

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.012

淀粉 - 聚乙烯醇水溶性膜的制备工艺优化

李新欣,陈复生,张强,郑彦钊

(河南工业大学粮油食品学院,郑州 450001)

摘要:以淀粉、聚乙烯醇为主要成膜原料,通过溶液流延法制膜,主要研究了聚乙烯醇的醇解度、淀粉和聚乙烯醇的料液比、淀粉添加比例、增塑剂甘油、葡萄糖的添加量、淀粉类型对淀粉-聚乙烯醇水溶性膜力学性能、水溶性的影响规律。最优工艺条件为聚乙烯醇醇解度 88%,淀粉和聚乙烯醇添加量为 60 g/L,淀粉添加比例 40%,甘油添加量为 5 g/L,葡萄糖添加量为 10 g/L,淀粉类型为水溶性淀粉,在此条件下制备的水溶性膜拉伸强度达到 26 MPa,断裂伸长率达到 410%,10 min 的水溶性达到 85%,有望应用于农药、水处理剂等产品的包装。

关键词:淀粉;聚乙烯醇;水溶性膜;葡萄糖

中图分类号: TQ31, TS2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0069-09

Optimization of Preparation Process of Starch-Polyvinyl Alcohol Water-Soluble Film

Li Xinxin, Chen Fusheng, Zhang Qiang, Zheng Yanzhao

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : With starch and polyvinyl alcohol as the main film forming material, through the solution flow extension method, the effects of the poly(vinyl alcohol) alcohol solution degree, material liquid ratio of starch and polyvinyl alcohol, the starch added proportion, the added amount of plasticizer glycerol and glucose, and the different starch type on the mechanical and water soluble property starch-polyvinyl alcohol water soluble film were mainly studied. The optimal process condition is PVAL 88%, starch and polyvinyl alcohol are added at 60 g/L, the proportion of starch added is 40%, glycerol addition is 5 g/L, glucose addition is 10 g/L, the type of starch is water-soluble starch. In these condition the tensile strength of the water-soluble membrane reach 26 MPa, the elongation at break reach 410%, water solubility reach 85% in 10 min, it is expected to be used in the packaging of pesticides, water treatment agents and other products.

Keywords : starch ; poly(vinyl alcohol) ; water-soluble film ; glucose

塑料制品性能优越,在给人们带来便捷的同时,也造成了严重的“白色污染”问题。开发一种可降解、环境友好型的绿色包装材料已经成为亟待解决的问题。聚乙烯醇(PVAL)是一种可完全生物降解的高分子材料,性能介于塑料和橡胶之间,由乙酸乙烯聚合后醇解而产生,相对分子质量 20 000 ~ 200 000^[1]。PVAL 醇解度是指在醇解过程中,聚乙酸乙烯中乙酸根($-\text{OOCCH}_3$)被羟基($-\text{OH}$)取代的程度。由于 PVAL 分子结构中含有大量的羟基基团,使其具有良好的亲水性、水溶性、生物相容性、粘结性等^[2],以 PVAL 为基质的薄膜具有高强高韧、卓

越的气体阻隔性能、耐油性、抗静电性、光泽度、透明度、热封性能等^[2]。

淀粉是一种广泛存在于谷物、薯类、豆类等植物中的碳水化合物,是最早应用于可降解材料的类型之一。淀粉有直链淀粉、支链淀粉两种类型。淀粉颗粒由无定形区、半结晶区、半结晶生长环和结晶区组成^[3],由于淀粉内部结晶区较多,分子结构排列规整,由其制备的淀粉膜往往脆性较大,柔韧性、延展性欠佳,导致其无法满足实际应用。

水溶性 PVAL 薄膜是一种新型功能化的包装材料,在欧美、日本等国家被广泛用于各种产品的

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676073),国家“十三五”重点研发计划项目(2018YFD0401100)

通信作者: 陈复生,博士,教授,主要研究方向为植物蛋白质资源开发与利用

收稿日期: 2021-12-02

引用格式: 李新欣,陈复生,张强,等. 淀粉-聚乙烯醇水溶性膜的制备工艺优化[J]. 工程塑料应用,2022,50(2):69-77.

Li Xinxin, Chen Fusheng, Zhang Qiang, et al. Optimization of preparation process of starch-polyvinyl alcohol water-soluble film[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):69-77.

包装,例如农药、化肥、颜料、水处理剂、混凝土添加剂、洗涤剂等^[4],具有在水中可以溶解、安全方便、环保等特点^[5],消费者在使用过程中不直接接触包装的产品^[6]。PVAL的亲水特性使得其适合于制备水溶性膜,而淀粉价格低廉,分子中含有的大量羟基基团使得其具有良好的亲水性,因此以淀粉、PVAL为主要原料制备水溶性膜具有天然的优势。吴富奇等^[7]通过流延法制得综合性能较好的薄膜,当PVAL与木薯淀粉质量配比为70:30时,拉伸强度达到55.65 MPa,断裂伸长率达到337%。谢小莉等^[8]采用叶片挤出机成功吹塑出PVAL水溶性膜,完全水溶时间为60 s。葡萄糖是淀粉的单体,二者相容性较好。通过前期实验发现,葡萄糖具有一定的增塑效果,而目前以其作为增塑剂的研究相对较少。因此笔者主要研究了甘油、葡萄糖协同增塑制备淀粉-PVAL水溶性膜的工艺,以期获得力学性能优良、水溶性较高的水溶性膜,同时为新型增塑剂的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

马铃薯淀粉:试剂级,上海麦克林生化科技有限公司;

可溶性淀粉:分析纯,洛阳昊华化学试剂有限公司;

水溶性淀粉:原料玉米,可溶物99.8%,食品级,河南麦优田贸易有限公司;

玉米氧化淀粉、预糊化淀粉、羟丙基淀粉:均为食品级,市售;

PVAL:聚合度均为1700,醇解度(物质的量分数)分别为74%,81%,88%,95%,99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

甘油、葡萄糖:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平:QUINTIX224型,德国Sartorius公司;

真空干燥箱:DZF型,北京市永光明医疗仪器有限公司;

六联磁力加热搅拌器:HJ-6型,金坛华峰仪器有限公司;

恒温数显磁力搅拌水浴锅:FJS-6型,常州市项新实验仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9246A型,上海精

宏实验设备有限公司;

测厚仪:GM-280F型,华清仪器仪表(深圳)有限公司;

物性测定仪:TAXT-plus型,英国SMS公司。

1.3 试验方法

(1) 淀粉-PVAL水溶性膜的制备。

称取一定质量的增塑剂置于烧杯,加入去离子水,按质量比称取淀粉和PVAL,边搅拌边加入水中,置于磁力搅拌器上缓慢搅拌20 min,随后在90℃水浴条件下缓慢搅拌20 min,然后停止搅拌继续加热40 min,得到不同浓度且完全溶解的淀粉-PVAL成膜液。然后将其置于真空干燥箱中脱气至0.06 MPa,静置15 min,倒入聚碳酸酯培养皿(直径90 mm)中,烘箱40℃下干燥12 h成膜。烘干后在相对湿度65%的恒温恒湿箱中平衡48 h,揭膜。

(2) 单因素试验。

以淀粉-PVAL水溶性膜力学性能和水溶性为指标,分别探索PVAL醇解度(即物质的量分数)(74%,81%,88%,95%,99%)、料液比(即淀粉和PVAL添加量占水溶液的质量浓度)(40,50,60,70,80,90 g/L)、淀粉添加比例(在淀粉、PVAL质量之和中所占的比例)(0,20%,40%,50%,60%,80%,100%)、增塑剂甘油添加量(0,5,10,15,20 g/L)、葡萄糖的添加量(0,5,10,15,20 g/L)、淀粉类型(马铃薯原淀粉、玉米氧化淀粉、可溶性淀粉、水溶性淀粉、预糊化淀粉、羟丙基淀粉)对薄膜力学性能、水溶性的影响变化规律。

1.4 薄膜性能测定

(1) 厚度的测定。

根据GB/T 6672-2001,用薄膜测厚仪测定厚度,每张膜对称取9个点(其中1点为膜中心点),以平均值作为膜的厚度,mm。

(2) 力学性能的测定。

参照国家标准GB/T 1040.3-2006,并在此基础上进行修改:试样大小为50 mm×10 mm,设定初始夹距30 mm,以1 mm/s的速度测定薄膜断裂时的拉伸强度和断裂伸长率,每次做6个平行样,取平均值。

(3) 水溶性的测定。

参考文献[5]的方法,膜材料和水溶后膜质量的测定参考GB5009.3-2016第二法减压干燥法。将淀粉-PVAL水溶性膜剪成20 mm×20 mm,

在 60℃ 真空干燥箱中干燥 4 h, 取出后测定质量计为 M_0 。将恒重后的膜样品置于 50 mL 离心管中, 30 mL 去离子水浸没样品, 将离心管置于 100 r/min 的振荡器中振荡 10 min, 过滤后烘干记为 M_1 。前后两次质量差小于 2 mg, 即为恒重, 每组膜做 3 个平行。水溶性 (WS) 的计算公式如 (1):

$$WS\% = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: WS 为膜样品水溶性, %; W_0 为膜样品水溶前质量, g; W_1 为膜样品水溶后质量, g。

1.5 淀粉-PVAL 水溶性膜工艺优化的数据处理

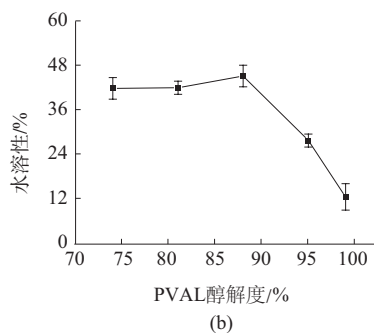
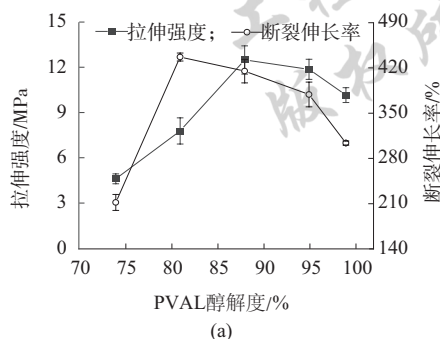
剔除失败膜的结果, 试验结果采用软件 SPSS 20 进行分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

(1) PVAL 醇解度的选择。

在其他因素 (料液比 60 g/L、淀粉添加比例 50%、甘油添加量 10 g/L、葡萄糖添加量 10 g/L、淀粉类型为马铃薯淀粉) 不变的情况下, PVAL 的醇解度 (物质的量分数) (74%, 81%, 88%, 95%, 99%) 对淀粉-PVAL 水溶性膜力学性能和水溶性的影响如图 1 所示。



a—力学性能; b—水溶性

图 1 不同 PVAL 醇解度时淀粉-PVAL 水溶性膜力学性能和水溶性

拉伸强度和断裂伸长率是衡量包装材料力学性能的主要参考因素, 良好的包装材料应具有一定的强度和韧性, 从而更好地保护包装内容物。PVAL

由于其侧基—H 和—OH 的体积较小, 可进入结晶点中而不造成应力, 故有高度结晶性, 使得 PVAL 膜透气性很小。PVAL 分子链上带有大量强极性的—OH, —OH 上的氢与电负性很强的氧原子相连, 使得氢氧键高度极化^[9], 一个—OH 上带有部分正电荷的氢, 可与另一个—OH 上带有部分负电荷的氧相互吸引^[9], 形成大量分子内和分子间氢键, 这些决定了 PVAL 虽然具有一定的水溶性, 但溶解性不够优良^[10]。水溶性膜在水中的溶解度与其醇解度、聚合度、黏度有关, 特别是醇解度。

由图 1a 可知, 随着 PVAL 醇解度的增大, 淀粉-PVAL 水溶性膜的拉伸强度和断裂伸长率均先增大再减小, 拉伸强度在醇解度 88% 时达到最大 12.53 MPa, 断裂伸长率在醇解度 81% 达到最大 437%。由图 1b 可知, PVA 醇解度为 88% 时, 水溶性膜的溶解度最高, 为 45.32%, 此后, 随着醇解度的增大水溶性降低。这是由于乙酸乙烯酯基是疏水性基团^[6], 当醇解度 < 66% 时, 残存的较多乙酸乙烯酯基不利于 PVAL 分子在水中的溶解、舒展, 使得水溶性膜的力学性能较差, 水溶性较低^[11], 醇解度 50% 的 PVAL 在水溶液中是不溶的^[12]。PVAL 是一种具有 C—C 主链和羟基侧链的聚合物, 这种简单的结构使得 PVAL 可以沿着主链形成连续均匀的分子内氢键^[13]。氢键是一种弱于共价键和离子键作用, 但在非共价作用力中又是相对较大的作用力。当 PVAL 醇解度 > 80% 时, PVAL 分子内氢键之间存在协同效应, 即醇解度的略微增加会导致氢键结合能的大幅增大^[13]。不同醇解度的 PVAL 在水中可以形成稳定的水合氢键外膜结构, 类似于“电线”外部的一层包裹塑料材料^[13]。这种结构对于 PVAL 的构象起到了稳定作用, 使得 PVAL 在水环境更加舒展, 分子链弹性表现出更加刚性的状态。当醇解度 ≥ 95% 时, PVAL 分子链上含有大量羟基基团, 其分子内易形成较强的氢键作用^[6], 使得 PVAL 与水的相互作用减弱, 不利于 PVAL 在水中的溶解, 故力学性能、水溶性降低。而醇解度 88% 的 PVAL 残存乙酸乙烯酯基体积较大, 阻碍了分子链的相互接近^[6], 分子间自由体积变大, 分子排列松散, 分子链容易形变且重新排列的可能性增大^[14], 且减弱了分子间和分子内的氢键, 使更多的羟基与水相互作用, 改善了 PVAL 的水溶性, 同时具有较好的力学性能。因此, 选择 PVAL 醇解度为 88% 进行后续实验。

(2) 淀粉和 PVAL 的料液比对水溶性膜力学性

能、水溶性的影响。

在其他因素 (PVAL 醇解度为 88%、淀粉添加比例 50%、甘油添加量为料液比的 1/6、葡萄糖添加量为料液比的 1/6、淀粉类型为马铃薯淀粉) 不变的情况下,探究淀粉和 PVAL 的料液比 (40, 50, 60, 70, 80, 90 g/L) 对水溶性膜力学性能和水溶性的影响如图 2 所示。

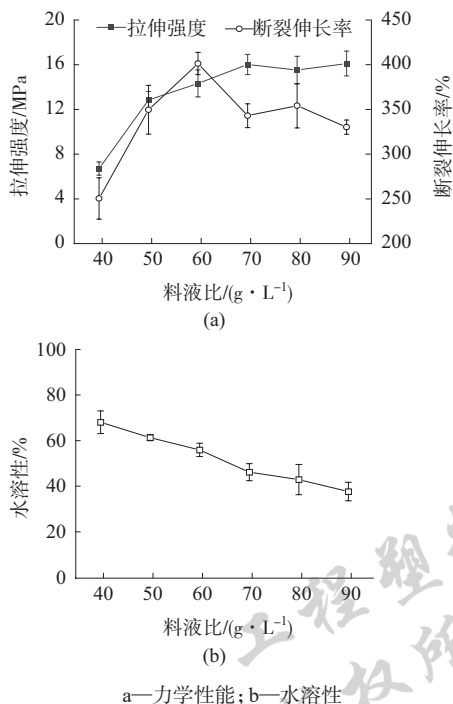


图2 不同料液比时淀粉-PVAL水溶性膜力学性能和水溶性

淀粉和 PVAL 都是多羟基高分子聚合物,二者在高温的水溶液中由于羟基和水的相互作用,会逐渐分散、溶解到水溶液中。随着料液比的增大,淀粉、PVAL 这些大分子物质相互缠结,宏观表现为成膜液黏度增大,实验中发现,当料液比 ≥ 80 g/L 时,成膜液黏度大,成膜困难,料液比为 40 g/L 时,制得的水溶性膜容易相互粘连,增加了后期测试的难度。料液比为 60 g/L 时,薄膜表面光滑平整,不会发生粘连现象。

由图 2a 可知,固定淀粉:PVAL 质量比为 1:1 时,随着料液比的增大,淀粉-PVAL 水溶性膜拉伸强度呈现不断增大的趋势,断裂伸率先增大再减小。这可能是由于料液比较低时,淀粉、PVAL 作用位点较少,无法形成致密均匀的膜结构,故力学性能较差。随着料液比的增大,淀粉-淀粉、淀粉-PVAL、PVAL-PVAL 之间均可能形成大量氢键,大分子之间相互缠结,从而形成了致密均匀的膜结构,而甘油、葡萄糖等小分子物质嵌插其中,增大了大分

子运动的自由体积,此时力学性能最佳。当料液比超过 60 g/L 时,淀粉、PVAL 形成了大量的分子间氢键,有利于分子有序排列,结晶度增大,故拉伸强度增大而断裂伸长率降低。

PVAL 是一种分子链中含有大量羟基的水溶性聚合物,具有很强的亲水性和水溶性^[12]。PVAL 的溶解是通过表面亲和润湿—溶胀—无限溶胀—溶解的过程分阶段进行的^[12],影响水溶性的因素主要醇解度、聚合度、薄膜材料的组成成分、膜厚度、膜上微孔大小^[12,14]等。由图 2b 可知,随着淀粉、PVAL 添加量的增大,水溶性逐渐减小。这可能与薄膜的厚度有关,和王振中等^[11]的研究相一致,料液比增大使得薄膜厚度增大,大分子之间相互钩挂、缠结,从而降低了水溶性。综合考虑水溶性膜的力学性能和水溶性,最终确定料液比 60 g/L 进行后续实验。

(3) 淀粉添加比例对水溶性膜力学性能、水溶性的影响。

在其他因素 (PVAL 醇解度为 88%、淀粉、PVAL 料液比为 60 g/L、甘油添加量 10 g/L、葡萄糖添加量 10 g/L、淀粉类型为马铃薯淀粉) 不变的情况下,探究淀粉添加比例 (在淀粉、PVAL 质量之和中所占的比例) (0, 20%, 40%, 50%, 60%, 80%, 100%) 对水溶性膜力学性能和水溶性影响,如图 3 所示。

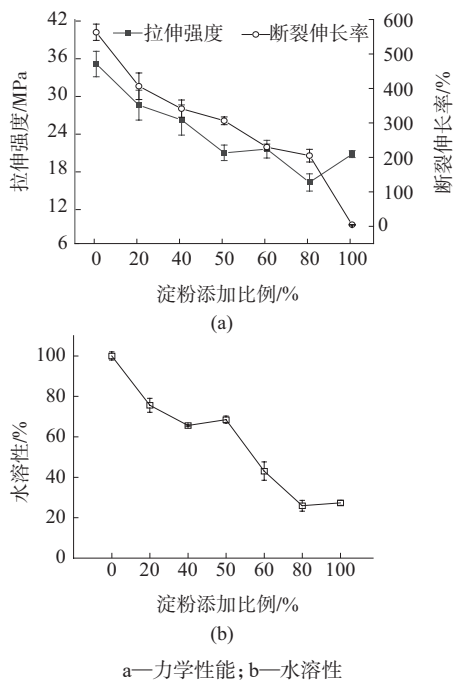


图3 不同淀粉添加比例时水溶性膜力学性能和水溶性

共混聚合物的力学性能和聚集态结构往往会随组分含量变化而不同^[9],一般含量少的组分形成分散相,含量多的组分作为连续相^[9]。由图 3a 可

知,当料液比为 60 g/L 时,淀粉添加比例从 0% 变化到 50% 时,拉伸强度和断裂伸长率均不断减小,同时水溶性膜的断裂伸长率均大于 300%,这是由于 PVAL 膜本身具有优异的力学性能,随着淀粉比例的增大,淀粉和 PVAL 发生相分离,基体中 PVAL 含量较高^[15],而淀粉颗粒刚性大,韧性差,淀粉比例的增加使得水溶性膜的力学性能降低。拉伸试验时,PVAL 沿着淀粉颗粒发生屈服而伸长^[15],样品由透明状变为不透明的雾状白色,可能是由于 PVAL 受应力作用而结晶,淀粉颗粒对光线的漫反射现象造成的^[15]。此后当淀粉添加比例超过 80% 时,拉伸强度增大而断裂伸长率继续减小,可能是由于淀粉作为连续性,含有的大量羟基基团使得分子内、分子间形成了较多氢键,阻碍了淀粉分子的相对运动,使得水溶性膜缺乏柔韧性,表现为拉伸强度增大而断裂伸长率减小。

由图 3b 可知,随着淀粉比例的不断增大,PVAL 比例的不断减小,水溶性膜的水溶性不断降低,淀粉添加比例为 0% 时,水溶性达到 100%,淀粉添加比例为 20% 时,水溶性为 76%,此后随着淀粉比例的不断增大,水溶性显著降低。这说明醇解度为 88% 的 PVAL 具有良好水溶性,部分乙酸根被羟基所取代,残存乙酸乙烯酯基体积较大,阻碍了分子链的相互接近,减弱了分子间和分子内的氢键,使更多的羟基与水相互作用,具有较高的水溶性。综合考虑水溶性膜的力学性能和水溶性,最终确定淀粉添加比例为 40% 进行后续实验。

(4) 甘油添加量对水溶性膜力学性能、水溶性的影响。

在其他因素(PVAL 醇解度为 88%、淀粉、PVAL 料液比为 60 g/L、淀粉添加比例 50%、葡萄糖添加量 10 g/L、淀粉类型为马铃薯淀粉)不变的情况下,探究甘油添加量(0,5,10,15,20 g/L)对水溶性膜力学性能和水溶性的影响如图 4 所示。

由图 4a 可知,随着甘油添加量的增大,水溶性膜的拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率先增大再减小,甘油添加量为 5 g/L 时,力学性能较好,此时拉伸强度为 26.05 MPa,断裂伸长率达到 240.41%。甘油是含有三个羟基的小分子物质,当其渗入到 PVAL、淀粉内部,与 PVAL、淀粉羟基形成分子间氢键键合^[16],打破淀粉自身分子间和分子内氢键作用^[17],解开淀粉的螺旋紧密结构,变构为松散的线型结构^[17],改变了 PVAL 大分子链的有序排列,减弱了

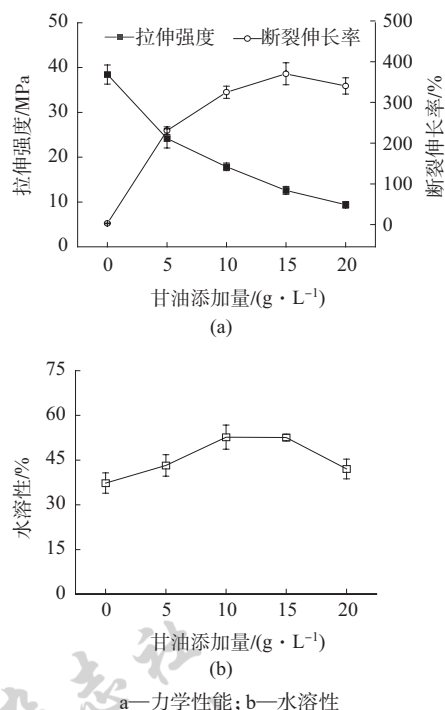


图 4 不同甘油添加量时水溶性膜力学性能和水溶性

PVAL 分子之间的作用力,妨碍了淀粉、PVAL 分子链间的氢键结合,使分子链间的间隔增大,降低了结晶度^[16],提高了其流动性。当甘油添加量达到 20 g/L 时,拉伸强度和断裂伸长率同时降低,可能是由于淀粉、PVAL 与甘油之间的作用位点是有限的,过多的甘油致使甘油本身氢键键合加剧,易产生相分离^[16],甘油从薄膜表面析出,增塑效果反而降低。由图 4b 可知,随着甘油添加量的增大,水溶性膜的水溶性先增大再减小,在甘油添加量为 10 g/L 时达到最大 52.63%。甘油是一种亲水性物质,适量的甘油添加量有助于羟基基团与水的相互作用,从而提高水溶性,而过多的添加,会使得甘油从膜表面析出,在水溶液中甘油中的羟基会相互作用形成氢键,过多的氢键反而不利于溶解。综合考虑水溶性膜的力学性能和水溶性,最终确定甘油添加量为 5 g/L 进行后续实验。

(5) 葡萄糖添加量对水溶性膜力学性能、水溶性的影响。

在其他因素(PVAL 醇解度为 88%、淀粉、PVAL 料液比为 60 g/L、淀粉添加比例 50%、甘油添加量 10 g/L、淀粉类型为马铃薯淀粉)不变的情况下,探究葡萄糖添加量(0,5,10,15,20 g/L)对水溶性膜力学性能和水溶性的影响如图 5 所示。目前,仅有少量文献以小分子糖类如葡萄糖、蔗糖、糊精等作为增塑剂,如王朋园等^[18]以甘油和木糖醇复合增

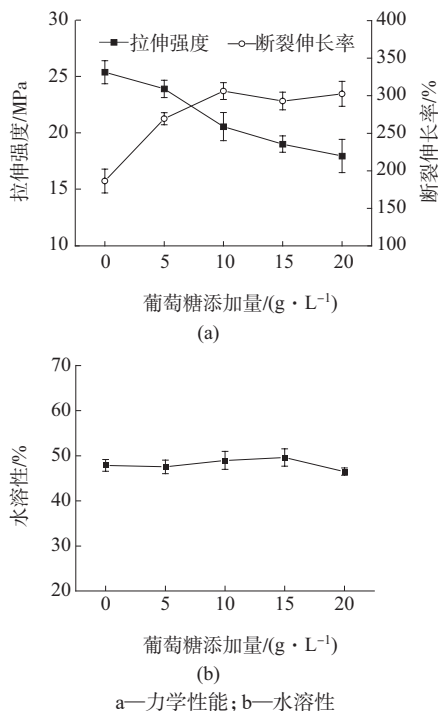


图5 不同葡萄糖添加量时水溶性膜力学性能和水溶性

塑淀粉膜,薄膜表面光滑,同时提高了断裂伸长率。Wongphan 等^[19]发现麦芽糊精具有一定的增塑作用,琼脂和麦芽糊精可控制淀粉膜在水中的溶解度。由图 5a 可知,随着葡萄糖添加量的增大,水溶性膜的拉伸强度先增大后趋于不变,断裂伸长率不断减小。由图 5b 可知,葡萄糖的添加量对水溶性没有显著性影响。这说明葡萄糖具有一定的增塑作用,可能是由于葡萄糖具有大量的羟基基团,分子量较小,与 PVAL、淀粉的羟基形成分子间氢键键合,减少了淀粉、PVAL 分子链间的氢键结合,使分子链间的间隔增大,降低了结晶度,提高了其流动性。对比图 4a、图 5a 发现,甘油的增塑效果优于葡萄糖,可能是因为甘油的相对分子量更小,更易于渗透到大分子内与氢键发生缔合,葡萄糖的分子量更大,分子链可与多条 PVAL 分子形成分子间氢键,形成类似交联网络的结构^[8],有利于拉伸强度的提高。综合考虑水溶性膜的力学性能和水溶性,最终确定葡萄糖添加量为 10 g/L 进行后续实验。

(6) 淀粉类型对水溶性膜力学性能、水溶性的影响规律。

在其他因素 (PVAL 醇解度为 88%、淀粉、PVAL 料液比为 60 g/L、淀粉添加比例 50%、甘油添加量 10 g/L、葡萄糖添加量 10 g/L) 不变的情况下,探究不同淀粉类型 (马铃薯原淀粉、玉米氧化淀粉、可溶性淀粉、水溶性淀粉、预糊化淀粉、羟丙基淀粉) 对

水溶性膜力学性能和水溶性的影响如图 6 所示。自然界植物种类繁多,淀粉来源广泛,价格低廉。但由于淀粉水溶性差、抗剪切性差等性质导致其应用受限^[20]。通过对比不同淀粉类型制备的 St-PVAL 膜的性能,有望提高水溶性膜的水溶性。羟基是淀粉分子中的活性基团,可以通过氧化、醚化、酯化反应等改性技术改善淀粉的性能^[21,22]。氧化作为淀粉改性的重要方法,主要发生在淀粉分子中 α -1,4、 α -1,6 糖苷键和羟基上,其能被氧化剂氧化成为羰基、醛基或羧基^[20],使分子发生一定的降解,从而降低糊化温度及糊化黏度,使其透明度增加、黏结力增大,具有良好的成膜性^[20]。可溶性淀粉和水溶性淀粉属于变性淀粉,区别在于水溶性淀粉可溶于冷水,而可溶性淀粉不能,只能溶于沸水中,造成这种现象的原因是它们的分子结构不同,可溶性淀粉需要进一步加工才能变成水溶性淀粉。预糊化淀粉是经物理改性后氢键断裂的 α -淀粉,在原淀粉的绿色环保、易降解等性能基础上,具有冷水稳定易溶、保水性好、黏弹性好等优点^[23]。羟丙基淀粉是淀粉在氢氧化钠为催化剂条件下与环氧丙烷醚化反应生成的,为亲核取代反应^[24]。羟丙基淀粉作药片解崩剂在医药行业中有广泛应用^[24]。

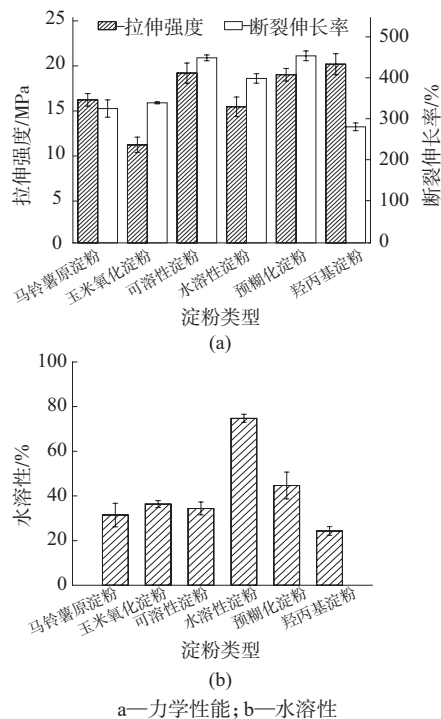


图6 不同淀粉类型时水溶性膜力学性能和水溶性

由图 6a 可知,可溶性淀粉与 PVAL 共混制得的水溶性膜的力学性能最好,其次是预糊化淀粉,二者力学性能没有显著性差异,拉伸强度可达到

18 MPa,断裂伸长率达到450%。水溶性淀粉与PVAL共混制备的水溶性膜拉伸强度可达15 MPa,断裂伸长率达到400%。由图6b可知,水溶性淀粉和PVAL制备的水溶性膜具有最高的水溶性,在室温下10 min的溶解度为74%,显著高于其他淀粉类型薄膜,因此确定水溶性淀粉进行后续试验。

2.2 正交试验结果

在单因素实验的基础上,发现PVAL醇解度、料液比、淀粉类型对水溶性膜的力学性能、水溶性的影响较大,可以确定最优水平,而淀粉添加比例(*A*)、甘油添加量(*B*)、葡萄糖添加量(*C*)这三个因素间存在交互作用,需要正交实验进一步确定最优水平,根据正交实验设计原理,设计了 $L_9(3^4)$ 表(见表1),以拉伸强度、断裂伸长率、水溶性作为衡量指标,采用“综合平衡法”确定水溶性薄膜的最佳制备工艺。

表1 $L_9(3^4)$ 正交因子水平表

水平	因素		
	<i>A</i> /%	<i>B</i> /(g·L ⁻¹)	<i>C</i> /(g·L ⁻¹)
1	20	0	5
2	40	5	10
3	60	10	15

正交试验结果见表2。在直观分析时,考虑了正交表中空白列(误差列)极差的大小,即试验误差的影响。表3为 $L_9(3^4)$ 正交试验直观分析表。

表2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

试验号	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i> (空白列)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	<i>WS</i> /%
1	1	1	1	1	44.34	155.78	74.79
2	1	2	2	2	34.87	457.02	79.37
3	1	3	3	3	33.34	520.10	84.30
4	2	1	2	3	37.38	252.77	79.49
5	2	2	3	1	27.50	450.64	84.51
6	2	3	1	2	28.53	532.83	94.03
7	3	1	3	2	20.75	286.71	95.05
8	3	2	1	3	24.39	436.93	83.95
9	3	3	2	1	12.41	452.54	93.41

表3 $L_9(3^4)$ 正交试验直观分析表

指标因素	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i> (空白列)
拉伸强度	k_1	37.52	34.16	32.42
	k_2	31.14	28.92	28.22
	k_3	19.18	24.76	27.20
	<i>R</i>	18.33	9.40	5.22
断裂伸长率	k_1	377.63	231.75	375.18
	k_2	412.08	448.20	387.44
	k_3	392.06	501.82	419.15
	<i>R</i>	34.45	270.07	43.97
<i>WS</i>	k_1	79.49	83.11	84.26
	k_2	86.01	82.61	84.09
	k_3	90.80	90.58	87.95
	<i>R</i>	11.32	7.97	3.86

表3中*k*值为各因素相同水平的指标平均值,*R*为相同因素不同水平的指标平均值中最大值和最小值之差。由表3可知,以拉伸强度为响应指标,得到最优组合为 $A_1B_1C_1$ (*A*:淀粉添加比例;*B*:甘油添加量;*C*:葡萄糖添加量),因素影响的主次为: $A > B > C$;以断裂伸长率为响应指标,得到最优组合为 $A_2B_3C_3$,影响最大的因素是*B*,而*A*,*C*几乎没影响,因为误差的极差比*A*,*C*的极差都大;以水溶性为响应指标,得到的最优组合为 $A_3B_3C_3$,影响最大的因素是*A*,其次是*B*,而*C*几乎没影响,因为误差的极差比*C*的极差大。为了进一步验证直观分析结果的可信度,对水溶性膜的拉伸强度、断裂伸长率、水溶性正交结果进行方差分析见表4~表6。在方差分析的基础上,计算各因素对试验指标变异的贡献率(因素平方和与总指标平方和之比)^[25]。

表4 拉伸强度方差分析表

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值	显著性	贡献率
<i>A</i>	1 224.167	2	612.084	37.761	0.000	0.62
<i>B</i>	398.012	2	199.006	12.277	0.000	0.20
<i>C</i>	45.323	2	22.662	1.398	0.270	0.02
<i>D</i> (误差)	324.184	20	16.209			0.16
总计	1 991.687	26				1.00

表5 断裂伸长率方差分析表

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值	显著性	贡献率
<i>A</i>	10 168.219	2	5 084.110	3.092	0.068	0.02
<i>B</i>	381 768.267	2	190 884.133	116.085	0.000	0.85
<i>C</i>	26 207.722	2	13 103.861	7.969	0.003	0.06
<i>D</i> (误差)	32 886.925	20	1 644.346			0.07
总计	451 031.133	26				1.00

表6 水溶性方差分析表

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F值	显著性	贡献率
<i>A</i>	624.208	2	312.104	8.801	0.002	0.36
<i>B</i>	322.727	2	161.364	4.550	0.024	0.19
<i>C</i>	68.789	2	34.395	0.970	0.396	0.04
<i>D</i> (误差)	709.270	20	35.464			0.41
总计	1 724.994	26				1.00

对于一般工程问题,某因素的显著性 $p \leq 0.05$,可认为该因素具有显著性影响, $p \leq 0.01$,认为该因素具有极显著影响。贡献率的大小是对该因素的重要程度进行量化,贡献率越大,则该因素对于评价指标的影响能力越强^[25]。发现各因素对于水溶性膜拉伸强度、断裂伸长率、水溶性的影响,由*p*值分析得到影响因素主次的结论与直观分析一致。对于拉伸强度,影响最大的因素是*A*,贡献率达到62%,其次是*B*,贡献率达到了20%,*C*几乎没影响。对于断裂伸长率,影响最大的因素是*B*,贡献率达到85%,而*A*,*C*几乎没影响。对于*WS*,影响最大的因素是*A*,

贡献率达到36%,B,C几乎没影响。

实验中发现甘油添加量超过5 g/L时,薄膜之间容易相互粘连,可能是甘油具有极强的亲水性和吸湿性,吸收水分子形成了大量的甘油-水流体动力复合物。关于水溶性膜,目前还没有统一的行业标准,可供参考的是塑料包装标准和企业标准。参考GB/T30768-2014对于力学性能的要求,力学性能需要满足拉伸强度 $> 25\text{ MPa}$,断裂伸长率 $> 300\%$,水溶性能完全溶解时间 $< 20\text{ min}$ 。“综合平衡法”是指在正交试验结果分析中先分别考察每个因素对各指标的影响,然后进行分析比较,确定出最好的水平,从而得到最优的试验方案^[26]。本试验的最佳制备工艺为越靠近目标值越好。考虑到水溶性膜的综合性能,以力学性能为主要指标,水溶性为辅助指标,采用“综合平衡法”得出本实验的最优工艺条件为A2B2C2,即淀粉添加比例为40%,甘油添加量为5 g/L,葡萄糖添加量为10 g/L,另外单因素确定的淀粉和PVAL的料液比为60 g/L,PVAL醇解度88%,淀粉类型为水溶性淀粉。在此条件下进行了包装验证性试验,拉伸强度达到26 MPa,断裂伸长率达到410%,10 min的WS达到85%,最佳工艺条件下制备的水溶性膜基本达到了要求。

3 结论

PVAL的醇解度、淀粉和PVAL的料液比、淀粉添加比例、增塑剂甘油的添加量对淀粉-PVAL水溶性膜力学性能、水溶性均具有显著性的影响,葡萄糖添加量对水溶性膜的力学性能具有显著性影响,而对水溶性没有显著影响。对水溶性膜拉伸强度影响最大的因素为淀粉添加比例;对水溶性膜断裂伸长率影响最大的是甘油添加量;对水溶性膜水溶性的影响最大的因素为淀粉添加比例。

该水溶性膜的最佳制备工艺为:PVAL醇解度为88%,淀粉和PVAL添加量为60 g/L,淀粉添加比例40%,甘油添加量为5 g/L,葡萄糖添加量为10 g/L,在此条件下拉伸强度达到26 MPa,断裂伸长率达到410%,10 min的水溶性达到85%,薄膜有望应用于农药、洗涤剂、水处理剂等的包装。制备的水溶性膜,淀粉的加入降低了成本,提高了生物降解率,为淀粉资源的开发利用提供了有效途径,另外葡萄糖的加入为新型增塑剂的开发提供了参考。

参考文献

[1] 余磊,李银保,张剑.水溶性聚乙烯醇在药物缓释中应用进展[J].赣南医学院学报,2016,36(6):975-979.

Yu Lei, Li Yinbao, Zhang Jian. Research on application of water-soluble PVA as drug carrier materials for slowing drug release[J]. Journal of Gannan Medical University, 2016, 36(6):975-979.

[2] 谢明珠,杨亮.变性淀粉/聚乙烯醇复合膜的研究进展[J].染整技术,2020,42(2):14-19.

Xie Mingzhu, Yang Liang. Research progress of modified starch/poly(vinyl alcohol) composite film[J]. Textile Dyeing and Finishing Journal, 2020, 42(2):14-19.

[3] 卫娟,洪静,郑学玲.酸面团发酵对小麦淀粉结构和理化性质的影响[J].河南工业大学学报:自然科学版,2021,42(2):15-21.

Wei Juan, Hong Jing, Zheng Xueling. Effect of sourdough fermentation on structural and physicochemical properties of wheat starch[J]. Journal of Henan University of Technology: Natural Science Edition, 2021, 42(2):15-21.

[4] 陈志周,牟建楼,王林,等.聚乙烯醇水溶性薄膜生产工艺研究[J].农业工程学报,2008(7):247-250.

Chen Zhizhou, Mou Jianlou, Wang Lin, et al. Optimization of filming technology of water-soluble PVA film[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008(7):247-250.

[5] 赵佳佳.羟丙基甲基纤维素/魔芋葡甘聚糖水溶性包装薄膜的制备及性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2018.

Zhao Jiajia. Preparation and properties of hydroxypropyl methyl cellulose/Konjac glucomannan water-soluble packaging film[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-tech University, 2018.

[6] 李发勇,谢东,陈明周,等.水溶性聚乙烯醇薄膜的研究综述[J].广东化工,2018,45(5):149-151.

Li Fayong, Xie Dong, Chen Mingzhou, et al. A review on water-soluble poly(vinyl alcohol) films[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(5):149-151.

[7] 吴富奇,周泽广,卢少珍,等.聚乙烯醇/木薯淀粉复合膜的制备与性能[J].塑料科技,2020,48(8):64-68.

Wu Fuqi, Zhou Zeguang, Lu Shaozhen, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/cassava starch composite film[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(8):64-68.

[8] 谢小莉,赵艳志.聚乙烯醇水溶性薄膜的配方设计与制备[J].塑料科技,2017,45(9):55-59.

Xie Xiaoli, Zhao Yanzhi. Prescription design and preparation of PVA water-soluble film[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(9):55-59.

[9] 刘锋,张康助,王晓洁.聚乙烯醇薄膜的共混改性[J].化学推进剂与高分子材料,2006(4):47-51.

Liu Feng, Zhang Kangzhu, Wang Xiaojie. Blend modification of poly(vinyl alcohol) film[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2006(4):47-51.

[10] 余华,吴龙奇,刘彩凤.水溶性聚乙烯醇薄膜的研究进展[J].材料导报,2009,23(S1):412-414.

- Yu Hua, Wu Longqi, Liu Caifeng. Research progress of water-soluble polyvinyl alcohol films[J]. Materials Review, 2009, 23 (S1):412-414.
- [11] 王振中. PVA 缓释薄膜的制备及其缓释性能的研究 [D]. 长沙: 湖南工业大学, 2010.
- Wang Zhenzhong. Research on preparing PVA release film and Its related properties[D]. Changsha: Hunan University of Technology, 2010.
- [12] 郭新风, 王斌. 聚乙烯醇的改性及应用 [J]. 辽宁化工, 2018, 47(11):1 144-1 145.
- Guo Xinfeng, Wang Bin. Modification and application of polyvinyl alcohol film[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47 (11):1 144-1 145.
- [13] 许俊. 氢键对两种常见高分子性质影响的单分子力谱研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2020.
- Xu Jun. Revealing the influences of hydrogen bonds on the properties of two common synthetic polymers by single-molecule force spectroscopy[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020.
- [14] 文舒. PVA 缓释 / 控释包装薄膜挤出吹塑的成型工艺及缓释性能研究 [D]. 长沙: 湖南工业大学, 2015.
- Wen Shu. Research on extrusion blow molding process and slow release properties of PVA slow-release/controlled-release packaging film[D]. Changsha: Hunan University of Technology, 2015.
- [15] 唐婷婷, 夏新兴, 吴立群. PVA 与淀粉成膜性能的研究 [J]. 中华纸业, 2017, 38(22):46-50.
- Tang Tingting, Xia Xinxing, Wu Liqun. A study on water soluble film property of PVA/starch at low temperature by flexible transferring[J]. China Pulp & Paper Industry, 2017, 38 (22):46-50.
- [16] 孟祥胜, 王鹏, 毛桂洁, 等. 复配增塑剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007(8):1 276-1 279.
- Meng Xiangsheng, Wang Peng, Mao Guijie, et al. Effect of plasticizer on property of films of polymer-polyvinyl alcohol[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007(8):1 276-1 279.
- [17] 胡慧. 淀粉基可生物降解材料的制备与性能研究 [D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- Hu Hui. Study on preparation and properties of starch-based biodegradable materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [18] 王朋园, 杜晓威, 刘建业, 等. 增塑剂对淀粉基复合薄膜性能的影响 [J]. 河北工业科技, 2020, 37(1):11-16.
- Wang Pengyuan, Du Xiaowei, Liu Jianye, et al. Effect of plasticizers on the properties of starch-based composite film[J]. Hebei Journal of Industrial Science & Technology, 2020, 37 (1):11-16.
- [19] Wongphan P, Harnkarnsujarit N. Characterization of starch, agar and maltodextrin blends for controlled dissolution of edible films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156:80-93.
- [20] 刘宁, 温沐潮, 张铁鹏, 等. 氧化淀粉的研究进展及其在食品领域的应用 [J]. 保鲜与加工, 2021, 21(5):134-138.
- Liu Ning, Wen Muchao, Zhang Tiepeng, et al. Research progress of oxidized starch and its application in food field[J]. Storage and Process, 2021, 21(5):134-138.
- [21] Ployetchara T, Gohtani S. Change in characteristics of film based on rice starch blended with sucrose, maltose, and trehalose after storage[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(5):1 470-1 478.
- [22] Pigowska M, Kurc B, Rymaniak U, et al. Kinetics and thermodynamics of thermal degradation of different starches and estimation the OH Group and H₂O content on the surface by TG/DTG-DTA[J]. Polymers, 2020. DOI:10.3390/polym12020357.
- [23] 曹志刚, 曹志强, 曹咏梅, 等. 预糊化淀粉的性质、应用及市场前景 [J]. 大众科技, 2016, 18(2):59-63.
- Cao Zhigang, Cao Zhiqiang, Cao Yongmei, et al. The properties, application and market prospect of pre-gelatinized starch[J]. Popular Science & Technology, 2016, 18(2):59-63.
- [24] 王凤英, 刘杰, 张海宁, 等. 羟丙基淀粉的研究进展 [J]. 现代食品, 2019(20):50-53.
- Wang Fengying, Liu Jie, Zhang Haining, et al. Research progress of hydroxypropyl starch[J]. Modern Food, 2019(20):50-53.
- [25] 任露泉. 试验优化设计与分析 [M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- Ren Luquan. Test optimization design and analysis[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [26] 王万中. 试验的设计与分析 [M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1997.
- Wang Wanzhong. Design and analysis of the test[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1997.