

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910033591.1

[51] Int. Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/05 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月18日

[11] 公开号 CN 101580618A

[22] 申请日 2009.6.24

[21] 申请号 200910033591.1

[71] 申请人 宜兴市高拓高分子材料有限公司

地址 214200 江苏省宜兴市杨巷镇黄家村宜兴市高拓高分子材料有限公司

[72] 发明人 沈国强

[74] 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所(普通合伙)

代理人 肖明芳

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称

一种聚乙烯醇薄膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种聚乙烯醇薄膜，它包含如下重量份数的组分：聚乙烯醇树脂10~50份，增塑剂0.5~2份，消泡剂0.01~0.05份和凝胶增强剂0.05~0.5份。本发明还公开了上述聚乙烯醇薄膜的制备方法，即先以聚乙烯醇树脂、潜溶剂、增塑剂为主要成份而制成PVA溶液；再将该溶液制备成凝胶膜，使其在溶剂被除去之前就具有稳定的结构及较强的自维持能力，通过热风干燥逐步除去溶剂，从而得到性能优良的聚乙烯醇薄膜。本发明大幅降低了生产PVA薄膜的设备费用及能耗，提高了生产效率。

1、一种聚乙烯醇薄膜,其特征在于它包含如下重量份数的组分:聚乙烯醇树脂 10~50 份,增塑剂 0.5~2 份,消泡剂 0.01~0.05 份和凝胶增强剂 0.05~0.5 份。

2、根据权利要求 1 所述的聚乙烯醇薄膜,其特征在于所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三辛酯或甘油。

3、根据权利要求 1 所述的聚乙烯醇薄膜,其特征在于所述的消泡剂为正丁醇、正辛醇或磷酸三丁酯。

4、根据权利要求 1 所述的聚乙烯醇薄膜,其特征在于所述的凝胶增强剂为硼酸或硼砂。

5、制备权利要求 1 所述的聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

(1) 将 10~50 份聚乙烯醇树脂、0.5~2 份增塑剂、0.01~0.05 份消泡剂、0.05~0.5 份凝胶增强剂以及 50~90 份潜溶剂混合,在搅拌条件下,采用回馏方式,控制溶解温度 100~150℃,使聚乙烯醇树脂彻底溶解,得到聚乙烯醇溶液;

(2) 将步骤(1)得到的聚乙烯醇溶液在 100~130℃下静置,除尽溶液内气泡后,倒入预热至 95~110℃的平缝流涎模头内,流涎到温度为 10~20℃的镜面钢板上,使溶液急冷而迅速凝胶,将其从钢板上剥离就制得聚乙烯凝胶膜;

(3) 将步骤(2)制得的聚乙烯凝胶膜,用金属框固定,放入 50~70℃的烘箱内,鼓风加热,逐步升温至 150℃,总烘烤时间为 20~40 分钟以彻底去除潜溶剂,取出,冷却,制得聚乙烯醇薄膜。

6、根据权利要求 5 所述的制备聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于步骤(1)中,所述的潜溶剂为邻苯二甲酸二甲酯、 γ -丁内酯、甲基-吡咯烷酮, N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺中的任意一种或几种。

7、根据权利要求 5 所述的制备聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于步骤(1)中,所述的搅拌条件为 50~1500 转/分钟。

8、根据权利要求 5 所述的制备聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于步骤(2)中,所述的静置除泡时间为 0.5~2 小时。

9、根据权利要求 8 所述的制备聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于步骤(2)中,所述的静置除泡时间为 1 小时。

10、根据权利要求 5 所述的制备聚乙烯醇薄膜的方法,其特征在于步骤(3)中,总烘烤时间为 30 分钟。

一种聚乙烯醇薄膜及其制备方法

技术领域

本发明属于材料技术领域，具体涉及一种聚乙烯醇薄膜及其制备方法。

背景技术

根据聚乙烯醇树脂不同的聚合度、醇解度以及生产方式，可以制成多种优良性能的乙烯醇（PVA）薄膜，广泛应用于各个领域。PVA 是已知人工合成高分子材料中唯一具有生物降解特性的材料，而且其具有水溶解性，无毒无害。因此，在低温下水溶性优良的 PVA 薄膜是一种理想的绿色环保产品。仅我国作为各种包装材料的 PVA 薄膜年需求量将达数万吨以上。而在较高温度下水溶解的 PVA 薄膜，由于具有透明度好、强韧、光泽度高、不易带静电、耐有机溶剂性能好等优良性能，可用于具有高附加值特殊功能的防伪膜、保护膜及包装膜、液晶显示器偏光膜的制造。而且 PVA 薄膜优异的隔氧透气性能，可以用作性能优良的食品保鲜膜。据估计，今后 PVA 薄膜全世界每年的用量将会有 10% 以上的增长，用途越来越广泛，市场前景优越。

目前，国内外聚乙烯醇（PVA）薄膜的成型方法主要有：溶液流涎涂布法和挤出吹塑法。流涎法工艺流程相对简单，膜厚较为均匀，透明性和光泽性较好。但由于是水溶解的 PVA 树脂，水的潜热较高不易除去。所以，要使流涎膜具有一定强度，需要较长的干燥时间和高的能耗，增加了设备费用。即使如此，仍存在成膜性能不稳定，揭膜困难等不足，严重影响了生产能力，大幅度提高生产成本。挤出吹膜法在产品质量、生产效率方面优于流涎法，但是 PVA 必须进行改性处理，整个生产工艺复杂，能耗高，技术难度大，制造成本高。由于改性处理及前期多次热加工，还要牺牲一些 PVA 树脂固有的特性。较高的制造成本制约了 PVA 薄膜在我国的推广与应用，特别是国民的消费水平还难以接受 PVA 薄膜应用在包装领域上的较高价格。现在国内 PVA 薄膜主要应用于刺绣及水转印两个领域。同时，具有高附加值的 PVA 薄膜国内还无人问津。

由于世界发达国家对 PVA 薄膜的研究已有 30 余年的历史。所以，对 PVA 薄膜的开发和应用取得了较为显著的进展和成果。而我国起步较晚，研究力量薄弱，到目前为止仅是几个研究单位及企业在跟踪国外技术后，有一些小规模生产，还没有具有自主知识产权的研究成果。而且制造成本、产品价格还不能适应我国的国情。所以开发新的 PVA 制膜工艺和方式，提高生产效能，降低产品价格，是快速推动 PVA 薄膜广泛应用的关键因素。

发明内容

本发明所要解决的一个技术问题是提供一种具有稳定结构及较强自维持能力的聚乙烯醇薄膜。

本发明还要解决的一个技术问题是提供上述聚乙烯醇薄膜的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：

一种聚乙烯醇薄膜，它包含如下重量份数的组分：聚乙烯醇树脂 10~50 份，增塑剂 0.5~2 份，消泡剂 0.01~0.05 份和凝胶增强剂 0.05~0.5 份。

其中，所述聚乙烯醇（PVA）树脂为不同醇解度及聚合度的各种产品型，例如：PVA10-88、PVA15-88、PVA17-88、PVA 20-99、PVA 24-99。

其中，所述的增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三辛酯或甘油。

其中，所述的消泡剂为正丁醇、正辛醇或磷酸三丁酯。

其中，所述的凝胶增强剂为硼酸或硼砂。

制备上述聚乙烯醇薄膜的方法，包括如下步骤：

(1) 将 10~50 份聚乙烯醇树脂、0.5~2 份增塑剂、0.01~0.05 份消泡剂、0.05~0.5 份凝胶增强剂以及 50~90 份潜溶剂混合，在搅拌条件下，采用回馏方式，控制溶解温度 100~150℃，使聚乙烯醇树脂彻底溶解（溶解时间一般需 1~3 小时），得到均一的聚乙烯醇溶液；

(2) 将步骤（1）得到的聚乙烯醇溶液在 100~130℃下静置，除尽溶液内气泡后，倒入预热至 95~110℃的平缝流涎模头内，流涎到温度为 10~20℃的镜面钢板上，使溶液急冷而迅速凝胶，将其从钢板上剥离就制得聚乙烯凝胶膜；

(3) 将步骤（2）制得的聚乙烯凝胶膜，用金属框固定，放入 50~70℃的烘箱内，鼓风加热，逐步升温至 150℃，总烘烤时间为 20~40 分钟以彻底去除潜溶剂，取出，冷却，制得膜厚均匀、性能良好的聚乙烯醇薄膜。

步骤（1）中，所述的潜溶剂为邻苯二甲酸二甲酯、 γ -丁内酯、甲基-吡咯烷酮（NMP），N,N-二甲基甲酰胺（DMF）和 N,N-二甲基乙酰胺（DMAC）中的任意一种或几种。

步骤（1）中，所述的搅拌条件为 50~1500 转/分钟。

步骤（2）中，所述的静置除泡时间为 0.5~2 小时，优选 1 小时。

步骤（3）中，总烘烤时间优选 30 分钟。

本发明的溶液凝胶法制备 PVA 薄膜的原理：潜溶剂在室温下对 PVA 树脂没有任何溶解能力，但在 100℃以上的高温下，能破坏 PVA 分子链之间的规整性及氢键结合力，削弱分子之间的作用力，因而能较快的溶解 PVA，控制溶解温度是为了防止 PVA 出现降解。因潜溶剂在常温下对 PVA 没有任何溶解能力，所以 PVA 溶液骤冷下能迅速凝胶，并在溶剂除掉前具有较高的强度，使得揭膜非常容易。

有益效果：本发明的聚乙烯醇薄膜的制备方法与传统的流涎法相比，不需要用水溶解 PVA 流涎膜在钢带上加热除去一定的水份后方能揭膜干燥，也不需要像挤出吹膜法对 PVA 树脂进行改性及多次热处理。这样，不但简化了工艺，降低了设备费用和能耗，更重要的是大幅提高了 PVA 薄膜的生产能力，能显著降低 PVA 薄膜的制造成本。同时，潜溶剂可以彻底回收、无污染。这一新的制膜方式将有力地推动我国 PVA 薄膜的发展和應用。采用本发明方法制备的聚乙烯醇薄膜的光泽度和透明度较好，力学性能优良。

具体实施方式：

根据下述实施例，可以更好地理解本发明。然而，本领域的技术人员容易理解，实施例所描述的具体的物料配比、工艺条件及其结果仅用于说明本发明，而不应当也不会限制权利要求书中所详细描述的本发明。

实施例 1：

在 500mL 三口烧瓶中加入 180g 潜溶剂 DMF（上海试剂厂），60g 聚乙烯醇树脂 PVA17-88（四川维尼纶厂），4g 甘油，0.1g 正丁醇及 1g 硼砂，在 800 转/分钟的搅拌下，逐渐加热升温，采用回馏方式，于 130~140℃高温下，将 PVA 树脂溶解 2 小时，制成溶解彻底的高浓度 PVA 溶液。停止搅拌，维持 130℃左右的温度，让 PVA 溶液静置自然除去溶液内的气泡，时间 1~1.5 小时。然后，在此温度下，将除尽气泡的 PVA 溶液加入预热至 100~110℃温度的平逢流涎模具内，将其流涎至 10~20℃温度的镜面钢板上，经骤冷迅速成为凝胶膜。再将凝胶膜从钢板上剥离，用金属框固定，放入 60℃左右温度的烘箱内，鼓风逐步加热至 150℃，彻底除去溶剂，总烘烤时间为约 30 分钟，降温冷却，就制成了 PVA 薄膜。

实施例 2：

同实施例 1 的方法，所不同的是潜溶剂为 NMP（上海试剂厂），增塑剂为邻苯二甲酸二辛酯，消泡剂为正辛醇，凝胶增强剂为硼酸，溶解温度为 145~150℃。

实施例 3：

同实施例 1 的方法，所不同的是潜溶剂为 DMAC（上海试剂厂），溶解温度为 135~145℃。

实施例 4：

同实施例 3 的方法，所不同的是聚乙烯醇为 PVA17-99（四川维尼纶厂）。

实施例 5：

在 500mL 的三口烧瓶中分别加入 200g 潜溶剂 DMAC，50g 聚乙烯醇 PVA24-99，

0.1g 正丁醇，3 g 甘油，0.2g 硼砂。其余同实施例 3。

实施例 6:

采用本发明方法制备的 PVA 薄膜的光泽度和透明度较好，力学性能优良，其主要物理性能及测试方法见表 1。

表 1 溶液凝胶法制备 PVA 薄膜主要物理性能

性能项目 \ 产品	实施例 1	实施例 4	实施例 5	测试条件	测试方法
抗拉强度 MPa	24	37	38	23℃	GB/T13541-11
断裂伸长率%	200	230	340	23℃	GB/T13541-11