

文章编号: 1001-4322(2006)04-0599-05

聚乙烯醇缩醛膜阻气性能的研究*

张丽卿^{1,2}, 李波², 蒋刚³, 王志光¹

(1. 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900;
3. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

摘要: 为了提高激光靶丸的阻气性能,用戊二醛对阻气层材料聚乙烯醇进行交联改性。在 17 份完全相同的 10 mL 质量分数 3% 的聚乙烯醇(PVA)和 20 μL 浓盐酸混合溶液中,分别加入从 300 μL 到 1 700 μL 的戊二醛(GA),交联反应后,测量缩醛膜的阻气性能,并计算渗透系数。结果表明,随着缩醛膜中戊二醛含量的增加,缩醛膜渗透系数的变化规律是:从减小到增加到不变再到增加;当戊二醛的含量是 800 μL 时,缩醛膜的渗透系数最小,阻气性能最好。

关键词: 聚乙烯醇缩戊二醛膜; 交联反应; 渗透系数; 阻气性能

中图分类号: TL639 **文献标识码:** A

聚乙烯醇薄膜作为激光靶丸的阻气层有一系列的优点^[1-3]:极好的透明度和光泽性,非带电性,良好的耐油性、热合性、粘接性和水溶性等。但是,由于聚乙烯醇材料中含有强极性基团羟基,所以具有很强的吸湿性,易潮解,水分子在聚乙烯醇薄膜中起增塑剂的作用。为了克服这个弊端,在酸性介质中,用戊二醛(GA)使聚乙烯醇(PVA)交联,发生缩合反应,生成缩醛物。一方面,使结构简单的聚乙烯醇分子,通过与戊二醛进行交联反应,形成较大的具有桥键的体形结构分子,戊二醛起架桥作用使其分子中的基团互相键合成为致密的网状结构;另一方面,戊二醛与聚乙烯醇中的羟基发生反应,生成物中没有羟基,降低了薄膜的吸湿性能。在聚乙烯醇与聚丙烯酸(PAA)的共混膜中,或用热交联的方法使 PVA 交联^[4];在燃料电池中,用戊二醛交联聚乙烯醇膜,比目前广泛使用的全氟磺酸膜的阻气性能有了明显的改善^[5],在 PVA 同壳聚糖的共混膜中,用戊二醛使壳聚糖交联,研制出复合膜,使膜的透气率、含水率均得到很好的改善^[6-7]。本文用戊二醛对聚乙烯醇材料进行交联改性,既减少了易吸湿的羟基,又改善了膜的结构,起到了一举两得的作用,对提高激光靶丸的阻气性能有重要的参考意义。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

聚乙烯醇(分子量 195 000,醇解度 98%);戊二醛(质量分数 50%, $\rho=1.124\text{ g/cm}^3$);浓盐酸(质量分数 36%~48%); CaCl_2 (无水);微量移液管(100~500 μL ,上海求精生化试剂仪器有限公司生产);微量移液管(10~100 μL ,型号:05T3520);移液管(1~10 mL,上海求精生化试剂仪器有限公司生产);微孔不锈钢滤片($\phi 30\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,西北有色金属研究院生产);台式匀胶机(KW-4A 型,中科院微电子中心研究部生产);电子分析天平(沈阳龙腾电子称量仪器有限公司生产);恒温恒湿箱;柱状塑料容器(自制)。

1.2 聚乙烯醇缩醛溶液的配制

量取质量分数 3% 的 PVA 水溶液 10 mL,在其中加入定量的戊二醛溶液,搅拌混合均匀后,加入 20 μL 浓盐酸,剧烈搅拌充分反应,不出现沉淀。

1.3 聚乙烯醇缩醛膜的制备

取质量分数 3% 的 PVA 缩醛溶液于干净的不锈钢滤片上,在匀胶机上旋转涂膜,匀胶机的转速控制在 130~140 r/min,红外灯烘烤,使溶液中的水分完全挥发,薄膜成型后放置在硅胶保干器中以防吸潮。

2 测量结果与计算讨论

2.1 测量结果

将涂有薄膜样品的滤片安装在盛有无水 CaCl_2 的柱状容器封口处,密封,然后把容器放入恒温恒湿箱(40

* 收稿日期:2005-04-19; 修订日期:2006-02-23

基金项目:国家 863 计划项目资助课题

作者简介:张丽卿(1978—),女,内蒙人,硕士,主要从事聚合物材料的研究;liqingzhang07@126.com。

℃, 90% RH(相对湿度)), 每隔 80 min 称量透过薄膜样品水蒸气的质量, 测量结果如图 1~7 所示。

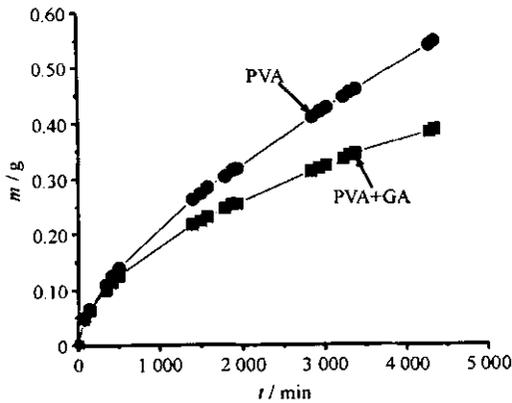


Fig. 1 Change of water vapor mass through PVA films and PVG films with time

图 1 透过 PVA 膜和 PVA 缩醛膜的水蒸气质量随时间的变化

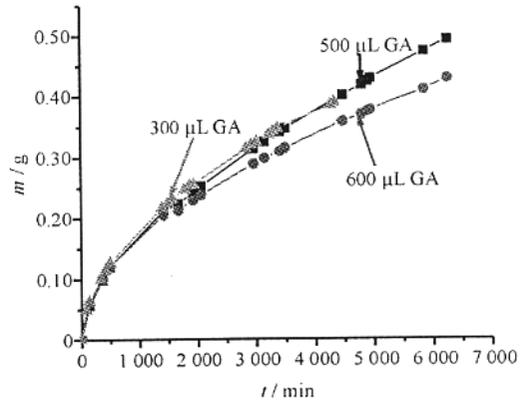


Fig. 2 Change of water vapor mass through PVG films contained 300, 500 and 600 μL GA with time

图 2 透过含有 300, 500, 600 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

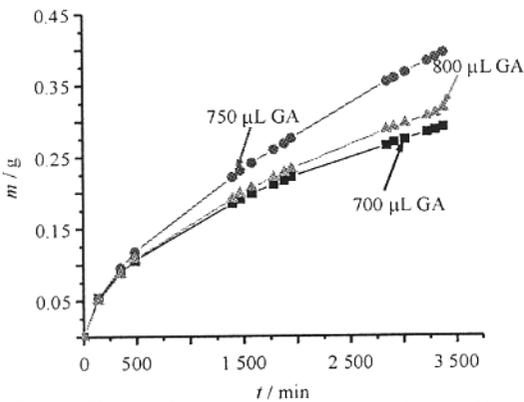


Fig. 3 Change of water vapor mass through PVG films contained 700, 750 and 800 μL GA with time

图 3 透过含有 700, 750, 800 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

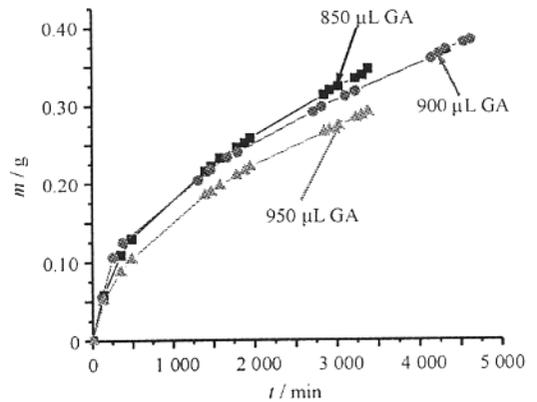


Fig. 4 Change of water vapor mass through PVG films contained 850, 900 and 950 μL GA with time

图 4 透过含有 850, 900, 950 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

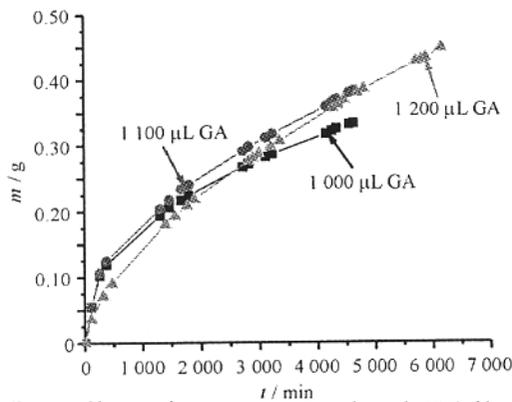


Fig. 5 Change of water vapor mass through PVG films contained 1 000, 1 100 and 1 200 μL GA with time

图 5 透过含有 1 000, 1 100, 1 200 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

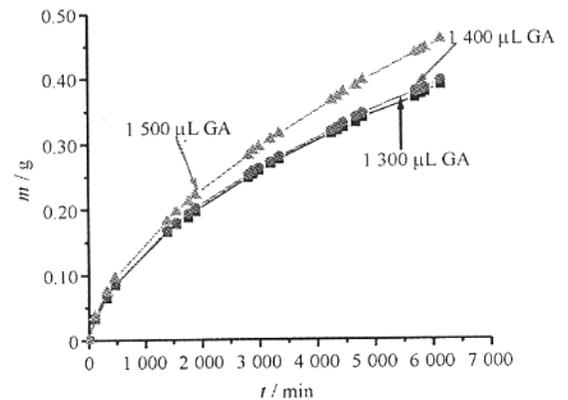


Fig. 6 Change of water vapor mass through PVG films contained 1 300, 1 400 and 1 500 μL GA with time

图 6 透过含有 1 300, 1 400, 1 500 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

2.2 计算缩醛膜的渗透系数

根据图 1~7 的实验数据, 由公式 $P = mL / At\Delta p$ (这里, $\Delta p = 90\% \times 7\,381 = 6\,642.9 \text{ Pa}$ ^[8], 为薄膜两侧的压力差; P 为渗透系数; m 为透过薄膜的气体质量; A 为薄膜的有效面积; L 为薄膜的厚度; t 为时间。 $A\Delta p = (19.5 \times 10^{-3} / 2)^2 \times 3.14 \times 6\,642.9 = 1.9829 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}$) 计算不同的缩醛膜在 40℃, 90% RH 下的渗透系数^[9]。计算结果见表 1。

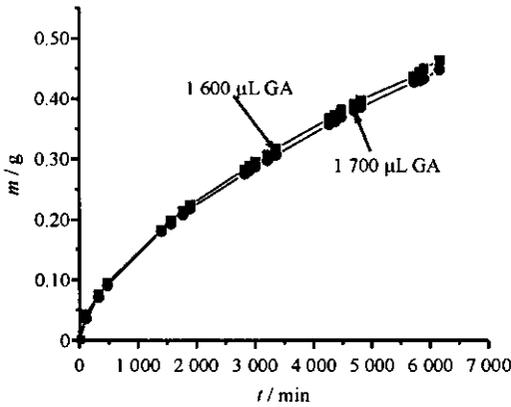


Fig. 7 Change of water vapor mass through PVG films contained 1 600, 1 700 μL GA with time

图 7 透过含有 1 600, 1 700 μL GA 的 PVA 缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化

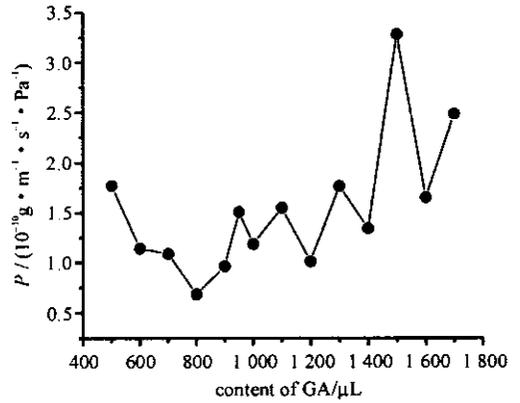


Fig. 8 Relationship between permeability coefficient of PVG films and GA content in PVG films

图 8 缩醛膜的渗透系数与膜所含 GA 的量的关系

2.3 缩醛膜的渗透系数与戊二醛含量的关系

根据表 1 的计算结果,缩醛膜的渗透系数与膜中所含戊二醛的关系如图 8 所示,可以看出,戊二醛的含量是 800 μL 时,缩醛膜的渗透系数最小,阻气性能最好。

表 1 缩醛膜的渗透系数与戊二醛的含量 V_{GA} 的关系

Table 1 Relationship between permeability coefficient of PVG films and GA content in PVG films

$V_{\text{GA}}/\mu\text{L}$	$L/\mu\text{m}$	$(dm/dt)L/(10^{-4}\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	$P/(10^{-10}\text{g} \cdot \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$
300	4.785 7	3.135 5	1.581 3
500	5.777 0	3.515 4	1.772 9
600	4.998 3	2.270 0	1.144 8
700	5.599 8	2.159 5	1.089 1
750	10.783 7	10.000 0	5.043 0
800	2.365 0	1.364 2	0.688 0
850	5.180 5	3.424 1	1.726 8
900	4.720 0	1.917 3	0.966 9
950	5.563 3	2.992 4	1.509 1
1 000	4.463 8	2.352 7	1.099 6
1 100	5.599 8	3.074 2	1.550 4
1 200	3.721 8	2.005 5	1.011 4
1 300	7.693 8	3.501 6	1.765 9
1 400	5.717 3	2.664 0	1.343 5
1 500	10.765 7	6.053 8	3.279 9
1 600	4.940 0	3.279 2	1.653 7
1 700	8.040 8	4.924 2	2.483 4

2.4 结果分析及讨论

从图 1~7 可以看出,不论缩醛膜中戊二醛的体积含量是多少,水蒸气透过薄膜样品的 $m \sim t$ 图像变化总趋势是一样的。开始阶段,通过薄膜的水蒸气流量不稳定,而且有的水分子停留在薄膜内,有的水分子在高温下离解后与聚乙烯醇缩醛膜中的元素发生交换,图像呈非线性;随着时间的延长,水蒸气从一侧进入薄膜的速率等于从另一侧离开薄膜的速率,扩散通量为恒定值,即稳态,图像呈线性;随着时间的推移,由于无水 CaCl_2 对水蒸气吸附作用的减弱,薄膜两侧气压差逐渐减小,水蒸气透过薄膜的外力越来越弱,导致质量随时间变化缓慢,图像几乎呈平行于时间轴的直线。总的趋势与气体在聚合物材料中扩散迁移理论基本一致^[10]。

从图 1 可以看出,在渗透的稳态阶段,在相等的渗透时间内,透过聚乙烯醇膜的水蒸气的质量大于透过聚乙烯醇缩醛膜的水蒸气的质量,说明缩醛膜的阻气性能优于 PVA 膜的阻气性能,这是因为戊二醛与聚乙烯醇发生交联反应,既反应掉了羟基,减弱了 PVA 的亲水性,又使聚合物的链段变得庞大,运动困难,而且薄膜的结构变得致密,形成网络结构,减少了水分子通过薄膜的机会,从而提高了薄膜的阻气性能。

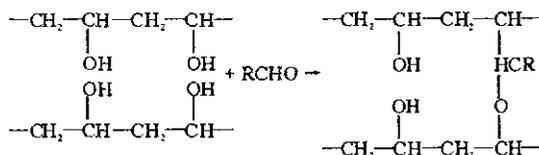
图 2~7 表示透过缩醛膜水蒸气的质量随时间的变化规律,从图中大体可以看出,缩醛膜中,戊二醛的含量对膜的阻气性能有很大的影响,由于膜的厚度的差异,有关变化规律的结论不能直接得出。从图 2~7 中,找出水蒸气透过薄膜的稳态阶段,可算出渗透系数。

图 8 表示薄膜的渗透系数随缩醛膜中戊二醛的含量的变化规律。大致可分为 4 个阶段:当 GA 的体积含量 V_{GA} 较少($V_{GA} \leq 800 \mu\text{L}$)时,阻气性能随 GA 的含量增多而提高;GA 的含量继续增大,阻气效果反而下降($V_{GA} = 950 \mu\text{L}$);GA 的含量在 $950 \sim 1400 \mu\text{L}$ 之间时,曲线上下波动可能是由于实验误差引起的,暂时还没有找到合理的解释,但是,数据点均匀分布在某一水平直线的两侧,认为阻气效果基本保持不变;GA 的含量进一步提高($V_{GA} \geq 1400 \mu\text{L}$),阻气性能再次降低。

由于聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯酯水解得到的,结构为无规立构的,由于羟基的体积较小,对分子链的几何规整性和链的对称性破坏不大,因而聚乙烯醇是半结晶的聚合物,它的结晶度通常在 $20\% \sim 35\%$ 。开始,随着 GA 的加入,交联结构的形成,使 PVG 膜内非晶区结构逐渐变得致密,致密结构使膜对气体的阻滞作用增强,气体渗透系数减小;GA 含量增加到一定程度时,GA 不但与非晶区的 PVA 反应,也攻击了晶区的 PVA,也可能在交联反应的过程中,GA 与 PVA 分子间发生一定程度的微相分离,有凝胶出现,造成一些局部地方形成相对较大的空隙,总之,膜内交联结构出现不均匀现象,从而使膜对气体的阻滞作用随 GA 的增加而减小;GA 继续提高,膜的阻气性不变,这可能是由于交联结构致密化和微相分离达到了平衡,使膜阻气效果保持稳定;GA 的量继续增加,交联的网络结构再次被破坏,形成相对较大的空隙,气体分子容易透过,渗透系数增加,宏观上表现为阻气效果再次降低。

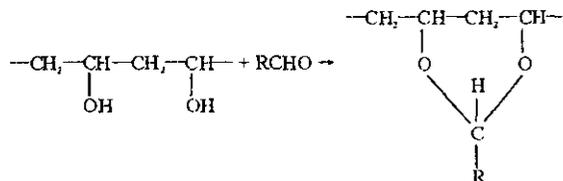
根据聚乙烯醇缩醛反应的机理,PVA 的 GA 交联反应可分为分子间交联和分子内交联。

分子间交联

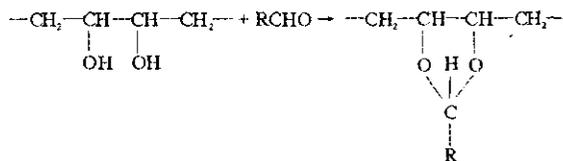


分子内交联

1,3 位置交换



1,2 位置交换



从聚乙烯醇和戊二醛的反应机理可以看到,交联反应过程中,不论是分子间的交联,还是分子内的交联,都使生成物平均分子量增大,聚合物链段变得庞大、笨重,形成网络结构,自由体积减小,亲水性降低,薄膜的阻气性能提高。

3 结 论

聚乙烯醇缩醛膜的渗透系数随着膜中戊二醛体积分含量的增加,呈现出复杂的变化规律,大致为:减小→增加→不变→增加。在 10 mL 质量分数 3%PVA 和 $20 \mu\text{L}$ HCl 的混合溶液中,当戊二醛(GA)的含量小于 $800 \mu\text{L}$ 时,缩醛膜的渗透系数随着 GA 的增加而减小;当 GA 在 $800 \mu\text{L}$ 和 $950 \mu\text{L}$ 之间时,缩醛膜的渗透系数随着 GA 的增加而增加;当 GA 在 $950 \mu\text{L}$ 和 $1400 \mu\text{L}$ 之间时,缩醛膜的渗透系数随着 GA 的增加而几乎保持不变;当 GA 的含量大于 $1400 \mu\text{L}$ 时,缩醛膜的渗透系数随着 GA 的增加而增加。

在 10 mL 质量分数 3%PVA 和 $20 \mu\text{L}$ HCl 的混合溶液中,当戊二醛的含量为 $800 \mu\text{L}$ 时,缩醛膜的渗透系数最小,阻气性能最好。

致 谢: 感谢中国工程物理研究院核物理与化学研究所的钟志京老师、激光聚变研究中心的叶成刚等同志在实验过程中的大力支持和帮助。

参考文献:

- [1] 北京有机化工研究所. 聚乙烯醇的性质应用[M]. 北京:纺织工业出版社, 1979: 187-189. (Institute of Organic Chemical Industry in Beijing. Properties and applications of polyvinyl alcohol. Beijing: Textile Industry Press, 1979: 187-189)
- [2] 周祥兴. 塑料包装材料成型与彩印工艺[M]. 北京:中国物质出版社, 1997: 430-431. (Zhou X X. Moulding and color printing craftwork of plastic packing materials. Beijing: China Matter Press, 1997: 430-431)
- [3] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 9-11. (Ge J J. Biology degradable polymer materials and applications. Beijing: Chemistry Industry Press, 2002: 9-11)
- [4] Bakish R. Proceeding of sixth International Conference on Perpervation Processes in the Chemical Industry[C]. 1992: 242-251.
- [5] 吴洪. 戊二醛交联聚乙烯醇膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 131-133. (Wu H. Polyvinyl alcohol membranes crosslinked by glutaraldehyde. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2003, 19(5): 131-133)
- [6] 丁盈红, 黄爱芬, 李婉湘. 壳聚糖-聚乙烯醇复合膜的研制[J]. 中国海洋药物, 2001, (6): 32-34. (Ding Y H, Huang A F, Li Y X. Study on compound membranes of chitosan and polyvinyl alcohol. *Chinese Journal of Marine Drugs*, 2001, (6): 32-34)
- [7] 刘文辉, 刘晓亚, 杨成, 等. 光交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. 无锡轻工大学学报, 2002, 21(4): 384. (Liu W H, Liu X Y, Yang C, et al. Preparation and capability of compound membranes of chitosan and polyvinyl alcohol crosslinked by ray. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2002, 21(4): 384)
- [8] 陈礼, 吴永华. 流体力学与热工基础[M]. 北京:清华大学出版社, 2002. (Chen L, Wu Y H. Hydromechanics and heat engineering basis. Beijing: Tsinghua University Press, 2002)
- [9] Massey L K. Permeability properties of plastics and elastomers[M]. USA:Plastics Design Library, 2002: 40-43.
- [10] Neogi P. Transport phenomena in polymer membranes[M]//Neogi P. Diffusion in polymers. USA: Marcel Dekker, Inc, 1996: 173-205.

Study on gas-barrier properties of polyvinyl glutaral membranes

ZHANG Li-qing^{1,2}, LI Bo³, JIANG Gang³, WANG Zhi-guang¹

- (1. *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 31-57, Lanzhou 730000, China;*
2. *Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China;*
3. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)*

Abstract: Gas-barrier material-polyvinyl alcohol (PVA) of multilayer laser microsphere was cross linked by glutaraldehyde (GA) in order to improve the gas-barrier properties of microsphere. Different content of GA, from 300 μL to 1 700 μL were added into the identical blended solutions of 10 mL, 3% PVA and 20 μL hydrochloric acid. Gas-barrier properties of polyvinyl glutaral (PVG) membranes was measured after cross linking reaction and permeability coefficient of PVG membranes was worked out. It was found that PVG's permeability coefficient first decreases, and then increases, then keeps steady, at last increases with the increase of GA content in PVG membranes. Moreover, when GA content is 800 μL , the permeability coefficient of PVG film is the minimum with the best gas-barrier properties.

Key words: Polyvinyl glutaral (PVG) membranes; Cross linking reaction; Permeability coefficient; Gas-barrier properties