

聚乙烯醇/淀粉薄膜挤出吹塑工艺及性能研究

摘 要

聚乙烯醇(PVA)薄膜在水溶性、可降解性等方面的独特优点使其成为当前研究的热点。开发新的生产工艺、制备性能广泛的PVA薄膜是目前国内外共同的目标。淀粉是来源广泛、价格便宜的天然高分子材料。将淀粉添加到PVA中不仅可以大大降低成本,还可以促进薄膜的生物降解。本文采用挤出造粒和吹塑工艺连续制备了聚乙烯醇/淀粉薄膜。为了使薄膜具有更广泛的用途,通过用偶联剂处理淀粉、添加PLA、EAA以及对薄膜热处理等方法提高薄膜的耐水性。探讨了混料条件、各组分含量对PVA/淀粉薄膜的热塑加工性、力学性能、耐水性能和光学性能的影响。结果表明,分批加入增塑剂并在80-110℃下混料,可以使PVA/淀粉充分溶胀,利于热塑性加工;PVA/淀粉共混物优选的造粒温度是165℃-180℃,吹膜温度是205℃-220℃;淀粉含量为35%-50%,增塑剂含量60份以上,增塑剂中的水含量为1/6-1/3时,共混物有较好的加工流动性;淀粉含量为40%、增塑剂含量为60份、增塑剂中的水含量为33%时,薄膜力学性能最佳。偶联剂可提高薄膜的力学性能,改善效果最明显的是偶联剂3,最佳添加量是3份。随着淀粉含量的增加,薄膜耐水性降低,偶联剂可提高薄膜的耐水性能,改善效果最明显的是偶联剂3,最佳添加量是3份。在150℃下对薄膜进行3min的热处理可提高薄膜耐水性。PVA/淀粉薄膜的透光性受两相相容性影响很大,当二者比例50/50时薄膜透光性最好。不同偶联剂对薄膜透过率影响不同,偶联剂3的加入可提高薄膜对可见光的

透过率，当添加量为 5 份时，薄膜透过率比未添加偶联剂的薄膜增加了一倍。

关键词: 聚乙烯醇 淀粉 生物降解 薄膜 吹塑 耐水性

STUDY ON THE TECHNOLOGY AND PROPERTIES OF PVA/STARCH BUBBLE FILM

ABSTRACT

PVA film is known as a popular research direction because of its special excellent characteristics in many aspects. e. g. water solubility and degradability. To develop new process technology and produce widely applied PVA film is an international issue. Starch is a kind of low cost, renewable and biodegradable materials. Adding starch into PVA can not only lower the cost but also promote the degradability. PVA/Starch films were continuously prepared by pelleting and bubble film technology. To promote the water resistance of the film, coupling agent, PLA and EAA were added into the blends. Heat treatment was also applied. Effects of mixing condition, starch content, plasticizer content and ratio of water/ plasticizer on melt fluidity, mechanical properties, water resistance and transmissivity were investigated. It was found that PVA/Starch blend would be well swelled and plasticized if the plasticizer was added in gradually and components were mixed between 80 °C and 110 °C. The optimal pelleting temperature was from 165°C to

180°C and the optimal bubble film temperature was from 205°C to 220°C. Melt fluidity was better when starch content was from 35% to 50%, plasticizer content was beyond 60 phr and ratio of water/plasticizer was from 1/6 to 1/3. Best mechanical properties were measured when the starch content was 40%, plasticizer was 60 phr and the water content was 33%. No.3 coupling agent can improve the mechanical properties and water resistance of the film and the best content was 3 phr. Heat treatment for 3 minutes at 150°C made contribution to water resistance. The transmissivity was influenced dramatically by the compatibility of PVA and starch, and peaked when the ratio of PVA and starch was 50/50. No. 3 coupling agent can improve the transmissivity of the film and the value was doubled when the content of coupling agent was 5 phr.

Keywords: PVA, starch, biodegradable, film, bubble, water resistance

北京化工大学学位论文原创性声明

本人郑重声明： 所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 许立中 日期： 2008.5.30

关于论文使用授权的说明

学位论文作者完全了解北京化工大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属北京化工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。

保密论文注释：本学位论文属于保密范围，在2年解密后适用本授权书。非保密论文注释：本学位论文不属于保密范围，适用本授权书。

作者签名： 许立中 日期： 2008.5.30

导师签名： 范会林 日期： 2008.5.30

第一章 绪论

1.1 研究背景

当前世界塑料工业发展迅速，年产量达1亿吨，其中美国和欧洲各3000万吨，日本约1200万吨，中国约400万吨。其用途已渗透到国民经济各部门以及人们生活的各个方面，塑料和钢铁、木材、水泥并列为材料领域的四大支柱。尤其从80年代中期起，随着国内高密度聚乙烯超薄塑料袋和聚苯乙烯发泡餐盒生产线的投入，各种塑料一次性用品如塑料地膜、垃圾袋、购物袋、餐盒、食品包装、其他用品包装涌入市场。塑料给人们的生活带来极大便利，但其大量使用产生的塑料废弃物也与日俱增，每年总量高达5000万吨，严重污染了农田、旅游胜地、海岸港口等^[1]。随着人们对环境保护的日益重视，塑料制品尤其是塑料袋使用后给环境带来的“白色公害”引起了全世界的关注，目前对塑料废弃物处理的方法主要有填埋、焚烧、回收等，但效果都不很理想。做填埋处理，不但占用土地，而且由于一般塑料要经过上百年才会降解而对土壤造成长期危害；做焚烧处理，会产生有害气体，造成大气污染；做回收处理，仅可以处理25%的塑料垃圾，且回收技术落后，处理费用过高，回收产品的性能和使用价值不高^[2]。我国每年产生约500万吨的塑料垃圾，而这些垃圾只有30%由个体业主自发回收利用，其余大部分均进行填埋或随意堆放，造成价值50多亿元资源的浪费和环境污染^[3]。

1.2 降解塑料

面对一系列难题，降解塑料给人们带来答案。降解是指通过化学反应，引起聚合物相对分子量降低的过程，主要包括解聚、无规断裂、侧基或低分子物的脱除等。降解塑料是具有降解功能的一类新型高分子材料，它在用前或使用过程中，与同类普通塑料具有相当或相近的应用性能和卫生性能，而在完成其使用功能后，能在自然环境条件下较快地降解成为易于被环境消纳的碎片或碎末，并随时间的推移进一步

降解成为 CO₂ 和水，最终回归自然。从多次国际研讨会议的资料可知，降解塑料的定义有以下几种方法：

(1) 化学上(分子水平)的定义:其废弃物的化学结构发生显著变化，最终完全降解成二氧化碳和水。

(2) 物性上(材料水平)的定义:其废弃物在较短时间内，力学性能下降，应用功能大部分或完全丧失。

(3) 形态上的定义:其废弃物在较短时间内破裂、崩碎、粉化，成为对环境无害或易被环境消纳的物质。

自上个世纪 70 年代起人们就开始研究开发降解塑料，目前为止，降解塑料大致分为三类：光降解塑料、生物降解塑料以及光/生物降解塑料。

光降解塑料有共聚型和添加型两种。共聚型光降解塑料由美国杜邦公司发明，由聚乙烯与一氧化碳共聚或聚乙烯与乙烯基酮共聚，目的是改变聚乙烯中羰基含量，增强聚乙烯的降解性。添加型光降解塑料是在聚合物中添加少量的光引发剂、光敏剂和其他助剂，典型的光引发剂或光敏剂有芳香酮、芳香胺、乙酰丙酮铁等。

生物降解材料又分为生物崩坏型和完全生物降解型两类。生物崩坏型塑料属于不完全生物降解塑料，是在聚烯烃塑料中混入生物降解物质，通过堆肥产生与生物降解塑料相似的效果，由于微生物只选择性地分解掉淀粉等添加物，而对塑料毫无兴趣，破碎的塑料分散在土壤中更难处理，对环境的危害并没有完全消除，崩坏型降解塑料不是当前提倡的方向。

1.3 完全生物降解塑料

完全生物降解塑料的分子链可在垃圾处理系统或自然环境中，由微生物对其进行生物降解，最终变成二氧化碳(或甲烷)和水，进入生物链和循环过程，完全为环境所吸纳，不留任何聚合物的碎片。目前我国国标 GB / T19277-2003 中已明确使用这一概念。

1.3.1 完全生物降解塑料的分类

当前，完全生物降解塑料主要包括三类技术：一是微生物发酵法；二是化学合成

法；三是利用天然高分子材料。

微生物发酵法制得的完全生物降解材料中,聚羟基脂肪酸酯(PHA)最为典型,它具有类似于塑料的物化特性并具有可控的生物可降解性。美国宝洁公司已经开发成功了作为缝合线、无纺布和各种包装用材料的PHA系列产品。但该材料的造价较高,限制其获得广泛应用。目前PHA的研究主要集中在利用其生物可降解性、生物相容性等特征,开发在医疗、制药、电子等高附加值领域的用途。

化学合成型完全生物降解材料大多是在分子结构中引入酯基结构的脂肪族聚酯,在自然界中其酯基易被微生物或酶分解。目前开发的主要产品有聚乙烯醇(PVA)、聚乳酸(PLA)、聚丁烯琥珀酸酯(PBS)、聚羟基丁酸酯(PHB和PHBV等)、聚己内酯(PCL)及其共聚物和二氧化碳/环氧化合物共聚物(APC)等。聚乳酸熔点为175℃,具有良好的生物相容性,在医用领域大有用途。但由于PLA是以乳酸为单体聚合而成,乳酸提取、精制较为困难,生产成本较高。聚己内酯熔点为63℃,热塑性好,易成型加工。它可用作手术缝合线、医疗器材和食品包装材料。聚丁烯琥珀酸酯熔点114℃,应用开发的产品是发泡材料,可用作家用电器和电子仪器包装等。

利用天然高分子材料,如植物中多糖类的淀粉、纤维素和木质素等,动物中的壳聚糖、聚氨基葡萄糖、动物胶以及海洋生物的藻类等,与可生物降解聚合物共混制得完全生物降解塑料。淀粉易于被许多微生物所分泌的淀粉酶作用而发生降解,最终降解产物CO₂和H₂O,不会对环境产生任何污染。因此淀粉/聚乙烯醇、淀粉/聚乳酸和淀粉/聚丁二酸丁二醇酯等都具有生物降解性^[4]。

天然高分子类全生物降解材料的一大分支是全淀粉塑料。这类塑料含淀粉在90%以上,添加其他组分也是能完全降解的。淀粉本身要成为塑料,必须要改变其分子结构而具有热塑性能,因此又称为热塑性淀粉塑料。全淀粉塑料的生产原理是使淀粉分子变构而有序化,形成了具有热塑性能的淀粉树脂,即所谓“热塑性淀粉”(Thermoplastic Starch),作为“变构淀粉”(destmctured)的同义词,是在高于其玻璃化温度和熔点的温度下,经过热处理,因其组分经受吸热转化,以致在淀粉粒的分子结构中产生必然的无序化的一种淀粉。概括说来,这也属于“变性淀粉”中的一种,它有抗水性,在酸性水解或酶解过程中的降解性,相对于天然淀粉而言无变化,其熔体在150—230℃之间表现出在通常加工方法的时间范围内的化学与流变学稳定性,其含水量极低(<0.005%)。热塑性淀粉中,仅为淀粉分子的构型改变,而不

是其化学结构的改变。其制品的加工可沿用传统的塑料加工设备，如挤出、流延、注塑、压片和吸塑等。

虽然热塑性淀粉早已有人用不同的方法进行研制，而且应用于食品工业，但用于制造塑料却是在近期，因此全淀粉热塑性塑料是 20 世纪 90 年代出现的新型材料，其推广应用还存在一些问题。对淀粉的热塑性化、成型加工的方式及加工时各项参数与产品性能的关系、降解机理等还需做大量工作。

1.3.2 完全生物降解塑料产品的国内外市场

英国在超市已开始大量推广使用淀粉系列和聚乳酸系列可生物降解的购物袋及食品包装袋，每年消费量可达 220 亿个。

意大利是世界上最早进行生物降解塑料产业化的国家之一，生产企业中最著名的是 Novamont 公司，主要生产淀粉系列的生物降解塑料，2006 年生产能力为 4 万吨，应用于多领域的降解塑料制品。

德国的巴斯夫、拜耳以及瑞士的汽巴精化等公司，也得益于政府和民间环保组织的支持，生物降解塑料的产业化进展迅速，产品包括淀粉、聚酯、PVA 系列等。巴斯夫公司已推出商品名为“Ecoflex”的生物降解塑料，产业化能力为每年 3 万吨。

荷兰 Rodenburg Biopolymers 公司正成为欧洲生物降解塑料市场的新龙头，其年生产能力已达到 4 万吨，并于 2005 年后在法国、北美和亚洲开设更多的新工厂，其产业化目标之一是将产品价格降到与普通塑料一样。

美国的开发机构和生产企业有十几家，其中 Gargill-Dow 公司是目前世界上生物降解塑料产业化生产规模最大的公司，主要生产聚乳酸系列的生物降解塑料，已建成年产 14 万吨的生产规模，并和意大利 Amprica 公司、中国台湾威猛工业公司(WMI)共同合作，大举推进聚乳酸在包装等方面的应用。该公司投资 30 亿美元进行聚乳酸的大规模产业化。Nature Works 公司以谷物为原料生产的聚乳酸，可代替某些领域的 PET。比利时零售商 Delhaize 已开始使用 Nature Works 公司的 PLA 新鲜果蔬箱。Warner-Lawbert 公司建立了一套年产 4.5 万吨的生产线，生产淀粉系列的生物降解塑料，并有 3 个同等规模的生产线在建设中。杜邦公司和伊士曼公司生产聚酯系列生物降解塑料，商品名分别为“Biomax”和“Faster-Bio”，主要用于家用垃圾袋、餐

具、尿布、花盆、农用薄膜等，其产品正在德国市场推广。表 1-1 列出国外已工业化生产的生物降解塑料概况^[5]。

表 1-1 国外工业化生产的生物降解材料

Tab. 1-1 Foreign biodegradable products

国家	公司	主要成分	商品名	年产能/吨
美国	卡吉尔-陶氏	聚乳酸 (PLA)	Nature Workes	140000
美国	空气产品 -化学品	聚乙烯醇 (PVA)	Vinex	84000
美国	Novon 国际	淀粉	Novon	45000
美国	Cereplast	聚乳酸/淀粉	—	18000
美国	UCC	聚己内酯 (PCL)	Tone	5000
日本	三菱化学、 昭和电工	聚丁酸丁二醇酯 (PBS)	—	6000
日本	昭和高分子	二羧酸二元醇	Bionolle	3000
日本	三井东亚化学	聚乳酸 (PLA)	Lacel	500
德国	Biotic	淀粉	Biopur	—
德国	巴斯夫	脂肪烃-芳烃共 聚酯	Ecoflex	8000
意大利	Novamant	聚乙烯醇/淀粉	Mater-bi	22700
英国	Zeneca	聚 3-羟基丁酸 /戊酸酯共聚物 (PHBV)	Biopol	3000

据统计，我国目前从事降解塑料的企业有 100 多家，初步形成产学研相结合的体系，建成双螺杆降解母料生产线近 100 条，产能约 15 万吨。其中天津丹海公司、吉林金鹰(降解塑料)公司、南京苏石降解树脂公司、深圳绿维塑胶公司、深圳德实利集团公司、海口天人降解塑料公司、惠州环美降解树脂公司、宁夏华西降解树脂制品公司已投产或批量投产。

据报道，2007 年，美国、欧洲和日本的生物降解聚合物市场需求增加至 21 万吨，年增长速度达到了 30%。2007 年前全球新投产的生物降解聚合物产能达 30 万吨。据 Freedonia 集团预测，美国合成的生物降解聚合物需求年增长率为 6.8%，到 2010 年将增长到 20 亿美元。而美国对生物降解材料 2010 年的总需求将达 37 亿美元。据巴斯夫公司预测，在 2010 年前，生物降解塑料需求的年增长率大于 20%。据国际可生

物降解聚合物协会(IBAW)的研究报告指出,在2001年至2006年间,全球可生物降解塑料的使用量增加了二倍以上,每年使用总量已升至10万吨以上。虽然这个数字中还包括了以石油为原料的可生物降解材料,但现在只要在技术许可的条件下生产者都会尽可能地使用天然可降解材料。对比目前国外主要降解塑料产品的性价比、优缺点和使用领域,结果见表1-2。

表1-2 国外主要生物降解塑料产品性价比

Tab 1-2 Comprehensive comparison of cost/performance of foreign biodegradable plastics

	脂肪-芳香 共聚酯	PVA/淀粉	PLA	PHB	PBS	PCL
商品名	Ecofelx	Mater-Bi	NatureWorks	Biopol	Bionolle	Tone Polymer
资源	石油	淀粉、 石油	玉米	淀粉	石油	石油
加工 性能	接近LDPE	良好	良好	加工范 围窄	类似PET	熔点60℃
应用 性能	耐水和力 学性能优	抗静电好、 耐水性差	性脆,无法 吹膜	生物适应 性、阻隔性 好	耐热性好	耐水性好
价格(高出 普通塑料)	2-3倍	2-3倍	2-3倍	6-10倍	2-4倍	4-6倍

从表2可以看出,目前世界上开发的生物降解塑料产品由于原料、合成方法的不同,除了均具有良好的生物降解性外,在加工性能、应用性能和价格上存在一定差异。PHB熔点180℃,与热分解温度(200℃)相近,加工较困难;PLA性脆,无法制备薄膜制品;除PHB和PLA外,大多与LDPE物性类似,适宜制造软质制品;PHB和PLA的刚性、弹性率虽较高,但其伸长率很低。另外总体上讲,以石油基为原料的合成降解塑料加工性能和力学性能优于以可再生资源为原料的生物降解塑料,但价格也更高。综合考虑性能和价格因素,聚乙烯醇/淀粉等生物降解塑料将更具有发展潜力^[6]。

1.4 PVA/淀粉生物降解塑料

1.4.1 PVA 的合成及工业概况

聚乙烯醇树脂外观为白色粉末或絮状颗粒,因分子量和醇解度不同而被用于涂料、粘合剂、纸品加工剂、乳化剂、分散剂和薄膜等不同领域。聚乙烯醇最早是由德国化学家 WOHerrmann 和 WWHachnel 博士于 1924 年发现的,1926 年实现了工业化生产,20 世纪 50 年代实现了大规模工业化。生产聚乙烯醇的工艺路线按原料分有乙烯法和乙炔法两类^[7]。

(1) 乙烯直接合成法

石油裂解乙烯直接合成法,由日本可乐丽公司首次开发成功。目前国际上生产 PVA 的工艺路线中,乙烯法占主导地位,其数量为总生产能力的 72%。其工艺流程包括:乙烯的获得及醋酸乙烯(VAc)合成、精馏、聚合、聚醋酸乙烯(PVAc)醇解、醋酸和甲醇回收五个工序。石油乙烯法的工艺特点:生产规模较乙炔法大,产品质量好,设备易于维护、管理和清洗、热利用率高,能量节约明显,生产成本较乙炔法低 30% 以上。

(2) 乙炔直接合成法

乙炔直接合成法依其原料的来源不同可分为电石乙炔合成法和天然气裂解乙炔合成法。电石乙炔合成法最早实现工业化生产。工艺特点:操作比较简单、产率高、副产物易于分离。国内至今仍有 10 家工厂沿用此法,且大部分应用高碱法生产。但由于此种工艺路线产品能耗高、质量低、成本高,生产过程产生的杂质污染环境亦较为严重,每吨产品的成本比其他方法生产高出 800~1000 元,缺乏市场竞争力,属于逐渐淘汰工艺。欧洲国家及朝鲜等以天然气乙炔法为主。该法不但技术成熟,而且生产的乙炔有利于综合利用,生产成本较电石乙炔法低 50%~70%。

目前,全球共有 20 多个国家和地区生产聚乙烯醇,装置的生产总能力已达 1100kt/a,产量约为 930kt/a。中国、日本、美国、西欧是世界上生产聚乙烯醇的主要国家和地区,其生产能力占世界聚乙烯醇总生产能力的 85%~90%。美国 PVA 的主要用于纺织浆料、粘合剂,而西欧的 PVA 主要用于造纸和聚合助剂。日本的 PVA,维纶消费占了全部消费的 20%,出口则占了总产量的 40%左右。总体来看,涂料和粘合

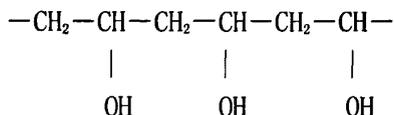
剂耗用的 PVA 占总消费量的 60%~70%，是世界 PVA 的主要市场^[8]。我国是世界上生产 PVA 第一大国，现有 13 个生产工厂。现已能生产聚合度 1000~2400，醇解度 88%~99% (mol) 的近 20 个品种^[9]。

1.4.2 聚乙烯醇的性能

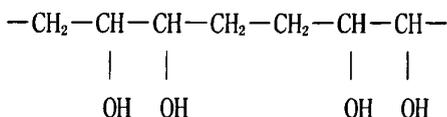
1.4.2.1 结构特性

聚乙烯醇分子中存在两种化学结构：

(1) 1, 3—乙二醇结构



(2) 1, 2—乙二醇结构



聚乙烯醇的聚合度大约在 1000~2400 之间。醇解度低于 78% 的为低醇解度聚乙烯醇；醇解度在 87%~89% 的属于部分醇解的聚乙烯醇；醇解度为 98%~100% 的则属于完全醇解的聚乙烯醇。国外已开发出聚合度 3500~4500 的，甚至高达 8000 的 PVA 树脂，也有聚合度低于 100 的 PVA 以及醇解度低于 50% (mol) 的 PVA。

一般说来，聚合度增大，PVA 树脂在水中的溶解度下降；醇解度增大，在冷水中的溶解度下降，在热水中的溶解度提高。醇解度 87%~89% 的产品水溶性最好，不管是在冷水中还是在热水中都能很快地溶解；醇解度为 99% 及以上的 PVA 树脂只溶于 95℃ 以上的热水^[10]。

1.4.2.2 加工特性

PVA 分子结构规整，结晶度非常高。分子链含有大量的羟基，能形成大量的分子内和分子间氢键。这导致其熔融温度大约 190℃，但是在 140℃左右就开始分解，分解温度远远低于熔融加工温度，这给 PVA 薄膜的热塑性加工带来困难。改善 PVA 热塑加工性的方法有几种^[11]：1. 加入单体原位聚合(如尼龙单体等)，形成与 PVA 有互补结构的聚合物或辅以少量极性小分子物质，在 PVA 体系中均匀分散并形成氢键作用，打乱 PVA 分子的规整排列，使其结晶度及熔点降低；2. 与其它单体共聚，日本合成化学公司最近通过与其它单体共聚而实现热塑加工，开发出一种加工性能优异的 PVA 薄膜，熔点在 200-210℃之间，成型加工温度在 210-230℃范围内；3. 控制分子量及醇解度，分子量越小、醇解度越低，其熔融温度越低；美国开发的 KURARAY POVAL CP 系列 PVA 树脂具有良好的热塑加工性能，可以在 170℃左右熔融加工，其热塑性及水溶性就是通过控制 PVA 的聚合度和醇解度而获得的。4. 添加水、多元醇等小分子，对 PVA 进行增塑，操作简单，容易实施。

1.4.3 聚乙烯醇薄膜

1.4.3.1 PVA 薄膜的性能

PVA 薄膜是 PVA 产品中一个较大的分支。据专家预计，未来几年 PVA 薄膜在全球的年均增长率为 8%~10%^[12]。

与其它塑料薄膜相比，PVA 薄膜具有以下优点：

1. 生物降解性：PVA 薄膜能被微生物分解为二氧化碳和水，降解快速、无毒、彻底，是新一代环境友好型塑料薄膜材料，可以彻底解决包装废弃物的处理问题；
2. 水溶性：一定条件下良好的水溶解性，且安全无毒；
3. 气体阻隔性：薄膜干燥时，对氧气、氮气等具有优异的阻隔性；
4. 耐油性：优异的耐动物油、矿物油、植物油、脂肪烃及芳烃等非极性有机化合物的性能；
5. 抗静电性：由于含有大量的羟基，吸湿性强，所以具有优异的抗静电性能；
6. 透明性：较高的透光率和良好的光泽度；

7. 力学性能：具有较高的强度以及良好的拉伸、撕裂、冲击性能；
8. 热封性：良好的热封性能，适合于电阻热封和高频热封；
9. 可印刷性：良好的可印刷性，有利于包装印刷。

1.4.3.2 PVA 薄膜的成型方法

自 20 世纪 60 年代初 PVA 薄膜在日本问世以来，各种加工方法不断被人们研究实施，但都有各自的优缺点。

(1) 溶液流延法

溶液流延法是最早的成膜方法，按其所用设备的不同可分为环状带式流延法和转筒式流延法。这种方法是将水溶性聚乙烯醇溶解制成稀溶液，作为制膜原液，为了调整其性能，在原液中可以添加相应的增塑剂、涂布着色剂、脱膜剂等。该制膜原液从缝隙流延或者由辊式涂布器涂布在旋转的干燥滚筒或皮带上。被涂布的原液在滚筒或皮带上蒸发水分，成为干燥的薄膜。其工艺流程见图 1-1。

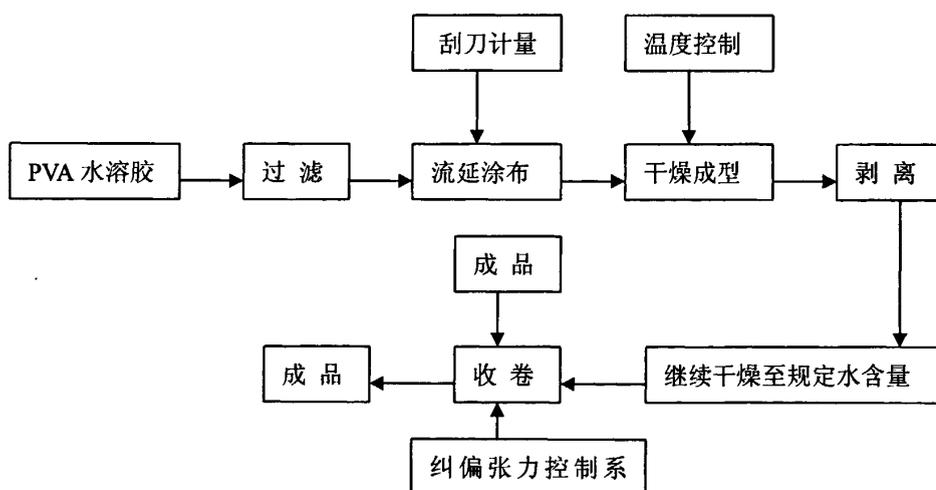


图1-1 溶液流延涂布法工艺流程图

Fig.1-1 Flow process chart of solution casted PVA film

(2) 溶胶流延法

日本在上世纪八十年代开发出“溶胶流延滚筒法”制备工艺技术，此工艺为将原料配成溶胶状，置于制膜机上端 V 型流延槽内，靠自重流延于滚筒上端，滚筒回转 1/2 周时，自下端揭膜，制膜机表面的利用率只有 50%，采用对辊面镀重金属的方法解决膜的剥离问题，造价昂贵。

我国株州工学院研发了“溶胶流延涂布法”制备工艺技术，即将 PVA 胶溶液流延于转动的长为 35m 的钢带上，辅以刮板成膜，由于原料靠自重流延于转动的钢带上，受原料稀、稠、重量的影响较大，加上带速与流量无法同步，产品薄厚很难控制，转动的钢带有一到二处焊缝，焊缝出的膜总要厚出 3-5 μm ，无法保证产品质量和产量。

(3) 无水熔融挤出法

有人把 PVA 树脂加热熔融，经 T 型机头挤出后骤冷成膜。该法生产的 PVA 薄膜因高温挤出后马上冷却，因此，薄膜的透明度、光泽度好，且生产速度快，薄膜厚度容易调整。但该法只适宜于成型过程中易取向的薄膜，设备费用高，一般用于共聚合树脂成膜，对纯的 PVA 来说相对不适用。

(4) 挤出吹塑法

美国 Chris—Chraft Industrial Products Inc. 于 2000 年 9 月建成吹塑 PVA 薄膜生产线；英国 Aquafilm 公司和 Environmental Polymers Groups PLC 公司也都采用挤出吹塑法生产水溶性 PVA 薄膜；日本合成化学公司采用挤出吹膜法生产 PVA 薄膜，用于包装行业、弯曲面的转移印花和偏振片的制造。在国内，PVA 的干法挤出加工技术并没有推广，主要问题是难以实现 PVA 的热塑加工和薄膜的大规模连续生产。水溶性薄膜的生产还算乐观，耐水性 PVA 薄膜还在实验室阶段。在这方面研究最多的是北京化工大学、北京工商大学和轻工业塑料加工应用研究所。该法大致有两种路线：

A. 低温路线：加水挤出吹塑法

将含水为 20%~60% 的 PVA 溶液，经挤出混炼后从环状机头挤出，再吹塑，干燥，然后收卷，制得含水量少于 7% 的薄膜。此法制得的薄膜强度、稳定性、外观均优于 T 型机头制得的薄膜。

B. 高温路线：干法挤出吹塑法

将 PVA 真空干燥 24h 后与塑化改性剂、成膜剂按一定配比在高速混合机内混合均匀，然后采用经改径的 Brabender225 型单螺杆挤出机挤出造粒，再经脱泡吹膜，定型处理即得产品。干法挤出吹塑法相对于湿法和流延法加工技术，还具有工艺简单、能

耗低、效率高、投资省等优点,见图 1-2。

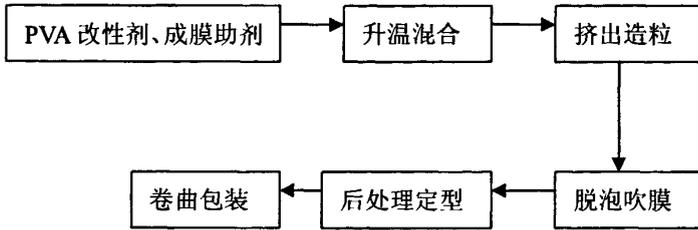


图1-2 干法挤出吹塑法工艺流程图

Fig.1-2 Flow process chart of dry extrusion-blown PVA film

(5) 连续双轴取向法

连续双轴取向工艺最早出现于 1972 年, 由 Nippon 公司于 1981 年率先引入工业化生产。但限于技术难度大、设备复杂、成本高等原因, 长期以来该工艺难以推广。彭少贤^[13]等人将管形法和双向拉伸工艺相结合, 生产 PVA 膜。连续双轴取向工艺流程如图 1-3 所示。

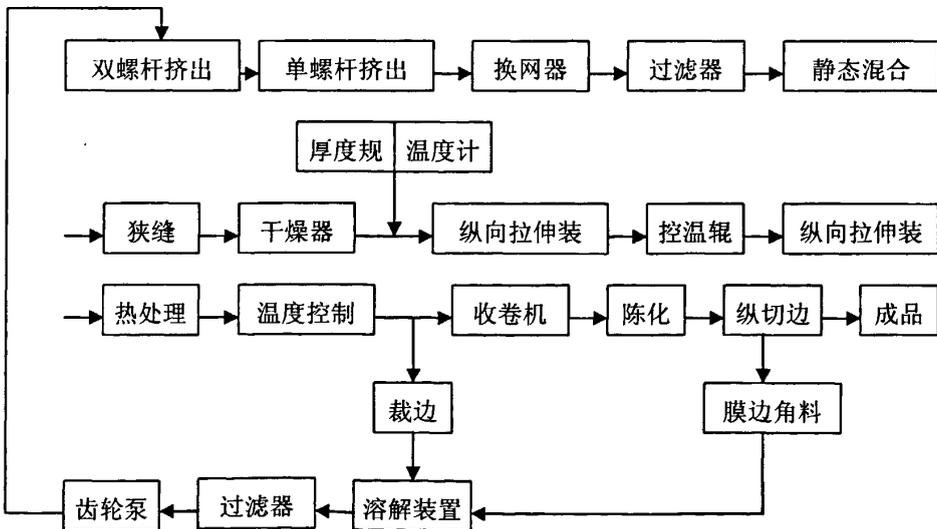


图 1-3 连续双轴取向法

Fig1-3 Flow process chart of continuously biaxial orientation PVA film

1.4.3.3 PVA 薄膜的分类及应用

PVA 薄膜主要有水溶性 PVA 薄膜和难溶性 PVA 薄膜两种。

一、水溶性 PVA 薄膜

水溶性 PVA 薄膜是由醇解度在 88%左右的部分醇解 PVA 树脂加工而成的，由于大分子链上含有一定量的体积较大的醋酸乙烯酯基，阻碍了分子链的相互接近，同时也削弱了分子链上羟基间氢键的缔合，使得有较多的羟基与水相互作用，因此其水溶性比醇解度更高或者更低的 PVA 都好，其薄膜也表现出优良的水溶性^[14]。制得的薄膜通过轻度热处理，对其结晶度进行微调整，可以获得从冷水可溶至温水可溶的各种溶解性薄膜^[15]。利用其水溶性，可以用于水中使用产品的包装，例如：农药、化肥、颜料、染料、清洁剂、水处理剂、矿物添加剂、洗涤剂、混凝土添加剂、摄影用化学试剂及园艺护理化学试剂等。

1. 水溶性 PVA 农药环保包装袋^[16]

长期以来，农药包装存在三大缺点：(1) 液体农药使用玻璃瓶包装，破损率高；(2) 使用普通包装袋易产生大量包装残留物，造成浪费；(3) 废弃的带有残留物的农药包装袋容易丢弃在江河田间，污染土壤和水源。近年来，日本、美国等国家采用了水溶性 PVA 薄膜作为农药包装材料，将大包装产品分装成水溶性薄膜小包装。它具有以下优点：

- (1) 水溶性、水溶速度可设计选择
- (2) 减少农药对人体和环境的有害影响
- (3) 运输成本低，不易泄漏浪费
- (4) 包装袋具有极好的耐油性，耐脂肪性和耐有机溶剂性
- (5) 抗静电性能优良，包装粉状物时，不会吸附粉末和尘埃
- (6) 计量准确

2. 水溶性 PVA 医用包装洗衣袋

水溶性 PVA 环保医用包装洗衣袋具有如下优点：

- (1) 一旦包装好后，内容物自搬运、清洗到干燥过程不会接触外界，完全隔离

- (2) 包装袋薄膜安全无毒，能完全溶解于水，没有残留物，水质不受污染
- (3) 水溶医用包装袋阻隔性高，确保医护人员在使用中不受病菌和病毒感染
- (4) 优异的抗静电性能
- (5) 理想的耐磨特性和环保性

3. 水泥添加剂的包装

水泥添加剂具有强碱强酸性，浓度高，受风尘影响而容易触及工人的眼睛、皮肤和对环境造成污染。近年，有些国家已经广泛使用水溶性 PVA 薄膜包装水泥添加剂，完全避免污染，操作简便，计量准确。

二、难溶性 PVA 薄膜

难溶性 PVA 薄膜是耐水性很强的未拉伸薄膜，通常含有 10 % 左右的多元醇增塑剂，厚度为 20~70 μm ，是用聚合度大于 1000、醇解度为 98 % 及以上的聚乙烯醇树脂加工而成的。基于薄膜透明度好、光泽度高、不易带静电、强韧、耐油、耐有机溶剂、印刷性能好等优良特性，可以用于以下领域：

1. 输送产品的暂时性保护包装
2. 电子元器件产品的包装，防灰尘污染，如：高性能干电池的包装
3. 液晶显示器偏振片的制造
4. 纺织品的包装
5. 金属表面的保护薄膜
6. 与聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚酯、聚碳酸酯等生产复合膜
7. PVA 薄膜用作脱膜剂
8. 食品保鲜膜

为了提高一次成型后的薄膜的性能，有时对薄膜进行双向拉伸，PVA 薄膜经双向拉伸处理后，结晶度提高，耐水性提高，韧性好，可以用于食品包装、离型膜、耐油和耐溶剂包装、电子部件包装以及农业用材料等方面，其主要特性和用途见表 1-3^[17]。

表 1-3 双向拉伸 PVA 薄膜的主要用途

Tab. 1-3 Main application of biaxially stretched PVA film

PVA 薄膜的性能	使用实例
防氧化、防变色	鱼片、海带、豆酱、腌制品等塑料袋包装
防油和油脂氧化	咸肉、香肠、火腿、其他肉制品；花生、豆糕、点心包装
防霉	巧克力半成品、蛋糕、甜豆包装
保香、防升华	咖啡、香料、调料、茶叶、萘、气化性防锈剂包装
防静电	粉状产品包装
防虫害	中药、动物食品、花生、纺织品包装
透明、光亮	一般食品、纺织品包装
防油、防溶剂	包装纸和包装容器
金属喷镀膜	咖啡、茶叶、紫菜、粉状食品、快餐食品、纸盒内衬袋
防雾包装	新鲜水果、蔬菜、熟鸡蛋、鲜蘑菇包装
其他	电子零件包装

1.4.4 淀粉的结构与性能

1.4.4.1 淀粉的结构

淀粉是来源丰富、价格便宜的天然高分子物质。它是一种强极性的结晶性物质，是由葡萄糖单元组成的多糖类碳水化合物，化学结构式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ， n 为 800-3000。淀粉分子在结构上分为直链淀粉(amylose)和支链淀粉(amylopectin)。直链淀粉通常以单螺旋结构存在，庞大的支链淀粉分子成束状结构，见图 1-4, 1-5。大多天然淀粉都是这两种淀粉的混合物，两者的比例因植物的品种和产地而不同。直链淀粉是葡萄糖以 α -D-1, 4 糖苷键结合的链状结构，分子量 $20-200 \times 10^4$ ；支链淀粉中各葡萄糖单元除 α -D-1, 4 糖苷键连接外，还存在 α -D-1, 6 糖苷键结构，分子量 $100-400 \times 10^6$ [18]。

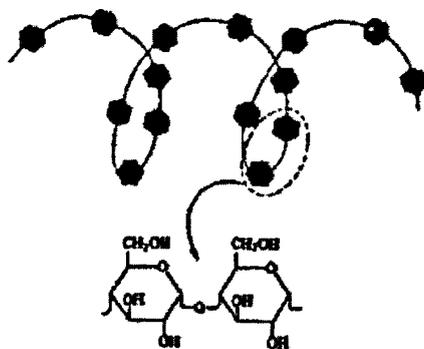


图1-4 直链淀粉结构

Fig.1-4 Structure of amylose

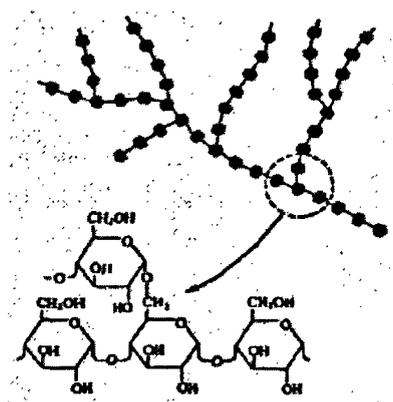


图1-5 支链淀粉结构

Fig.1-5 Structure of amylopectin

天然淀粉通常以 15—100 μm 的颗粒存在，玉米淀粉颗粒大小中等，直径 5—26 μm ，形状为圆形和多角形。直链淀粉含量相对较高，达 28%，淀粉糊不透明，具有较好的抗剪切能力。玉米淀粉占全部商品淀粉的 80%，价格最为低廉。马铃薯淀粉颗粒属于单粒，为椭圆形，平均粒径 50 微米，是所有商品淀粉中颗粒最大的。它含 21%

的直链淀粉，其余为支链结构，支链上有5-6个葡萄糖单元，支链之间平行排列并由氢键形成具有一定强度的散射状结晶“束”，束间分子杂乱无定型。马铃薯淀粉糊高度透明，抗剪切能力差。马铃薯淀粉含量占有所有淀粉的8-10%，居第二位^[19]。

天然淀粉为部分结晶高分子，结晶度为20-45%。直链淀粉与支链淀粉分支点构成淀粉颗粒中的无定形区。支链淀粉是淀粉颗粒中结晶的主要成份。在结晶区，支链淀粉的外层支链组成双螺旋，形成了层状区域结构。另外，直链淀粉形成的单螺旋以及直链淀粉与支链淀粉区结晶结构也增加了一些结晶度。按照单螺旋或双螺旋的堆积密度和水含量不同，淀粉颗粒中已发现多种不同类型的结晶结构：A-，B-，C-或V-型。它们各自的含量与直链淀粉与支链淀粉的比例、分子量、支链淀粉外层支链的长度和支化度以及植物品种有关。各种不同的晶型彼此之间存在着相互转化作用，其中A型结构具有较高的热稳定性^[20]。

1.4.4.2 淀粉的改性

淀粉是具有一定刚性的高分子材料，其分子间存在氢键，溶解性很差，亲水但不易溶于水。干淀粉的玻璃化温度和熔点都高于其热分解温度^[21,22]，直接加热时没有熔融过程，所以天然淀粉不具有热塑加工性能，无法在塑料机械中进行加工，要使其具有热塑加工性就必须使其分子结构无序化。目前淀粉热塑性处理的技术方式有以下4种^[23,24]

(1) 化学反应制备热塑性淀粉

在淀粉的活性支端接枝上某一聚合物，该接枝共聚物将同时具备生物降解性和热塑性。当淀粉与树脂共混时，必须对淀粉进行表面处理以达到淀粉与聚合物的理想界面结合，解决淀粉与聚合物的相容共混性。处理技术主要是淀粉的氧化、氨基化、酯化或醚化等变性反应，反应产物具有疏水基团，可明显降低淀粉的吸水速率。改性后的淀粉颗粒表面为烷基等所覆盖，减弱了氢键的作用，与聚乙烯等高聚物的相容性可在不同程度上得到改善。另外，在共混体系中加入第三组份增容树脂，如EVA，EAA等，可明显提高淀粉与高聚物的相容性。目前已开发的淀粉接枝聚合物有：淀粉/甲基丙烯酸酯、淀粉/丙烯酸甲酯、淀粉/聚苯乙烯、淀粉/丙烯酸丁酯等。

Sagar^[25]指出，淀粉醋酸酯的取代度越高，侧链越长，热塑性和亲水性改变越明

显。高取代度淀粉醋酸酯熔点较高, Brochers^[26]加入相对分子质量 100-1000 的增塑剂, 如甘油三酯, 使熔融温度降低为 150℃左右。美国淀粉化学公司将直链淀粉质量分数达 70%的淀粉进行经丙基化反应后, 直接挤出成型制得热塑性淀粉, 可代替发泡聚苯乙烯(PS)用于保护性包装^[27]。张海光^[28]等研制的平均相对分子质量为 50 万, 有良好热塑性的新型羟丙-羟乙基改性淀粉有望单独作为母料开发可降解性功能材料。王传玉等^[29]用氨基树脂接枝淀粉, 改性后淀粉的力学性能与防水性能都有所提高, 可以代替通用塑料制品。德国 Battelle 研究所用改性淀粉和 10%其他天然资源作添加剂共混制成的生物降解塑料, 能用热塑性淀粉塑料的加工、结构和性能研究注塑、吹塑方法成型, 在水中或土中数月可以分解^[30]。目前淀粉通过开环反应接枝内酯和环酯是化学改性制备热塑性淀粉的一个新的研究方向。

利用化学反应对淀粉进行接枝反应改性虽然可以使改性后淀粉的力学性能与防水性能有所改善, 但是势必提高材料的价格, 影响材料的推广应用。并且接枝上的聚合物如果是难于降解的, 将影响整个材料的降解性能。

(2) 淀粉与其他天然高分子化合物共混

淀粉可与天然大分子, 如果胶、半乳糖、甲壳质等共混成完全生物降解材料, 用于制备包装材料或食品容器。有关这方面的研究报道有很多, 但还未达到工业化生产水平。比较多的做法是将淀粉与天然纤维素进行共混改性。U. Funke 等人^[31]采用常规的挤出和注射成型技术对不同类型的淀粉和纤维共混体系进行加工, 并通过研究天然样品和挤出样品中的直链淀粉和支链淀粉之比、相对分子质量分布等揭示了结构对产品性能的影响。发现, 在热塑性淀粉中添加少量商业纤维如纤维素纤维 Cellunier F (DP=564)和 Tenuning500 (DP=1635), 能改善其耐水性。Alain Dufresne 等^[32-33], 以淀粉为基体, 甘油为增塑剂, 加入纤维素微纤来制备复合材料。研究发现, 随着体系中纤维素微纤含量的不断增加, 材料的吸水率线性降低, 而且加入少量的纤维素微纤就可以明显提高材料的热稳定性。这种方法实际上是通过下面将介绍到的方法(4)实现淀粉的热塑性化的, 与其区别不大。

(3) 淀粉与可降解聚合物共混

在淀粉塑料的早期研究中, 人们多将化学改性淀粉与聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)互混制备填充型淀粉塑料片材, 产品可部分降解。现在多数将改性淀粉与可生物降解的聚酯, 如聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PHA)等共混挤出成膜, 以降低

可降解聚合物的生产成本,但是这类共混物的成本仍然高于全淀粉塑料。

美国 Bloembergen 等^[34]分别用玉米、马铃薯、小麦、大米等淀粉原料制备淀粉醋酸酯,甘油三酯(或亚麻酸酯、乳酸酯及柠檬酸酯)作增塑剂,与 PLA(或 PCL、PHA 等)挤出成膜,产品抗水性好,透明性好,柔韧性强。但 Takagi 等将淀粉和醋酸酐共聚胶化后再与 PCL 混合的共混物有较好的机械性能和降解性能^[35]。王锡臣、赵华等^[36,37]利用交联淀粉和阳离子淀粉与纤维素、聚乙烯醇、轻质碳酸钙等在双辊筒炼塑机中共混炼塑,制得的发泡淀粉塑料,可代替聚苯乙烯(PS)用作快餐盒和其他包装材料。吴俊等^[38]对淀粉进行偏磷酸钠交联改性和硅烷偶联剂表面处理,得到的疏水性淀粉再经多元醇塑化处理后与聚己内酯混合制得全降解淀粉塑料膜。在此研究基础上,他们先将交联淀粉通过气流粉碎和球磨机微细化处理(平均直径为 3 μm),再进行偶联处理,淀粉的亲酯性和疏水性明显提高,改善了淀粉的分散性和与聚酯的相容性^[39]。微细化工艺还使热塑性淀粉片材在淀粉质量分数高的情况下,具有良好的耐水性和力学性能,同时生物降解速度也明显提高。

Narayan^[40]对高直链淀粉($w(\text{直链淀粉})=99\%$)进行接枝共聚,然后与脂肪族聚酯(如聚酯酰胺、聚氨基甲酸酯、聚乙二醇等)共混,通过注塑、吹塑或挤出成型,产品可完全生物降解。韩青原^[41]发明了一种淀粉聚合物代替传统的塑料,用于制作防震包装材料和快餐盒等一次性包装用品,其中 $w(\text{淀粉})=80\%-90\%$ 。另外, Sun 等^[42]对原淀粉和 PLA 反应共混制备高强度塑料进行了研究,分别以聚乙二醇、聚丙烯醇等为增塑剂,对小麦、玉米淀粉共挤出,其产品性能与 PLA 相近,但产品成本明显介于 PLA 与全淀粉之间。

(4) 淀粉与增塑剂、润滑剂等共挤出

淀粉与增塑剂一起,经高温熔融、挤压制备热塑性淀粉是当前淀粉生物降解塑料研究的主要方向。原淀粉增塑后,用 DSC 示差扫描热分析表明,在 140-160 $^{\circ}\text{C}$ 出现了明显的熔融吸热峰^[43-44]。说明淀粉分子间的氢键作用被削弱破坏,分子链热运动加剧,扩散力提高,材料的玻璃化温度降低,实现了分解前的微晶熔融。淀粉分子由双螺旋结构转变为无规线团结构,从而使淀粉具有热塑加工性。

1.4.5 国外的 PVA/淀粉生物降解产品

目前, PVA/淀粉生物降解材料的研究在发达国家得到深入开发和充分认可。目前最成功的是意大利 Montedison 集团 Novamont 公司开发的“Mater-Bi”品牌。它是由变性淀粉与改性聚乙烯醇共混构成 Mater-Bi 互穿网络结构高分子塑料合金, 含 60% 或更多的淀粉或淀粉衍生物。Mater-Bi 具有良好的成型加工性、二次加工性、力学性能和优良的生物降解性能。其主要特点是: 1. 从形态上看, 由于两组分分子中含有高浓度的羟基, 通过氢键在分子水平上互相结合, 形成互穿网络结构的均质合金; 2. 从流变学上看, 该合金具有良好的流动性, 可熔融成型, 同时也具有延伸性, 可真空成型; 3. 虽具有亲水性但不溶于水, 薄膜在水中膨润而不溶解, 能保持产品形状; 4. 具有与 PE 相似的力学性能; 5. 具有海水中微生物分解性, 有利于海洋环境及其生物的保护; 6. 可生物降解, 有利于填埋地稳定和延长寿命, 焚烧时无有害气体产生, 可堆肥化和再生利用。其主要缺点是由于具有亲水性, 故不宜用于食品包装以及价格偏高。2001 年“Mater-Bi”产能已增至 10 kt, 目前, Mater-Bi 材料有四个品种, 被多家包装制品生产商如爱尔兰欧米家包装公司、美国生物集团公司购入作为主要原料生产各种生物降解制品, 主要用于加工包装材料、堆肥袋、卫生用品、一次性餐具、农用地膜等。

美国 Air Product & Chemical 公司开发了“Vinex”品牌, 它是以聚合度较低的聚乙烯醇树脂为基础, 同时有水溶性、热塑加工性和生物降解性, 近年来受到了极大的重视。“Vinex”通过挤塑、共挤塑、纺丝成型, 可制得适用于包装食品的薄膜、农用水溶性薄膜、容器及一次性消费用品等, 其废弃物在潮湿的土壤中即可被微生物吞噬, 降解为二氧化碳和水。

Environmental Product 公司开发 PVA 水溶性降解塑料, 生产能力为 100kt/a, 正在开发用于薄膜、注塑品、堆肥袋、医院用卫生材料等制品。

英国 Polyval 公司的 Enpol 薄膜是水溶性 PVA 薄膜, 主要用于氧气阻隔袋、可溶性洗衣袋、静电包装和废物收集。

深圳大学石油科技研究中心的陈建存用土壤埋地试验法考察意大利的“Mater-Bi”, 结果表明, 埋地经 21 日, 失重率可达 50%; 埋地经 49 日, 失重率达 55%以上; 埋地 10 个月后达到全面降解。经 ASTM 方法测试, “Mater-Bi”购物袋经过 313 天的降解

后, 其降解率达到 91%^[45,46]。据称, 美国的“Vinex”薄膜在土壤中 23 天内可以分解掉^[57]。日本的“Ecomate Ax”其降解程度是: 埋地 28 天失重率为 54%, 77 天失重率为 89%。国内江西科学院应化研究所研制的基膜在接触土壤 1.5-3 个月后膜上有小孔出现, 3-6 个月后膜裂成碎片^[47]。重庆市化工研究院开发的基膜, 经土埋 3 个月后, 膜上有小孔出现, 4 个月后该膜基本上裂成碎片状^[48]。

1.4.6 国内 PVA/淀粉的研究进展

关于 PVA/淀粉可降解材料及产品的研究, 我国在 90 年代初期, 曾出现过热潮, 但总体水平相对落后。主要是各科研单位和大专院校进行实验室内不连续的小试研究, 离工业化生产非常遥远。

李莉^[49]采用哈克挤出吹塑设备制备了PVA吹塑薄膜。研究了热处理条件对薄膜水含量、结晶以及力学性能的影响。结果表明, 处理温度F处理时间及水含量对薄膜结构与性能均有较大影响; 处理温度一定, 随时间延长, 薄膜水含量减少, 结晶度增加, 拉伸强度提高, 达平衡水含量时, 结晶度和拉伸强度最高; 处理温度升高, 水蒸发加剧, 平衡水含量降低, 薄膜结晶度和拉伸强度变化, 100℃热处理最佳。

项爱民^[50]以增湿法制备了PVA吹塑薄膜, 研究了含水率对薄膜力学性能及光学性能的影响。结果表明, 随着PVA吹塑薄膜含水率的增加, 其拉伸强度下降, 但断裂伸长率增加。适当的含水率可以减小薄膜的雾度。通过热处理工艺可以提高薄膜的结晶度和力学性能, 80℃以上长时间热处理可以延长薄膜的水溶时间。

郑玉婴^[51]用乙二醛交联剂、有机硅烷偶联剂、十二烷基琥珀酸酐乳液(DDSA)酯化剂分别对淀粉进行改性, 通过正交试验得到耐水性能较好的改性淀粉。

重庆市化工研究院^[52]通过浇铸法对 PVA 疏水化处理后制备了淀粉基聚乙烯醇降解薄膜材料, 研究了原料配比、疏水化处理对薄膜性能的影响。该薄膜与 PE 膜相比, 机械性能较好, 透光率和保温性相当。由于具有较好的吸湿性, 膜内形成微细雾滴, 从而提高了防病虫害功能。

太原工业大学^[53]详细考察了淀粉基聚乙烯醇薄膜制备过程中诸因素对薄膜机械性能及淀粉/聚乙烯醇共混体系的相容性的影响。

于九皋等^[54]采用单螺杆挤出塑化的方法, 以玉米淀粉为主要原料, 用正交实验的

方法研究了淀粉、聚乙烯醇、甘油体系中各组分对其力学性能的影响，得出力学性能最佳的组成。当甘油/粉体总重=0.25，交联剂/淀粉=0.1，聚乙烯醇/淀粉=1.2，拉伸强度最大可达到 20MPa。

陈存社等^[56]利用全程可视化单螺杆挤出机实验研究了木薯淀粉在挤出过程中主要操作参数对挤出设备和产品性能的影响。研究了淀粉的含水率，螺杆转速对产品膨化比，挤出机产量，主要功效以及滞留时间的影响。

1.5 本文的研究目的和意义

本课题的研究目的是开发一种生产工艺成熟、性能良好的可完全生物降解塑料产品。我们主要研究高温路线的干法挤出吹塑生产 PVA/淀粉薄膜的工艺和性能。笔者选 PVA 作为原料的主要原因是：(1) PVA 薄膜具有优异的微生物分解性能，能被分解成二氧化碳和水，不污染环境(2) 价格较其他品种的生物降解材料便宜，产品易于推向市场(3) PVA 薄膜很少发生静电效应，故可减少灰尘污染。(4) PVA 薄膜能遮蔽 6-17 μm 波长的红外线，且对紫外线几乎不产生老化现象，有优越的耐候性，透明性降低少。(5) PVA 本身可作为土壤的改良剂，其粘结性可使土壤形成团粒结构，增加土壤的通气性，透水和保湿性。(6) 其他性能好：气体阻隔性、强韧性、耐有机溶剂性、不同温度下水溶性等，能够满足不同行业对薄膜的各种要求。

淀粉是可以完全降解的天然高分子，在 PVA 中加入淀粉不仅可以促进 PVA 薄膜的降解，还可大大降低成本。

另外，现在已有的几种 PVA 薄膜加工方法各有优缺点。溶液流延法开发最早，薄膜透明度、光泽度好。但溶液浓度低、生产能力低、设备费用大、占地面积多、工人操作劳动强度大、能耗高。溶胶流延滚筒法对制膜机表面的利用率只有 50%，采用对辊面镀重金属的方法解决膜的剥离问题，造价昂贵。溶胶流延涂布法由于原料靠自重流延于转动的钢带上，受原料稀稠重量的影响较大，加上带速与流量无法同步，产品薄厚很难控制，转动的钢带有一到二处焊缝，焊缝出的膜总要厚出 3-5 μm ，无法保证产品质量和产量。连续双轴取向法生产薄膜性能优异，但限于技术难度大、设备复杂、成本高等原因，长期以来很难推广。

总之，从查新的结果看来，国内在 PVA/淀粉降解塑料及产品开发方面仍处于起

步阶段, 无论从全面还是深入的角度来讲, 都有待于进一步的工作。PVA/淀粉的很多性能和产品还在实验室研究阶段, 只有少数厂家能生产水溶性 PVA 薄膜。国外有比较成熟的 PVA 薄膜生产技术、产品和市场。但是除了 Novomant 之外其他厂家也只限于水溶性薄膜产品。

目前国内外对于提高 PVA/淀粉薄膜耐水性的研究只限于实验室阶段, 而且多数以加入甲醛、尿素等有毒有污染的交联剂为主, 即使实现工业化生产, 工况条件也很差, 交联法提高耐水性的方法难以取得竞争力。本文采用对淀粉偶联剂处理的方法、添加 PLA, EAA 的方法保证薄膜完全生物降解的前提下, 操作简单、安全无毒地提高薄膜的耐水性。

聚乳酸(poly(lactide) or polylactide, PLA), 也称作聚丙交酯, 是以玉米、小麦、木薯等淀粉为最初原料, 经过酶分解得到葡萄糖, 再经过乳酸菌发酵后变成乳酸, 最后经过化学合成得到的生物降解热塑性聚酯。PLA 有三种立体构型: 聚右旋乳酸(PDLA), 聚左旋乳酸(PLLA), 聚消旋乳酸(PDLLA)。PLA 加工性能优异, 能用普通设备进行挤出、注射、拉伸、纺丝、吹塑, 具有良好的印刷性能和二次加工性能。PLA 也使用于高速熔融纺丝制成纤维, 其抗张强度优良, 且和普通纤维一样, 具有织布、染色等加工性能。聚乳酸具有高强度、高模量、完全生物降解等特点, 可用于工业包装、生物吸收药物缓释、生物医学工程制品等领域, 此外聚乳酸的非毒性使得它可以用于直接与食品接触的包装中。PLA 主要物理性能见表 1-4。

表 1-4 PLA 的主要物理性能

Tab. 1-4 Main properties of PLA

Tg/°C	Tm/°C	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
59	179	65	5

乙烯-丙烯酸共聚物(Ethylene Acrylic Acid 简称 EAA) 是一种具有热塑性和极高粘接性的聚合物, 分子结构是沿主链无规则排列着羧酸基团的支链型无规共聚物。高温时 EAA 分子中的羧酸基团会生成酸酐而交联, 形成凝胶。由于羧基团的存在以及氢键的作用, 聚合物的结晶化被抑制, 主链的线性被破坏, 因此提高了 EAA 的透明性和韧性, 降低了熔点和软化点。当 MI 相同时, 随着 AA 含量的增加, EAA 的透明

性、韧性会提高，熔点和拉伸强度下降；相反，其刚性、湿蒸汽透射率、抗蠕变性、耐化学性会更好。EAA 具有优异的粘接性、韧性和屈挠性 和好的加工流动性。EAA 的加工温度在 176-232℃之间，拉伸强度约为 17MPa，断裂伸长率约为 600%。

因此，笔者的研究目的是使 PVA/淀粉降解塑料技术及产品更加成熟，促进大规模国产化的实现，并使我国的耐水性 PVA/淀粉薄膜技术及产品在市场上具有创新性和处于领先地位。本课题期望解决以下三个问题：一、制备出性价比高的 PVA/淀粉薄膜，摸索出最佳配方和工艺条件；二、降低成本，使 PVA 塑料袋具有更强的市场竞争力；三、提高薄膜的耐水性，使 PVA 塑料袋具有更广阔的应用范围。随着 2008 年 6 月 1 日起中国禁止超市免费提供塑料袋这一政策的实施，超市现用的白色不可降解聚乙烯塑料袋必将渐渐推出历史舞台，PVA 塑料袋优良的综合性能无疑使它成为很好的替代品。

第二章 实验部分

2.1 试验原料及设备

2.1.1 原料及试剂

表 2-1 原料和试剂

Tab.2-1 Materials and additives

名称	牌号	厂家
聚乙烯醇	F17-S 型	东洋制铁化学株式会社
聚乙烯醇	1797	北京有机化工二厂
马铃薯淀粉	P.T.SUNGA-I-BUOL	LAMPUNG INPONESIA
甘油		北京盛佳合科贸有限公司
PLA		新加坡
EAA	AA 含量 15%	
钛酸酯偶联剂	JN-115A	常州市吉耐助剂有限公司
钛酸酯偶联剂	JN-646	常州市吉耐助剂有限公司
钛酸酯偶联剂	JN-AT	常州市吉耐助剂有限公司
去离子水		

2.1.2 主要仪器与设备

表 2-2 仪器与设备

Tab.2-2 Instruments and equipments

名称	型号	厂家
高速搅拌机	GH-10	北京橡塑机械厂
单螺杆挤出机	PLD-651	德国 Brabender 公司
双螺杆挤出机	KS-20	江苏昆山科信橡塑机械有限公司
熔融指数仪	XNR-400	承德金建检测仪器有限公司
电子拉伸试验机	CMT4101 型 万能试验机	深圳新三思 (SANS) 计量技术有限公司
冷场发射扫描电镜	S4700	日立公司
测色仪	Datacolor 650	德塔颜色 (亚太) 有限公司
XRD 衍射仪	D/max 2500	日本理学公司

2.2 PVA 挤出吹塑薄膜工艺

按照一定的比例称取一定量的 PVA 树脂、淀粉、甘油和蒸馏水。将甘油和水混合均匀并分成两部分。在搅拌机中加热 PVA 树脂，逐渐分批加入其中的一部分液体，搅拌至 PVA 树脂将液体充分吸收。在另一部分液体中加入偶联剂，用于对淀粉进行疏水性处理，按相同的方法将新的混合液体加入淀粉中搅拌至完全吸收，最后将两部分混合物混合，并加入聚乳酸或 EAA 以及硬脂酸钙等搅拌均匀。将混合物加入双螺杆挤出机中挤出造粒，然后通过单螺杆挤出机挤出吹膜，定型收卷后得到制品。工艺流程如图 2-1 所示。

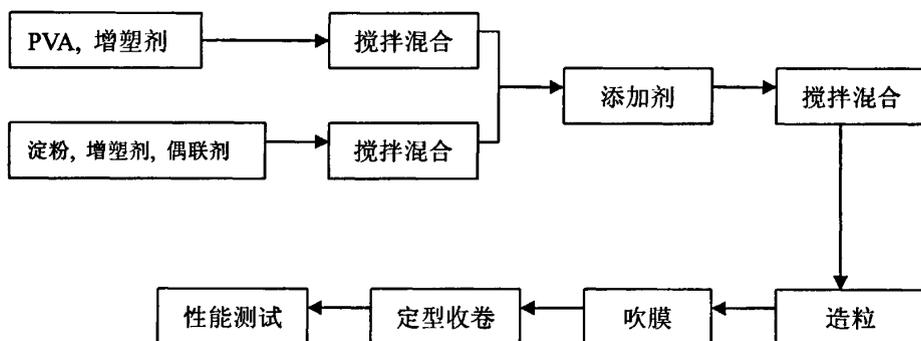


图 2-1 PVA/淀粉薄膜挤出吹塑工艺流程图

Fig.2-1 Flow process chart of extrusion-blown PVA/Starch film

2.3 测试方法

2.3.1 薄膜拉伸、撕裂强度和断裂伸长率的测定

按照 GB 530-88 测试标准，试验条件：温度为 23℃，湿度为 50%，拉伸速度为 50mm/min。每批实验 3 - 5 个样，取平均值。

2.3.2 熔体流动速率 (MI) 的测定

按照 ASTM-D1238 标准, 试验条件: 温度 220°C, 砝码重量 2.16kg。测定了不同淀粉含量、不同增塑剂含量和不同水分含量三个系列下的共混物的熔体流动速率, 用熔体流动速率表征 PVA/淀粉共混物的加工流动性。

2.3.3 吸水率测试

参照 GB1034-70 标准: 取 10cm×10cm 方块薄膜, 于 105°C 下干燥 1h, 称重, 室温下浸入蒸馏水 24h。用滤纸吸干表面, 称重。每个样品取 3-5 块膜为一组, 计算吸水率, 取平均值。 $W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$, W 为吸水率, m_1 为干膜质量, m_2 为湿膜质量。

2.3.4 扫描电镜测试

将各个配方下的 PVA/淀粉共混物条状挤出物用液氮冷冻后, 淬断, 然后表面喷金, 最后在 20KV 电压、10 μ A 电流下, 放大 1000 倍拍摄扫描电镜照片, 观察断面形貌, 以此评价各个配方下共混物的相容性。

2.3.5 可见光透过率测试

利用 Datacolor 650 型测色仪测定各个配方下 PVA/淀粉薄膜对波长范围为 360-700nm 的可见光的透过率, 以此分析共混物各组分对薄膜光学性能的影响。

2.3.6 XRD 衍射分析

采用 D/max 2500 型衍射仪对热处理前后 PVA/淀粉薄膜的结晶结构进行测定。管压和管流分别为 40KV 和 200mA, 选用 CuK α 射线 ($\lambda = 0.1542\text{nm}$), 在 $2\theta = 5^\circ \sim 50^\circ$ 范围内读取数据, 扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 每 0.02° 记录一次。薄膜配方是: PVA/淀粉 = 60/40, 增塑剂 70 份, 增塑剂中水含量 1/6。

第三章 结果与讨论

3.1 PVA/淀粉共混物的加工性能

PVA 含有大量羟基和氢键, 分子结构规整, 结晶度高。纯 PVA 的熔融温度大约 190 °C, 但是在 140 °C 左右就开始分解, 分解温度远远低于熔融加工温度, 不利于热塑性加工。由于天然淀粉的每个葡萄糖单元的 2, 3, 6 位碳上都有 3 个羟基, 形成了大量的分子内、分子间氢键, 存在结晶结构, 熔点 230 °C, 分解温度为 190 °C, 其热塑性差, 在一般条件下, 加热淀粉会分解焦化, 所以需要加入增塑剂以提高加工性能。

本文采用水/甘油复配增塑剂对 PVA 和淀粉进行增塑, 降低二者的加工温度, 增大熔融温度和分解温度之间的距离, 并通过熔融挤出过程破坏氢键和结晶结构, 实现 PVA 和淀粉的热塑加工, 并考察了各个主要因素对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响。

3.1.1 混合条件对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

要想使 PVA 和淀粉获得很好的加工流动性, 必须对它们进行预增塑。所谓预增塑就是在物料进入挤出机之前, 在物料中均匀加入增塑剂, 让物料充分溶胀, 被短期地增塑的过程, 预增塑是共混物能否正常熔融挤出加工的关键所在。

淀粉吸水性很好, 常温下即可迅速充分地吸收增塑剂并溶胀, 淀粉混合量少的情况下几乎不需要机械搅拌, 手动搅拌即可。单独混合增塑剂和淀粉时, 增塑剂无论一次性全部加入还是分批加入, 淀粉都可将其完全吸收, 物料的混合方式对淀粉预增塑效果基本没有影响。

如果预先将淀粉和 PVA 混合, 再加入增塑剂, 二者吸收增塑剂就存在竞争。由于淀粉吸收增塑剂的能力远远好于 PVA, 它会占有大部分增塑剂, 所以对 PVA 预增塑不利, 造成淀粉预增塑充分, 而 PVA 溶胀不充分, 进而导致造粒时 PVA 和淀粉无法同步塑化, 造粒温度过低会导致 PVA 不能塑化, 造粒温度过高则导致淀粉分解, 同时伴有大量烟气, 因此, 为了让共混物在加工过程中能够同步塑化, 均匀分散, 需分别对淀粉和 PVA 进行预增塑。

然而，即使单独预增塑 PVA，如果控制不好混合温度、增塑剂加入方式等工艺，也会出现很多问题，最常见的是存在未被增塑的 PVA 和剩余未被吸收的增塑剂。如果未被增塑的 PVA 和未被吸收的增塑剂过多，则直接导致使造粒困难，挤出物不成型，挤出物中气泡和焦糊料同时存在，气泡大得多、熔体干而黑。未被增塑的 PVA 和未被吸收的增塑剂少的话对挤出造粒影响不大，但会影响吹膜过程，使吹胀的薄膜上出现不同程度的晶点和气泡，导致破膜频繁，吹塑工艺不连续，薄膜外观质量差。

因此，预增塑工艺，即 PVA 和增塑剂的混合条件非常重要，是整个 PVA/淀粉共混物乃至薄膜加工工艺中最为关键的部分。本文考察了混合温度、增塑剂加入方式和混合物静置时间对 PVA 预增塑效果和 PVA/淀粉共混物加工的影响。不同混合条件下得到的混合物状态、造粒和吹膜现象见表 3-1。

由表 3-1 可知，80-110℃下分批加入增塑剂，得到的 PVA 混合溶胀效果最好，无需静置即可正常地热塑加工。这是因为，80-110℃是介于 PVA 玻璃化温度和熔点之间的温度，PVA 在这个温度范围下处于聚合物的“高弹态”。在这个温度范围下对 PVA 进行加热，PVA 大分子链段吸收能量后开始运动，甚至有部分分子的热运动加剧，由于大分子链总是趋向于自由的卷曲蜷缩状态，所以分子链段运动的结果是分子间隙增加，自由体积增大，增塑剂更加容易进入 PVA 大分子间隙，宏观上表现为 PVA 吸收增塑剂的能力提高了。增塑剂分批次加入可保证 PVA 有足够的吸收时间。

试验发现，即使在加热状态下，如果一次加入太多增塑剂，PVA 仍然无法将其全部吸收，吸收到一定程度会出现“饱和”的现象，只能得到“皮软芯硬”的颗粒，而且颗粒间非常粘，互相抱团，搅拌效果不好。

另外，分批次数太多、每次间隔时间太长也不好，分批次数越多就意味着每次加入的增塑剂量很少，量越少越容易被很快吸收，在增塑剂已经被吸收完毕的情况下，仍然对物料进行长时间的高强度的加热搅拌不太合理，原因有两个：一是无谓的延长时间、增加能耗导致生产周期长、生产效率低；二是太长时间的高强度的加热搅拌使物料产生大量的摩擦热，增塑剂中的水分被蒸发，物料表面发黄，达不到最佳增塑效果。加热的高强度搅拌、适当的分批次数、适当的间隔时间和每次加入适当量的增塑剂使 PVA 始终处于增塑剂的“蒸气浴”中，预增塑效果最好。

表 3-1 混合条件对 PVA/淀粉薄膜加工的影响

Tab 3-1 Effect of mixing conditions on processing of PVA/Starch film

混合温度 (°C)	增塑剂加入方式	静置时间 (h)	混合物状态	造粒	吹膜
室温	一次全部加入	0-15	PVA 完全未溶胀、大量增塑剂未被吸收	挤出物不成型、暗黑色、气泡很多、烟气很大	无法吹膜
室温	分批加入	0-15	PVA 部分溶胀、部分增塑剂未被吸收	挤出物暗黑色、气泡较多、烟气较大	晶点很多、气泡很多、易破膜
80-110	一次全部加入	0-15	搅拌机内壁易糊料、料粘稠、呈大块胶状物、颗粒皮软芯硬	喂料困难、挤出物气泡较多、塑化差	薄膜有较多晶点
80-110	分批加入	0	搅拌机内壁无糊料、增塑剂被全部吸收、物料蓬松、表面干爽、颗粒韧性好	喂料方便、挤出物无气泡、塑化好、烟气很小	薄膜无晶点、无气泡、光滑平整

3.1.2 淀粉含量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持增塑剂总量为 60 份、水/增塑剂为 1/6 不变，考察淀粉含量对共混物加工性能的影响，结果见表 3-2 和图 3-1。

表 3-2 淀粉含量对 PVA/淀粉共混物加工温度的影响 (°C)

Tab 3-2 Effect of starch content on processing temperature of PVA/Starch blends

PVA/淀粉	65/35	60/40	55/45	50/50	45/55
造粒	175	170	165	165	165
吹膜	220	210	205	205	210

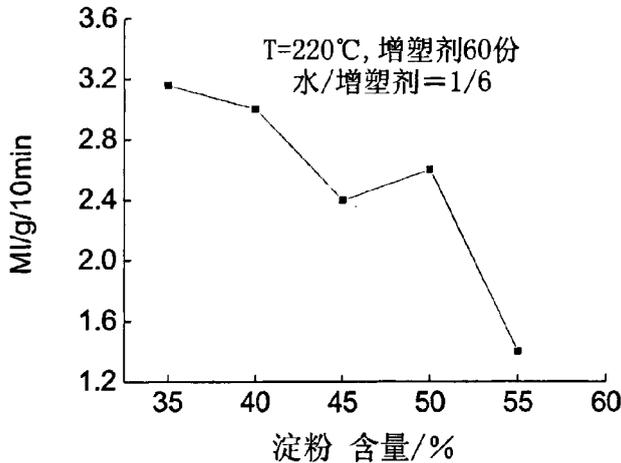


图 3-1 淀粉含量对熔融指数的影响

Fig. 3-1 Effect of starch content on MI

由表 3-2 可知, 随着淀粉含量的增加, PVA/淀粉共混物的加工温度降低。PVA/淀粉从 65/35 变化到 55/45 的过程中, 加工温度变化幅度较大, 而 PVA/淀粉从 55/45 变化到 45/55 时, 加工温度基本不变。

由图 3-1 可知, 随着淀粉含量的增加, 共混物的熔融指数降低, 即熔体流动性降低。试验中发现, 淀粉含量低于 45% 的料条呈白色、表面光滑, 无味; 淀粉含量为 50% 的料条淡黄色, 略有淀粉焦糊气味; 淀粉含量为 55% 的料条呈棕黄色, 表面粗糙发干, 有较浓的焦糊气味。熔指测定是在 220°C 下进行的, 以上现象说明 220°C 只适合 PVA 的加工, 而对淀粉来说偏高。淀粉的存在导致共混物在 220°C 下容易分解变干, 流动性变差。在该增塑剂含量下, 淀粉含量为 35%~50% 时, 共混物流动性较好。

3.1.3 增塑剂含量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和 马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、水/增塑剂为 1/6 不变,

考察增塑剂含量对PVA/淀粉共混物加工性能的影响，结果见表3-3和图3-2。

表 3-3 增塑剂含量对 PVA/淀粉共混物加工温度的影响 (°C)

Tab 3-3 Effect of plasticizer content on processing temperature of PVA/Starch blends

增塑剂/phr	40	50	60	70	80
造粒	180	175	170	170	165
吹膜	215	215	210	205	205

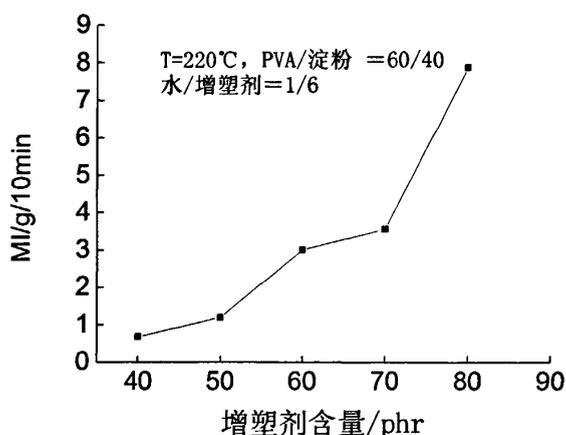


图 3-2 增塑剂含量对熔融指数的影响

Fig. 3-2 Effect of plasticizer content on MI

由表 3-3 可知，随着增塑剂含量的增加，PVA/淀粉共混物的加工温度降低。小分子增塑剂进入到 PVA 和淀粉大分子间隙，增大了分子间距离，降低了分子间作用力，破坏其结晶结构，降低了加工温度，达到增塑目的。

由图 3-2 可知，随着增塑剂含量的增加，共混物的熔融指数增大。增塑剂在 60 份以上时，共混物流动性较好。这是因为增塑剂使 PVA 和淀粉分子间摩擦减小，分子链运动变得容易，因而流动性变好。

3.1.4 增塑剂中水含量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂为 60 份不变，

考察增塑剂中水含量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响, 结果见表 3-4 和图 3-3。

表 3-4 增塑剂中水含量对 PVA/淀粉共混物加工温度的影响 (°C)

Tab 3-4 Effect of water/ plasticizer on processing temperature of PVA/Starch blends

水/增塑剂	1/6	1.5/6	2/6	2.5/6	3/6
造粒	170	170	170	180	180
吹膜	215	215	215	215	215

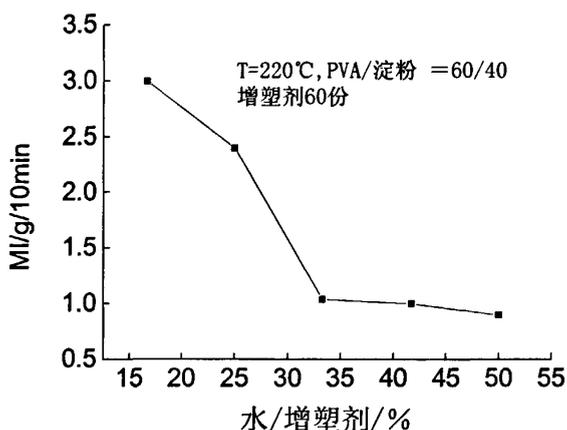


图 3-3 增塑剂中水含量对熔融指数的影响

Fig 3-3 Effect of water content of plasticizer on MI

由表 3-4 可知, 随着水含量的增加, PVA/淀粉共混物的造粒温度升高, 吹膜温度不变。因为挤出造粒过程伴随着对物料的高温和强剪切, 甘油沸点高达 290°C, 在加工过程中可稳定存在, 而水逐渐蒸发流失, 最后只剩下甘油作为“有效”增塑剂。水含量越高, 挤出造粒时水分挥发越严重, 剩余的“有效”增塑剂越少, 挤出造粒需要温度越高。吹膜时物料属于二次塑化, 甘油含量在较低的范围对物料二次塑化的增塑作用不明显, 所以不同水油比的共混物的吹膜温度基本相同。

同理, 增塑剂中水含量越高, 熔融时水分挥发越严重, 剩余的“有效”增塑剂越少, 熔融指数越低, 共混物的流动性越差。由图 3-3 可知, 水/增塑剂在 1/6-1/3 时共混物流动性较好。

3.1.5 添加物对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

选用国产 1797 粒状 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂为 60 份不变, 增塑剂中水含量 1/6 不变, 考察添加物对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响, 结果见表 3-5 和表 3-6。

表 3-5 PLA 用量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

Tab 3-5 Effect of PLA content on processing properties of PVA/Starch blends

PLA(phr)	0	10	20	30	
造粒	温度℃	185	185	185	180
	现象	挤出物透明, 流动性一般	挤出物不透明, 流动性好	挤出物不透明, 流动性很好	挤出物不透明, 流动性极好
吹膜	温度℃	225	220	200-210	180-225
	现象	正常吹膜	正常吹膜	熔体粘度相差大, 出模不一致, 对温度敏感	无法吹膜

表 3-6 EAA 用量对 PVA/淀粉共混物加工性能的影响

Tab 3-6 Effect of EAA content on processing properties of PVA/Starch blends

EAA(phr)	0	6	12	18	
造粒	温度℃	185	185	185	180
	现象	挤出物发黄、透明, 流动性一般	挤出物白、透明, 流动性好	挤出物白、透明, 流动性很好	挤出物白、透明, 流动性很好
吹膜	温度℃	225	225	230	235
	现象	正常吹膜	正常吹膜	熔体粘度大, 膜泡硬	熔体粘度大, 膜泡硬, 合膜缝难合上

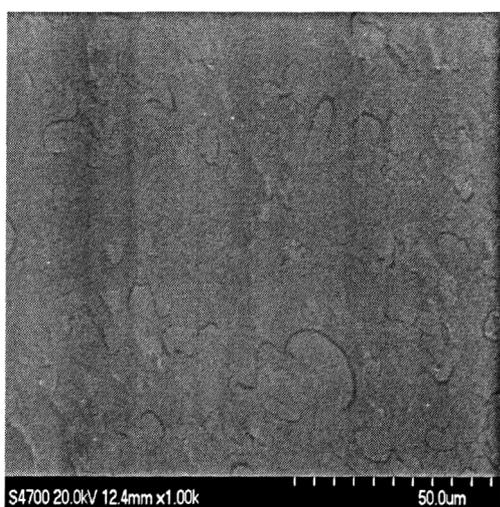
由表 3-5 和表 3-6 可知, PLA 和 EAA 的加入对 PVA/淀粉薄膜的加工性能影响很大。PLA 熔体粘度很低, 对温度很敏感, 产品性脆, 纯的 PLA 一般不用于吹膜成型。本文加入 PLA 旨在降低薄膜生物降解的前提下, 提高薄膜的耐水性。

PLA 和 PVA 以及淀粉相容性不好，但是可以正常造粒，挤出物的流动性反而得到很大的提高。PLA 和 PVA 单独加工时，挤出物都是透明的，而共混物的挤出物却不透明，这可以反映出二者相容性不好。随着 PLA 含量的增加，共混物的加工性能变差。当 PLA 含量较低时，影响并不明显，而当含量较高时，虽然没有分层、拉丝等现象，但影响仍很大。具体表现为二者熔体粘度相差大，加工性能对温度很敏感，找不到最适合共混加工的等粘点温度。温度太低时，熔体粘度较大的 PVA 和淀粉堵在机头里，无法出模，而熔体粘度较小的 PLA 则绕过堵死的硬料，以很快的速度流动出模；温度太高时，PVA 和淀粉可以正常出模了，但是 PLA 却“流淌”了。总之在 PLA 含量较高时，共混物难以实现吹膜成型。

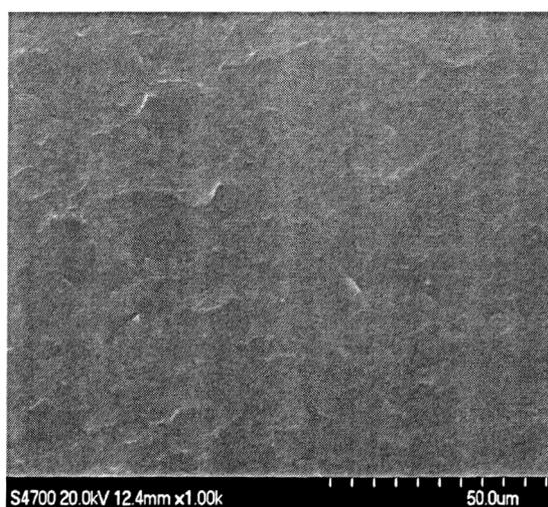
添加了 EAA 的共混物挤出造粒也很顺利，挤出物非常透明。但是吹膜时仍然存在问题。EAA 含量较高时，共混物熔体粘度太大，膜泡很硬，无法获得吹胀比大的薄膜，甚至出现合模缝不合的问题。试验发现，提高温度对这个问题没有改善。所以根本原因在于 EAA 和 PVA 相容性不好。

3.2 PVA/淀粉共混物的结构形态

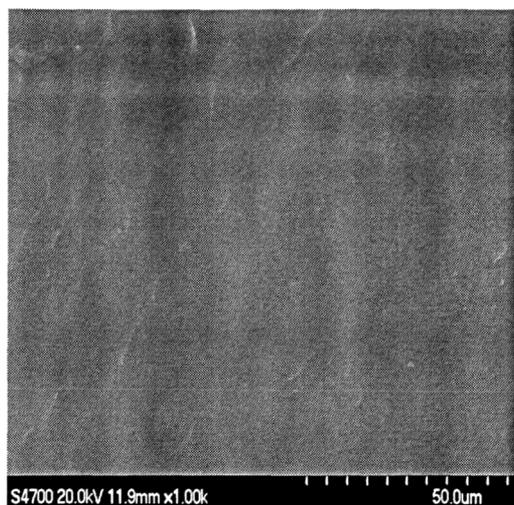
3.2.1 淀粉含量对 PVA/淀粉共混物断面结构形态的影响



(1)



(2)



(3)

图 3-4 不同淀粉含量的 PVA/淀粉共混物断面形貌

PVA/淀粉 (1) 65/35 (2) 55/45 (3) 45/55

Fig.3-4 SEM photograph of PVA/Starch blends

PVA/Starch (1) 65/35 (2) 55/45 (3) 45/55

图 3-4 为不同淀粉含量下 PVA/淀粉共混物的断面电镜照片。PVA/淀粉分别是 65/35、55/45、45/55。由图可知，各个配方下淀粉的分散都是不错的，只是相容性有所差别。PVA/淀粉为 65/35 时，共混物中有部分区域内淀粉和 PVA 结合的好，相界面模糊，相容性好，然而有部分淀粉未能很好和 PVA 结合，呈现海岛结构，相容性差。PVA/淀粉为 55/45 时，整体相界面模糊，处于相反转状态，两相相容性得到很大改善。随着淀粉含量进一步升高，PVA/淀粉达到 45/55 时，淀粉和 PVA 相容性很好，呈现出完全相容的海海结构。

3.2.2 偶联剂对 PVA/淀粉共混物断面形态的影响

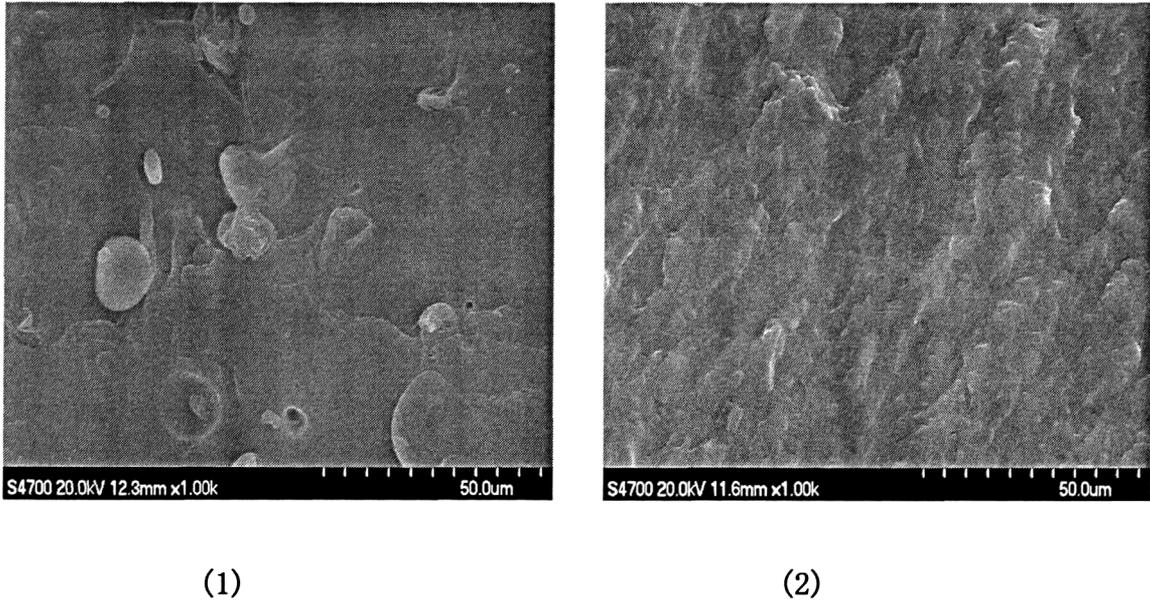


图 3-5 偶联剂添加前后 PVA/淀粉共混物断面形貌

(1) 无偶联剂(2)偶联剂 3, 3 份

Fig.3-5 SEM photograph of PVA/Starch blends with coupling agent or not

(1) No coupling agent (2) JN-AT, 3 phr

图 3-5 是添加偶联剂前后，PVA/淀粉共混物的断面形貌。PVA/淀粉是 60/40，偶联剂含量为 3 份。由图可以看出，偶联剂添加之前，共混物大部分区域呈现均相形态，但仍有一些区域表现为 PVA 连续相、淀粉分散相的不相容海岛结构。在这些区域中，淀粉保持着完整的扁圆颗粒状，没有很好地融入 PVA 中，两相界面比较清晰。而用偶联剂处理淀粉之后，淀粉颗粒分散更均匀，和 PVA 结合良好，相界面非常模糊，说明偶联剂的加入有助于破坏淀粉结晶区，使其刚性结构消失，塑性增强，提高混炼过程中淀粉与 PVA 的相容性。

3. 2. 3 EAA 对 PVA/淀粉共混物断面形态的影响

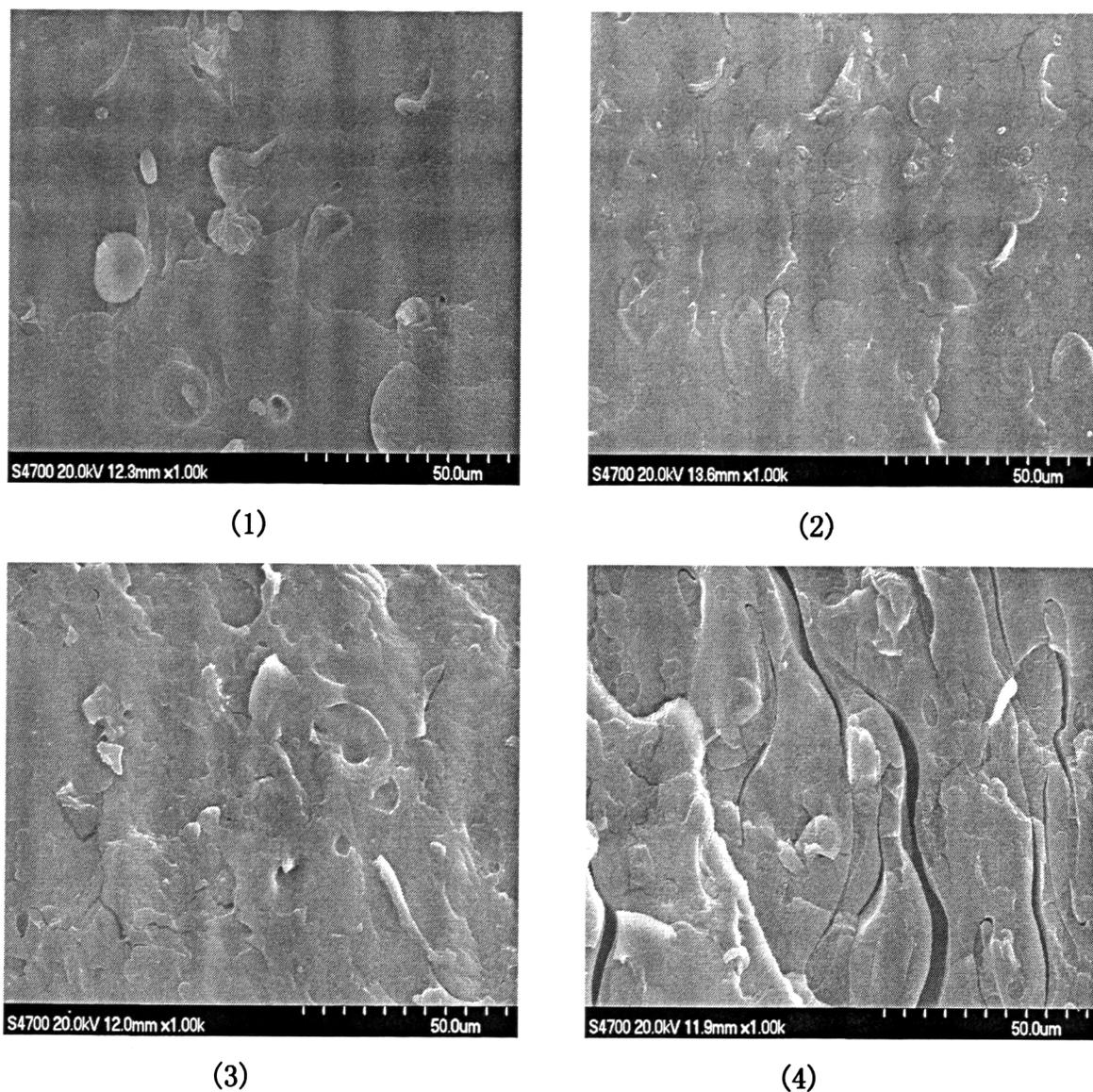


图 3-6 不同 EAA 含量的 PVA/淀粉共混物断面形貌
EAA 含量(1)0 份 (2)6 份 (3)12 份 (4)18 份
Fig.3-6 SEM photograph of PVA/Starch blends with EAA
EAA content (1)0phr (2)6phr (3)12phr (4)18phr

图 3-6 为不同 EAA 含量下 PVA/淀粉共混物断面的电镜照片。EAA 含量分别是 0 份、6 份、12 份和 18 份。由图可知，EAA 含量在 12 份以内的时候，EAA 和 PVA 相界面模糊，有着比较好的相容性。而当 EAA 含量为 18 份时，各相出现分离，相容性差。同时可以看到，在 EAA 含量从 0 份增加到 18 份的过程中，共混物中一直存在不同程度的扁圆的空心圈状物，这些扁圆的空心圈是淀粉颗粒^[56]。本次电镜照片采用的样品是通过双螺杆挤出机挤出得到的。三种组分中，EAA 是粒状物，颗粒最大；PVA 颗粒经

过研磨，粒度次之；淀粉是粉状，颗粒最细小。造粒时 EAA、PVA、淀粉三组分是混合好后同时加入料斗的，进入挤出机后，在固定的料筒间隙中，首先受到剪切的必然是粒度最大的 EAA，其次是 PVA，最后才是淀粉。EAA 的加入使淀粉在剪切塑化的时候受到保护，很多淀粉颗粒没有经过挤压剪切变形，就随着另外两组分被挤出了，这就是为什么电镜照片中会出现扁圆的空心圈状物。

3.2.4 PLA 对 PVA/淀粉共混物断面形态的影响

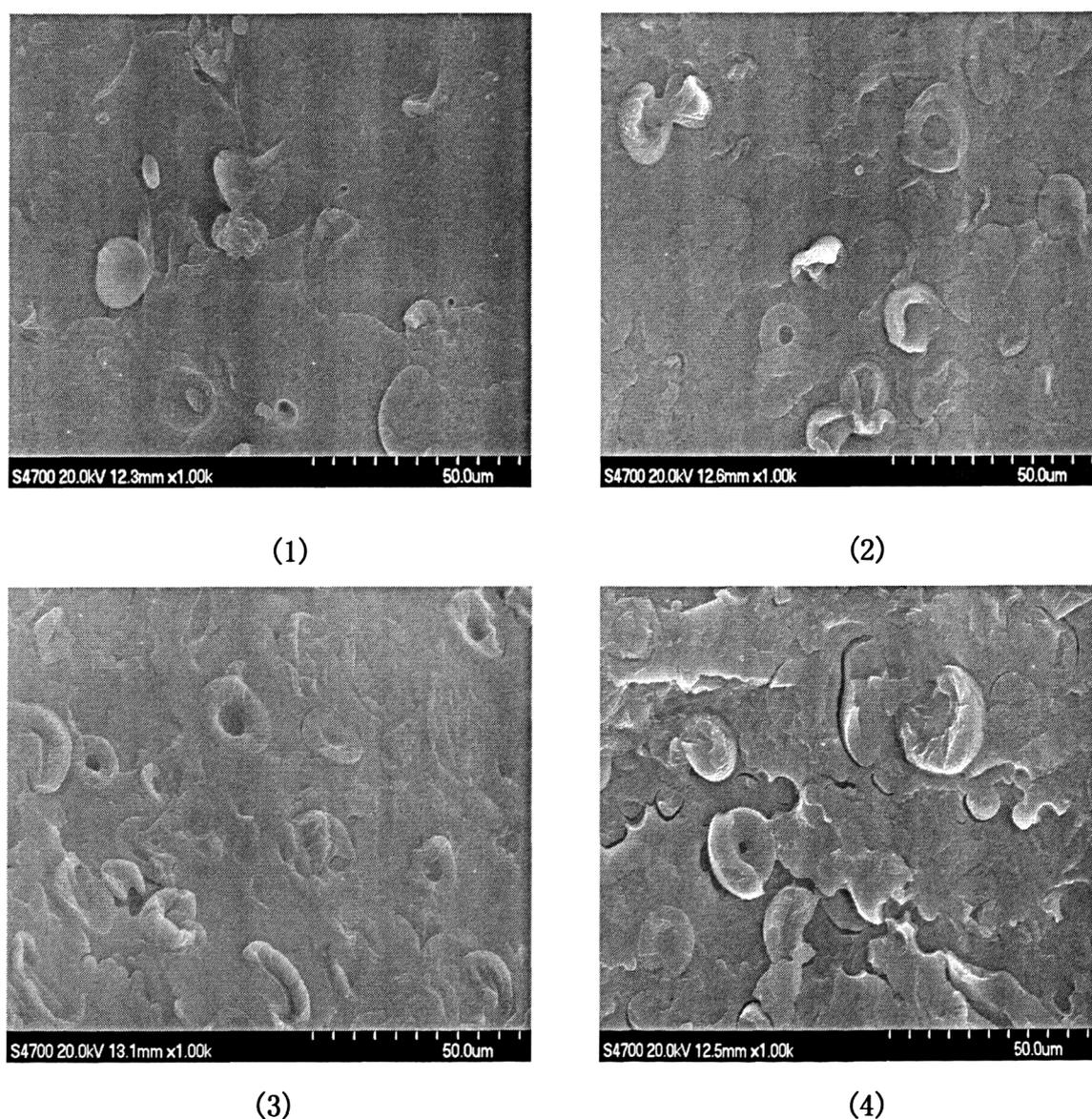


图 3-7 不同 PLA 含量的 PVA/淀粉共混物断面形貌
PLA 含量(1)0 份 (2)10 份 (3)20 份 (4)30 份

Fig.3-7 SEM photograph of PVA/Starch blends with PLA
PLA content (1)0phr (2)10phr (3)20phr (4)30phr

图 3-7 为不同 PLA 含量下 PVA/淀粉共混物断面的电镜照片。PLA 含量分别是 0 份、10 份、20 份和 30 份。由图可见，在 PLA 含量从 0 份增加到 30 份的过程中，扁圆的空心圈淀粉数目越来越多，只有这些圆圈物的边界清晰，其他区域基本看不到明显的界面，说明 PLA 主要是和淀粉不相容，而不是和 PVA。造成这一现象的主要原因有两个。

一个原因是三种组分中，PLA 是粒状物，颗粒最大；PVA 颗粒经过研磨，粒度次之；淀粉是粉状，颗粒最细小。造粒时 PLA、PVA、淀粉三组分是混合好后同时加入料斗的，进入挤出机后，在固定的料筒间隙中，首先受到剪切的必然是粒度最大的 PLA，其次是 PVA，最后才是淀粉。PLA 的加入使淀粉在剪切塑化的时候受到保护，很多淀粉颗粒没有经过挤压剪切变形，而是保留原状被挤出。

另一个原因是，PLA 的流动性好于 PVA 和淀粉，随着 PLA 含量增加，共混物流动性提高，如果双螺杆挤出机的转速和温度不变，那么物料在料筒内停留时间变短，尤其是 PLA 含量高的时候，淀粉颗粒被 PLA 和 PVA 包裹着，还没来得及被剪切塑化，就保留着淀粉颗粒本来的扁圆的空心圈形态迅速离开口模了。

对比各组图片，不难发现，同样是粒状 PVA 的情况下，PVA/淀粉/PLA 系列照片的未剪切塑化淀粉数目比 PVA/淀粉/EAA 系列照片的未剪切塑化淀粉数目多。这是因为 PLA 含量比 EAA 含量高，而且 PLA 的流动性比 EAA 好，所以对淀粉颗粒不被剪切塑化的影响更大。相比之下，PVA/淀粉系列照片的未剪切塑化淀粉最少。因为这一系列没有添加 PLA 和 EAA，而且用的是 F17-S 的 PVA，粒度非常细，和淀粉粒度很接近，二者受剪切挤压程度相当，所以完全看不到未被剪切塑化的淀粉颗粒。

3.3 PVA/淀粉薄膜的力学性能

PVA/淀粉薄膜力学性能优异，它具有很高的撕裂强度、断裂伸长率以及良好的拉伸性能；下面考察配方中主要成分对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响。

3.3.1 淀粉含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持增塑剂总量为 60 份、水/增塑剂为 1/6

不变, 考察淀粉含量对薄膜力学性能的影响, 结果见表 3-7。

表 3-7 淀粉含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

Tab 3-7 Effect of starch content on mechanical properties of PVA/Starch film

PVA/淀粉	横向			纵向		
	撕裂强度 (KN/m)	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)	撕裂强度 (KN/m)	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)
65/35	42.2	20.1	320.1	45.9	18.3	353.5
60/40	39.8	14.9	349.2	43.3	13.0	343.7
55/45	33.8	10.1	179.1	36.2	10.5	222.3
50/50	34.3	13.1	294.8	41.6	15.2	369.1
45/55	28.3	13.7	364.2	27.7	12.0	304.7

由表 3-7 可知, 随着淀粉含量的增加, PVA/淀粉薄膜的撕裂强度基本呈下降趋势, 拉伸强度和断裂伸长率都是先减小后增大。综合考虑薄膜成本及力学性能, 认为 PVA 与淀粉比为 60/40 时得到的薄膜最好。

3.3.2 增塑剂含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、水/增塑剂为 1/6 不变, 考察增塑剂含量对薄膜力学性能的影响, 结果见表 3-8。

表 3-8 增塑剂含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

Tab 3-8 Effect of plasticizer content on mechanical properties of PVA/Starch film

增塑剂(phr)	横向			纵向		
	撕裂强度 (KN/m)	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)	撕裂强度 (KN/m)	拉伸强度 (Mpa)	断裂伸长率 (%)
40	43.3	11.6	154.2	42.9	16.0	296.7
50	36.4	16.0	324.4	47.4	13.9	299.8
60	39.8	14.9	349.2	43.3	13.0	343.7
70	34.2	13.2	334.9	39.8	14.5	374.2
80	31.8	13.8	225.5	31.1	12.4	326.7

由表 3-8 可知, 随着增塑剂含量的增加, PVA/淀粉薄膜的撕裂强度、拉伸强度和

断裂伸长率基本都是先增大后减小的。增塑剂在一定范围内增加时，和大分子相容性好，能够促进大分子有序地混合、排列和结晶，因此薄膜撕裂强度和拉伸强度增大。当增塑剂含量较高时，小分子增塑剂进入大分子间隙之间，大大增加了大分子之间的距离，降低了分子间作用力，降低了薄膜的结晶度，薄膜在外力作用下，大分子容易滑移，所以撕裂强度和拉伸强度下降。增塑剂含量为 60 份时，横向和纵向综合力学性能都较好。

3.3.3 水含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份不变，考察增塑剂中水含量对薄膜力学性能的影响，结果见表 3-9。

表 3-9 水含量对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

Tab 3-9 Effect of water content on mechanical properties of PVA/Starch film

水/增塑剂	横向		纵向	
	拉伸强度(Mpa)	断裂伸长率(%)	拉伸强度(Mpa)	断裂伸长率(%)
1.0/6.0	14.9	349.2	13.0	343.7
1.5/6.0	14.1	342.4	13.7	356.3
2.0/6.0	19.4	373.0	17.7	350.6
2.5/6.0	16.3	265.0	17.5	295.6
3.0/6.0	22.9	329.2	19.6	289.7

从表 3-9 可知，增塑剂中水含量对薄膜断裂伸长率基本无影响，而对拉伸强度影响较大。当水含量大于 2/6 时，薄膜拉伸强度明显增大。因为增塑剂中水含量越高，熔融加工过程中水分挥发越严重，薄膜产品中剩余的“有效”增塑剂越少，所以拉伸强度越大。水含量为 2/6 时薄膜的综合力学性能最佳。

3.3.4 偶联剂对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变，考察偶联剂种类和用量对薄膜力学性能的影响，结果见图 3-8 到图 3-10。

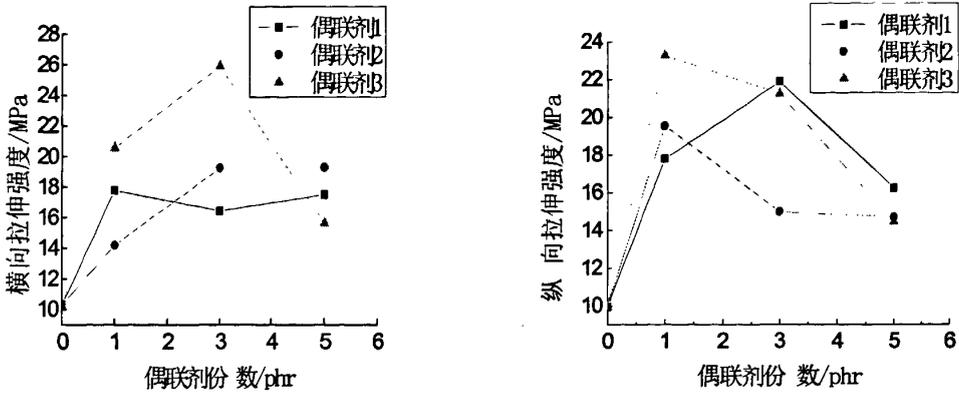


图 3-8 偶联剂对薄膜拉伸强度的影响

Fig.3-8 Effect of coupling agent on tensile strength of PVA/Starch film

由图 3-8 可知，随着偶联剂含量的增加，PVA/淀粉薄膜的横向和纵向拉伸强度都有所提高，但是当偶联剂含量为 5 份时，拉伸强度反而下降。这是因为，适量的偶联剂可以使淀粉分子间发生物理交联，因此拉伸强度提高。综合纵横两个方向，对比三种偶联剂发现，偶联剂 3 的加入使薄膜拉伸强度提高的幅度最大，最佳添加量是 3 份。

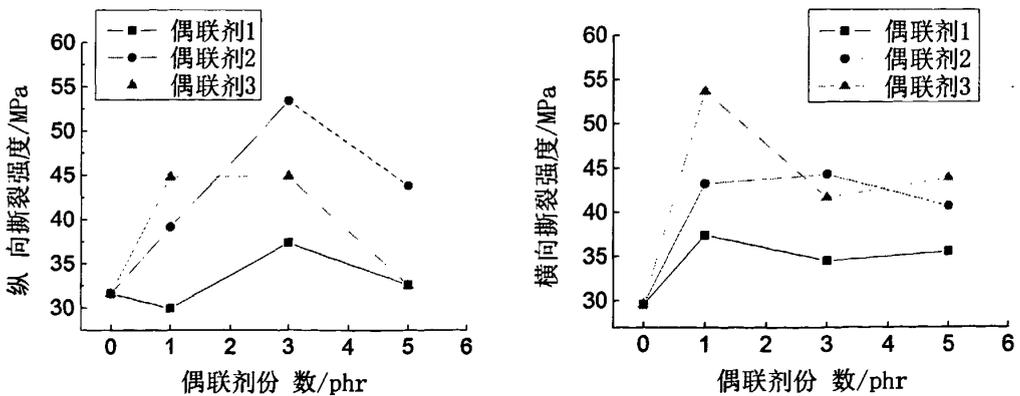


图 3-9 偶联剂对薄膜撕裂强度的影响

Fig.3-9 Effect of coupling agent on tearing strength of PVA/Starch film

由图 3-9 可知, 随着偶联剂含量的增加, PVA/淀粉薄膜的横向和纵向撕裂强度都有所提高, 但是当偶联剂含量为 5 份时, 撕裂强度反而下降, 尤其是在纵向, 撕裂强度下降比较明显。对比三种偶联剂发现, 偶联剂 1 和偶联剂 2 的加入使薄膜撕裂强度提高的幅度都比较大, 综合纵横两个方向的撕裂强度看, 最佳添加量是 3 份。

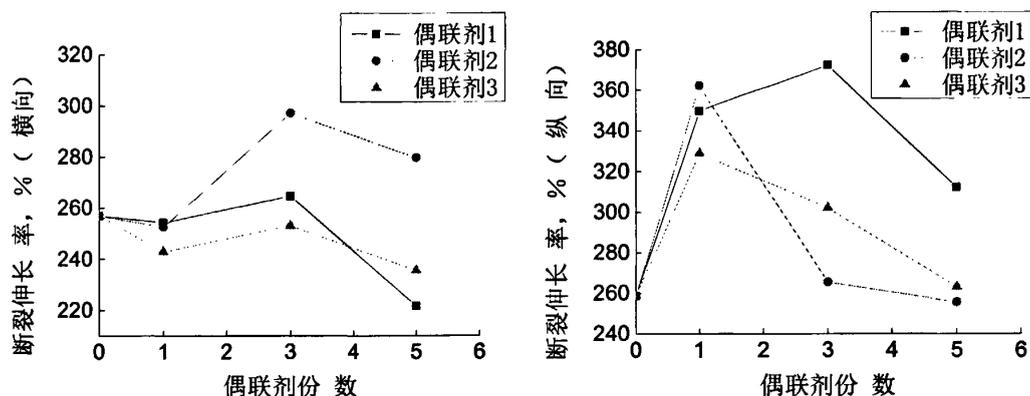


图 3-10 偶联剂对薄膜断裂伸长率的影响

Fig.3-10 Effect of coupling agent on rate of elongation of PVA/Starch film

由图 3-10 可知, 随着偶联剂含量的增加, PVA/淀粉薄膜的横向和纵向断裂伸长率先升高后降低, 综合纵横两个方向, 对比三种偶联剂发现, 偶联剂 1 和偶联剂 3 的加入使薄膜断裂伸长率提高的幅度都比较大, 最佳添加量是 3 份。

综合考虑各项力学性能发现, 最佳偶联剂是偶联剂 3, 最佳添加量是 3 份。

3.3.5 PLA 对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变, 考察 PLA 用量对薄膜力学性能的影响, 结果见图 3-11。

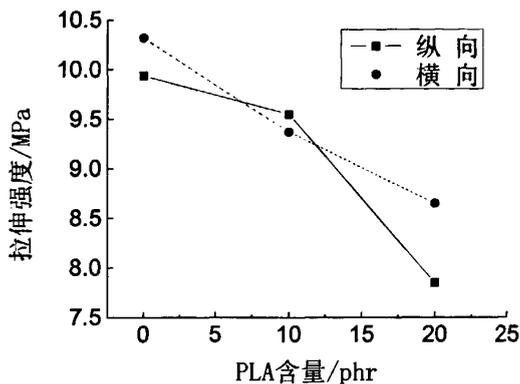


图 3-11 PLA 对薄膜拉伸强度的影响

Fig.3-11 Effect of PLA on tensile strength of PVA/Starch film

由图 3-11 可知，随着 PLA 含量的增加，PVA/淀粉薄膜的横向和纵向拉伸强度都不断下降。按照常规，PLA 薄膜本身的拉伸强度高于 PVA/淀粉薄膜，尤其是高于高淀粉含量、高增塑剂含量、低醇解度的 PVA/淀粉薄膜。PLA 的加入可以使薄膜拉伸强度提高，但是本试验却发现，PLA 的加入反而使薄膜拉伸强度下降。这可能是由于 PLA 和 PVA、淀粉的相容性不好，PLA 含量越高，和 PVA 不相容越严重，两相严重分离，相界面结合不好，在拉力作用下成为容易破坏的缺陷。

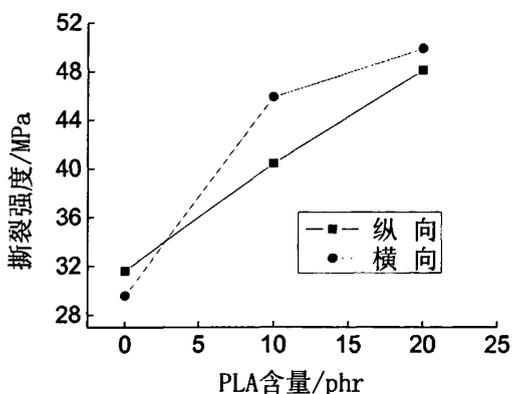


图 3-12 PLA 对薄膜撕裂强度的影响

Fig.3-12 Effect of PLA on tearing strength of PVA/Starch film

由图可知，随着 PLA 含量的增加，PVA/淀粉薄膜的横向和纵向断裂强度都不断升高。这可能是因为，增塑剂使 PVA 和淀粉分子间距离增大，分子在撕裂作用下易于分离，PLA 不受增塑影响，它的加入可提高共混物薄膜的撕裂强度。

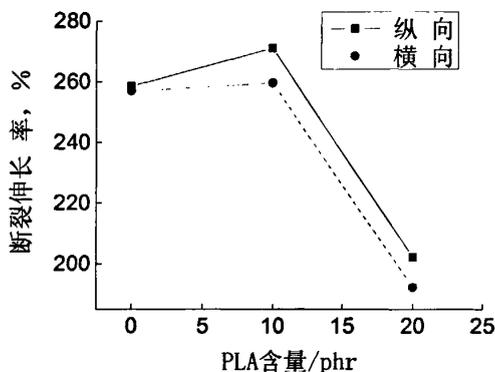


图 3-13 PLA 对薄膜断裂伸长率的影响

Fig.3-13 Effect of PLA on rate of elongation of PVA/Starch film

由图可知，随着 PLA 含量的增加，PVA/淀粉薄膜的横向和纵向断裂伸长率都不断下降。因为 PLA 本身的韧性就低于 PVA，纯 PLA 的断裂伸长率只有 5%左右，加上 PLA 含量越高，和 PVA 相容性越差，所以 PLA 的加入使薄膜断裂伸长率下降。

综合考虑各项力学性能指标，PLA 添加量为 10 份时，薄膜力学性能最好。

3.3.6 EAA 对 PVA/淀粉薄膜的力学性能的影响

选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变，考察 EAA 用量对薄膜力学性能的影响，结果见图 3-14 和图 3-15。

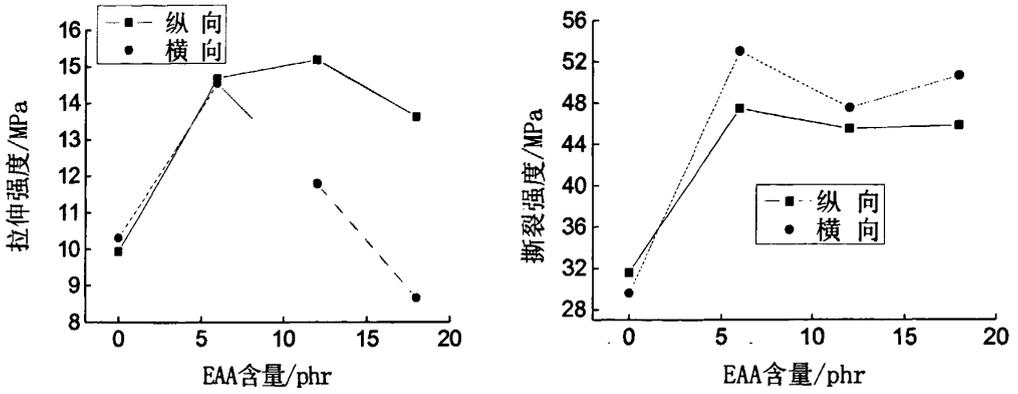


图 3-14 EAA 对薄膜拉伸和撕裂强度的影响

Fig.3-14 Effect of EAA on tensile strength and tensile strength of PVA/Starch film

由图 3-14 可知，随着 EAA 含量的增加，PVA/淀粉薄膜的拉伸强度和撕裂强度在纵横两个方向上先是升高后降低。EAA 含量在 6 份到 18 份之间变化时，薄膜拉伸强度大幅度降低，而撕裂强度变化并不明显。因为 EAA 含量越高，越难以在 PVA 及淀粉中混合分散均匀，所以力学性能反而下降。

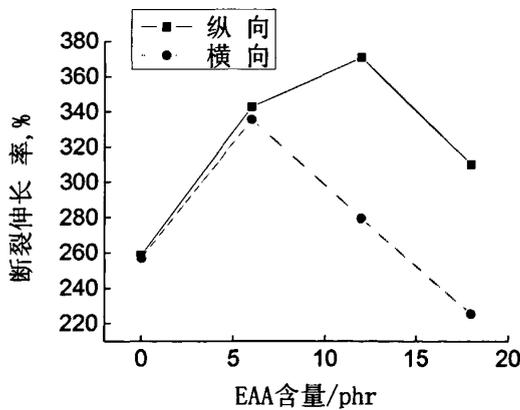


图 3-15 EAA 对薄膜断裂伸长率的影响

Fig.3-15 Effect of EAA on rate of elongation of PVA/Starch film

由图 3-15 可知, 随着 EAA 含量的增加, PVA/淀粉薄膜的断裂伸长率在纵横两个方向上先是升高后降低。EAA 的乙烯段韧性好, 所以 EAA 的加入使薄膜断裂伸长率提高, 但是 EAA 加入太多, 和 PVA 及淀粉相容性差, 导致断裂伸长率下降。综合薄膜纵横两个方向的各项力学指标, EAA 含量为 6 份时, 薄膜的力学性能最好。

3.4 PVA/淀粉薄膜的耐水性

如上文所述, PVA 薄膜具有多种优良的性能: 力学性能、气体阻隔性、耐油性、抗静电性、冷水溶胀热水熔融性等。然而在很多情况下, PVA 薄膜的水溶性使它的应用受到限制。尤其是在 PVA 加入淀粉之后制得的 PVA/淀粉薄膜, 耐水性更差。虽然国外有比较成熟的 PVA 薄膜生产技术、产品和市场, 但是除了 Novomant 之外其他厂家也只限于水溶性薄膜产品。国内少数的厂家也是只能生产水溶性 PVA 薄膜。为了使 PVA 薄膜产品具有更广阔的应用范围, 本文重点研究了如何提高 PVA/淀粉薄膜的耐水性。随着 2008 年 6 月 1 日起中国禁止超市免费提供塑料袋这一政策的实施, 超市现用的白色不可降解聚乙烯塑料袋必将渐渐推出历史舞台, 为了更好地用于超市购物袋, PVA/淀粉薄膜的耐水性就需要进一步提高。本文用薄膜浸泡 24 小时后的吸水率作为耐水性指标, 进行讨论。吸水率值越低, 说明耐水性越好。

3.4.1 淀粉含量对薄膜耐水性的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变, 考察淀粉含量对薄膜耐水性的影响, 结果见图 3-16。

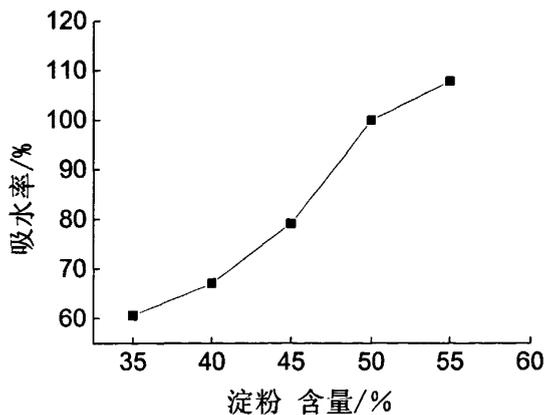


图 3-16 淀粉含量对薄膜吸水率的影响

Fig 3-16 Effect of starch content on water absorbing capacity of film

由图 3-16 可知，薄膜的吸水率随着淀粉含量的增加而增大。由于淀粉吸水性好于 PVA，所以淀粉含量的增加导致薄膜吸水率增加，耐水性变差。

3.4.2 增塑剂含量对薄膜耐水性的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉比为 60/40、水/增塑剂比为 1/6 不变，考察增塑剂含量对薄膜耐水性的影响，结果见图 3-17。

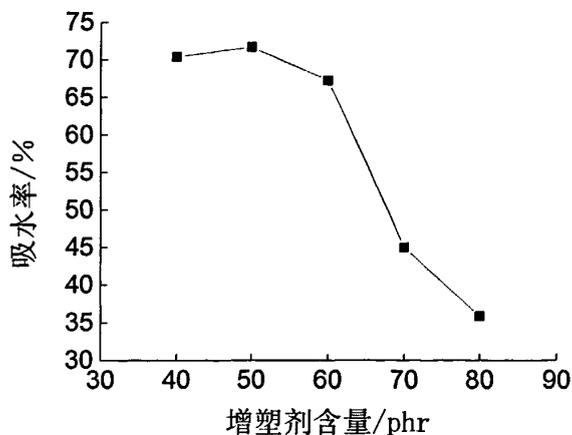


图 3-17 增塑剂含量对薄膜吸水率的影响

Fig 3-17 Effect of plasticizer content on water absorbing capacity of film

由图 3-17 可知，薄膜的吸水率随着增塑剂含量的增加而减小。在一定的范围内，增塑剂含量越高，越充分地同 PVA 和淀粉形成氢键，结果大量地占据了 PVA 和淀粉的羟基位置。后来的水与共混物中的增塑剂是竞争关系，PVA/淀粉薄膜大分子间隙都被先前的增塑剂填满，没有给后来的水分留出足够的剩余空间让它渗入。所以薄膜的吸水率越低，耐水性提高。

另一个原因可能是，吸水率的测试方法本身的局限性。增塑剂含量越高，则甘油含量越高，薄膜在水中浸泡 24 小时期间，薄膜中的甘油越容易迁移到水中，导致薄膜整体重量下降，计算出来的吸水率下降，所以会出现如上图的规律。

3.4.3 偶联剂对 PVA/淀粉薄膜耐水性的影响

淀粉是一种亲水性的物质，纯淀粉塑料的强亲水性使其对湿度十分敏感：低湿度环境中，增塑剂会从产品中扩散出来，使产品变脆；高湿度环境时，水会扩散进入产品，改变产品形状、降低力学性能。PVA/淀粉薄膜的亲水性主要是受淀粉的影响，因此，本文采用偶联剂对淀粉进行物理改性。偶联剂是塑料生产中用于增强材料与树脂结合力的化学物质，它能与淀粉分子中羟基发生络合反应，将淀粉由亲水性转变为疏水性。常见的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂等。本文选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变，考察三种不同牌号的钛酸酯偶联剂用量对薄膜耐水性的影响，结果见图 3-18。

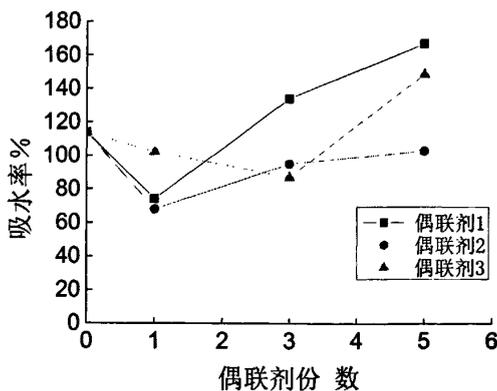


图 3-18 偶联剂对薄膜耐水性的影响

Fig.3-18 Effect of coupling agent on water resistance of PVA/Starch film

由图 3-18 可知, 随着偶联剂含量的增加, PVA/淀粉薄膜的吸水率先减小后增大, 即耐水性先提高后降低。偶联剂 1 和偶联剂 2 用量为 1 份或偶联剂 3 用量为 3 份时, 薄膜耐水性最好。

3.4.4 添加物对耐水性的影响

聚乳酸 PLA 是完全可生物降解的材料, 性脆, 纯的 PLA 无法直接吹膜, 将 PLA 添加到 PVA/淀粉中, 目的是提高共混薄膜的耐水性。由于 PLA 可完全生物降解, 从降解的角度考虑, 它的添加量不受限制。测得添加 PLA 前后薄膜的吸水率如表 3-9 所示。乙烯-丙烯酸酯共聚物 EAA 分子链中的 A 段和 PVA 相容性好, E 段是不溶于水的乙烯段, 将 EAA 加入到 PVA/淀粉共混物中, 目的同样是提高耐水性。EAA 无法完全生物降解, 根据相关标准, 允许生物降解薄膜里包含 10% 以内的非降解物, 所以 EAA 的添加量控制在薄膜总重的 10% 以内。EAA 添加前后薄膜耐水性如表 3-10 所示。对比两个表, 不难发现, PLA 的添加量比 EAA 高一些。

由表所知, PLA 含量在一定范围内增加时, 薄膜的吸水率明显减小, 耐水性提高; 而当 PLA 含量增加到一定程度后, 薄膜的吸水率反而升高, 耐水性变差。这是因为, PLA 和 PVA 以及淀粉的相容性不够好, PLA 含量较低时, 尚可作为分散相均匀分散在 PVA 和淀粉中, 薄膜的耐水性提高; 当 PLA 含量增加时, 不相容的后果体现出来, PLA 没能很好地分散在淀粉相中, 起不到提高耐水性的作用; 当 PLA 含量 30 份时, 两相完全不相容, 无法共混加工, 无法吹膜, 耐水性就更无从谈起了。

随着 EAA 含量的增加, 薄膜的吸水率逐渐降低, 耐水性逐渐提高。但是欲达到相同的耐水性, EAA 的添加量要高于 PLA。在一定的添加范围内, PLA 比 EAA 更能有效地提高 PVA/淀粉薄膜的耐水性。

表 3-9 PLA 用量对 PVA/淀粉薄膜耐水性的影响

Tab 3-9 Effect of PLA content on water resistance of PVA/Starch films

PLA 用量 (phr)	0	10	20	30
吸水率%	114	61.3	86.7	未测得

表 3-10 EAA 用量对 PVA/淀粉薄膜耐水性的影响

Tab 3-10 Effect of EAA content on water resistance of PVA/Starch films

EAA 用量 (phr)	0	6	12	18
吸水率%	114	74.7	64.7	56

3.4.5 热处理对 PVA/淀粉薄膜耐水性的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉, 将 PVA/淀粉为 65/35, 增塑剂 60 份, 水/增塑剂为 1/6 的配方制得的薄膜分别在 80℃, 100℃, 120℃, 140℃, 160℃ 下热处理 60min, 考察热处理温度和热处理时间对薄膜吸水率的影响, 并得到各个温度下薄膜的热失重曲线, 结果见图 3-19 到图 3-20。

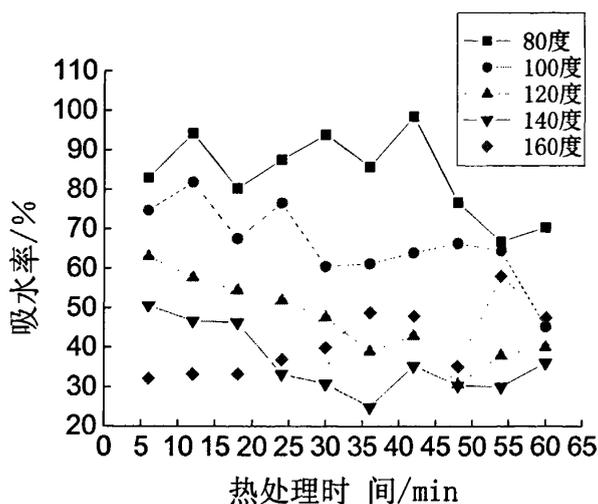


图3-19 热处理对PVA/Starch薄膜耐水性的影响

Fig. 3-19 Effect of heat treatment on water resistance of PVA/Starch films

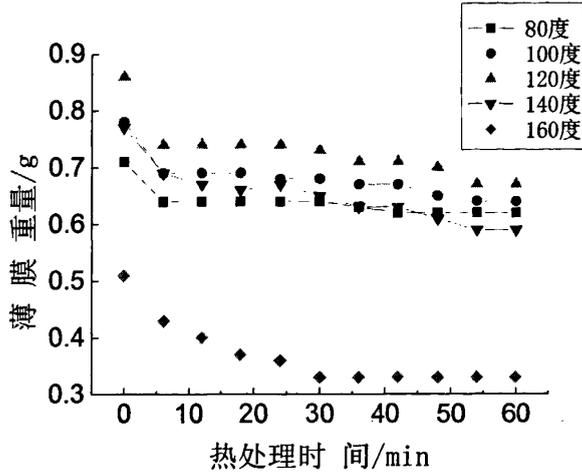


图3-20 热处理对PVA/Starch薄膜失重的影响

Fig. 3-20 Effect of heat treatment on weight loss of PVA/Starch films

由图 3-19 可知, 热处理温度从 80℃ 提高到 160℃ 时, 薄膜吸水率逐渐降低, 耐水性依次提高。同一温度下, 随着处理时间的延长, 薄膜的吸水率逐渐降低, 耐水性提高。当处理温度为 160℃ 时, 处理时间在 6min 到 18min 之间时耐水性最好, 从 18min 以后, 随着时间的延长, 薄膜耐水性呈下降趋势。本文前面讨论过, 随着增塑剂含量的增加, 薄膜吸水率降低, 耐水性提高。而热处理温度越高, 薄膜在热处理过程中流失的增塑剂越多, 处理后的薄膜增塑剂含量越低, 那么薄膜吸水率应该提高, 耐水性应该降低的。但是从图中却可以看出, 相同的热处理时间内, 热处理温度越高, 薄膜耐水性反而提高, 这是因为在合适的温度下, PVA 分子和淀粉分子链段运动并重新排列, 发生二次结晶, 使得薄膜耐水性提高, 热处理时间太长时, 薄膜由于长时间受热, PVA 主链氧化断裂, 耐水性变差。

试验过程中发现, 在 160℃ 下, 在一定的热处理时间之内, 随着热处理时间的延长, 薄膜力学性能提高, 但是一旦超过 30min, 薄膜就变的很脆, 力学性能极差, 这也是因为短时间的热处理可以使薄膜的结晶度提高, 力学性能提高; 长时间受热导致 PVA 主链氧化断裂, 力学性能变差。

在 160℃ 下, 因为热处理时间从 6min 延长到 8min 时, 薄膜耐水性几乎不变, 延长时间只会阻碍生产效率的提高; 而大幅度提高热处理时间又导致薄膜力学性能下

降。所以综合考虑耐水性和力学性能，160℃下，热处理时间 6min 是足够的。然而这并不能说明 6min 就是最佳的热处理时间。

另外，从热失重曲线 3-20 可知，在 0—6min 内，薄膜在 80—140℃ 这个温度范围内热处理和在 160℃ 下热处理的失重程度相差不大；但 6min 以后，尤其是 6—18min 期间，随着热处理时间的延长，160℃ 下处理的薄膜重量继续减小，80—120℃ 下处理的薄膜重量基本不变，最终结果是 160℃ 下热处理的薄膜失重幅度大于 80—120℃ 下薄膜的失重幅度。说明 160℃ 下，薄膜更容易分解。

由于担心 160℃ 下处理温度太高，处理时间太长，所以进一步缩短热处理时间，细化 10min 内热处理曲线，从节约能耗考虑，同时补充考察 150℃ 下，薄膜的热处理曲线，对比寻找最佳热处理条件。结果见图 3-21。

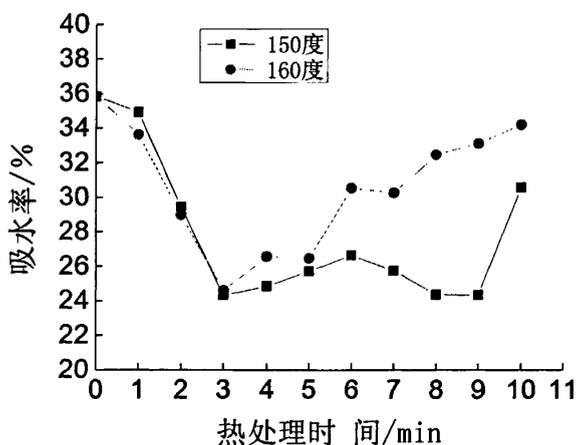


图3-21 短时间热处理对PVA/Starch薄膜耐水性的影响

Fig. 3-21 Effect of short-term heat treatment on water resistance of PVA/Starch films

由图 3-21 可知，随着热处理时间的延长，两个温度下对薄膜进行热处理后，薄膜吸水率变化相似，都是先降低后升高，耐水性先提高后降低。热处理时间为 3min 时，薄膜耐水性最好。原因如前文所述，在 150℃ 和 160℃ 下，一定时间内，PVA 分子和淀粉分子链段运动并重新排列，发生二次结晶，使得薄膜耐水性提高，热处理时间太长时，薄膜由于长时间受热，PVA 主链氧化断裂，耐水性变差。两条曲线的区别在于，0—3min 内，160℃ 下热处理，薄膜耐水性变化率少高于 150℃ 下处理的变化率；

3min 以后, 160°C下处理的薄膜更容易分解, 耐水性降低的更多。因此, 从节约能耗和保证薄膜力学性能的角度考虑, 薄膜热处理的最佳条件是 150°C下处理 3min。

图 3-22 是 150°C下热处理 3min 和未进行热处理的薄膜 XRD 曲线。

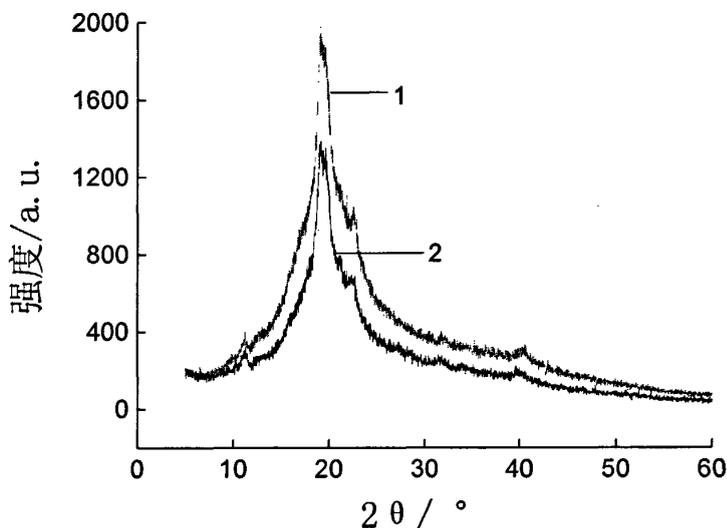


图 3-22 热处理前后的 XRD 图

1-热处理, 2-未热处理

Fig.3-23 X-ray diffraction patterns of PVA/Starch film with heat treatment or not

1- heat treatment, 2-no heat treatment

PVA 和淀粉本身都含有大量羟基, 结晶度很高。由图 3-22 可知, 无论是否热处理, PVA/淀粉薄膜都有一定的结晶度, 这说明增塑剂的加入和剪切混合过程并没有完全破坏 PVA 和淀粉的结晶形态, 增塑剂的增塑作用是从渗透 PVA 和淀粉的非晶区开始, 逐渐进入晶区的。未经热处理的薄膜在 $2\theta = 19.6^\circ$ 处有明显的衍射峰, 热处理之后, 薄膜在 $2\theta = 19.1^\circ$ 处有更加尖锐的晶态衍射峰。说明在 150°C下热处理 3min 的过程使 PVA 分子和淀粉分子链段运动并重新排列, 发生二次结晶, 大大提高了薄膜的结晶度。结晶度提高了, 水分子自然不容易入侵到 PVA 和淀粉分子间隙中, 薄膜的耐水性就提高了。

3.5 PVA/淀粉薄膜的透光性

PVA/淀粉薄膜力学性能优异, 是产品外包装的较好选择, 但是为了保证外观, 需

要薄膜的透光性尽可能好。本文测试了不同配方的 PVA/淀粉薄膜对 360-700 μm 整个可见光波长范围的透过率，透过率值越高，说明薄膜透光性越好，以透过率作为薄膜透光性的指标，进行下面的讨论。

3.5.1 淀粉含量对 PVA/淀粉薄膜透光性的影响

首先选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉，保持增塑剂含量 60 份、水/增塑剂比为 1/6 不变，考察淀粉含量对薄膜透光性的影响，结果见图 3-23。

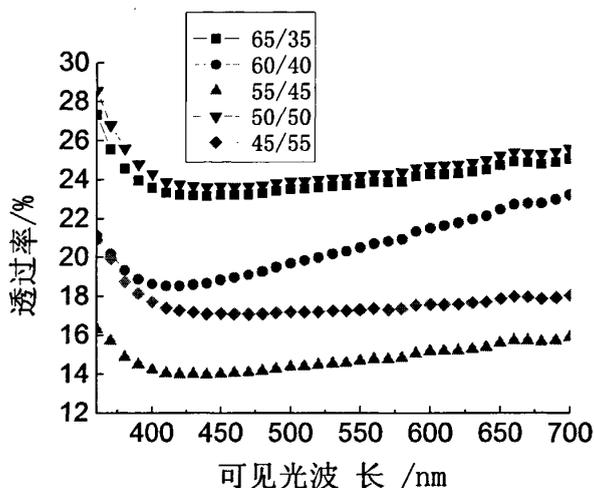


图3-23 淀粉含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-23 Effect of starch content on light transmission of PVA/Starch films

由图3-23可知，在整个可见光波长范围内，随着淀粉含量的增加，PVA/淀粉薄膜的透光性先减小后增大，然后又减小。纯的PVA薄膜非常透明，而纯的淀粉薄膜不透明，即纯PVA薄膜的透光性远好于淀粉薄膜。淀粉含量从35%增加到45%的过程中，共混物始终以PVA为连续相，淀粉为分散相，随着不透明的淀粉相含量的增加，PVA/薄膜的透明度自然就下降了。而当淀粉含量为50%时，PVA和淀粉共混物处于相转变阶段，此时二者相容性最好，相畴尺寸最小，薄膜就表现的最为透明，其透明性甚至好于PVA含量最高的65/35那个组分的薄膜。此后，淀粉含量增加到55%时，共混物又成了不透明的淀粉为连续相、PVA为分散相的状态，薄膜透明性再次降低。

3.5.2 增塑剂含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

选用 F17-S 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、水/增塑剂比为 1/6 不变, 考察增塑剂含量对薄膜透光性的影响, 结果见图 3-24。

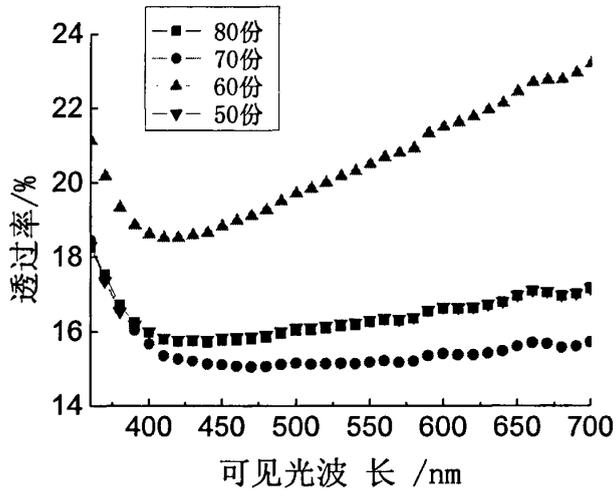


图3-24 增塑剂含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-24 Effect of plasticizer content on light transmission of PVA/Starch films

3.5.3 偶联剂对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变, 考察三种不同牌号的钛酸酯偶联剂用量对薄膜透光性的影响, 结果见图 3-25。

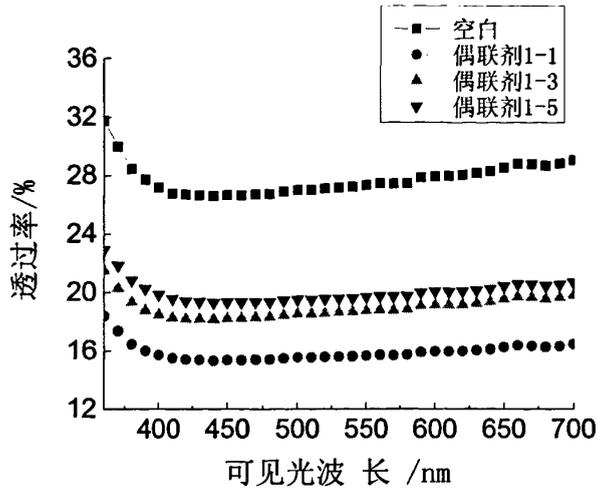


图3-25 偶联剂1的含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-25 Effect of JN-115A content on light transmission of PVA/Starch films

由图3-25可知，未加偶联剂的PVA/淀粉薄膜对可见光的透过率大约是28%，加入偶联剂1后，薄膜透过率降低，透光性变差。但是随着偶联剂份数的增加，薄膜透光性又略有提高。因为偶联剂1的份数越高，使得共混物相容性越好，相尺寸相对越小，薄膜的透光性相对就越好。

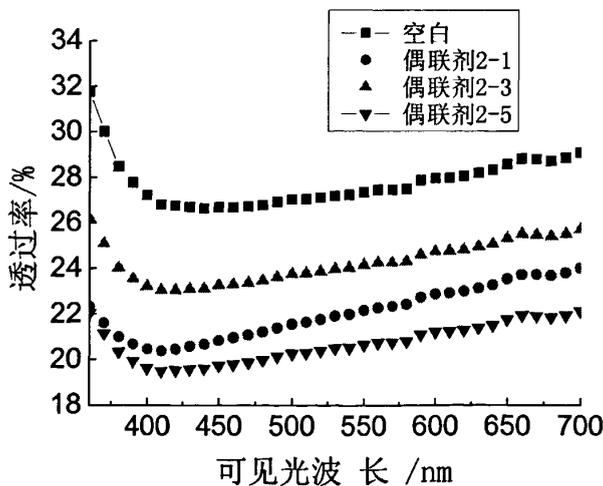


图3-26 偶联剂2的含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-26 Effect of JN-646 content on light transmission of PVA/Starch films

由图3-26可知, 加入偶联剂2后, 薄膜透过率也降低, 透光性变差。和偶联剂1一样, 不同添加量下的薄膜的透光性又略有不同。对偶联剂2来说, 当添加量为3份时, 共混物相容性最好, 相尺寸相对最小, 薄膜的透光性相对最好, 但整体来说, 都比未添加偶联剂差些。

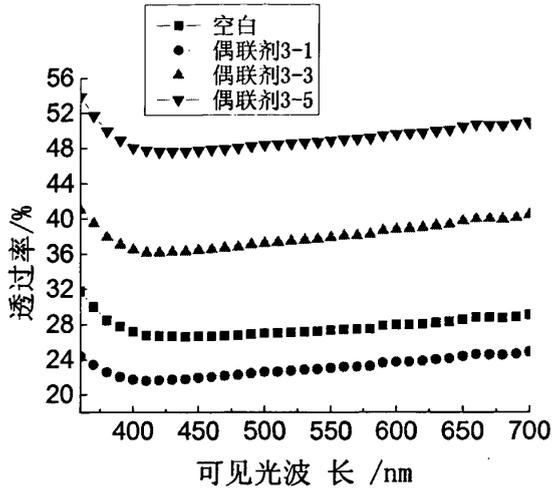


图3-27 偶联剂3的含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-27 Effect of JN-AT content on light transmission of PVA/Starch films

由图3-27可知, 加入偶联剂3后, 薄膜透过率发生了很大变化。偶联剂3添加量为1份时, 薄膜透过率低于未添加偶联剂的薄膜。但是随着偶联剂份数的增加, 共混物相容性变好, 相尺寸相对变小, 薄膜透光性大幅度提高, 偶联剂3含量为3份和5份时的薄膜透过率都高于未添加偶联剂的薄膜。当偶联剂为5份时, 薄膜的对可见光的透过率达到了50%左右, 几乎是纯PVA/淀粉薄膜的两倍。可见, 偶联剂3的加入可以提高PVA/淀粉薄膜的透光性, 添加量越大, 薄膜透光性越好。

3.5.4 EAA 对 PVA/淀粉薄膜透光性的影响

选用 1797 型 PVA 和马铃薯淀粉, 保持 PVA/淀粉为 60/40、增塑剂含量为 60 份、增塑剂中水含量为 1/6 不变, 考察 EAA 用量对薄膜透光性的影响, 结果见图 3-28。

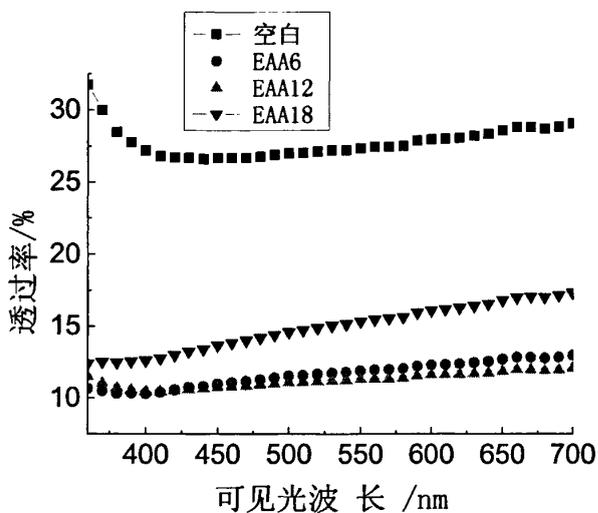


图3-28 EAA的含量对PVA/淀粉薄膜透光性的影响

Fig.3-28 Effect of EAA content on light transmission of PVA/Starch films

由图3-28可知，加入EAA后，薄膜透过率降低大幅度降低，大约降低了一半，透光性变差。但是随着EAA份数的增加，薄膜透光性又略有提高。整体上说，EAA的加入对薄膜的透光性有不良影响。

第四章 结论

1. 在80-110℃下分批加入增塑剂的混料方式可使PVA充分溶胀, 利于热塑性加工。

2. 随着淀粉含量的增加, 增塑剂含量的增加, PVA/淀粉共混物的加工温度降低。PVA/淀粉共混物优选的造粒温度是165℃-180℃, 吹膜温度是205℃-220℃。淀粉含量为35%-50%, 增塑剂含量60份以上, 增塑剂中的水含量为1/6-1/3时, 共混物有较好的加工流动性。PLA和EAA的加入提高了共混物挤出造粒时的流动性, 但给吹膜带来困难。

3. 不同比例下的PVA和淀粉相容性不同, 当二者50/50时发生相反转, 相容性最好。偶联剂的加入提高二者相容性。PLA和EAA在低含量下和PVA和淀粉的相容性较好, 但是含量高时无法相容。

4. 淀粉含量为40%, 增塑剂含量为60份, 增塑剂中的水含量为33%时, 薄膜的力学性能最佳。偶联剂可提高薄膜的力学性能, 改善效果最明显的是偶联剂3, 最佳添加量是3份。

5. 随着淀粉含量的增加, 薄膜耐水性降低, 偶联剂可提高薄膜的耐水性能, 改善效果最明显的是偶联剂3, 最佳添加量是3份。PLA和EAA在较低含量下可提高薄膜的耐水性。在150℃下对薄膜进行3min的热处理可提高薄膜耐水性。

6. PVA/淀粉薄膜的透光性受两相相容性影响很大, 当二者比例50/50时薄膜透光性最好。不同偶联剂对薄膜透过率影响不同, 偶联剂3的加入可提高薄膜对可见光的透过率, 当添加量为5份时, 薄膜透过率比未添加偶联剂的薄膜增加了一倍。

参 考 文 献

- [1] 黄根龙. 治理塑料废弃物新技术途径讨论—专论可降解塑料的研究开发[J]. 化学进展, 1998,10 (2):215-227
- [2] R.Narayan, W.Lafayette. Environmentally Degradable Plastics [J]. Kunststoffe German Plastics, 1989,(79):92-95
- [3] 董金狮. 科学治理“白色污染”[J]. 中国创业与高科技, 2005, (11):35-37
- [4] 黄根龙. 可降解塑料及其发展趋势谈[J]. 上海包装, 2005,(3):50-51
- [5] 钱伯章, 朱建芳. 降解塑料的发展现状和市场[J]. 橡塑资源利用, 2007,(5):21-28
- [6] 欧育湘, 孟征, 赵毅. 国外以合成生物高聚物为基的可降解塑料[J]. 国外塑料, 2006,(1):36
- [7] 孙丽琴. 聚乙烯醇的生产及市场前景分析[J]. 石油化工技术经济, 2002, 22(3):33-36
- [8] 白泽双. 国内外聚乙烯醇工业的进展及市场展望[J]. 贵州化工, 2002, 27(1):1-5
- [9] 郑国汉. 我国聚乙烯醇产品市场与发展方向[J]. 化工设计, 1997, 19(2):51-57
- [10] 严瑞萱. 水溶性高分子[M].北京:化学工业出版社, 1988:48-56
- [11] 孙义明, 周建刚, 彭少贤, 郦华兴,胡玉琴. 薄膜用聚乙烯醇改性的研究现状及进展[J]. 包装工程, 2004,25(3):4-6
- [12] 何京. 水溶性塑料包装薄膜的性能及应用前景[J]. 包装工程,2004,25(2):28
- [13] 彭少贤,李建勋,郦华兴. 连续双轴取向工艺生产PVA 膜[J].湖北工学院学报,1997,12 (3):29-32
- [14] 吴李国,张悦庭,胡绍华. 水溶性聚乙烯醇薄膜[J]. 维纶通讯,2002,22(3):20-24
- [15] 黄棋尤. 塑料包装薄膜—生产·性能·应用[M]. 北京:机械工业出版社,2003:233-247
- [16] 马力,郝喜海. 水溶性(PVA)塑料包装薄膜[J]. 塑料包装,2002,12 (1):27-30
- [17] 李自启. 聚乙烯醇薄膜的性能, 生产方法及其应用[J]. 塑料开发,1992 ,19 (2):65-70
- [18] 张同心.热塑性淀粉的制备及其结构与性能的研究[D],成都: 四川大学,2007
- [19] Catia Bastioli.Handbook of biodegradable polymers[M]. UK:Rapra Technology Limited,2005:1
- [20] 胡玉洁.天然高分子材料改性与应用.北京:化学工业出版社,2003:10-12
- [21] R L Shogren. Effects of moisture and various plasticisers on the mechanical properties of extruded starch in Biodegradable Polymers and Packaging [M].Technomic Publishing Company Inc, Lancaster, 1993:141-150
- [22] R W Willenbacher, I Tomka, R Muller. Thermally induced structural transitions in the starch/water system in Carbohydrates in Industrial Synthesis[M]. Berlin : Proc Symp Div Carb Chem Am Soc, A Bartens, 1992: 93-111
- [23] 白福臣,叶永成,张海波.淀粉基降解塑料的研究进展[J].现代塑料加工应用,2000, 12 (5):54-56
- [24] Schroeter J, Hobelsberger M. On the mechanical properties of native starch granules [J]. Starch/ Starke, 1992, 44(7):247-252

- [25] Sagar D Ambuj, Merrill W Edward. Properties of fatty acid esters of starch [J]. *Journal of Applied Science*, 1995, 58(9):1647-1652
- [26] Brochers Gend, Dake Ingo, Dinkelker Albrecht. Esterified starch composition[P].US:5587412, 1996
- [27] Petersen K, Vaeggemose Per Nielsen, Grtee Bertelsen. Potential of biogases materials for food package [J]. *Trends in FoodScience &Technology*, 1999, (10):52-68
- [28] 张海光,郝爱友,韩林贤.一种新型热塑性淀粉衍生物的制备方法[J].*化学研究与应用*,2001,13 (4):457-458
- [29] 王传玉,宁平.氨基树脂改性淀粉的研究[J].*广东橡胶*,2002, (5):2-4
- [30] 田忆凯.国外着重开发的生物降解聚合物[J].*上海化工*,1999, 24 (8):27-30
- [31] Funke U.,Bergthaller W.,Lindhauter M. G. Processing and Characterization of Biodegradable Products Based on Starch [J]. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59(4): 293-296
- [32] Alain Dutresne, Michel R. Vignon. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(10):2693-2696
- [33] Dufresne A.,Dupeyre D.,Vignon MR. Cellulose Microfibrils from Patato Tuber Cell s: Processing and Characterization of Starch Cellulose Microfibril Composites [J]. *Appl Polym Sci*, 2000, 76(2):2080-2092
- [34] Bloembergen Steven, Narayan Ramani. Biodegradable moldable products and films comprising blends of starch ester and polyesters [P]. US: 5462983, 1995
- [35] 田忆凯.国外着重开发的生物降解聚合物[J].*上海化工*,1999, 24 (8):27-30
- [36] 王锡臣,赵华.改性淀粉在降解材料中的应用研究[J]. *塑料加工*,1999, 27 (3):33-35
- [37] 王锡臣,王佩章,何杨.改性淀粉在降解塑料中的应用研究[J]. *现代塑料加工应用*,1999,11(6):44-46
- [38] 吴俊,谢笔钧.聚己内酯热塑性完全生物降解塑料膜的研制[J]. *塑料工业*,2001, 30(6):22-24
- [39] 吴俊,谢笔钧.微细化淀粉在塑性生物降解塑料中的应用研究[J]. *精细化工*,2002, 19 (7)418-420
- [40] Narayan Ramani, Dubois Philippe, Krishnan Mohan. Polysaccharides grafted with aliphatic polyesters derived from cyclic esters [P]. US:5540929, 1996
- [41] 韩青原.淀粉聚合物及其生产工艺[P]. 中国:96117353,1998-06-10
- [42] Sun X S, Paul S, Hua W. High strength plastic from reactive blending of starch and polylactic acids[P].US:6211325, 2001
- [43] 邱威扬,王飞摘,邱贤华.淀粉塑料现状及发展前景[J]. *高分子通报*,2000, (4):77-83
- [44] Schroeter J, Hobelsberger M. On the mechanical properties of native starch granules[J]. *Starch/ Starke*, 1992, 44 (7):247-252
- [45] 陈建存.生物降解塑料Mater-Bi[J]. *降解塑料通讯*,1996,(2):8-19
- [46] 刘绍荣.生物降解塑料的发展[J].*降解塑料通讯*,1995,(4):33-36
- [47] 邱威扬,喻继文.自降解淀粉塑料薄膜的研制[J]. *塑料工业*, 1992,(1):25-28
- [48] 李云飞,窦志.聚乙烯醇-淀粉生物降解地膜材料的研究[J]. *塑料工业*,1990, 4 (3): 44
- [49] 李莉,王琪.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
- [50] 项爱民,刘万蝉.后处理对PVA吹塑薄膜性能的影响[J].*中国塑料*, 2003,17(7):56-59
- [51] 郑玉婴,王灿耀.提高淀粉耐水性能的研究[J]. *应用化学*,2005,22(10): 1108-1111
- [52] F.P.Lamantia, C.Bastioli.新一类淀粉基生物降解塑料[J].*降解塑料通讯*,1995, (4):60

- [53] 吉媛媛,魏文珑.淀粉-聚乙烯醇塑料薄膜的研究[J].精细化工,1994, 11 (2):44
- [54] 于九皋,张蕾.淀粉/PVA共混物的最佳组成[J].天津大学学报,1998,31(2):193-199
- [55] 陈存社.淀粉单螺杆挤出过程的可视化实验研究[J].农业机械学报,1998, 29 (2): 68-72
- [56] 陈涛.热塑性淀粉加工-结构和性能研究[D]. 成都: 四川大学,2006

致 谢

首先感谢我的父母，在我本科到硕士学习期间给予的无私的关怀和帮助。

本课题从开题、设计方案、实验操作、数据分析到撰写论文都是在苑会林教授的悉心指导下完成的。在两年多的项目研究过程中，苑老师渊博的学识，孜孜以求的科研态度，为人师表的作风深深地感染了我，使我受益匪浅。在此向苑老师致以深深的谢意！

本学期实验同样得到了博士生王婧、硕士生李洪飞、以及同年级的夏文广、钱丹、赵微、陈会龙、邵晶鑫同学以及研二和大四所有师弟师妹们的大力帮助，在此表示衷心的感谢。

此外，对所有的对我实验有过帮助的其他未提及的老师和同学表示衷心的感谢！

攻读学位期间发表的学术论文目录

许立帆, 苑会林, 李洪飞, PVA/淀粉薄膜挤出吹塑工艺及性能研究, 塑料 (国内核心期刊), 2008 第 2 期 (第 37 卷), 署名单位为北京化工大学。

作者和导师简介

作者简介：许立帆（1983—9—5），女，汉族，山西朔州人；北京化工大学硕士研究生，主要从事塑料改性、塑料薄膜加工研究。

E-mail:gracexu_1983@yahoo.cn

联系电话：13811402125

导师简介：苑会林（1955—1—20），男，汉族，山西人；北京化工大学副教授，聚合物工程系副主任。

E-mail:yuan64445893@sina.com.cn

联系电话：010-64421095 或 13901251123

地址：北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学科技大厦 717 邮编：100029

教育背景

学士：1982 年 2 月毕业于北京化工学院高分子系合成纤维专业

硕士：1988 年 7 月毕业于北京化工学院高分子系高分子材料专业

主要研究领域

主要从事聚合物改性与加工，如硬质聚氯乙烯型材、管材管件、板材；软质聚氯乙烯薄膜、片材、电线电缆、发泡材料、注塑制品等；聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚苯乙烯、聚酰胺、聚酯、ABS、聚己内酯、生物降解塑料薄膜、管材、片材的加工成型。重点项目 PVA 熔融挤出薄膜生产已经工业化生产，PVF 双向拉伸薄膜项目、PVDF 电池薄膜、燃料电池及氯碱工业用全氟磺酸/羧酸离子交换膜的项目正在实施工业化放大。

代表型论文及研究成果

1. 苑会林. 塑料管件用原料及模具设计和成型技术进展. 工程塑料应用, 2003, 31(1):

62—66

2. 苑会林, 李运德, 闫雪晶, 徐焕. 木粉填充聚氯乙烯发泡体系的力学性能研究. 聚氯乙烯, 2002, 6: 29—32
3. 苑会林, 李运德等. 一种纳米无机粒子原位聚合聚丙烯复合材料的制备方法. 专利号: 02117613.2, 2002.5.10
4. 苑会林, 马沛岚, 李军. 聚乙烯醇吹膜加工性能研究. 塑料工业, 2003.31(9): 23—25
5. 苑会林, 马沛岚, 李军. 管材级聚丁烯的结晶性能和加工性能研究. 塑料工业, 2003, 31(增刊): 184—186
6. 苑会林. 连续长纤维缠绕增强塑料管材. 专利号: 200510063209.3, 2005.4.7
7. 苑会林. 一种用于彩虹膜挤出生产的多层复合管式模具. 专利号: 200520108821.3, 2005.6.8
8. 苑会林等. 一种采用熔融挤出压延薄膜制备全氟磺酸离子膜的方法. 专利号: 200510132528.5
9. 苑会林等. 一种采用凝胶挤出流延薄膜制备全氟硫磺离子膜的方法. 专利号: 200510132529
10. 苑会林, 钱丹. 国产聚苯醚及其合金的研究进展. 塑料工业, 2007, 237(35): 1-3