

氢键控制与聚醋酸乙烯醇解纺丝

朱新生, 戴礼兴, 闻荻江, 喻绍勇

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 介绍聚乙烯醇中分子间、分子内氢键定义和表征方法, 讨论了残留的羧基与聚乙烯醇的构象及结晶度对氢键形成的影响, 分析了聚醋酸乙烯分步醇解纺丝和直接醇解纺丝中氢键的形成与结晶度。指出: 有效控制氢键形成是制备高强高模 PVA 纤维的关键。

关键词 聚乙烯醇; 氢键; 醇解纺丝

中图分类号: TS 102.524

文献标识码: A

文章编号: 0253-9721(2005)02-0136-03

Control of hydrogen bonds and alcoholysis spinning of poly(vinyl acetate)

ZHU Xin-sheng, DAI Li-xing, WEN Di-jiang, YU Shao-yong

(School of Material Engineering, University of Soochow, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract The characterization and definition of intermolecular and intramolecular hydrogen bonds in PVA (poly(vinyl alcohol)) were introduced. The remaining acetate and conformation as well as crystallinity in PVA were considered to affect formation of hydrogen bonds. Hydrogen bonds and crystallinity in the techniques of gel spinning of partially saponificated PVA and of direct alcoholysis spinning of poly(vinyl acetate) were analysed. The result shows that controlling the formation of hydrogen bonds is the key in the preparation of high tenacity and high modulus PVA fibers.

Key words poly(vinyl alcohol); hydrogen bond; alcoholysis spinning

高性能超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)的研制成功^[1-3], 进一步促进了高强高模聚乙烯醇(PVA)纤维的开发。这不仅因为聚乙烯醇原料易得, 价格低廉, 而且还因为其理论强度和模量远远超过聚乙烯纤维。尽管 PVA 与 PE 都是柔性链, 并主要呈平面反式构象结构, 但由于 PVA 中存在大量的羟基, 大约 70% 的羟基处于氢键作用的束缚状态。这一方面提供 PVA 的高的理论强度和模量物质基础, 另一方面, 又阻止实际工艺过程实现高强高模的目标。本文首先介绍氢键的表征方法, 分析了聚乙烯醇的构象与氢键的关系, 讨论了醇解纺丝过程中氢键特点与作用。

1 氢键及其表征

聚乙烯醇分子链中, 每个重复单元含有一个羟基, 占整个质量的 38.6%。红外光谱结果显示, 这些羟基中, 约 70% 形成了分子内和分子间的氢键。而分子内、分子间的氢键可基于核磁共振技术、红外光谱和拉曼散射光谱技术等进行分析测试, 目前的氢键研究主要借助于核磁共振技术来确定。

在核磁共振谱图中, 当同一分子链中相邻侧基

基团之间存在明显的相互作用时, 会导致主链自旋核周围电子云分布改变, 从而引起化学位移。分子内氢键是指同一分子链中相邻羟基之间所形成的氢键; 分子间氢键是指相邻分子链中的羟基之间所形成的氢键。PVA 微晶体中, 折叠链中的羟基之间形成的氢键则为分子间的氢键, 而不是分子内的氢键。全同序列中, 相邻羟基比较靠近(相邻氧原子之间距离小于 0.27 nm), 可形成分子内氢键。这会引发自旋核的去屏蔽作用, 在碳谱中每一个分子内氢键大约引起额外化学位移 δ 。当形成 2 个分子内氢键时, 则大约引起额外化学位移 $10^{[4]}$ 。然而, 分子间氢键不会明显地影响碳核的化学位移值。分子内和分子间氢键形成程度与溶剂、温度、立体构型和聚集态结构等因素密切相关, 本文主要分析醇解纺丝过程中氢键规避与高强高模 PVA 纤维制备技术。

2 聚乙烯醇构象与氢键关系

PVA 分子链可呈反式和左右式构象, 这对 PVA 的结晶性以及溶液行为都有较大的影响。图 1 给出了无规 PVA 水、二甲基亚砜和六氟异丙醇溶液铸膜中的结晶和非晶部分的核磁共振图谱。比较晶体与

非晶体核磁谱图可发现:晶体中吸收峰3普遍较非晶体中的强。这是由于晶态结构中,PVA分子链基本都是呈反式或近平面锯齿形构象,大分子链更为伸展,利于形成分子间的氢键。相反,在非晶体谱图中,吸收峰1、2则相对增强。在PVA溶液或非晶态中,分子链存在一定量的左右式构象,此时大分子链处于相对卷曲状态,羟基较易形成分子内氢键^[5]。因此,可以通过调节纺丝液溶剂体系及其温度、凝固浴的溶剂体系及其温度等控制分子链的构象,进而控制氢键的形成。

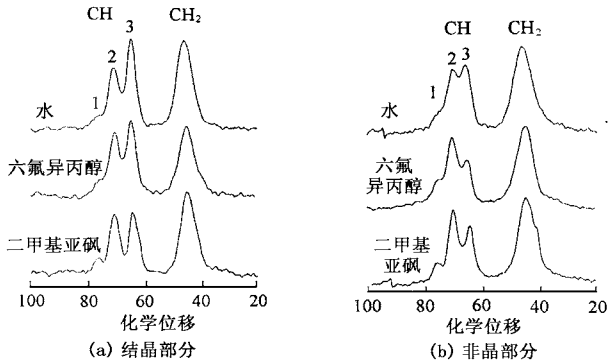


图1 无规PVA晶态和非晶态膜的固体核磁共振谱

3 聚乙烯醇中的乙酰残基与结晶性关系

聚醋酸乙烯醇解时,由于乙酰基的存在会使醇解产物中的分子内、分子间的氢键形成量相对减少。更重要的是,相对庞大的乙酰基阻止PVA分子链结晶过程,使结晶度明显降低,进一步降低了分子间氢键的形成量,从而有利于在较低拉伸强度下高倍拉伸。例如,2种乙烯-乙醇共聚物^[6],其乙醇醇的质量分数都为72%,但醋酸乙烯残存量分别为0.1%和0.8%,它们的熔点则分别为182℃和180℃,熔融焓分别为95 J/g和75 J/g。醋酸乙烯含量微小差别,引起熔点及熔融焓明显不同。Stephans等人对PVA冻胶研究得出^[7]:当醋酸乙烯残余量大于3%时,足以完全破坏分子间氢键。

4 聚醋酸乙烯分步醇解纺丝

部分醇解纺丝法或分步醇解纺丝法是将部分醇解的聚醋酸乙烯进行冻胶纺丝,对初生丝拉伸等处理后,继续醇解和拉伸等操作,制得PVA纤维。Yamaura等人^[8]曾将聚合度为1850、醇解度为88%的PVA进行冻胶纺丝。并在一定温度下将所得初生丝预拉伸10倍(最大拉伸倍数为21),再将该纤维进行醇解,使醇解度提高到99%,再在较高的温度下拉伸,总拉伸倍数可达29,结晶度63.0%,弹性模量达39 GPa。而醇解度为99%的PVA直接进行冻

胶纺丝和热拉伸处理,其最大拉伸倍数为26,结晶度为58.7%,弹性模量则为34 GPa。在分步醇解纺丝中,正是利用相对庞大的乙酰基抑制分子内、分子间氢键形成,从而向高强高模纤维迈出重要一步。

5 聚醋酸乙烯直接醇解纺丝

聚醋酸乙烯直接醇解纺丝技术是由我国化纤专家叶光斗教授率先开发成功的^[9-11]。这种技术不仅缩短了PVA纤维的制备过程,节约了生产成本,同时使纤维具有良好的物理力学性能。在该过程中,聚醋酸乙烯在凝固浴中进行醇解纺丝而制得PVA纤维。该方法具有如下一些特点。

PVA常规纺丝时,初生丝的双折射率为 $(0.4 \sim 1.2) \times 10^{-3}$,热拉伸前纤维结晶度为30%~40%,热拉伸只能达到1.5~2.0倍,经超拉伸处理后纤维(拉伸倍数达60)的拉伸强度达1.53 GPa,弹性模量达到43.73 GPa^[12]。聚醋酸乙烯醇解纺丝时,初凝纤维双折射率为 8.5×10^{-3} ,其中,晶区和非晶区的取向因子分别为71.6%和11.4%,热拉伸前纤维结晶度常小于21.0%,经醇洗干燥后的纤维(热拉伸前纤维)晶区和非晶区的取向因子分别为80.4%和20.8%。热拉伸4倍后,晶区和非晶区的取向因子分别为94.6%和87.7%,纤维的拉伸强度达1.53 GPa,模量达到58.22 GPa^[10]。在醇解纺丝过程中,在距离喷丝板60~120 cm之间是醇解反应的加速区,醇解度大于99.9%;而距离喷丝板小于60 cm范围内,醇解度和结晶度都较低,但晶区和非晶区的取向程度随醇解、拉伸而逐步增大。在热拉伸4倍后,晶区尤其非晶区的取向度增加^[9]。通常,结晶度较低时,分子间的氢键较少,有利于拉伸及干热拉伸处理。醇解纺丝时在拉伸作用下,结晶度和醇解度逐渐增加,则分子间氢键阻止拉伸作用在一定程度上得到控制,从而获得高强高模的PVA纤维。

此外,近年来PVA化学交联湿法纺丝技术再次引起研究与商业开发兴趣。Kwang等人^[13,14]研究得出如下结果:单步拉伸制得的纤维的强度和模量分别为1.39 GPa和32.35 GPa;多步总拉伸的纤维强度和模量分别为1.82 GPa和51.76 GPa。由此可见,合理控制PVA中的氢键,可望制得高强高模PVA纤维。

6 结束语

PVA中存在大量的氢键,氢键存在形式则与PVA立构规整性、结晶性、纺丝条件等因素密切相关

(下转第143页)

(上接第 137 页)

关。系统优化这些因素和操作条件,可望较大幅度提高 PVA 纤维的强度。为此今后应继续加强冻胶纺丝中的凝固浴和相关过程的基础研究,着重氢键形成机制理解,进一步完善新型纺丝技术如聚醋酸乙烯醇解纺丝技术。

参考文献:

- [1] Smith P, Lemstra P J. Ultra-high strength polyethylene filaments by solution spinning/ drawing[J]. J Mater Sci ,1980 ,15(2) :505 - 514 .
- [2] Smith P, Lemstra P J, Pijpers J P, et al. Ultra-drawing of high molecular weight polyethylene cast from solution 3: morphology and structure[J]. Colloid Polym Sci, 1981 ,259(11) :1070 - 1080 .
- [3] Wu W, Simpson P G, Black W B. Morphology and tensile property relations of high-strength/ high modulus polyethylene fiber[J]. J Polym Sci, 1980 ,18(4) :751 - 765 .
- [4] Horii F, Hu S, Ito T, et al. Cross polarization/ magic angle spinning ¹³C NMR study of solid structure and hydrogen bonding of poly(vinyl alcohol) films with different tacticities[J]. Polymer, 1992 ,33(11) :2299 - 2306 .
- [5] Masuda K, Kaji H, Horii F. CP/ MAS ¹³C NMR analyses of hydrogen bonding and the chain conformation in the crystalline and noncrystalline regions for poly(vinyl alcohol) films[J]. J Polym Sci : Pt B: Polym Phys .2000 ,38(1) :1 - 9 .
- [6] Cerrada M L, Benavente R, Perez E, et al. The effect of residual acetate groups on the structure and properties of vinyl alcohol-ethylene copolymers[J]. J Polym Sci : Pt B: Polym Phys ,2000 ,38(1) :1 - 9 .
- [7] Stephans L E, Foster N. Magnetization-transfer NMR analysis of aqueous poly(vinyl alcohol) gels: effects of hydrolysis and storage temperature on network[J]. Macromolecules ,1998 ,31 :1644 - 1651 .
- [8] Yamaura K, Kumakura R. Gel-spinning of partially saponificated poly(vinyl alcohol)[J]. J Appl Polym Sci, 2000 ,77(13) :2872 - 2876 .
- [9] 叶光斗,李守群,晏明,等. PVAc 醇解纺丝初生纤维成形机理及结构研究[J].合成纤维工业,1997 ,20(3) :22 - 25 .
- [10] 叶光斗,李守群,晏明,等.聚醋酸乙烯醇解纺丝纤维聚集态结构的研究[J].合成纤维工业,1998 ,21(3) :18 - 21 .
- [11] 李守群,叶光斗,彭华金,等.聚乙烯醇纤维的形态结构及性能研究[J].合成纤维工业,1998 ,21(4) :26 - 28 .
- [12] 俞波,刘兆峰,诸静,等.聚乙烯醇冻胶纺丝研究 - 凝固浴条件对纤维结构性能的影响[J].中国纺织大学学报,1993 ,19(6) :55 - 61 .
- [13] Lin C A, Hwang K S, Lin C H. Effect of water on high-strength and high modulus poly(vinyl alcohol) fibers from crosslinking wet spinning/ multistep drawing[J]. Textile Res J, 1995 ,65(5) :278 - 286 .
- [14] Hwang K S, Lin C A, Lin C H. Preparation of high-strength and high modulus poly(vinyl alcohol) fibers by crosslinking wet spinning/ multistep drawing method[J]. J Appl Polym Sci, 1994 ,52 :1181 - 1189 .