

PVA 涂布液的改性研究

向贤伟, 赵文迪

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: PVA 涂布液主要经历了耐水改性研究和纳米改性研究 2 个阶段。PVA 耐水改性主要包括缩醛化改性、氨基树脂改性、尿素改性、硼酸改性、硅烷偶联剂改性、阳离子化改性等, 纳米改性主要包括纳米 SiO_2 改性、纳米 CaCO_3 改性、纳米 TiO_2 改性、层状硅酸盐改性等。改性 PVA 涂布膜具有较好的耐水性能、黏结性能、阻隔性能, 价格相对便宜, 且在加工和消费过程中, 不会释放有毒有害物质, 绿色环保, 具有较好的市场发展前景。

关键词: PVA 涂布液; 耐水改性; 纳米改性

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)04-0033-06

Research on the Modification of PVA Coatings

Xiang Xianwei, Zhao Wendi

(Key Laboratory of New Packaging Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The most common methods which have been used to modify the PVA coatings can be mainly divided into two phases — hydrophobically modified poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions and nano modified-PVA coatings. Hydrophobically modified methods are comprised of acetal, amino resins, urea, boric acid, silane coupling agents and cationic. On the other hand, nano- SiO_2 , CaCO_3 , TiO_2 particles and layered silicates are widely used to modify the PVA coatings. They offer an opportunity to explore new behaviors and functionalities beyond that of conventional materials such as water resistance, adhesive properties and barrier properties. Meanwhile, in the producing and consuming processes, modified PVA coatings will not release any toxic substances which show good marketing prospects.

Key words: PVA coatings; hydrophobically modified; nano-modification

0 引言

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 是一种多羟基聚合物, 在酸或碱的催化下, 醋酸根被羟基取代, 可由醋酸乙烯酯醇解而成。由于表面存在大量羟基, 故 PVA 吸水性较强, 且能溶于水。侧基—H 和—OH 体积小, 可进入结晶点中而不造成应力, 结晶度较

高, 成膜性能较好。在低湿环境中, PVA 膜具有较好的气体阻隔性能, 其阻氧性能甚至优于乙烯-乙醇共聚物 (ethylenevinyl alcohol, EVOH) 和聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride, PVDC)。同时, PVA 属于可降解聚合物, 燃烧时仅生成二氧化碳和水, 是一种较环保的包装材料。

PVA 涂布液是一种以 PVA 为主要原料, 通过纳

收稿日期: 2011-05-30

作者简介: 向贤伟 (1964-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 主要从事包装防护原理, 包装材料和技术方面的研究与教学, E-mail: xiangxianwei2008@163.com

通信作者: 赵文迪 (1986-), 男, 湖北鄂州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能包装材料, E-mail: zhaowendi023@163.com

米材料改性而成, 具有较好的黏结性能和氧气阻隔性能的高分子水溶性涂布液。一般采用涂布复合工艺, 将PVA涂布在聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚酰胺 (polyamide, PA)、聚对二甲苯乙二醇酯 (polyester terephthalate, PET) 及纸张等基材上, 在基材表面形成一层纳米复合体系涂层, 以赋予基材更好的阻隔性能。同时, 通过添加纳米粒子, 还可提高基材的硬度和耐磨性能, 耐高温和抗氧化性能, 以及光学性能和抗紫外线性能。

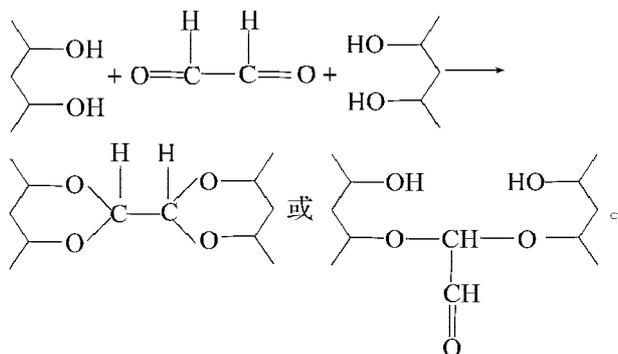
PVA涂布液的改性研究主要经历了2个阶段: 耐水改性研究阶段和纳米改性研究阶段。

1 耐水改性

由于PVA具有较强的吸水性能且能溶于水, 因此, 在实际应用中必须对PVA进行耐水改性。改性方法主要是引入基团将羟基适当封闭, 或者使PVA分子间发生交联, 减少羟基数目, 从而达到PVA疏水的目的。PVA耐水改性主要包括缩醛化改性、氨基树脂改性、尿素改性、硼酸改性、硅烷偶联剂改性、阳离子化改性等。

1.1 缩醛化改性

PVA表面的羟基与醛类化合物羰基反应, 脱水生成PVA缩醛。PVA在酸性催化剂条件下, 与乙二醛及对苯二甲醛等二元醛交联反应, 其反应式如下:

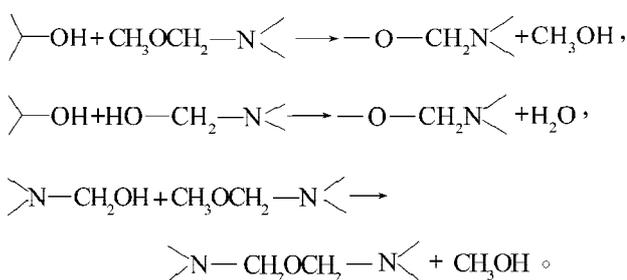


能与PVA反应的醛类有饱和醛 (甲醛、乙醛、丁醛、戊二醛等)、不饱和醛 (丙烯醛、2-丁烯醛)、芳香醛等。Rabasco等人利用PVA羟基缩醛化反应, 合成了经2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮改性的PVA。同时, 用过硫酸铵作引发剂, 合成了经甲基丙烯二甲胺基乙酯 (dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA) 或4-乙烯基吡啶改性的PVA, 并用于喷墨打印介质的涂布, 提高了图像的耐水性能^[1-3]。Boylan等人用4-氨基丁醛对PVA进行缩醛化反应, 合成接枝率物质的量分数达12%的改性PVA, 改善了喷墨打印介质的涂布性能^[4]。

另外, PVA也可发生分子间的缩醛化交联。这种交联对聚合物的溶解性能、溶液黏度有较大影响。甲醛能引起PVA分子内的交联, 而不产生分子间的交联, 利用其改性PVA效果较好^[5]。但是甲醛具有强烈的刺激性气味, 且具有一定的毒性, 会对人体健康造成危害, 故一定程度上限制了其应用。

1.2 氨基树脂改性

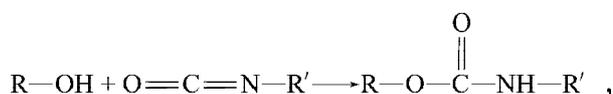
氨基树脂由含有氨基的化合物与甲醛缩聚而成, 主要有脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和聚酰胺多环环氧丙烷等。氨基树脂与PVA的羟基发生酯化交联反应, 反应机理如下 (以氨基甲醛树脂为例):



经氨基树脂交联剂改性后的PVA涂布液具有较好的光泽度、硬度、保色性能、耐药品性能、耐水性能及耐候性能。庞志鹏等人研制了第一代PVA涂布液, 其中的交联剂组分中包含三聚氰胺甲醛树脂, 该涂布液具有较好的耐水性能, 但同时其气体阻隔性能降低。随后, 此研究组相继推出了第二代、第三代PVA涂布液, 使PVA涂布基材的范围扩大到茂金属聚乙烯 (metallocenepolyethylene, MPE), PET, 双向拉伸聚丙烯 (biaxially oriented polypropylene, BOPP) 和流延聚丙烯 (casted polypropylene, CPP), 且附着牢度提高^[6]。刘建林研制了一种不溶于水的改性PVA涂布液, 其中的交联剂组分中包含物质的量分数为4%~7%的三聚氰胺甲醛树脂及脲醛树脂, 成膜后的氧气透过率降低了90%, 水蒸气透过率降低了80%^[7]。

1.3 尿素改性

为了提高涂布液的黏结强度和耐磨性能, 一般采用甲苯二异氰酸酯 (tolylene diisocyanate, TDI) 改性PVA, 使PVA分子结构中的一OH与TDI分子结构中的一NCO—进行化学反应, 形成—NH—CO—, 使PVA分子得以交联, 从而提高其黏结强度、耐水性能和耐热性能。其反应式如下:



Tohei Moritani 等人用阳离子单体对 PVA 进行改性。结果表明：改性后的 PVA 对分散在水中的纤维纸浆具有较好的吸附性能，能形成聚合电解质络合物，用 N-(二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺的季铵盐改性的 PVA 具有较大的黏度^[16]。A. Baudrion 等人用水解性酯基官能团和杀菌性季铵基对 PVA 进行改性，改性后的 PVA 具有抗菌、抗污等性能^[17]。郑超等人利用超声振荡技术，用(3-氯-2-羟丙基)三甲基氯化铵水溶液对 PVA 的侧基进行醚化，制得阳离子 PVA，为进一步制备聚电解质复合膜材料提供了聚阳离子电解质^[18]。

2 纳米改性

在对 PVA 进行疏水改性的同时，可通过添加纳米粒子(SiO₂、TiO₂、黏土等)，使涂料获得某些特殊功能。纳米微粒具有 4 个基本效应：小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应，这使得纳米微粒在热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等方面不同于常规粒子。在涂料领域，纳米技术的应用将带来涂料性能的改进。纳米改性可提高涂料的力学性能，如附着力、抗冲击性能、柔韧性能等，同时可提高涂料的耐老化、耐腐蚀、抗辐射、阻隔等性能。

2.1 纳米 SiO₂ 改性

纳米 SiO₂ 是无定形白色粉末，表面存在不饱和的残键及不同键合状态的羟基，其分子状态呈三维链状结构。表面相互聚集的氢键使纳米粒子易团聚，受外界的剪切力可分开，在外部剪切力消除后能迅速复原，称作“触变性”。触变性是纳米 SiO₂ 改善传统涂料各种性能的主要因素。研究表明：纳米 SiO₂ 在紫外光固化涂料中可明显提高涂膜的硬度与附着力^[19-22]。

刘建林研制了一种纳米 SiO₂ 改性 PVA 涂布液，该涂布液具有较好的阻隔性能和耐水性能。另外，干燥结膜后的阻隔涂层具有较好的耐折性能和耐拉伸性能^[23]。王彤研制了一种纳米 SiO₂ 改性 PVA 涂布液，该涂布液在相对湿度为 65%~85% 条件下具有较好的氧气阻隔性能^[24]。Martin Philip Jordon 研制并生产了一种商品名为“OPADY AMB”的 PVA 涂布液，该涂布液由 PVA、卵磷脂、流动性助剂以及色料、悬浮剂(SiO_x)组成，具有较好的耐水性能，主要用于医药品材料的基材涂布^[25]。

另外，分光光谱仪测试表明，纳米 SiO₂ 具有较强的紫外线吸收、红外线反射等特性，对波长在 400 nm 以下的紫外线吸收率达 70% 以上，对波长在 800 nm

以上的红外线反射率达 70% 以上。将其添加在涂布液中，能对涂料形成屏蔽作用，达到抗紫外老化和热老化的目的，同时提高涂料的隔热性能。

2.2 纳米 CaCO₃ 改性

纳米 CaCO₃ 是一种新型高档功能性填充材料，可提高填充产品的补强性能、透明性能、触变性能和流平性能等，广泛应用于橡胶、塑料、油墨、涂料、造纸等领域。应用研究表明，纳米 CaCO₃ 填充涂料具有较好的柔韧性能、流平性能、硬度及光泽^[26]。

赵同建等人研究了 PVA、纳米 CaCO₃ 及钛酸酯偶联剂的用量对涂料性能的影响，并采用扫描电镜分析了涂料的微观结构。结果表明，PVA 的质量为 12 g，纳米 CaCO₃ 的质量为 4 g，钛酸酯偶联剂的质量为 0.4 g 时，改性 PVA 水性内墙涂料的耐洗刷和抗老化等性能明显提高^[27]。Yang Dongzhi 等人研制了壳聚糖/PVA 静电纺纳米纤维复合材料，结果显示：添加的矿化纳米 CaCO₃ 与复合基材具有良好的生物相容性，形成了较薄的 CaCO₃ “晶岛结构”^[28]。

2.3 纳米 TiO₂ 改性

TiO₂ 具有诸多特殊的光学性质与化学性质以及较好的相容性，其折光指数在金属氧化物中最高，约为 2.6^[29]。而涂料基体树脂通常为有机高分子聚合物，其遮光指数约为 1.4~1.5，界面之间的高折光指数差使得涂层对光线有较强的散射率，并实现对涂料基材的遮盖。因此经纳米 TiO₂ 改性的 PVA 涂布液被广泛应用于各种涂层材料中，如外墙涂料、汽车面漆等。

Yang Chunchen 采用溶液铸造法制备了交联 PVA/TiO₂ 纳米复合材料，并采用碱性直接甲醇燃料电池法对复合材料的电性能进行了检测，结果发现：在常温常压下，该复合材料具有较好的电化学性能，在 60 °C，1 大气压条件下，复合材料最大能量密度达 7.54 mW·cm⁻²^[30]。

2.4 层状硅酸盐改性

自然界中存在大量的层状硅酸盐材料，如云母、滑石、黏土等。这些材料的特点是纵横比高，由多层同质薄层堆砌而成，其层间距大多较小，通常小于 1 nm。将黏土通过改性分散与 PVA 制成涂料，能提高涂层的柔韧性能、抗冲击性能、阻燃性能和阻水性能，且黏土的片状结构还可使涂层的光学性能发生变化^[31]。

王彤研制了一种添加有层状 NaMg₂₅Si₄O₁₀F₂ 的 PVA 涂布液，层状物均匀分散在 PVA 溶液中，起曲折阻隔作用，使 PVA 涂布液在相对湿度为 80%~90% 条件下，能保持较强的氧气阻隔性能^[32]。Kikuchi 研

制了一种高湿环境下的气体阻隔性薄膜, 该薄膜在温度为 40 ℃, 相对湿度为 90% 条件下, 水蒸汽透过率只有 $2.9 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{[33]}$ 。

3 结语

目前, 市场上的高阻隔包装材料主要有 PVDC, EVOH, PVA。PVDC 材料中含有氯, 加工和垃圾处理过程中都会产生 HCl 气体, 会危害被包装物品, 污染环境, 因此, 欧美等国家和地区已开始限制并停止使用 PVDC; EVOH 的耐水性能和耐候性能较差, 且价格较高, 极大地限制了其应用。改性 PVA 涂布膜具有较好的耐水性能、黏结性能、阻隔性能, 价格相对便宜, 且在加工和消费过程中, 不会释放有毒有害物质, 绿色环保; 同时, 国内高阻隔材料在食品、医药、化工品、工业用品等包装领域中的应用量不超过 10%, 远低于西方发达国家的 45%^[34]。因此, 改性 PVA 涂布液具有较好的市场发展前景。

在纳米改性 PVA 涂布液的应用研究中, 需要解决以下几个问题: 1) 如何使纳米材料稳定地分散在涂布液体系中; 2) 如何进一步提高纳米材料的应用效果; 3) 如何更好地解决纳米材料与涂布液中其他组分的相容性问题。

参考文献:

- [1] Rabasco J J, Macungie, Klingenberg E H, et al. Piper Done Functionalized Poly (Vinyl Alcohol) : US, 6096826[P]. 2000-08-01.
- [2] Rabasco J J, Klingenberg, Howard E, et al. Ink Jet Paper Coating Amine Functional Monomer Grafted Poly(Vinyl Alcohol) : US, 6348256[P]. 2002-02-19.
- [3] Rabasco J J. Ink Jet Comprising a Coating Amine Functional Emulsion Polymers: US, 6455134[P]. 2002-08-24.
- [4] Boylan Richard J. Ink Jet Printing Paper Incorporating Amine Functionalized Poly(Vinyl Alcohol): US, 6485609[P]. 2002-11-26.
- [5] 马天信. 甲苯二异氰酸酯对聚乙烯醇缩醛胶粘剂改性的研究[J]. 粘接, 1997, 18(3): 9-11.
Ma Tianxin. Study on the Modification of PVF with TDI [J]. Technology on Adhesion & Sealing, 1997, 18(3): 9-11.
- [6] 庞志鹏, 万荣林, 韩庆友, 等. 耐水改性聚乙烯醇复合膜及其制作方法: 中国, CN1128204A[P]. 1996-08-07.
Pang Zhipeng, Wan Ronglin, Han Qingyou, et al. Water-Resisted Polyvinyl Alcohol Composite Membrane and Its Production Method: China, CN1128204A[P]. 1996-08-07.
- [7] 刘建林. 一种不溶于水的改性聚乙烯醇涂布液及其制作工艺: 中国, CN1683458A[P]. 2005-10-19.
Liu Jianlin. Water-Resistance Polyvinyl Alcohol Coating Solution and the Production Process: China, CN1683458A [P]. 2005-10-19.
- [8] 盛野, 王洪艳. 改进聚乙烯醇基料耐水性的研究[J]. 化学世界, 2001(12): 633-634.
Sheng Ye, Wang Hongyan. Study on the Water-Resistance of Modified PVA[J]. Chemical World, 2001(12): 633-634.
- [9] Shaikh S, Asrof Ali S K, Hanad E Z. Synthesis, Characterization and Solution Properties of Hydrobically Modified Poly (Vinyl Alcohol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(12): 2499-2506.
- [10] 曾丽娟, 蓝仁华. 改性聚乙烯醇内墙涂料的研制[J]. 化学建材, 2005, 21(2): 14-16.
Zeng Lijuan, Lan Renhua. Development of Modified PVA Internal Wall Coating[J]. Chemical Building Materials, 2005, 21(2): 14-16.
- [11] 李远志. 聚乙烯醇改性新方法及在涂料中的应用[J]. 化学世界, 1998(1): 32-33.
Li Yuanzhi. New Modification Method of PVA and Application in the Coatings[J]. Chemical World, 1998(1): 32-33.
- [12] Ivanov Ae, Larsson H, Galaev Iy. Synthesis of Boronate-Containing Copolymers of N,N-Dimethyl Acrylamide, Their Interaction with Poly(Vinyl Alcohol) and Rheological Behavior of the Gels[J]. Polymer, 2004, 45(8): 2495-2505.
- [13] John B S, Jordan M J. Strippable PVA Coating and Method of Making and Using the Same: US, 2005/0061357A1[P]. 2005-03-24.
- [14] Thayer Leroy Eiton. Siloxane-PVA Coating Compositions : EP, 0117607[P]. 1984-01-13.
- [15] 那须健司. 记录层保护涂布剂及涂布了该涂布剂的记录介质: 日本, JP1956851A[P]. 2007-05-02.
Kenji Nasu. Recording Layer Coating Agents and Recording Media of Coated: Japan, JP1956851A[P]. 2007-05-02.
- [16] Tohei Morrtani, Junnosuke Yanauchi. Functional Modification of Poly(Vinyl Alcohol) by Copolymerization and Modification with Cationic Monomers[J]. Polymer, 1998, 39(3): 559-572.
- [17] Baudrion A, Perichaud A. Chemical Modification of Hydroxyl Functions: Introduction of Hydroly-Sable Ester Function and Bactericidal Quaternary Ammonium Groups [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(13): 2657-2666.
- [18] 郑超, 王萍, 何志勇, 等. 季铵阳离子聚乙烯醇膜材料的合成及表征[J]. 泰山医学院学报, 2005, 26(6): 566-568.
Zheng Chao, Wang Ping, He Zhiyong, et al. Synthesis and Characterization of Polycation Poly(Vinyl Alcohol) Material

- [J]. Journal of Taishan Medical College, 2005, 26(6): 566-568.
- [19] 王宏新, 杨绪杰, 刘孝恒, 等. 纳米二氧化硅改性紫外光固化涂料研究[J]. 南京理工大学学报: 自然科学版, 2005, 29(3): 323-325.
Wang Hongxin, Yang Xujie, Liu Xiaoheng, et al. Ultra Violet Curing Coating Modified by Nano Silica[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2005, 29(3): 323-325.
- [20] 高鹏, 薛向欣. 纳米SiO₂添加量对紫外光固化涂料涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(9): 13-16.
Gao Peng, Xue Xiangxin. Effect of Nano Silica Contents on Properties of UV Curing Coating[J]. Materials Protection, 2010, 43(9): 13-16.
- [21] Jia Xin, Li Yanfeng, Cheng Qiong, et al. Preparation and Properties of Poly(Vinyl Alcohol)/Silica Nano Composites Derived from Copolymerization of Vinyl Silica Nanoparticles and Vinyl Acetate[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1123-1131.
- [22] Yoram de Hazan, Denise Zimmermann, Markus Z'graggen, et al. Homogeneous Electroless Ni-P/SiO₂ Nanocomposite Coatings with Improved Wear Resistance and Modified Wear Behavior[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3464-3470.
- [23] 刘建林. 一种改性聚乙烯醇涂布液及其制作工艺: 中国, CN1590480A [P]. 2005-03-09.
Liu Jianlin. A Modified Polyvinyl Alcohol Coating and Its Production Process: China, CN1590480A[P]. 2005-03-09.
- [24] 王彤. 高湿度下保持强氧气阻隔的聚乙烯醇涂布液及其生产工艺: 中国, CN101033355A[P]. 2007-09-12.
Wang Tong. Oxygen-Resistance Polyvinyl Alcohol Coating under the High Humidity and Production Technology: China, CN101033355A[P]. 2007-09-12.
- [25] Martin Philip Jordon. Moisture Barrier Film Coating Composition, Method and Coated Form: US, 005885617A [P]. 1999-03-23.
- [26] Yu H J, Wang L, Shi Q, et al. Study on Nano-CaCO₃ Modified Epoxy Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 3(55): 296-300.
- [27] 赵同建, 何钦雄, 秦丽波, 等. 纳米CaCO₃改性PVA水性内墙涂料的研究[J]. 弹性体, 2008(2): 38-41.
Zhao Tongjian, He Qinxiong, Qin Libo, et al. Study on the Watery PVA Coating Modified with Nano-CaCO₃[J]. China Elastomerics, 2008(2): 38-41.
- [28] Yang Dongzhi, Kun Yua, Yufei Aia. The Mineralization of Electrospun Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Nanofibrous Membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(3): 990-996.
- [29] Chen Xiaobo, Mao S S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications[J]. Chem. Rev., 2007, 107(7): 2891-2959.
- [30] Yang Chunchen. Synthesis and Characterization of the Cross-Linked PVA/TiO₂ Composite Polymer Membrane for Alkaline DMFC[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 288(1/2): 51-60.
- [31] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing[J]. Prog. Polym. Sci., 2003(28): 1539-1641.
- [32] 王彤. 聚乙烯醇涂布液及其生产工艺: 中国, 101638540A[P]. 2010-02-03.
Wang Tong. The Production Process of Polyvinyl Alcohol Coatings: China, 101638540A[P]. 2010-02-03.
- [33] 许文才, 曹国荣, 李东立, 等. 国外软包装材料的现状及研发方向[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 1-5.
Xu Wencai, Cao Guorong, Li Dongli, et al. Current Status and Development Trends of Soft Packaging Material in Foreign Country[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 1-5.
- [34] 钱曙. 聚乙烯醇(PVA)高阻隔材料在中国[J]. 中国包装工业, 2009(6): 74-76.
Qian Shu. The High Barrier Material of Polyvinyl Alcohol in China[J]. China Packaging Industry, 2009(6): 74-76.

(责任编辑: 徐海燕)