

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.012

耐水性氯化镁改性聚乙烯醇薄膜的制备

王孝华, 聂兴兴

(重庆交通大学理学院, 重庆 400074)

摘要:以氯化镁为增塑改性剂,采用流延法制备了增塑改性聚乙烯醇薄膜(PVAL)。主要研究了氯化镁用量、反应温度、反应时间、干燥温度对改性PVAL薄膜耐水性能的影响。结果表明,当氯化镁与PVAL的质量比为0.2、反应温度为70℃、反应时间为40 min、干燥温度为70℃时,所得改性PVAL薄膜的耐水性能最好。

关键词:聚乙烯醇;氯化镁;耐水性能;溶胀率

中图分类号: O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0054-03

Preparation of Water Resistant Poly(Vinyl Alcohol) Film modified by Magnesium Chloride

Wang Xiaohua, Nie Xingxing

(School of Science, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The plasticized poly(vinyl alcohol)(PVAL) films were prepared by the tape casting and using magnesium chloride as the plasticizer. The effects of the magnesium chloride dosage, the reaction temperature, the reaction time, the drying temperature on the water resistance of modified PVAL film were studied. The results show that the water resistance of the film is the best when the mass ratio of magnesium chloride and PVAL is 0.2, the reaction temperature is 70℃, the reaction time is 40 min, the drying temperature is 70℃.

Keywords: poly(vinyl alcohol); magnesium chloride; water resistance; swelling rate

聚乙烯醇(PVAL)作为一种水溶性高分子化合物,具有良好的亲水性、抗污染性及成膜性能而被广泛应用于化工、食品、生物等行业。但PVAL薄膜存在较脆、断裂伸长率不高和耐水性差等缺点,限制了其广泛应用。为解决这些问题,研究人员进行了大量研究。M. O. John等^[1]采用含有乳酸的混合溶剂对PVAL薄膜进行酯化改性,提高了PVAL薄膜的抗溶胀性、力学性能和稳定性;黄静等^[2]用氮丙啶对PVAL进行交联,提高了PVAL薄膜的耐水性和力学性能;任德财等^[3]以尿素/三乙醇胺复配增塑剂改性PVAL薄膜,提高了PVAL薄膜的透光性能和耐水性能;江献财等^[4-5]研究了氯化镁增塑剂与PVAL的相互作用及氯化镁增塑改性PVAL的结晶性能、热性能和力学性能等,研究表明,氯化镁可有效增塑PVAL薄膜,并使PVAL薄膜的拉伸强度和储能模量下降,断裂伸长率提高。同时还研究了尿素/乙醇胺复合体系与PVAL的相互作用,提高了PVAL薄膜的耐水性能和力学性能。笔者用氯化镁增塑改性PVAL薄膜,考察了氯化镁用量、反应温度、反应时间、干燥温度对PVAL薄膜耐水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVAL: 17-99, 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

氯化镁: 分析纯,上海振欣试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

恒温水浴锅: KXS, 上海科析试验仪器厂;

天平: HC·TP12B·1型,上海医疗器械八厂;

定时电动搅拌器: JJ-1型,江苏正基仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9076A型,上海浦东荣丰科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

用天平准确称取5 g PVAL,加入250 mL三口烧瓶中,将三口烧瓶固定在铁架台上,安装好回流冷凝装置和搅拌装置,量取50 mL蒸馏水,加入三口烧瓶中,置于95℃水浴中加热搅拌溶解,此过程约1 h。溶解后降温到60℃,再加入1 g氯化镁,并在

联系人: 王孝华, 硕士, 高级实验师, 主要从事高分子材料的合成及改性方面的研究

收稿日期: 2014-04-02

70℃水浴中搅拌 40 min,即得氯化镁改性 PVAL 成膜溶液(PVAL 质量分数为 10%)。将成膜溶液倒入培养皿中,并于 70℃恒温箱中干燥 24 h,得到氯化镁改性 PVAL 薄膜。

1.4 性能测试

PVAL 薄膜的耐水性能以薄膜在一定温度和湿度环境下的溶胀率表示。

将干燥称重后的 PVAL 薄膜放入蒸馏水中,浸泡 24 h,达到溶胀平衡后取出,用滤纸将薄膜表面的水分吸干后,称重。PVAL 薄膜的溶胀率按下式计算:

$$\text{溶胀率} = \frac{W_e - W_0}{W_0}$$

式中: W_e ——达到溶胀平衡后的 PVAL 薄膜质量;

W_0 ——PVAL 薄膜干重。

2 结果与讨论

2.1 氯化镁用量对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

改变氯化镁用量,制得改性 PVAL 薄膜。氯化镁用量对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响如图 1 所示。

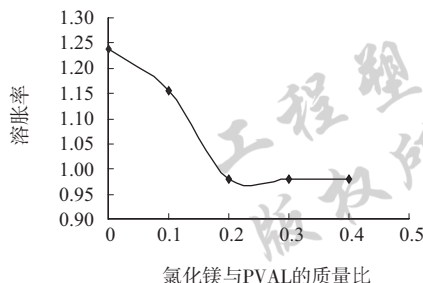


图1 氯化镁用量对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

由图 1 可以看出,纯 PVAL 薄膜的溶胀率为 1.24,加入氯化镁后,改性 PVAL 薄膜的溶胀率降低明显。随着氯化镁用量的增加,改性 PVAL 薄膜的溶胀率总体上呈降低趋势,当氯化镁与 PVAL 的质量比为 0.2 时,改性 PVAL 薄膜的溶胀率最低,为 0.98。这主要是因为氯化镁中的金属离子与 PVAL 中的羟基反应,使 PVAL 薄膜中的吸水基团减少,从而减少了薄膜成型后的吸水率;当氯化镁达到一定用量后,随着氯化镁用量的继续增加,改性 PVAL 薄膜溶胀率变化不明显,说明 PVAL 中含有的羟基已经与氯化镁中的金属离子结合完全,继续加入氯化镁对 PVAL 薄膜的溶胀率影响不大。本实验选择氯化镁质量分数为 20%。

2.2 反应温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

固定氯化镁与 PVAL 的质量比为 0.2,分别在 40,50,60,70,80℃水浴中反应,制得不同温度下的

改性 PVAL 薄膜。反应温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响如图 2 所示。

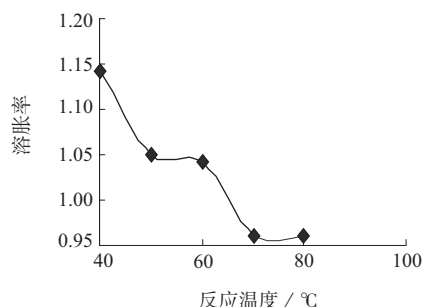


图2 反应温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

由图 2 可以看出,当反应温度为 40℃时,改性 PVAL 薄膜的溶胀率为 1.14,随着反应温度的升高,改性 PVAL 薄膜的溶胀率快速下降。这是由于反应温度对反应速度和反应程度有着重要影响。反应温度为 40℃时,反应速度比较慢,反应程度比较低,在反应时间相同的情况下,只有部分氯化镁与 PVAL 的羟基反应;随着反应温度的升高,反应速度逐渐加快,反应程度增大,氯化镁与 PVAL 反应更加完全,所得 PVAL 薄膜的溶胀率逐渐降低,当反应温度在 70℃附近时,所得改性 PVAL 薄膜的溶胀率为 0.96,而且 PVAL 薄膜的溶胀率不再随反应温度的继续升高而降低,说明此时反应已经达到平衡,在不改变其它条件的情况下,已经不能再通过改变反应温度来促进反应的程度。因此改性 PVAL 薄膜的最佳反应温度为 70℃。

2.3 反应时间对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

固定氯化镁与 PVAL 的质量比为 0.2,在 70℃水浴中分别反应 10,20,30,40,50 min,制得不同反应时间下改性的 PVAL 薄膜。反应时间对增塑改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响如图 3 所示。

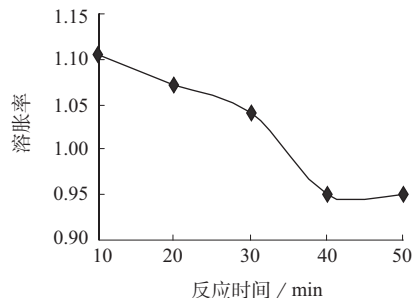


图3 反应时间对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

由图 3 可以看出,随着反应时间的增加,改性 PVAL 薄膜的溶胀率总体上呈现逐渐降低趋势。反应时间为 10 min 时,制得的改性 PVAL 薄膜的溶胀率为 1.11;反应时间为 40 min 时,制得的改性

PVAL 薄膜的溶胀率为 0.95。这是由于有机化学反应的速率比较慢,反应时间为 10 min 时,只有部分氯化镁与 PVAL 中的羟基反应,随着反应时间的延长,反应慢慢到达平衡。反应时间达到 40 min 后,改性 PVAL 薄膜的溶胀率几乎没有什么变化,说明反应时间 40 min 是反应达到平衡所需要的时间。

2.4 干燥温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

固定氯化镁与 PVAL 的质量比为 0.2,在 70℃ 水浴中反应 40 min,并分别在 40,50,60,70,80℃ 干燥 24 h,制得改性 PVAL 薄膜。干燥温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响如图 4 所示。

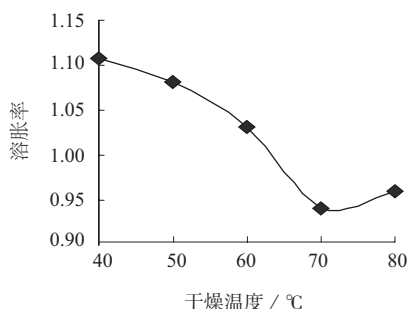


图 4 干燥温度对改性 PVAL 薄膜溶胀率的影响

干燥温度对改性 PVAL 薄膜的质量也有影响,温度过高,可能会使薄膜分解,温度过低则会导致干燥时间过长,而且不容易干燥完全,所以必须选择合适的干燥温度。由图 4 可以看出,随着干燥温度的升高,改性 PVAL 薄膜的溶胀率总体上呈现逐渐降低的趋势。干燥温度达到 70℃ 之后,改性 PVAL 薄膜的溶胀率随着干燥温度的升高变化很小。由此可见,干燥的最佳温度为 70℃。

聚丙烯超高活性催化剂研发成功

日前,由中国石化北京化工研究院、上海石化和中国石化催化剂分公司共同承担的 HA 催化剂工业应用试验项目通过中国石化股份有限公司科技部组织的鉴定,专家建议加快 HA 催化剂的推广应用。

HA 催化剂是一种超高活性、高定向性、高氢调敏感性的新型非邻苯二甲酸酯类聚丙烯球形催化剂,在低烷基铝浓度条件下仍保持超高聚合活性,因而可以通过直接聚合法生产低灰分聚丙烯产品。

2012 年,北化院与催化剂分公司和上海石化密切合作,在不到两年的时间里完成了 HA 催化剂的工业化和工业应用,共生产 3 个聚丙烯牌号 (T300, F300C 和 F800E) 产品约 3 000 t,目前均已投放市场,实现了超高活性 HA 催化剂在现有工业装置上的顺利运行。

相关企业使用 HA 催化剂后,烷基铝及外给电子体的使用量大幅减少,产品灰分显著降低,具有显著的提质增效作

3 结论

主要研究了氯化镁用量、反应温度、反应时间、干燥温度对改性 PVAL 薄膜耐水性能的影响。当氯化镁质量分数为 20%、反应温度为 70℃、反应时间为 40 min、干燥温度为 70℃ 时,所得改性 PVAL 薄膜的耐水性能最好。

参考文献

- [1] Onyari J M, Huang S J. Synthesis and properties of novel polyvinyl alcohol-lactic acid gels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(4):2 053-2 061.
- [2] 黄静,赵琦,卓坚锐,等. 交联 PVA/SiO₂ 复合膜的制备及性能[J]. 塑料, 2010, 39(1):7-8.
Huang Jing, Zhao Qi, Zhuo Jianrui, et al. Synthesis and properties of crosslinked PVA/SiO₂ composite film[J]. Plastics, 2010, 39(1):7-8.
- [3] 任德财,林鹏,钱镭,等. 复配增塑剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 材料工程, 2012(6):86-90.
Ren Decai, Lin Peng, Qian Lei, et al. Effect of mixture of plasticizer on properties of PVA films[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(6):86-90.
- [4] 江献财,夏超,叶德展,等. 氯化镁增塑改性聚乙烯醇[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(8):1 872-1 876.
Jiang Xiancai, Xia Chao, Ye Dezhan, et al. Properties of poly (vinyl alcohol) plasticized by magnesium chloride[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(8):1 872-1 876.
- [5] 江献财,徐文萍,唐宴东,等. 尿素/乙醇胺复配增塑聚乙烯醇性能的研究[J]. 高分子学报, 2010(9):1 143-1 147.
Jiang Xiancai, Xu Wenping, Tang Yandong, et al. Studies on properties of PVA film plasticized with mixture of urea / ethanolamine[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(9):1 143-1 147.

用。其中 F300C 系首次开发的低灰分电工膜专用料,已成功应用于高档锂电池隔膜的生产,实现批量销售。

(中国色母粒网)

哈佛用虾皮生产塑料制品

哈佛生物工程研究所 (Wyss) 的研究员近日称,他们利用虾皮生产出了新型生物塑料制品。新产品以虾皮中提取的壳聚糖为原料,生产方便,成本低,且保留了壳聚糖坚固的力学性质。

新型生物塑料被投弃到垃圾中填埋地后,可在几星期内被分解。而且,新材料分解后将向土壤释放营养物质,促进植物生长。研究人员已经在加州黑眼豌豆种植中证明了这一特性。

哈佛生物工程研究所主席唐纳德曾表示,商业界急需一种可以大规模生产的可持续发展的材料。利用壳聚糖生产生物塑料制品具有大规模工业化生产的潜力。

(中国色母粒网)