

高醇解度 PVAL/PEG 合金薄膜的制备及相分离研究^{*}

李阳博 张莹 项爱民

(北京工商大学材料科学与工程系,北京 100048)

摘要 采用溶液流延法制备了不同配比的聚乙烯醇(PVAL)/聚乙二醇(PEG)合金薄膜。研究了PEG含量和处理时间对PVAL/PEG合金薄膜相分离现象的影响。结果表明,PEG与PVAL的共混只是依靠物理作用结合在一起,两者之间并未发生化学变化。随着PEG含量或热处理时间的增加,合金薄膜的失重率上升,透光率下降。PEG不能稳定存在于PVAL相中,随着PEG含量或处理时间增加,PVAL与PEG会逐渐发生相分离。

关键词 PVAL/PEG合金薄膜 热处理 相分离

聚乙烯醇(PVAL)是一种可生物降解水溶性聚合物,PVAL的水溶性及高阻隔性使其在包装材料上有着广阔的发展前景^[1]。由于PVAL分子链上含有大量的羟基,能形成大量的分子内及分子间氢键,使其熔融温度和分解温度非常接近,导致难以热塑加工^[2]。尤其是高醇解度的PVAL包装复合薄膜,目前主要采用湿法流延进行加工。研究表明^[2-3],水及含羟基、氨基等基团的复合增塑体系对PVAL有着明显的增塑效果,但其与PVAL分子之间的相互作用差,易发生相分离。邹石龙等^[4]研究了甘油、己内酰胺、聚乙二醇(PEG)等对PVAL的增塑效果,发现PEG的增塑效果最好。笔者采用PEG为增塑剂,研究了PVAL/PEG合金薄膜中PEG、PVAL的相容性及相分离微观状态、PEG的含量及热处理时间对相分离的影响等。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL:醇解度99%,聚合度1700,日本Kurerey公司;

PEG:PEG400,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,北京化工厂。

1.2 主要设备与仪器

电子天平:CPA225D型,德国Sartorius公司;

真空干燥箱:DZG-6050型,海森信实验仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9245A型,上海一恒科学仪器有限公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100型,美国TA公司;

动态机械分析(DMA)仪:DMA 242C型,德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):TESCAN VEGA II型,捷克TESCAN SRO公司;

电热真空干燥箱:405型,天津实验仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:AVater370型,美国Nicolet公司。

1.3 试样制备

将PVAL在85℃水浴中溶解,配置成10%的水溶液,之后分别加入不同质量比的PEG,在110 r/min下搅拌2 h,制得PVAL/PEG共混溶液,将共混溶液静置除泡后,用溶液流延法在玻璃板上成膜,放入60℃电热恒温鼓风干燥箱中烘干1 h,取出备用。

1.4 性能测试

(1) 质量损失测试:将薄膜置于温度60℃、真空度680 mmHg的真空干燥箱中处理一段时间后取出,用无水乙醇对其进行表面处理,在电子天平上称重,并按式(1)计算其失重率及失重速率:

$$\text{失重率} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{失重速率} = \text{失重率} / \Delta t \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_1 ——热处理前试样的质量;

W_2 ——热处理后试样的质量;

Δt ——热处理时间。

(2) 光学性能测试:将制得的薄膜样品裁剪成一定尺寸后固定在铜片上进行喷金处理,利用SEM观察其形态结构;雾度按GB 2410-1980测试;

(3) DSC分析:氮气气氛,升温速率20℃/min,温度范围-40~240℃;

(4) DMA测试:试样尺寸为12 mm×6 mm×0.06 mm,采用拉伸模式,升温速率5℃/min,温度范

* 北京市教委重点资助项目(KZ201010011010)

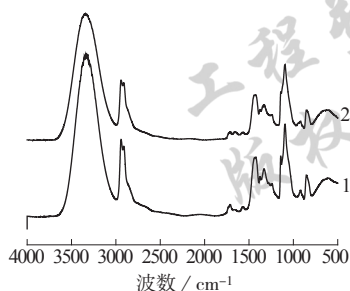
收稿日期:2010-09-26

围 $-80 \sim 180^{\circ}\text{C}$, 测试频率 10 Hz , 测试气氛为液氮。

2 结果与讨论

2.1 PVAL/PEG 合金薄膜处理前的 FTIR 分析

图 1 分别为纯 PVAL 薄膜和含 10% PEG 的 PVAL 合金薄膜的 FTIR 谱图。据参考文献^[5], 纯 PVAL 的主要红外特征吸收峰及其所对应的基团分别为: 3300 cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 基团的伸缩振动峰; 2920 cm^{-1} 处对应于分子中 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动的特征谱带; 1650 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1238 cm^{-1} 处为 $\text{COO}-$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1142 cm^{-1} 处为 PVAL 薄膜中与 PVAL 结晶区相关的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动的结晶带吸收峰, 当峰面积减少时, 结晶度下降。从图 1 可以看出, 当 PVAL 薄膜中加入 10% 的 PEG 后, 其 1142 cm^{-1} 处的峰面积明显减小, 说明 PEG 的加入减弱了 PVAL 分子间的氢键作用。但 PVAL/PEG 合金薄膜的 FTIR 谱图与以水为增塑剂的 PVAL 薄膜的 FTIR 谱图相比没有新的特征峰产生与消失。因此 PVAL、PEG 之间没有发生化学变化, 两组分之间依靠物理作用结合在一起。



1—纯 PVAL 薄膜; 2—含 10% PEG 的 PVAL 合金薄膜

图 1 PVAL 薄膜、PVAL/PEG 合金薄膜的 FTIR 谱图

2.2 失重率

图 2、图 3 示出不同 PEG 含量的 PVAL 合金薄膜在温度 60°C 、真空度 680 mmHg 的真干干燥箱中热处理不同时间的失重率。高温真空条件下对 PVAL 薄膜的热处理可以加速合金薄膜中第二相的相分离及析出, 根据时温等效原理, 可以对比得出常温下较长时间内该薄膜的增塑剂析出及性能变化情况。

由图 2 可知, 经过热处理后, 在同一时间内, 合金薄膜的失重率随着 PEG 含量的增加而呈现先降低后升高趋势。当 PEG 质量分数小于 10% 时, 失重率的变化较为平缓; 而当 PEG 的质量分数达到 10% 以上时, 失重率明显增大, 这表明 PEG 不能稳定地存在于 PVAL 合金薄膜中, 相分离现象严重。

由图 3 可知, 在同一组分下, 随着热处理时间的

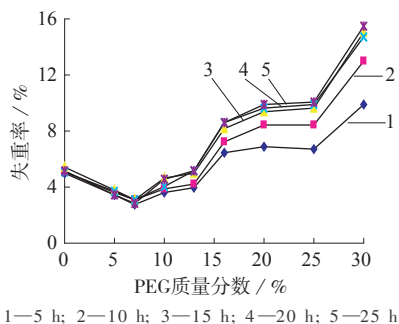


图 2 PEG 含量对失重率的影响

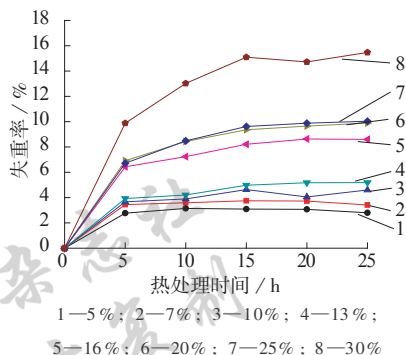


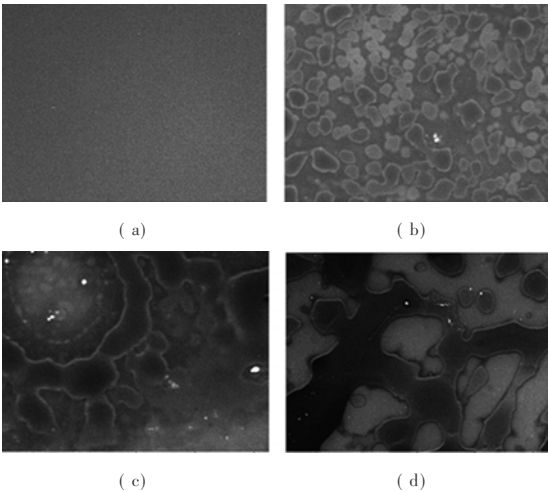
图 3 热处理时间对失重率的影响

增加, 失重率升高; 当 PEG 质量分数低于 10% 时, 热处理时间对失重率的影响并不十分明显, 当质量分数大于 10% 以后, 增加热处理时间会加速薄膜的失重。这是由于 PEG 是低聚物, 其分子的运动能力和挥发速度较快, 其与 PVAL 大分子的溶解度参数存在一定差异, 不能达到分子水平相容, 随着薄膜热处理时间的增加, PEG 与 PVAL 间并未形成化学连接, 因此, PEG 含量越大, 析出量越多。

2.3 PVAL/PEG 合金薄膜的微观形态分析

图 4 示出不同 PEG 含量的 PVAL/PEG 合金薄膜在常温常压下放置不同时间后的 SEM 照片。由图 4 可以看出, 刚制成的 PVAL/PEG 合金薄膜由于机械搅拌作用, 呈均一的相态结构, 并未发生相分离现象。随着放置时间的延长, 由于 PVAL 与 PEG 两相之间溶解度参数的差异, PEG 分子相互聚集并从 PVAL 相中分离出来, 析出薄膜表面, 形成明显的两相界面结构, 并且随着放置时间延长, PEG 的析出量增加, PEG 相从海-岛结构变化到半连续结构。

由图 4b、图 4d 可以看出, 在相同时间内, PEG 含量不同的 PVAL/PEG 合金薄膜均出现了相分离现象。但图 4d 中的 PEG 相在图中所占的面积明显比图 4b 大, 图 4b 中显示出部分连续的海-岛结构, 而图 4d 则明显出现了较多的连续相。这说明随着合金薄膜中 PEG 含量的增加, 相分离现象严重。

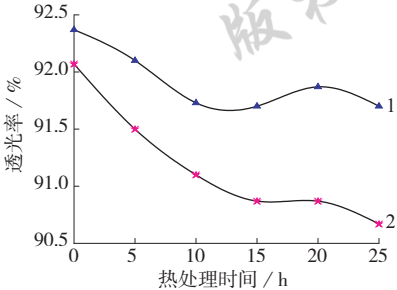


a—刚制得的 PEG 质量分数为 10% 的合金薄膜;
 b—PEG 质量分数为 10%, 放置 5 d;
 c—PEG 质量分数为 10%, 放置 10 d;
 d—PEG 质量分数为 20%, 放置 5 d

图 4 PVAL/PEG 合金薄膜的 SEM 照片

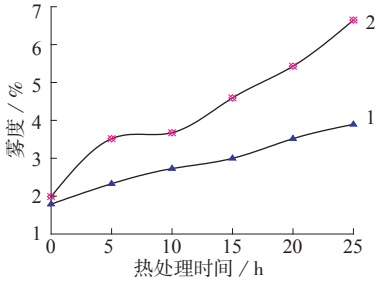
2.4 透光率和雾度

透光率和雾度是反应 PVAL/PEG 合金薄膜相容性的重要数据, 透光率越好(雾度越差), 说明材料的相容性也越好^[6]。笔者制得的合金薄膜均匀透明, 但是经过热处理或放置一段时间后, 其透光率和雾度发生了明显的变化, 如图 5、图 6 所示。



1—PEG 质量分数为 10%; 2—PEG 质量分数为 20%

图 5 热处理时间对透光率的影响



1—PEG 质量分数为 10%; 2—PEG 质量分数为 20%

图 6 热处理时间对雾度的影响

由图 5、图 6 可以看出, 对于同一组分的合金薄膜, 随着热处理时间的增加, 透光率逐渐下降, 雾度

逐渐升高。其原因在于合金薄膜中低分子量的 PEG 与 PVAL 发生了相分离, PEG 迁移到合金薄膜的表面, 从而导致透光率下降, 雾度上升。热处理时间越长, PEG 析出越多, 相分离现象越严重, 透光率下降越多, 雾度上升越快。

2.5 热处理对熔融温度的影响

选取 PEG 质量分数为 10% 的 PVAL/PEG 合金薄膜, 经热处理 25 h 后进行 DSC 测试, 并与处理前进行对比, 结果如图 7 所示。

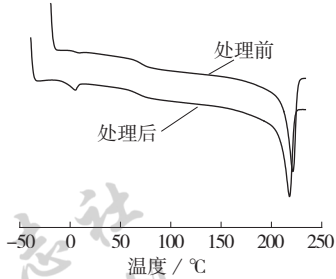


图 7 热处理前后的 DSC 曲线

由图 7 可知, 热处理后, 合金薄膜的熔融峰由处理前的 221.24℃降为 217.83℃, 同时由于 PEG 不断从 PVAL 相中分离出来, 导致热处理后合金薄膜的升温曲线上 4.94℃处出现了 PEG 的熔融峰, 而该峰在热处理前并没有出现, 说明 PEG 不能稳定地存在于 PVAL 相中, 极易发生相分离现象。

2.6 相分离的动态热力学分析

动态力学方法是研究聚合物相容性的常用方法。动态温度力学谱反映了温度对分子运动的影响, 主要体现在聚合物的玻璃化转变和次级转变方面。由于聚合物共混物的玻璃化转变温度与两种聚合物的相容程度有很大的关系, 因此, 对于完全相容的聚合物共混物显示单一的玻璃化转变温度。共混物玻璃化转变区的宽度和共混组分的相容程度有很大的关系。

图 8 为 PEG 质量分数为 5%、25% 时 PVAL/PEG 合金薄膜的 DMA 曲线。

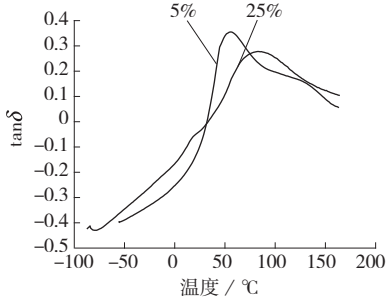


图 8 合金薄膜的 DMA 曲线

从图 8 可以看出, 当 PEG 质量分数为 5% 时, 曲线只有一个峰, 说明此时 PEG 与 PVAL 的相容性较好。但是当 PEG 的质量分数达到 25% 时, 在低温处也出现了一个转变峰, 而且玻璃化转变区的宽度增大, 这说明 PEG 与 PVAL 的相容性下降, 分离成为两相体系, 因此导致出现两个玻璃化转变温度。

3 结论

(1) FTIR 分析表明, PVAL/PEG 合金薄膜内组分之间没有发生化学变化, 仅依靠物理作用结合在一起。

(2) 失重率、光学性能测试及 SEM 分析表明, 随着 PEG 含量或热处理时间的增加, 薄膜的相分离现象严重。当 PEG 质量分数大于 10% 时, 合金薄膜即使在短时间热处理后也会出现明显的相分离。

(3) DSC 及 DMA 研究表明, 热处理后, 相分离导致合金薄膜分别出现了 PEG 和 PVAL 的各自的熔融峰。随着 PEG 含量增加, 玻璃化转变区宽度增加, 上述均表明 PEG 不能稳定存在于 PVAL 相中,

逐渐发生相分离。

参考文献

[1] Chetri P, Islam N, Dass N N. Development of a novel catalyst for solution of poly(vinyl alcohol) in nonaqueous medium[J] . Polym Sci, 1996, 34: 1613 - 1615.

[2] Jyongsik J, Dong K L. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol[J] . Polymer, 2003, 44 (26) : 8139 - 8146.

[3] Sakellariou P, Hassan A, Rowe R. Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol[J] . Eur Polym, 1993, 29 (7) : 937 - 943.

[4] 邹石龙, 何吉宇, 杨荣杰. 聚乙烯醇增塑体系的性能[J] . 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5) : 84 - 87.

[5] Daniliuc L, David C. Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid) : Correlation between the states of sorbed water and the interactions in homopolymers and their blends[J] . Polymer, 1996, 37(27) : 5129 - 5277.

[6] 吴唯. 高分子合金的相容性及其研究方法[J] . 金山油化纤, 1998(4) : 56 - 59.

STUDY ON PREPARATION AND PHASE SEPARATION OF PVAL/PEG ALLOY FILM

Li Yangbo, Zhang Ying, Xiang Aimin

(Department of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT On principle of polymer blend phase separation, a series of poly(vinyl alcohol) (PVAL) /PEG alloy films were prepared by the method of flow casting. The effect of different heat treatment time and PEG content on polymer blend phase separation were investigated. The results showed that PEG and PVAL blended together by physical action rather than chemical reaction. The weight loss rate of alloy films increased and transmittance of composite films decreased with an increase of heat treatment time and PEG content for the films. The phase separation of alloy films became serious gradually with an increase of heat treatment time or PEG content.

KEYWORDS PVAL/PEG alloy film, heat treatment, phase separation

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡		No _____
读者姓名_____	单位_____	邮政编码_____
通讯地址_____		电话_____ E-mail: _____
欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____		
广告中有关_____		的详细资料。
如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。		
山东省济南市 108 信箱杂志社		邮政编码: 250031