

·研究简报·

尿素/乙醇胺复配增塑聚乙烯醇性能的研究*

江献财 徐文萍 唐宴东 张 熙** 代 华

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 采用尿素/乙醇胺为复合增塑剂,利用流延法制备了增塑改性的 PVA 膜. 通过 FTIR 法研究了尿素/乙醇胺复合体系与 PVA 的相互作用,采用 XRD、DSC 考察了增塑改性 PVA 膜的结晶性能和热性能. 研究结果表明,乙醇胺作为尿素的良溶剂,能有效抑制尿素从 PVA 基体中析出. 由尿素、乙醇胺组成的复合增塑剂能破坏 PVA 分子中的氢键作用、降低 PVA 的结晶度和熔点,对 PVA 的增塑作用显著. 增塑改性后的 PVA 膜在水中的溶胀率(DS)下降,溶失率(S)增加. 力学性能测试表明增塑改性后的 PVA 膜拉伸强度(TS)降低,断裂伸长率(E%)提高. 含 30 phr 尿素/乙醇胺的 PVA 膜的拉伸强度、断裂伸长率分别为 23.89 MPa 和 542.88%.

关键词 聚乙烯醇, 增塑, 尿素, 乙醇胺

PVA 是一种性能优良、用途广泛的水溶性高分子材料. PVA 分子链上含有大量的羟基,能在分子内和分子间形成氢键,赋予 PVA 优良的成膜性、水溶性、阻隔性和机械性能. 基于 PVA 优良的性能,PVA 被广泛的应用于薄膜、纤维、粘接剂等领域^[1]. PVA 膜在包装薄膜材料中占据着重要的地位. 纯 PVA 膜存在较脆、断裂伸长率不高和耐水性差等缺点. 常用加入增塑剂的方法来改善 PVA 膜的力学性能和耐水性^[2~7]. 常用的 PVA 膜的增塑剂是小分子多元醇类^[4~5],醇胺类^[6]和酰胺类^[7]小分子物质,这些小分子物质增塑 PVA 的机理是通过与 PVA 分子链上的羟基形成氢键,降低 PVA 分子内和分子间的氢键作用,从而降低了 PVA 的结晶度、改善 PVA 的热塑加工性能. 从目前报道的增塑作用效果看,上述单一增塑剂的作用效果均不理想,研制具有优良作用效果的复合增塑剂具有十分重要的意义. 有研究表明尿素对 PVA 分子内和分子间的氢键可起破坏作用^[8]. 笔者的研究工作表明采用尿素增塑 PVA 时加量不宜过高,否则会有尿素从基体中析出;尿素增塑的 PVA 膜较脆、力学性能较差. Ma 和 Yu 等^[9]的研究工作表明尿素/乙醇胺体系能与淀粉分子上的羟基形成强的氢键作用,改善淀粉的热稳定性能,机械性能和回生性能. 鉴于淀粉和 PVA 分子中均含有能形成氢键的羟基这一结构特征,我们研究了尿素/乙醇胺复合增塑剂对 PVA 的增塑作用,

为制备具有优良综合性能的 PVA 增塑剂奠定基础. 本文报道了尿素/乙醇胺复配增塑剂与 PVA 的相互作用情况及其对 PVA 结晶性能、热性能、力学性能和耐水性能的影响.

1 实验试剂

PVA (1799s),中国石化集团四川维尼纶厂;尿素,沈阳化学试剂厂,分析纯;乙醇胺,成都市科龙化工试剂厂,分析纯;去离子水,实验室自制.

2 增塑改性膜的制备

将 10 g PVA 溶解于 200 mL 去离子水中,95℃水浴加热 2 h 溶解,然后按照计量加入配比好的尿素/乙醇胺(1:1)体系,在 60℃搅拌 30 min,静止脱泡后倒入托盘,在恒温真空烘箱中 50℃干燥 12 h 后放入干燥器中备用.

3 增塑改性膜的结构与性能测定

FTIR 采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪对 PVA 进行红外光谱分析,扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} .

DSC 测试,采用德国 NETZSCHDSC204 型差式扫描量热仪测试 PVA1799s 改性体系的热性能,在 N_2 气氛中进行. 升温速率 10 K/min,测试温度范围 30 ~ 250℃.

XRD 测试,采用荷兰 Philips Analytical 公司的 X'PertProMPD 型 X-射线衍射仪测定 PVA 膜的结晶结构. 以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,镍滤波片,加速电压 50 kV,电流 35 mA,在 2θ 为 5° ~ 50°. 范围

* 2010-01-06 收稿,2010-04-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 50833003)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangxi@scu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09460

内进行连续扫描.

溶胀率和溶解率测定,将干燥称重后的 PVA 膜放入 30℃ 去离子水中,浸泡 24 h 达溶胀平衡后取出,用滤纸将表面的水分吸干、称重. PVA 及增塑改性 PVA 膜的溶胀率(DS)按下式计算:

$$DS = (W_e - W_o) / W_o$$

式中, W_e 为达溶胀平衡后的 PVA 湿重, W_o 是 PVA 的干重. 将达到溶胀平衡后的 PVA 膜放入真空干燥箱中 60℃ 干燥 24 h 后称重,按下式计算溶失率(S)

$$S = (W_o - W_d) / W_o$$

式中 W_d 为溶胀平衡后 PVA 膜的干重.

元素分析,采用意大利 Euro Ea3000 元素分析仪对增塑改性后 PVA 膜,溶胀干燥后的 PVA 膜及溶出物进行了元素分析,分析了其中 C、H、N 含量.

力学性能测定,按 GB13022-91 将 PVA 薄膜制成哑铃型标准样条,在拉伸速度为 10 mm/min 的条件下用美国 Instron5567 型万能材料试验机测定 PVA 膜的力学性能. 测试前将试样放入 50% 相对湿度的空气环境中平衡一周,50% 的相对湿度由密封箱中放置饱和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液获得^[9].

4 复配增塑剂对 PVA 膜性能的影响

4.1 乙醇胺对尿素增塑 PVA 薄膜性能的影响

尿素的加入可改善 PVA 膜的耐水性^[10],但单独加入尿素改性 PVA 得到的膜较脆,当加入 15 phr 的尿素时,PVA 膜表面即有白色固体析出(见图 1a),表明 PVA 对尿素的容量较低. 将尿素、乙醇胺作为复合增塑剂加入到 PVA 中,能得到均匀透明的薄膜(见图 1b)只有当尿素/乙醇胺复合增塑剂超过 30 phr 时,增塑 PVA 膜表面才有白色固体析出. 这表明乙醇胺作为尿素的良溶剂,能有效的抑制尿素从 PVA 基体中析出,制备出性能较好的 PVA 膜.

4.2 复合增塑剂对 PVA 红外吸收特征的影响

图 2 为加入 30 phr 尿素/乙醇胺增塑改性 PVA 和纯 PVA 的红外光谱图. 在 PVA 的红外谱图中 2943,1332,852 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 C—H 的对称伸缩振动,C—H 的面内弯曲振动和 C—C 的伸缩振动引起的碳链特征峰. 在 3305,1424 和 1094 cm^{-1} 处的强吸收峰分别是由—OH 伸缩振动,CH—OH 的弯曲振动和 C—O 的伸缩振动引起的羟基特征峰^[11].

比较 PVA 和增塑改性 PVA 的红外光谱图可

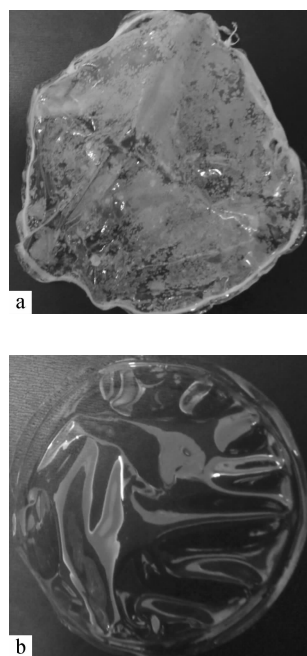


Fig. 1 Surfaces of PVA films plasticized by 15 phr urea (a) and 30 phr urea/ethanolamine (b)

以发现,在改性 PVA 的红外光图谱上仅多出现了 1660 和 1630 cm^{-1} 两强吸收峰,这是伯胺的特征吸收峰,表明 PVA 与尿素/乙醇胺体系之间并未发生化学反应,只是通过氢键作用产生了分子间的相互作用. 表 1 列出了不同含量复合增塑剂对 PVA 的红外吸收带位置的影响. 从表 1 中的数据中可以发现,随着增塑剂量的增加,PVA 的—OH 伸缩振动峰、CH—OH 的弯曲振动引起的 OH 特征峰和 C—O 的伸缩振动引起的 OH 特征峰均向高波数方向移动,说明增塑剂的加入破坏了 PVA 分子内和分子间的氢键作用,且随着增塑剂含量的增加,增塑剂对 PVA 分子内和分子间的氢键的破坏作用也在增加. 这与 PEG 增塑 PVA 的结果

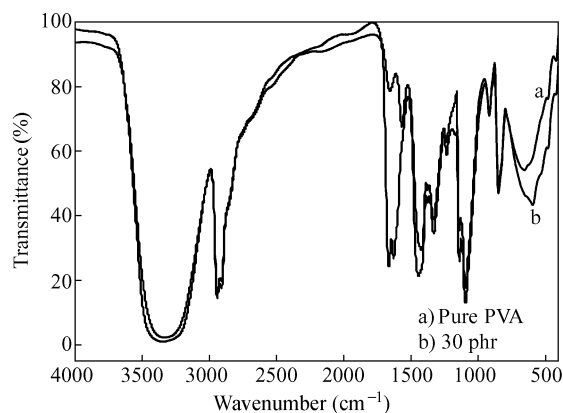


Fig. 2 FTIR spectra of PVA 1799s and plasticized by 30 phr urea/ethanolamine

一致^[12]. 尿素/乙醇胺复合增塑剂体系能破坏 PVA 分子中的氢键作用, 是因为尿素分子链中的 $O=C$ 和 $-NH_2$ 、乙醇胺分子链上的 $-OH$ 和

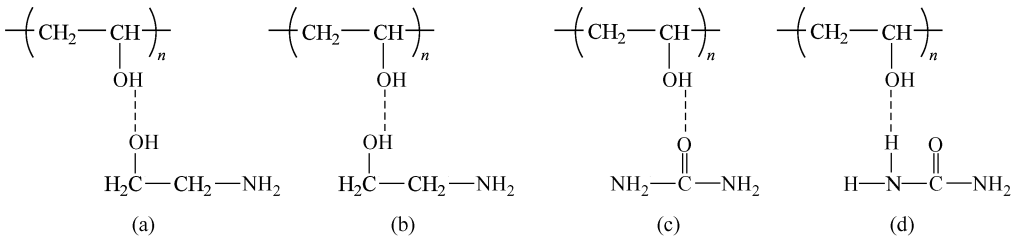


Fig. 3 The styles of possible hydrogen bonds between PVA and urea/ethanolamine

Table 1 The FTIR absorbance wavenumbers of PVA1799s with different contents of urea/ethanolamine

Plasticizers (phr)	OH stretching peak (cm^{-1})	OH characteristics peak of CH—OH (cm^{-1})	OH characteristics peak of C—O (cm^{-1})
0	3334. 6	1422. 3	1094. 0
10	3345. 9	1426. 7	1094. 1
20	3350. 1	1446. 1	1094. 7
30	3355. 3	1451. 3	1095. 2

4.3 复合增塑剂对 PVA 结晶性能的影响 图 4 为不同含量复合增塑剂改性的 PVA 的 X 射线衍射图。PVA 是部分结晶聚合物,在 $2\theta = 10^\circ \sim 35^\circ$ 范围内出现 4 个结晶峰,分别为 $2\theta \approx 16.1^\circ$ 的 (001) 晶面衍射峰, $2\theta \approx 19.4^\circ$ 的 $(10\bar{1})$ 晶面衍射峰, $2\theta \approx 20.0^\circ$ 的 (101) 晶面衍射峰, 和 $2\theta \approx 22.7^\circ$ 的 (200) 晶面衍射峰^[13,14]。由 XRD 曲线可以看出,随着复合增塑剂量的增加,PVA 膜的结晶度显著减小,这是因为尿素/乙醇胺体系能与 PVA 形成氢键作用,破坏了原来 PVA 的结晶结构,从而降低了 PVA 的结晶度。

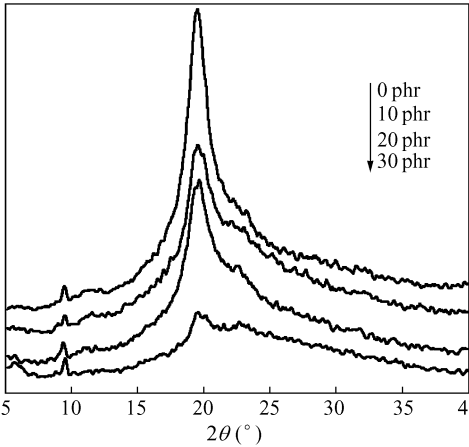


Fig. 4 XRD patterns of PVA film plasticized with different contents of urea/ethanolamine

4.4 复合增塑剂对 PVA 的熔融行为的影响

PVA 及增塑 PVA 膜的 DSC 曲线如图 5 所示,其熔点见表 2. 纯 PVA 的熔点为 229.5℃,加入增塑剂后 PVA 膜的熔点显著减低,当增塑剂量增加到 30 phr 时,熔点降至 199.3℃. 这是因为聚乙烯醇分子内和分子间存在大量的氢键作用,使得其具有稳定的聚集态结构,结晶度较高,其熔融温度较高. 加入的尿素、乙醇胺破坏了 PVA 的氢键结构,降低了结晶度,使得 PVA 的链段活动性增强,从而降低了熔融温度. 这与 FTIR 和 XRD 测试的结果一致.

Table 2 Melting peak temperatures of PVA 1799s with different contents of urea/ethanolamine

Plasticizers (phr)	0	10	20	30
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	229.5	217.9	204.0	199.3

4.5 复合增塑剂对 PVA 膜耐水性能的影响

PVA 分子链上含有大量的羟基导致 PVA 的亲水性大,耐水性差. 要改善 PVA 的耐水性, 必须把 PVA 分子链上的羟基屏蔽起来或使羟基与其他基团发生化学反应. PVA 及增塑改性 PVA 膜的溶胀率和溶解率见图 6. 从图 6 可以看出, 加入增塑剂后, PVA 膜的溶胀率显著减小(纯 PVA 的溶胀率为 1.65, 加入 30 phr 尿素/乙醇胺改性后 PVA 膜的溶胀率降为 0.82)、改性后 PVA 膜的溶失率增加.

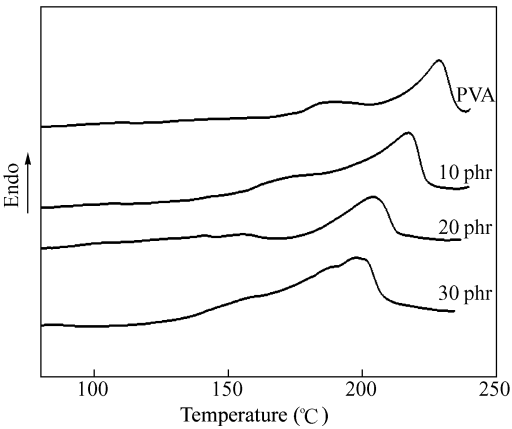


Fig. 5 DSC heating curves of PVA1799s with different contents of urea/ethanolamine

表 3 给出了经水浸泡前后的 30 phr 尿素/乙醇胺改性 PVA 膜及溶出物的元素分析结果. 经水浸泡后的增塑 PVA 膜中检测不到 N 元素的存在, 溶出物中 N 元素含量比浸泡前的含量高, 这说明 PVA 经水溶胀后溶出物成分主要为增塑剂尿素和乙醇胺. 上述结果表明, 尿素/乙醇胺改性 PVA 膜在水分子的作用下, 小分子增塑剂尿素、乙醇胺易从 PVA 基体中溶出, 导致改性后 PVA 膜溶失率增加.

Table 3 The percentage of C, N, and H of PVA film with 30 phr urea/ethanolamine before and after swelling

Sample	N (%)	C (%)	H (%)
PVA film before swelling	5.784	46.597	8.667
PVA film after swelling	Not found	51.853	9.153
Soluble substance	36.298	20.722	6.577

4.6 复合增塑剂对 PVA 的机械力学性能的影响

PVA 及增塑改性 PVA 膜的拉伸强度和断裂伸长率见表 4. 加入尿素/乙醇胺复合增塑剂后 PVA 膜的拉伸强度降低、断裂伸长率增加. 当增

塑剂增加到 30 phr 时, PVA 膜的拉伸强度为 23.89 MPa, 为纯 PVA 膜的 52%, 断裂伸长率增加到 542.88%, 比纯 PVA 膜提高了 102%, 表明复合增塑剂对 PVA 的增塑效果显著.

Table 4 The mechanical parameters of PVA plasticized by urea/ethanolamine

Plasticizers (phr)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young' s modulus (MPa)
0	45.73	268.71	196.15
10	38.86	372.68	88.385
20	29.85	398.00	68.73
30	23.89	542.88	22.55

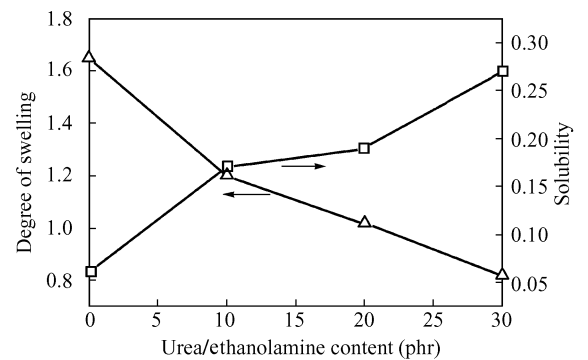


Fig. 6 Degree of swelling (DS) and solubility (S) of PVA1799s films with different contents of urea/ethanolamine

5 结论

乙醇胺作为尿素的良溶剂, 能有效抑制尿素从 PVA 基体中析出. 由尿素、乙醇胺组成的复合增塑剂能破坏 PVA 分子中的氢键作用、降低 PVA 的结晶度和熔点, 对 PVA 的增塑作用显著. 与 PVA 膜相比, 采用尿素、乙醇胺复合增塑剂增塑的 PVA 膜结晶度降低、拉伸强度降低、断裂伸长率提高、在水中的溶胀率降低.

REFERENCES

1 Yan Ruixuan(严瑞瑄). Water-Soluble Polymers(水溶性高分子). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1998.42 ~ 43

2 Ma Cailian(马彩莲),Song Renyuan(宋任远),Yu Yuan(于媛),Liu Ya(刘雅),Li Dongliang(李东亮). Applied Chemical Industry(应用化工),2009,38(3):435 ~ 438

3 Yoon S D,Chough S H,Park H R. J Appl Polym Sci,2006,100:3733 ~ 3740

4 Jang J,Lee D K. Polymer,2003,44(26):8139 ~ 8146

5 Yuan Huilin(苑会林),Ma Peilan(马沛岚),Li Jun(李军). China Plastics Industry(塑料工业),2003,31(9):23 ~ 25

6 Xiang Aimin(项爱民),Liu Wanchan(刘万蝉),Zhao Qihui(赵启辉),Kang Zhineng(康智能). China Plastics(中国塑料),2003,17(2):

60 ~ 62

7

Wang Ru(王茹),Wang Qi(王琪),Li Li(李莉),Ao Ningjian(敖宁建),Hua Zhengkun(华正坤). China Plastics Industry(塑料工业), 2002,30(1):32 ~ 34

8

Novara C B,Frontaneto D' Agogna B V,Sesto Calende G D T,Oleggio R P. US patent 5462981. 1995-10-31

9

Ma X F,Yu J G,Wan J J. Carbohydr Polym,2006,64:267 ~ 273

10

Na Haining(那海宁),Qin Hang(秦航),Li Li(李丽),Fu Luxiang(富露祥). China Plastics Industry(塑料工业),2005,33(10):50 ~ 52

11

Wang Kangjian(王康建),Dan Weihua(但卫华),Zeng Rui(曾睿),Jia Shuping(贾淑平),Hu Shuai(胡帅),Gong Yanming(龚彦铭),Mi Zhenjian(米贞健). Leather Science and Engineering(皮革科学与工程),2009,19(1):18 ~ 22

12

Li Yadong(李亚东),Hu Hui(胡卉),Wei Song(魏松),Cao Shaokui(曹少魁). Journal of Zhengzhou University of light Industry(Natural Science)(郑州轻工业学院学报(自然科学版)),2008,23(4):22 ~ 25

13

Assendert H E,Windle A H. Polymer,1998,39(18):4295 ~ 4302

14

Assendert H E,Windle A H. Polymer,1998,39(18):4303 ~ 4312

STUDIES ON PROPERTIES OF PVA FILM PLASTICIZED
WITH MIXTURE OF UREA/ETHANOLAMINE

JIANG Xiancai, XU Wenping, TANG Yandong, ZHANG Xi, DAI Hua

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Modified PVA films were prepared by casting method using urea/ethanolamine as a mixed plasticizer. The interactions between urea/ethanolamine and PVA molecules were investigated by FTIR spectra. The crystallinity of plasticized PVA film was measured by X-ray diffraction (XRD) method. T_m of modified PVA films was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The mechanical properties of modified PVA films were studied by tensile testing. It was found that ethanolamine could prevent urea separating out from PVA and urea/ethanolamine mixture was a good plasticizer for PVA. FTIR spectra show that no significant structure difference between PVA and modified PVA, indicating that no chemical reaction happened between PVA and urea/ethanolamine. The shift of wavenumber shows that urea/ethanolamine can decrease the extent of inter- or intramolecular hydrogen bonds in PVA molecules. The XRD investigations show that the crystalline fraction significantly reduces with the addition of urea/ethanolamine. DSC shows that addition of urea/ethanolamine can reduce the T_m of PVA film. T_m of PVA film with 30 phr urea/ethanolamine can reduce to 199.3℃. Modified PVA films show lower degree of swelling but higher solubility than that of pure PVA film. Urea/ethanolamine mixture can soften the PVA film, resulting in lower tensile strength and higher elongation at break. The tensile strength and elongation at break for PVA film modified with 30 phr urea/ethanolamine were 23.89 MPa and 542.88%, respectively.

Keywords Poly(vinyl alcohol), Plasticization, Urea, Ethanolamine