

均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究

王凤仙, 杨福馨, 刘雪梅

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: 为优化薄膜的制备工艺, 采用均匀设计法, 对聚乙烯醇(PVA)/甲基纤维素(MC)薄膜吸湿性进行了研究。试验以 PVA/MC 的体积比、甘油含量、pH、戊二醛浓度为考察因素, 以吸湿率为考察指标, 建立了 4 因素 7 水平均匀设计试验, 应用 SPSS 软件对数据进行了多元一次回归分析。结果表明: 影响薄膜吸湿性的因素主次顺序为戊二醛浓度 > 甘油含量 > 体积比 > pH; 当 PVA 与 MC 体积比为 2:1, 甘油含量为 0.11 mL/(100mL), pH 为 3.06, 交联剂浓度为 2.26×10^{-4} mol/L 时, 制得的薄膜吸湿率为 2.68, 抗张强度为 42.17 MPa, 伸长率为 48.2%, 性能较优。

关键词: 聚乙烯醇; 甲基纤维素; 吸湿率; 薄膜; 均匀设计

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0032-03

Study on Moisture Absorption of Polyvinyl Alcohol-methyl Cellulose Film Optimized by Uniform Design Method

WANG Feng-xian, YANG Fu-xin, LIU Xue-mei

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Moisture absorption performance of PVA/MC film was studied using by uniform design method. Four factors seven levels uniform design test was set up. The factors were the volume rate of PVA/MC, glycerol dosage, pH, and glutaraldehyde (GA) concentration. The index was moisture absorption rate. The data was analyzed with multivariate linear regression by using SPSS statistical analysis software. The results showed that the significant order of influencing factors on moisture absorption rate of the film is GA concentration > glycerol > volume rate > pH; the optimal formula of the film is PVA /MC rate 2 : 1, glycerol 0.11 mL/100 mL, pH 3.06, and GA concentration 2.26×10^{-4} mol/L; the manufactured film has moisture absorption of 2.68, tensile strength 42.17 MPa, and elongation 48.2%.

Key words: PVA; MC; moisture absorption rate; film; uniform design method

PVA 是一种性能优良、用途广泛的水溶性聚合物^[1]。虽然 PVA 在干燥状态下有较好的化学特性, 但是其较高的亲水性限制了他的应用。PVA 可以使用醛类物质来化学改性, 且可以改变其亲水性和热化学特性。甲基纤维素(MC)是一种较好的改性纤维素, 与纤维素相比, 降低了结晶度并增加了水溶性。MC 也是一种多羟基聚合物, 能够在强酸作用下与醛类物质交联^[2]。

聚乙烯醇具有较好的化学稳定性、成膜性和亲水性, 有关 PVA 薄膜的渗透性和应用已经有了研

究^[3-7]。笔者以聚乙烯醇和甲基纤维素为原料, 添加某些助剂, 并采用均匀设计法优化 PVA 薄膜的制备工艺, 研究薄膜的吸湿性能和机械性能等。

1 实验

1.1 材料

材料: PVA, 牌号为 1799, 上海美梦佳化工科技有限公司; 甲基纤维素, 化学纯, 广州南方化玻公司; 50%戊二醛, 生工生物工程(上海)有限公司; 盐酸,

收稿日期: 2012-06-08

基金项目: 国家高技术研究发展 863 计划项目(2012AA092301)

作者简介: 王凤仙(1986—), 女, 河南商丘人, 上海海洋大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 杨福馨(1958—), 男, 贵州人, 上海海洋大学教授, 主要从事包装机械、包装工程理论教学与研究。

AR, 国药集团化学试剂有限公司; 甘油, AR, 上海长城华美仪器试剂有限公司。

1.2 仪器设备

仪器设备: GZX-GF101-3-S-II 电热恒温鼓风干燥箱(上海贺德实验设备有限公司); DF-101S 集热式磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司); DCP-K2300 电脑测控抗张试验机(四川长江造纸仪器有限公司); JA-B 分析天平(上海越平科学仪器有限公司); pHs-2F pH 计(上海精科仪器有限公司); ZKSY-20 智能恒温水浴(巩义市科瑞仪器有限公司); DW-3-60 电动搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司)。

1.3 薄膜的制备

PVA 颗粒浸泡于蒸馏水中, 在 50 ℃ 下溶胀搅拌 4 h, 然后在程序升温下于 95 ℃ 下搅拌直至溶液透明, 配成 10% 的溶液。将甲基纤维素浸泡于蒸馏水中, 在 60 ℃ 下受热溶胀并搅拌 4 h, 然后在常温下冷却搅拌直至完全溶解, 配成 2% 的溶液。将 2 种溶液按照一定的比例要求混合并持续搅拌 5 h 以达到均质。向混合溶液中添加试验所需的试剂配成成膜液, 继续搅拌达到均质, 消泡后流延成膜。

1.4 因素水平设计

根据预实验可知 PVA 与 MC 发生交联反应受某些因素的影响。设计 U7(74) 均匀设计试验, 以吸湿率为指标, 选定 PVA 与 MC 的比值 $A(x_1)$ 、甘油浓度 $B(x_2)$ 、溶液 pH $C(x_3)$ 和交联剂浓度 $D(x_4)$, 进行 4 因素 7 水平均匀设计, 按表 1 因素水平进行试验, 制备薄膜。

表 1 均匀设计因素水平

Tab.1 Factors and level table of the uniform design

序号	$A(x_1)$	$B^*(x_2)$	$C(x_3)$	$D(x_4)$
		/%		/(mol · L ⁻¹)
1	4 : 1	0.05	0.85	2.26×10^{-4}
2	3 : 1	0.08	1.30	3.39×10^{-4}
3	2 : 1	0.11	1.90	1.13×10^{-3}
4	1 : 1	0.14	2.27	2.26×10^{-3}
5	1 : 2	0.17	2.53	1.13×10^{-2}
6	1 : 3	0.20	2.89	2.26×10^{-2}
7	1 : 4	0.23	3.06	3.39×10^{-2}

* : 指甘油的量是在 100 mL 溶液的情况下滴加的

1.5 吸湿薄膜的性能测试

1) 薄膜厚度。在每张膜上任取 5 个点, 用薄膜厚度测定仪测定薄膜厚度, 并取平均值。

2) 薄膜抗张强度与伸长率^[7]。将膜剪切成 15 mm × 120 mm 的长条状, 通过电脑测控抗张试验机测试抗张强度和伸长率, 设定夹距 50 mm, 速度 50 mm/min。

3) 薄膜吸湿性能。将薄膜在 60 ℃ 下干燥 4 h, 取出称重 m_d 。将干燥的薄膜立即放入蒸馏水中 24 h, 取出薄膜用滤纸将表面的水分吸干称重 m_s 。每个实验做 5 次, 取平均值, 每克 PVA 薄膜吸湿率 m_c 计算式如下:

$$m_c = \frac{m_s - m_d}{m_d}$$

2 结果与分析

2.1 PVA/MC 体积比对薄膜性能的影响

聚乙烯醇和甲基纤维素都是含有大量羟基的聚合物, 使所制备的薄膜具有很高的吸水性。对不同体积比 PVA/MC 混合液所制薄膜吸湿性的测试结果见表 2。由表 2 可知, 聚乙烯醇所占比例超过 1 : 1, 所

表 2 不同 PVA/MC 体积比对薄膜吸湿性能的影响

Tab.2 The effect of different PVA/MC volume ratio on moisture absorption rate

PVA	MC	PVA/MC 体积比						
		4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
1.750	溶解	1.974	2.199	2.80	2.986	溶解	溶解	溶解

制备的薄膜经过 24 h 吸湿后溶胀而不溶解。相反甲基纤维素所占比例超过 1 : 1, 所制备的薄膜逐步发生了溶解。在 PVA 中添加 MC 后, 所制备的薄膜呈现较好的吸湿性, 且吸湿效果较纯 PVA 所制薄膜的吸湿效果明显增强, 原因是 MC 的添加, 溶液中亲水性羟基越多, 增大了薄膜与水的结合能力。

不同 PVA/MC 体积比对薄膜机械性能的影响见图 1, PVA 和 MC 体积比小于 1 : 1 时, 抗拉强度和断裂伸长率呈现反比例变化趋势; PVA 和 MC 体积比大于 1 : 1 时, 抗拉强度和断裂伸长率亦呈现反比例变化趋势。

2.2 均匀设计试验结果

试验过程中可以观察到, 当只有 PVA 和 MC 时, 薄膜较脆, 不易加工。添加增塑剂后, 薄膜的伸长率增大, 原因是增塑剂减少了聚合物大分子之间以及大分子内部的作用力, 增加了聚合物大分子的柔性^[8]。均匀设计试验结果见表 3。

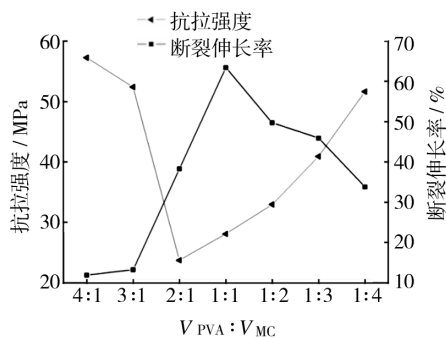


图1 不同PVA/MC体积比对薄膜机械性能的影响

Fig. 1 The effect of PVA/MC volume ratio on mechanical properties of the film

表3 均匀设计试验结果

Tab.3 Test results by uniform design method

x_1	x_2	x_3	x_4	m_c
1	2	3	6	0.80
2	4	6	5	2.16
3	6	2	4	2.59
4	1	5	3	2.54
5	3	1	2	1.42
6	5	4	1	1.49
7	7	7	7	2.62

采用SPSS软件对均匀设计试验进行多元一次线性回归分析,反映吸湿性的回归方程是 $y = 11.227x_1 + 407.762x_2 + 0.52x_3 - 923.041x_4 - 65.166$,复相关系数 $r = 0.977$, $P = 0.045 < 0.05$,表明回归方程有显著性。即PVA与MC的比值、催化剂浓度和交联剂浓度的一次项对综合评分是有影响的,回归方程有意义,在置信水平 $1 - 0.05 = 0.95$ 下,是可信的。从系数的绝对值可以看出:影响薄膜吸湿性能的各因素作用大小顺序为 $x_4 > x_2 > x_1 > x_3$,即戊二醛浓度 $>$ 甘油 $>$ 体积比 $>$ pH。由回归方程分析知, x_1, x_2, x_3 的系数为正,最优条件取下限; x_4 的系数为负,最优条件取上限。

实验发现,当甘油含量 $> 0.11 \text{ mL}/(100 \text{ mL})$ 时,薄膜放置时间长会有析出;同时当PVA和MC体积比 $\leq 1:1$ 时薄膜的透明度以及表面平滑特征较差。综合回归曲线模型以及前期单因素试验,可选择最佳优化配方为PVA与MC体积比为 $2:1$,甘油含量为 $0.11 \text{ mL}/(100 \text{ mL})$,pH为 3.06 ,交联剂浓度为 $2.26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

2.3 验证试验

吸湿率的预测值为 3.52 ,实测值为 2.68 。抗张

强度为 42.17 MPa ,伸长率为 48.2% 。

3 结论

1) 通过均匀设计试验得出在PVA/MC体积比、甘油、pH和戊二醛浓度在制备薄膜过程中对抗压强度影响因素的作用顺序为戊二醛浓度 $>$ 甘油 $>$ 体积比 $>$ pH。

2) 薄膜的吸湿性优化配方选择为PVA与MC体积比为 $2:1$,甘油含量为 $0.11 \text{ mL}/(100 \text{ mL})$,pH为 3.06 和交联剂浓度为 $2.26 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,此条件下制得的薄膜吸湿率为 2.68 ,抗张强度为 42.17 MPa ,伸长率为 48.2% 。

参考文献:

- [1] 孙义明,周建刚,彭少贤,等. 薄膜用聚乙烯醇改性的研究现状及进展[J]. 包装工程,2004,25(3):4-6.
SUN Yi-ming, ZHOU Jian-gang, PENG Shao-xian, et al. The Recent Situation and Progress of Study on PVA Used for Films[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3): 4-6.
- [2] PARK J S, PARK J W, RUCKENSTEIN E. Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of PVA/MC Blend Hydrogels[J]. Polymer, 2001, 42(9): 4271-4280.
- [3] KUSHWAHA V B. Permeation of Molecules through Different Polymeric Membranes[J]. Applied Polymer Science, 1999, 74(14): 3469-3472.
- [4] YEOM C K, LEE K H. Pervaporation Separation of Water-acetic Acid Mixtures through Poly(vinylalcohol) Membranes Crosslinked with Glutaraldehyde[J]. Membrane Science, 1996, 109(2): 257-265.
- [5] AMANDA A, KULPRATHIPANJA A, TOENNESEN M, et al. Semicrystalline Poly(vinylalcohol) Ultrafiltration Membranes for Bioseparations[J]. Membr Sci, 2000, 176(1): 87-95.
- [6] GUDEMAN L F, PEPPAS N A. pH-sensitive Membranes from Poly(vinylalcohol)/Poly(acrylicacid) Interpenetrating Networks[J]. Membr Sci, 1995, 107(3): 239-248.
- [7] HICKEY A S, PEPPAS N A. Mesh Size and Diffusive Characteristics of Semicrystalline Poly(vinylalcohol) Membranes Prepared by Freezing/thawing Techniques[J]. Membr Sci, 1995, 107(3): 229-237.
- [8] 陈来鹏,陆金锚,沈君. 聚乙烯醇薄膜的制备及其力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(11): 43-45.
CHEN Lai-peng, LU Jin-mao, SHEN Jun. Preparation and Mechanical Properties of PVA Membrane[J]. China Plastic Industry, 2005, 33(11): 43-45.