

# 聚乙烯醇的热老化机理研究

王 婧 苑会林\* 霍艳丽

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 在不同的温度下对聚乙烯醇进行四次熔融挤出, 通过比较每次挤出对应的加工参数及样条外观特性上的差异, 借助红外、紫外光谱和热重的分析手段, 探讨了聚乙烯醇在熔融加工中的热老化及热降解机理, 这将有助于解决因热老化、热降解而导致的熔融加工困难、材料物理性能明显降低的问题。

**关键词:** 聚乙烯醇; 热老化; 机理; 红外光谱

**中图分类号:** TQ 323.41

聚乙烯醇(PVA)薄膜由于其优异的性能越来越多地被应用于包装材料领域。但是, 由于 PVA 的熔点很高, 与分解温度非常接近, 熔融时容易发生热分解, 所以很难采用熔融挤出的方法加工成膜。虽然 PVA 树脂在国内外已有多年的大规模生产, 但都限于溶液法纺丝和铸膜加工。因此, 干法熔融挤出吹膜已成为国内外在此领域的前沿研究课题。近年来, 美国的 Chris-Chraft、英国的 Aquafilm 和 Environmental Polymers Groups Plc、日本的合成化学等公司以及国内的北京化工大学材料科学与工程学院和轻工业塑料加工应用研究所已有技术克服了 PVA 难以热塑成型的难题, 开发了干法挤出吹塑法<sup>[1]</sup>。但是, 在加工过程中仍然遇到 PVA 由于热氧老化产生的薄膜颜色发黄、水溶性变差、力学性能下降、熔体黏度增大难以挤出甚至烧焦等问题, 导致无法正常生产。因此在熔融挤出加工过程中, 防止其老化是一个可以直接影响 PVA 薄膜吹膜工艺提高的重要因素。已有许多专利着重研究了如何提高 PVA 加工稳定性的问题, 但主要集中于使用增塑剂和润滑剂<sup>[2]</sup>, 这两方面虽然可以提高加工温度下 PVA 的热稳定性, 但还不足以彻底解决 PVA 的热老化问题以及因老化、降解而导致的 PVA 薄膜物理性能明显降低的问题。本文以 PVA 的熔融挤出加工为基础, 主要从温度的变化和外界环境的影响这两个角度来考察 PVA 的热老化机理。根据不同温

度下 PVA 薄膜样品的外观特性和微观分子结构的变化, 分析了各温度范围内老化反应发生的原因和机理, 得出了 PVA 在熔融吹塑加工时的老化下限温度, 并表明热老化问题的彻底解决除了增塑剂、润滑剂、稳定剂等改性剂协同作用之外, 还必须严格控制熔融加工的上限温度。这些工作将有助于 PVA 热老化问题的彻底解决。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

PVA, GH-17R 型, 日本合成化学株式会社; 复配增塑剂, 主要成分为丙三醇和多元醇, 北京盛佳合科贸有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

高速混合机, GH-10 型, 北京橡塑机械厂; 单螺杆挤出机, Brabender PLD-651 型挤塑仪, 德国 Brabender 公司; 电热鼓风干燥箱, 102 型, 天津市实验仪器厂; 热重分析仪, TG 209C, 德国 NETZSCH 仪器制造有限公司; 傅立叶红外光谱 (FT-IR), PARAGON-1000 PC, 美国 Perkin-Elmer 公司; 紫外可见分光光度计 (CINTRA 20), 澳大利亚 GBC 科学仪器公司。

### 1.3 样品制备

**1.3.1 粒料的制备** 将 PVA 粉料与复配增塑剂按照一定的比例加入温控高速混合机内, 搅拌至基料与增塑剂混合均匀。混合料陈放 24 h 后用 Brabender 单螺杆挤出机在一定温度下挤出造粒。留取少量粒料, 在不同的温度下对剩余粒料再次熔融挤出, 如此反复四次并保留每次样品。四次挤出对应的温度分别为 200, 210, 230 和 245 。

收稿日期: 2004-09-09

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: yuan64445893@sina.com

1.3.2 用于红外测试薄膜的制备 准确称量原料和不同加工次数的 PVA 粒料各 1 g, 分别加到装有 100 mL 去离子水的烧杯中, 放入水浴中加热, 同时开动电动搅拌机, 搅拌至 PVA 完全溶解<sup>[3]</sup>。然后, 补足去离子水至 100 mL, 制得质量分数为 1% 的 PVA 水溶液。移取不同次数的水溶液各 20 mL 分别置于表面皿上, 自然风干 4 h 后, 在 80 °C 干燥箱内干燥 8 h, 即可得到厚度在 20 ~ 25 μm 范围内的 PVA 膜, 用于红外光谱分析。方便起见, 将原料和一次、二次、三次、四次挤出粒料制得的薄膜分别编号为 0<sup>#</sup>, 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> 薄膜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVA 熔融挤出样条的外观特性分析

在四种温度下进行试样的熔融挤出。不同的加工温度、加工次数所对应样条的外观性能, 包括颜色、气味、韧性、内部气泡等差异列于表 1 中。

表 1 PVA 重复挤出所对应样条的外观特性

Table 1 Different apparent characteristics of repetitive extruding samples of PVA

加工次数	样条的外观特性
1	挤出样条均匀、柔韧、透明, 样条内部无气泡, 颜色正常, 样条出口处无水汽, 但有轻微酸味
2	挤出样条微黄、透明, 样条内部无气泡, 样条出口处有蓝色水汽
3	挤出样条颜色深黄, 有异味, 样条内部有气泡, 出口处有蓝色水汽
4	挤出样条颜色黑黄、发硬, 样条内部有气泡, 有刺激性烟雾放出

### 2.2 PVA 膜的红外和紫外光谱分析

聚乙烯醇有其独特的特点, C—C 结构的长链上有均匀分布的羟基和未完全醇解掉的醋酸根<sup>[4]</sup>。在熔融加工过程中, 由于加工温度较高, 且整个加工体系与空气接触, 长链上的侧基会导致聚乙烯醇在高温及氧气的催化作用下, 发生老化交联及降解反应。其反应机理如图 1 所示。

在一次挤出过程中, 聚乙烯醇会发生图 1 所示的第(1)步反应。观察对比(图 2) 0<sup>#</sup> 和 1<sup>#</sup> 薄膜的 FTIR 谱图, 可以看到波数 3 342.6 cm<sup>-1</sup> 和 3 341.4 cm<sup>-1</sup> 为羟基峰对应位置, 波数 1 736.3 cm<sup>-1</sup> 和 1 733.8 cm<sup>-1</sup> 为酯键中羰基峰对应位置, 经过一次挤出后, 羟基浓度相对增加, 而羰基浓度相对降低。

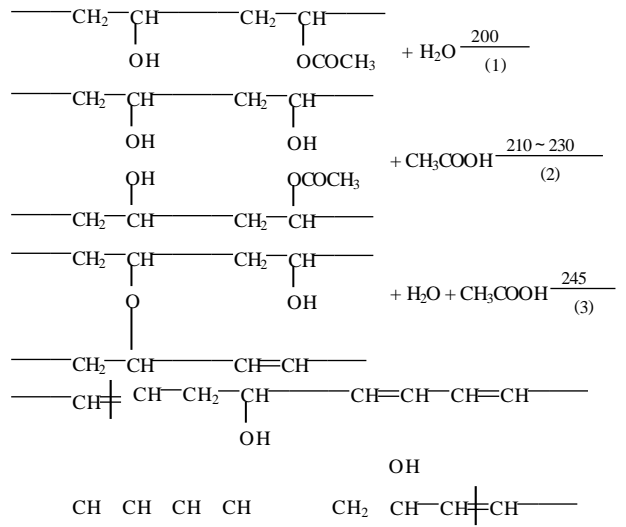


图 1 PVA 在熔融加工过程中的热老化机理

Fig. 1 Thermal aging mechanism of PVA in melt processing

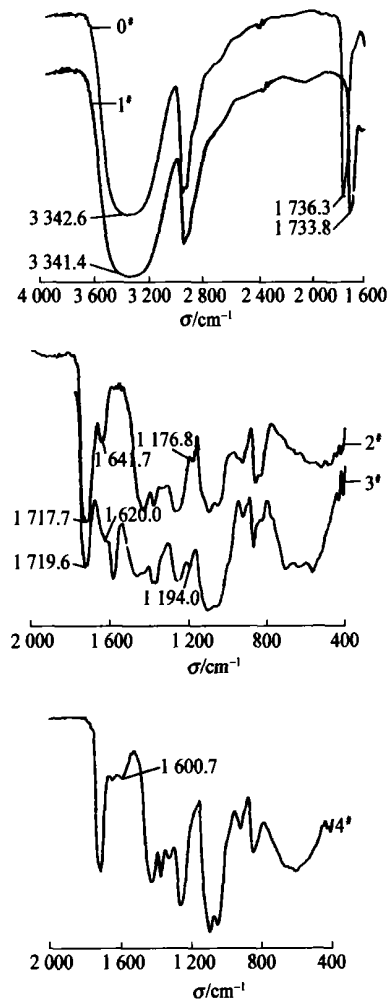


图 2 0<sup>#</sup> ~ 4<sup>#</sup> 薄膜的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of 0<sup>#</sup> ~ 4<sup>#</sup> film

说明醋酸根受热后,由于原料中固有水分的存在而发生水解反应,脱下部分醋酸小分子,使碳链上的羟基数目增加<sup>[5-8]</sup>。而醋酸的沸点为 118,因此在此加工温度下会完全挥发,这就解释了 PVA 在一次加工时为什么会散发出轻微的酸味。

观察 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 薄膜的 IR 谱图,可以看到原来酯键中的羰基峰消失,在波数 1717.7 cm<sup>-1</sup> 和 1719.6 cm<sup>-1</sup> 位置处出现了羧酸中所含的羰基峰,且峰强度随加工次数增加而降低;另外,在波数 1641.7 cm<sup>-1</sup> 和 1620.0 cm<sup>-1</sup> 处出现了双键峰,且峰强度随加工次数增加而提高。说明在 210~230 下继续挤出加工,PVA 碳链上的醋酸根会完全脱下,部分如图 1 中第(1)步反应所示水解生成羟基,大部分如第(2)步反应所示夺取相邻碳上的氢脱下醋酸小分子,同时产生双键,在第三次挤出过程中几乎全部生成双键,因此双键峰强度会大大提高。醋酸小分子不断的挥发,所以残存的羰基体现的峰强度会有所降低<sup>[9-10]</sup>。观察波数 1176.8 cm<sup>-1</sup> 和 1194.0 cm<sup>-1</sup> 处,发现有一个小却较为尖锐的峰,这是由相邻碳链上的羟基在高温作用下相互缩合而产生的醚键峰。可见,随着加工次数的增加,在氧气的催化作用下,大分子会通过醚键在分子间形成桥键,使 PVA 高分子链形成一种“网状结构”,生成的水以蒸汽的形式离开,并随着温度的升高,缩合程度提高,这与表 1 中描述的样条的外观特性正好相符。由此可见,在 PVA 的熔融吹塑过程中,加工温度应该严格控制在 210 以下,才能保证薄膜具有优异的外观质量和物理性能。

观察 4<sup>#</sup> 薄膜的 IR 谱图,可以看到在波数 1600.7 cm<sup>-1</sup> 附近几乎看不到双键峰,醚键峰也消失了。表明在最后一次挤出过程中,发生了图 1 中的第(3)步反应,醚键断裂生成双键,部分双键与相邻双键形成共轭键,部分双键因其在高温条件下的活泼性而断裂,生成乙醛、丁烯醇等小分子,PVA 完全降解。这可以解释加工中出现的样条呈黑黄色,质硬,有刺激性气味放出等特性。为了证明共轭键的形成,将第四次挤出粒料配制成 0.01 g/L 的稀溶液进行紫外光谱分析,如图 3 所示。根据 Woodward 对很多双烯类化合物的紫外光谱实验数据进行总结得出的规律可知非环双烯的吸收带位置在 226~238 nm 波长范围内<sup>[11]</sup>,因此图 3 中 233.6 nm 波长处的吸收峰即可对应于图 1 中第(3)步反应所生成的共轭键。

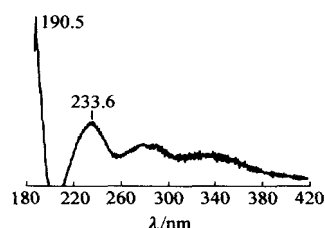


图 3 4<sup>#</sup> 薄膜的紫外光吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of 4<sup>#</sup> film

## 2.3 热失质量分析

红外和紫外光谱的分析表明聚乙烯醇的老化机理是:随着加工温度的升高,大分子主链上的侧基依次脱除、缩合至最终主链断裂。此外,随着温度的逐渐升高样品质量的减少同样可用于评价 PVA 的老化降解。图 4 为 PVA 的 TG 曲线。

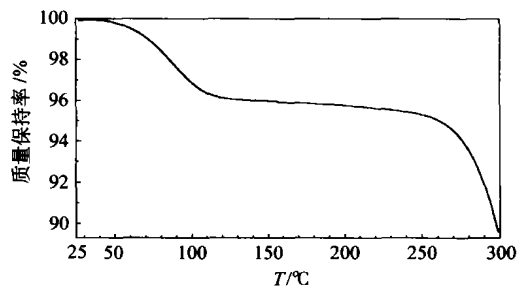


图 4 PVA GH17R 的热失质量曲线

Fig. 4 TG curve of PVA GH17R

由图 4 可以看出 PVA 的 TG 曲线大体分为三部分。由于 PVA 中含有少量的游离水分(依赖于相对湿度)及未完全脱除的醋酸,因此,大约在 120 之前 TG 曲线中 4% 的失质量率对应了这些游离小分子的挥发。继续升温在 120~240 之间 PVA 的失质量率很小,由此证明聚乙烯醇在此温度范围内主要发生的是侧基的缩合反应,形成了网络的分子结构。当升温至 240 以上时,失质量率和失质量速率同时增加,表明在此温度下 PVA 分子链开始发生断裂,快速降解<sup>[12-13]</sup>。

## 3 结论

在熔融挤出过程中,PVA 会从侧链脱下醋酸小分子,生成羟基;随着温度的升高加工次数的增加,羟基缩合生成醚键,高分子链形成一种“网状结构”,同时又有双键生成;进一步升高温度,PVA 降解,双键断裂或形成共轭键。加工温度在 240 以下,侧基的缩合反应占主要优势,温度继续升高,PVA 会快速老化降解。采用熔融吹塑法制备 PVA 薄膜,

应严格控制加工温度于 210 ℃ 以下,有助于彻底防止 PVA 的老化、降解。

### 参 考 文 献

- [1] 汪宝林. 聚乙烯醇薄膜的生产工艺现状及其前景[J]. 维纶通讯, 2002, 22(3): 8 - 10
- [2] Alexy P, Káňov áD, Kršák M, *et al.* Poly(vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing[J]. Polym Degrad Stab, 2002, 78(3): 413 - 421
- [3] 夏赤丹,陈建莲. 十二烷基硫酸钠对水基中 TDI 交联 PVA 反应的影响[J]. 化学与粘合, 2003(3): 109 - 112
- [4] 钱文华,刘刚,周欣,等. 聚乙烯醇高强高模纤维的应用开发[J]. 金山油化纤, 1998, 17(3): 12 - 14
- [5] 金耀民,秦培勇,陈翠仙,等. 交联聚乙烯醇膜材料结构与性能的相关性( )交联膜的红外分析[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 16 - 24
- [6] 荆煦璜. 红外光谱实用指南[M]. 天津:科学技术出版社, 1992, 29 - 44
- [7] Sudhamania S R, Prasada M S, Udaya Sankarb K. DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17(3): 245 - 250
- [8] Gronroos A, Pirkonen P, Heikkinen J, *et al.* Ultrasonic depolymerization of aqueous polyvinyl alcohol[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3): 259 - 264
- [9] 拉贝克 J·F. 高分子科学实验方法[M]. 天津:科学技术出版社, 1992, 33 - 56
- [10] Zhang S J, Yu H Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions[J]. Water Research, 2004, 38(2): 309 - 316
- [11] 周名成,余汝勤. 紫外与可见分光光度分析法[M]. 北京:科学出版社, 1987, 154 - 166
- [12] Holland B J, Hay J N. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis - Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2207 - 2211
- [13] Chattopadhyay S, Madras G. Degradation kinetics of poly(vinyl acetate) in the presence of aluminum chloride[J]. Polym Degrad Stab, 2001, 73(1): 83 - 86

## Thermal aging mechanism of PVA

WANG Jing YUAN Hui-lin HUO Yan-li

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

**Abstract:** PVA was repetitively extruded in four different temperatures. The processing parameters and apparent characteristics of the extruded samples were studied in details. The thermal aging and degradation mechanisms were studied by the thermogravimetric analysis, Fourier-transformation infrared spectroscopy and UV-visible spectrophotometer which characterized the changes of the structures of PVA in a melting extrusion process. It would be helpful in solving the problems in the melt processing and deterioration in physical properties as a result of the thermal aging and degradation.

**Key words:** polyvinyl alcohol(PVA); thermal aging; mechanism; FTIR spectra

(责任编辑 朱晓群)