http://pmse.scu.edu.cn

乙二醇替代水增塑聚乙烯醇吹塑膜的制备与性能

曾 威[1,2]，石伊康[1]，吴星宇[1]，白忠宁[1]，邓金玉[1]，王劭妤[1,2]，程博闻[1,2]
（1.天津科技大学 化工与材料学院；2.天津科技大学 生物源纤维制造技术国家重点实验室，天津 300457）

摘要：水作为增塑剂在聚乙烯醇（PVA）的熔融加工过程中起到至关重要的作用，但在高温条件下水容易爆沸蒸发而影响到加工过程的稳定性和最终产品的性能。文中采用乙二醇作为水的替代增塑剂，首先利用Materials Studio软件基于分子动力学原理对PVA与增塑剂的混合模型进行模拟，分析了乙二醇替代水的可行性。发现乙二醇与PVA的相容性比水更好，结合能更大，可以有效降低PVA分子间作用力，拓宽PVA的热加工窗口，便于熔融挤出加工。然后通过挤出吹塑法制备了热塑性聚乙烯醇（TPVA）薄膜，并考察了乙二醇用量对PVA性能的影响。结果表明，随乙二醇用量的增加，TPVA的熔点和结晶度逐渐降低，熔体流动速率逐渐增大，起增塑作用的乙二醇含量不超过10.0%，且2.5%的乙二醇即可达到5.0%水的增塑效果。当乙二醇含量为10.0%时，PVA薄膜的阻隔性能优异，其氧气透过量为47.82 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1\ MPa)$，吸油率为0.215%。

关键词：聚乙烯醇；乙二醇；增塑；熔融加工；分子动力学
中图分类号：TQ325.9 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0088-09

随着环境问题日益严重，可生物降解的环保材料对社会的可持续发展显得越来越重要。聚乙烯醇（PVA）具有优良的水溶性[1]、生物相容性[2]、阻隔性[3]和成纤性[4]，尤其是具有可生物降解性[5]，越来越引起人们的关注。但PVA分子链的规整性大、结晶度高，并且分子链含有多羟基结构，使其分子内和分子间存在大量氢键，分子间作用力极大，导致其熔融温度接近分解温度，加工窗口较窄，难以进行高效率的热塑性加工[6]。要想实现PVA的熔融加工，必须进行增塑改性，以降低分子间的作用力，破坏分子链的规整性，从而降低其熔融温度，增大热加工窗口。

目前，用于PVA增塑改性的方法主要有化学改性和物理改性。化学改性主要是通过化学反应引入新的官能团改变分子结构，通过化学改性可显著提高PVA的耐水性、耐溶剂性及耐腐蚀性等性能，但化学改性存在成本高、毒性大、难以连续生产等问题。物理改性主要是在PVA中添加小分子物质或低聚物，如水、多元醇、酰胺类等来破坏其分子间氢键，改变其结晶状态，这种方法不涉及化学反应，简单高效便于工业化生产。物理改性主要以共混改性为主，是PVA熔融加工常用的一种方法。Wu等[7]通过将甘油和水作为增塑剂成功制备了热塑性聚乙烯醇用于熔融沉积成型（FDM）。结果表明，复配增塑剂能有效地破坏PVA的氢键，使PVA的熔点和结晶度显著降低。水的加入提高了熔体的流动性，但会使压缩模量降低。Zhou等[8]在以甲酰胺和水为增塑剂的基础上，将玉米淀粉（CS）和纤维素纳米纤维（CNFs）加入到PVA中，通过熔融加工制备了力学性能稳定的复合材料。甲酰胺和水与PVA分子间形成了络合物，破坏了PVA原有的氢键，降低了分子链的规整性。热分析表明PVA的熔融加工窗口拓宽至131.46 ℃。

在对PVA增塑改性时，水作为一种增塑剂虽能起到一定的增塑作用[9]，但由于水的沸点较低，在高温的熔融加工环境中剧烈蒸发经常会使样品中含有大量气泡，破坏产品的外观并严重影响其使用性能。Xu等[10]利用水为主增塑剂、己内酰胺为辅增塑

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0225
收稿日期：2022-12-31
通讯联系人：王劭妤，主要从事功能高分子材料改性方面的研究，E-mail: wsy@tust.edu.cn；
程博闻，主要从事生物质纤维材料和纳微纤维及其包装材料方面的研究，E-mail: bowenc15@163.com

剂,熔融纺丝法制备PVA纤维。由于水的存在导致加工温度较难控制,高温时水的快速蒸发影响了制品的性能,使纺丝变得困难。Liu等[11]以水为增塑剂制备改性PVA,在高温的加工环境中水的快速蒸发以及PVA树脂与螺杆之间的黏附导致熔体破裂,挤出的条状产品中含有大量气泡。通过添加磷酸三苯酯(TPP)作为润滑剂在外部形成一层润滑膜,有了一定的改善,延缓了水的挥发,避免了产品的发泡。但由于体系中起到增塑作用的非冻结水[9]含量难以控制,多余的自由水未能与PVA中的羟基结合而游离在外,在熔融加工过程中仍会产生一定的影响。本文采用乙二醇替代水作为增塑剂,对混合体系建立了微观结构模型并进行分子动力学计算,分析其增塑机制,并制备了热塑性聚乙烯醇(TPVA),利用熔融吹塑法制备了PVA薄膜,通过分析TPVA的结晶性能、流变性能、熔体流动性以及成品薄膜的各项性能,探究了乙二醇的增塑效果和代替水的可行性。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

PVA:PVA1788,聚合度1700,醇解度88%,上海滨盛化工科技有限公司;乙二醇:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水:实验室自制;增塑剂A295:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;抗氧化剂1010:纯度大约98%,天津国隆化工有限公司;爽滑剂:分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司。

哈克转矩塑化仪:RTOI-06/02,广州市普通实验分析仪器有限公司;高速混合机:FM117,天津泰斯特有限公司;数显鼓风干燥箱:101-3,上海叶拓仪器仪表有限公司;双螺杆挤出机:PLE330,昆山科信橡塑机械有限公司;吹膜机:BRABENDER,德国布拉本德有限公司。

1.2　TPVA样品的制备

将PVA粉料放入温度设置为80 ℃的鼓风干燥箱中干燥5 h。干燥冷却后将PVA粉料与复配增塑剂按一定比例(Tab.1)混合加入高速混合机中高速搅拌,混合均匀后放入80 ℃的烘箱中高温预塑化8 h。最后将预塑化的PVA粉料加入到哈克转矩塑化仪中熔融塑化8 min制得TPVA,封装备用。转矩塑化仪3段温度分别设定为175 ℃,180 ℃和175 ℃,转速为30 r/min。

1.3　PVA薄膜的制备

将塑化好的TPVA样品经过双螺杆挤出机熔融挤出冷却后造粒,将造好的粒料加入到吹膜机中吹塑PVA薄膜。挤出机温度设定区间为120~180 ℃,吹膜机设定温度区间为170~185 ℃。

1.4　测试与表征

1.4.1　红外光谱分析:,使用傅里叶变换红外光谱仪(iCAN9,天津市能谱科技有限公司)采用ATR法分析乙二醇加入前后PVA基体的结构变化情况。测试波数范围为600～4000 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1},扫描次数为16次。

1.4.2　DSC分析:将5～10 mg样品放入不锈钢坩埚密封后,采用差示扫描量热仪(204F1,德国耐驰仪器制造有限公司)对样品进行DSC分析并计算结晶度。在氮气气氛中,气体的流动速率为50 mL/min,首先以10 ℃/min的速率自20 ℃升温至220 ℃,保持3 min以消除热历史,然后以10 ℃/min的速率降温至20 ℃,保持3 min,最后再以10 ℃/min的速率升温至220 ℃,记录试样的二次升温曲线,并计算样品的结晶度。结晶度的计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^0_m \times W_m} \tag{1}$$

式中:X_c——样品的结晶度,%;ΔH——样品的熔融焓,J/g;ΔH^0_m=169 J/g,为PVA100%结晶时的熔融焓;W_m——PVA在共混物中所占的质量分数,%。

1.4.3　XRD分析:采用X射线衍射仪(XRD-6100型,日本岛津公司)对样品的晶体结构进行测试(铜靶,λ=0.1541 nm)。扫描速率为5 (°)/min,扫描范围为5°～70°。

1.4.4　流变性能测试:采用哈克转矩塑化仪(RTOI-06/02,广州市普通实验分析仪器有限公司)对PVA

Tab. 1　Formulation of TPVA samples

Sample number	1	2	3	4	5	6	2'
w(EG)/%	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	0
w(H_2O)/%	0	0	0	0	0	0	5.0

note: the mass fraction of plasticizer A295, slacker and antioxidant 1010 is 20%, 0.5% and 0.5%, respectively

混合粉料进行熔融塑化和平衡转矩测量。3段温度分别设定为175 ℃，180 ℃和175 ℃，转速为30 r/min，运行时间为8 min。

1.4.5 熔体流动速率（MFR）测试：采用熔体流动速率仪（RL-Z1B1，上海思尔达科学仪器有限公司）按照国标GB/T 3682-2000进行MFR测试。料筒温度为190 ℃，负荷为2.160 kg，口模直径为(2.095±0.005) mm、长度为(8.000±0.025) mm，预热时间为4 min。

1.4.6 力学性能测试：采用电子万能试验机（103A，深圳万测试验设备有限公司）按照国标GB/T 1040.3—2006进行拉伸强度和断裂伸长率测试。将薄膜裁成标准哑铃型小样条，设置拉伸速度为100 mm/min，每组测试5个，最终结果取平均值。

1.4.7 氧气透过量（GTR）测试：采用压差法气体渗透仪（Basic201，济南兰光机电技术有限公司）按照国标GB/T 1038—2000测试薄膜的氧气透过量。选取厚度均匀且无质量问题的薄膜用专用取样器裁成直径97 mm的样片，在温度23 ℃，湿度50%RH条件下，每组实验薄膜测试5次，最终结果取平均值。

1.4.8 对油的阻隔性能测试：选取厚度均匀的PVA薄膜，将薄膜裁成边长2 cm的小样片并称量其初始质量（m_a），将薄膜放入食用油中保持25 ℃浸泡1 d取出，用吸油纸将表面多余的食用油吸除，再次称量质量记为m_1，计算薄膜的吸油率，每组实验测5个，最终结果取平均值。薄膜吸油率（ΔM_1）的计算公式如式(2)

$$\Delta M_1 = \frac{m_1 - m_a}{m_a} \tag{2}$$

1.4.9 增塑剂短期迁移率测试：采用与上述相同的方法裁取PVA薄膜，称量薄膜的初始质量m_b，将薄膜放入设定温度为80 ℃的烘箱中，静置12 h取出，用酒精棉球擦拭薄膜表面待其蒸发完全后，再次称量其质量记为m_2，计算薄膜的增塑剂迁移率，每组实验测5个，最终结果取平均值。增塑剂迁移率ΔM_2计算公式如式(3)

$$\Delta M_2 = \frac{m_b - m_2}{m_b} \tag{3}$$

2 结果与讨论

2.1 微观模型的建立和分子动力学计算

利用Materials Studio（MS）软件基于分子动力学原理的Forcite模块对PVA与增塑剂的微观混合模型进行计算分析。首先通过MS软件中Visualizer模块分别构建了水分子、乙二醇分子和乙烯醇分子，并以乙烯醇分子为重复结构单元构建了聚合度为20的PVA大分子作为数据模拟中PVA的代替。对构建的3种分子采用Smart Minimizer方法进行优化，使其能量最小化，最终得到稳定的空间结构。经MS软件计算水的键角约为105°，乙二醇中羟基与碳原子形成的键角约为109°，二者空间构象相近，乙二醇分子空间体积更大，插入到PVA分子链中，可以赋予PVA分子链更大的活动空间，能更有效地降低PVA分子间作用力，因此可能起到更好的增塑作用。

在对混合体系进行计算分析之前，首先用MS软件中的Amorphous Cell模块建立了混合体系微观结构模型，设定PVA分子链数目为10，初始密度为1.3 g/cm，PVA和水/乙二醇的质量分数为95:5。并对微观结构模型进行了几何结构优化和动力学平衡模拟来平衡体系。首先采用Forcite模块中的Geometry Optimization对混合物结构模型进行几何结构优化，设置温度为常温（298 K），算法选择Smart，立场选择COMPASSII，得到能量最稳定的微观结构模型。然后采用Forcite模块中的Dynamics进行动力学平衡，分别采用NVT和NPT系综来平衡几何结构，计算采用的时间步长为1 fs，模拟时间设定为100 ps，平衡结构如Fig.1所示。

2.1.1 相容性：相容性是不同物质混合在一起时，彼此之间能够分散均匀的能力，是衡量共混物体系的一个重要参数。2种物质相容性的好坏可以用溶度参数来判断，其计算公式为

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{v}} = \sqrt{CED} \tag{4}$$

式中：δ——溶度参数，$(J/cm^3)^{1/2}$；E_{coh}——内聚能，J；v——物质的量混合体积，cm^3；CED——内聚能密度，J/cm^3。

Tab. 2 Solubility parameters of PVA and H_2O/EG microstructure model

Microstructure model	$\delta/(J\cdot cm^{-3})^{1/2}$
PVA	24.0
PVA and H_2O	25.2
PVA and EG	24.5

通过MS软件Forcite模块中的内聚能密度（Cohesive energy density）计算最终平衡结构的溶度参数。计算结果如Tab.2所示。根据相似相容原理，共混体系和PVA体系的溶度参数差值越小，即

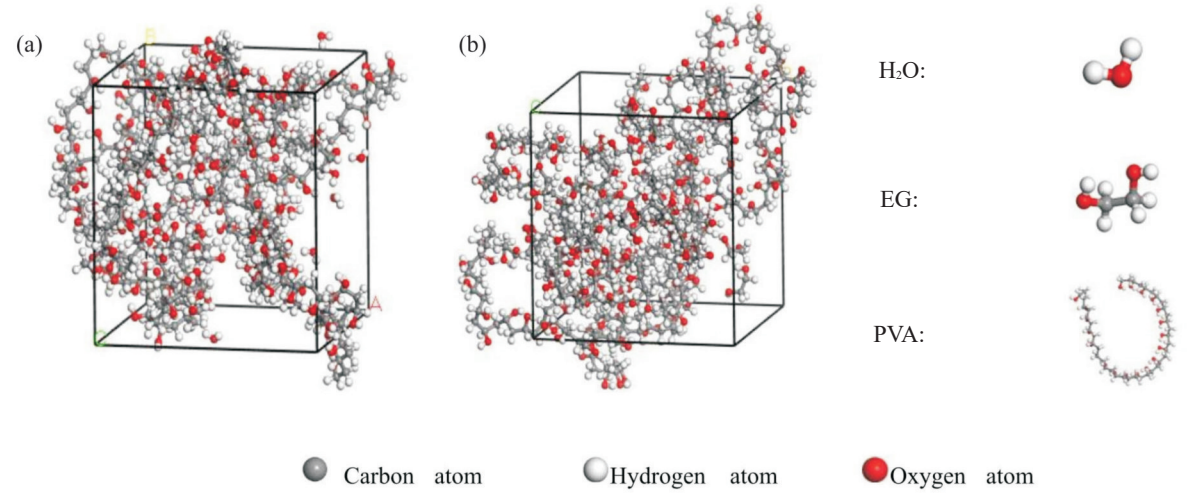


Fig. 1 Microstructure model: (a)PVA and H_2O; (b)PVA and EG

Tab. 3 Binding energies of PVA and H_2O/EG microstructure model　　kJ/mol

Microstructure model	E_{mix}	E_{PVA}	E_z	E_{bind}
PVA and H_2O	-11886.572	-14187.400	-40.221	2341.048
PVA and EG	-12841.918	-15088.638	-448.270	2694.990

加入的增塑剂的溶度参数与PVA的溶度参数相近，则理论相容性越好[12]。通过比较发现，乙二醇体系与PVA的溶度参数更接近，差值更小，说明乙二醇与水相比，和PVA的相容性可能更好。

2.1.2 结合能：结合能的大小可反映增塑剂与PVA之间相互作用的强弱。结合能越大，增塑剂与PVA的相互作用越强，稳定性越好。计算公式如式(5)

$$E_{bind} = E_{mix} - E_{PVA} - E_z \quad (5)$$

式中：E_{bind}——混合体系的结合能；E_{mix}——混合体系的总能量；E_{PVA}和E_z——分别为PVA和增塑剂单独存在时体系的能量。Tab.3为2种体系的结合能数据，从表中看出，乙二醇增塑体系的结合能比水增塑体系的结合能大。说明乙二醇与PVA的相互作用更强，形成的混合体系的稳定性更好。增塑剂与PVA的结合会降低PVA分子间的作用力。结合能越大，降低PVA分子间的作用力越强，说明增塑剂的增塑效果越好。乙二醇作为增塑剂，与水相比和PVA的结合能更大，表明乙二醇可能具有更优异的增塑效果。从微观层面说明乙二醇增塑后聚合物分子间的相互作用力更低，分子链段的运动更加舒展，增塑效果更加显著。乙二醇分子中含有2个羟基，对PVA有2个进攻位点可形成2个氢键，并且其体积比水分子稍大，作用于PVA分子间可拓宽的分子间距离变大。因此通过模拟计算得出，乙二醇可代替水用于增塑PVA，并且增塑效果优于水。

对比其他醇类小分子，除了空间构象与水相似以外，乙二醇的物理性质也更适合作为水的替代增塑剂使用。甲醇、乙醇虽为相对分子质量小、结构简单的醇类增塑剂，但其沸点较低，很难作为熔融加工的增塑剂。1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等虽然与乙二醇都具有2个羟基且熔点较高，但黏度较大，进入PVA起到增塑作用所需的能量较大，而乙二醇黏度小（常温时为0.0173 Pa·s），容易渗入PVA分子链间迅速发生作用，因此选择乙二醇作为水的替代增塑剂。

2.2 TPVA的红外光谱

纯PVA与TPVA的红外光谱如Fig.2所示。在纯PVA谱图中，3429 cm^{-1}处是—OH特征吸收峰，3000～3500 cm^{-1}处为羟基伸缩振动峰，2925 cm^{-1}处是—CH_2非对称伸缩振动吸收峰，1741 cm^{-1}处为酯基上的C=O伸缩振动峰，1435 cm^{-1}处为—CH_2对称弯曲振动峰，1243 cm^{-1}处为O—H的弯曲振动峰，1093 cm^{-1}处为C—O伸缩振动引起的羟基特征吸收峰，1035 cm^{-1}处为C—C伸缩振动引起的碳链特征峰。从图中可以得出，纯PVA红外光谱图中3429 cm^{-1}附近的羟基特征吸收峰为PVA分子内部的氢键

吸收峰，在经过增塑体系改性后发生了蓝移，强度和形状都有一定的变化，这是由于小分子增塑剂的羟基与PVA大分子中的羟基形成了新的氢键，破坏了分子链的规整性，减弱了PVA分子间原有的氢键作用，并且经过对比发现并没有形成新的特征峰，说明增塑剂与PVA并没有发生化学反应。随着乙二醇含量的增加—OH特征吸收峰减弱，说明乙二醇与—OH相互作用导致PVA中的自由羟基数量减少，大分子间作用力降低，强度下降。同时在1093 cm^{-1}和1035 cm^{-1}处分别为PVA的仲醇与伯醇的伸缩振动峰，在添加增塑剂后明显增强，是由于小分子增塑剂进入到PVA大分子内部键合造成的。

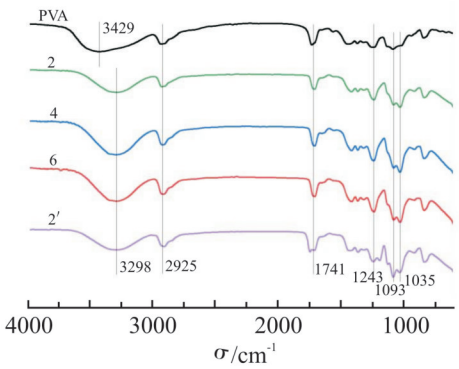


Fig. 2 FT-IR spectra of PVA and modified TPVA with different plasticizing systems

2.3 乙二醇对TPVA结晶性能的影响

Tab.4为不同增塑体系改性的TPVA的热力学参数。从Tab.4中看出，随着乙二醇添加量的增加，PVA的熔点和结晶度有着显著的降低。乙二醇首先进入PVA的非晶区与PVA中的羟基形成氢键，破坏了分子间作用力，增大了分子间距离，从而提高了分子链段的流动性，使其熔点降低。对PVA分子间氢键破坏的同时，部分增塑剂进入到结晶区降低了原有分子链的规整性，使其结晶度下降。纯PVA的熔融焓为34.1 J/g，熔点为190.7 ℃，结晶度为20.3%。经过增塑改性TPVA的熔点和结晶度分别降到157.7 ℃和1.1%，热加工窗口逐渐扩大，说明乙二醇可改善PVA的熔融加工性能。但当乙二醇的添加量超过10.0%时，降低不再明显，表明乙二醇的增塑效果趋近饱和，过量的乙二醇很难再与PVA中的羟基结合起到增塑作用，因此乙二醇的添加量不宜过多。相较于水作为增塑剂（Tab.4中的2'），乙二醇的添加量为2.5%即可达到水添加量为5.0%时的增塑效果，当添加量相同时乙二醇增塑的TPVA熔点和结晶度更低，说明乙二醇更容易与PVA上的羟基结合，增塑效果优于水，与MS模拟的结果一致。

Tab. 4 Thermodynamic parameters of modified TPVA with different plasticizing systems

Sample number	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_m/℃	X_c/%
1	5.9	163.3	3.5
2	4.7	162.0	2.8
3	3.4	160.6	2.0
4	2.9	158.2	1.7
5	2.3	158.0	1.4
6	1.9	157.7	1.1
2'	8.9	164.1	5.3

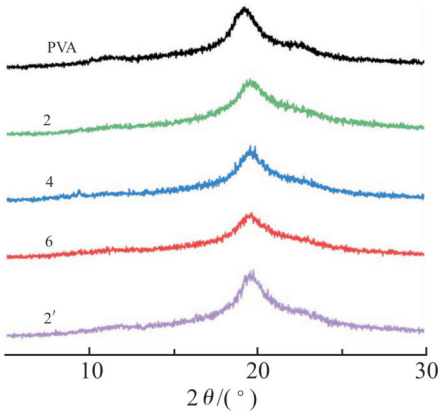


Fig. 3 XRD patterns of PVA and modified TPVA with different plasticizing systems

X射线衍射分析结果（Fig.3）表明，在2θ=19.2°处结晶峰的半高宽随乙二醇含量的增加变得越来越大，说明经过增塑改性后PVA的结晶度下降，这是因为PVA分子链之间的氢键遭到破坏，PVA分子链规整性降低的结果。Fig.3中也可看出，增塑剂并未改变PVA的衍射角，只使结晶峰的强度降低，说明增塑剂并未改变PVA的晶型，只是降低了PVA的结晶度。通过比较可看出，乙二醇增塑PVA的结晶峰强度比水增塑的结晶峰强度低，也说明乙二醇的增塑效果更好，与DSC结果相一致。

2.4 乙二醇对TPVA流变性能的影响

密炼过程中的塑化时间和平衡扭矩可以用来考察增塑体系对TPVA的塑化效果。塑化时间长短可以在一定程度上说明在预塑化时增塑剂在基体中扩散的速度。塑化时间长说明塑化剂在基体中扩散慢。随着乙二醇含量的增加，塑化时间变化不大，表明乙二醇的含量对其在PVA基体中的扩散没有太大的影响，这可能与其较低的黏度有关。达到平衡扭矩时，增塑剂已经完全进入到PVA分子链

中,平衡扭矩的高低可以代表塑化效果的好坏,一般数值越低代表塑化效果越好。随着乙二醇含量的增加,可以从Tab.5中看出,平衡扭矩逐渐降低,说明乙二醇可有效降低PVA分子间作用力使其充分塑化,提高其熔融流动性,使平衡扭矩降低。

Tab. 5 Rheological properties of TPVA with different plasticizers

Sample number	Time of plasticizing/s	Torque of balance/(N·m)
1	123	29.8
2	126	25.6
3	130	22.7
4	128	20.2
5	122	17.7
6	124	15.9
2'	91	30.0

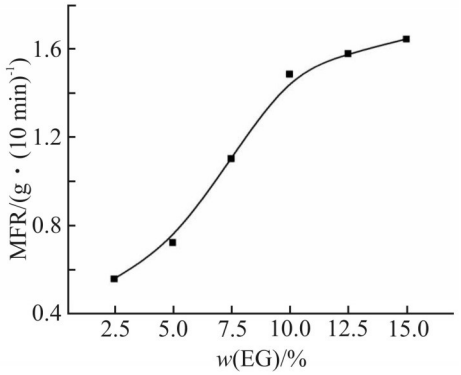


Fig. 4 Effect of ethylene glycol content on melt flow rate of TPVA

通过乙二醇和水的对比可知,采用乙二醇做增塑剂时塑化时间较长,这是由于乙二醇的分子比水分子大,渗透入PVA基体中比水困难,因此加水后平衡扭矩出现较早。但通过MS模拟以及DSC与XRD分析可知,乙二醇与PVA分子间作用力更强,更容易降低PVA分子间作用力,并产生一定的润滑作用,因此其平衡扭矩更低,熔融加工性也更好。

2.5 乙二醇对TPVA熔体流动速率的影响

Fig.4为乙二醇用量对TPVA的MFR影响。可以看出,随着乙二醇添加量的增加MFR也逐渐增加。当添加量较低时,乙二醇虽起到一定的增塑作用,但效果不明显,熔体流动性较差;当添加量增加,更多的乙二醇小分子进入到PVA大分子链间,对原有体系的氢键和结晶区进行破坏,降低了大分子排列的规整度,提高了分子链的流动性,使体系的黏度降低,分子间的作用力降低、摩擦力下降。但随着乙二醇含量的继续增加,PVA基体能够吸收乙二醇的能力逐渐趋于饱和,增塑效果改善不再明显。增塑体系中分别添加5.0%水和2.5%乙二醇时,对TPVA的MFR影响几乎一样,分别为0.524 g/10 min和0.556 g/10 min,说明两者对PVA熔体流动性的改善达到同等效果,这可能和乙二醇较大的分子体积有关,因此,相同用量下,乙二醇增塑的PVA流动性更好,达到0.721 g/10 min。

2.6 乙二醇对PVA薄膜力学性能的影响

Tab.6为乙二醇用量对PVA薄膜力学性能的影响。从Tab.6中可以看出,随着乙二醇含量的增加,薄膜的弹性模量和拉伸强度逐渐降低,断裂伸长率逐渐升高。乙二醇添加量由2.5%增加到15.0%时,弹性模量从44.5 MPa降低到33.4 MPa,拉伸强度从47.6 MPa降低到36.6 MPa,断裂伸长率从725.6%升高到869.8%。当乙二醇的添加量超过10.0%后,拉伸强度和弹性模量不再显著下降,断裂伸长率也趋于稳定,可能原因为PVA吸收乙二醇的量趋于饱和。增塑剂水的质量分数一般为5.0%时可以在保

Tab. 6 Effect of ethylene glycol content on mechanical properties of PVA films

Sample number	Elastic modulus /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
1	44.5±0.3	47.6±0.2	725.6±5.3
2	41.0±0.6	45.3±0.5	735.7±6.5
3	38.2±0.5	42.4±0.6	793.6±9.7
4	35.0±0.6	39.5±0.7	855.2±7.5
5	34.5±0.2	38.5±0.3	860.7±4.6
6	33.4±0.3	36.6±0.6	869.8±6.2
2'	55.5±0.5	48.3±0.4	516.6±7.1

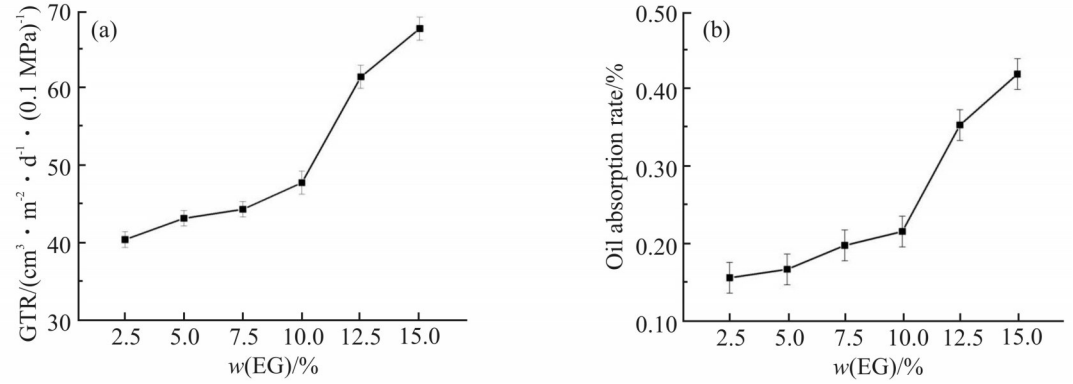


Fig. 5 Barrier properties of different PVA film samples
(a): GTR test; (b): oil absorption rate test

证力学性能的同时起到更好的增塑作用[13]。5.0%水的加入使PVA薄膜的弹性模量和拉伸强度分别达到55.5 MPa和48.3 MPa，断裂伸长率为516.6%，和乙二醇相比，薄膜保持了较强的刚性，这也表明乙二醇相对于水来说具有更优异的增塑效果，能够进一步破坏PVA分子内和分子间的氢键，提高PVA大分子链的流动性，使PVA薄膜的柔韧性增加，弹性模量降低。

2.7 PVA薄膜的阻隔性能

PVA的高度结晶性和分子之间的强相互作用使其具有良好的阻隔性。由于纯PVA无法直接熔融加工，所以采用溶液流延法制备纯PVA薄膜。测试纯PVA薄膜的氧气透过量为29.20 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1$ MPa)、吸油率为0.10%。由于小分子增塑剂的加入会破坏PVA的结晶性，降低薄膜密度，同时增塑剂插入到分子链间，与大分子链上的羟基生成氢键，增大了分子链间的距离，会使PVA薄膜的阻隔性有所降低。由Fig.5(a)可以看出，随乙二醇添加量的增加，氧气透过量缓慢增加，超过10.0%后显著上升，可能是过多的乙二醇游离在PVA基体分子链间，在起到一定润滑作用的同时，增加了PVA分子链的运动能力，扩大了分子间隙，从而使得氧气透过量有较大上升。经测量目前市售的2款主要成分分别为HDPE和PLA塑料袋的氧气透过量分别为2566.60 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1$ MPa)和1233.77 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1$ MPa)，与之相比，PVA薄膜具有良好的氧气阻隔性。

乙二醇含量对PVA薄膜吸油率的影响如Fig.5(b)所示。可以观察到，随着乙二醇量的增加，吸油率总体上呈现上升的趋势，且变化规律与GTR测试结果相似。在乙二醇含量小于10.0%时，吸油率基本维持在0.19%左右，变化不大，当乙二醇用量超过10.0%，吸油率开始呈现快速上升的趋势，添加量为15.0%时，吸油率增加了将近1倍。与之相比，同样条件下，市售的主要成分为HDPE和PLA薄膜的吸油率分别为2.10%和2.81%，远高于PVA薄膜，说明PVA薄膜在实际应用场景中可以提供较好的耐油性。

乙二醇增塑改性PVA，增大了热加工窗口，便于工业化连续生产，其薄膜制品具有较好的柔韧性和优良的氧气阻隔性及耐油性，根据GB/T 24334-2009标准，氧气透过量低于85 $cm^3/(m^2 \cdot d \cdot 0.1$ MPa)属于高阻隔薄膜领域，乙二醇替代水增塑PVA吹塑膜有望在该领域应用，可用于制造塑料袋或复合包装薄膜。

2.8 PVA薄膜的增塑剂短期迁移率

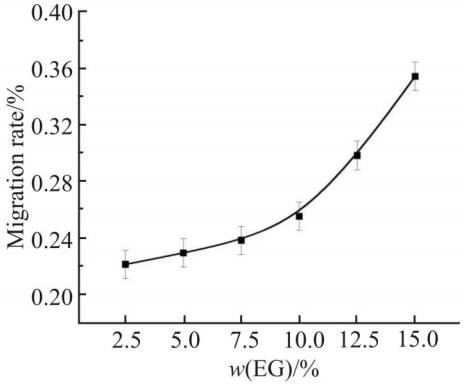


Fig. 6 Migration rate of different PVA film samples

由于小分子增塑剂与PVA分子之间无化学键进行强结合，PVA薄膜熔融加工时加入的增塑剂在长期使用过程中有从PVA基体中迁移或析出的倾

向。乙二醇在PVA基体中的加速迁移实验结果如Fig.6所示,总体而言,乙二醇在PVA基体中的短期迁移速率很低,随着乙二醇添加量的增加,迁移率缓慢上升,超过10.0%以后,呈现快速上升的趋势。部分乙二醇与PVA分子链通过氢键结合,固定在基体中起到增塑剂的作用,游离的相对较少。当乙二醇含量超过10.0%时,迁移率呈现相对较快的增长,也说明此时部分乙二醇分子与PVA基体间的作用力较弱,起增塑作用的乙二醇分子趋于饱和,PVA分子链间游离的乙二醇增加,这部分乙二醇容易析出。这一现象与前期熔体流动速率、阻隔性能测试等结果一致。因此,乙二醇代替水进行PVA增塑时,用量不宜超过10.0%。

3　结论

(1)利用Materials Studio软件对混合体系进行模拟计算相容性和结合能,结果表明,当质量分数相同时,乙二醇和PVA的相容性更好,结合能更大,可以替代水作为PVA增塑剂使用。乙二醇作为与水结构类似的液体增塑剂,沸点(197.3 ℃)更高,可以减少熔融工过程中增塑剂的挥发。

(2)随着乙二醇含量增加,PVA薄膜的韧性得到明显改善,断裂伸长率可达869.8%,且薄膜具有良好的氧气阻隔性和耐油性,扩大了薄膜的应用领域。但10.0%的乙二醇添加量已达到增塑作用的极值,继续添加,乙二醇只会单纯起到润滑作用并且会产生析出。

(3)通过乙二醇替代水作为增塑剂使PVA熔体的流动性更大,提升了熔融加工温度,进一步扩大了热加工窗口,有利于更高温度下的熔融加工。

参考文献:

[1] Xiao G, Zhang L G, He S, *et al*. Rewritable superhydrophobic coatings fabricated using water- soluble polyvinylalcohol [J]. Materials & Design, 2020, 196: 109-112.

[2] Leitão A F, Gupta S, Silva J P, *et al*. Hemocompatibility study of a bacterial cellulose/polyvinyl alcohol nanocomposite [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 111: 493-502.

[3] Cazón P, Vázquez M, Velazquez G. Cellulose- glycerol- polyvinyl alcohol composite films for food packaging: evaluation of water adsorption, mechanical properties, light- barrier properties and transparency [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 195: 432-443.

[4] 孙复钱, 王小玉, 胡银, 等. 聚乙烯醇/氧化淀粉/二氧化钛复合纳米纤维膜的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2): 155-159.
Sun F Q, Wang X Y, Hu Y, *et al*. Preparation of poly(vinyl alcohol)/oxidized starch/titanium dioxide composite nanofiber membrane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2): 155-159.

[5] Li T T, Zhang Y, Ling L, *et al*. Manufacture and characteristics of HA- electrodeposited polylactic acid/polyvinyl alcohol biodegradable braided scaffolds [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 103: 555-556.

[6] 王琪, 李莉, 陈宁, 等. 聚乙烯醇热塑加工的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 192-197.
Wang Q, Li L, Chen N, *et al*. Study on thermoplastic processing of polyvinyl alcohol [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2): 192-197.

[7] Wu J, Chen N, Wang Q. Preparation of novel thermoplastic poly (vinyl alcohol) with improved processability for fused deposition modeling [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29: 42-56.

[8] Zhou P, Luo Y, Lv Z, *et al*. Melt-processed poly (vinyl alcohol)/ corn starch/nanocellulose composites with improved mechanical properties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 1903-1910.

[9] 李远莉, 李莉, 陈宁, 等. 水在聚乙烯醇/水体系中的状态及氢键作用 [J]. 塑料, 2011, 40(4): 1-4.
Li Y L, Li L, Chen N, *et al*. The water states in poly(vinyl alcohol)/ water and their h-bonds [J]. Plastics, 2011, 40(4): 1-4.

[10] Xu Y, Wang Y, Zou L, *et al*. The investigation plasticizing mechanism on poly (vinyl alcohol)/water/caprolactam system and the preparation of raw PVA fibers by melt spinning [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020, 474: 052032- 052036.

[11] Liu P, Chen W, Liu Y, *et al*. Thermal melt processing to prepare halogen- free flame retardant poly(vinyl alcohol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 109: 261-269.

[12] 王汇淄. 低聚型聚酯增塑剂的合成、改性及性能研究[D]. 青岛:

青岛科技大学, 2020.

Wang H Z. Synthesis, modification and properties research of low poly polyester plasticizer[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.

[13] Ding H, Lin S, Li L. Effects of water on drawability, structure, and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) melt- spun fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45436-45437.

Preparation and Properties of Ethylene Glycol Instead of Water Plasticized Polyvinyl Alcohol Blow Plastic Film

Wei Zeng[1,2], Yikang Shi[1], Xingyu Wu[1], Zhongning Bai[1], Jinyu Deng[1], Shaoyu Wang[1,2], Bowen Cheng[1,2]

(*1.College of Chemical Engineering and Materials, Tianjin University of Science and Technology; 2. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology，Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457,China*)

ABSTRACT: Water, as plasticizer, plays an important role in the melting process of polyvinyl alcohol(PVA), but it is easy to boil and evaporate at high temperatures, which affects the stability of processing process and the performance of final products. This paper used ethylene glycol as an alternative plasticizer for water. Firstly, the mixing model of PVA and plasticizer was simulated using Materials Studio software based on the principle of molecular dynamics, and the feasibility of ethylene glycol as alternative to water was analyzed. It is found that compared with water molecules, ethylene glycol has better compatibility with PVA and greater binding energy, which can effectively reduce the PVA intermolecular force, widen the hot processing window of PVA, and facilitate the melt extrusion process. Then thermoplastic polyvinyl alcohol (TPVA) films were prepared by extrusion blow molding, and the effect of ethylene glycol content on the performance of PVA was investigated. The results show that the melting point and crystallinity of TPVA decrease gradually with the increase of ethylene glycol content, and the melt flow rate increase gradually. The content of ethylene glycol is less than 10.0%, and 2.5% ethylene glycol can achieve the plasticizing effect of 5.0% water. When the content of ethylene glycol is 10.0%, the oxygen permeability of PVA film is 47.82 $cm^3/ (m^2 \cdot d \cdot 0.1$ MPa), and the oil absorption rate is 0.215%.

Keywords: polyvinyl alcohol; ethylene glycol; plasticization; melt processing; molecular dynamics