

· 研究简报 ·

聚乙烯醇与硬脂酸酯化反应及性能的研究*

高 峻 雷景新 李训刚

(四川大学高分子研究所 成都 610065)

关键词 聚乙烯醇, 酯化反应, 结晶结构

聚乙烯醇(PVA)具有良好的成纤成膜性能,膜的阻氧性、透明性、抗静电性、韧性、印刷性和耐化学性能优异,用途广泛. PVA的缺点是吸湿性大,耐水性差,熔融加工困难和热稳定性低. 吸湿后, PVA的强度仅为其干强度的55%~60%,膜的阻氧性下降. PVA在160℃开始分子内脱水, 230℃时开始分子间脱水变脆. 由于分子内和分子间有大量氢键存在, PVA熔融温度高,不能熔融加工,而溶液成型工艺复杂、成本高、难于制备厚壁和形状复杂的制品. 降低熔融温度、提高热稳定性是实现PVA熔融加工成型的必要条件. 国内外在采用马来酸酐、丙烯酸、丙烯酰胺等小分子单体接枝聚合改善PVA的耐水性能、生物相容性能等方面已开展了大量研究工作^[1~5]. 该文研究了硬脂酸与PVA的酯化反应,使PVA分子中部分羟基酯化,引入 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 侧链. 实验结果表明,酯化后PVA的结晶度和熔融温度降低,热稳定性和耐水性明显提高.

1 原料

聚乙烯醇 1788 工业级,聚合度 1700,水解度 88%;硬脂酸(StA):化学纯;二甲基亚砜(DMSO):化学纯;二丁基二月桂酸锡(SnD):工业级,北京化工三厂产;丙酮:化学纯.

2 硬脂酸与聚乙烯醇的酯化反应和反应产物的分离与提纯

称取 PVA 15.84g($-\text{OH}$ 含量为 0.38mol),加热搅拌溶解于 250mL DMSO 中,然后加入 81.08g(0.29mol) StA 和 3mL SnD,在温度为 128℃时分别反应 2、5、10、16 和 25h. 反应达到预定时间后,将反应混合物倒入盛有 500mL 丙酮的烧杯中进行沉淀分离,然后剪成碎片用 120 目铜网包裹,用丙酮抽提 3h,除去未反应的 StA 和残余的 DMSO 溶剂. 在 110℃下干燥 2h,备用.

3 酯化产物的表征

红外光谱测试:取试样 1~2mg,研细后和 KBr 混合均匀,制样. 采用 Nicolet 208XB FTIR 红外光谱仪测试.

WAXD 分析:称取试样 5.0g 与加热搅拌溶解于 100mL DMSO 中,溶液成膜后采用 D/max-III A 型宽角 X 射线衍射仪测试. 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源,加速电压 40kV,电流 300mA.

DSC:采用 Dupont TA2000 型 DSC 热分析装置将试样(3~5mg)以 20℃/min 的升温速率,在氮气气氛下升温至 250℃.

TG:采用 Dupont TA2000 型 TG 热分析装置将试样(8~10mg)以 10℃/min 的升温速率,在氮气气氛下升温至 600℃.

耐水性测试:采用蒸馏水抽提,抽提后剩余样品愈多,耐水性愈强. 抽提时间分别为 30min、60min、180min. 抽提后,在 85℃真空干燥 2h,称重.

4 红外光谱分析

图 1 中 3540cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 弯曲振动吸收峰,随酯化反应时间的延长,该峰逐渐减弱,表明 $-\text{OH}$ 含量逐渐减少,部分被 $-\text{OH}$ 被硬酯酸酯化. 2923cm^{-1} 处为 PVA 主链中 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰. 在酯化反应过程中保持不变. 2854cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的对称振动峰,此峰随反应时间的加长而增强,表明 PVA 与硬酯酸发生了酯化反应, PVA 分子引入了 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 侧基.

5 WAXD 分析

由图 2 和表 1 可知,随酯化时间增长, PVA 的结晶衍射峰逐渐减少,直至完全成为无定形态的弥散衍射峰. 表明随酯化时间的增长, PVA 结晶度降低,当酯化时间超过 16h, WAXD 谱图上

* 1999-11-09 收稿, 2000-02-02 修稿

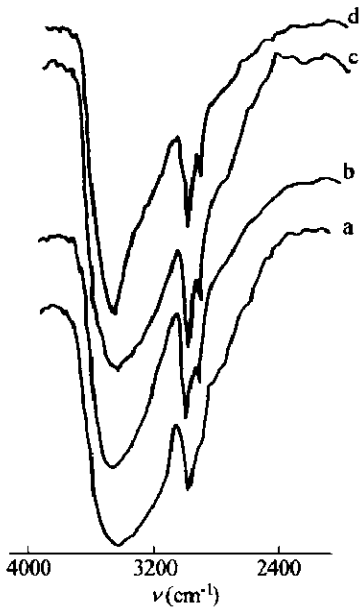


Fig. 1 IR spectra of PVA esterified by stearic acid
Esterification reaction time: a) 0 h; b) 2h; c) 5h; d) 10h

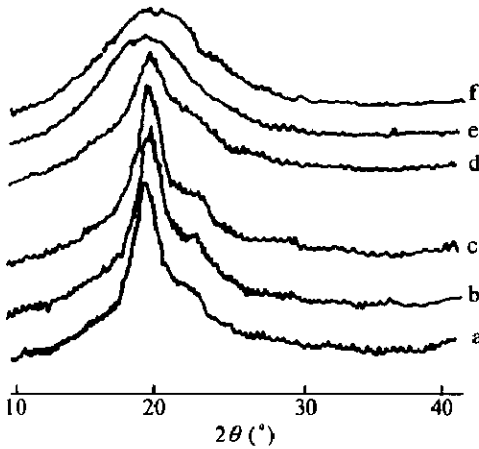


Fig. 2 WAXD curves of PVA esterified by stearic acid
Esterification reaction time: a) 0h; b) 2h; c) 5h; d) 10h; e) 16 h; f) 25h

Table 1 Crystallinity of PVA esterified by stearic acid							
Esterification reaction time (h)	0	2	5	10	16	25	
	(PVA 1788)						
Crystallinity(%)	19	17	11	5	0	0	

PVA 的结晶结构消失(图 2(e)、(f)),产物成为完全无定形态.

6 DSC 分析

由图 3 可知 PVA 的熔融峰随酯化反应时间的延长向低温方向移动,且熔融热焓不断降低(熔融峰面积减小),反应 16h 后熔融峰消失,与

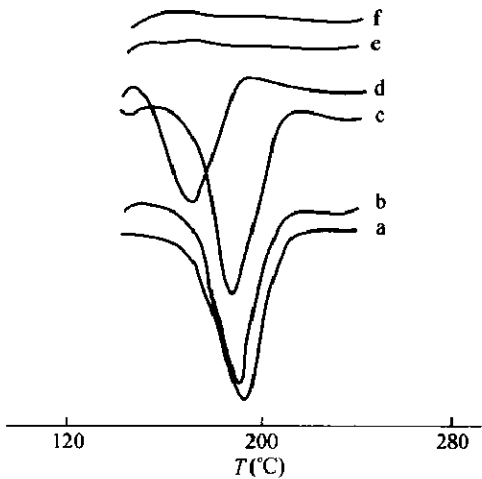


Fig. 3 DSC curves of PVA esterified by stearic acid
Esterification reaction time: a) 0h; b) 2h; c) 5h; d) 10h; e) 16h; f) 25h

WAXD 实验结果一致.熔点和熔融热焓降低,利于材料的熔融塑化,改善 PVA 的加工性能.

7 TG 分析

由图 4 可知,酯化产物的起始失重温度均大于 200℃,高于 PVA 起始失重温度,酯化后 PVA 的热稳定性明显得到改善.

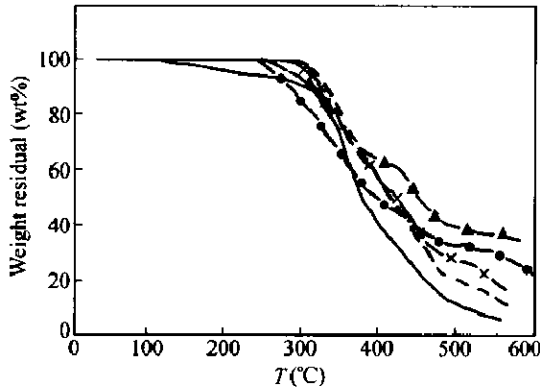


Fig. 4 TG curves of PVA esterified by stearic acid
Esterification time; — 0h; --- 2h; × 5h; ● 10h; Δ 16h

8 耐水性实验

从表 2 所列耐水性数据可知,PVA 的耐水性能随酯化时间的增大而增强.PVA 经纯水抽提 180min 时,余重为 0,全部溶于水;酯化 16h 试样失重微小,抽提 30min 余重重(98.5%)与抽提 180min 余重(97.6%)相差不大.由此可见,PVA 与硬脂酸进行酯化反应是改善其耐水性能的有效途径.

Table 2 Water resistance of PVA esterified by stearic acid

Extraction time (min)	Residual weight (wt%)				
	Reaction time 0h	Reaction time 2h	Reaction time 5h	Reaction time 10h	Reaction time 16h
30	30.9	85.4	87.2	89.9	98.5
60	1.06	59.0	63.4	87.2	97.6
180	0.00	8.70	18.8	85.0	97.4

在实验条件下 PVA 可与硬脂酸发生酯化反应;随酯化度增大,PVA 的熔融温度和结晶度下降,直至成为完全无定形态;酯化后,PVA 的热稳定性和耐水性能明显得到改善.

REFERENCES

1 Chiang W Y,Hu C M.J Appl Polym Sci,1985,30:4045~4056
2 Chiang W Y,Hu C M.J Appl Polym Sci,1988,36:1479~1494
3 Nakamura N,Suzuki K.J Polym Sci Chem Ed,1997,35:1791~1731
4 Muhlebach A,Muller B,Pharisa C,Hofmann M,Seiferling B,Cuerry D.J Polym Sci Chem Ed,1997,35:3603~3611
5 Chowdhury P,Bsnerjee M.J Appl Polym Sci,1998,70:523~527

ESTERIFICATION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH STEARIC ACID
AND PROPERTIES OF ESTERIFICATION PRODUCT

GAO Jun, LEI Jingxin, LI Xungang
(Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The effects of esterification with stearic acid on the crystallizing behavior, thermal stability and resistance to water of polyvinyl alcohol(PVA) were studied by using IR, WAXD, DSC, TG and water resistance test. The results show that the esterification of PVA with stearic acid could take place in the presence of dibutyltin dilaurate at 128℃. —OOC(CH₂)₁₆CH₃ groups are introduced into PVA molecular chains during esterification. With increasing the reaction time, the thermal stability and water resistance of PVA are improved. However, the crystallinity and melting temperature of PVA are decreased. As reaction time exceeds 16h, the crystalline structure of PVA disappears according to WAXD and DSC curves. The initial decomposition temperature after esterification is over 200℃, much higher than that of PVA. These results suggest a method for improving the thermal stability and water resistance of PVA.

Key words Polyvinyl alcohol, Esterification, Stearic acid, Thermal stability