

聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜透光率与雾度

张莉琼¹, 陈珊², 许境填¹, 吕云帆¹, 赵素芬¹, 刘晓艳¹, 涂志刚¹

(1.中山火炬职业技术学院, 中山 528436; 2.广东华鑫检测技术有限公司, 东莞 523400)

摘要: 目的 研究影响聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜透光率和雾度的因素。方法 以甘油、山梨醇为复配增塑剂, 将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇按一定质量比混合后水浴恒温共混, 流延干燥制备包装膜, 研究共混温度、共混时间、基料配比、复配增塑剂配比对包装膜透光率和雾度的影响。结果 魔芋精粉和聚乙烯醇按质量比为 1:10 混合, 在水浴温度 80 ℃下恒温共混 3 h, 加入质量分数为 10%的复配增塑剂, 复配增塑剂中山梨醇和甘油的质量比控制在 1:2~1:3 时制备的包装膜透光率和雾度达到最佳。结论 各因素对包装膜的透光率和雾度有较大影响, 原因是它们能促使魔芋葡甘聚糖分子和聚乙烯醇分子形成强烈的协同作用。

关键词: 聚乙烯醇; 魔芋葡甘聚糖; 透光率; 雾度

中图分类号: TB484.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)15-0084-05

Light Transmittance and Haze of Poly (Vinyl Alcohol)-Konjac Glucomannan Packaging Film

ZHANG Li-qiong¹, CHEN Shan², XU Jing-tian¹, LYU Yun-fan¹, ZHAO Su-fen¹, LIU Xiao-yan¹,
TU Zhi-gang¹

(1.Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China;

2.Guangdong Huaxin Testing and Inspection Technology Co., Ltd., Dongguan 523400, China)

ABSTRACT: It aims to study the factors that influence the light transmittance and haze of poly (vinyl alcohol)-konjac glucomannan packaging film. With glycerol and sorbitol as compound plasticizer, purified konjac powder and poly (vinyl alcohol) were blended by water bath at constant temperature based on certain mass ratio, and then stretched and dried to prepare the packaging film. Effect of blending temperature, blending time, basic material proportioning and mixed ratio of plasticizer on the light transmittance and haze of the packaging film was studied. Purified konjac powder and PVA were mixed in accordance with the mass ratio of 1:10, and blended by water bath at 80 ℃ for 3 h. Then 10% mixed plasticizer was added. When the mass ratio of sorbitol and glycerol in the plasticizer was controlled at 1:2~1:3, the light transmittance and haze of the packaging film was the best. In conclusion, various factors have a great influence on light transmittance and haze of packaging film, because that they can help konjac glucomannan molecules and polyvinyl alcohol molecules form strong synergy.

KEY WORDS: poly (vinyl alcohol); konjac glucomannan; light transmittance; haze

魔芋是我国的特产资源, 由其提取的魔芋葡甘聚糖(KGM)具有水溶性、成膜性、可生物降解性等

特点, 因此近年来以提高魔芋精粉附加值的热塑性为目的的研究逐渐兴起^[1-7]。我国目前的聚乙烯

收稿日期: 2015-12-22

基金项目: 中山市科技发展专项资金及科学事业费项目 (2014A2FC240)

作者简介: 张莉琼 (1982—), 女, 江西定南人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为包装新材料。

醇(PVA)树脂产量居世界首位, 聚乙烯醇薄膜具有优良的透明度、光泽性、气体阻隔性、强韧性、耐撕裂性和耐磨性等优点, 并在一定条件下具有水溶性和生物降解性^[8-14]。

透光率和雾度是包装膜最重要的光学性能之一。华中农业大学的王运 2006 年报道^[15]以魔芋精粉(KF)糊化后与聚乙烯醇(PVA)共混, 同时加入增塑剂甘油、交联剂甲醛共混后流延成膜, 制备的薄膜透光率仅在 77%左右。

PVA 分子链为锯齿直链型, 结构规整性, 结晶度高, 由于其分子结构中含有大量的羟基, 分子内或分子间均易形成较强的氢键, 熔融加工较难。魔芋葡甘聚糖分子容易聚集, 含有大量羟基, 其分子链间也存在氢键作用, 加工困难。这里采用溶液共混方法, 在聚乙烯醇与魔芋葡甘聚糖共混制备过程中, 添加复配增塑剂甘油、山梨醇, 可使 PVA/KGM 共混体系充分塑化制备出包装膜。山梨醇化学性能稳定, 是良好的保湿剂和界面活性剂; 甘油为三羟基化合物, 对羟基类大分子化合物可作为增塑剂使用。两者复配制备增塑剂不仅改善了包装膜的加工性能, 还增大了共混体系中的界面活化能, 使得聚乙烯醇与魔芋葡甘聚糖相容性增加, 制备出的包装膜的透光率和雾度能得到较大改善, 文中试验主要研究了聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜透光率和雾度的影响因素, 以期扩大其应用价值。

1 实验

1.1 主要原料

原料: 魔芋精粉为食品级(魔芋葡甘聚糖质量分数>95%), 由湖北惠葡生化科技有限公司生产; 聚乙烯醇为工业级, 由日本可乐丽公司生产; 山梨醇、甘油为分析纯, 均由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 实验工艺及测试方法

首先称取一定量的魔芋精粉加入乙醇, 过滤、烘干、纯化后备用。纯化后的魔芋精粉与聚乙烯醇(5 g)按一定的质量比共混溶于 100 mL 蒸馏水中, 加入一定量复配增塑剂, 恒温搅拌一定时间后制得膜液, 最后将制得的膜液超声消泡后流延于平板玻璃上, 自然干燥成膜, 取膜厚度在 0.3~0.4 mm 之间为所需样品测试性能。

膜厚度的测定: 在每张膜上分别均匀地取 5 点, 用测厚仪器测该点膜的厚度, 然后求出平均数, 即为每张膜的膜厚度 d 。

透光率/雾度参照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》来进行测试。

2 结果与讨论

2.1 共混温度对包装膜光学性能的影响

将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)按 1:5 的质量配比混合, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 加入质量分数为 10%的复配增塑剂(甘油和山梨醇的质量比为 1:1), 共混 2.5 h, 分别改变共混温度为 50, 60, 70, 80 和 90 °C, 测定其光学性能, 结果见图 1。

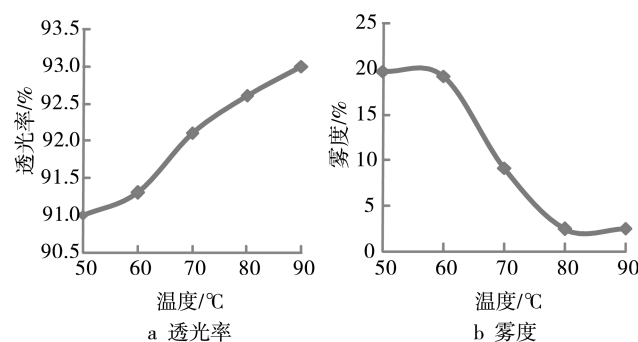


图 1 共混温度对包装膜的影响

Fig.1 Effect of blending temperature on packaging film

共混膜的制备中使用水作为溶剂体系, 在加热的过程中不仅能使魔芋葡甘聚糖溶胀, 聚乙烯醇溶解, 还能在复配增塑剂的作用下增加分子热运动的几率, 克服纯粹的分子间力, 提供更多的能量以破坏原有聚乙烯醇和魔芋葡甘聚糖结晶区分子链间的氢键作用, 有利于魔芋葡甘聚糖分子中的羟基和聚乙烯醇分子中的羟基形成新的氢键作用, 这种新氢键的形成随温度的升高共振更为明显, 使体系达到相容状态, 表现出随着共混温度的升高, 包装膜的透光率明显增大, 且均保持在 91%以上, 具备高透明性。包装膜的雾度随着温度的升高有减小的趋势, 在 80 °C 后雾度较为稳定, 在 2.5%左右, 故共混温度在 80 °C 较为合适。

2.2 共混时间

将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)按质量比为 1:5 混合, 溶于 100 mL 蒸馏水中, 加入质量分数为 10%的复配增塑剂(甘油与山梨醇的质量比为 1:1), 在水浴温度 80 °C 时分别反应 2, 2.5, 3, 3.5, 4 h 来测定其光学性能, 结果见图 2。

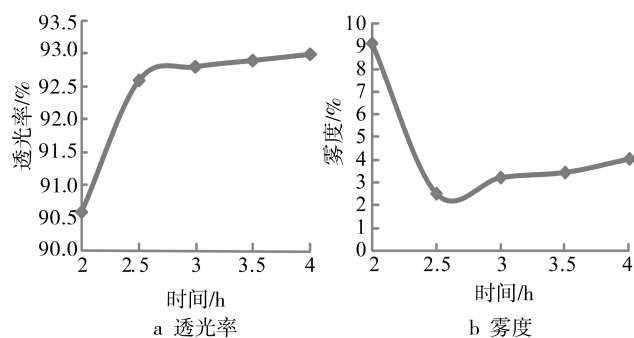


图2 共混时间对包装膜的影响

Fig.2 Effect of blending time on packaging film

魔芋葡甘聚糖是交联高分子聚合物,大分子链之间存在相互作用,在水溶液体系发生溶胀。这个过程是小分子化合物水分子、甘油分子和山梨醇分子先后渗入聚合物内部,与魔芋葡甘聚糖和聚乙烯醇的某些链段混合,使高分子体积膨胀。随着时间的变化和搅拌作用的促进,魔芋葡甘聚糖和聚乙烯醇的高分子链段能分散在水溶液中,魔芋葡甘聚糖达到溶胀平衡,结晶聚合物聚乙烯醇溶解,魔芋葡甘聚糖、聚乙烯醇之间形成新的氢键作用,此时包装膜水溶液体系不再继续胀大,光通量透过制备的包装膜时基本稳定,故图2中显示共混3h后透光率变化趋势不大,保持在92.8%~93%之间。时间的变化也会导致小分子化合物的不停运动,表观出在新的氢键作用未形成前,雾度偏大,共混3h后雾度稳定在3%~4%之间,变化幅度不大,综合考虑共混时间取3h较为适宜。

2.3 基料配比

将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)混合,溶于100 mL蒸馏水中,加入质量分数为10%的复配增塑剂(甘油与山梨醇的质量比为1:1),共混3h,在水浴温度为80℃时魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)的分别按质量比为1:4, 1:6, 1:8, 1:10, 1:12加入制备包装膜并测定其光学性能,结果见图3。

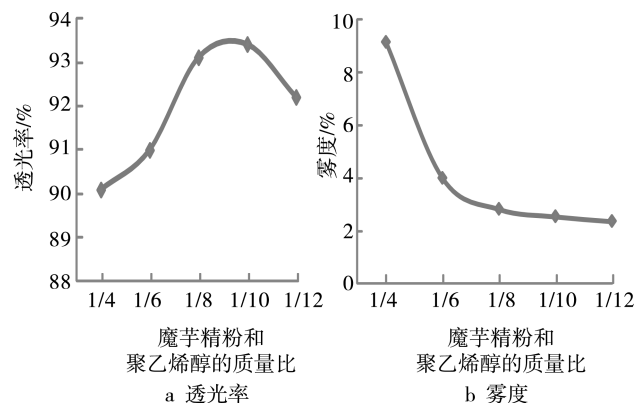


图3 基料比对包装膜的影响

Fig.3 Effect of basic material proportioning on packaging film

加入的魔芋精粉的质量越大,膜液中魔芋葡甘聚糖到达溶胀平衡状态的时间延迟,且魔芋精粉含量过大时,膜液粘度增加,魔芋葡甘聚糖分子中的羟基和聚乙烯醇分子中的羟基形成新的氢键作用几率降低,高分子链段相互纠结,体系相容性下降,表现出光通量透过时受到阻碍,制备的包装膜透光率较低,雾度较大。由图3中可以看出当魔芋精粉和聚乙烯醇质量比为1:10时包装膜的透光率到达最高值93%,雾度则为2.56%,此时膜液体系中魔芋葡甘聚糖分子和聚乙烯醇分子形成新的氢键作用达到最大,相容性最佳。

2.4 复配增塑剂配比

将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)按质量比为1:10混合,溶于100 mL蒸馏水中,在水浴温度80℃时共混3h,加入质量分数为10%的复配增塑剂,调整增塑剂中山梨醇和甘油的的质量比分别为1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5,制备包装膜并测定其光学性能,结果见图4。

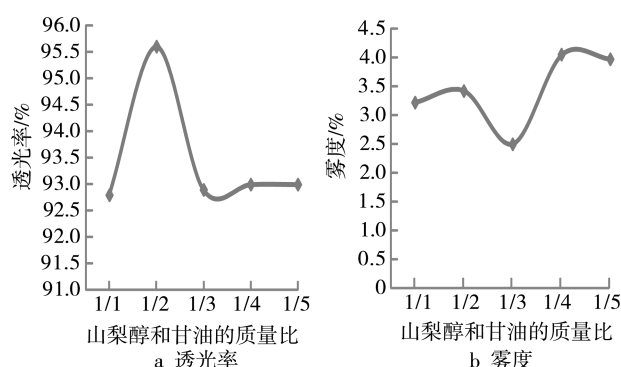


图4 复配增塑剂比对包装膜的影响

Fig.4 Effect of mixed ratio of plasticizer on packaging film

王郁等^[16]认为山梨醇含量的增加能使有氢键作用的水分子数随之增加,水分子蒸发时所需要的热量也随之增多,从而水的蒸发峰会向高温偏移,能有效抑制聚乙烯醇加工过程中的剧烈发泡行为,有利于改善其稳定热塑加工性。

复配增塑剂如加入量较少时,难以保证魔芋葡甘聚糖和聚乙烯醇分子得到充分塑化;当加入量增大时,塑化剂分子与大分子相容性有限,容易造成塑化剂迁移和析出现象,导致薄膜雾度偏大。要使塑化剂分子与大分子形成更强的氢键作用,破坏魔芋葡甘聚糖和聚乙烯醇分子自身结构中分子链内部和分子链间的氢键而得到充分塑化,在加入质量分数为10%的复配增塑剂中,山梨醇和甘油质量配比为1:2~1:3时,制备的包装膜透光率在92.9%~95.5%之间,雾度在2.5%~3.5%之间,综合性能较为理想。

3 结语

共混温度、共混时间、基料配比、复配增塑剂配比均对聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖包装膜光学性能有较大影响,这可能是由于各因素促使魔芋葡甘聚糖分子中的羟基和聚乙烯醇分子中的羟基形成新的氢键,增大体系相容性,形成强烈的协同作用。将纯化过的魔芋精粉和聚乙烯醇(5 g)按质量比为1:10混合,在水浴温度为80℃下恒温共混3 h,加入质量分数为10%的复配增塑剂,复配增塑剂中山梨醇和的甘油质量比控制在1:2~1:3,制备的包装膜光学性能达到最佳,此时包装膜透光率在92.9%~95.5%之间,雾度在2.5%~3.5%之间,可满足市售包装薄膜光学性能要求。

参考文献:

- [1] 胡盛,周红艳,杨眉,等. 聚乙烯醇-魔芋葡甘聚糖/凹凸棒石包装材料的制备与性能[J]. 非金属矿, 2015, 38(1): 19—21.
HU Sheng, ZHOU Hong-yan, YANG Mei, et al. Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol-konjac Glucmannan/Attapulgitte Packagings[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(1): 19—21.
- [2] 张莉琼,赵素芬,刘晓艳,等. 魔芋葡甘聚糖-卡拉胶可食性共混膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 45—47.
ZHANG Li-qiong, ZHAO Su-feng, LIU Xiao-yan, et al. Preparation and Performance Study of Konjac Glucmannan-Carrageenan Edible Blend Film[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 45—47.
- [3] 庞冬梅,黄少玲,吴宇梅,等. 羟丙基纤维素/魔芋葡甘聚糖共混膜的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 65—67.
PANG Dong-mei, HUANG Shao-ling, WU Yu-mei, et al. Preparation and Property of Hydroxypropylcellulose/Konjac Glucmannan Packaging Films[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(7): 65—67.
- [4] 张宁,隋思瑶,王亚静,等. 魔芋葡甘聚糖-甲基纤维素可食膜的制备及其性能研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(16): 302—307.
ZHANG Ning, SUI Si-yao, WANG Ya-jing, et al. Study on Preparation and Performance of Konjac Glucmannan/Methylcellulose Edible Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(16): 302—307.
- [5] 石云,刘金权,洪键. 魔芋葡甘聚糖的化学改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 21—23.
SHI Yun, LIU Jin-quan, HONG Jian. Advances in Research of Chemical Modification of KGM[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(2): 21—23.
- [6] 徐晓萍,陈厚荣,郑优,等. 魔芋葡甘聚糖/淀粉复合改性研究进展[J]. 食品工业科技, 2014, 33(3): 371—375.
XU Xiao-ping, CHEN Hou-rong, ZHENG You, et al. Advance on Composite Modification of Konjac Glucmannan/Starch[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 33(3): 371—375.
- [7] 李真,朱维波,尹研婷,等. 聚糖/魔芋葡甘聚糖/透明质酸钠共混多孔膜的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(5): 160—163.
LI Zhen, ZHU Wei-bo, YIN Yan-ting, et al. Preparation and Morphology of Chitosan/Konjac Glucmannan/Sodium Hyaluronate Blend Porous Membrane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(5): 160—163.
- [8] 胡安,高桂枝,朱伟,等. 硼砂尿素包装改性聚乙烯醇制备可降解包装材料[J]. 塑料, 2013, 42(3): 103—105.
HU An, GAO Gui-zhi, ZHU Wei, et al. Preparation of Modified PVA Biodegradable Packaging Materials by Borax and Urea[J]. Plastic, 2013, 42(3): 103—105.
- [9] 高喜平,刘捷,汤克勇,等. 明胶/聚乙烯醇共混包装膜的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 111—113.
GAO Xi-ping, LIU Jie, TANG Ke-yong, et al. Compatibility in Gelatin/PVA Packaging Films[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(7): 111—113.
- [10] 牛萍,严加安,徐海云,等. 聚乙烯醇/淀粉共混材料研究进展[J]. 中国塑料, 2013, 27(8): 13—20.
NIU Ping, YAN Jia-an, XU Hai-yun, et al. Research Progress in Polyvinyl Alcohol/Starch Blends[J]. China Plastics, 2013, 27(8): 13—20.
- [11] 王雷,陈俊伟,任凤梅,等. 增塑剂改性聚乙烯醇的熔融加工性能研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(11): 53—56.
WANG Lei, CHEN Jun-wei, REN Feng-mei, et al. Study on Melting Processing Properties of the Modified Polyvinyl Alcohol with Plasticizers[J]. Plastic Science and Technology, 2012, 40(11): 53—56.
- [12] 张燕,杨福馨,蒋硕,等. 柠檬酸改性对变色聚乙烯醇流延膜性能的影响[J]. 中国塑料, 2014, 28(4): 53—55.
ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Influ-

- ence of Citric Acid on Properties of Color Changing Cast PVA Films[J]. China Plastics, 2014, 28(4): 53—55.
- [13] 王易, 陈武, 刘笑尘. 壳聚糖-聚乙烯醇复合膜的成膜特性研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(8): 2223—2224.
- WANG Yi, CHEN Wu, LIU Xiao-chen. Study of Packaging Membrane Characteristics of Chitosan- Polyvinyl Alcohol Film[J]. Jorunal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(8): 2223—2224.
- [14] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1082—1087.
- ZHU Er-bin, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Hydrogen-bonding and Compatibility of Chitosan/ Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5): 1082—1087.
- [15] 王运, 郑兴愿, 谢劲松, 等. 魔芋全降解塑料薄膜的制备和性能研究[J]. 塑料工业, 2006, 36(2): 60—62.
- WANG Yun, ZHENG Xin-yuan, XIE Jin-song, et al. Preparation and Properties of Konjac Based Full- degradable Plastics Film[J]. China Plastics Industry, 2006, 36(2): 60—62.
- [16] 王郁, 李莉, 陈宁, 等. 山梨醇改性聚乙烯醇体系的氢键作用及对水状态的影响[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(4): 813—817.
- WANG Xi, LI Li, CHEN Ning, et al. Effect of Hydrogen Bonding on Water States in Sorbitol Modified PVA System[J]. Chenical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(4): 813—817.