

·研究简报·

高分子量聚乙烯醇增强冰的研究*

卢 青 马育红 杨万泰**

(化工资源有效利用国家重点实验室 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以本体光聚合法制备的高分子量聚乙烯醇(HMWPVA)为增强剂,考察了增强冰的力学性能.当 HMWPVA 的浓度为 3% (质量分数)时,增强冰的拉伸强度、断裂伸长率、压缩强度和压缩模量分别为普通冰的 11.7、3.5、2.3 和 2.1 倍.对比试验发现 PVA 分子量对冰的拉伸性能影响较大,对冰的压缩性能影响较小.此外,在室温 29℃ 时纯冰的融化时间为 5 min,而 4% HMWPVA 增强冰的融化时间长达 240 min.

关键词 PVA, 光聚合, 冰, 力学性能

大多数冰为六方晶格的晶体,温度和应变速率对其拉伸强度无显著的影响.而冰的压缩强度随着温度的降低和应变速率的增加而增加.在高的应变速率下,多晶冰的韧脆转变温度为 -5°C ^[1-3].如何提高冰的机械性能,特别是其韧性,对于利用冰在极地和青藏高原等环境敏感地区作为建筑材料具有重要意义.用聚合物增韧是一种可供选择的方案,PVA 的水溶性和在自然环境条件下的可完全生物降解性,更适合作为冰的增强剂.迄今,仅有 Vasilev 等^[4-6]在其专利说明书中声称添加 8% ~ 12% 的 PVA 可以得到增强冰,但未提及 PVA 分子量对增强冰性能的影响.一般地,随着分子量的增加,聚合物材料的机械性能就会提高.特别是超高分子量的聚合物,机械强度显著地高于常规分子量的聚合物.研究 HMWPVA 增强冰的性能,对于理解 PVA 分子量与增强冰性能之间的关系,开发高性能的环境友好增强冰有重要意义.

本文以 HMWPVA 为增强剂,在低温 -18°C 下冰冻制备了 HMWPVA 增强冰,考察了 HMWPVA 增强冰的力学性能,并和 PVA-124 ($P_n = 2400 \sim 2500$)增强冰进行了比较.

1 HMWPVA 的制备

以 1-羟基环己基苯基甲酮(184)为光引发剂,利用醋酸乙烯酯(VAC)的本体聚合法制备了数均分子量为 1.48×10^6 的超高分子量的 PVAc(相应的聚合度为 17190),PVAc 的分子量及其分布用

1515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测定.然后用氢氧化钠醇解制备了黏均分子量为 2.3×10^5 的 HMWPVA (相应的聚合度为 5200),用 AVS370 型自动黏度测定仪(德国 Schott 公司)测定 PVA 的特性黏数,按 Mark-Houwink 公式 $[\eta] = KM^{\alpha}$ 计算黏均分子量 M ^[7,8],其中 $K = 0.0428 \text{ mL/g}$, $\alpha = 0.64$.

2 HMWPVA 增强冰的制备和性能测试

配制不同浓度的 HMWPVA 和 PVA-124 水溶液,并在 -18°C 下冷冻 48 h.拉伸强度、断裂伸长率、压缩强度和压缩模量采用英国 Instron 1185 型万能拉力机测试,试验温度为 -18°C .拉伸速度为 5 mm/min,试样尺寸按 GB2570-1995 制备.压缩速度为 1 mm/min.应变率为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.试样尺寸为 $\varphi 35 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$,试验模式采用形变量为 50% 时停止.

融化试验采用试管配制 HMWPVA 浓度为 2% ~ 5% (质量分数)的 2 mL 水溶液,在 -18°C 下冷冻 24 h,然后在 29°C 的环境温度下观察融化时间.

3 增强冰的力学性能

3.1 增强冰的拉伸性能 图 1、2 分别为 -18°C 下 HMWPVA 用量对增强冰拉伸强度,断裂伸长率的影响.

从图 1 可知,随着 HMWPVA 用量的增加,增强冰的拉伸强度逐渐增加,其中 HMWPVA 浓度从 1% 到 3% 时,强度增加幅度较大,而后增加幅度

* 2009-04-20 收稿,2009-06-09 修稿.国家自然科学基金(基金号 20374004/B0401)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

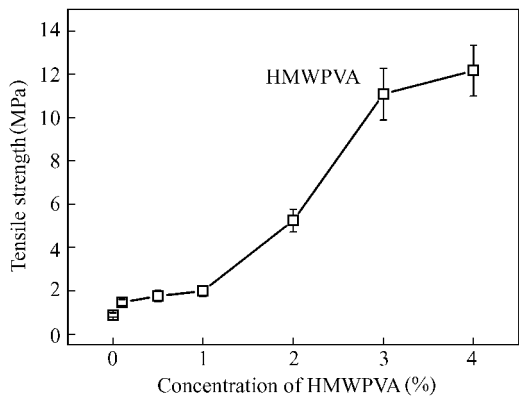


Fig. 1 Effect of HMWPVA ($P_n = 5200$) concentration on the tensile strength of artificial ice at -18°C

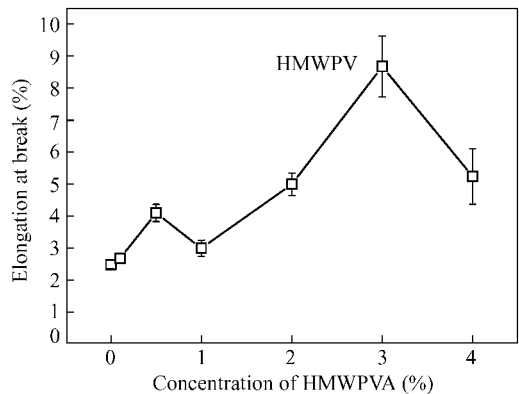


Fig. 2 Effect of HMWPVA concentration on elongation at break of artificial ice at -18°C

并不明显. 其中,含 3% HMWPVA 增强冰的拉伸强度约为冰强度的 11.7 倍,含 4% HMWPVA 增强冰的拉伸强度达到最大,约为冰强度的 13 倍.从图 2 可知,随着 HMWPVA 用量的增加,断裂伸长率总体趋势是增大的,其中当 HMWPVA 浓度为 3% 时,断裂伸长率达到最大值,为纯冰的断裂伸长率的 3.48 倍.而添加 10% 的 PVA-124 增强冰的拉伸强度和断裂伸长率分别为 10.36 MPa 和 6.33%,分别为冰的相应值的 10.9 和 2.54 倍.可见添加 3% 的 HMWPVA 增强冰的拉伸强度和断裂伸长率都高于添加 10% 的 PVA-124 增强冰的相应值,这表明高分子量的 PVA 对冰的拉伸强度的增强效果更好.这可能是由于随着 PVA 分子量的增加,PVA 分子与水形成的纤维或晶须的长径比会变大.此外,HMWPVA 的加入也会使冰晶粒的尺寸减小,而冰的拉伸强度随着冰粒的减小而增加^[1].这表明高分子量的 PVA 对增强冰的拉伸强度更有效.

在实验过程中,我们尝试了更大的 HMWPVA 浓度的试样.但当 HMWPVA 的含量达到 4% 以上时,由于聚乙烯醇体系黏度变大,开始冷冻时会出现冻胶.所得到的试样中会存在许多缺陷,因此该浓度的拉伸数据已经不再有意义.

3.2 增强冰的压缩性能 图 3、4 分别为 -18°C 下 HMWPVA 用量对增强冰的压缩强度和压缩模量的影响.增强冰应力应变曲线中,当形变量为 50% 时,其强度和模量为最大值,定义此最大值为压缩强度和压缩模量.对于像冰这样的脆性材料,在压缩时有利于材料产生亚微观裂纹和缺陷的闭合,从而能承受较大的压缩应力.

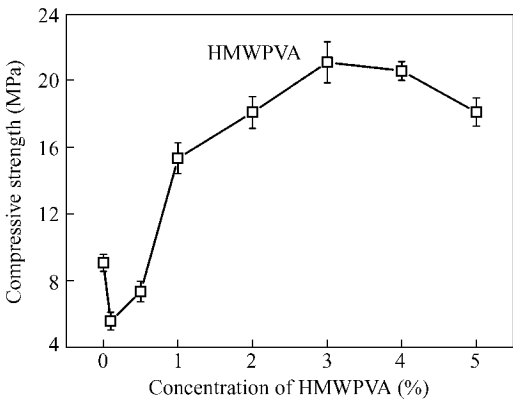


Fig. 3 Effect of HMWPVA concentration on compressive strength of artificial ice at -18°C

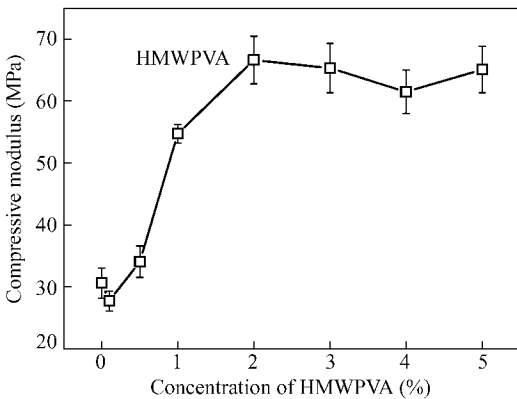


Fig. 4 Effect of HMWPVA concentration on compressive modulus of artificial ice at -18°C

从图 3、图 4 可知,随着 HMWPVA 用量的增加,增强冰的压缩强度和压缩模量总体趋势均先提高后降低.当 HMWPVA 浓度为 3% 时,增强冰的压缩强度达到最大值,为冰强度的 2.3 倍.当 HMWPVA 浓度为 2% 时,增强冰的压缩模量达到最大值,为冰模量的 2.2 倍.这是由于完全醇解型

PVA 分子中存在大量羟基,并且分子链间缺少空间障碍.在 PVA 水溶液中,分子间羟基的氢键作用使得分子链间发生相互缠结,而形成团状体即聚合物簇.水结冰的体积膨胀又对所形成的聚合物簇产生很大的压力,使聚合物链挤得更紧,相互作用更强,使得体系空间密实,从而提高压缩性能.当 HMWPVA 浓度较低,为 0.1%,0.5% 时,压缩强度和压缩模量低于冰的相应值.这是因为 PVA 水溶液体系还没有形成足够的聚合物簇结构,此时形成的增强冰体系还有比较大的压缩空间.当 HMWPVA 浓度超过 3% 时,增强冰的压缩强度和压缩模量下降.这是由于浓度为 4% 和 5% 的 HMWPVA 水溶液由于黏度太大,在开始冷冻时出现冻胶.而含 5% PVA-124 增强冰的压缩强度和模量分别为 21.09 MPa 和 67.04 MPa,分别为冰的相应值的 2.3 和 2.2 倍.可见含 3% HMWPVA 增强冰和含 5% PVA-124 增强冰的压缩强度和模量相当,说明所加入的聚合物分子量的提高可以有限地增强冰的压缩性能.

3.3 融化时间分析 对于增强冰的应用,除了其机械性能外,温度稳定性是另一个关键的因素.受 HMWPVA 能大幅提高拉伸强度的启发,观察了 HMWPVA 增强冰在室温时的融化情况,结果如表 1 所示.

HMWPVA 增强冰在 29℃ 下的融化时间比纯

冰长,并且与 HMWPVA 的加入量有关,加入量越大,融化时间越长.即 HMWPVA 增强冰在 29℃ 下显示出很好的热稳定性.这是由于当 PVA 水溶液冷冻呈固相后,高分子链通过氢键被固定.除氢键外,在冷冻状态下,还形成高分子结晶以及发生相分离,使高分子链的运动受到最大限制.

Table 1 Effect of HMWPVA concentration on melting time of ice at 29℃

HMWPVA (mass%)	0	2	3	4	5
Melting time (min)	5	25	60	240	240

4 结论

用光本体聚合制备了 $M_n = 1.48 \times 10^6$ (GPC 法)的聚醋酸乙烯酯,然后通过醇解得到了 $M_\eta = 2.3 \times 10^5$ 的高分子量聚乙烯醇.研究了 HMWPVA 增强冰的力学性能,结果表明,在 -18℃ 下聚合物冰的拉伸强度、断裂伸长率、压缩强度和压缩模量与纯冰相比均有一定的提高.当 HMWPVA 浓度为 3% 时,上述力学性能最佳,分别为普通冰的相应值的 11.7,3.5,2.3,2.1 倍.通过含 5%、10% 的 PVA-124 增强冰与含 3% HMWPVA 增强冰进行对比,PVA 分子量对拉伸性能影响较大,对压缩性能影响较小.PVA 增强冰在 29℃ 下显示出较好的热稳定性,短时间内有较少的水损失.

REFERENCES

1 Petrovic J J. J Mater Sci,2003,38 1 ~ 6
2 Schulson E M. Journal of The Minerals, Metals & Materials Society,1999,51(2) 21 ~ 27
3 Peng Wanwei(彭万巍),Zhu Yuanlin(朱元林),Zhang Jiayi(张家懿). Journal of Experimental Mechanics(实验力学),1998,13(1) 93 ~ 97
4 Vasilev N K,Panyushkin A V,Aleinikov S M. USSR,European patent,SU1242505(A1). 1986-07-07
5 Vasilev N K,Razgovorova E L. USSR,European patent,SU1796650(A1). 1993-02-23
6 Lebedev N A. USSR,European patent,SU429672. 1974-06-05
7 Mu Di(穆笛),Yu Liwei(俞力为),Chen Liang(陈亮),Shen Qing(沈青). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(6) 789 ~ 793
8 Qian Renyuan(钱人元). The Determination of Molecular Weight of Polymer(高聚物的分子量测定). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),1965. 133 ~ 136

EFFECT OF HIGH MOLECULAR WEIGHT PVA ON MECHANICAL PROPERTIES OF ICE

LU Qing, MA Yuhong, YANG Wantai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering,

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A sample of polyvinyl acetate with $M_n = 1.48 \times 10^6$ (by GPC) was obtained by bulk photopolymerization, and then it was converted into poly(vinyl alcohol) with $M_n = 2.3 \times 10^5$, as HMWPVA thereafter. The specimens of ice strengthened by HMWPVA were prepared per following procedures: (1) the aqueous solutions of HMWPVA with predetermined concentrations were prepared and then degassed; (2) poured the above solutions in molds and then put them in a -18°C refrigerator for over 48 h. The tensile and compression testing was performed at -18°C . It showed that with addition of 3% (mass fraction) HMWPVA, the values of the tensile strength, elongation at break, compressive strength and compressive modulus of ice were 11.7, 3.5, 2.3 and 2.1 times of those of pure ice, respectively. It implied that there was a strong dependence of the tensile strength on the molecular weights of the PVA. Furthermore, the addition of HMWPVA increased the melting time, for example, the melting time of pure ice is about 5 min at 29°C , but the samples with 2%, 3% and 4% HMWPVA are 25 min, 60 min and 240 min, respectively.

Keywords PVA, Photopolymerization, Ice, Mechanical properties