子共混复合, 是解决上述问题的关键^[4-7]。

目前, 国内外对纤维素基可降解薄膜的研究报道

较多^[8-12], 但是采用戊二醛交联羧甲基纤维素/PVA 复合膜的制备工艺以及对交联膜的机械性能、耐水性能以及透光性能的研究却鲜有报道。文中以前期取得的交联羧甲基纤维素为基料, 通过交联共聚反应增强其可塑性, 采用溶液共混流延工艺, 研制一种综合性能较好的 CCMC/PVA 可降解环保型包装薄膜。

1 实验

1.1 材料与设备

材料: 聚乙烯醇(PVA), 江西江维高科股份有限

收稿日期: 2011-03-10

基金项目: 国家星火计划(2008GA670021)

作者简介: 鹿保鑫(1972-), 男, 黑龙江甘南人, 黑龙江八一农垦大学副教授, 主要研究方向为农产品加工。

通讯作者: 曹龙奎(1965-), 男, 黑龙江八一农垦大学教授、硕士生导师, 主要研究方向为农产品加工工艺与设备。

公司;交联羧甲基纤维素(CCMC),实验室自制(质量分数为2%,表观黏度 $1.26 \text{ Pa} \cdot \text{s}$);戊二醛,分析纯。

设备:JJ-1型电动搅拌机,金坛市国旺实验仪器厂;pHS-3C型pH计,梅特勒-托利多有限公司;DGG-9070A型电热鼓风干燥机,北京北方利辉试验仪器设备有限公司;XL-100A型拉力试验机,广州试验仪器厂;ZYJ-150型流延机,北京东方泰阳科技有限公司;GB303型电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;721型分光光度计,上海分析仪器总厂。

1.2 方法

1.2.1 共混膜的制备

准确称取4g交联羧甲基纤维素,用120mL蒸馏水配置成均匀的浆料于三口烧瓶中。再将1.2gPVA用80mL的热水充分溶解,冷却至室温后与上述浆料混合搅拌均匀,移入到恒温水浴锅中搅拌混合(120 r/min),并依次加入0.8g甘油,0.4g聚乙二醇400,0.4g液体石蜡,0.3g吐温以及一定量的戊二醛等改性助剂。调节浆料体系的pH和温度,交联共混反应一定时间后,过胶体磨均质化处理1~3min。然后将成膜溶液于 -0.095 MPa 真空度下脱气8min,在实验型流延机装置上流延涂膜,于 65°C 干燥2~3h后揭膜,置于室温下相对湿度为50%的干燥器内,平衡3d后测定膜的性能。

1.2.2 拉伸强度和断裂伸长率的测定

参照GB 1040.3-2006标准测定。

1.2.3 透光性能的测定

参照GB/T 2410-1980标准测定。

1.2.4 正交试验设计

据单因素试验及相关文献资料,选用戊二醛为交联改性剂,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交试验设计,考察了戊二醛用量、介质pH、交联反应温度以及反应时间四因素对复合膜拉伸强度的影响,因素水平见表1。

表1 交联反应正交试验因素水平表

Tab.1 Factors of orthogonal test on cross-linking reaction conditions

水平	A 交联剂用量*/%	B pH值	C 温度/ $^\circ\text{C}$	D 时间/min
1	1.0	10	80.0	20
2	1.5	11	82.5	25
3	2.0	12	85.0	30
4	2.5	13	87.5	35

*:表示交联剂质量占CCMC和PVA的总质量的质量分数。

2 结果与分析

2.1 戊二醛用量对共混膜力学和透光性能的影响

固定其他反应条件,考察戊二醛用量(占CCMC和PVA混合物的质量分数)对复合膜力学性能和透光性能的影响,见图1。

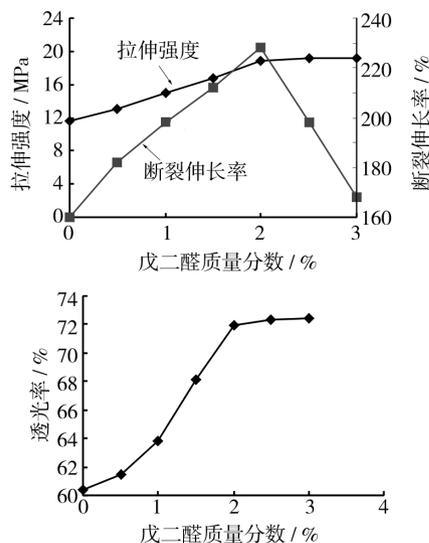


图1 戊二醛质量分数对复合膜力学性能和透光性能的影响
Fig.1 The effect of the amount of glutaraldehyde on mechanical and light transmittance performance of the complex films

由图1可见,随着戊二醛用量的增加,共混膜拉伸强度呈现上升趋势;断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势;透光率呈现先快速上升后缓慢增加的趋势。当戊二醛质量分数达到2%时,交联效果较优。这可能是由于戊二醛分子与聚乙烯醇(PVA)和改性纤维素大分子链段上的羟基发生了交联共聚反应,形成了致密均一的空间交联网状复合体系,增强了共混膜的力学性能及共混体系的相容性能^[13-15]。当交联剂过量时,交联位点过饱和,体系分子间相对滑动困难,大分子链段在外力作用下不易取向,且易产生凝胶现象,因此,复合膜力学性能和透光性能变化缓慢。

2.2 反应温度对复合膜力学性能和透光性能的影响

固定其他反应条件,改变交联反应温度,考察反应温度对复合膜力学和透光性能的影响,见图2。

由图2可知,随着交联反应温度的升高,共混膜的力学性能和透光性能出现先增加后降低的趋势。这是由于温度升高,戊二醛与体系大分子间运动加

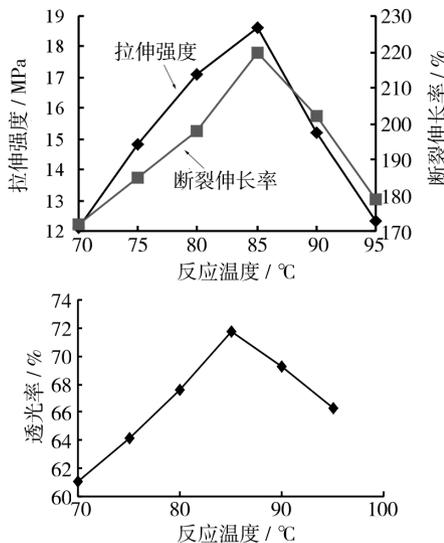


图 2 反应温度对复合膜力学性能和透光性能的影响

Fig. 2 The effect of reaction temperature on mechanical and light transmittance performance of the complex films

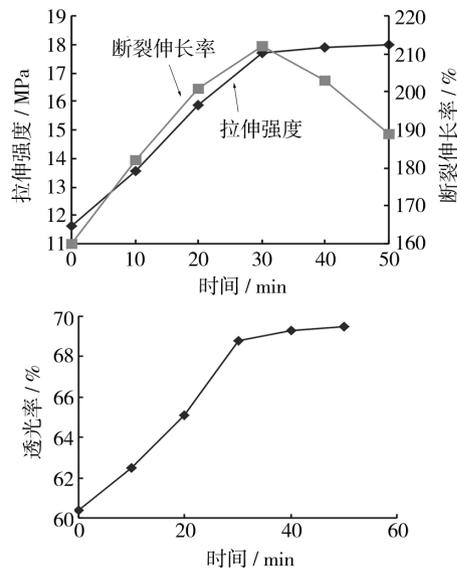


图 3 反应时间对复合膜力学性能和透光性能的影响

Fig. 3 The effect of reaction time on mechanical and light transmittance performance of the complex films

剧,交联反应位点及可及度增加,空间交联网状结构形成速率加快,体系综合性能提高。当反应温度在 85 °C 时,复合膜的力学性能和透光性能较优,但当反应温度较高时,体系性能下降。这主要是由于过高的反应温度将导致体系产生凝胶现象,体系流动性变差,成膜困难且不均匀,复合膜色泽加深,透光率下降。

2.3 反应时间对复合膜力学性能和透光性能的影响

固定其他反应条件,考察反应时间对复合膜力学性能和透光性能的影响,见图 3。

由图 3 可见,随着反应时间的延长,共混膜的拉伸强度和透光率呈现先快速增加后上升缓慢的趋势,断裂伸长率出现先增加后降低的趋势。当交联反应时间为 30 min 时,复合膜的综合性能较优。这是由于体系的交联反应程度随着反应时间的延长而增大,共混体系空间交联网状结构更加致密,分子间交联反应位点增多,刚性增强。体系反应时间较长时,交联时间对复合膜的综合性能影响较小。

2.4 pH 对复合膜力学性能和透光性能的影响

固定其他反应条件,考察体系 pH 对复合膜力学性能和透光性能的影响,见图 4。

由图 4 可知,随着体系 pH 值的增大,复合膜的力学性能呈现先降低后快速增加直到上升平缓的趋势,透光率出现先降低后增加的趋势。这是由于强碱性环境更有助于体系交联共聚反应的发生^[15]。

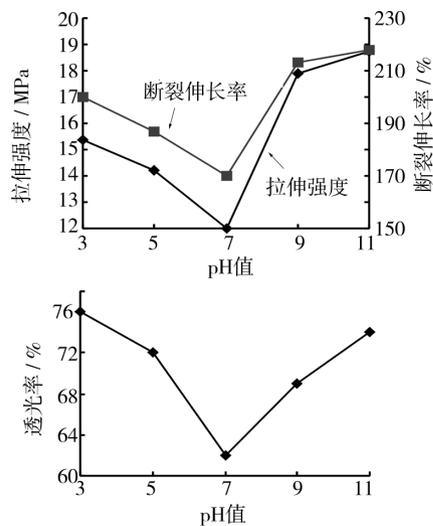


图 4 交联反应 pH 值对复合膜力学性能和透光性能的影响

Fig. 4 The effect of pH value on mechanical and light transmittance performance of the complex films

2.5 戊二醛交联反应条件的优化

固定其他反应条件,考察了 pH、交联剂用量、反应温度、反应时间 4 因素对复合膜拉伸强度的影响。正交试验结果与方差分析见表 2 和 3。

由表 2 可见,4 因素对复合膜拉伸强度影响的主次顺序为:pH>交联用量>交联剂温度>交联时间。由表 3 可见,pH 值对膜的力学性能影响显著,呈现极显著水平,交联温度和交联剂用量次之,交联反应时

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交试验结果Tab.2 Results of $L_{16}(4^5)$ orthogonal test

实验号	A 戊二醛用量/%	B pH 值	C 温度/ $^{\circ}\text{C}$	D 时间/min	E 空列	拉伸强度 /MPa
1	1	1	1	1	1	16.24
2	1	2	2	2	2	16.62
3	1	3	3	3	3	16.28
4	1	4	4	4	4	14.68
5	2	1	2	3	4	17.00
6	2	2	3	4	3	16.57
7	2	3	4	1	2	15.51
8	2	4	1	2	1	15.05
9	3	1	3	4	2	18.95
10	3	2	4	1	1	16.34
11	3	3	1	2	4	15.94
12	3	4	2	3	3	15.47
13	4	1	4	2	3	15.61
14	4	2	1	3	4	15.83
15	4	3	2	4	1	15.87
16	4	4	3	1	2	14.12
$K_1/3$	15.96	16.95	15.78	15.65	15.88	
$K_2/3$	16.03	16.34	16.24	15.81	16.30	
$K_3/3$	16.68	15.90	16.48	16.15	15.98	
$K_4/3$	15.36	14.83	15.54	16.52	15.86	
R	1.32	2.12	0.94	0.87	0.44	
因素主次						B > A > C > D

表 3 方差分析

Tab.3 Table of variance analysis

方差来源	自由度	平方和	均方和	F 值	$P_r > F$	显著性
A	3	3.485 65	1.161 8	23.86	0.013 5	*
B	3	9.587 6	3.195 8	65.62	0.003 1	**
C	3	2.237 4	0.745 8	15.31	0.025 3	*
D	3	2.108 05	0.702 6	14.43	0.027 5	*
误差	3	0.146 1	0.048 7			
总和	15	17.564 8				

间很小,方差分析与极差分析结论一致。直观效应见图 5,可见交联反应的最佳组合为:A3B1C3D4,即戊二醛的质量为 CCMC 和 PVA 干重的 2%、介质 pH 为 10、交联温度 85 $^{\circ}\text{C}$ 、交联时间为 35 min。

2.6 最佳成膜工艺条件的验证

在上述最佳制膜条件下,即交联羧甲基纤维素 4 g, PVA 1.2 g,体系加水量 200 mL,0.8 g 甘油,0.4 g 聚乙二醇 400,0.4 g 液体石蜡,0.3 g 吐温,戊二醛的质量为 CCMC 和 PVA 干重的 2%,介质 pH 为 10,交

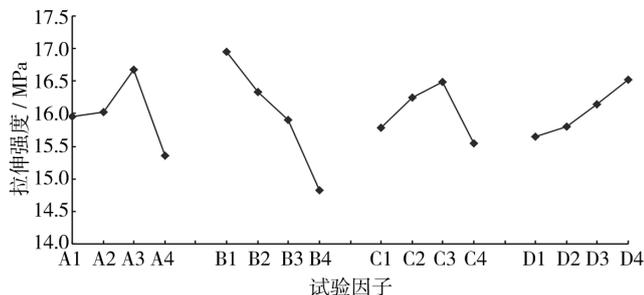


图 5 直观效应

Fig. 5 Tensile strength of the films

联温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,交联反应时间为 35 min 条件下进一步验证,复合膜最佳性能指标分别为:拉伸强度达到 18.91 MPa、断裂伸长率达到 226%、透光率达到 75%。复合膜的综合性能最优。

3 结论

1) 4 因素对膜拉伸强度影响的重要先后顺序为: pH > 交联用量 > 交联剂温度 > 交联时间。

2) 4 因素对膜的力学性能影响显著, pH 值对膜的力学性能影响呈现极显著水平,交联温度、交联剂用量、交联反应时间的影响呈现显著水平。

3) 正交试验确定了其最佳交联反应条件为:戊二醛的质量为 CCMC 和 PVA 干重的 2%、介质 pH 为 10、交联温度为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、交联时间为 35 min。

参考文献:

- [1] 徐晓凤,张光华.论包装用天然高分子膜[J].包装工程,2006,27(1):48-50.
- [2] 张田林,张所信,吴剑平,等.天然纤维素为基质的生物降解塑料研究进展[J].淮海工学院学报,2001,10(3):25-27.
- [3] 赵力超,彭志妮,游曼洁,等.增塑剂对改性纤维素膜性能的影响及其机理研究[J].食品科学,2010,31(1):105-109.
- [4] 赖小娟,李小瑞,李刚辉.甲基纤维素/聚酰胺可生物降解膜的制备及其性能[J].中国塑料,2005,19(12):61-63.
- [5] 王建清,徐梅,金政伟,等.纳米 SiO_2 /纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J].包装工程,2009,30(9):1-4.
- [6] 马浩,郑长青,李毅群.纤维素/壳聚糖复合膜的制备及结构表征[J].纤维素科学与技术,2010,18(2):33-37.

(下转第 19 页)

表 4 不同算法的结果比较

Tab. 4 Comparison of results of different algorithms

算法	GA	TD	AL	AL+CGA	PSO+SA
制造周期	16	19	16	15	16
总负载	77	91	76	79	77

4 结论

研究了 PSO 智能调度算法在印刷活件排活调度上的应用。改进了微粒群算法,并结合其它智能优化算法局部搜索的优势,将微粒群算法的全局搜索优势和其它智能优化算法的局部搜索优势相混合,将复杂的多目标优化问题,通过分层优化解决,使问题得到简化,在整体上提高了优化的精度和效率。将随机键编码应用到数字印刷活件的智能调度,改进了微粒适应度的编码排序方式,使其根据多目标数字印刷优化调度问题的实际情况不断地进行动态的优化调整,使之更适合于解决实际数字印刷排活调度问题。仿真结果验证了算法的有效性。

参考文献:

- [1] KENNEDY J, EBERHART R C. Particle Swarm Optimization[C]//Proceedings of the 1995 IEEE International Conference on Neural Networks. Piscataway, NJ: IEEE Service Center, 1995: 1942-1948.
- [2] REYNOLD C W. Flock Herds and Schools: a Distributed Behavioral Model[J]. Computer Graphics, 1987, 21(4): 25-34.
- [3] KENNEDY J. Stereotyping: Improving Particle Swarm
- (上接第 4 页)
- [7] 王建清,赵明旭,金政伟,等. 溶解工艺对离子液体法纤维素膜力学性能的影响[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 3-5.
- [8] LIMA I S, LAZARIN A M, AIROLDI Claudio. Favorable Chitosan/cellulose Film Combinations for Copper Removal from Aqueous Solutions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2005, 36(1-2): 79-83.
- [9] FENG Xian-hua, PELTON Robert, LEDUC M. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Complex Films Based on Polyvinylamine and Carboxymethyl Cellulose[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(20): 6665-6671.
- [10] XIAO Cong-ming, GAO Yong-kang. Preparation and Properties of Physically Crosslinked Sodium Carboxymethylcellulose/poly(vinyl alcohol) Complex Hydrogels[J]. Jour-

nals of Applied Polymer Science, 2008, 107: 1568-1572.

- nal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 1568-1572.
- [4] KENNEDY J, MENDES R. Population Structure and Particle Swarm Performance[C]. Proceedings of the IEEE Congress on Evolutionary Computation (CEC 2002). Honolulu, HI USA, 2002: 1671-1676.
- [5] HIGASHI N, IBA H. Particle Swarm Optimization with Gaussian Mutation[C]. Proceedings of the 2003 Congress on Evolutionary Computation. Piscataway, NJ: IEEE Press, 2003: 72-89.
- [6] 王凌, 刘波. 微粒群优化与调度算法[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- [7] PARSOPOULOS K E, VRAHATIS M N. Unified Particle Swarm Optimization in Dynamic Environments[J]. In Rothlauf Fetal (eds) Evo Workshops, 2005 (a), LNCS 3449: 590-599.
- [8] PARSOPOULOS K E, VRAHATIS M N. Unified Particle Swarm Optimization for Tackling Operations Research Problems[C]. Proceedings Swal-In Intelligence Symposium SIS, 2005(b): 53-59.
- [9] HO Shinn-ying, LIN Hung-sui, DAUB Weei-hung, et al. Orthogonal Particle Swarm Optimization and Its Application to Task Assignment Problems[J]. IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics-Part A: Systems and Humans, 2008, 38(2): 288-298.
- [10] TRELEA I C. The Particle Swarm Optimization Algorithm: Convergence Analysis and Parameter Selection [J]. Information Processing Letters, 2003, 85: 317-325.
- [11] 鹿保鑫, 陆庆明, 周睿, 等. 成膜助剂对纤维素基可降解薄膜特性的影响研究[J]. 包装工程, 2010, 31(9): 33-36.
- [12] 熊汉国, 吴俊, 卢金珍, 等. 玉米淀粉生物降解薄膜的制备及其生物降解特性的研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 18(3): 32-34.
- [13] 朱华跃, 肖玲. 戊二醛交联对壳聚糖/PVA 共混膜结构和性能的影响[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2005, 24(2): 126-129.
- [14] 陈志周, 王建清, 刘冰. 玉米淀粉-聚乙烯醇复合薄膜生产工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(8): 47-51.
- [15] 严瑞璋. 水溶性高分子[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.