

PBAT/PVA 复合涂布膜阻隔性研究

李晓辰, 何伟, 张金玉, 吴悦华
(沈阳化工大学, 沈阳 110142)

摘要: **目的** 为改善 PBAT 膜的阻隔性, 通过以戊二酸为交联剂改性 PVA 制备涂膜液, 利用涂布法制备了具有高阻隔性的 PBAT/PVA 复合薄膜。**方法** 采用红外光谱、差示扫描量热仪、接触角测试仪、水蒸气透过率测试仪等对改性 PVA 单膜、PBAT/PVA 复合膜的结构和性能进行研究。**结果** 表明由于戊二酸与 PVA 之间有一定的酯化作用, 消耗 PVA 中部分羟基, 从而提高了 PVA 的耐水性。戊二酸改性提高了 PVA 膜的疏水性, 其接触角从 11.3° 提高到 60.6°。与 PBAT 纯膜相比, 涂覆了戊二酸的 PVA 涂膜液改性 3 h 后复合膜水蒸气透过率由 647.95 g/(m²·24 h) 降低到 132.07 g/(m²·24 h)、氧气透过量由 17 730.3 cm³/(m²·d·MPa) 降低到 396.6 cm³/(m²·d·MPa), 证明改性 3 h 的 PVA 涂膜液对增加 PBAT 阻隔性最有帮助。**结论** 利用涂布法制备的 PBAT/PVA 复合薄膜具有较高阻隔性, 为 PBAT 的广泛应用打下了基础。

关键词: 聚乙烯醇; 聚对苯二甲酸丁二醇酯-乙二酸丁二醇酯共聚物; 涂布法; 阻隔性能

中图分类号: TQ323.4; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)13-0024-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.004

Barrier Property of PBAT/PVA Composite Coating Film

LI Xiao-chen, HE Wei, ZHANG Jin-yu, WU Yue-hua

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the barrier properties of PBAT film, prepare coating film with glutaric acid as a crosslinking agent modified PVA and prepare PBAT/PVA composite film with high barrier properties by coating method. Infrared spectroscopy, differential scanning calorimeter, contact angle tester, water vapor transmission rate tester, etc. were used to study the structure and performance of modified PVA mono film and PBAT/PVA composite film. The results showed that glutaric acid had a certain esterification effect with PVA, which consumed part of the hydroxyl groups in PVA, thereby improving the water resistance of PVA. Glutaric acid modification improved the hydrophobicity of the PVA film, and its contact angle increased from 11.3° to 60.6°. Compared with the pure PBAT film, the water vapor transmission rate of the composite film modified by glutaric acid for 3 h was reduced from 647.95 g/(m²·24 h) to 132.07 g/(m²·24 h), and the oxygen transmission rate was reduced from 17 730.3 cm³/(m²·d·MPa) to 396.6 cm³/(m²·d·MPa), which proved that the PVA coating liquid modified for 3 h was most helpful to increase the PBAT barrier properties. The PBAT/PVA composite film prepared by coating method has high barrier property, which lays a foundation for the wide application of PBAT.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; polybutylene terephthalate-butylene adipate copolymer; coating method; barrier properties

收稿日期: 2021-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51703134); 辽宁省重点研发计划资助项目(2019JH2/10100003); 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1909300)

作者简介: 李晓辰(1997—), 女, 沈阳化工大学硕士生, 主攻高分子复合材料。

通信作者: 何伟(1971—), 男, 博士, 沈阳化工大学教授, 主要研究方向为有机/无机杂化材料。

聚对苯二甲酸丁二醇酯-己二酸丁二醇酯共聚物 (PBAT) 是一种生产成本低、力学性能良好、加工范围广的可完全降解塑料。研究表明 PBAT 在物品包装、地膜覆盖等领域有广泛应用^[1], 但其在阻隔性还有待增强^[2]。目前改性 PBAT 阻隔性的方法主要有聚合物共混法、纳米粒子共混法等。孙令泽^[3]以 PBAT 和 PLA 为原料, 经熔融共混、造粒、吹膜的工艺后, 制备出 PBAT/PLA 复合薄膜。结果表明复合薄膜随着 PLA 含量的增加, 氧气阻隔能力增加。氧气透过系数由 PLA 质量分数为 0 时的 $4.70 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低到 PLA 质量分数为 50% 时的 $3.30 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。PLA 质量分数为 50% 时水蒸气阻隔能力较 PLA 质量分数为 0 时增加了 32%。李家旭^[4]利用与纳米粒子共混的方法, 研究了二维纳米片对 PBAT 阻隔性的影响。研究表明有机改性蒙脱土 (OMMT)、氧化石墨烯 (GO)、部分还原氧化石墨烯 (PRGO) 等可与 PBAT 良好复合, 含质量分数为 13% 的 OMMT 吹塑薄膜的水汽透过系数和氧气透过系数值分别为 $7.1 \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 $2.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 比纯 PBAT 膜的水蒸气和氧气透过性分别下降了 56.2% 和 75%。

聚乙烯醇 (PVA) 作为改性添加剂近些年广受关注, 但大多局限于共混改性, 例如李发勇等^[5]将 PVA 与 PBAT 熔融共混, 研究了复合体系的加工性能; 王艺璇等^[6]将 PVA 共混改性 PVC, 研究表明 PVA 质量分数为 10% 时, 复合材料的抗张强度和断裂伸长率均为最大, 分别为 7.5 MPa 和 5.8%。PVA 自身具有良好的水溶性和成膜性, 干燥条件下阻隔性甚佳^[7]。但由于其分子内存在大量羟基, 在潮湿环境中 PVA 无法展现出优良的耐水性能^[8]。研究学者针对这一缺陷对 PVA 进行化学或物理改性。张利等^[9]通过戊二醛、尿素与 PVA 羟基缩醛交联反应可以提高 PVA 成膜的耐水性能和热稳定性能, 当戊二醛质量分数为 2%~4%、尿素质量分数为 0.5% 最为合适。通过 PVA 与改性剂之间的反应, 可以破坏 PVA 自身氢键与羟基, 从而使耐水性提高。Liu 等^[10]将木质素纳米胶束与 PVA 共混, 在木质素纳米胶束与 PVA 基质之间成功构建了强大的牢固氢键, 仅质量分数为 5% 的木质素纳米胶束与 PVA 共混, 与纯 PVA 相比, 水蒸气透过率下降了约 189%

为了提高 PBAT 阻隔性, 文中摒弃 PVA 共混改性的传统方法, 而采用将 PVA 制成涂膜液, 利用涂布法制备 PBAT/PVA 复合膜, 并对改性后的复合膜表征, 以期确定对 PBAT 阻隔性的影响, 为包装阻隔性研究提供理论依据和方法。

1 实验

1.1 原料

主要材料: PVA (聚合度为 1 788, 醇解度为

88%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氯仿, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 戊二酸, 分析纯, 玛雅试剂; PBAT, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器: DZF-6020 型真空干燥箱, 上海三发科学仪器有限公司; JJ223BC 型电子天平, 常熟双杰有限公司; NEXUS-470 型红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; W3/10 型水蒸气透过系统, 济南兰光机电技术有限公司; D8 型射线衍射分析仪, 德国布鲁克有限公司; SL200KS 型接触角仪, 美国科诺工业有限公司; Q200 型差示扫描量热仪, 美国 TA Instruments 公司; GTR-701R 型气体透过率测试仪, 济南思克有限公司; JSM-6360LV 型扫描电镜, 日本电子公司。

1.2 实验方法

将 2 g PVA 溶于 100 mL 的蒸馏水中, 在 70 °C 条件下将其溶解得到无色透明液体。待全部溶解后加入 0.5 g 的戊二酸, 再在 90 °C 的条件下反应, 控制交联的时间 (1、2、3 h) 得到不同交联程度的改性涂布液。将 4 g PBAT 溶于 40 mL 氯仿中搅拌至溶解, 待完全溶解后将溶液倒在玻璃板上用涂膜机流延成膜, 待剩余溶剂挥发完全得到纯 PBAT 薄膜。再将不同改性时间的 PVA 涂布液 10 mL 涂到相同面积 PBAT 膜上, 制备出 PBAT/PVA 复合薄膜。

1.3 性能测试

红外光谱分析: 使用 Bruker AV400 FT-NMR 光谱仪对薄膜样品表征, 测试条件为分辨率为 4 cm^{-1} , 波长为 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。排除大气对测试结果的影响, 得到各样品的吸收峰图像。

X-射线衍射分析: 使用 D8 型射线衍射分析仪对薄膜样品进行测试扫描, 电压为 40 kV、扫描角度为 $3^\circ \sim 60^\circ$ 、速度为 $2 (\text{^\circ})/\text{min}$ 。

差示扫描量热法分析: 使用 Q200 型差示扫描量热仪测试, 氮气气氛下以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温加热到 220 °C, 并保持 3 min, 再从 220 °C 降温到 30 °C, 再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从 30 °C 升温到 220 °C。

静态接触角测定: 使用 SL200KS 型接触角仪将薄膜材料分别放在测试台上, 缓慢推动无菌注射器, 手动调节目镜位置使水滴刚好从针孔中滴落且落入显示器视野中央, 同一薄膜取不同 3 点测量接触角, 取中间值。

吸水率测试: 将制备好的薄膜材料置于真空干燥箱 40 °C 干燥 1 h, 取出后称量薄膜干燥时质量为 m_{dry} , 将它们分别浸泡在蒸馏水中, 每 5 分钟取出擦干表面水分称取质量为 m_{wet} 。每组膜材料平行测定 3 次。

水蒸气透过率测试: 使用 W3/10 型水蒸气透过系统, 在温度为 $(38 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(90 \pm 3) \%$ 的条件下对薄膜进行测试。

氧气透过率测试:使用 GTR-701R 型气体透过率测试仪,根据 GB/T 1038—2000,在温度为 $(23\pm 0.2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 50%条件下,渗透气体为 99.99%高纯氧气条件下进行薄膜的透氧率测试。

扫描电镜测试:使用 JSM-6360LV 型扫描电镜先将薄膜在液氮中淬断,垂直贴在样品台侧面,喷金时长为 60 s,加速电压为 4 kV,在扫描电子显微镜下观测横断面形貌。

2 结果与分析

2.1 傅里叶红外光谱

纯 PVA、交联改性不同时间 PVA 的红外光谱图见图 1。4 条光谱特征峰位置相同,在 3320 cm^{-1} 范围内为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 2938 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}$ 的对称收缩峰^[11], 1710 cm^{-1} 处为酯基的伸缩振动峰, 1417 cm^{-1} 为 CH_2 面内弯曲振动, 1070 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。羟基峰的强度随着交联时间增加而减小,这是因为交联剂戊二酸与 PVA 发生酯化反应消耗掉部分羟基,基团偶极矩减小。羟基峰随着交联时间由 1 h 增加到 3 h 增加而变宽,交联时间为 3 h 的时候羟基峰最宽,证明反应时间变长会消耗羟基,主要归结于羟基的消耗使羟基的化学键力常数降低^[12]。纯 PVA 在 1710 cm^{-1} 处也会有部分较弱的酯基伸缩振动峰,是因为 PVA 是由聚醋酸乙烯酯制备而来且醇解不完全,属于原料自身原因^[13],但随着交联时间增加此峰强度变强,证明发生酯化反应。

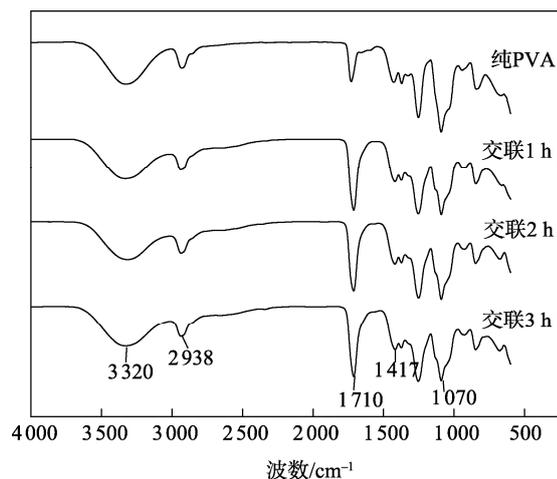


图 1 纯 PVA、交联改性不同时间 PVA 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of pure PVA and crosslinked and modified PVA at different time

2.2 X 射线衍射分析

纯 PVA 膜和不同交联时间的改性 PVA 膜的 XRD

图谱见图 2。PVA 是一种半结晶的聚合物,这是由于聚乙烯醇链的每个重复单元中都存在羟基,并且不同单元之间具有很强的分子间氢键。由图 2 可见在 2θ 为 19.5° 、 40° 时纯 PVA 膜出现衍射峰,属于 (110) 和 (220) 晶面,为典型的 PVA 结构。其中 2θ 为 19.5° 的衍射峰尖锐且窄,说明 PVA 分子排列整齐有序。改性 PVA 膜在 2θ 为 19.7° 均出现不同强度的衍射峰,改性后的 PVA 膜晶态衍射峰强度较纯 PVA 膜相比明显减弱,衍射峰强度随交联时间增加而减小,峰的宽度也随交联时间增加而减少。改性 3 h 的 PVA 膜衍射峰强度最小,宽度也最小, $2\theta=40^\circ$ 的衍射峰逐渐消失。证明戊二酸作为交联剂通过化学反应破坏 PVA 规整的形态结构,使其分子构象改变,破坏其分子有序结构,减少部分晶区,导致结晶度下降,随着交联时间增加逐渐成为无定型结构,但没有出现新的衍射峰,说明晶型并没有发生改变^[14]。

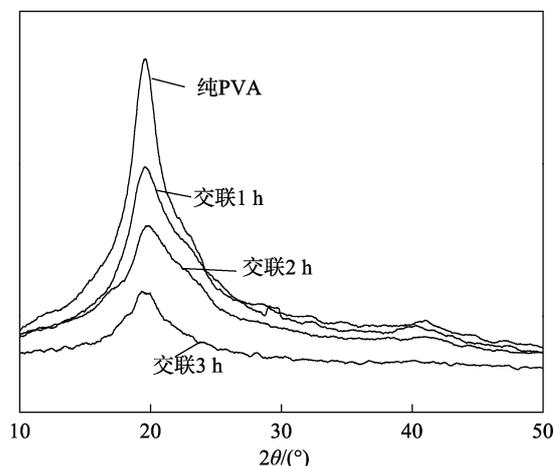


图 2 纯 PVA、交联改性不同时间 PVA 的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of pure PVA and crosslinked and modified PVA at different time

2.3 差示扫描量热分析

纯 PVA 膜与交联不同时间 PVA 的 DSC 曲线见图 3。对于网状聚合物,纯 PVA 的玻璃化转变温度为 71.6°C ,随着交联度的增加,网络密度增加,这降低了链的柔韧性,戊二酸交联 PVA 后,纯 PVA 的玻璃化转变温度 (71.6°C) 已变到更高的值 (72.7°C 、 77.2°C 、 81.4°C),这是由于交联位点赋予了分子链的刚性。同时,纯聚乙烯醇分子链有较高的规整度,熔融过程中构象变化小,因此在 184°C 出现较强的吸热峰,对应于聚乙烯醇晶体结构的融化。随着交联时间增加,聚乙烯醇晶体结构的吸热峰向低温移动,变宽,甚至消失。这与交联减缓分子运动有关^[15],分子链中结晶区域逐渐向无定型区域转变。

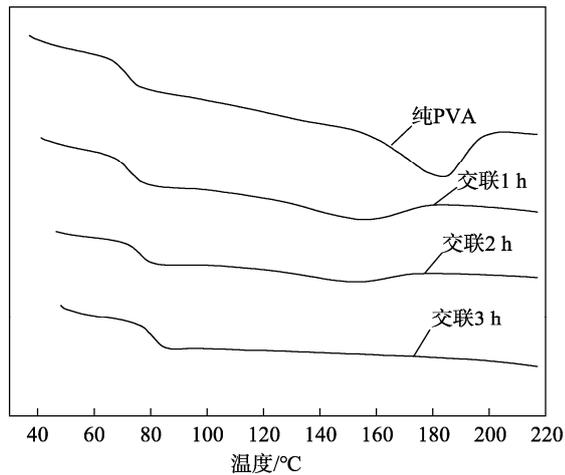


图 3 纯 PVA、交联改性不同时间 PVA 的差示扫描量热分析

Fig.3 Differential scanning calorimetry analysis of pure PVA and crosslinked and modified PVA at different time

2.4 静态接触角

由图 4 可知,图 4a 为纯 PVA 膜的接触角(11.3°),图 4b 为交联改性 1 h PVA 膜的接触角(43.0°),图 4c 为交联改性 2 h PVA 膜接触角(54.4°),图 4d 为交联改性 3 h PVA 膜接触角(60.6°)。随着交联时间由 1 h 增加到 3 h,接触角变大,亲水性降低,表明交联改性 3 h 时耐水性最佳。戊二酸作为交联剂与 PVA 作用,占据其分子内羟基并暴露 PVA 疏水主链,使接触角增加,使薄膜不易在水中溶解且降低了膜在水中的溶胀度,使 PVA 薄膜的亲水性减小。

2.5 吸水率分析

总结了吸水率测试的结果见图 5。由图 5 可知,纯 PVA 的吸水率在前 10 min 为陡增的趋势,在 15 min 之后吸水率逐渐缓慢的上升,直到达到溶胀平衡,此

时的吸水率为 320.2%,继续测量 PVA 的吸水率不再上升,呈现饱和状态。同一时间下纯 PVA 的吸水率一直大于改性 PVA 的吸水率,这是因为纯 PVA 分子结晶度高,分子排列规律因此分子间隙较大,水分子易进入^[16],同时 PVA 内有大量亲水的羟基。其余 3 种改性 PVA 吸水率随着测试时间增加在逐渐增加,趋势均为先快后慢,最后趋于平衡接近一固定值(改性 1、2、3 h PVA 的吸水率分别为 238.5%、178.3%、150.5%)。造成吸水率随改性时间增加而减少的原因是交联时间增加,交联密度也增加^[17],戊二酸中羧基消耗了亲水羟基,二者发生酯化反应。由此可见 PVA 与戊二酸进行交联改性 3 h 是改善其耐水性的有效途径。

2.6 水蒸气透过率分析

纯 PBAT 膜与涂覆 PVA 的 PBAT 膜的水蒸气透过率见图 6,水蒸气透过率越低水蒸气阻隔性越好。由图 6 可见,未经涂覆 PVA 的纯 PBAT 水蒸气透过率为 $647.95 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,涂覆改性 1、2、3 h PVA 的 PBAT 膜的水蒸气透过率分别为 166.36、155.58、132.07 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,随着 PBAT 涂覆交联时间增加的 PVA,水蒸气透过率在逐渐降低,在涂覆交联时间为 3 h 的 PVA 时水蒸气透过率达到最低值改性效果最佳,且达到 GB/T 35795—2017 中生物降解农用地膜的水蒸气透过量 A 类要求,即水蒸气透过量 $< 800 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,可满足田间应用的需要。PVA 分子内含有大量羟基,通过分子链间氢键使透过气体自由体积减小,从而对绝大部分气体有良好的阻隔性。在潮湿条件下 PVA 易吸水溶胀,自由水进入分子链间使气体阻隔性下降甚至消失。复合膜的水蒸气透过率与分布在 PVA 分子链上的总羟基的数量有关,酯化反应时间为变量,由 1 h 增加到 3 h,致使 PVA 分子内羟基减少形成交联网状结构,交联时间为 3 h 时网状结构最致密。交联度增加的同时解决的 PVA 遇水阻隔性大大降低这一问题。

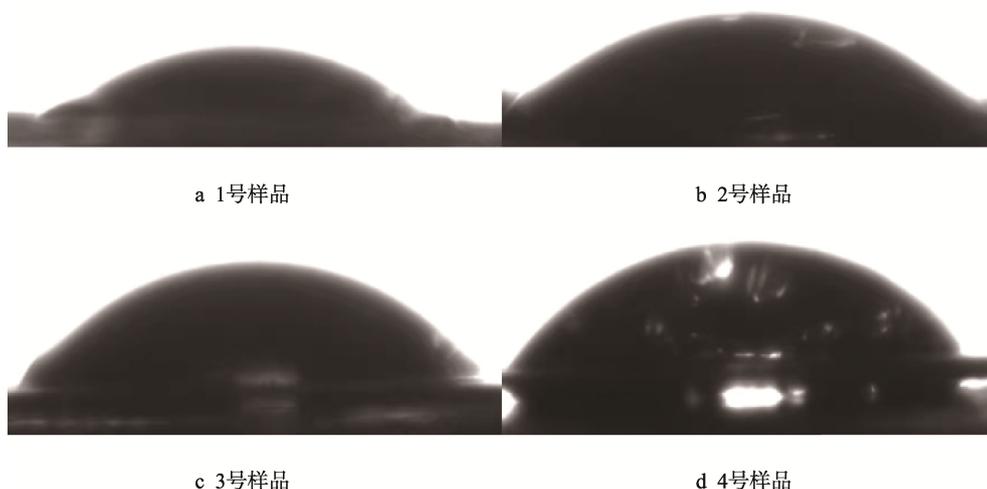


图 4 纯 PVA 膜与交联不同时间 PVA 膜的静态接触角

Fig.4 Static contact angle between pure PVA film and crosslinked PVA film at different time

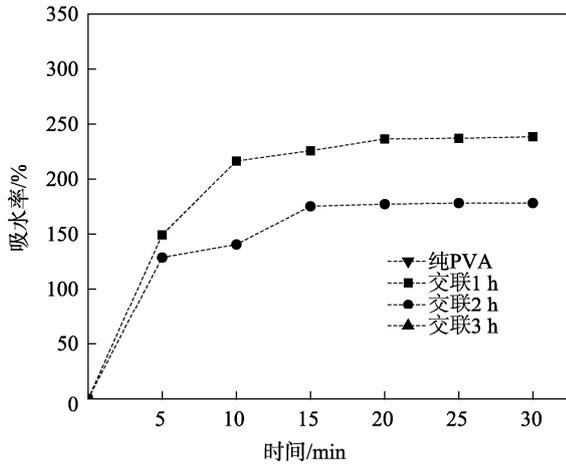


图5 纯PVA膜与交联不同时间PVA膜的吸水率
Fig.5 Water absorption of pure PVA film and crosslinked PVA film at different time

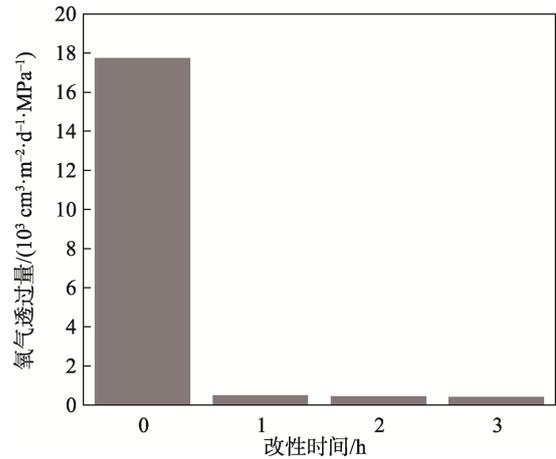


图7 纯PBAT膜与涂覆PVA的PBAT膜的氧气透过量
Fig.7 Oxygen permeability of pure PBAT film and PVA coated PBAT film

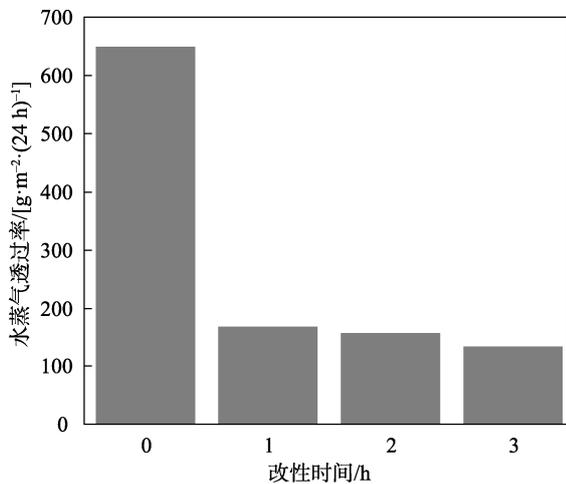


图6 为纯PBAT膜与涂覆PVA的PBAT膜的水蒸气透率
Fig.6 Water vapor transmittance of pure PBAT film and PVA coated PBAT film

2.8 薄膜实物图及扫描电镜分析

纯PBAT膜与涂覆PVA的PBAT复合膜的实物图见图8, 从左往右依次是纯PBAT膜, PBAT/改性1 h PVA复合膜、PBAT/改性2 h PVA复合膜、PBAT/改性3 h PVA复合膜。由图8可见, PBAT纯膜表面为哑光状态, 而PBAT/改性PVA复合膜表面由于PVA涂层的缘故, 为光亮面。4种薄膜因为PBAT本身性质透明度均不高。图9中a、c、e分别为PBAT/改性1hPVA复合膜、PBAT/改性2hPVA复合膜、PBAT/改性3hPVA复合膜的表面扫描电镜图, b、d、f分别为PBAT/改性1hPVA复合膜、PBAT/改性2hPVA复合膜、PBAT/改性3hPVA复合膜断面扫描电镜图。由9a、c、e可见复合膜表面较光滑且未见空洞裂纹。由他9b、d、f可见, 溶液铸膜法制出的PBAT膜和涂布其上的PVA膜厚度均匀, 虽然肉眼观察没有明显起皮脱落现象, 但扫描电镜下二者结合后依旧有约2 μm 的距离。下一步工作应考虑到界面结合牢固问题, 可添加胶黏剂、增稠剂等增加界面附着力。

2.7 氧气透过量分析

纯PBAT膜与涂覆PVA的PBAT膜的氧气透过量见图7, 干燥条件下PBAT氧气透过量达到了17730.3 cm³/(m²·d·MPa), 且随着PBAT涂覆交联时间增加的PVA, 氧气透过量明显降低, 涂覆改性1、2、3 h PVA的PBAT膜的氧气透过量分别为473.8、424.6、396.6 cm³/(m²·d·MPa), 且涂覆改性3 h PVA效果最好, 阻氧性最高。聚乙烯醇由于它相对较高的结晶度和源自重复单元中羟基的强分子间作用力而以优异的氧阻隔性能而闻名。PVA通过与戊二酸酯化反应, 致使PVA分子内羟基减少形成交联网状结构。交联时间由1 h增加到3 h, 时间越久形成的网状结构越致密, 从而阻挡氧气转移扩散。说明PVA吸收渗透分子的潜在能力和这些分子通过聚合物材料扩散的能力都降低了。

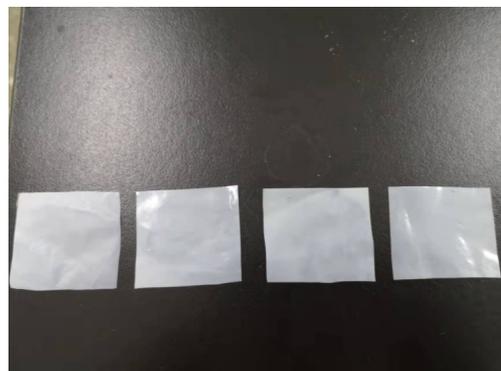


图8 纯PBAT膜与涂覆PVA的PBAT复合膜的实物图片
Fig.8 Pure PBAT film and PVA coated PBAT composite film

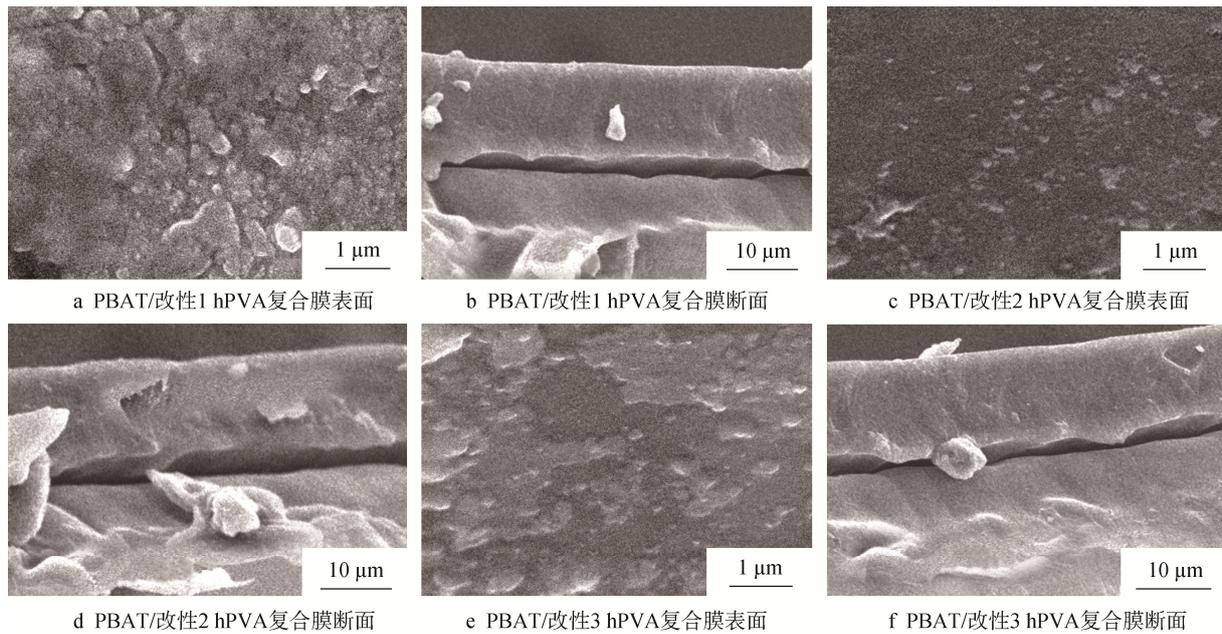


图 9 涂覆改性 PVA 的 PBAT 膜的扫描电镜图
Fig.9 SEM of modified PVA coated PBAT film

3 结语

采用戊二酸对 PVA 进行改性, 通过红外光谱可知 PVA 羟基峰强度减弱, 证明戊二酸作为交联剂与 PVA 结构中的羟基发生反应, 减少了 PVA 中亲水基团。随着交联时间增加接触角由 11.3° 增大至 60.6° , 表明 PVA 单膜的疏水性耐水性都有所提高。制备的 PBAT/PVA 复合膜, 随着 PVA 涂膜液交联改性时间的增加, 复合膜阻隔性有不同程度的增加, 其中改性 3 h 的 PVA 使复合膜的阻隔性最好, 水蒸气透过率由 $647.95 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低到 $132.07 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$, 氧气透过量由 $17\ 730.3 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ 降低到 $396.6 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$, 虽然此种方法制得的涂布复合膜阻隔性能较佳, 但结合不紧密, 扫描电镜下有 $2 \mu\text{m}$ 的距离, 启发了今后的研究方向。

参考文献:

- [1] 谢东, 张玉欣, 崔跃飞, 等. PBAT/纳米蒙脱土复合薄膜的制备及水蒸气阻隔性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 46(10): 40-44.
XIE Dong, ZHANG Yu-xin, CUI Yue-fei, et al. Preparation and Water Vapor Barrier Properties of PBAT/Nano MMT Composite Film[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(10): 40-44.
- [2] CALDERARO M. PBAT/Hybrid Nanofillers Composites—Part 1: Oxygen and Water Vapor Permeabilities, UV Barrier and Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(46): 49562-49674.
- [3] 孙令泽. 木聚糖对 PBAT/PLA 膜包装性能的影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2020: 42-43.
SUN Ling-ze. Effect of Xylan on the Packaging Properties of PBAT/PLA Film[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2020: 42-43.
- [4] 李家旭. 生物可降解聚己二酸对苯二甲酸丁二酯薄膜气体阻隔性能研究及调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 147-149.
LI Jia-xu. Study and Control on Gas Barrier Properties of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 147-149.
- [5] 李发勇, 陈骏佳, 谢东. 聚乙烯醇/聚己二酸对苯二甲酸丁二酯复合材料的制备与性能[J]. 塑料科技, 2021, 49(2): 5-8.
LI Fa-yong, CHEN Jun-jia, XIE Dong. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Butyleneadipate-Co-Terephthalate) Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(2): 5-8.
- [6] 王艺璇, 洪新球, 翟明宇, 等. PVC/PVA 复合膜材料的制备及其性能研究[J]. 西部皮革, 2021, 43(15): 16-17.
WANG Yi-xuan, HONG Xin-qiu, ZHAI Ming-yu, et al. Preparation and Properties of PVC/PVA Composite Membrane Materials[J]. *West Leather*, 2021, 43(15): 16-17.
- [7] NYFLÖTT Å, MERIÇER Ç, MINELLI M, et al. The Influence of Moisture Content on the Polymer Structure of Polyvinyl Alcohol in Dispersion Barrier Coatings and Its Effect on the Mass Transport of Oxygen[J]. *Journal*

- of Coatings Technology and Research, 2017, 14(6): 1345-1355.
- [8] SONKER A K, WAGNER H D, BAJPAI R, et al. Effects of Tungsten Disulphide Nanotubes and Glutaric Acid on the Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol[J]. Composites Science and Technology, 2016, 127: 47-53.
- [9] 张利, 李普旺, 杨子明, 等. 高性能改性聚乙烯醇薄膜的制备及性能表征[J]. 功能材料, 2020, 51(4): 4153-4159.
ZHANG Li, LI Pu-wang, YANG Zi-ming, et al. Preparation and Characterization of High Performance Modified Polyvinyl Alcohol Film[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(4): 4153-4159.
- [10] ZHANG X, LIU W, LIU W, et al. High Performance PVA/Lignin Nanocomposite Films with Excellent Water Vapor Barrier and UV-Shielding Properties[J]. Int J Biol Macromol, 2020, 142: 551-558.
- [11] 赵媛, 严文静, 赵见营, 等. 柠檬醛/纳米 SiO₂ 交联改性 PVA 复合材料阻水性能和结构研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 148-153.
ZHAO Yuan, YAN Wen-jing, ZHAO Jian-ying, et al. Water Resistance and Structure of PVA Composite Membrane Modified by Citral and Nano-SiO₂ Cross-linking[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(17): 148-153.
- [12] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. 高分子学报, 2015(1): 49-56.
BAO Wen-yi, XU Chen, SONG Fei, et al. Preparation and Properties of Cellulose/Chitosan Transparent Films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(1): 49-56.
- [13] GOHIL J, RAY P. Studies on Oxalic Acid as a Crosslinker of Polyvinyl Alcohol[J]. Polymers and Polymer Composites, 2009, 17(7): 403-410.
- [14] LIM M, KWON H, KIM D, et al. Highly-Enhanced Water Resistant and Oxygen Barrier Properties of Cross-Linked Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Films for Packaging Applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 85: 68-75.
- [15] ARIS Z M, BAVISHI V, SHARMA R. Barrier Properties and Abrasion Resistance of Biopolymer-Based Coatings on Biodegradable Poly(Lactic Acid) Films[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(9): 1874-1881.
- [16] 刘惠, 沈丹丹, 苟进胜. 木质素/PVA 发泡材料改性研究[J]. 包装工程, 2017, 38(23): 71-77.
LIU Hui, SHEN Dan-dan, GOU Jin-sheng. Modification of Lignin/PVA Foam Materials[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(23): 71-77.
- [17] LU Li-xin, WAN Zhe, LU Wan-qiu, et al. Preparation and Properties of Permeable Film Coated with Glutaraldehyde Crosslinked Polyvinyl Alcohol/Diethanolamine[J]. Polymer Composites, 2019, 40(3): 1061-1067.

责任编辑: 曾钰婵