

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.005

# 聚乙烯醇的塑化改性及其加工工艺研究

李奎, 刘亦武, 刘跃军

(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:** 以甘油、二乙醇胺和山梨醇为复配增塑剂, 首先对PVA进行预塑化处理, 再通过密炼机对预塑化后的PVA进行塑化加工, 然后采用平板硫化机热压成膜法, 将其制备为改性PVA薄膜。系统研究了改性PVA的塑化加工工艺, 得出了最佳的塑化加工工艺条件, 并采用差示量热扫描仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)和万能拉力机对改性PVA薄膜的热熔融行为、微观形貌和力学性能进行了表征。结果表明: 甘油/二乙醇胺/山梨醇复配质量比为1:1:1时, 塑化剂分子形成了良好的协同增塑效应, 显著地降低了PVA的热熔融温度; 改性PVA的最佳预塑化条件为50℃的预塑化温度下, 预塑化12 h; 最佳密炼工艺条件为180℃的混炼温度、30 r/min的转速下, 混炼20 min。在此最佳塑化加工工艺条件下, 当复配剂添加质量分数为25% (各复配增塑剂的复配质量比为1:1:1) 时, 改性PVA的熔点为161.6℃, 相对于纯PVA下降了33.4℃。

**关键词:** PVA薄膜; 复配塑化; 塑化工艺; 熔融温度

**中图分类号:** TB324

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2013)02-0020-06

## Modification and Plasticizing Process of Poly(Vinyl Alcohol)

Li Kui, Liu Yiwu, Liu Yuejun

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

**Abstract:** PVA was precured with glycerin/diethanolamine/sorbitol as compounded plasticizer and plasticized on mixer, and then the PVA composites film was prepared on vulcanizer. The melting behavior, surface morphology and mechanical properties of the PVA composites were characterized with DSC, SEM and tensile testing machine. The results showed that there was a great collaborative plasticizing effect when glycerol, diethanolamine and sorbitol were mixed at molar ratio of 1:1:1 as compounded plasticizer, which significantly reduced the melting temperature of PVA. The optimum processing parameters were as follows: precuring at 50℃ for 12 h; and mixing with 30 r/min at 180℃ for 20 min. The melting point of PVA composites was at 161.6℃ when loaded with 25 wt% compounded plasticizer, dropping 33.4℃ compared to melting point of the pure PVA.

**Key words:** PVA membrane; compound plasticizing; plasticizing process; melting temperature

收稿日期: 2013-01-04

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金资助项目(10K019), 湖南省科技计划基金资助项目(2012GK3084)

作者简介: 李奎(1987-), 男, 河南洛阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能包装材料,

E-mail: likui.2008.you@163.com

通信作者: 刘跃军(1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料方面的研究,

E-mail: yjliu\_2005@126.com

## 0 引言

聚乙烯醇 (polyvinylalcohol, PVA) 不仅具有优异的完全生物降解性能, 还具有良好的水溶性、成膜性、黏结性、乳化性和阻隔性能等, 因而使得 PVA 具有广泛的应用领域<sup>[1-2]</sup>。但 PVA 的熔融温度较高, 与其分解温度较为接近, 而且其黏度较大, 因而难以实现热熔融加工。目前, 常通过添加增塑剂的方法来降低 PVA 的熔融温度<sup>[3-5]</sup>, 以实现 PVA 的热熔融加工, 但单一增塑剂的增塑效果较为一般<sup>[6-8]</sup>。已有相关研究表明, 将增塑剂进行复配, 能够有效克服单一增塑剂的塑化效果差和塑化剂分子析出等缺点<sup>[9-10]</sup>, 因此, 研究合适的复配增塑剂具有重要的科学意义和应用价值。

PVA 分子链内和链间强有力的氢键作用, 严重阻碍了塑化剂分子与其结合, 所以只有在最佳的塑化加工工艺条件下加工, 塑化剂分子才能尽可能多地破坏 PVA 的原有氢键结构, 并与之形成更强的新的氢键, 降低 PVA 结构的规整度, 使 PVA 的热熔融温度相应降低。另外, 为了使塑化剂分子能充分地溶胀 PVA, 将更多的塑化剂分子插入 PVA 分子链内, 可对 PVA 进行预塑化处理, 使其热熔融加工性能进一步得到改善。

本文选择市售廉价的塑化剂甘油、二乙醇胺和山梨醇进行复配, 与 PVA 高速混合后, 先对其进行预塑化处理, 再使用密炼机进行加工, 着重探索 PVA 的塑化加工工艺对其热熔融温度的影响。同时, 采用差示量热扫描仪 (differential scanning calorimetry, DSC)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和万能拉力机对改性 PVA 的热熔融行为、微观形貌和力学性能进行表征, 以验证改性加工工艺的正确性。

## 1 试验

### 1.1 原料与仪器

本试验所选用的主要原料有: PVA, BM-1 型, 由中国石化集团四川维尼纶厂生产; 甘油 (glycerin, Gly)、二乙醇胺 (diethanolamine, DEA), 均为 AR, 由天津市富宇精细化工有限公司生产; 山梨醇 (sorbitolum, Sor), AR, 由天津市科密欧化学试剂开发中心研发。

所选用的主要仪器有: 差示量热扫描仪, DSC Q20 型, 由美国 TA 公司生产; 扫描电子显微镜, FEI QUANTA 200 型, 由美国 FEI 公司生产; PC 智能电子拉力机, XLW(L) 型, 由济南兰光技术发展中心生产;

扫描电子显微镜, FEI QUANTA 200 型, 由美国 FEI 公司生产; 密炼机, SU-70C 型, 由常州苏研科技有限公司生产; 平板硫化机, XLB-400 × 400 × 2 型, 由上海橡胶机械一厂生产。

### 1.2 PVA 塑化改性工艺

首先, 将甘油、二乙醇胺和山梨醇按一定的质量比混合, 以制备复配增塑剂; 再将所制得的一定量的复配增塑剂与 PVA 密闭置于烘箱内, 在一定温度下预塑化处理一段时间; 然后在密炼机中进行塑化加工。

为了探索较佳的 PVA 塑化工艺, 试验过程中按表 1 所示改变其工艺条件。

表 1 PVA 塑化工艺因素

Table 1 Factors of PVA plasticizing process

塑化加工因素	混炼工艺条件
增塑剂复配 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})$	1:1:1, 1:2:1, 1:1:2, 2:1:1
混炼温度 / °C	170, 180, 190, 200
预塑化温度 / °C	30, 40, 50, 60, 70, 80
预塑化时间 / h	4, 8, 12, 16, 20, 24
混炼时间 / min	5, 10, 15, 20
转速 / ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	10, 15, 20, 25
增塑剂添加质量分数 / %	10, 15, 20, 25, 30

首先, 在选取的 20 cm × 20 cm × 2 cm 表面抛光的不锈钢板上附上一层铝箔, 并且在铝箔表面涂上脱膜剂 H201 甲基硅油, 然后在设置平板硫化机的上下两板为相应温度及 7~10 MPa 的压力条件下, 将改性 PVA 在此钢板上压延成膜, 测得薄膜的平均厚度约为 40 μm。

### 1.3 表征与测试

#### 1) 热熔融行为分析

利用 DSC 分析聚合物的热熔融行为。首先, 将聚合物体系温度从 25 °C 升高到 210 °C, 升温速率为 10 °C/min, 再恒温 3 min; 然后以 10 °C/min 速率降温至 40 °C, 再恒温 3 min; 最后以 10 °C/min 的升温速率从该温度升高至 210 °C, 分析 PVA 的热熔融过程。

#### 2) SEM 测试

将改性 PVA 热压成型为薄膜后, 在其表面喷金, 然后利用扫描电子显微镜, 在放大 1 000 倍下观察薄膜的表面形貌特征。

#### 3) 力学性能测试

对于样品 PVA 膜的力学性能测试, 首先按照 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能试验方法》中的相关要求选择试样, 然后选用冲片机进行裁样, 最后利用 PC 智能电子拉力机进行力学性能测试。试样宽度为 6 mm, 厚度为 25 μm, 标线距离为 (50.0 ± 0.5) mm, 夹具距离为 (80 ± 2) mm, 试验速度为 100 mm/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 Gly, DEA 和 Sor 复配比例

在塑化剂添加质量分数为 15%、密炼温度为 180 °C、密炼时间为 10 min、主机频率为 6 Hz 的条件下, 改变 Gly, DEA 和 Sor 的复配比例, 所得改性 PVA 薄膜的 DSC 曲线如图 1 所示。

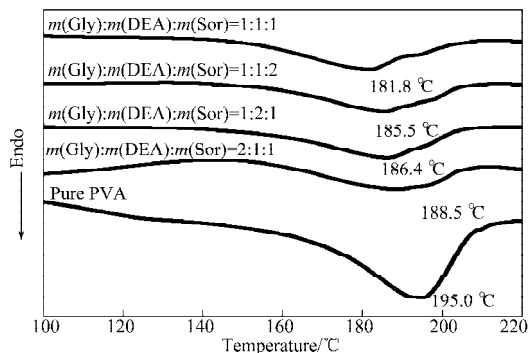


图 1 不同塑化剂配方改性 PVA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC thermograms of modified PVA at different plasticizer ratios

由图 1 中可以看出, 在设定条件下, 最佳的塑化剂复配质量比为  $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ , 此时 PVA 薄膜的熔点能达到 181.8 °C, 说明在该复配比例下, 3 种塑化剂能够形成更强有力的协同增塑作用, 使塑化剂小分子尽可能多地插入 PVA 分子链内部, 破坏了较多的晶体结构, 使得 PVA 膜的熔点降低得更多。所以, 后续试验中, 塑化剂复配质量比均选  $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ 。

### 2.2 混炼温度

在塑化剂的添加质量分数为 15%、 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ 、混炼时间为 10 min、转速为 15 r/min 的条件下, 改变混炼温度, 所得改性 PVA 薄膜的 DSC 曲线如图 2 所示。

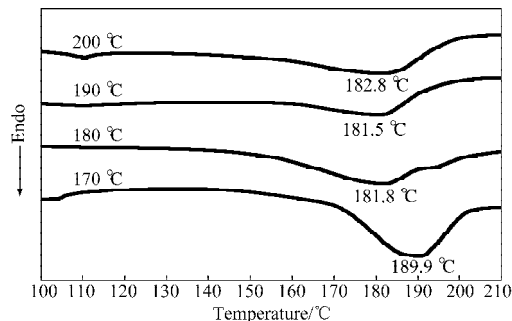


图 2 不同混炼温度下改性 PVA 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC thermograms of modified PVA at different processing temperatures

由图 2 可看出, 当加工温度较低时, 会造成部分 PVA 难以熔融, 使得塑化剂分子难以插入 PVA 分子

链中, 因而塑化效果较差。由混炼温度为 170 °C 所示曲线可以看出, 在该混炼温度下, 改性 PVA 薄膜的熔点为 189.9 °C, 此时的 PVA 并没有完全熔融, 密炼后成絮状; 当混炼温度为 180 °C 时, 由该曲线可以看出 PVA 的密炼效果较佳。而后, 随着混炼温度的继续升高, 其对 PVA 薄膜的塑化效果影响不大; 并且, 随着温度的升高, 会导致 PVA 薄膜的降解。可见, 180 °C 为该试验条件下 PVA 的较佳混炼温度, 故后续试验中的混炼温度都选用 180 °C。

### 2.3 预塑化温度和预塑化时间

塑化剂分子进入 PVA 分子链间是一个较长的过程, 通过延长预塑化时间和提高预塑化温度有助于塑化剂分子进入 PVA 分子链。在塑化剂添加质量分数为 15%、 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ 、密炼加工时间为 10 min、转速为 15 r/min, 预塑化时间为 12 h 的条件下, 改变预塑化温度, 所得改性 PVA 薄膜经密炼塑化后的 DSC 曲线如图 3 所示。

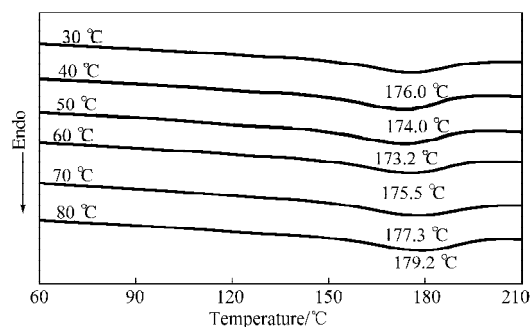


图 3 不同预塑化温度下改性 PVA 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC thermograms of modified PVA at different plasticizing temperatures

由图 3 可以看出, 预塑化温度对 PVA 薄膜的密炼塑化有着较大的影响: 在预塑化温度较低时, 随着预塑化温度的升高, 改性 PVA 的熔点逐步降低, 说明升高预塑化温度能够促进塑化剂分子的热运动, 提高塑化剂分子插入 PVA 分子链的能量, 破坏了更多的 PVA 内部氢键, 使得 PVA 的规整度进一步降低, 从而改善了 PVA 薄膜的加工性能。当预塑化温度为 50 °C 时, 改性 PVA 薄膜的熔点达最低值, 为 173.2 °C, 其塑化效果最佳。其后, 随着预塑化温度的继续升高, 改性 PVA 薄膜的熔点反而上升。这是因为: 过高的温度使得塑化剂挥发, 导致塑化剂的含量和比例发生变化, 使得塑化效果变差。

在塑化剂的添加质量分数为 15%、 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ 、密炼加工时间为 10 min、密炼温度为 180 °C、转速为 15 r/min, 预塑化温度为 50 °C 条件下, 改变预塑化时间, 所得改性 PVA 薄膜经密炼塑化后的 DSC 曲线如图 4 所示。

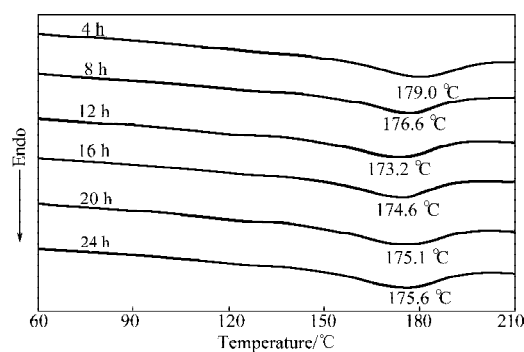


图4 不同预塑化时间下改性PVA的DSC曲线

Fig. 4 DSC thermograms of modified PVA at different plasticizing times

由图4可以看出,预塑化时间对PVA薄膜的密炼塑化同样有着较大的影响:当预塑化时间较短时,由于塑化剂分子还未完全插入PVA分子内部,使得其塑化效果较差。而当塑化时间达到12 h时,改性PVA薄膜的熔点达到最低值,为173.2 °C,表明其塑化效果最佳。

综合来看,本试验条件下,PVA薄膜预塑化的最佳工艺条件为:温度为50 °C,时间为12 h。

在密炼加工工艺相同的条件下,未经预塑化处理的改性PVA薄膜的熔点为181.8 °C(如图2中180 °C曲线)。从图3和图4中可见,经预塑化处理的改性PVA薄膜的熔点,都不同程度地向低温方向偏移,其中,于50 °C预塑化温度条件下,处理12 h的改性PVA的熔点下降到173.2 °C,相对于未经预塑化处理的改性PVA,其熔点下降幅度达8.6 °C,可见,预塑化处理可有效改善PVA薄膜的加工性能。

## 2.4 混炼时间和转速

高温熔融状态下的热加工过程也是一个塑化的过程,延长混炼时间和增大转速都有助于改善PVA薄膜的塑化。PVA薄膜在50 °C条件下预塑化12 h后,且在塑化剂添加质量分数为15%、 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ ,混炼温度为180 °C条件下,改变混炼时间和转速,所得改性PVA薄膜的DSC曲线分别见图5和6。

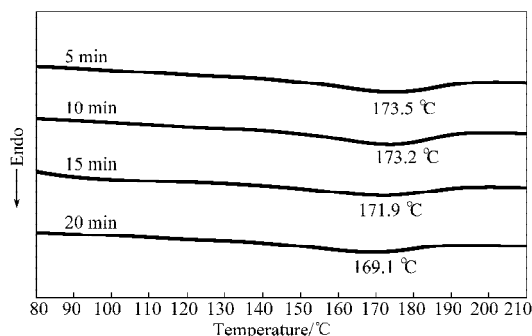


图5 不同混炼时间下改性PVA的DSC曲线

Fig. 5 DSC thermograms of modified PVA at different banburying times

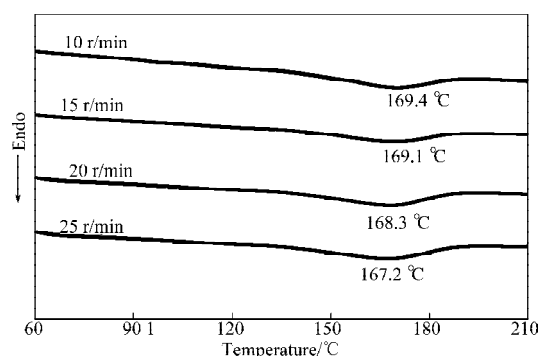


图6 不同转速下改性PVA的DSC曲线

Fig. 6 DSC thermograms of modified PVA at different RPM

由图5和图6可以看出,随着混炼时间和混炼转速的不断提高,改性PVA薄膜的熔点都是呈不断下降的趋势。这是因为:经过加工前的充分塑化后,在熔融加工过程中,随着加工时间的延长,塑化剂分子能更充分地进入PVA分子链中,破坏其结构的规整度,使得PVA薄膜的熔点进一步降低。改变转速,即改变其剪切速率,剪切速率的提高会明显提高分子链的流动性能,使分子链运动更快,可有效提高塑化剂分子插入PVA分子链间的几率,进一步提高塑化效果。当密炼时间为20 min,转速为25 r/min时,改性PVA薄膜的熔点降低至167.2 °C。

## 2.5 塑化剂添加量

在以上所定最佳预塑化工艺和密炼工艺条件下:即 $m(\text{Gly}):m(\text{DEA}):m(\text{Sor})=1:1:1$ ,50 °C条件下预塑化12 h,混炼温度为180 °C;密炼时间为20 min,转速为25 r/min,改变塑化剂的添加质量分数,所得改性PVA薄膜的DSC曲线如图7所示。

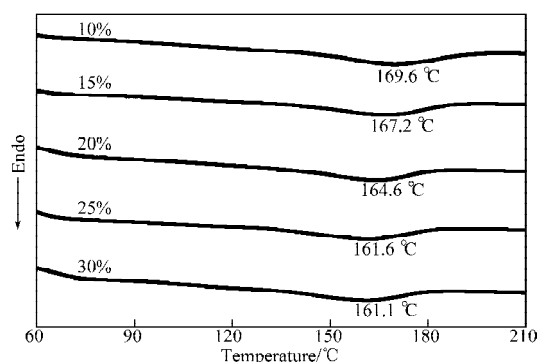


图7 不同塑化剂添加质量分数下改性PVA的DSC曲线

Fig. 7 DSC thermograms of modified PVA at different plasticizer proportions

由图7可见,改性PVA薄膜的熔点随着塑化剂添加质量分数的增加而降低。当塑化剂添加质量分数增至25%时,改性PVA薄膜的熔点降至161.6 °C,相对于纯PVA薄膜的熔点(195 °C,见图1中最下方

的曲线),其降幅达 33.4 ℃。这表明:在最佳塑化加工工艺条件下,3 种复配塑化剂的协同效果明显,有效地改善了 PVA 薄膜的加工性能。其后,随着塑化剂的继续增加,PVA 薄膜的熔点基本趋于恒定。由此可见,复配塑化剂在添加质量分数为 25% 时,

PVA 已充分塑化。

## 2.6 SEM 分析

图 8 为试验所得不同的塑化剂添加质量分数条件下,改性 PVA 薄膜经最佳预塑化工艺和密炼工艺条件密炼塑化加工后,放大 1 000 倍的 SEM 图片。

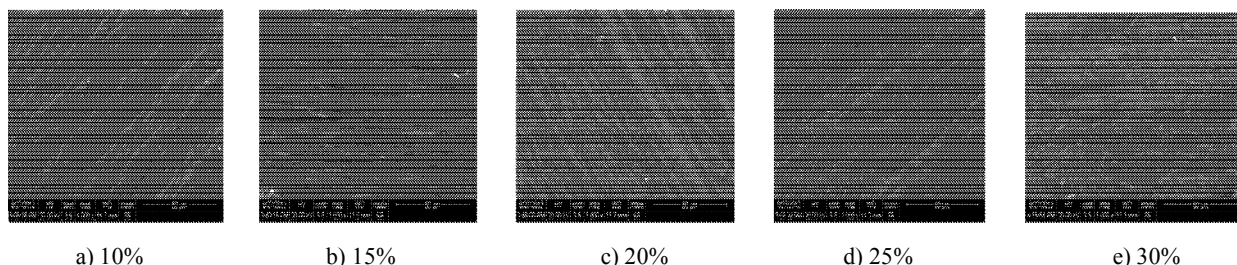


图 8 不同塑化剂添加质量分数下改性 PVA 的 SEM 图片

Fig. 8 SEM photographs of modified PVA at different plasticizer proportions

从图 8 中的图 a~c 可以看出,改性 PVA 薄膜的表面形态均一,说明复配增塑剂与 PVA 的相容性较好,能够与 PVA 形成均相体系。而图 d 和 e 中,样品表面的粗糙度较大,且有明显的异相析出。这是由于该复配塑化效率较高,改性剂的添加质量分数为 20% 时就已经基本实现了 PVA 的塑化,当进一步添加改性剂时,因为过量的塑化剂在加工过程中会增加自身的化学键键合,与 PVA 产生相分离结构,这将会较大地影响改性 PVA 薄膜的力学性能。

## 2.7 力学性能分析

图 9 为最佳预塑化工艺和密炼工艺条件下,不同的塑化剂添加质量分数对 PVA 压延薄膜断裂伸长率与拉伸强度的影响曲线。

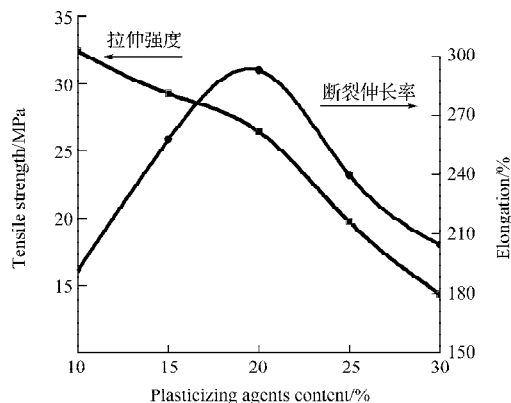


图 9 不同塑化剂添加质量分数对改性 PVA 薄膜断裂伸长率和拉伸强度的影响

Fig. 9 Influence of elongation at break and tensile strength at different plasticizer proportions

由图 9 中的拉伸强度曲线可知,在加入塑化改性剂后,改性 PVA 薄膜的拉伸强度随着塑化改性剂添加质量分数的增大而逐渐下降。当增塑剂添加质量分数少于 25% 时,改性 PVA 薄膜的拉伸强度下降速

率比较小,增塑剂添加质量分数每增加 5%,其拉伸强度约降低 3 MPa,这是因为:塑化改性剂进入 PVA 分子后,破坏了 PVA 结构的规整度,阻碍了其结晶,使得其拉伸强度降低。而当增塑剂添加质量分数为 25% 和 30% 时,其拉伸强度下降速率较大,这可能是因为塑化剂添加过量,造成塑化剂不能与 PVA 很好地相容,产生了相分离,使得改性 PVA 薄膜的拉伸强度大幅度下降。当复配剂添加质量分数为 20% (各复配剂的质量比为 1:1:1) 时,改性 PVA 薄膜的拉伸强度为 26.4 MPa。

由图 9 中的断裂伸长率曲线可以看出,随着塑化剂用量的增加,改性 PVA 薄膜的断裂伸长率不断增大。这是由于塑化剂分子的加入增大了 PVA 分子链之间的距离,使得 PVA 分子间的范德华力减弱;并且, PVA 分子链相互牵制受限的状态被解除, PVA 分子链的柔性变大,从而较大地提高了改性 PVA 薄膜的断裂伸长率。当塑化剂添加质量分数为 20% 时,其断裂伸长率达到最大值,为 293%。其后,随着塑化剂用量的继续增加,改性 PVA 薄膜的断裂伸长率反而降低,这可能是由于塑化剂分子与 PVA 分子的相分离结构引起的。

## 3 结论

本文以甘油、二乙醇胺和山梨醇为复配增塑剂,对 PVA 进行预塑化处理,再通过密炼机对预塑化 PVA 进行塑化加工,并热压成膜,最后对改性膜进行了表征与性能测试。可得出如下结论:

1) 塑化剂添加质量分数为 15% 时,最佳的预塑化工艺条件为:  $m(\text{Gly}): m(\text{DEA}): m(\text{Sor})=1:1:1$ ,预塑化温度为 50 ℃,预塑化时间为 12 h;

2)最佳的密炼加工工艺条件为:混炼温度为180℃,混炼时间为20 min,转速为25 r/min;

3)预塑化处理可有效改善PVA薄膜的加工性能。在最佳预塑化和最佳密炼加工工艺条件下,3种复配剂的协同增塑效应显著,当复配剂添加质量分数为25%(各复配剂的质量比为1:1:1)时,改性PVA薄膜的熔点为161.6℃,相对于纯PVA薄膜下降了33.4℃;

4)改性PVA薄膜的成膜性能良好,当复配剂添加质量分数为25%(各复配剂的质量比为1:1:1)时,薄膜具有较好的机械性能,其断裂伸长率为293%,拉伸强度为26.4 MPa。

#### 参考文献:

- [1] 江献财,董海亚,谢静思,等.聚乙烯醇的热降解及热塑加工改性研究进展[J].高分子通报,2010(10): 38-45.  
Jiang Xiancai, Dong Haiya, Xie Jingsi, et al. Research Progress in the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Alcohol) and Modifications for Thermoplastic Processing[J]. Polymer Bulletin, 2010(10): 38-45.
- [2] Gonzalez-Campos J Betzabe, Zaira Y, Garcia-Carvaja E Prokhorov, et al. Revisiting the Thermal Relaxations of Poly (Vinyl Alcohol)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5): 4082-4090.
- [3] Jiang Xiancai, Jiang Ting, Gan Lingling. The Plasticizing Mechanism and Effect of Calcium Chloride on Starch/Poly (Vinyl Alcohol) Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(4): 1677-1684.
- [4] 项爱民,刘万蝉,赵启辉,等.聚乙烯醇改性及吹膜技术研究[J].中国塑料,2003,17(2): 60-62.  
Xiang Aimin, Liu Wanchan, Zhao Qihui, et al. Study on Modification of PVA and Blown Film Techniques for It[J]. China Plastics, 2003, 17(2): 60-62.
- [5] 杨芳,熊宪辉,王琪,等.改性聚乙烯醇的流变行为及其吹塑加工研究[J].高分子材料科学与工程,2007,23(3): 190-193.  
Yang Fang, Xiong Xianhui, Wang Qi, et al. Study on Rheological Properties and Thermal Blow Molding of Modified PVA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(3): 190-193.
- [6] 李莉,王琪,王茹,等.聚乙烯醇吹塑薄膜的力学性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(1): 112-115.  
Li Li, Wang Qi, Wang Ru, et al. The Mechanical Properties of PVA Blown Film[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1): 112-115.
- [7] Mahmood Mohsin, Asiful Hossin, Yousef Haik, et al. Thermal and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Plasticized with Glycerol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 3102-3109.
- [8] Chai Wanlan, Chow Jingdong, Chen Chienchung. Effects of Modified Starch and Different Molecular Weight Polyvinyl Alcohols on Biodegradable Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20: 550-564.
- [9] Wu Wenqian, Tian Huafeng, Xiang Aimin. Influence of Polyol Plasticizers on the Properties of Polyvinyl Alcohol Films Fabricated by Melt Processing[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20(1): 63-69.
- [10] Chen Ning, Li Li, Wang Qi. New Technology for Thermal Processing of Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2007, 36(7): 283-290.

(责任编辑:廖友媛)