

完全醇解型PVA包装薄膜的耐水性研究

郝喜海, 陶芳香, 何维

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要:目的 在保持聚乙烯醇(PVA)良好的水溶性、成膜性及生物降解性的基础上,提高聚乙烯醇薄膜的耐水性。方法 采用完全醇解型PVA制备水溶性PVA包装薄膜,对薄膜进行化学交联处理、热处理,以及化学交联处理及热处理相结合等3种方式,研究其对薄膜结构和性能的影响。结果 经饱和硼酸溶液化学交联处理后,PVA薄膜的吸湿率明显降低,大致可以确定硼酸溶液的最佳温度为70℃,最佳浸渍时间为5 min;经热处理后的PVA薄膜耐水性得到改善。结论 经2种方式综合处理的PVA薄膜,既发生了化学交联又产生了结晶结构,其分子内亲水性羟基数量减少的同时,分子链的排列也更加规整有序,与单一处理方式相比,耐水性能得到较大改善。

关键词: 聚乙烯醇; 包装薄膜; 化学交联; 热处理; 耐水性

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)03-0040-06

Water Resistance of Complete Alcoholysis PVA Packaging Films

HAO Xi-hai, TAO Fang-xiang, HE Wei

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: As an environmental polymer compound, polyvinyl alcohol (PVA) shows excellent water-solubility, film forming and biodegradability properties. But the production, promotion, and application of PVA film are largely restricted by its poor water resistance. This study aimed to improve the water resistance of PVA films. Complete alcoholysis type PVA1799 was used to prepare water-soluble PVA packaging film, and the effects of chemical cross-linking treatment, heat treatment, cross-linking treatment combined with heat treatment on the structure and performance of the film were studied. Analysis showed that the moisture absorption rate of PVA film decreased obviously after adding saturated boric acid solution. The basic optimal temperature of boric acid bath was 70 °C and the optimal immersion time was 5 minutes. The water resistance of PVA film was improved by heat treatment. Through two-way combined processing, not only the chemical cross-linking but also crystalline structure occurred in PVA film. The number of hydrophilic hydroxyl groups within the molecule reduced, and the molecular chain arrangement became more regular and orderly. Compared with the single processing mode, the waterproof performance was greatly improved.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; packaging film; chemical cross-linking; heat treatment; water resistance

聚乙烯醇(PVA)在各行各业都具有十分重要的应用^[1],这和它优异的性能密不可分。在薄膜行业中,由于PVA薄膜较其他薄膜具有更好的成膜性、亲水性、抗污性,因而常被用来制备成分离膜、水处理膜、渗透膜等材料。由于PVA大分子链上含有大量的羟基,极易与水发生反应,制备的薄膜在空气中极易吸

潮,遇水则发生溶胀甚至是溶解,所以必须经过一定的改性处理才能改善PVA薄膜的耐水性。由于大量亲水性羟基的存在,想要降低其亲水性就必须减少其分子链上的羟基数量,PVA耐水性改性机理是使分子链上的羟基部分封闭或者全部封闭,一般通过化学手段加入交联剂来实现提高耐水性的目的,而选择合适

收稿日期: 2015-07-11

作者简介: 郝喜海(1962—),男,吉林东丰人,湖南工业大学教授,主要研究方向为生态型功能包装材料、通用包装技术。

的交联剂与PVA薄膜发生交联十分关键,交联剂的浓度也会对PVA薄膜造成一定的影响。

在交联剂的选择上,由于硼酸价格低廉,来源广泛,便于贮存,处理起来简单方便,因而它对于PVA薄膜来说是非常合适的交联剂。文中使用硼酸作为交联剂,对以完全醇解型PVA为主要原料所制得的薄膜进行交联改性处理,拟研究在不同的饱和硼酸溶液温度下,不同的浸渍时间对PVA薄膜的耐水性能以及各项其他性能的影响,并通过红外光谱法、TG热分析法对硼酸与PVA薄膜的交联效果进行测试表征。

在物理处理方面,应用最为广泛的是对薄膜进行热处理,处理操作方便且简单,热处理温度和时间对薄膜的性能有着明显的影响。在薄膜工业中,热处理已经被广泛应用在其他薄膜材料上,但是对PVA薄膜的应用较少。研究中可对PVA薄膜进行不同温度、不同时间的热处理,研究处理温度及时间的变化对PVA薄膜性能的影响,尤其着重研究其对薄膜耐水性能的影响。

1 化学交联和热处理对PVA薄膜耐水性的影响

1.1 化学交联处理

1) 不同浸渍时间对吸湿率的影响。PVA薄膜试样经过 50 ℃ 的饱和硼酸溶液不同浸渍时间处理后吸湿率的变化关系见图 1。随着浸渍时间的增长,薄膜的吸湿率迅速下降,在 5 min 左右时,薄膜的吸湿率开始趋于平缓,且在一定时间后薄膜的吸湿率基本不再发生变化。比较不同时间薄膜的吸湿率可以发现,其差值随着时间变化越来越小,吸湿率不会因吸湿时间的增加而发生变化。

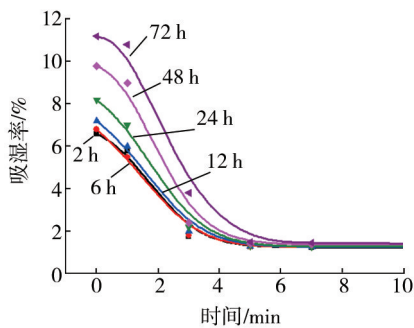


图1 浸渍时间与PVA薄膜吸湿率的变化关系
Fig.1 Relationship between immersion time and absorbent rate of PVA film

2) 不同溶液温度对吸湿率的影响。PVA薄膜经

过不同温度的饱和硼酸溶液浸渍处理后吸湿率的变化关系见图 2。随着溶液温度的逐渐上升,薄膜的吸湿率先减小后增大。比较 20 ℃ (室温) 下经过交联的 PVA 薄膜在 2 h 和 72 h 后的吸湿率可以看到明显差距。随着溶液温度的升高,差距逐渐减小,在 70 ℃ 左右达到最小,之后又逐渐增大。薄膜 72 h 的吸湿率随着溶液温度的升高,吸湿率由 9.8% 减小至 0.26%,之后逐渐增大。

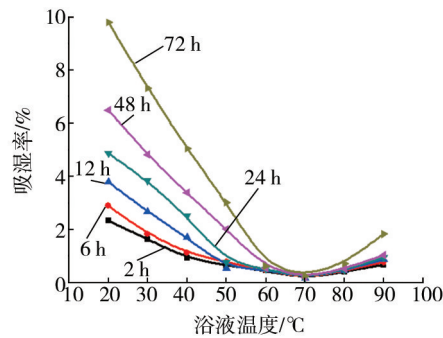


图2 溶液温度与PVA薄膜吸湿率的变化关系
Fig.2 Relationship between solution temperature and absorbent rate of PVA film

3) PVA薄膜水接触角测试。对在不同温度的饱和硼酸溶液中浸渍 5 min 后的 PVA 薄膜的接触角进行测试,见图 3。可知,未经处理的 PVA 薄膜的接触角为 32.9°,经交联处理后的 PVA 薄膜水接触角有所增大。随着溶液温度的逐步上升,PVA 薄膜的水接触角先变大后减小。当溶液温度升至 70 ℃ 时,水接触角达到最大(44.2°),之后逐渐减小,表示薄膜的亲水性先变小后变大,当溶液温度为 70 ℃ 左右时达到最佳。

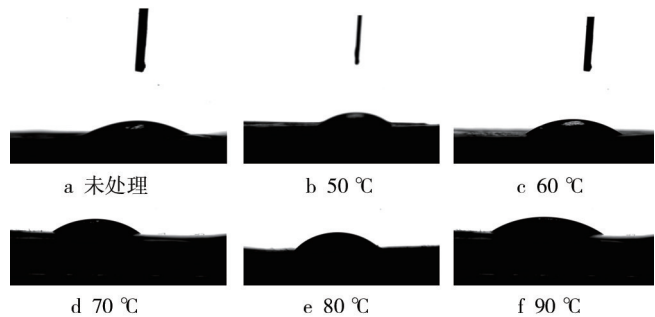


图3 不同的溶液温度对PVA薄膜水接触角测试
Fig.3 Water contact angle test of PVA film at different solution temperature

4) PVA薄膜红外光谱分析。经过 70 ℃ 的硼酸溶液交联处理 10 min 后的 PVA 薄膜与未经过交联处理的薄膜的红外测试见图 4。图 4 中曲线 1 代表未经交联处理的 PVA 薄膜,曲线 2 代表经交联处理后的 PVA

薄膜。曲线1的—OH伸缩振动峰明显强于曲线2的—OH伸缩振动峰,表明薄膜的亲水性减弱,耐水性得到提高。

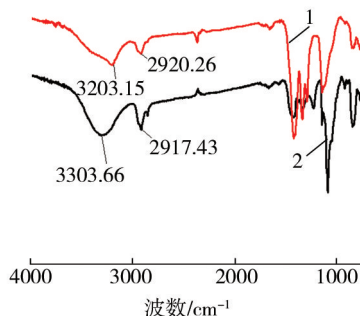


图4 PVA薄膜的红外光谱图分析

Fig.4 IR spectra of the PVA film

5) PVA薄膜的TG分析。PVA薄膜在70℃饱和硼酸溶液中经不同时间处理后的TG分析见图5,温度由30℃升至120℃,PVA薄膜的质量保留率下降明显。温度继续升高,质量保留率开始变得平缓,PVA分子内的结合水由于氢键在高温下断裂而脱出,质量保留率略微下降。

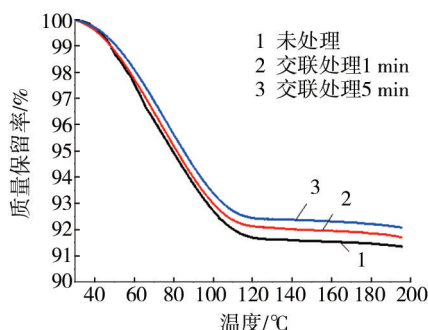


图5 不同浸渍时间的PVA薄膜TG分析

Fig.5 TG analysis of the PVA film with different immersion time

经过硼酸处理的PVA薄膜质量保留率下降速率小于未经过处理的PVA薄膜,且硼酸处理时间较长的PVA薄膜质量保留率下降速率相对较小。经交联处理后的PVA薄膜亲水性降低,耐水性提高。

1.2 热处理

1) 热处理时间和温度对PVA薄膜热失重率的影响。PVA薄膜经过不同温度和时间的热处理后失重率的关系变化曲线见图6,当加热时间一定时,热处理温度越高,薄膜的失重率也越大。当热处理温度一定时,加热时间越长,薄膜的失重率也同样越大。PVA薄膜在热处理温度为50℃时,随着加热时间的逐渐增

加,薄膜的失重率微弱上升,且变化很小。当温度升高至80℃时,PVA薄膜因吸潮存在的水分迅速挥发,失重率明显增大。从图7可知,热处理温度升高至120℃时,曲线迅速下降,表明薄膜的质量保留率显著下降。在120~180℃温度区间,高温造成PVA分子内的氢键越来越不稳定,分子内的结合水也逐渐挥发,质量保留率缓慢降低。

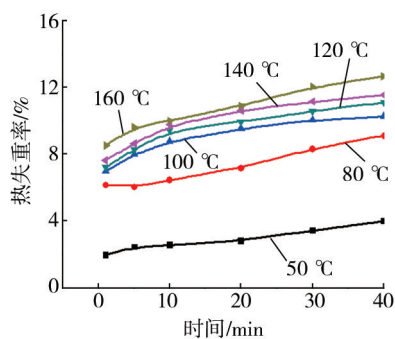


图6 热处理时间和温度对PVA薄膜失重率的影响

Fig.6 Effects of heat treating temperature and time on weight loss rate of PVA film

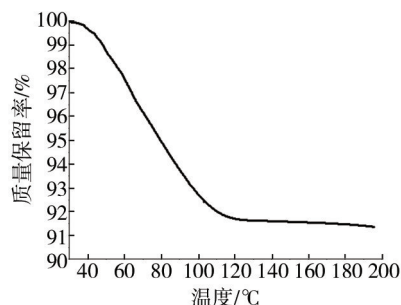


图7 PVA薄膜的TG曲线

Fig.7 TG curve of PVA film

2) 热处理时间和温度对PVA薄膜溶解性的影响。PVA薄膜通过不同温度、不同时间的热处理后的溶解性变化曲线见图8,热处理对PVA薄膜在水中的溶解性有较大影响。在热处理温度一定的条件下,加热时间越长薄膜在水中的溶解时间也就越长,溶解性越弱。在热处理时间一定的条件下,热处理温度逐渐上升,薄膜在水中的溶解时间也逐渐增长,溶解性逐渐减弱。通过热处理后的PVA薄膜尽管亲水性明显降低,但是仍然无法耐沸水。

3) PVA薄膜的红外光谱分析。PVA薄膜经过不同温度热处理5 min后的红外光谱图见图9。曲线1—5分别为50,80,110,140,170℃下热处理10 min后的PVA薄膜。从曲线1和曲线2可以看到,曲线2在1140 cm⁻¹处形成了一个新的特征峰,而曲线1则没有,

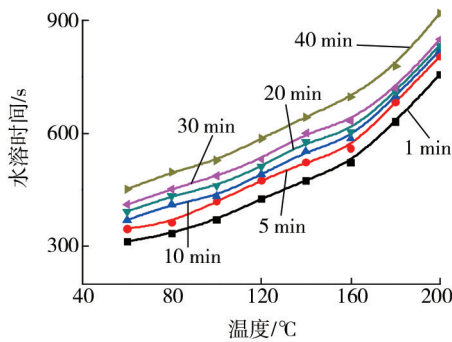


图8 热处理时间和温度对PVA薄膜溶解性的影响
Fig.8 Effects of heat treating temperature and time on water solubility of PVA film in isothermal water bath

说明薄膜经过 80 ℃ 热处理后,分子内部形成了新结晶结构,而薄膜在较低处理温度下,薄膜内部结晶度并未发生改变。对比曲线 2 和曲线 4 可以看到,相同处理时间条件下,热处理温度逐步上升,C—C 伸缩振动峰明显增强,说明薄膜的结晶度不断提高。

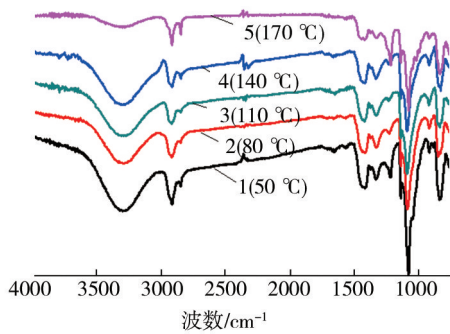


图9 PVA薄膜经不同温度热处理 5 min 后的红外光谱
Fig.9 The IR spectra of heat treated PVA film at different temperatures for 5 min

4) PVA 薄膜的 SEM 分析。在不同温度下经过热处理 5 min 后的 PVA 薄膜表面扫描电镜图见图 10。可以看出,在 120 ℃ 下热处理后的 PVA 薄膜分子链排布比 60 ℃ 下热处理后的更加规整有序,因此,在处理时间不变的情况下,处理温度的升高可以提高薄膜的力学性能和耐水性能。

2 化学交联与热处理相结合对 PVA 薄膜的耐水性影响

经过化学交联提高薄膜的交联度,或者经过结晶处理提高薄膜的结晶度都可以提高 PVA 薄膜的耐水性。Yu 等^[2]总结了化学交联对 PVA 的改性处理手段^[3-4]。Peppas 等^[5-8]着重研究了热处理方法。虽然已

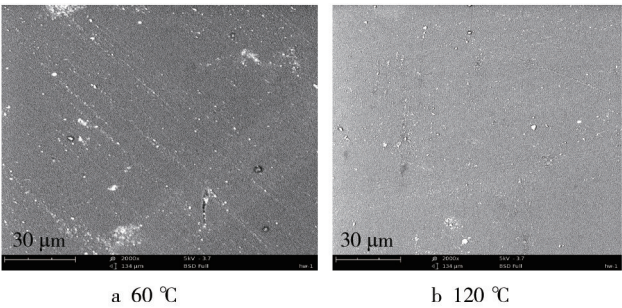


图 10 PVA 薄膜在不同温度热处理 5min 后的 SEM 图
Fig.10 The SEM image of heat treated PVA film at different temperatures for 5 min

经有许多文献通过化学交联和热处理方法来改善 PVA 的性能,但是化学交联与物理交联结合处理后必然会有不同的特性。

PVA 经硼酸处理后只具备了一定程度的化学交联,对薄膜分子内的结晶度没有任何贡献^[9],而 PVA 在水中极易发生溶胀,会在薄膜表面形成溶胀层,表示薄膜的结构遭到破坏。PVA 薄膜与硼酸在水溶液中的酯化交联反应是可逆的,当温度逐渐升高,酯化反应生成的水分子逐渐脱出使得反应不能朝反方向进行,PVA 薄膜的交联结构得以稳定。热处理条件对 PVA 薄膜交联度、结晶度都有较大的影响^[10]。

对溶液流延法制备的 PVA 薄膜先用饱和硼酸溶液进行交联处理,然后对其进行热处理,可以考察 2 种处理方式和处理条件对薄膜结构和性能的影响。

2.1 耐水性 PVA 薄膜的制备

首先制备 PVA 薄膜,将所制得的 PVA 薄膜浸入 70 ℃ 的饱和硼酸溶液中进行交联反应,交联时间为 5 min。交联后的膜干燥、备用。再将经化学交联处理后干燥备用的 PVA 薄膜放入 120 ℃ 的烘箱中处理 30 min。耐水性 PVA 薄膜制备见图 11。

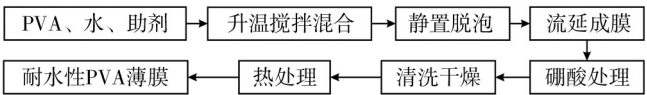


图 11 耐水性 PVA 薄膜制备
Fig.11 Preparation flowchart of water-resistant PVA film

2.2 实验结果

分别采用化学交联(70 ℃ 饱和硼酸溶液),热处理(120 ℃),化学交联与热处理相结合的方法对 PVA 薄膜进行处理,得到 4 种不同的 PVA 薄膜,并对 PVA 薄膜的性能进行测定,见表 1。

表1 不同方式处理的PVA薄膜
Tab.1 PVA films with different treatments

试样代号	薄膜处理方式	薄膜处理时间/min
A1	未处理	—
A2	化学交联	5
A3	热处理	30
A4	化学交联后热处理	5+30

1) 不同处理方法对PVA薄膜的溶胀率的影响。不同处理时间、不同处理方式的PVA薄膜溶胀率对比数据见表2。经处理后的薄膜溶胀率明显降低,且经过化学交联的薄膜相同时间内溶胀率较热处理小,经过化学交联及热处理的薄膜溶胀率与其他处理相比更低,说明其耐水性最优。薄膜在水中浸渍10 min后,薄膜逐渐溶胀至最大,1 h后,溶胀率几乎不变。这说明薄膜有较强稳定性,溶胀至一定程度后不会随时间而继续溶解胀大。

表2 不同时间、不同方式处理的PVA薄膜(厚度为25 μm)的溶胀率

Tab.2 Swelling rate of PVA slow-release film treated with different methods and different time (thickness 25 μm)				
	%			
时间/min	A1	A2	A3	A4
5	62	45	50	38
10	64	42	57	36
60	68	49	55	32
1440	69	41	56	34

2) 不同处理方法薄膜的红外光谱分析。不同处理方法下PVA薄膜的红外光谱见图12。可以看出,经过化学交联处理的PVA薄膜在3200~3700 cm⁻¹处的特征峰明显减弱,说明羟基经过化学交联后数量明显减少,导致薄膜亲水性降低。经过热处理的薄膜内部有结晶结构产生,所以在1140 cm⁻¹处的C—C伸缩振动峰明显强于未经热处理的薄膜,结晶度越高则分子链结构排列越规整,薄膜的亲水性降低。经过化学交联及热处理后的PVA薄膜,既发生了化学交联,又产生了稳定的结晶结构,所以其亲水性得到了明显改善。

3) 不同处理方法薄膜的SEM分析。不同处理方法下PVA薄膜在80℃水中浸泡10 min后放大2000倍的SEM图见图13。未经处理的PVA薄膜在经水浸泡后出现了大量微孔,孔径较为一致,且分布较为密集(图13a)。经化学交联或热处理后的PVA薄膜经水浸泡后微孔数量较少,且微孔分布不均匀(图13b和c),

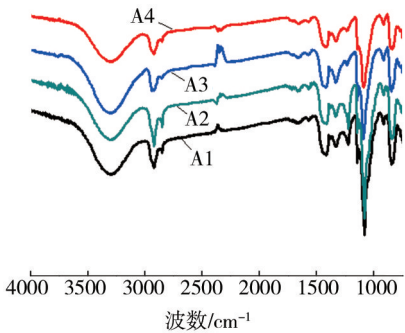


图12 不同处理方式的PVA薄膜红外光谱
Fig.12 IR spectra of PVA films with different treatments

说明处理后薄膜的交联度或结晶度增大,导致薄膜耐水性提高。经过化学交联及热处理后的薄膜经水浸泡后出现极少数微孔,且孔径也较小(图13d)。由此可见,经化学交联及热处理后的薄膜相比其他方式,薄膜的耐水性能得到了明显提升。

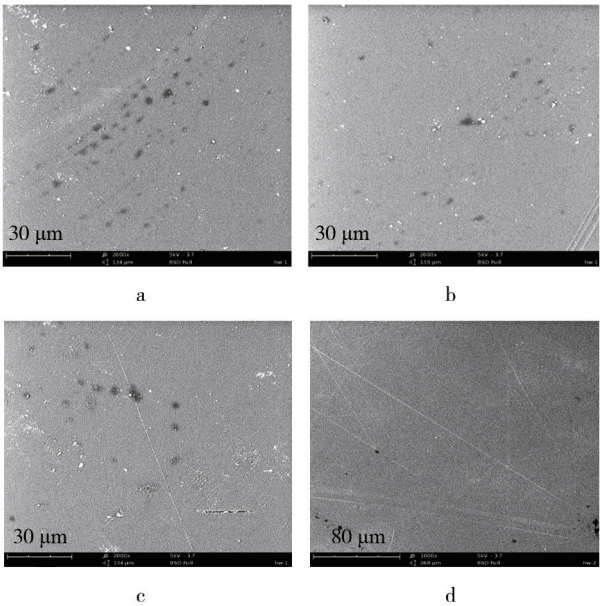


图13 不同方式处理的PVA薄膜在80℃水中浸泡10 min后SEM图
Fig.13 SEM images of PVA film immersed in 80℃ water bath for 10 min after different treatments

4) 不同处理方式对PVA薄膜水接触角的测试。由图14可以看出,PVA薄膜在经过处理后,水接触角度数明显增大,这说明薄膜的表面湿润程度显著降低^[11-12],薄膜经过处理后亲水性减小,耐水性提高。对比图14a与d可知,经过化学交联及热处理的薄膜水接触角度数由未处理的34.3°提高至53.5°,增大了35.8%,且相比其他方式水接触角度数也较大,这表明经过化学交联及热处理的薄膜耐水性最佳,薄膜亲水性降低最为明显。

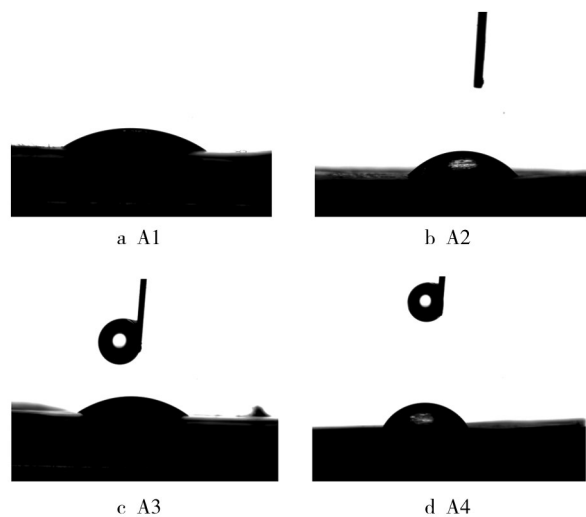


图14 不同处理方法PVA薄膜的水接触角测试

Fig.14 Water contact angle test of PVA slow-release/control-release films with different treatments

3 结语

以完全醇解型PVA1799为原料,采用溶液流涎法制备了PVA薄膜,并对PVA薄膜进行了化学交联、热处理、化学交联后热处理等3种方式处理,且对薄膜的各项性能,特别对耐水性进行了分析。

1) PVA薄膜经饱和硼酸溶液交联处理后,通过对红外光谱等进行分析可知,随着溶液温度的升高及浸渍时间的增加,PVA薄膜与硼酸的酯化反应逐渐达到平衡,PVA分子内的羟基逐渐减少,亲水性降低,耐水性增强,薄膜吸湿率明显降低。根据吸湿率的变化,综合考虑生产效率,大致可以确定硼酸浴的最佳温度为70℃,最佳浸渍时间确定为5 min。

2) 随着热处理温度和时间增加PVA薄膜的失重率增大,水溶性降低,水溶时间增加。热处理温度的变化在很大程度上改变了PVA膜的水溶性,只有在80℃以上处理5 min以上,PVA薄膜的耐水性才能得到提高,在80℃以下延长处理时间对PVA薄膜的耐水性的提高没有帮助。相同温度下,热处理时间延长,PVA薄膜易脆化。经综合考虑,热处理温度应在120℃,时间少于30 min。

3) 经化学交联及热处理后的PVA薄膜,既发生了化学交联,又产生了稳定的结晶结构,所以亲水性较单一处理方式得到了明显改善,耐水性得到了提高。

综上所述,PVA薄膜经过化学交联及热处理后,交联度与结晶度均得到了提高,其分子内亲水性羟基数量减少的同时分子链的排列也更加规整有序,较单

一处理方式相比,其耐水性能得到很大改善。

参考文献:

- [1] 钟雪丽,杨志霞,郭培宽.一种无毒水基防锈剂的研制及其性能[J].表面技术,2014,43(3):115—119.
ZHONG Xue-li, YANG Zhi-xia, GUO Pei-kuan. Preparation and Antirust Performance of a Nontoxic Water-based Rust Inhibitor[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 115—119.
- [2] YU J, LEE C H, HONG W H. Performances of Crosslinked Asymmetric Poly(Vinyl Alcohol) Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation[J]. Chem Eng Process, 2002, 41(8): 693—698.
- [3] KIM K J, LEE S B, HAN N W. Effects of the Degree of Crosslinking on Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Membranes[J]. Polym J, 1993, 25(12): 1295—1302.
- [4] YEOM C K, LEE K H. Pervaporation Separation of Water-acetic Acid Mixtures through Poly(Vinyl Alcohol) Membranes Crosslinked with Glutaraldehyde[J]. J Membrane Science, 1996, 109(2): 257—265.
- [5] PEPPAS N A. Infrared Spectroscopy of Semicrystalline Poly(Vinyl Alcohol) Networks[J]. Makromol Chem, 1977, 178(2): 595—601.
- [6] PEPPAS N A. Tear Propagation Resistance of Semicrystalline Polymeric Networks[J]. Polym J, 1977, 18(2): 403—407.
- [7] PEPPAS N A, HANSEN P J. Crystallization Kinetics of Poly(Vinyl Alcohol)[J]. J Appl Polym Sci 1982, 27(12): 4787—4797.
- [8] MALLAPRAGADA S K, PEPPAS N A. Dissolution mechanism of Semicrystalline Poly(Vinyl Alcohol) in water[J]. J Polym Sci Part B: Polymer Physics, 1996, 34(7): 1339—1346.
- [9] 王艳丽,杨虎,许振良.化学交联与热处理对PVA膜制备的影响[J].化学工程,2006,34(8):36—39.
WANG Yan-li, YANG Hu, XU Zhen-liang. Influence of Chemical Crosslinking and Heat Treatment to Preparation of PVA Films[J]. Chemical Engineering, 2006, 34(8): 36—39.
- [10] 北京有机化工厂研究所.聚乙烯醇的性质和应用[M].北京:纺织工业出版社,1979.
Beijing Organic Chemical Plant Research Institute. Properties and applications of polyvinyl alcohol[M]. Beijing: Textile Industry Press, 1979.
- [11] 董耀华,郭娜,刘涛,等.载银自抛光/低表面能环保涂层的制备及其耐微生物附着性能研究[J].表面技术,2015,44(3):100—106.
DONG Yao-hua, GUO Na, LIU Tao, et al. Research on the Preparation of Ag-loaded Self-polishing/Low Surface Energy Coating and Its Antifouling Ability[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 100—106.
- [12] 张琳琳,王修春,牛玉超,等.铝合金低乙醇含量硅烷化处理技术的研究[J].表面技术,2015,44(5):9—14.
ZHANG Lin-lin, WANG Xiu-chun, NIU Yu-chao, Research of Aluminum Silane Treatment Technology with Low Ethanol Content[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 9—14.