

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.004

PVAL/肉桂醛/山梨酸钾复合薄膜的制备及性能

李凤红, 吕维思, 李鹏珍, 王哲, 郭柯赞, 笪伟

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁沈阳 111003)

摘要: 选取聚乙烯醇(PVAL)为成膜基材,添加不同配比的肉桂醛(CIN)和山梨酸钾(KS),采用流延法制备一种PVAL/CIN/KS复合薄膜,通过改变CIN的添加量来改善薄膜的热性能、力学性能、阻隔性能和耐水性能等。采用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、万能力学试验机、紫外-可见分光光度计等对复合薄膜的性能及结构进行一系列的表征和分析。结果表明,随着CIN含量增加,复合薄膜的熔点有所下降,在CIN质量分数(PVAL质量的百分数)为40%时,熔点达到最小值为154.22℃。拉伸强度随CIN含量增加呈现出先增大后降低的趋势,断裂伸长率则逐渐提升,当CIN质量分数为20%时拉伸强度达到最大值,为12.84 MPa,相比于未添加CIN/KS复合物的薄膜而言,提高了79.08%,当CIN质量分数增加至30%时,薄膜的拉伸强度变为11.53 MPa,断裂伸长率从554.19%提升至596.48%。当CIN质量分数为30%时,薄膜表现出最佳的气体阻隔性,水蒸气透过系数达到最低,为1.04 g·mm/(m²·h·kPa),吸水率趋于饱和状态,为78.71%,综合性能最佳。

关键词: 复合薄膜;肉桂醛;山梨酸钾;聚乙烯醇;拉伸强度;气体阻隔;吸水率

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0022-05

Preparation and Properties of PVAL/Cinnamaldehyde/Potassium Sorbate Composite Films

Li Fenghong, Lyu Weisi, Li Pengzhen, Wang Zhe, Guo Keyun, Da Wei

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : Selecting polyvinyl alcohol (PVAL) as the film-forming substrate, adding different ratios of cinnamaldehyde (CIN) and potassium sorbate (KS), a PVAL/CIN/KS composite film was prepared by tape casting method. The CIN addition was changed for improving the thermal properties, mechanical properties, barrier properties, and water resistance of the film. The properties and structures of the composite films were characterized and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, universal mechanical testing machine, and ultraviolet visible spectrophotometer. The results show that with the increase of CIN content, the melting temperature of the composite film decreases. When the CIN content was 40 wt% (percentage of PVAL mass), the melting temperature reaches its minimum value of 154.22 °C. The tensile strength shows a trend of first increasing and then decreasing with the increase of CIN content, while the elongation at break gradually increases. When the CIN content is 20 wt%, the maximum tensile strength reaches 12.84 MPa, which is 79.08% higher than the film without the addition of CIN/KS. When the CIN content increases to 30 wt%, the tensile strength of the film becomes 11.53 MPa, and the elongation at break increases from 554.19% to 596.48%. When the CIN content is 30 wt%, the film exhibits the best gas barrier performance, with the lowest water vapor permeability of 1.04 g·mm/(m²·h·kPa) and the water absorption tending to saturation of 78.71%, indicating the best overall performances.

Keywords : composite film ; cinnamaldehyde ; potassium sorbate ; polyvinyl alcohol ; tensile strength ; gas barrier performance ; water absorption

聚乙烯醇(PVAL)是一种在强碱条件下由聚乙酸乙烯酯(PVAc)醇解制备而成的多羟基水溶性天

然可生物降解高分子材料^[1-3]。PVAL无毒无味、无刺激、无腐蚀,其分子链内含有大量亲水性羟基基

通信作者: 李凤红,博士,教授,从事可降解功能高分子复合材料的制备及应用研究工作

收稿日期: 2023-03-15

引用格式: 李凤红,吕维思,李鹏珍,等. PVAL/肉桂醛/山梨酸钾复合薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 22-26, 61.

Li Fenghong, Lyu Weisi, Li Pengzhen, et al. Preparation and properties of PVAL/cinnamaldehyde/potassium sorbate composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 22-26, 61.

团,分子间可交联形成大分子网络结构,是一种可完全降解为 H_2O 和 CO_2 的水溶性半结晶合成聚合物^[4-6],具有优异的成膜性、气体阻隔性、生物亲和性、力学性能等特性^[7-9],在包装、医药、食品、航空航天等领域被广泛应用。但是PVAL存在易溶胀,且亲水性较高等缺点,限制了它在某些领域的应用^[10-11]。因此,需对PVAL加以改性,填充共混改性是常用的改性方法^[12],而添加剂在填充共混改性中起到非常重要的作用。笔者采用肉桂醛(CIN)和山梨酸钾(KS)对PVAL进行改性。CIN分子中含有疏水基团苯环和不饱和醛基,因其具有较好的塑化效果和疏水特性可加入聚合物基质中,改善聚合物的力学性能、阻隔性能和热稳定性^[13],另外CIN还是一种安全无毒且高效的天然抗菌剂^[14]。KS也是一种常见的具有广谱高效杀菌性的食品防腐剂,与PVAL有良好的相容性^[15]。两者协同作用不仅可以有效提高PVAL薄膜的性能,还使得薄膜在食品包装领域有一定的应用前景。

笔者采用流延法,选取PVAL为成膜基材,加入不同配比的CIN/KS制备PVAL/CIN/KS复合薄膜,其中CIN不仅安全无毒还起到一定的增塑作用,还能协同KS有效改善薄膜的力学性能、吸水性能等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL:聚合度1 788,中国石化上海石油化工股份有限公司;

CIN:分析纯,湖北省康纯香料有限公司;

KS:分析纯,南通奥凯生物技术开发有限公司;

聚己内酯基复合增塑剂(GCL):自制^[16]。

1.2 主要仪器及设备

电子分析天平:JA3003N型,上海佑科仪器仪表有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,上海精宏实验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR II型,德国布鲁克公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC822e型,瑞士梅特勒-托利多仪器公司;

微机控制电子万能试验机:CMT-6104型,深圳市新三思材料检验有限公司;

紫外-可见分光光度计:Lambda 25型,美国PE公司。

1.3 试样制备

取一定量的PVAL溶于一定量的蒸馏水中,在90℃的恒温油浴锅中恒速搅拌2 h,待完全溶解后,向上述溶液中加入一定量先前制备好的复合增塑剂GCL,恒温搅拌一段时间使其混合均匀,得到PVAL基液,然后再将CIN/KS复合物(复合物用量为PVAL质量的0%,15%,20%,30%,40%,50%,CIN和KS的用量用质量分数表示,下同)缓慢滴加到上述PVAL基液中,继续恒速搅拌2 h,使其完全混合均匀,得到了不同比例的PVAL/CIN/KS成膜液,将上述不同比例的PVAL/CIN/KS成膜液在室温下静置一段时间,使其冷却至室温,采用流延成膜法,将成膜液倒入直径为20 cm的圆形成膜皿中,在真空干燥箱中干燥12 h后,揭膜,得到不同比例的PVAL/CIN/KS复合薄膜,其配方见表1。

表1 PVAL/CIN/KS复合薄膜配方

薄膜样品	PVAL/GCL质量比	CIN质量分数/%	KS质量分数/%
PVAL/CIN _{0%}	2/1	0	0
PVAL/CIN _{5%} /KS	2/1	5	10
PVAL/CIN _{10%} /KS	2/1	10	10
PVAL/CIN _{20%} /KS	2/1	20	10
PVAL/CIN _{30%} /KS	2/1	30	10
PVAL/CIN _{40%} /KS	2/1	40	10

1.4 测试及表征

采用FTIR仪对薄膜进行表征,在波数4 000~400 cm^{-1} 范围内扫描16次。谱图采用软件Origin2018进行峰拟合处理,并对其特征吸收峰进行分析。

采用DSC分析仪对薄膜样品进行热性能测试,在 N_2 保护作用下,以10℃/min的升温速率从-50℃加热到250℃,在250℃下恒温3 min,再由250℃降到-50℃,得到DSC曲线,测量出样品的熔点。

参照GB/T 1040.3-2006,采用微机控制电子万能试验机测试薄膜样条的力学性能,将制备的薄膜裁剪成150 mm×20 mm长条状,设置拉伸速率为100 mm/min,恒温恒湿条件下测试样品的拉伸强度和断裂伸长率,每组样品平行测试3次,取其平均值为测试数据。

将薄膜样品裁成长条(10 mm×40 mm)置于比色皿中,紧贴比色皿内壁(切勿有气泡与褶皱),然后采用紫外-可见分光光度计测定薄膜的吸光度,以不放样品(空气)的空白比色皿作为参比样,扫描范围为

200~800 nm,扫描速度为200 nm/min,取600 nm处波长所对应的吸光度,计算薄膜的不透明度,每个样品测3次,取平均值。不透明度通过式(1)计算^[17]。

$$O = \frac{A_{600}}{L} \quad (1)$$

式中: O ——薄膜的不透明度,mm⁻¹;

A_{600} ——薄膜在600 nm处的吸光度;

L ——薄膜厚度,mm。

自制实验装置(拟杯式称重法)测定复合膜水蒸气透过系数(WVP),选取一定规格直径为40 mm的干燥称量瓶,向内添加3 g无水CaCl₂干燥剂放入杯底,用薄膜覆盖并密封固定称量瓶口,称重后将其装入盛有饱和NaCl溶液的恒温恒湿的干燥器中(温度为25 °C,相对湿度为75%),称量初始质量后,每间隔2 h称量一次,记录称量瓶质量的增加量,测试时间为24 h。每组薄膜测量3次,取其平均值^[18-20]。薄膜的WVP通过式(2)计算。

$$P_w = \frac{\Delta m \times L}{t \times A \times \Delta P} \quad (2)$$

式中: P_w ——薄膜的WVP,g·mm/(m²·h·kPa);

Δm ——水蒸气迁移量,g;

A ——薄膜的测试面积,m²;

t ——测定时间,h;

ΔP ——在25 °C时薄膜内侧和外侧两侧之间的水蒸气渗透压差,2.375 3 kPa。

测试复合膜的吸水性:将每组复合薄膜取3个样条(80 mm×30 mm)在50 °C的干燥箱中干燥24 h^[21],取出后称取每个样条的质量为 m_1 ;将各种样条平铺于表面皿上,置于装有蒸馏水的水温为25 °C的干燥器中,密封24 h后,从表面皿中取出,称其质量为 m_2 ;薄膜吸水率 W_A 通过式(3)计算。

$$W_A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

PVAL/CIN/KS复合薄膜的FTIR谱图如图1所示。由图1可知,加入CIN/KS复合物后,由于含量较低,复合物对薄膜的特征吸收峰的影响不明显,随着复合物的含量逐渐增加,薄膜的特征官能团峰值未发生显著偏移和改变。但可观察到,在3 288 cm⁻¹左右处的一OH的峰值发生红移现象,在1 649 cm⁻¹左右处出现明显的特征吸收峰,这可能是由于CIN中醛基的C=O键伸缩振动峰在1 674.30 cm⁻¹

处发生位移造成的,也可能是KS在1 648.53 cm⁻¹处的C=O键的伸缩振动引起的。加入复合物后,可观察到在1 715 cm⁻¹处PVAL主链中剩余非水解的乙酸乙烯酯单元的C=O吸收峰的峰面积减小,峰强度减弱。综上可知,薄膜未出现新的特征吸收峰,这说明CIN,KS与PVAL之间未发生化学变化,仅属于物理混合。

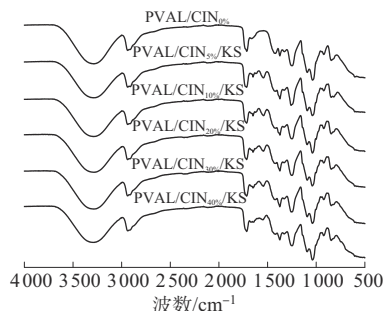


图1 PVAL/CIN/KS复合薄膜的FTIR谱图

2.2 DSC 分析

图2为PVAL/CIN/KS复合薄膜的DSC曲线,由图2可以看出,未添加复合物的PVAL薄膜的熔点为164.13 °C。当加入CIN/KS复合物后,薄膜的熔点降低,当CIN质量分数为40%时,薄膜的熔点最低为154.22 °C。这可能是因为CIN的添加,扰乱了PVAL分子链原有的规整性排列,改变了其结晶度,从而影响了薄膜的熔融焓,另外CIN和KS在此过程中一定程度上充当了增塑剂的效果,起到一定的塑化效果,使得薄膜的熔点有所降低。

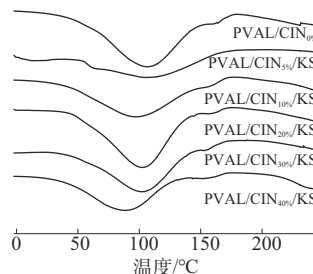


图2 PVAL/CIN/KS复合薄膜的DSC曲线

2.3 力学性能分析

PVAL/CIN/KS混合薄膜的力学性能参数见表2。未添加CIN/KS复合物和GCL的PVAL薄膜拉伸强度、断裂伸长率分别为8.59 MPa和490.70%。由表2可知,CIN/KS复合物的加入对薄膜的拉伸强度和断裂伸长率有显著影响。相比只加入GCL的薄膜,加入复合物后薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均有着不同程度的提高。随着CIN添加量的增多,薄膜的拉伸强度呈现先增大后降低的趋势,在CIN

质量分数为20%时,薄膜的拉伸强度达到最大值,为12.84 MPa,与未添加复合物的薄膜相比提高了79.08%。在CIN质量分数为30%时,薄膜的拉伸强度为11.53 MPa,断裂伸长率从554.19%提升至596.48%。在CIN质量分数为40%时,断裂伸长率达到最大值,为600.50%。这是因为,CIN和KS本身与PVAL有着很好的相容性,CIN在其中充当了增塑剂的作用,添加适量的CIN可以使PVAL的大分子链活动能力增强,产生了局部的微晶现象,从而增大了PVAL薄膜的拉伸强度与断裂伸长率,然而,当CIN含量过高,CIN很可能会进入到PVAL分子链中,破坏了PVAL分子内部的晶体结构,也削弱了存在于PVAL分子之间的相互作用力,从而降低了PVAL薄膜的拉伸强度,另外过量的CIN精油附在薄膜表面,也会导致力学性能变差。综合来看。当CIN质量分数为30%时,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别与最大值相差不大,具有较佳的综合力学性能。

表2 PVAL/CIN/KS复合薄膜的力学性能

薄膜样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PVAL/CIN _{0%}	7.17	449.38
PVAL/CIN _{5%} /KS	9.62	464.52
PVAL/CIN _{10%} /KS	11.89	506.95
PVAL/CIN _{20%} /KS	12.84	554.19
PVAL/CIN _{30%} /KS	11.53	596.48
PVAL/CIN _{40%} /KS	10.69	600.50

2.4 透明度分析

复合薄膜的不透明度变化如图3所示。由图3可以看出,未添加复合物的PVAL薄膜的不透明度较低,为0.227 mm⁻¹。不透明度随CIN添加量的升高而有所升高,不透明度值最大为0.514 mm⁻¹,添加CIN后,薄膜不透明度值有所增加,这可能是由液滴的光散射作用引起的,CIN增加了漫反射,进而降低薄膜的透明度^[22]。

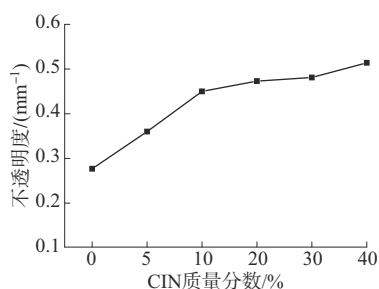


图3 不同CIN含量的PVAL/CIN/KS复合薄膜的不透明度

2.5 WVP分析

复合薄膜的WVP曲线如图4所示。由图4可

看出,加入CIN和KS后,WVP降低,随着CIN/KS复合物含量的增加,WVP值呈先下降后升高的趋势,但始终低于未加复合物的薄膜。在CIN质量分数为30%时,薄膜表现出最好的气体阻隔性,WVP达到最小值,为1.04 g·mm/(m²·h·kPa),这可能是因为CIN的加入起到一定的增塑效果,增强了PVAL分子链的活动能力,同时KS具有亲水性,加入复合物后溶液均匀,涂膜干燥后所得复合薄膜表面更光滑平整,膜整体更致密,所以薄膜的WVP呈现出减小的趋势。但含有质量分数40% CIN的薄膜的WVP比CIN质量分数为30%时略有提高,这可能是因为随着复合物的不断加入,过多的CIN可能会破坏原PVAL基膜致密的分子结构,基膜溶液流动性较大,成膜表面易析出一层油状物,成膜较为困难,致使PVAL基膜的气体阻隔性出现了下降的趋势,导致薄膜的WVP增大。另外,添加过多的CIN会使薄膜的结构变得疏松,使水分很容易通过PVAL薄膜,致使WVP有所增加,所以对于WVP来说,CIN的最佳质量分数为30%。

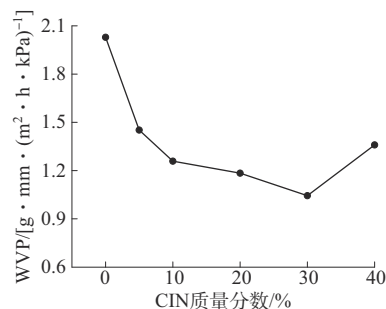


图4 不同CIN含量的PVAL/CIN/KS复合薄膜的WVP

2.6 吸水性分析

CIN对复合薄膜的吸水性影响如图5所示。由图5可以看出,随着CIN/KS复合物含量的增加,薄膜的吸水率呈现先增加后降低的趋势,由于CIN和KS同时加入,Ks具有一定亲水性,加入的CIN含量过少,对薄膜的影响小,故吸水率增加。随着CIN

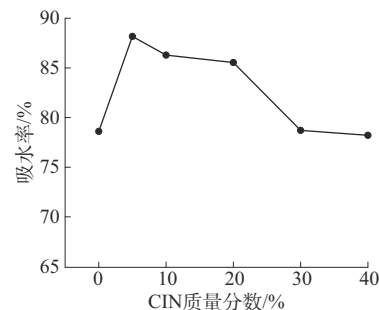


图5 不同CIN含量的PVAL/CIN/KS复合薄膜的吸水率

含量的升高,吸水率逐渐下降,这可能是因为CIN中含有疏水性基团苯环降低了薄膜的吸水性,但刚开始下降趋势较为缓慢,这是因为加入了KS后,KS与PVAL相容性较好,使薄膜更加致密,CIN量少时不会很大程度上影响PVAL的吸水性,同时也增加了PVAL的粘稠度,故一开始薄膜的吸水性减小速率较缓慢。当CIN的质量分数为30%时,吸水率为78.71%,超过30%之后,由于CIN含量增大到一定程度,吸水性达到饱和状态,吸水率开始趋于平缓,变化不大。吸水率最低可达到78.28%,相比于未添加CIN/KS复合物时薄膜的吸水率略有降低。

3 结论

(1)采用流延法制备了不同CIN/KS复合含量的PVAL/CIN/KS复合薄膜,FTIR分析表明,随着CIN/KS复合物的含量增加,薄膜表现出与未添加复合物时的PVAL薄膜相似的特征吸收峰,但依然观察到呈现一个明显的特征峰,说明PVAL与CIN,KS之间可能存在着一定的相互作用,但未发生化学变化。DSC分析表明,薄膜的熔点有所下降。

(2)力学性能分析表明,当CIN质量分数为20%时,分子间的作用力增强,使得PVAL/CIN/KS薄膜的拉伸强度达到最大值,为12.84 MPa,在CIN质量分数为30%时,薄膜的拉伸强度为11.53 MPa,断裂伸长率从CIN质量分数为20%的554.19%提升至596.48%。

(3)不透明度分析结果表明,薄膜的不透明度值随CIN添加量的增加而升高,不透明度值最高为 0.514 mm^{-1} ,薄膜仍有较好的透明度。

(4)WVP分析表明,CIN质量分数为30%的薄膜表现出的气体阻隔性更佳,WVP达到最低,为 $1.04\text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$,以WVP为指标,综合来看,在CIN质量分数为30%时,PVAL/CIN/KS复合薄膜的综合性能最佳。

(5)吸水性分析表明,随着CIN添加量增加,吸水率最低下降至78.28%。

参考文献

- [1] Boonsuk P, Sukolrat A, Kaewtatip K, et al. Modified cassava starch/poly (vinyl alcohol) blend films plasticized by glycerol: Structure and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(26). DOI:10.1002/app.48848.
- [2] Marín E, Rojas J, Ciro Y. A review of polyvinyl alcohol derivatives: promising materials for pharmaceutical and biomedical applications[J]. African Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2014, 8(24):674–684.
- [3] Sun J C, Xu J K, He Z L, et al. Role of nano silica in supercritical CO_2 foaming of thermoplastic poly(vinyl alcohol) and its effect on cell structure and mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2018, 105:491–499.
- [4] 刘雨晴,蒋悦,刘思杨,等. PVA与常用天然高分子材料的复合研究进展[J]. 塑料工业, 2020, 48(2):15–20.
Liu Yuqing, Jiang Yue, Liu Siyang, et al. A review on the composite process of PVA and natural polymer materials[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(2):15–20.
- [5] Lin M C, Lou C W, Lin J Y, et al. Using spray-coating method to form PVA coronary artery stents: Structure and property evaluations [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(4):101–109.
- [6] Abdelghany A M, Menazea A A, Ismail A M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of chitosan/polyvinyl alcohol blend doped with Hibiscus Sabdariffa L. extract[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1 197:603–609.
- [7] 李鹏珍,李凤红,师岩,等. 聚乙烯醇发泡材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2):172–176.
Li Pengzhen, Li Fenghong, Shi Yan, et al. Research progress of polyvinyl alcohol foaming materials[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):172–176.
- [8] Najafi S, Gholipour-Kanani A, Eslahi N, et al. Study on release of cardamom extract as an antibacterial agent from electrospun scaffold based on sodium alginate[J]. The Journal of The Textile Institute, 2021, 112(9):1 482–1 490.
- [9] 周敏,李培源. 聚乙烯醇复合材料在医药领域的应用研究[J]. 广州化工, 2019, 47(21):17–19.
Zhou Min, Li Peiyuan. Research progress on polyvinyl alcohol composites[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(21):17–19.
- [10] Li F Y, Xia H S. Melt-processable and self-healing poly (vinyl alcohol) elastomer containing diol groups in the side chain[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(13). DOI:10.1002/app.46050.
- [11] 郭改萍,田梓赞,郭一泽,等. 水溶性PVAL薄膜加工及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(8):158–164.
Gou Gaiping, Tian Ziyun, Guo Yize, et al. Research progress in processing and application of water-soluble polyvinyl alcohol films[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(8):158–164.
- [12] 汤洪梅. 聚乙烯醇热塑加工研究进展[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(9):85–86.
Yang Hongmei. Research progress of polyvinyl alcohol thermoplastic processing[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(9):85–86.
- [13] 李青青,刘桂伶,任田. 肉桂醛在食品活性包装中的抗菌应用研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(4):161–168.
Li Qingqing, Liu Guiling, Ren Tian. Research progress on antibacterial application of cinnamaldehyde in food active packaging[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(4): 161–168.

(下转第61页)