

部分醇解聚乙烯醇纤维的氢键结构

戴礼兴, 喻绍勇

(苏州大学 材料学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 用不同醇解度的聚乙烯醇进行冻胶纺丝, 得到了醇解度为 99.5%、93%、86% 的聚乙烯醇纤维, 研究了不同醇解度下纤维中的氢键及其对纤维力学性能的影响。结果表明, 相对较低的醇解度可以有效控制纺丝过程中氢键的形成, 提高易拉伸性和纤维的力学性能。

关键词 聚乙烯醇; 部分醇解; 氢键结构; 力学性能

中图分类号: TS 102.54 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)01-0025-03

Hydrogen bond structure of partially saponificated poly(vinyl alcohol) fibers

DAI Li-xing, YU Shao-yong

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

Abstract Spun poly(vinyl alcohol) with different degrees of alcoholysis by gel-spinning method and drew them, then got a series of PVA fiber with alcoholysis degree 99.5%, 93% and 86%. Analyzed these fibers with FT-IR and NMR, and measured the strength of them. The results showed that partially alcoholized PVA with lower degree of alcoholysis could decrease the chance of H-bond formation, and increase draw ability and fiber strength.

Key words poly(vinyl alcohol); alcoholysis; hydrogen bond structure; mechanical properties

在几种常见的聚合物中, 聚乙烯醇由于其平面锯齿形链结构和分子内与分子间强烈的氢键作用, 使其具有较高的理论强度和理论模量(分别为 30 GPa 和 250~300 GPa)^[1]。聚乙烯醇(PVA)纤维高强高模化的途径目前主要是通过高倍拉伸实现的, 但是由于聚乙烯醇中存在大量的羟基, 而且大部分羟基处于氢键作用的束缚状态, 对高倍拉伸不利, 因此就拉伸时氢键的作用机理的探讨, 引起了研究人员的兴趣^[2,3]。本文以部分醇解的聚乙烯醇进行冻胶纺丝, 并进行两段热拉伸, 探讨纤维的氢键结构及其对纤维高强高模化的影响, 为下一步纤维的完全醇解和高倍拉伸的研究打下了基础, 以期制得高强高模的聚乙烯醇纤维。

1 试验

1.1 材料制备

以醋酸乙烯为单体、AIBN 为引发剂、甲醇为溶剂进行聚合, 得到聚醋酸乙烯酯固体。醇解后得到聚合度为(1500±20), 醇解度为 99.5%、93%、86% 的 PVA, 分别记为 PVA₉₉、PVA₉₃、PVA₈₆。将 PVA 溶解于 DMSO 中, 在自制的纺丝机上进行冻胶纺丝, 以浴

温为 2℃ 的甲醇为凝固浴, 所得冻胶丝经甲醇萃取 24 h 后在 60℃ 的真空烘箱中烘干至恒重。在温度 120℃、180℃ 的热管中进行两段拉伸。

1.2 核磁共振测试

将不同醇解度的 PVA 纤维剪成粉末, 以氘代 DMSO 为溶剂, 在 80℃ 下将纤维样品溶解在核磁管中, 配成浓度为 5% 的 PVA-氘代 DMSO 溶液。然后在核磁共振仪上测定纤维样品的核磁共振氢谱, 并用联机的积分仪计算各质子峰的积分强度。

1.3 FT-IR 分析

在 Nicolet Magna-550 型红外光谱仪上进行。扫描次数为 256 次, 分辨率为 4 cm⁻¹。粉末状的纤维样品用 KBr 压片。

1.4 力学性能测试

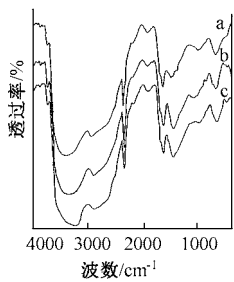
采用常州纺织仪器厂的单纱电子强力仪 YG020-SHF2, 夹持长度 250 mm, 下降速度 250 mm/min, 取 3 次测试的平均值。

2 结果与讨论

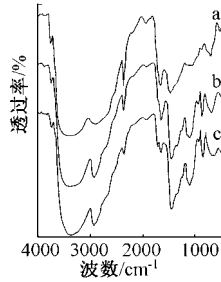
2.1 红外光谱

红外光谱是表征氢键的有效方法之一, 吸收频

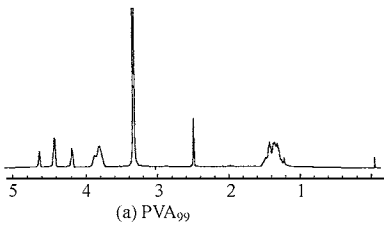
率的偏移是氢键强度的一种量度。图1 是不同醇解度 PVA 初生纤维的红外光谱,随着醇解度的增加,在3 600 ~ 3 000 cm^{-1} 波数间的吸收峰向低频方向偏移。PVA₈₆ 的吸收峰在3 420 cm^{-1} , PVA₉₃ 移到了3 380 cm^{-1} , PVA₉₉ 则移到3 200 cm^{-1} 。显然,醇解度越高,氢键越强。表明 PVA 链上少量醋酸基团的存在可能干扰氢键的形成和影响氢键的强度,从而可能导致纤维可拉伸倍数较高。图2 是拉伸后 PVA₉₉ 纤维的红外图谱,拉伸倍数对于3 400 cm^{-1} 附近吸收峰向低频方向偏移的情况似乎没有像图1 中醇解度的影响明显,随着拉伸倍数的增加仅有微小的峰偏移和峰强度增加。尽管如此,这还是说明随着拉伸



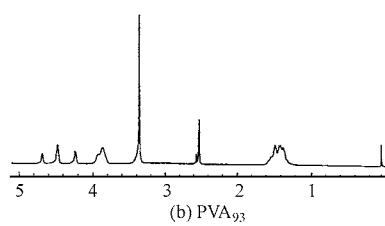
a - PVA₈₆; b - PVA₉₃; c - PVA₉₉
图1 不同醇解度 PVA 初生纤维的红外光谱



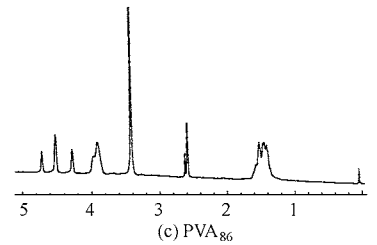
拉伸倍数:a - 2; b - 5; c - 10
图2 PVA₉₉ 拉伸纤维的红外图谱



(a) PVA₉₉



(b) PVA₉₃



(c) PVA₈₆

图3 经拉伸后不同醇解度聚乙烯醇纤维¹H NMR 图谱

从图3 中还看出,醇解度不同,这些羟基质子的面积略有变化,计算结果见表1。PVA₉₃ 和 PVA₈₆ 中间同结构的含量都高于 PVA₉₉, 而全同结构的含量低于 PVA₉₉, 这可能与不同醇解度 PVA 中所含氢键数目不同有关。

表1 不同醇解度聚乙烯醇两种立体结构含量 %

结构类型	PVA ₉₉	PVA ₉₃	PVA ₈₆
全同结构	45.02	44.91	44.96
间同结构	54.98	55.09	55.04

2.3 纤维强度

图4 是不同醇解度纤维的强度随拉伸倍数变化的关系曲线图,各曲线上最大的拉伸倍数即为该纤维的最大拉伸倍数。可以看出,随拉伸倍数的增大,不同醇解度纤维的强度均增加,拉伸可以引起分子链堆砌密度提高,分子间作用力增强,从而可以提高纤维的力学性能,但是氢键在拉伸过程中的变化

倍数的增加,分子链间的距离缩短,形成氢键或形成较强氢键的机会增加。

2.2 核磁共振¹H NMR

图3 是不同醇解度 PVA 初生纤维的核磁共振¹H NMR 图。

在 PVA 结晶结构中,形成分子内氢键的 0...0 之间距是 0.252 nm,而形成分子间氢键的 0...0 之间距大于 0.27 nm^[4]。当形成氢键的 0...0 之间距小于 0.27 nm 时,与 -OH 相连的碳上的氢就会受到强烈的去屏蔽效应,引起 CH 上的质子的化学位移向低场方向移动。因此,在 PVA 分子中,与形成分子内氢键的 -OH 相连的 C 上的质子向低场方向移动,而与形成分子间氢键的 -OH 相连的 C 上的质子则出现在高场,使 PVA 分子中 CH 上的质子峰出现分裂。图3 在 $\delta = 3.831$ 和 3.896 处出现 2 个质子峰。与 Fumitaka Horii 等人^[5]的分析类似,可以认为这 2 个质子峰与 PVA 中的全同、间同结构相对应,分别代表全同、间同结构中的质子。全同结构中分子链中相邻羟基易形成分子内氢键;而间同结构中分子链间易形成分子间氢键。因此这些质子峰的存在说明在不同醇解度的 PVA 中,都存在着分子间氢键与分子内氢键。

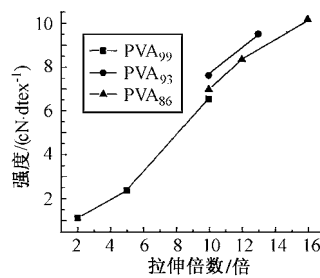


图4 聚乙烯醇纤维强度与拉伸倍数的关系

对纤维性能的影响也相当大。如图1、2 所示,尽管 PVA 纤维醇解度并不相同,但是经过拉伸后,形成氢键的羟基的伸缩振动都有所加强,表明拉伸对纤维氢键作用的增强。但在相同拉伸

条件下,醇解度不同的纤维所能达到的最大拉伸倍数并不相同,PVA₉₉、PVA₉₃ 和 PVA₈₆ 纤维的最大拉伸倍数分别为 10、13 和 16,所得到的强度和模量也依次增加。从分子结构的角分析,PVA₈₆ 中残存的醋酸基要比 PVA₉₃ 中的多,醋酸基的存在,增加了 PVA 分子链间的空间位阻,使羟基的接触点相对减少,这

一方面弱化了 PVA 分子中的氢键作用,使 PVA₈₆ 纤维在相同的拉伸倍数下强度不如 PVA₉₉ 的高,但同时接触点的减少,也使 PVA₈₆ 纤维的拉伸相对容易进行,在相同的拉伸条件下,可以得到更大的拉伸倍数,从而使 PVA₈₆ 纤维获得相对高的强度。所以,具有适度低的醇解度聚乙烯醇纤维可以降低拉伸障碍,但又能保持较高纤维强度所需的氢键作用,有利于获得较高力学性能的纤维。

3 结 论

1) 对不同醇解度、不同拉伸倍数纤维的红外谱图进行了分析,发现不同醇解度的 PVA 纤维均存在着氢键作用,同时发现醇解度较低的纤维氢键作用较弱,这有利于拉伸倍数的提高。

2) 在¹H-NMR 谱图中,不同醇解度的 PVA 中,都存在着分子间氢键与分子内氢键。从羟基质子峰的面积计算结果可知各种醇解度纤维的立体结构含

量略有差异,这可能与不同醇解度 PVA 中所含氢键数不同有关。

3) 在相同的实验条件下,醇解度较低的纤维由于氢键作用相对较弱,可获得较大的最大拉伸倍数,由此得到较高的纤维强度和模量。

参考文献:

- [1] Yamaura K. Polyvinyl alcohol (High strength and high modulus) . Polymeric Materials Encyclopedia[M] .CRC Press Inc ,1996 .6998 .
- [2] 胡绍华,章悦庭.高强聚乙烯醇纤维的结构和氢键[J] .维纶通讯,1997,17(1) :1 .
- [3] 朱新生,戴礼兴,闻荻江.氢键与高强高模聚乙烯醇纤维[J] .纺织学报,2002,23(2) :9 .
- [4] C Speakman . The hydrogen bond and other intermolecular forces[M] . London :The Chemical Society .1975 .
- [5] F Horii ,S Hu ,T Ito . Cross polarization/ magic angle spinning ¹³ C NMR study of solid structure and hydrogen bonding of poly(vinyl alcohol) films with different tacticities[J] . Polymer ,1992 ,33(11) : 2299 .