

## 玉米全粉/PVA 共混膜的制备及性能

屈奥运, 郝艳玲, 张羽  
(兰州交通大学, 兰州 730070)

**摘要:** **目的** 利用玉米全粉与聚乙烯醇 (PVA) 制备共混膜, 研究其性能结构, 以期替代传统塑料包装袋, 缓解白色污染的危害。**方法** 在三乙醇胺和羧甲基纤维素的作用下通过溶液浇铸法制备玉米全粉/PVA 共混膜, 考察 PVA 含量对共混膜力学性能、吸湿性能及水蒸气透过性能的影响。**结果** 共混膜的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均随 PVA 含量的增加而升高, 吸湿率和水蒸气透过率随 PVA 含量的增加而降低, 吸水后共混膜的力学性能有所下降, 显微观察表明, PVA 含量的增加可提高共混系统的相容性, PVA 在原料基体中质量分数为 40%~60% 时的共混膜拉伸强度可达 10 MPa 以上, 吸湿率小于 82%, 水蒸气透过率约为  $12 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mm} \cdot \text{d})$ 。**结论** 该共混膜有一定抗水蒸气和油渗透的功能, 基本可满足普通包装材料的要求。

**关键词:** 玉米全粉; PVA; 共混膜

**中图分类号:** TB484.3; TQ325.1<sup>+2</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)01-0069-05

## Preparation and Properties of Whole Corn Flour/PVA Blending Films

QU Ao-yun, HAO Yan-ling, ZHANG Yu  
(Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare the blending film with whole corn flour and polyvinyl alcohol (PVA) and study its performance structure, expecting to replace the traditional plastic packaging bags to alleviate the harm caused by white pollution. The whole corn flour/PVA blending films were prepared in solution casting method with triethanolamine and carboxymethylcellulose. The influence of PVA content on mechanical properties, hygroscopicity and water vapor transmission rate of blending films were studied. The results showed that tensile strength, elongation at break and tear strength of blending films strengthened and the moisture absorption and water vapor transmission rate decreased with the increase of PVA content. The mechanical properties of blending films declined after moisture absorption. Microscopic observation indicated that the increase of PVA content could improve the compatibility of the blending system. The blending film containing 40%~60% (mass fraction) PVA in the raw material substrate had a tensile strength of above 10 MPa, moisture absorption of below 82% and water vapor transmission rate of about  $12 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{mm} \cdot \text{d})$ . The blending films have certain ability to resist the water vapor and oil permeability, which can basically meet the requirements of ordinary packaging materials.

**KEY WORDS:** whole corn flour; PVA; blending film

塑料广泛应用于生产生活<sup>[1]</sup>, 多数塑料制品废弃后不易降解, 给生态环境造成极大的污染<sup>[2]</sup>, 同时传统塑料制品多由化石原料生产, 其发展必将受到制约<sup>[3]</sup>。开发降解塑料成为解决资源与环境问题的有效途径<sup>[4]</sup>, 目前降解材料的研究主要集中在基于可再生

资源的生物降解环境友好型天然高分子材料方面<sup>[5-6]</sup>。天然多糖聚合物淀粉来源广泛, 有良好的再生性和降解性, 是制备绿色包装材料的理想选择<sup>[7-8]</sup>。水溶性聚合物聚乙烯醇 (PVA) 具备水和生物两种降解特性, 有优良的力学性能及成膜性能, 制得的共混膜有

收稿日期: 2017-06-05

作者简介: 屈奥运 (1993—), 男, 兰州交通大学硕士生, 主攻淀粉塑料的开发。

通讯作者: 郝艳玲 (1968—), 女, 兰州交通大学教授, 主要研究方向为环境化工材料。

良好的柔韧性<sup>[9]</sup>,可弥补全淀粉材料的不足,因此淀粉/PVA共混材料在包装材料领域受到研究者的广泛关注<sup>[10]</sup>。农产品玉米全粉来源丰富<sup>[11]</sup>,其中淀粉和纤维素在混合物中的质量分数分别为83%~87%和2%~5%,其淀粉含量高但价格低廉,将初级农产品直接作为生产降解材料的原料<sup>[12]</sup>,通过PVA与玉米全粉共混制备用于包装行业的共混膜材料,可降低生产成本,极大地提高产品的应用性和降解性<sup>[13]</sup>。文中试验将玉米全粉与PVA共混,在三乙醇胺和羧甲基纤维素的作用下制备系列共混膜,研究共混膜的力学性能及吸湿性能,考察其组成与性能的关系,为研发综合性能优良的淀粉基塑料提供依据。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料:玉米全粉,甘肃河西农产品有限公司;PVA 1750,化学纯,天津市凯通化学试剂有限公司;三乙醇胺,分析纯,烟台市双双化工有限公司;羧甲基纤维素,化学纯,天津市元立化工有限公司。主要仪器:增力电动搅拌器,江苏金坛大地自动化仪器厂;电子万能试验机(AGS-500N),日本岛津公司;螺旋测微仪(0-25型),河北精威试验仪器有限公司;正置生物显微镜(MOTIC B3-220/223),麦克奥迪实业集团有限公司。

### 1.2 共混膜的制备

取一定量的玉米全粉置于三口烧瓶中,加入去离子水搅拌均匀,使玉米全粉充分溶胀。将一定量PVA加水溶解后倒入三口烧瓶,搅拌加热至90℃使玉米粉糊化,将一定量羧甲基纤维素和三乙醇胺加入共混液中,保持90℃恒温搅拌2h。将共混液倾倒在水平玻璃板上流延,风干后揭膜置于密闭容器中待测。实验原料配比见表1。

表1 实验原料配比

Tab.1 Formulation of raw materials in test

原料	作用	加入量/g
玉米全粉+PVA	基体	5
三乙醇胺	增塑剂	2
羧甲基纤维素	增强剂	0.2
去离子水	分散溶剂	约100

### 1.3 性能测定

#### 1.3.1 力学性能

拉伸强度及断裂伸长率根据GB/T 1040.3—2006<sup>[14]</sup>进行测定,拉伸速度为50 mm/min,取试样5个,计算平均值。薄膜厚度用螺旋测微仪对同一试样

测量5次,取平均值。拉伸强度和伸长率的计算为:

$$p = F / (bd) \quad (1)$$

$$E = (l - l_0) / l_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: $p$ 为拉伸强度(MPa); $F$ 为拉力最大值(N); $b$ 为试样宽度(mm); $d$ 为试样厚度(mm); $E$ 为断裂伸长率(%); $l$ 为试样断裂时夹具间的距离(mm); $l_0$ 为试样拉伸前夹具间的距离(mm)。

#### 1.3.2 撕裂强度

撕裂强度根据GB/T 16578.1—2008进行测定,拉伸速度为50 mm/min,计算公式为:

$$\sigma = f / d \quad (3)$$

式中: $\sigma$ 为撕裂强度(N/mm); $f$ 为最大撕裂力(N)。

#### 1.3.3 吸湿率

将试样在室温下相对湿度为100%的环境中放置48 h,吸湿率的计算为:

$$A = (m - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中: $A$ 为吸湿率(%); $m_0$ 为试样吸湿前的质量(g); $m$ 为试样吸湿后的质量(g)。

#### 1.3.4 湿强度

将试样在室温下相对湿度为100%的环境中放置48 h,根据式(1—2)测定样品的拉伸强度和伸长率。

#### 1.3.5 透湿性

透湿性能参考ASTM E96-05进行测定,在100 mL的锥形瓶中加入50 mL水,用橡皮筋扎紧薄膜试样,封住瓶口,置于37℃恒温箱中24 h,利用称重法测定共混膜的透湿性,计算方法为:

$$T = \Delta m d / (St) \quad (5)$$

式中: $T$ 为水蒸气透过系数(g/(mm·d)); $\Delta m$ 为 $t$ 时间内锥形瓶减少的质量(g); $d$ 为试样厚度(mm); $S$ 为水蒸气透过的面积(mm<sup>2</sup>); $t$ 为水蒸气透过的时间(d)。

#### 1.3.6 微观形貌

使用光学显微镜在40倍率下对共混膜微观形貌进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸性能

在PVA与玉米粉的总质量为5 g的共混系统中,共混膜的拉伸强度和断裂伸长率随PVA含量(在基体中的质量分数,下同)增加的变化见图1。可见PVA含量对共混膜的力学性能有较大的影响,PVA质量分数小于20%时,薄膜外观明显较脆,薄膜易破裂、强度低,不具有实用价值。这是因为玉米粉中的淀粉分子结构不规整,含直链分子与支链分子,分子链长短

不一，分子中的羟基与 PVA 中的羟基不能充分结合形成氢键，使拉伸强度较低<sup>[15]</sup>；另外玉米粉携带的基团较 PVA 多，分子链段比 PVA 大，分子链刚性强，使薄膜脆性增加，断裂伸长率较小<sup>[16]</sup>。

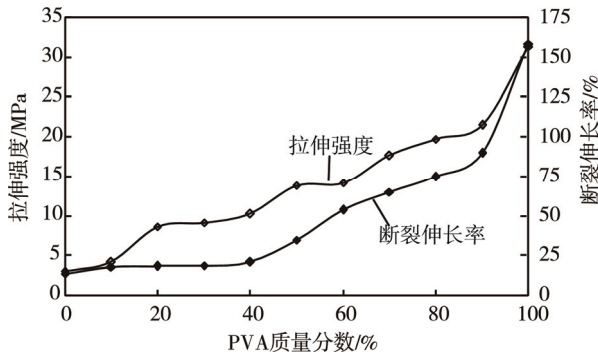


图 1 PVA 含量对拉伸性能的影响  
Fig.1 Influence of PVA content on tensile properties

PVA 具有胶粘性和延展性<sup>[17]</sup>，规整的分子结构中的大量羟基之间会形成规则整齐的氢键。这种次强价键可构成网络状聚合物，而且线性结构的分子链间容易滑动，有利于共混膜强度和韧性的提高。随着 PVA 含量的增加，两组分羟基之间形成的氢键增多，结合力增强，两者间混容性增大，因此共混膜的拉伸强度和断裂伸长率均随 PVA 含量的增加呈增大趋势，不含玉米粉的 PVA 共混膜强度可达 30 MPa 以上。PVA 含量的增加不利于材料的降解，加之 PVA 价格较高，因此在满足使用要求的情况下，PVA 含量应尽可能少。PVA 质量分数为 40% 时，共混膜的强度可达 10 MPa 以上，相比于由 1.4.1 节的方法测得的普通快递外包装袋的强度为 10.43 MPa，基本可满足日常包装产品的强度要求。

### 2.2 撕裂强度

PVA 含量对共混膜的撕裂强度有显著的影响，见图 2，可知，在 PVA 质量分数小于 60% 时，撕裂强度基本平稳保持在 10 N/mm 以下，PVA 质量分数大于 60% 时迅速增加，PVA 质量分数为 90% 的共混膜

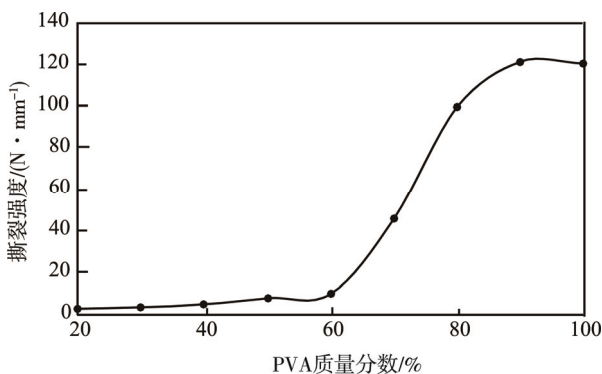


图 2 PVA 含量对撕裂强度的影响  
Fig.2 Influence of PVA content on tear strength

撕裂强度可增至 120 N/mm。因为 PVA 含量较高时，PVA 和淀粉分子中的羟基之间可形成规则致密的氢键，使撕裂强度较高，较多玉米粉会影响氢键的形成，降低羟基间形成氢键的概率，同时会阻碍 PVA 大分子链的有序堆砌，使 PVA 分子间的作用力削弱<sup>[18]</sup>，导致撕裂力减小。若改善共混膜的撕裂强度，可考虑加入交联剂将未能形成氢键的羟基交联起来。

### 2.3 吸水率

PVA 的含量对共混膜吸水性能的影响见图 3，可见共混膜的吸水率随 PVA 含量的增加而减小，因为 PVA 与玉米粉均是亲水性化合物，分子链中含有大量羟基，游离的羟基易与水分子结合，导致膜易吸水。由于 PVA 分子链较规整，羟基大多结合成氢键，游离羟基较少，因而吸水有限，而玉米粉的加入影响了氢键的形成，使得游离羟基数目增多，导致共混膜易结合水分子，使吸水率升高。

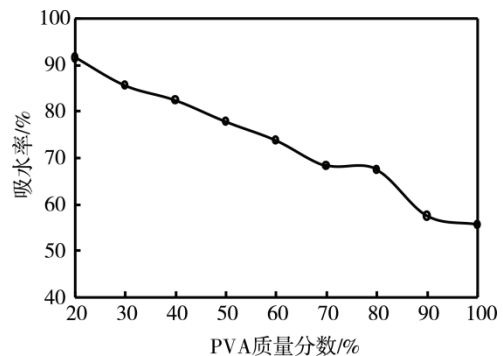


图 3 PVA 含量对共混膜吸水率的影响  
Fig.3 Influence of PVA content on water absorption of blending films

### 2.4 湿强度

共混膜吸湿后力学性能随 PVA 含量的变化见图 4，可见吸湿后的拉伸强度和断裂伸长率均随 PVA 含量的增加而增大，与图 1 相比，共混膜吸湿后拉伸强度有不同程度的降低，断裂伸长率有较大幅度的增

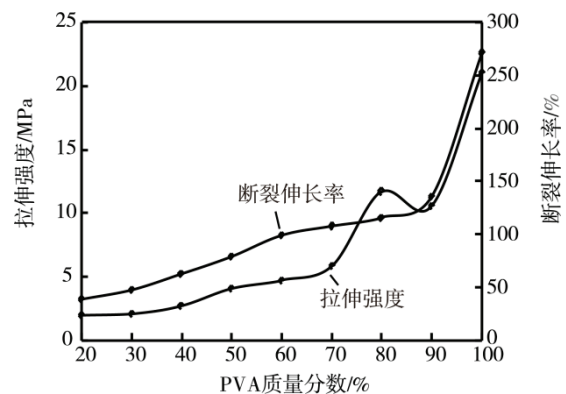


图 4 PVA 含量对共混膜吸湿后强度的影响  
Fig.4 Influence of PVA content on wet strength of blending films

加。这主要是因为在高湿度环境下,水分子进入共混膜后会与共混物中的羟基作用,在一定程度上削弱玉米粉/PVA系统的氢键作用,增加分子链的活动性<sup>[19]</sup>,因此较多的玉米粉使共混膜吸湿后拉伸强度有更大程度的降低,断裂伸长率增大得更多。PVA质量分数为20%以上的共混膜在高湿环境中均能保持原有形态,不会发生解体,并有一定的强度。

## 2.5 透过性能

透湿性是衡量包装材料阻隔外界水汽对包装物品侵蚀的重要指标,共混膜的水蒸气透过率随PVA含量的变化见图5。通常膜在透过水蒸气之前会先吸收水分,在湿度差的作用下把水分传递到膜的另一面,然后将水分挥发出去,因此往往吸水率越强水蒸气透过率越大。图5中水蒸气透过率与吸湿性变化呈相同的趋势,PVA含量较多时,羟基之间形成的氢键均匀,共混膜结构致密,水分子不易穿过,而玉米粉含量增加会由分子链的不规整削弱共混膜的致密性,导致水分子易于穿过膜结构,另外较多的玉米粉不易扩散,仅仅是大颗粒起到填充作用,同时玉米粉比PVA更易吸水溶胀,自由体积增加,使共混膜产生较大的空隙<sup>[20]</sup>,透湿性增强。PVA质量分数为40%~60%的共混膜在37℃下的水蒸气透过率为 $12 \times 10^{-5}$  g/(mm·d)左右,与文献[21]中复合膜室温下水蒸气透过率的值相当,透湿性能较之略有改善。

用共混膜将装有一定量食用油的试管口封住,室温下将试管倒置于滤纸上,静置1周,滤纸上未出现油渍,表明在常温下共混膜具有一定的抗油渗透性能。共混膜作为普通包装材料,常温下可抵抗油渍对包装物品的侵蚀。

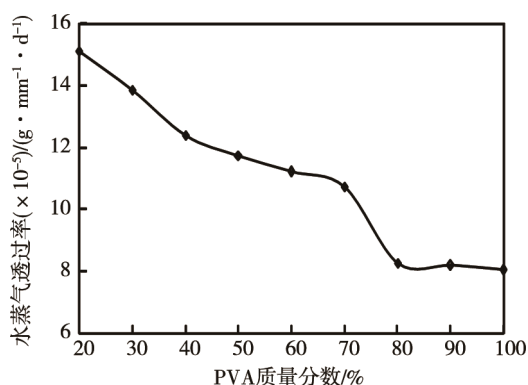


图5 PVA含量对水蒸气透过率的影响

Fig.5 Influence of PVA content on water vapor transmission rate

## 2.6 复合膜的形貌

采用光学显微镜对PVA含量不同的共混膜微观形貌进行观察,放大40倍的照片见图6。PVA质量分数为20%的共混膜中呈现有较大、较明显的玉米粉

颗粒,说明PVA含量过少时,共混系统相容性差,分布不均匀,淀粉及植物纤维等分散比较困难,力学性能不好;PVA质量分数为40%时,共混膜表面的玉米粉颗粒较小,表明玉米粉的分散能力有所提高,共混系统的相容性得到改善;PVA质量分数为90%的共混膜表面虽有不平整的凹痕出现,但无明显的玉米粉颗粒,说明玉米粉/PVA系统整体分散得较均匀,使共混膜的性能得到提高;成膜基质均为PVA的共混膜光滑平整,表明共混系统总体分散均匀,因而表现出良好的力学性能。由于共混膜在敞开环境中制备,空气中的灰尘杂质进入系统,导致照片中呈现一些不均的黑点。比较图6可知,随PVA含量的增加,系统的分散程度逐渐提高,共混膜表面趋于平整,分散性能良好的PVA可改善共混膜的力学性能。

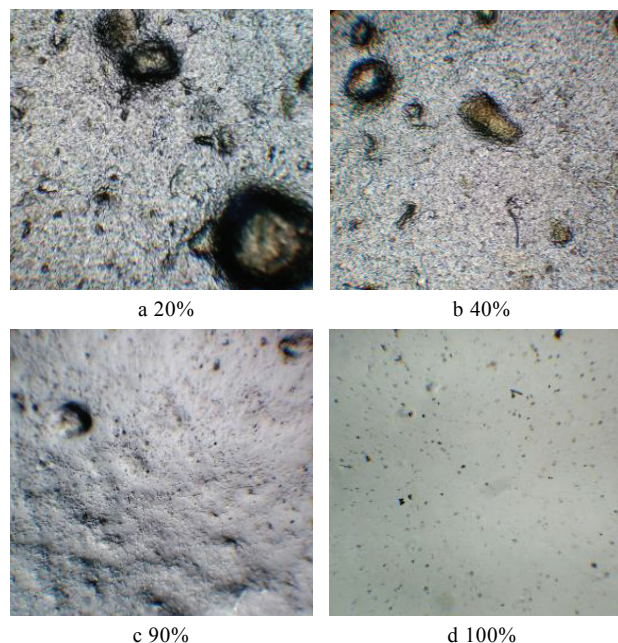


图6 不同PVA质量分数共混膜的显微照片

Fig.6 Micrographs of blending films with different PVA mass fractions

## 3 结语

1) PVA含量的增加有利于提高玉米全粉/PVA共混膜的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度,PVA质量分数为40%时,薄膜的拉伸强度可达10 MPa以上,可基本满足一般包装材料的强度要求。

2) 共混膜的吸湿率随PVA量的增加而降低,PVA质量分数为40%的共混膜吸湿率为82%,吸湿后复合膜的拉伸强度降低,断裂伸长率明显增大,PVA质量分数为50%左右的膜在高湿环境中能保持一定的强度。

3) 水蒸气透过系数随PVA含量的增加而减小,PVA质量分数为40%时,共混膜的水蒸气透过率约为 $12.38 \times 10^{-5}$  g/(mm·d),常温下共混膜有一定抗水蒸气

和油渗透的功能。

4) 显微照片显示, 随 PVA 含量的增加, 共混系统均匀程度增加, 薄膜的性能有所提升。

5) PVA 质量分数为 40%~60% 的共混膜, 拉伸强度基本可满足一般包装薄膜的使用要求, 但湿强度及透湿性能尚需进一步改善。

#### 参考文献:

- [1] 柳仕刚. 玉米淀粉基生物降解薄膜的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2010.  
LIU Shi-gang. Study on Maize Starch-based Biodegradable Film[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2010.
- [2] PARK J S, YANG J H, KIM D H, et al. Degradability of Expanded Starch/PVA Blends Prepared Using Calcium Carbonate as the Expanding Inhibitor[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(2): 911—919.
- [3] GÓMEZ E F, MICHEL F C J. Biodegradability of Conventional and Bio-based Plastics and Natural Fiber Composites during Composting, Anaerobic Digestion and Long-term Soil Incubation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2583—2591.
- [4] JAYASEKARA R, HARDING I, BOWATER I, et al. Preparation, Surface Modification and Characterization of Solution Cast Starch PVA Blended Films[J]. Polymer Testing, 2004, 23(1): 17—27.
- [5] VARGAS C G, COSTA T M H, RIOS A D O, et al. Comparative Study on the Properties of Films Based on Red Rice (*Oryza Glaberrima*) Flour and Starch[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 65: 96—106.
- [6] DOU Y, ZHANG B, HE M, et al. Keratin/Polyvinyl Alcohol Blend Films Cross-linked by Dialdehyde Starch and Their Potential Application for Drug Release[J]. Polymers, 2015, 7(3): 580—591.
- [7] 高喜平, 王晓, 杜丽媛, 等. 多糖类天然高分子/PVA 可生物降解共混膜的研究进展[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 74—79.  
GAO Xi-ping, WANG Xiao, DU Li-yuan, et al. Research Progress in Polysaccharide Natural Polymer/PVA Biodegradable Blend Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 74—79.
- [8] YUN Y H, WEE Y J, BYUN H S, et al. Biodegradability of Chemically Modified Starch (RS4)/PVA Blend Films: Part 2[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16(1): 12—18.
- [9] 陈红, 徐静, 康晓梅, 等. PLA/PVA 复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(10): 68—70.  
CHEN Hong, XU Jing, KANG Xiao-mei, et al. Preparation and Performance Research on PLA/PVA Composite Membrane[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(10): 68—70.
- [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] 毛桂洁. 聚乙烯醇/淀粉/ZnO 纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.  
MAO Gui-jie. Preparation and Performance of Poly(Vinyl Alcohol)/Starch/Zinc Oxide Nano-composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [12] PELISSARI F M, ANDRADE-MAHECHA M M, SOBRAL P J D A, et al. Comparative Study on the Properties of Flour and Starch Films of Plantain Bananas (*Musa Paradisiaca*)[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(2): 681—690.
- [13] MITTAL A, GARG S, KOHLI D, et al. Effect of Cross Linking of PVA/Starch and Reinforcement of Modified Barley Husk on the Properties of Composite Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 926.
- [14] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测试[S].  
GB/T 1040.3—2006, Plastics-Determination of Tensile Properties[S].
- [15] 王承刚, 徐卫兵, 周正发. 高直链玉米淀粉/PVA 复合膜的制备[J]. 塑料制造, 2010(7): 57—59.  
WANG Cheng-gang, XU Wei-bing, ZHOU Zheng-fa. Producing of High Amylose/PVA Composite Film[J]. Plastics Manufacture, 2010(7): 57—59.
- [16] 孙妍茹. 高阻水性淀粉膜的制备及性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.  
SUN Yan-ru. Preparation and Properties of Starch Film with High Water Barrier[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014.
- [17] 付秀娟, 李庆新, 黄进. 可完全生物降解淀粉基塑料片的研制[J]. 化工新型材料, 2003, 31(4): 36—37.  
FU Xiu-juan, LI Qing-xin, HUANG Jin. Study and Preparation on Starch-based Plastic Flake Which Can be Completely Biodegraded[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(4): 36—37.
- [18] 毛桂洁, 王鹏. 聚乙烯醇/淀粉薄膜的力学性能及结晶行为[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(3): 47—50.  
MAO Gui-jie, WANG Peng. Mechanical Performance and Crystallization Behavior of Poly(Vinyl Alcohol)/Starch Blending Films[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007, 24(3): 47—50.
- [19] 吴颖. 新型淀粉膜的制备及其结构和性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.  
WU Ying. Preparation of Novel Starch Films and Study on Their Structure and Performance[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [20] 武战翠. 聚乙烯醇基生物可降解复合材料的制备及性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.  
WU Zhan-cui. Preparation and Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol Composites[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012.
- [21] 王晶. 淀粉/壳聚糖/聚乙烯醇/明胶共混膜的研究[D]. 海口: 海南大学, 2012.  
WANG Jing. Study on Cassava Starch/Chitosan/Polyvinyl Chloride/Gelatin Blended Membrane[D]. Haikou: Hainan University, 2012.