

聚乙烯醇/海藻酸钠复合膜性能的正交优化

郝宇华, 黄震, 刘珈伊, 王立营, 范兴月, 彭郁雯
(天津商业大学, 天津 300134)

摘要: **目的** 提高海藻酸钠/聚乙烯醇复合膜的断裂伸长率。**方法** 利用溶液流延制备系列复合薄膜, 采用正交设计方法研究海藻酸钠和聚乙烯醇的质量比、甘油用量和 ZnO 用量等 3 个因素对复合膜拉伸强度和断裂伸长率及其他性能的影响。**结果** 甘油用量显著影响海藻酸钠/聚乙烯醇复合膜的断裂伸长率, 其影响程度高于其他 2 个因素; ZnO 和甘油的加入使得复合膜的拉伸强度显著降低。**结论** 采用正交设计方法有利于研究各因素对复合膜物理性能的影响, 为进一步的复合膜研究提供参考。

关键词: 海藻酸钠; 聚乙烯醇; 正交设计; 性能优化; 断裂伸长率

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)23-0039-05

Orthogonal Optimization of Properties of Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Composite Films

HAO Yu-hua, HUANG Zhen, LIU Jia-yi, WANG Li-ying, FAN Xing-yue, PENG Yu-wen
(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the elongation at break of sodium alginate/polyvinyl alcohol composite film. The solution casting method was used to prepare series of composite films. The orthogonal design method was adopted to research the influence of sodium alginate (SA)/polyvinyl alcohol (PVA) ratio, glycerol dosage and ZnO dosage on the tensile strength, elongation at break and other properties of composite film. Glycerol dosage significantly affected the elongation at break of SA/PVA composite film and its effect was greater than that of other two factors. The addition of ZnO and glycerol had made the tensile strength of the composite film decrease substantially. By means of orthogonal design method, it is advantageous to study the influences of various factors on the physical properties of composite film, so as to provide necessary information for further in-depth study on composite films.

KEY WORDS: SA; PVA; orthogonal design; property optimization; elongation at break

随着人们环保意识的提高, 采用基于可再生资源的天然高分子材料和其他的可降解高分子材料来制备塑料包装膜的方法, 已经成为当下科研人员的不二之选。目前, 生物可降解材料包括多糖类物质(如纤维素、淀粉、海藻酸钠和壳聚糖等)、蛋

白质类物质(如大豆分离蛋白、玉米蛋白质、小麦醇溶蛋白质和明胶等), 以及其他人工合成的聚乳酸和聚乙烯醇等。这些可降解材料在水果保鲜、肉类保鲜和其他食品包装等方面有着广泛的应用前景。文中选用生物可降解的海藻酸钠(SA)和聚乙烯

收稿日期: 2016-07-10

基金项目: 天津商业大学国家级大创项目(201510069032)

作者简介: 郝宇华(1994—), 女, 内蒙古人, 天津商业大学本科生, 主攻高分子基包装材料的制备、表征与热分解行为模拟。

通讯作者: 黄震(1967—), 男, 安徽人, 博士, 天津商业大学教授, 主要研究方向为高分子基包装材料的制备、表征、应用与热分解行为模拟。

醇(PVA)作为主要原料,研发可降解的绿色包装薄膜。海藻酸钠是由 β -D-甘露糖基和 α -L-葡萄糖基通过 1 $\rightarrow$ 4 糖甙链连结而成的一种线状天然高分子,其来源极为丰富^[1-2]。由于具有良好的成膜特性和生物可降解特点,在食品保鲜包装方面具有广泛的应用前景,并受到人们的重视^[3-6]。聚乙烯醇是一种水溶性高分子聚合物,它具有很强的微生物分解性能,同时又具备其他优异性能,如气体阻隔性、透明性、强韧性、耐热性、耐有机溶剂性和亲水性等^[7-8]。PVA 可以根据需要制备成膜,广泛地应用于食品和药品的包装^[9-12],也可用于化工产品、日用品、玩具、无线电元器件以及整机精密机械的封存^[7-8]。这 2 种聚合物自身都有强度较大而伸长率较低的缺点,难以满足膜材料实际应用时的力学性能要求^[13-15],因此文中尝试利用无机增塑和有机增塑相结合的方法来对 SA/PVA 二元高分子体系进行增塑,以期达到提高其伸长率的目的,并为进一步研究可降解性塑料薄膜及其应用提供一些参考依据。

1 实验

材料:PVA(1750 $\pm$ 50, 99%),天津光复精细化工研究所;海藻酸钠(99%),天津市北辰方正试剂厂;甘油(99%),天津科威有限公司;ZnO (99%, 40 目),天津市福晨化学试剂厂。

薄膜制备:PVA/SA 复合膜的配方与编号见表 1,根据表 1 的薄膜配方,先将已称量的 SA, PVA 和蒸馏水加入圆底烧瓶中,在 95 $^{\circ}$ C 的水浴锅中加热,回流,在 100 r/min 的转速下搅拌 1 h 后将甘油和 ZnO 加入烧瓶中,继续搅拌 2 h,以达到充分

混合;随后室温下静置 12 h 以除去气泡,再用刮膜器在干净的玻璃板上流延,晾干成膜,所得薄膜的厚度为(100 $\pm$ 20) μ m;采用同样方法制备纯 PVA 和 SA 薄膜以及添加不同甘油量的薄膜,来加以比较。

性能测试:拉伸强度和断裂伸长率根据 GB/T 1040.3—2006 以 25 mm/min 的拉伸速度测定 6 次来获得;透光率根据 GB/T 2410—2008 测定 5 个样品得到;透油量根据 GB/T 16929—1997 测定 3 次得到;抗冲击强度根据 GBT 8809—1988 测定 10 次获得。

正交设计:运用正交方法,考察海藻酸钠和聚乙烯醇的质量比、甘油质量和 ZnO 质量这 3 个因素对复合膜拉伸强度和断裂伸长率及其他性能的影响,以达到理解各因素作用和优化薄膜配方的目的。

2 结果与讨论

2.1 甘油对纯膜的力学性能影响

甘油作为增塑剂,对塑料的增塑作用比较突出,因此文中先考察了甘油对 SA 和 PVA 的增塑作用。甘油用量对 SA 和 PVA 薄膜拉伸性能的影响见图 1,其中的质量比值是指甘油和 SA 或者甘油和 PVA 的质量比的比值。由图 1 可以看出,纯 SA 膜和纯 PVA 膜的拉伸强度为 41.54 和 47.09 MPa,其断裂伸长率分别为 3.1%和 123.8%,远低于普通聚乙烯膜的伸长率。加入甘油后,薄膜的拉伸强度明显下降,而伸长率则显著提高。例如,当甘油和 SA 或者甘油和 PVA 的质量比值为 0.8 时,SA 膜的拉伸强度和伸长率分别为 25.78 MPa 和 6.4%,PVA 膜的拉伸强度和伸长率分别为 25.26 MPa 和 261.1%;当甘油和 SA 或者甘油和 PVA 的质量比值为 1.25 时,SA 膜的拉伸强度下降为 13.11 MPa,而其伸长率则上升到 28.6%,对于 PVA 膜来说,其拉伸强度和伸长率则变为 18.66 MPa 和 347.8%。其中的原因可能在于甘油的加入使得 SA 或者 PVA 大分子间的距离增大,减弱了大分子之间的作用力,利于大分子链沿外力方向上运动,表现为薄膜拉伸强度的严重减弱和断裂伸长率的明显上升。比较 SA 和 PVA 薄膜,加入甘油后,PVA 薄膜的伸长率增加幅度极为明显,而 SA 薄膜的伸长率仍然不大,因此用 SA 和 PVA 混合,有可能获得拉伸性能优异的复合薄膜。

表 1 PVA/SA 复合膜的配方与编号

Tab.1 Formulae and codes of PVA/SA composite films

编号	质量/g				
	海藻酸钠	聚乙烯醇	甘油	氧化锌	蒸馏水
M1	4	2	6	0.3	144
M2	4	2	8	0.6	144
M3	4	2	10	0.9	144
M4	3	3	6	0.6	144
M5	3	3	8	0.9	144
M6	3	3	10	0.3	144
M7	2	4	6	0.9	144
M8	2	4	8	0.3	144
M9	2	4	10	0.6	144

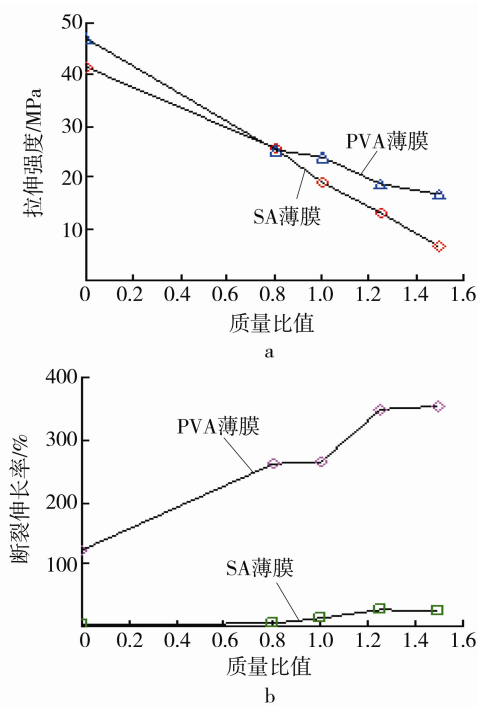


图 1 甘油比对 SA 和 PVA 薄膜拉伸性能的影响
Fig.1 Effects of glycerol content on tensile properties of SA and PVA films

2.2 正交设计方案与结果分析

基于上述的分析,将配方中 SA 与 PVA 的质量比(2 : 1,1 : 1 和 1 : 2)作为影响薄膜性能的 1 个因素(A),二者质量之和为 6 g;把甘油在复合膜中的质量(6, 8 和 10 g)作为第 2 个影响因素(B)。同时,考虑到把相当于薄膜基材质量的 5%~15%的无机填料 ZnO 加入复合膜中充当无机增塑剂也可以起到一定的抗菌作用,因此将 ZnO 质量(0.3, 0.6 和 0.9 g)列为第 3 个影响因素(C)。为了研究以上因素对复合薄膜断裂伸长率和拉伸强度以及其他性能的影响,特安排三因素三水平的正交配方实验,涉及的实验因素与水平见表 1。PVA/SA 复合膜的实验结果见表 2,经过增塑后,复合膜具有相当可观的断裂伸长率和拉伸强度。

由表 2 可知,除了薄膜断裂伸长率和拉伸强度,文中还考察了薄膜的透光性、透油性和摆锤抗冲击性能。利用增塑剂来达到提高薄膜断裂伸长率的目的,首先考察复合膜的拉伸性能,以便优化 SA/PVA 复合膜的配方。结果分析见表 3,其中 T 为各因素同水平实验结果之和, t 为各因素同水平实验结果之和的均值, R 为 t 值中最大数与最小数的差值。

表 2 PVA/SA 复合膜的实验结果
Tab.2 Orthogonal arrays and experimental result for PVA/SA composite films

实验序号	因素 A	因素 B	因素 C	拉伸强度/MPa	伸长率/%	透光率/%	透油量/mg	冲击强度/J
1	1	1	1	14.93	162.7	79.6	6.8	2.441
2	1	2	2	13.40	193.4	69.1	4.4	2.380
3	1	3	3	11.93	191.0	61.1	13.2	2.410
4	2	1	2	15.42	167.4	50.5	36.0	2.427
5	2	2	3	13.32	179.8	57.6	0.2	2.418
6	2	3	1	11.81	185.6	66.5	5.7	2.495
7	3	1	3	15.50	152.2	60.4	0.0	2.415
8	3	2	1	12.14	191.6	55.6	4.0	2.369
9	3	3	2	14.02	178.7	53.0	0.0	2.334

表 3 SA/PVA 复合膜断裂伸长率与拉伸强度的结果分析
Tab.3 Analysis of elongation at break and tensile strength results of SA/PVA composite films

	拉伸强度/MPa			断裂伸长率/%		
	A	B	C	A	B	C
T_1	40.26	45.85	44.37	547.1	482.2	508.7
T_2	40.56	38.86	42.22	532.8	564.9	525.5
T_3	41.65	37.76	35.88	522.4	555.3	568.2
t_1	13.42	15.28	14.79	182.4	160.7	169.6
t_2	13.52	12.95	14.07	177.6	188.3	175.2
t_3	13.88	12.59	11.96	174.1	185.1	189.4
极差 R	0.47	2.70	2.83	8.2	27.6	19.8
分析较优水平	A_3	B_1	C_1	A_1	B_2	C_3
主次因素	CBA			BCA		

从 SA 和 PVA 的质量比(A)来看, t_1 , t_2 和 t_3 之间的差别不太明显,表明在该 SA 和 PVA 的质量比(2 : 1, 1 : 1 和 1 : 2)范围内, SA 和 PVA 质量比的变化对薄膜拉伸强度和伸长率的影响都不大;从甘油质量(B)来看,甘油添加质量对断裂伸长率有明显影响, t_2 值远大于 t_1 值;同样地,甘油添加质量对拉伸强度也有影响, t_1 值明显大于 t_3 值。表明甘油添加质量对薄膜拉伸强度和伸长率的影响比较明显。从 ZnO 质量(C)来看,其对断裂伸长率和拉伸强度的影响,与甘油添加质量类似,即 ZnO 有一定的增塑作用^[16]。

根据表 3 中的极差数据,可得出各个因素对断裂伸长率的影响大小顺序为: B (甘油质量) > C (ZnO 质量) >> A (SA 与 PVA 的质量比)。其中,甘油质量的影响要大于其他 2 个因素的影响,这可能是因为甘油分子上的羟基基团与 SA 大分子和

PVA 大分子存在着较强的相互作用,进而替代大分子之间的相互作用而使得大分子之间的相互运动更易进行,表现出较为明显的增塑作用。基于上述分析,可获得最大断裂伸长率的最优组合是 $B_2C_3A_1$,即甘油质量为 8 g, ZnO 质量为 0.9 g, SA 和 PVA 的质量比为 2:1,二者质量之和为 6 g。

根据表 3 中的极差数据,可分析得出所考察的 3 个因素对拉伸强度的影响大小顺序为: C (ZnO 质量) $> B$ (甘油质量) $>> A$ (SA 与 PVA 的质量比)。其中, ZnO 质量和甘油质量这 2 个因素都明显地降低了薄膜拉伸强度,其原因可以归结为这 2 种添加物的增塑作用。同样地,可以得出获得最大拉伸强度的最优组合是 $C_1B_1A_3$,即 ZnO 质量为 0.3 g,甘油质量为 6 g, SA 和 PVA 的质量比为 1:2,二者

质量之和为 6 g。

SA/PVA 复合膜透光性、透油性和摆锤抗冲击性能的结果分析见表 4。针对每个考核指标都给出了分析极差值,相应地得出较优水平以及主次因素。根据表 4 的分析结果可以看到, A 、 B 和 C 这 3 个因素对薄膜抗冲击性能的影响甚微,同样地,这 3 个因素对薄膜透油量的影响也难分伯仲。关于薄膜透光率, SA 和 PVA 的质量比对其有较为明显的影响,而甘油质量(B)和 ZnO 质量(C)似乎在涉及的范围对薄膜透光率的影响不太突出。由表 4 得出影响 SA/PVA 复合膜透光性、透油性和摆锤抗冲击性能 3 项指标的主次因素和较优水平分别为:透光率 $A_1B_1C_2$,透油量 $B_2A_3C_2$,摆锤抗冲击性能 $A_2B_1C_3$ 。

表 4 SA/PVA 复合膜透光率、透油量和摆锤抗冲击性能的结果分析

Tab.4 Result analysis of light transmission, oil permeation and pendulum impact resistant performance properties of SA/PVA composite films

	透光率/%			透油量/mg			冲击强度/J		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
T_1	209.9	190.5	183.2	24.3	42.8	42.8	7.23	7.28	7.20
T_2	174.7	182.3	187.2	41.9	8.5	4.6	7.34	7.17	7.21
T_3	169.0	180.7	183.2	4.0	18.9	22.9	7.12	7.24	7.27
t_1	70.0	63.5	61.1	8.1	14.3	14.3	2.41	2.43	2.40
t_2	58.2	60.8	62.4	14.0	2.8	1.5	2.45	2.39	2.40
t_3	56.3	60.2	61.1	1.3	6.3	7.6	2.37	2.41	2.42
极差 R	13.6	3.3	1.3	12.7	11.4	12.7	0.07	0.04	0.02
分析较优水平	A_1	B_1	C_2	A_3	B_2	C_2	A_2	B_1	C_3
主次因素	ABC			BAC			ABC		

上述的分析显示,当考核指标不一样时,即便是同样的因素水平也会导致不一样的优化结果。在采用正交优化时,可以将各个考核指标根据最终用途先量化后,再按照权重不同的形式进行综合考虑,以便获得符合应用要求的优化参数。

3 结语

文中采用正交设计方法,研究了 SA 与 PVA 的质量比、甘油质量和 ZnO 质量 3 个因素对 SA/PVA 复合膜断裂伸长率和拉伸强度以及其他性能的影响,发现这 3 种因素对复合膜断裂伸长率的影响大小顺序为: B (甘油质量) $> C$ (ZnO 质量) $>> A$ (SA 与 PVA 的质量比),其最佳条件组合是 $B_2C_3A_1$,即甘油质量为 8 g, ZnO 质量为 0.9 g, SA 与 PVA

的质量比为 2:1,二者用量之和为 6 g。对于复合膜的拉伸强度,发现无机 ZnO 质量和有机甘油质量都能显著降低薄膜的拉伸强度,3 个因素的影响顺序为 C (ZnO 质量) $> B$ (甘油质量) $>> A$ (SA 与 PVA 的质量比)。结果还表明以上 3 个因素对复合膜透光性能、透油性能和抗冲击性能的影响不明显。上述结果将为进一步的深度研究提供有用的参考。

参考文献:

- [1] TAVASSOLI-KAFRANI E, SHEKARCHIZADEH H, MASOUDPOUR-BEHABADI M. Development of Edible Films and Coatings from Alginates and Carrageenans[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137(1): 360—374.

- [2] ZIA K M, ZIA F, ZUBER M, et al. Alginate Based Polyurethanes: A Review of Recent Advances and Perspective[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015(9): 377—387.
- [3] 游柳青, 王利强, 樊世芳, 等. 钠海藻酸钠基抗菌包装材料的研究进展[J]. *包装工程*, 2015, 36(21): 11—16.
YOU Liu-qing, WANG Li-qiang, FAN Shi-fang, et al. Research Progress in Sodium Alginate-based Antimicrobial Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(21): 11—16.
- [4] 刘建, 赵宁阳, 黄锦辉, 等. 硬脂酸-海藻酸钠复合薄膜裹包蛋糕的研究[J]. *包装工程*, 1999, 20(5): 23—25.
LIU Jian, ZHAO Ning-yang, HUANG Jin-hui, et al. An Introduction of the Stearic Acid-Sodium Alginate Composite Film Used to Pack Cakes[J]. *Packaging Engineering*, 1999, 20(5): 23—25.
- [5] 杨连利. 聚乙烯醇-海藻酸钠/累托石纳米复合膜结构及性能研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(3): 5—8.
YANG Lian-li. Study of Structure and Property of Polyvinyl Alcohol-sodium Alginate/Na-rectorite Nanofilm[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(3): 5—8.
- [6] 李慧, 王利强, 卢立新. 微波处理对海藻酸钠可食性包装膜性能的影响[J]. *包装工程*, 2009, 30(9): 10—12.
LI Hui, WANG Li-qiang, LU Li-xin. Influence of Microwave Treatment on Sodium Alginate Based Edible Packaging Film[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(9): 10—12.
- [7] 王婧, 苑会林, 马沛岚, 等. 聚乙烯醇薄膜的生产及应用现状与展望[J]. *塑料*, 2005, 34(2): 12—17.
WANG Jing, YUAN Hui-lin, MA Pei-lan, et al. Production, Applications and Development of PVA Films[J]. *Plastics*, 2005, 34(2): 12—17.
- [8] 顾瑾, 李俊俊, 孙余凭, 等. 聚乙烯醇膜的改性及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2013, 32(5): 1074—1080.
GU Jin, LI Jun-jun, SUN Yu-ping, et al. Progresses in the Modification and Application of Poly(Vinyl Alcohol) Membrane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(5): 1074—1080.
- [9] 许文才, 刘鹏, 李东立, 等. 可降解抑菌功能薄膜的制备及性能研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(11): 1—4.
XU Wen-cai, LIU Peng, LI Dong-li, et al. Preparation and Properties of Biodegradable and Controllable Bacteriostatic Functional Film[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(11): 1—4.
- [10] WEN P, ZHU D H, WU H, et al. Encapsulation of Cinnamon Essential Oil in Electrospun Nanofibrous Film for Active Food Packaging[J]. *Food Control*, 2016(9): 366—376.
- [11] CANO A I, CHAFER M, CHIRALT A, et al. Physical and Microstructural Properties of Biodegradable Films Based on Pea Starch and PVA[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015(7): 59—64.
- [12] LIM M, KIM D, SEO J. Enhanced Oxygen-barrier and Water-resistance Properties of Poly (Vinyl Alcohol) Blended with Poly (Acrylic Acid) for Packaging Applications[J]. *Polymer International*, 2016, 65(4): 400—406.
- [13] 朱雅桐, 黄震. PVA/ZSM-5 分子筛复合膜的制备与性能研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 94—98.
ZHU Ya-tong, HUANG Zhen. Fabrication and Property of PVA/ZSM-5 Zeolite Composite Membranes[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 94—98.
- [14] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(7): 40—44.
LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, et al. Preparation and Properties of Chitosan/PVA Blend Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7): 40—44.
- [15] 张勇, 杨福馨, 户帅锋, 等. 防霉聚乙烯醇改性薄膜的制备及性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 35—38.
ZHANG Yong, YANG Fu-xin, HU Shuai-feng, et al. Preparation and Properties of Modified Polyvinyl Alcohol Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 35—38.
- [16] AHMED J, ARFAT Y A, CASTRO-AGUIRRE E, et al. Thermal Properties of ZnO and Bimetallic Ag-Cu Alloy Reinforced Poly (Lactic Acid) Nanocomposite Films[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(1): 205—214.