

聚乙烯醇聚丙烯酸耐水膜的研制

刘玉琳, 张 辉

(西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:在聚乙烯醇(PVA)中加入丙烯酸(AA)单体与之共混,以过硫酸铵(APS)为引发剂,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,采用半互穿聚合物网络(SIPN)的方法合成了PVA/PAA。通过改变聚丙烯酸、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)的用量,测试不同条件下SIPN的耐水性,探讨了互穿聚合物中PVA/AA组成、交联剂用量等因素对PVA/PAA SIPN膜性能的影响。

关键词:聚乙烯醇;丙烯酸;耐水膜;交联剂

中图分类号:TS190.2

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2014)06-0017-03

亲水性高分子聚乙烯醇(PVA)因其优异的成膜性能已在膜材料领域得到广泛应用,但由于PVA是水溶性聚合物,其膜材料的耐水性能较差,部分限制了其使用范围。目前改善PVA膜耐水性的常用方法是加入第二组份,即能与PVA中亲水性基团—OH反应的物质,使其转化为不溶于水的基团,如加入醛类与—OH反应生成缩醛;加入多元羧酸类与—OH在加热条件下酯化交联反应^[1]。近年来,鉴于水溶性聚合物聚丙烯酸(PAA)与PVA良好的相容性及环境友好性,已被较多地用于改善PVA膜的耐水性。但迄今为止,这些研究所采用的PAA的分子量均较低,一般不超过200万^[2]。由聚乙烯醇和丙烯酸所制得的耐水膜是近年来国内外广泛开发研究的一种新型高分子材料,该膜对水表现有抵抗力。采用半互穿聚合物网络(SIPN)方法制备了聚乙烯醇/聚丙烯酸(PVA/PAA)耐水膜,PVA与PAA之间具有良好的相容性,制成的耐水膜在25~55℃下具有良好的耐水性^[3],是比较有未来的高分子材料,具有较好的发展潜力。PAA高分子链上含有羧基基团,PAA膜对水有较高的选择性和渗透速率。线性PAA属水溶性高分子,经过交联后才能避免溶于水中,但交联后的PAA膜脆性大,成膜性差^[4];与PAA相比,PVA的亲水性相对较差,但力学强度和成膜较好^[5],将这两种高分子共混,以期取长补短,获得性能优越的高分子材料。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

材料:聚乙烯醇(PVA):DP1750(醇解度99%,福

成化学试剂厂);丙烯酸(AA)(分析纯,永晟精细化工有限公司,用减压蒸馏法去除阻聚剂);N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)(分析纯,天津市科密欧化学);过硫酸铵(APS)(分析纯,天津市化学试剂三厂)。

仪器:三口烧瓶、磁力搅拌器、烧杯、玻璃棒、冷凝回流装置等;红外光谱(FT-IR)(Nexus670型傅里叶变换红外光谱仪 ThermoNicolet 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 溶液的制备

称取一定质量的PVA颗粒,将其在含有蒸馏水的玻璃杯中搅拌,顺流导入三口烧瓶中,在90℃水浴锅中加热并在有冷凝装置条件下持续搅拌数小时,使PVA颗粒完全溶解形成无色透明溶液,形成一定质量分数的PVA水溶液,过滤去除不溶的杂质。

1.2.2 PVA/AA共混液的合成

先将一定量的APS配成一定质量分数的引发剂水溶液,配制的一定质量分数的PVA水溶液和一定摩尔质量的交联剂溶液,再在三口烧瓶中顺次加入AA单体,交联剂MBA,在50℃下搅拌至MBA完全溶解,用微量注射器加入一定量的引发剂溶液后升温至70℃,控制适当的搅拌速度,保温反应2h后逐渐升温至80℃,保温反应1h,结束反应,得到黏稠透明(浑浊)状的PVA/PAA共混液,静置脱泡。

1.2.3 PVA/PAA SIPN膜的制备

将上述制备反应溶液浇筑到洁净玻璃皿表面上,在室温下放置48h自然挥发,干燥成膜,剥离备用。

2 结果和分析

2.1 红外光谱

采用Nexus670型傅里叶变换红外光谱仪记录其

收稿日期:2014-08-28;修回日期:2014-09-21

作者简介:刘玉琳(1989-),男,山西平遥人,在读硕士研究生,研究方向:纺织材料与纺织品设计,E-mail:luobo6150@126.com。

吸收峰(Themo Nicolet 公司),工作波数 4 000~600 cm^{-1} ,分析 SIPN 膜后的 FT-IR,如图 1 所示。

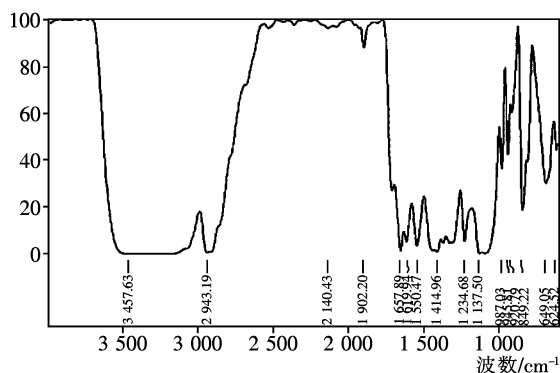


图 1 耐水膜的 FT-IR 谱图

从图 1 可看出,丙烯酸中的 C=C 特征峰和 C=O 共扼而降低吸收频率,而 2 500 cm^{-1} 为 C=C 键的伸缩振动吸收峰,同时由于 C=C 与 C=O 的振动耦合,在 2 140.43 cm^{-1} 处还可看到另一个峰;峰 1 902.20 cm^{-1} (RCH=CH₂) 处反式 CH 的非平面摇摆振动引起。而峰 1 657.89 cm^{-1} (RCH=CH₂) 和峰 1 414.96 cm^{-1} (RCH=CH₂) 是在 CH 面内摇摆震动引起的。由于聚丙烯酸的加入,使得 -OH 吸收频率增多,且 C=O 的伸缩振动吸收峰和 O-H 变形振动的混合吸收峰都随聚丙烯酸的加入而加强,说明聚乙烯醇、聚丙烯酸、丙烯酸与 MBA 发生交联反应。

2.2 PVA/AA 不同浓度比对耐水膜性质的影响

PVA/AA 分别为 90:10、80:20、70:30 和 60:40,其他条件不变的情况下得结果如表 1 所示。

由表 1 可看出,随着 AA 含量的增加,PVA 与 AA 共混液黏度增大,且颜色加深。 m_1 膜黏度较小,不易成膜; m_4 膜黏度太大,成膜过程中引入了大量的气泡,且不易成膜,还影响膜的性能。当 PVA/AA 组成比为 80:20 或 70:30 时,共混液成膜性最好,制备得到的 SIPN 膜表面光滑平整无气泡。

2.3 耐水性

将所制的 SIPN 膜分成不同形状的组膜,浸在蒸馏水中浸泡,若干小时后取出,烘干,溶胀度和溶解率采用烘干质量法测定,每一组取平均值,计算公式为:

$$\text{溶胀度 SR}(\%) = [(M_0 - M)/M] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{溶解率 DR}(\%) = [(M - M_1)/M] \times 100 \quad (2)$$

式中 M 为膜溶胀前的质量(g); M_0 为膜水中浸渍 24 h 后迅速取出并吸干表面水分后的质量(g); M_1 为 M_0 膜置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘至恒重的质量(g)。

将制得的膜在常温下浸泡 24 h 后测其耐水性,数

据如表 2 所示。

表 1 不同 PVA/AA 组成比的共混液黏度

项目	PVA/AA	外观	成膜性
m_1	90:10	纯净透明状	不易成膜
m_2	80:20	纯净透明状	光滑平整
m_3	70:30	粘稠浑浊状	有微量泡
m_4	60:40	淡黄浑浊状	大量气泡

表 2 耐水膜在常温下浸泡 24 h 后的吸水量

项目	m_1	m_2	m_3	m_4	平均量
浸水前/g	0.04	0.29	0.924	0.03	0.321
浸水后/g	0.099	0.88	3.246	0.089	1.080
烘干后/g	0.014	0.13	0.601	0.022	0.192
溶解率/%	65	55	35	27	

用测量到的数据用公式(1)和式(2)计算得到平均溶胀度和平均溶解率:

$$\text{SR}(\%) = (1.080 - 0.321) / 0.321 \times 100 = 236.4\%$$

$$\text{DR}(\%) = (0.321 - 0.192) / 0.321 \times 100 = 40.2\%$$

由计算得的数据随着 PVA/AA 浓度比不同,得到不同的溶解率,将所得到的数据制得图 2。

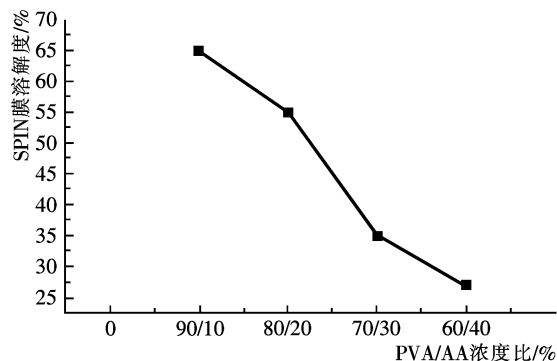


图 2 不同 PVA/AA 组成的 SIPN 膜的溶解率(25 $^{\circ}\text{C}$)

由图 2 可看出,随着 PVA/AA 的值减小,溶解率随着其值的减小而减小。

3 结论

(1)随着 PVA/AA 比例的减小,即 AA 含量的增加,PVA 与 AA 混合液的黏度增大,成膜性能增加。

(2)随着交联剂用量的增加,PVA 与 AA 混合液的黏度增大,成膜性能逐渐增加。SIPN 膜在室温下浸泡 24 h,仍保持完整的状态,但有少许发黏现象,仍具有良好的耐水性。

(3)随着 AA 和交联剂含量的增加,所得膜的溶解率均下降。

(4)PVA/AA 的浓度比为 70:30,MBA 浓度为 0.5% 时所制得的溶液易成膜,成膜性较好,得到的膜光滑平整且耐水性能好。

参考文献:

- [1] 孙义明,周建刚,彭少贤,等.膜用PVA改性的研究现状和进展[J].现代塑料加工应用,2004,16(2):40-43.
- [2] 王华林,盛敏刚,翟林峰,等.聚乳酸/聚乙烯醇共混膜的制备[J].高分子材料科学与工程,2006,22(5):229-235.
- [3] 田中英明,大场弘行,广濑和彦.气体阻挡薄膜及其生产

工艺[P].中国:1093721.1994-10-19.

- [4] Kim S J, Shin S R, Spinks G M, *et al.* Synthesis and characteristics of a semi-interpenetrating polymer network based on chitosan/polyaniline under different pH conditions[J]. J Appl. Polym Sci, 2005, 96(3): 867-873.
- [5] 闻荻江,张兴鹏.水速溶性聚乙烯醇制备研究[J].苏州大学学报(自然科学版),2002,(2):96-100.

Development of Polyvinyl Alcohol Polyacrylate Waterproof Membrane

LIU Yu-lin, ZHANG Hui

(Institute of Textile and Material, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The PVA/PAA waterproof membrane was synthesized by the method of semi-interpenetrating polymer networks (SIPN) blended with polyvinyl alcohol (PVA) and acrylic acid (AA) monomer using the ammonium persulfate (APS) as initiator and N, N'-methylene bisacrylamide (MBA) as cross-linking agent. The water resistance of SIPN under different conditions was tested by changing the amount of polyacrylic acid, N, N'-methylene bisacrylamide (MBA). The influences of PVA/AA composition and the dosage of cross-linking agent on the PVA/PAA SIPN membrane performance were discussed.

Key words: polyvinyl alcohol; acrylic acid; waterproof membrane; cross-linking agent

(上接第16页)

同时也能起到增强的作用。随着纳米添加量的持续增加,纤维的断裂强力呈现下降的趋势,是因为纳米 SiO₂ 粒子在基体中存在分散困难的问题,局部会出现团聚的现象,从而形成了应力集中点,使得强力下降。

3 结论

经环氧树脂改性处理后的高性能纤维断裂强力均高于原纤维断裂强力。当纳米 SiO₂ 微粒加入到环氧树脂中后能提高复合后纤维的断裂强力。对碳纤维而言,当断裂强力最大时对应的 SiO₂ 纳米浓度为 3%;而芳纶纤维的最佳纳米 SiO₂ 浓度为 5%;超高分子量聚

乙烯断裂强力最大时对应的纳米 SiO₂ 浓度为 3%,当 SiO₂ 纳米浓度再增加时,断裂强力有所下降。

参考文献:

- [1] 孙曼灵,吴良义.环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.1-10.
- [2] 李为立,智锁红,王丙学.二氧化硅改性环氧树脂杂化涂料的制备与性能表征[J].江苏科技大学学报,2010,24(5):446-451.
- [3] 于伟东.纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2006.106.
- [4] 颜正义,游长江,李瑶.环氧树脂增韧改性的研究进展[J].广州化学,2009,34(1):59-64.

The Influence of Nano-SiO₂ Modified Epoxy Resin on the Mechanical Properties of High Performance Fiber

PENG Xuan, ZHANG Shang-yong*

(Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: The influences of nano-SiO₂ modified epoxy resin on the mechanical properties of high performance fiber were analyzed through experiments. The results showed that the breaking strength of the epoxy modified high performance fiber were higher than unmodified fiber. The breaking strength of the composite fibers added nano-SiO₂ particles to the epoxy resin was improved. The breaking strength of carbon fiber and ultra-high molecular polyethylene fiber was maximum corresponding to the nano-SiO₂ concentration of 3%. The breaking strength of aramid fiber was maximum corresponding to the nano-SiO₂ concentration of 5%.

Key words: high performance fiber; epoxy resin; nano-SiO₂; mechanical property