

聚乙烯醇缓释膜的固化成膜质量分析

史翠平, 郝喜海, 李菲, 李慧敏, 孙淼

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 介绍了聚乙烯醇缓释薄膜的固化成膜机理及固化成膜的影响因素, 同时介绍了PVA缓释膜中各组分的作用, 及各组分用量对薄膜外观质量和性能的影响。实验结果表明, 制备PVA缓释膜的最佳成膜条件为: 胶层厚度为30 μm , 甘油添加体积分数为2.0%, PVA的添加质量分数为11%~17%, SDS添加质量分数为1%~2%。

关键词: 聚乙烯醇; 固化; 外观质量; 性能

中图分类号: TQ342+.41

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)01-0062-04

Analysis of Solidification Mechanism and Formation Quality of PVA Release Film

Shi Cuiping, Hao Xihai, Li Fei, Li Huimin, Sun Miao

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Solidification mechanism of PVA release film, factors affecting this process and the role of each component were introduced, effects on the film's apparent quality and performance of different content of each component were presented. Experimental results show that the optimal preparation conditions of PVA slow-release membrane are 30 microns for the thickness, 2.0% volume fraction for glycerin, 11%~17% mass fraction for PVA, 1%~2% mass fraction for SDS.

Key words: polyvinyl alcohol; solidification; apparent quality; performance

0 引言

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, 简称PVA) 溶于水, 不溶于汽油、煤油、植物油、苯、甲苯等有机溶剂, 因而是一种水溶性环保型高分子化合物, 具有良好的机械性能及较好的成膜性能, 被越来越多地用作薄膜和纤维材料^[1-2]。聚乙烯醇薄膜在透明度、光泽度, 抗静电、透湿、耐油、耐有机溶剂、阻隔及印刷等性能方面都优于其它材料薄膜。聚乙烯醇为线形大分子, 其主链为碳链, 每个重复单元上都含有一个羟基^[3]。由于羟基尺寸小, 极性很强, 极易在分子间及分子内形成强烈的氢键作用, 从而导致PVA的熔点过高, 熔融温

度与分解温度接近, 难于熔融加工^[4-7]。因此, 应通过绿色新型工艺制备PVA缓释薄膜, 已有文献报导了PVA复合膜的制备方法和性能表征^[8], 本文主要研究PVA缓释薄膜流延成型工艺的有关内容。

1 实验

1.1 材料与设备

PVA, 牌号为1799, 日本可乐丽公司生产; 甘油, 分析纯AR, 长沙分路口塑料化工厂生产; 十二烷基硫酸钠 (sodium lauryl sulfate, 简称SDS), 上海白猫股份有限公司生产。

收稿日期: 2010-12-08

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目(2010GK2029), 湖南工业大学研究生创新基金资助项目(CX1018)

作者简介: 史翠平(1988-), 女, 河南驻马店人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为聚乙烯醇缓释/控释薄膜,

E-mail: happy0402yun@163.com

溶胶流延制膜试验机,湖南工业大学包装机械研究所;薄膜厚度测定仪,上海六菱仪器厂;XLW(L)-PC型智能电子拉力机,济南蓝光机电技术有限公司;恒温水浴锅,金坛市瑞华仪器有限公司;KS-500超声波清洗机,宁波科生仪器厂;SHIMADU电子天平,台衡惠尔邦电子衡器有限公司。

1.2 缓释膜的制备

PVA系列产品均可在95℃以下的水中溶解,但由于聚合度、醇解度及醇解方式等的不同^[9],不同型号的PVA在溶解时间及溶解温度上有一定的差异^[10],使用时需进行探索。

通常情况下,制备PVA缓释膜时,首先称取一定质量的SDS和PVA,然后将称取的SDS和一定体积的水加入烧杯中,水浴加热,边搅拌边将PVA缓慢加入烧杯中,使PVA充分溶胀、分散,并使挥发性的物质逸出。然后缓慢升温至95℃左右加速溶解,保温一段时间后超声消泡,直到胶液中不再含有微小气泡即可流延成膜。

1.3 缓释膜的性能测试

1) 薄膜厚度测定

在每张需测定的膜上任取5个点,用薄膜厚度测定仪测定薄膜厚度,并取平均值。

2) 拉伸强度与断裂伸长率测定

将薄膜冲压成宽6mm的哑铃状样条,标线距离为30mm,夹具距离为80mm。在智能电子拉力机上进行拉伸强度和断裂伸长率测试,实验速度为50mm/min,拉伸力为500N。

3) 透光度测定

将待测样品裁切成矩形,贴于比色皿表面,在500nm下测定其透光率,以透光率大小来表示膜透明度。

2 PVA水溶胶的干燥固化成膜过程

2.1 干燥固化方式

实验室流延机干燥系统采用由加热管和风箱组成的热风干燥系统。在该系统中,热量是干燥固化过程的直接驱动力^[11]。胶层干燥过程中,热空气先将热量传到胶层表面,再进一步传到胶层内部,使其内部温度升高,胶层内部的水分吸收热量后动能增加,从水溶胶内部以液态或气态的形式传到水溶胶表面,再通过水溶胶表面的气膜扩散到空气流中。随着扩散的进行,水溶胶逐渐干燥,固化成膜。

2.2 固化成膜的影响因素

影响胶液固化成膜的因素较多,本研究仅讨论干燥温度、空气流速和空气湿度对固化成膜的影响。

1) 干燥温度

一般情况下,干燥温度和胶层温差越大,热量向胶层传递的速率越大;水分外移速率越快,干燥速率就越快。实验过程中通常采用60~70℃的干燥温度,在此温度下制备的PVA薄膜含水率适中,容易剥离。在相同的干燥时间内,当干燥温度超过70℃时,PVA缓释膜表面容易出现起皱现象。这是由于加热温度过高导致薄膜局部水分含量的波动变化较大。同时,如果干燥温度过高,则容易出现薄膜不易剥离以及变黄等现象。

2) 空气流速

在干燥过程中,提高空气流速能及时将聚积在胶层表面的饱和湿空气带走,以促进胶层内水分的进一步蒸发。但实验中也应适当控制空气流速:当空气流速过大或空气流动不均匀时,会造成胶层表面的扰动,使PVA缓释薄膜产生带状或斑状缺陷。空气流速越大,胶层越厚,带状及斑状缺陷越明显。

3) 空气湿度

干燥时,周边空气越干燥,膜表面的蒸发速度也越快,而近于饱和的湿空气进一步吸收蒸发水分的能力远比干燥空气差。但当空气湿度过低时,胶层表面的水分体积分数近于零,扩散能力很低,发生这种现象时,界面就好像有一个薄的隔层,阻碍水分向空气中流动,这会减缓扩散速率,甚至给产品造成缺陷。因此,实验中必须严格控制空气湿度。

3 影响薄膜表观质量及性能的因素

文章以PVA缓释膜为实验对象,考虑各种不同配方对薄膜表观质量及性能的影响,主要考虑胶层厚度、PVA浓度、脱膜剂及增塑剂等因素。

3.1 胶层厚度

要使薄膜厚度均匀,流延时胶层厚度必须均匀,同时在干燥过程中胶层厚度的均匀性应保持不变。为了形成无损伤的薄膜,干燥箱内的胶层温度必须高于薄膜形成的温度而低于薄膜熔融的温度。

在相同的干燥条件下,胶层越厚,水分蒸发越慢;胶层越薄,水分蒸发越快。这是因为水溶胶胶层越厚,水分向外迁移的速度越慢。表1为实验所得胶层厚度对膜性能的影响结果。

表1 胶层厚度对膜性能的影响

Table 1 The influence of thickness on film properties

胶层厚度 / mm	脱膜性能	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	透光度 / %
0.015	一般	25.76	105.4	73.2
0.030	良好	29.25	98.7	71.6
0.045	一般	28.43	89.8	65.1

由表1可知,胶层越厚,所形成的膜越厚,膜的透明性较差,在相同的加工时间内,所得薄膜中自由水分的体积分数越大,揭膜时容易拉伸变形;胶层越薄,透光率越高,经干燥所得膜中结合水分越少,膜较脆,弹性模量小,也不利于脱膜,综合考虑,胶层厚度在30 μm左右为佳。

3.2 PVA 质量分数的影响

实验过程中发现,当PVA的添加质量分数为11%~17%时,可获得表观质量及力学性能较好的薄膜,如表2所示,在这个浓度下制得的薄膜较光滑,有较好的拉伸强度。当PVA质量分数低于11%时,胶液出现向边缘流动的现象,最终导致厚边和画框现象的产生,影响成膜质量。而当PVA质量分数高于17%时,由于胶液的固体物质量分数较大,所得薄膜较不平整,且透明度有所下降。同时,由于胶液浓度过大,水分向外扩散速率减慢,不利于膜的干燥固化成型,易使膜产生带状或斑状缺陷。

表2 PVA质量分数对膜表观质量的影响

Table 2 The influence of PVA mass fraction on film apparent quality

PVA质量分数/%	厚度/mm	表面光洁度	透光度/%
11	0.030	较光滑	76.3
14	0.030	光滑	74.9
17	0.030	较不光滑	74.0

3.3 增塑剂

增塑剂作用的原理主要是通过小分子增塑剂插入到大分子链中,破坏大分子间的内氢键,并与大分子形成氢键网络。甘油是PVA缓释膜制备过程中常用的增塑剂,它含有的羟基可结合水分子。实验发现,甘油的加入可使PVA薄膜的脆性减小,柔韧性增加,抗拉强度和断裂伸长率提高^[12-14],但是会使薄膜的耐热性能下降。当开始加入甘油时,小分子甘油插入到PVA分子中,破坏了PVA分子间的氢键,减少了PVA分子的联结点,削弱了PVA分子间的相互作用力,增加了PVA分子链的柔顺性。随着加入甘油体积数的增多,PVA分子间的作用力遭到破坏,发生溶剂化作用,开始塑化熔融,同时没有与PVA分子结合的甘油小分子会使PVA发生溶胀,增大PVA分子间的体积,进一步减小了分子间的作用力,促进了PVA分子的移动,增加了它的柔软性,也增加了PVA分子链的柔顺性。但当甘油添加体积数过大时,甘油容易从薄膜中析出,影响薄膜的表观质量。当甘油添加体积数较少时,由于膜结合水分较少,因而膜较脆,弹性较小。表3为甘油添加体积分数对膜表观质量以及性能的影响。由表3可知,甘油添加体积分数为2.0%时,膜的拉伸

强度较大,透光度较好。

表3 甘油体积分数对膜性能的影响

Table 3 The influence of glycerin volume fraction on film properties

甘油体积分数/%	厚度/mm	柔软度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	透光度/%
1.0	0.030	稍脆	27.98	85.6	75.1
2.0	0.030	柔软	29.25	98.7	73.2
3.0	0.030	非常柔软	30.16	102.3	69.4

3.4 脱膜剂

PVA缓释膜的制备中,常以SDS为脱膜剂^[15]。在制膜过程中,SDS既可作为脱膜剂,方便薄膜从钢板上剥离,也可作为表面活性剂,降低PVA与水分子之间的表面张力。同时,它还能降低胶料的粘度,从而改善浆料分散的效果,利于浆料成膜。实验结果表明,当SDS添加质量分数在1%~2%间时,所得薄膜均匀性较好,表面较为光滑,且较容易从钢板上剥离。但当SDS添加质量分数大于2%时,会有少量SDS析出,残留在钢板上,不利于循环生产。

4 结论

1) 提高空气流速,提高温度以及降低空气湿度能加快水溶胶的固化成膜速度。但过高的空气流速以及干燥温度会给成膜质量造成影响,过低的空气湿度可能会阻碍水分的蒸发,需延长干燥时间来使水溶胶干燥固化。

2) 胶液厚度、PVA质量分数、甘油添加体积分数及SDS添加质量分数都会给薄膜表观质量以及性能造成影响。当胶层厚度为30 μm,甘油的添加体积分数为2.0%,并将PVA的添加质量分数控制在11%~17%,SDS添加质量分数控制在1%~2%时,所制得的PVA缓释膜的表观质量最佳。

参考文献:

- [1] Chandroth Kalyad Simi, Tholath Emilia Abraham. Biodegradable Biocompatible Xyloglucan Films for Various Applications[J]. Colloid Polym Sci., 2010, 288: 297-306.
- [2] [佚名]. 聚乙烯醇[EB/OL]. [2010-10-20]. <http://baike.baidu.com/view/333383.htm>.
[Anon]. Polyvinyl Alcohol[EB/OL]. [2010-10-20]. <http://baike.baidu.com/view/333383.htm>.
- [3] 樊华,黄关葆,薛晓丽. 聚乙烯醇熔融加工的改性方法研究进展[J]. 合成纤维, 2006(5): 15-17.
Fan Hua, Huang Guanbao, Xue Xiaoli. Modification Methods of Melt Processing of PVA[J]. Synthetic Fiber in

- China, 2006(5): 15-17.
- [4] 邱 谍, 刘 斌, 赵春振. 改性聚乙烯醇的热塑成型性能研究[J]. 塑料科技, 2009, 212(12): 27-30.
Qiu Die, Liu Bin, Zhao Chunzhen. Research on Thermal Property of Modified Polyvinyl Alcohol[J]. Plastics Science and Technology, 2009, 212(12): 27-30.
- [5] 侯双燕, 高绪珊, 童 俨. 可熔融加工聚乙烯醇的研究现状[J]. 合成纤维, 2009 (5): 1-3.
Hou Shuangyan, Gao Xushan, Tong Yan. The Study and Present Situation of Meltable PVA[J]. Synthetic Fiber in China, 2009 (5): 1-3.
- [6] 赵天宝, 王成东, 卢晓轶, 等. 溶剂对聚乙烯醇纺丝原液及纤维结构和性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2009, 32 (2): 35-38.
Zhao Tianbao, Wang Chengdong, Lu Xiaoyi, et al. Effect of Solvent on Polyvinyl Alcohol Spinning Solution and Structure and Property of Fiber Thereof[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(2): 35-38.
- [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 Huilin, Ma Peilan, et al. Production, Applications and Development of PVA Film[J]. Plastics, 2005, 34(2): 12-17.
- [8] 李 菲, 郝喜海, 王振中, 等. 流涎法制备 PVA/TiO₂ 复合薄膜的性能研究[J]. 包装学报, 2010, 2(4): 67-70.
Li Fei, Hao Xihai, Wang Zhenzhong, et al. Performance Research of PVA/TiO₂ Compound Film by Solution Casting [J]. Packaging Journal, 2010, 2(4): 67-70.
- [9] 苏义华. 完全降解水溶性薄膜的制备[J]. 化学工程师, 2007, 137(2): 53-54.
Su Yihua. Preparation of Water-Soluble Film of Complete Degradation[J]. Chemical Engineer, 2007, 137(2): 53-54.
- [10] Calzada M L, Sirera R, Carmona F. Preparation of Ferroelectric Thin Films from Water-Soluble Titanate-Based Gels[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, 8: 729-734.
- [11] 邓文亮, 郝喜海, 杨红娟. PVA水溶膜干燥合理工艺研究 [J]. 包装与食品机械, 2007, 25(6): 25-27.
Deng Wenliang, Hao Xihai, Yang Hongjuan. The Research on PVA Water-Soluble Film Drying Process[J]. Packaging and Food Machinery, 2007, 25(6): 25-27.
- [12] 陈志周, 牟建楼, 王 林, 等. 聚乙烯醇水溶性薄膜生产工艺研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7): 247-250.
Chen Zhizhou, Mou Jianlou, Wang Lin, et al. Optimization of Filming Technology of Water-Soluble PVA Film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(7): 247-250.
- [13] 丽 琴. 新型塑料薄膜挺进市场[J]. 中国包装工业, 2006 (8): 24-25.
Li Qin. New Plastic Film into the Market[J]. China Packaging Industry, 2006(8): 24-25.
- [14] 吴培熙, 王祖玉, 张玉霞, 等. 塑料制品生产工艺手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 31-36.
Wu Peixi, Wang Zuyu, Zhang Yuxia, et al. Plastic Products Manufacturing Process Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 31-36.
- [15] Su Junfeng, Huang Zhen, Liu Kai, et al. Mechanical Properties, Biodegradation and Water Vapor Permeability of Blend Films of Soy Protein Isolate and Poly(Vinyl Alcohol) Compatibilized by Glycerol[J]. Polymer Bulletin, 2007, 58: 913-921.

(责任编辑: 廖友媛)