

DOI: 10.13715/j.issn.2096-644X.20250605.0003

引用格式:朱 阳,董其宝,王陈钰,等. 两亲性共聚物纳米片层共混增强聚乙烯醇热加工性能[J]. 湘潭大学学报(自然科学版),2026,48(2):138-148.

Citation: ZHU Yang, DONG Qibao, WANG Chenyu, et al. Enhancing the thermal processability of polyvinyl alcohol via blending with amphiphilic copolymer nanosheets[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2026, 48(2): 138-148.

两亲性共聚物纳米片层共混增强 聚乙烯醇热加工性能*

朱 阳¹, 董其宝², 王陈钰¹, 白 玮¹

(1. 安徽大学 物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601; 2. 湖南天氟新材料有限公司, 湖南 长沙 410205)

摘 要:【目的】聚乙烯醇(PVA)作为一种可生物降解的聚合物,由于其优秀的力学性能、阻隔性能、光学性能而广泛应用于诸多领域,被认为是有可能造成大量污染的不可降解塑料材料的可能替代者之一。PVA难以热加工的特性大大限制了其在更多领域的应用,其结构单元中含有的羟基基团带来了大量的氢键相互作用,导致其熔融温度与热分解温度相近而难以进行热加工,同时,亲水结构使其易于吸水而面临力学性能下降问题。【方法】本研究设计合成了一种两亲性共聚物,这种共聚物可以在溶液中形成横向尺寸为数个微米的纳米片层结构。当PVA与两亲性共聚物纳米片层共混后,片层中的亲水部分可以与PVA分子链相通过氢键等非共价相互作用结合,而其疏水部分在热压加工时易于发生滑移,带动亲水层部运动,进而实现PVA共混材料的整体热加工。【结果】研究表明,共混后得到的复合膜熔融温度有所降低,可以在125~135℃下实现反复多次热压加工并保持较好的力学性能。复合膜的吸水率较纯PVA显著降低,随共混比例提高,吸水率逐渐降低,并且在高湿环境下可以较长时间维持其力学性能。同时,复合膜保持了85%~90%的透光率。【结论】本研究不仅通过简单的共混方法实现了PVA薄膜材料的可重复热压加工,还提出了解决其他面临热加工难题的可生物降解聚合物材料的热塑加工新策略。

关键词: 聚乙烯醇; 共混; 热加工; 两亲性共聚物

中图分类号: O631; TQ320.6

文献标志码: A

文章编号: 2096-644X(2026)02-0138-11

Enhancing the thermal processability of polyvinyl alcohol via blending with amphiphilic copolymer nanosheets

ZHU Yang¹, DONG Qibao², WANG Chenyu¹, BAI Wei¹

(1. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. Hunan TiFul New Materials Co., Ltd., Changsha 410205, China)

Abstract: 【Objective】 Polyvinyl alcohol (PVA), a biodegradable polymer, is regarded as a promising candidate for replacing conventional non-degradable plastics that cause substantial pollution risks, owing to its excellent mechanical, water and gas barrier, and optical properties. However, its inherent thermal processing difficulties significantly limit its broader applications. This challenge primarily stems from the abundant hydroxyl groups within its structure, which induce extensive hydrogen bonding interactions and

* 收稿日期: 2025-06-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21871002)

通信作者: 白玮(1981-), 男, 安徽合肥人, 教授, 博士生导师. E-mail: baiwei@ahu.edu.cn

result in a considerable proximity of its melting temperature and thermal decomposition temperature. Additionally, the hydrophilic nature of PVA causes moisture absorption, leading to deterioration of mechanical properties. **【Method】** In this work, we designed and synthesized an amphiphilic copolymer capable of forming nanosheet structures with lateral dimensions of several micrometers in solution. Upon blending PVA with these amphiphilic copolymer nanosheets, the hydrophilic segments of the nanosheets can interact with PVA molecular chains via non-covalent interactions, such as hydrogen bonding. During hot-pressing, the hydrophobic segments facilitate slippage, mobilizing the hydrophilic layers and thereby enabling the thermal processing of the overall PVA blend. **【Result】** Our study demonstrated that the resulting composite film exhibits a reduced melting temperature. It can be reprocessed multiple times via hot-pressing at 125 ~ 135 °C while maintaining good mechanical properties. The water absorption of the composite film was significantly lower than that of pure PVA, decreasing progressively with increasing copolymer blend ratio. Furthermore, the composite retained its mechanical performance for extended periods under high-humidity conditions. Simultaneously, the composite film maintained a high optical transmittance of 85% to 90%. **【Conclusion】** This work not only achieved repeatable hot-pressing processing of PVA film material through a simple blending method but also proposed a novel thermoplastic processing strategy applicable to other biodegradable polymers facing similar thermal processing challenges.

Key words: polyvinyl alcohol; blending; thermal processing; amphiphilic copolymer

0 引言

源于石化工业的高分子材料已成为人类社会不可或缺的物质基础,但这些材料往往难以在自然界中降解,白色污染问题已成为现代社会面临的重大挑战.人工合成或天然的可降解聚合物被认为是传统高分子材料极具潜力的替代者,然而很多种类的可降解聚合物,尤其是生物基可降解聚合物难以实现热加工,限制了其进一步的应用^[1-4].聚乙烯醇(PVA)是一种力学性能优良、具有良好生物相容性且可生物降解的绿色高分子材料,在包装材料、光学材料、食品添加剂、医用材料等领域得到广泛应用^[5-8].然而,PVA结构单元中大量羟基基团带来的较强的分子间氢键作用会显著阻碍其主链的热运动,导致PVA的熔融温度和分解温度接近,难以实现热加工^[9-11].同时,PVA丰富的亲水结构使其易于吸水,导致力学性能劣化.通过物理、化学方法对PVA的化学机构、链结构和凝聚态结构进行改性,使PVA能够适用于成熟、低成本的热加工技术,已成为材料科学领域具有挑战性的前沿课题之一^[12].

通常而言,想要实现PVA的热加工,需要削弱或破坏PVA结构单元之间的氢键相互作用,从而降低其熔融温度并扩大热加工窗口^[13-14].目前常用的热塑改性可以分为物理改性和化学改性两种方法.化学改性主要是指通过共聚反应引入其他结构单元、调控醋酸乙烯酯单体的聚合度或醇解度或对侧基进行修饰改性.物理改性主要是通过共混/填充加入增塑剂或者改性剂,通过与PVA形成新的相互作用,削弱其分子间氢键并降低结晶度,从而提升热加工性能^[15-24].Luo等^[25]研究发现通过对PVA-1799的水解度进行调控可以将其最大热加工温度控制在120 °C,改性后的PVA熔融流动性好,可以在双螺杆挤出机上制备PVA熔纺纤维.李林等^[26]采用少量离子液体作为增塑剂对PVA改性后可以达到90 °C的热加工温度.王竹等^[27]通过添加酚类化合物对PVA进行改性,拓宽了其熔融加工温度,达到120 °C以上的热加工温度.这些改性方法通常可以实现90~120 °C范围的热加工^[28-30],但也存在可重复加工次数低、改性后力学性能和透明性大幅下降等问题,同时,化学改性往往面临反应效率较低的问题,而

增塑改性法在高温加工中可能会面临内部组分分布不均匀、相分离影响性能的问题^[9-11]。

本研究利用两亲性共聚物的水相自组装形成的具有纳米级厚度的聚合物片层对 PVA 进行了共混改性。研究发现,形成的复合膜的熔融温度明显降低,可以在 125~135 °C 下实现反复多次热压加工并保持较好的力学性能。复合膜的吸水率较未处理 PVA 显著降低,在高湿环境下可以较长时间维持其力学性能。同时,复合膜保持了良好的透光性。

1 实验

实验内容包括两亲性共聚物的合成与表征,以及热塑性 PVA 复合膜和 PVA 膜的制备,如图 1 所示。

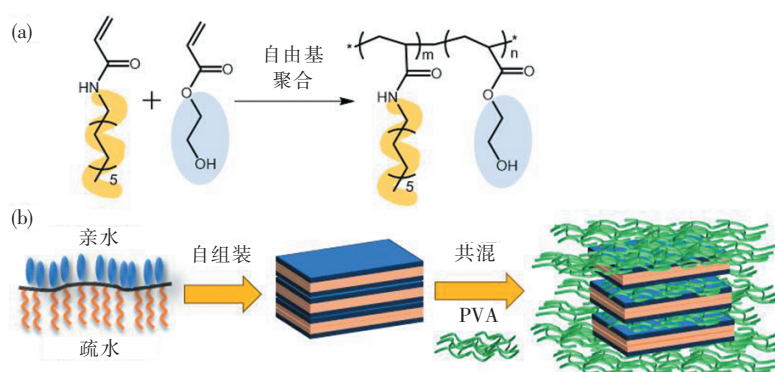


图 1 两亲性共聚物的合成与 PVA 共混物的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of amphiphilic copolymers and preparation of PVA blends

1.1 材料与试剂

十二胺、丙烯酰氯、2,2-偶氮二异丁腈购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。丙烯酸羟乙酯、三乙胺购自上海麦克林生化科技股份有限公司。氯化铵、聚乙烯醇-1799 (PVA) 购自安徽泽升科技有限公司安耐吉化学。三氯甲烷、甲苯、氯化钠、无水硫酸钠、乙醇购自上海国药集团化学试剂有限公司。所有化学试剂均为分析纯级别,使用时未进行纯化。

1.2 实验设备与分析仪器

实验分析过程中所使用的仪器包括:核磁共振氢谱仪 (NMR, JEOL JNM-ECZ400S/L 400 MHz),凝胶渗透色谱仪 (GPC, Brookhaven BI-MwA), 120 kV 透射电镜 (TEM, Hitachi H-7800),扫描电镜 (SEM, Regulus 8230),小角 X 射线散射仪 (SAXS, Anton Paar SAXSpoint 2.0),多功能 X 射线衍射仪 (XRD, Malvern Panalytical Empyrean),差示扫描量热计 (DSC, TA Instruments TA-Q2000),动态热机械分析仪 (DMA, TA Instruments Q800),全自动热压机 (科诺双平板热压机 RYJ-600Z1),单柱电子万能材料试验机 (科准 KZ-SSBC-500),紫外可见近红外分光光度计 (UV-Vis, PerkinElmer Lambda 1050)。

1.3 两亲性共聚物的合成与表征

N-十二烷基丙烯酰胺单体按文献^[31]方法合成:称取 1.5 g 十二胺 (8.09 mmol) 溶于 15 mL 三氯甲烷并置于 150 mL 圆底烧瓶中,再称取 1.15 g 三乙胺 (11.33 mmol) 加入上述溶液于冰浴下搅拌,在冰浴条件下加入 986 μL 丙烯酰氯 (12.14 mmol),搅拌 30 min 后撤去冰

浴继续反应 12 h. 反应完成后, 用饱和氯化铵水溶液和氯化钠水溶液进行萃取, 取有机相并用无水硫酸钠进行干燥, 最后抽滤并旋蒸溶剂, 放入 30 °C 真空干燥箱干燥 24 h, 产率约 80%. ^1H NMR 谱图如图 2 (a) 所示.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.05 (t, $J = 5.7$ Hz, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 6.20 (dd, $J = 17.1, 10.1$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCO}-$), 6.05 (dd, $J = 17.1, 2.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCO}-$), 5.54 (dd, $J = 10.1, 2.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CHCO}-$), 3.14~3.03 (m, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 1.40 (q, $J = 6.8$ Hz, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

丙烯酸羟乙酯/N-十二烷基丙烯酰胺共聚物的合成路线如图 1 (a) 所示. 称取 1.5 g N-十二烷基丙烯酰胺 (6.27 mmol) 和 0.73 g 丙烯酸羟乙酯 (6.27 mmol) 溶于 25 mL 1, 4-二氧六环并置于 100 mL 聚合瓶中, 再称取 20.6 mg 2, 2-偶氮二异丁腈 (0.13 mmol) 加入上述溶液中超声至澄清, 然后将其冷冻、抽真空、充氮气, 最后把聚合瓶置于 80 °C 油浴下聚合 2 h. 待聚合结束后将溶液倒入透析袋中, 用乙醇透析 48 h, 最后旋蒸除去溶剂, 放入 30 °C 真空干燥箱干燥 24 h.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 4.60~4.01 (m, $-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.93~3.68 (m, $-\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.13 (s, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2-$), 1.47 (s, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9\text{CH}_3$), 1.34~1.05 (m, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9\text{CH}_3$), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, $-\text{CONH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_9\text{CH}_3$).

将适量聚合物溶解于四氢呋喃中, 采用流动相为四氢呋喃的 GPC 测试聚合物的分子量.

1.4 热塑性 PVA 复合膜和 PVA 膜的制备

PVA-两亲性共聚物复合膜通过溶液浇铸法制备, 其设计合成示意图如图 1 (b) 所示. 将 PVA 在 90 °C 水中搅拌溶解后冷却到室温, 形成澄清透明的溶液. 分别称取 PVA 质量为 5%、10%、15% 的两亲性共聚物超声溶解在等体积的甲苯中, 形成澄清透明的溶液. 将 PVA 溶液和共聚物溶液混合, 并用高速剪切分散均质机充分搅拌混合, 形成均匀的乳液, 按照共聚物相对 PVA 质量的多少编号为复合乳液 1 (5% PVA)、复合乳液 2 (10% PVA)、复合乳液 3 (15% PVA), 然后将乳液旋蒸, 除去有机溶剂后平铺浇铸在聚四氟乙烯模具中, 置于 40 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 即可得到复合膜 1 (CM1)、复合膜 2 (CM2)、复合膜 3 (CM3). PVA 膜同样通过溶液浇铸法制备. 将 PVA 在 90 °C 水中搅拌溶解后冷却到室温, 形成澄清透明的溶液, 然后将 PVA 透明溶液平铺浇铸在聚四氟乙烯模具中, 置于 40 °C 真空干燥箱中干燥至恒重, 即可得到 PVA 膜.

TEM 测试方法是將 PVA 溶液或复合乳液配置成适当浓度, 滴在铜网上, 静置 2 min 左右后, 用滤纸从边缘吸附多余溶液, 室温干燥后进行测试. SEM 测试方法是將薄膜样品冷冻干燥后裁断, 取薄膜样品横截面粘贴在导电胶上, 置于样品台上进行测试. 样品结构分析中所用光源为 X 射线微焦斑光源, 靶材为 Cu/Mo. 热性能 DSC 测试是在氮气氛围下二次升温后测试数据, 加热速度为 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$. 热压加工实验是將复合膜及 PVA 膜裁剪为尺寸 $2\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.02\text{ cm}$ 的样品, 后置于 135 °C 下, 全自动热压机以 8 000 kg 加压 10 min 左右后完成实验, 最后取出复合膜及 PVA 膜, 裁剪成其他各项测试所需尺寸. 拉伸测试样品采用溶液浇铸法制备, 匀质样品溶液平铺在 $4\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ 的聚四氟乙烯模具中, 放入 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 后取出测试.

2 结果与讨论

2.1 两亲性共聚物的表征

聚合单体和两亲性共聚物的 NMR 谱图分别如图 2 (a) 和图 2 (b) 所示, 单体的双键峰在聚合后消失, 证明了聚合反应的发生. 根据单体侧基相应氢原子的信号积分面积可估算出共聚物中十二烷基酰胺单体单元的比例是 57%, 丙烯酸羟乙酯单体单元的比例是 43%. 两亲性共聚物的分子量通过 GPC 进行表征, 结果如图 2 (c) 所示, 两亲性共聚物的数均分子量 $M_n = 16\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布 $M_w/M_n = 1.89$. 由 TEM 图像 (见图 2 (d)) 可以看出, 两亲性共聚物在极性溶剂中自组装形成横向尺寸为几个微米的薄层结构. 这可能是因为极性溶剂中, 共聚物中极性的丙烯酸羟乙酯基团倾向于指向层状双层结构的外层, 与极性的溶剂相结合, 而非极性的十二烷基基团倾向于集中在双层结构的内侧, 形成彼此贴合的双层结构.

通过 SAXS 对两亲性共聚物的微观结构进行表征, 在谱图 (见图 2 (e)) 中可见, 样品在 q 为 $1.7\ \text{nm}^{-1}$ 和 $3.4\ \text{nm}^{-1}$ 附近具有特征峰, 并且呈现出整数阶峰 (1:2). 由公式散射矢量公式 $q = 4\pi\sin\theta / (n\lambda)$ (其中, θ 和 λ 分别代表 X 射线的入射角和波长) 和布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可以得出层间距 $d = 3.69\ \text{nm}$, 由此可推测两亲性共聚物形成了层间距为 $3.69\ \text{nm}$ 的片层结构. 由 XRD 对两亲性共聚物固体样品的结构表征 (见图 2 (f)) 可以看出, 聚合物样品在 $2\theta = 21^\circ$ 附近具有衍射尖峰, 表明聚合物的极性和非极性侧基在极性的甲苯溶液中各自取向堆积排列, 组成了有序结构.

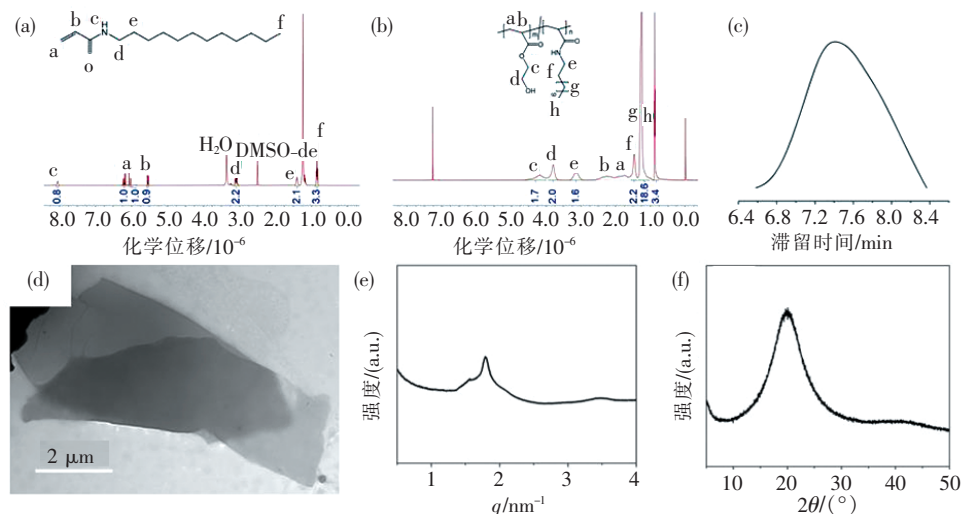


图 2 (a) 单体 NMR 谱图; (b) 两亲性共聚物 NMR 谱图; (c) GPC 图; (d) TEM 图; (e) 1D SAXS 图; (f) XRD 图

Fig. 2 (a) NMR spectrum of monomer; (b) Amphiphilic copolymers NMR spectrum; (c) GPC curve; (d) TEM image;

(e) 1D SAXS image; (f) XRD image

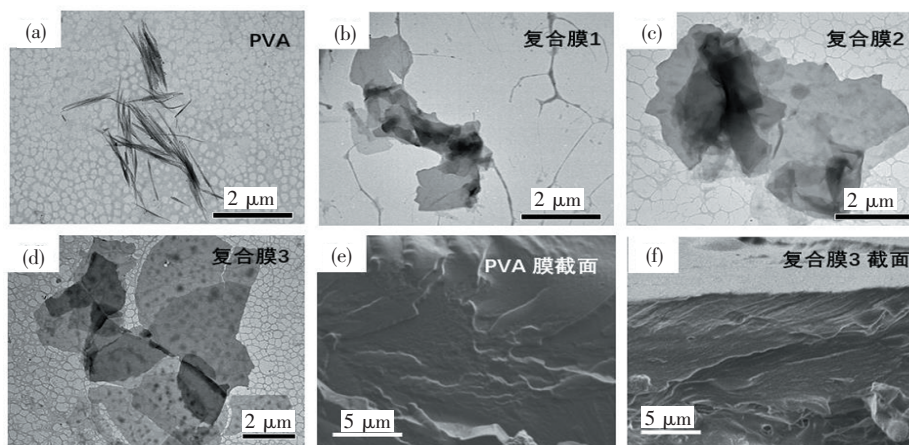


图 3 PVA (a)、复合乳液 1 (b)、复合乳液 2 (c)、复合乳液 3 (d) TEM 图; PVA 膜 (e) 和 CM3 (f) 截面 SEM 图

Fig. 3 TEM images of (a) PVA, (b) hybrid emulsion 1, (c) hybrid emulsion 2, (d) hybrid emulsion 3; Cross-sectional SEM images of (e) PVA film and (f) CM3

2.2 PVA-两亲性共聚物复合物的形貌

利用 TEM 观察了纯 PVA 溶液及复合乳液中聚合物的形貌。如图 3 (a) 所示, 纯 PVA 在溶液中可以观察到长度为几微米的纤维状聚集体, 这可能是由 PVA 聚集形成。图 3 (b) ~ 图 3 (d) 分别为复合乳液 1、复合乳液 2、复合乳液 3 中聚合物聚集体的 TEM 图像, 可以看出复合乳液中均存在大量横向尺寸为几微米的薄层结构, 这一薄层结构与两亲性共聚物在极性溶剂中的聚集态结构相似。同时, 在复合乳液中类似纯 PVA 形成的纤维状聚集体的量大大减少。这可能是由于 PVA 和两亲性共聚物共混之后, 亲水的 PVA 链段运动中插层进入两亲性共聚物双分子层中的亲水层部分, 并通过氢键相互作用与共聚物片层中的亲水面结合, 而这些亲水结构之间存在由共聚物疏水烷基链侧基组成的非共价疏水层。

图 3 (e) 和图 3 (f) 分别为纯 PVA 膜和 CM3 截面的 SEM 图像, 可见纯 PVA 膜截面未见明显的取向结构, 而 CM3 截面出现了明显的层状取向结构, 这也进一步证明了复合膜中插层复合层状结构的形成。

2.3 聚乙烯醇复合膜的热加工性能

PVA 和 CM1、CM2、CM3 的 DSC 测试数据曲线如图 4 (a) 所示, 纯 PVA 样品在一个大气压下的熔融温度为 220 °C, CM1、CM2、CM3 熔融温度分别为 215 °C、206 °C、202 °C。可以看出, PVA 与两亲性共聚物共混之后, 复合膜的熔融温度 (T_m) 比纯 PVA 有所降低, 且随着共混比例的增加, 熔融温度有下降趋势。

温度 (T) - 损耗因子 ($\tan\delta$) 图中表现出两个玻璃化转变温度, 其中, T_{g2} 温度对应共混形成纳米层状复合结构的玻璃化转变温度, 随着两亲性共聚物共混比例增加, 相应的 T_{g2} 有降低的趋势, 3 组复合膜的 T_{g2} 分别为 138 °C、128 °C 和 121 °C (见图 4 (b))。该温度以上复合膜中两亲性共聚物片层中由烷基链彼此相对构成的双层可以彼此发生滑移, 从而使层状结构的另一面与极性基团通过非共价键相互作用, PVA 链段随之发生运动。40 °C 左右的峰对应的 T_{g1} 应是部分游离 PVA 的玻璃化转变温度^[32-33], 较纯 PVA 48~64 °C 的玻璃化转变温度有了较为明显的下降, 这可能是由于共混插层降低了 PVA 的结晶度。通过动态热机械分析 (DMA) 对 CM1、CM2、CM3 的热性能进行进一步研究。复合物的储存模量 (G') 均在 115

~123 °C 时开始下降 (见图 4 (c)), 这也进一步表明在该温度以上复合物内部聚合物的链运动由冻结的玻璃态转变为链段运动的高弹态. 通过以上结果可见, 添加的共聚物双层与 PVA 之间形成的复合结构提高了复合物的热加工性能, 为实现对热加工性能进行调控提供了可能性.

如图 4 (d) 所示, 为了验证 PVA 复合样品的热加工性能, 将纯 PVA 膜和 CM2 分别裁剪成小块并堆叠放置在全自动热压机中, 以 135 °C、8 t 压制 10 min 进行热压加工测试. 3 组复合膜在此条件下均可形成一张完整的薄膜, 而纯 PVA 在同样条件下热压加工后仍为彼此分离的小块薄膜. 同时, 复合膜热压加工后仍然均质透明且具有良好力学性能. 测试表明, 复合物可加工的次数随着两亲性共聚物含量的增加而增加. CM1 可以实现 2 次热压加工, CM2 可以实现 3 次热压加工, 而 CM3 进行 6 次热压加工后仍然可以保持较好的力学性能和透明性.

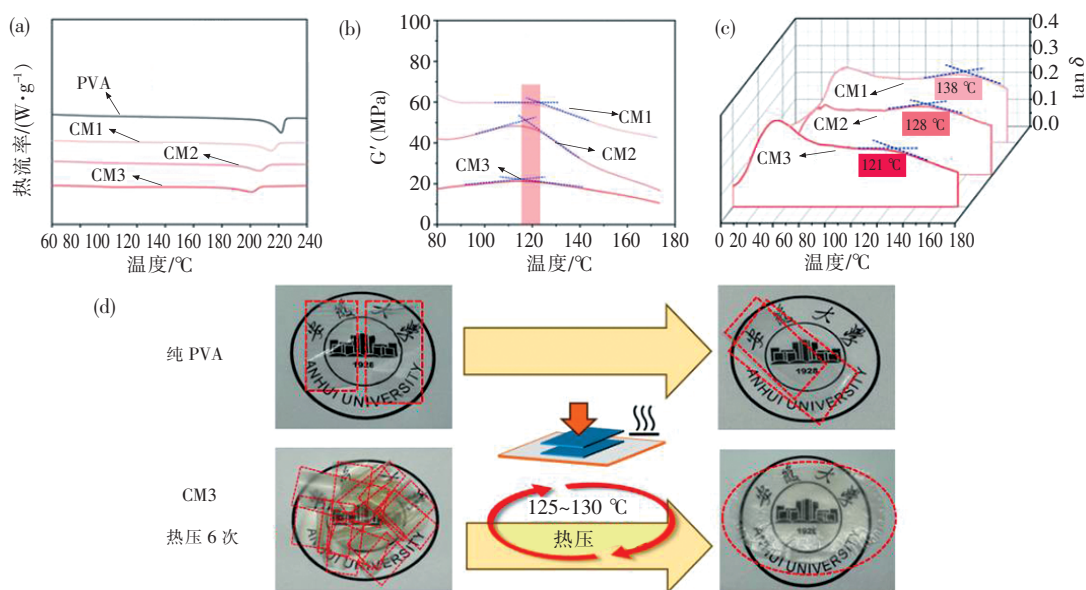


图 4 (a) PVA 和复合膜的 DSC 图; (b) 动态机械分析 $G'-T$ 图; (c) $T-\tan\delta$ 图; (d) PVA 膜和 CM3 的热加工示意图
Fig. 4 (a) DSC images of PVA and composite films; (b) DMA $G'-T$; (c) $T-\tan\delta$; (d) Thermal processing diagram of PVA and CM3

由此可见, 通过与两亲性共聚物双层自组装的共混可以赋予 PVA 重复进行热塑加工的性能.

2.4 聚乙烯醇复合膜的力学性能

PVA 复合膜的力学性能测试结果如图 5 (a) 和 5 (b) 所示, 共混后复合膜的拉伸强度由原始 PVA 的约 70 MPa 降低至 43~60 MPa, 随着共混两亲性共聚物比例的增加, 复合膜的拉伸强度逐渐降低, 添加量达到 15% 时, 拉伸强度依然可以达到 43 MPa 左右, 即维持纯 PVA 拉伸强度的 60% 以上, 可以满足大多数应用的要求. 同时, 复合膜的断裂伸长率相较于原始 PVA 样品明显降低. 这可能是因为共混后共聚物插层会降低 PVA 本身的结晶度, 同时物理共混过程中两亲性共聚物纳米片层的极性部分和 PVA 之间可能接触尚不充分, 导致部分区域结合力较弱形成缺陷, 从而影响了复合膜整体的力学性能.

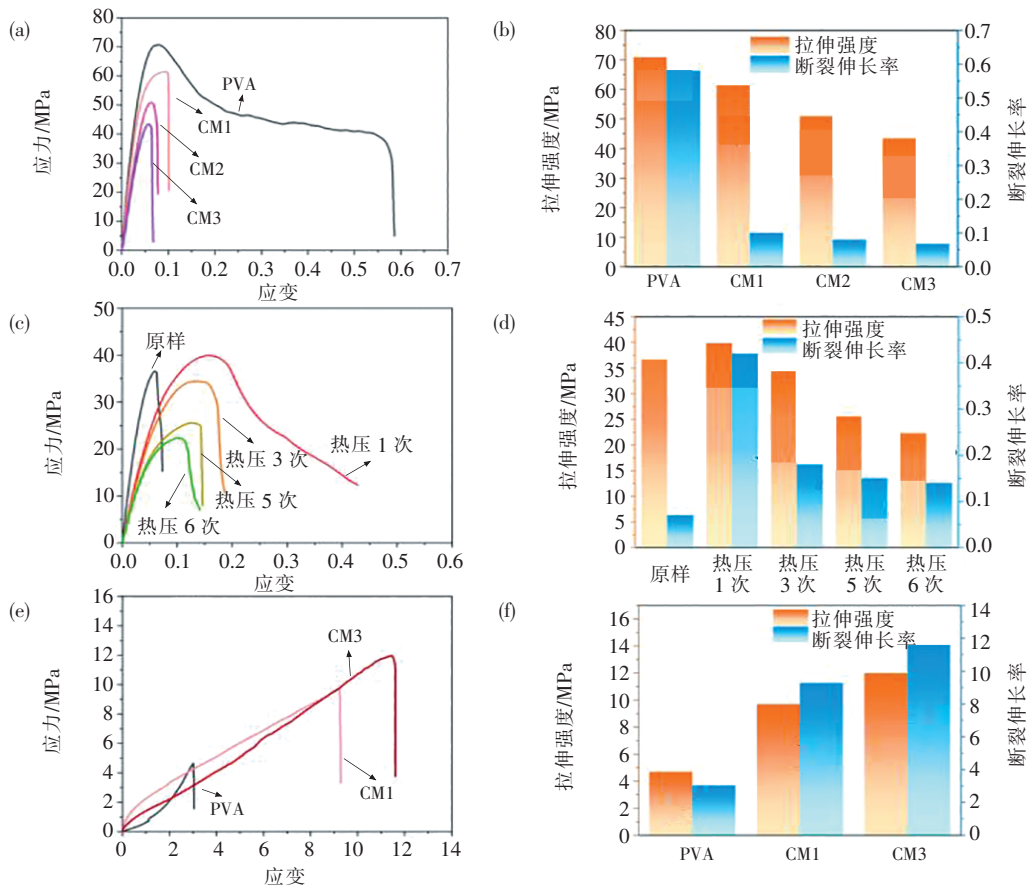


图 5 (a) PVA 与复合膜应力-应变曲线图; (b) PVA 和复合膜拉伸强度和断裂伸长率柱状图; (c) CM3 热压加工前和热压加工 6 次其中 4 组 (分别为热压加工 1/3/5/6 次) 的应力-应变曲线图; (d) CM3 热压加工前和热压加工 6 次其中 4 组 (分别为热压加工 1/3/5/6 次) 的拉伸强度和断裂伸长率柱状图; (e) PVA 与 CM1 和 CM3 在 99%RH 高湿条件下 5 h 后的应力-应变曲线图; (f) PVA 与复合膜 1 和复合膜 3 在高温条件 99%RH 下 5 h 后的拉伸强度和断裂伸长率柱状图

Fig. 5 (a) Stress-strain curve chart of PVA and composite films; (b) Histogram of tensile strength and breaking elongation of PVA and composite films; (c) CM3 stress-strain curve chart before hot pressing and 6 times of hot pressing and 4 groups (1/3/5/6 times of hot pressing respectively); (d) Histograms of tensile strength and breaking elongation in CM3 before hot pressing and 6 times of hot pressing and 4 groups (1/3/5/6 times of hot pressing respectively); (e) Stress-strain curve graph of PVA and CM1 and CM3 after 5 h under high humidity conditions of 99% RH; (f) Histogram of tensile strength and breaking elongation after 5 h under high humidity conditions of 99% RH

随后, 选择其中一组 CM3 对其进行多次反复热压加工, 如图 5 (c) 和 5 (d) 所示, 该复合膜在热压加工 3 次后, 其拉伸强度基本可以保持为原始拉伸强度, 经过 6 次反复热压加工后, 拉伸强度降低至初始强度的 60%。有趣的是, 复合膜热压后的拉伸强度有所提升, 断裂伸长率较复合膜的初始状态有大幅度的提升, 第 1 次、第 3 次热压后复合膜的综合力学性能较初始状态更佳。这可能是因为热压加工后促进了聚合物链和层状结构的热运动, 加强了 PVA 链与复合结构中极性部分的结合, 减少了复合膜的内部缺陷。经过 6 次热压后, 拉伸强度会发生明显降低, 可能是经过多次热压加工后两亲性共聚物的层状结构逐渐被破坏所致。

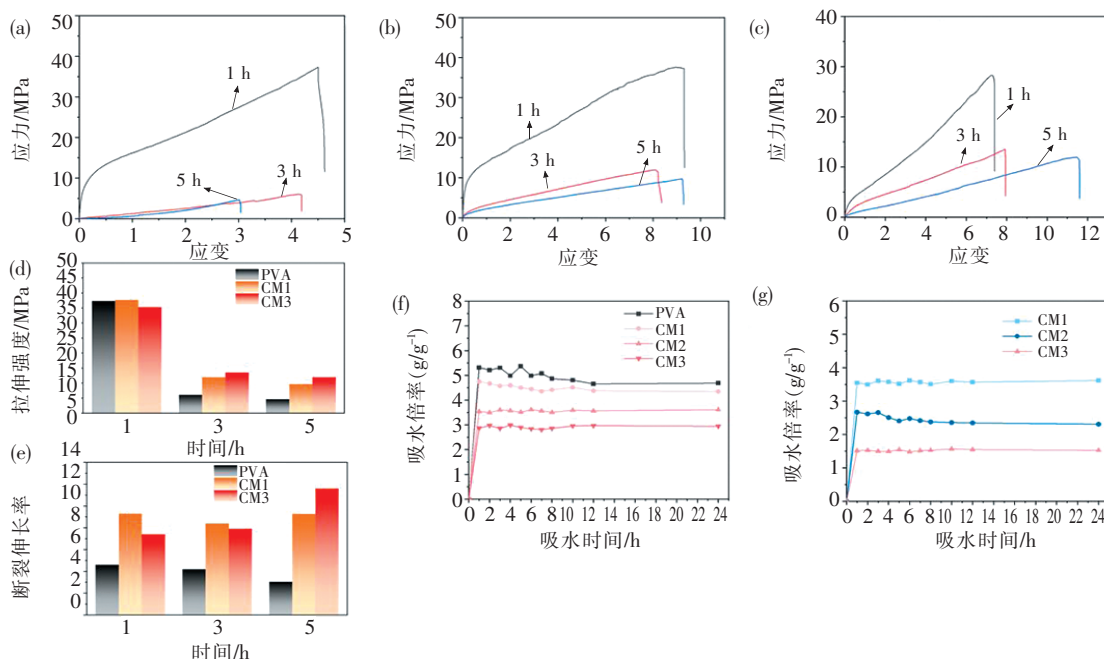


图 6 PVA (a) 和 CM1 (b)、CM3 (c) 在 99% RH, 25 °C 下不同时间的力学性能测试结果及拉伸强度 (d)、断裂伸长率 (e) 测试结果比较; PVA 和 CM1~CM3 在热加工前 (f)、热加工后 (g) 的吸水率比较

Fig. 6 Comparison of mechanical properties test results and tensile strength (d) and elongation (e) test results of PVA (a) and CM1 (b) and CM2 (c) at 99% RH and 25 °C at different times; Comparison of water absorption rates of PVA and CM1~CM3 before (f) and after (g)

PVA 在高湿度条件下的吸水性是制约其应用的重要因素, 为了测试复合膜的吸水性及高湿条件下的力学性能, 将复合膜和 PVA 膜置于 99%RH, 25 °C 恒湿箱中保持 5 h 后进行力学性能测试. 由图 6 (a) ~图 6 (c) 可知, 在 99% RH 条件下 PVA 膜和复合膜的拉伸强度相较于原始状态均发生明显的下降, 其中 PVA 膜的拉伸强度下降幅度更大, 在 3 h 左右就已经下降至 6.1 MPa, 即为原始拉伸强度的约 9%. 而 CM3 下降至原始拉伸强度的 29%, 还可以达到 13 MPa. 5 h 后 CM3 依然可以达到 11 MPa 的拉伸强度, 远远高于 PVA 膜 4.6 MPa 的拉伸强度. 同时, 复合膜的断裂伸长率都显著大于 PVA 膜. 这一结果表明两亲性共聚物纳米片层的复合有助于维持 PVA 膜在高湿度条件下的工作性能.

图 6 (f) 所示是 PVA 和复合膜的吸水性能测试结果. 将 PVA 和复合膜同时浸泡在水溶液中, 水溶液的温度为 25 °C, 膜表面水分通过滤纸轻拭的方法去除, 1 h 左右后 PVA 和复合膜的吸水倍率均接近饱和 (恒重), 但复合膜的吸水倍率明显低于纯 PVA 膜的吸水倍率. 随着二维聚合物纳米片层比例增大, 复合膜的饱和吸水倍率逐渐降低, CM3 的吸水倍率仅为 PVA 的 50% 左右. 图 6 (g) 所示是复合膜在热压加工后的吸水率, 由图可见, 吸水倍率进一步降低, 这可能是由于复合膜经过热压加工后其内部结构更加致密, 聚合物链排列紧密, 提高了结晶度, 减了孔隙, 妨碍了水分子的进入以及在膜内部的扩散. 进一步延长泡水时间后, PVA 会发生破损溶解的现象, 而复合膜只是发生溶胀的现象而未破损. 这可能是由于两亲性二维聚合物纳米片层中的疏水层在复合膜中起到增强物理交联和限制水分子扩散的双重作用.

2.5 复合膜的透光度

图 7 所示是 PVA 和复合膜在可见光波长范围内的透光率, 纯 PVA 在波长 400~800 nm 的可见光范围内的透光率可达 91% 左右, 随着两亲性共聚物共混比例的增加, 复合膜的透光率略有下降, 但仍然可以达到 85%~90% 的透光率. 可能是由于纳米片层尺寸远小于可见光波长 (400~800 nm), 散射效应微弱, 从而可以保持 85% 以上的透光率. 这说明利用两亲性共聚物共混对 PVA 改性之后依然可以保持良好的透光率.

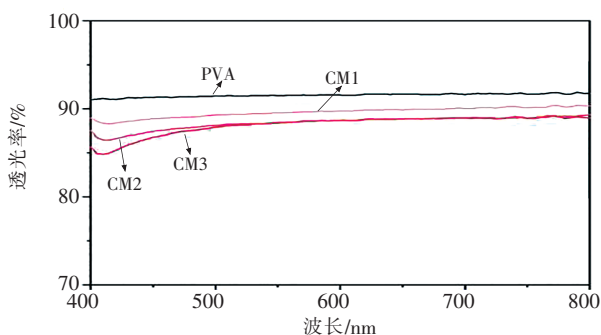


图 7 PVA 和复合膜透光度测试

Fig. 7 PVA and composite films transmittance test

3 结论

综上所述, 本研究设计、合成了一种两亲性共聚物, 这种聚合物可以在溶液中自组装形成二维纳米片层. 通过将两亲性聚合物纳米片层与 PVA 共混制备了一系列的 PVA 基复合膜. 两亲性聚合物纳米片层的极性部分可以与 PVA 分子链相通过氢键等非共价相互作用结合, 双层结构中作用力相对较弱的非极性部分促进了宏观膜内 PVA 链的热运动, 从而带动了复合物结构的整体热运动, 使这些膜可以在 125~135 °C 下实现重复热压加工, 并保持较好的力学性能. 研究表明, 复合膜较纯 PVA 具有较低的吸水率, 在高湿环境下维持力学性能的能力也显著高于 PVA 膜. 同时, 复合膜保持了良好的透光率. 这一研究不仅为未来研发具有优异力学性能、抗湿性能的热塑性 PVA 材料提供了新的途径, 也提出了解决可生物降解聚合物普遍面临的难以热加工问题的可行策略.

参 考 文 献

- [1] DELANGIZ N, ALIYAR S, PASHAPOOR N, et al. Can polymer-degrading microorganisms solve the bottleneck of plastics' environmental challenges[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133709.
- [2] MILLICAN J M, AGARWAL S. Plastic pollution: A material problem[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(10): 4455-4469.
- [3] WURM F R, SPIERLING S, ENDRES H J, et al. Plastics and the environment: Current status and challenges in Germany and Australia[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(18): 2000351.
- [4] ABANG S, WONG F, SARBATLY R, et al. Bioplastic classifications and innovations in antibacterial, antifungal, and antioxidant applications[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2023, 8(4): 361-387.
- [5] SOBHIGA G, MARIA H J, MOZETIC M, et al. A review on green materials: Exploring the potential of poly(vinyl alcohol) (PVA) and nanocellulose composites [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024: 137176.
- [6] GAUTAM L, WARKAR S G, AHMAD S I, et al. A review on carboxylic acid cross-linked polyvinyl alcohol: Properties and applications[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(2): 225-246.
- [7] SAPALIDIS A A. Porous polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications [J]. *Symmetry*, 2020, 12(6): 960.
- [8] SAINI T, MEENA J, VERMA V, et al. Polyvinyl alcohol: Recent advances and applications in sustainable

- materials[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*,2025,64(6):794-825.
- [9] 孙国旗,王维,宋兵,等. 聚乙烯醇热塑改性研究进展[J]. *化工进展*,2022,41(增刊1):293-306.
- [10] 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.
- [11] 郭改萍,田梓赟,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.
- [12] SULEIMAN G S A,ZENG X,CHAKMA R,et al. Recent advances and challenges in thermal stability of PVA-based film:A review[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,2024,35(2):e6327.
- [13] LIU Q,CHEN N,BAI S,et al. Effect of silver nitrate on the thermal processability of poly(vinyl alcohol) modified by water[J]. *RSC Advances*,2018,8(5):2804-2810.
- [14] PEI H,YANG L,XIONG Y,et al. Fabrication, characterisation and properties of polyvinyl alcohol/graphene nanocomposite for fused filament fabrication processing[J]. *Plastics,Rubber and Composites*,2021,50(6):263-275.
- [15] LU M. Adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} on carboxylated polyvinyl alcohol[J]. *Chemistry Select*,2020,5(23):6894-6898.
- [16] ZHANG N,WANG S,GIBRIL M E,et al. The copolymer of polyvinyl acetate containing lignin-vinyl acetate monomer: Synthesis and characterization[J]. *European Polymer Journal*,2020,123:109411.
- [17] LIU X,GUAN J,LAI G,et al. Functionalized poly(vinyl alcohol)as a novel dispersant for cement slurries: Synthesis,characterization and evaluation[J]. *European Polymer Journal*,2020,136:109913.
- [18] LI F,XIA H. 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):46050.
- [19] ZENG S,LI L,WANG Q. Polyglycerol-modified polyvinyl alcohol with improved stability during thermoplastic processing[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,2023,34(7):2179-2188.
- [20] WANG C,ZOU L,WANG H,et al. Influence of complex plasticizer on plasticizing effects and rheological properties of plasticized poly(vinyl alcohol)[J]. *Chemistry Select*,2024,9(14):e202304820.
- [21] WANG C,ZOU L,WANG H,et al. Plasticizing effect of ionic liquid on poly(vinyl alcohol)with different degrees of polymerization[J]. *Chemistry Select*,2022,7(6):e202104035.
- [22] SOFLA M S K,MORTAZAVI S,SEYFIJ. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol[J]. *Carbohydrate Polymers*,2020,232:115784.
- [23] XU Y,XU Y,SUN C,et al. The preparation and characterization of plasticized PVA fibres by a novel glycerol/pseudo ionic liquids system with melt spinning method[J]. *European Polymer Journal*,2020,133:109768.
- [24] HE Y,YANG S,ZHANG H,et al. Robust polyvinyl alcohol with broad thermoplastic window enabled by controlled citrate-plasticizing adding ways[J]. *Polymer*,2024,296:126826.
- [25] LUO Y,WANG F,XU H,et al. Effect of the degree of hydrolysis and polymerisation on the melting process of thermoplastic poly(vinyl alcohol)[J]. *Plastics,Rubber and Composites*,2018,47(4):156-164.
- [26] 李林,许伟坤,郑豪,等. 微量离子液体对聚乙烯醇热稳定性的影响研究[J]. *塑料工业*,2020,48(3):138-142.
- [27] 王竹,汪洋,李婷,等. 高热稳定性聚乙烯醇/丹宁酸共混材料[J]. *塑料*,2017,46(5):39-42.
- [28] HONG X,XU Y,ZOU L,et al. The effect of degree of polymerization on the structure and properties of polyvinyl alcohol fibers with high strength and high modulus[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2021,138(10):49971.