

聚乙烯醇改性无纺布制备及性能研究

仇春华^{1,2}, 杨凤林^{*1}, 王文君³, 陈冰¹

(1. 大连理工大学 环境与生命学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连民族学院 环境工程系, 辽宁 大连 116600;

3. 辉瑞制药有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘要: 采用表面涂覆法, 将聚乙烯醇(PVA)和戊二醛(GA)交联反应形成的薄膜固定在聚丙烯无纺布的表面, 进行表面亲水改性. 运用 FTIR-ATR 和 SEM 技术对改性前后无纺布表面的结构及微观形貌进行了分析, 探讨了 PVA/GA 质量分数对薄膜固定度和表面亲水性的影响, 并测试了改性无纺布的力学性能. 结果表明: PVA 改性将极性基团—OH 和—C—O—C—引入到无纺布表面, 改善了表面的亲水性能, 水静态接触角从改性前的 $86^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 降至改性后的 $43^{\circ} \pm 3^{\circ}$; 增加 PVA 质量分数, 改性表面亲水性增加. PVA 改性增强了无纺布的力学性能, 拉伸强度和撕裂强度分别提高了 25.0% 和 21.6%.

关键词: 聚丙烯无纺布; 聚乙烯醇; 表面改性

中图分类号: TQ316.6 **文献标志码:** A

0 引言

聚丙烯无纺布以其成本低、重量轻、耐腐蚀及化学稳定性好等优点, 作为一种过滤介质已获得了广泛的应用. 但因其分子结构中不含极性基团, 亲水性较差, 必须经过改性才能赋予特定的功能, 提高其使用价值和扩大其应用领域. 无纺布表面改性主要分为化学方法与物理方法, 其中表面涂覆改性是一种比较新颖的物理改性方法. 表面涂覆(dip-coating)是利用涂层物质的一些物理化学性质, 在无纺布表面形成具有一定结合强度的涂层, 在不改变无纺布强度等本体性质的条件下, 对其进行表面改性^[1]. 表面涂覆也是制备薄层复合膜致密层的有效方法之一. 聚乙烯醇(PVA)具有严格的线形结构, 化学性质稳定, 分子链上大量的羟基使其具有高度亲水性以及良好的成膜性和耐污染性, 成为越来越广泛应用的亲水性膜材料之一, 尤其是作为薄层复合膜致密层膜材料更具吸引力^[2]. 本文采用表面涂覆法, 将 PVA 和戊二醛(GA)的混合液涂覆在无纺布的表面, 形成 PVA 薄膜(凝胶网络: hydro-gel matrix), 以达到表面改性的目的.

1 实验部分

1.1 材料

聚乙烯醇(PVA, 平均聚合度 $1\ 750 \pm 50$, 湖南兴维); 戊二醛(GA, 质量分数 50%, 沈阳化学试剂厂); 甲醇、硫酸及乙酸均为试剂纯; 聚丙烯无纺布(公称孔径 $1\ \mu\text{m}$, 天津泰达).

1.2 改性无纺布的制备

实验前将无纺布样品在丙酮中浸泡 3 h, 以去除样品表面的污染物, 然后用去离子水反复冲洗、烘干待用. 将一定量的 PVA 在 90°C 下溶解于水, 加入一定量的交联剂 GA 和 10% 的硫酸、乙酸和甲醇(硫酸、乙酸和甲醇的体积比为 1:2:3). 快速搅拌后迅速倒入事先放有无纺布样品的托盘中, 将托盘快速转移到恒温振荡器里, 在振荡速度为 150 r/min、 50°C 下反应 1 h. 然后将样品在电热恒温鼓风干燥箱中于 70°C 下烘干 1 h. 改性后的无纺布样品使用前在去离子水中浸泡 24 h 以去除未反应的 PVA、GA 等化学试剂.

1.3 性能测试与表征

将改性前后的无纺布样品在真空干燥箱中于 70°C 、0.1 kPa 下干燥 24 h 后称重, 改性前质量

为 m_1 , 改性后质量为 m_2 . 将 PVA 薄膜固定度 (immobilization degree) 定义为 $D = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$. 实验结果为 5 个样品的平均值, 标准方差小于 $\pm 0.5\%$. 用 FTIR-ATR (Thermo Nicolet, Madison, WI, USA) 分析样品 IR 吸收光谱; 扫描电子显微镜 (Hitachi S-570 Scanning Electronic Microscope) 观察无纺布样品表面微观形貌; JY-82 (承德) 接触角测定仪测定静态水接触角, 以表征表面的亲水性能; 拉伸强度和撕裂强度测试在瑞格尔电子万能材料试验机 (RGT-X030, 深圳瑞格尔) 上进行. 实验方法和制样规格按 FZ/T 60005—91 和 FZ/T 60006—91 进行, 拉伸速率和撕裂速率均为 100 mm/min, 实验环境温度 22 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 45%.

2 结果与讨论

2.1 FTIR-ATR 分析及 SEM 图

无纺布样品的 FTIR-ATR 谱图如图 1 所示. 改性无纺布的谱图中, 3 344 cm^{-1} 处存在一个宽而强的吸收峰, 这是由大量醇羟基缔合引起的, 说明改性表面有大量的羟基存在, 增加了表面的亲水性; 1 093 cm^{-1} 处的特征吸收峰, 是 PVA 与 GA 交联反应生成的醚键 (—C—O—C—), 表明无纺布表面有 PVA 薄膜存在; 1 738 cm^{-1} 处的特征吸收峰, 是聚乙烯醇与乙酸发生酯化反应生成

的酯羰基, 加快了缩醛反应^[3]. 2 949、2 950 cm^{-1} 及 2 855、2 868 cm^{-1} 的吸收峰, 分别为 C—H 的非对称及对称伸缩振动峰; 2 920、2 919 cm^{-1} 的吸收峰为 C—H 的非对称伸缩振动峰; 1 453、1 454 及 1 376 cm^{-1} 的吸收峰, 分别为 C—H 的非对称及对称弯曲振动峰.

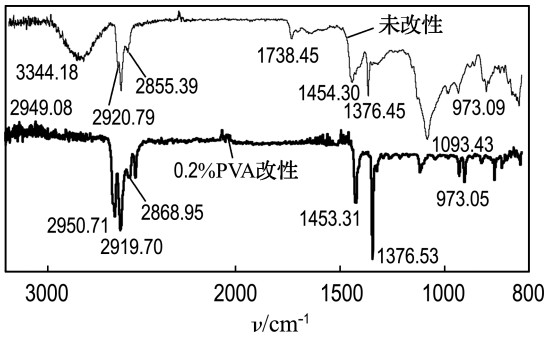


图 1 无纺布的 FTIR-ATR 谱图

Fig. 1 FTIR-ATR spectra of non-woven fabric

无纺布的微观形貌如图 2 所示. 从图 2(b) 可以看出, 改性无纺布表面覆盖一层致密的 PVA 薄膜, 与未改性无纺布的表面 (图 2(a)) 相比, 改性后的表面变得致密、光滑. 从图 2(c) 可以看出, PVA 改性在将 PVA 薄膜固定于无纺布表面的同时, 也能够渗透到无纺布的内部, 使无纺布的纤维之间也充满了 PVA 凝胶, 这有利于增强无纺布的拉伸强度^[4].

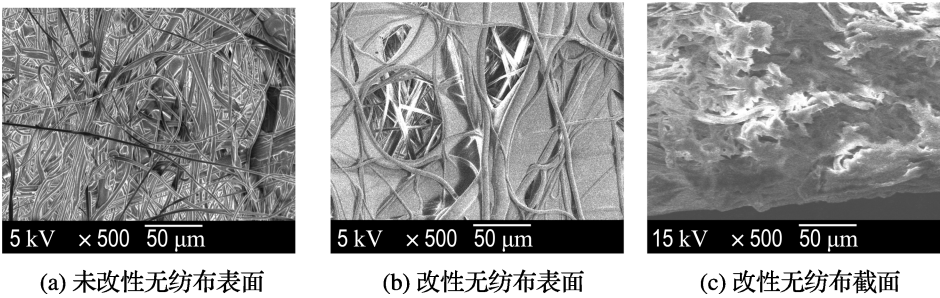


图 2 无纺布的微观形貌

Fig. 2 Scanning electron microscope of non-woven fabric

2.2 PVA/GA 质量分数对薄膜固定度的影响

表面涂覆法改性是通过吸附沉积作用将 PVA 薄膜固定在无纺布表面上. PVA 质量分数、GA 质量分数、交联温度及时间都影响 PVA 薄膜在无纺布表面的固定. 在交联温度和时间一定的条件下, PVA 及 GA 质量分数对固定度的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在 GA 质量分数一定时 (2.0%), 随着 PVA 质量分数的增加固定度明

显增大. 这是因为 PVA 质量分数增大导致铸膜液粘度增加, 使 PVA 更容易吸附沉积在无纺布表面. 但是在 PVA 质量分数一定时 (0.5%), 增加交联剂 GA 质量分数, 固定度增加并不明显. PVA 与 GA 完全反应时的物质的量比为 4 : 1^[5], 在 PVA 质量分数一定的条件下, GA 质量分数增加时交联度也随之增加, 但是交联度增大主要是增加所形成的 PVA 薄膜的致密度, 提高 PVA 薄膜

在水溶液中的稳定性和强度. 因此, 交联剂浓度对固定度增加的影响不如 PVA 明显.

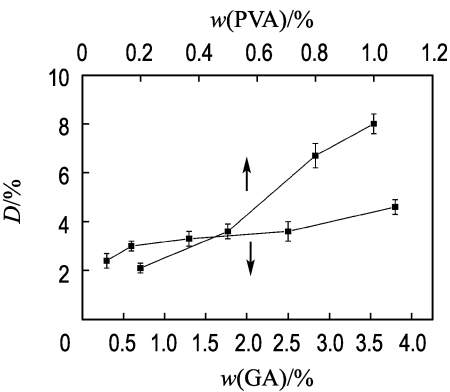


图 3 PVA 及 GA 质量分数对固定度的影响
Fig. 3 Effect of PVA and GA mass fraction on immobilization degree

2.3 PVA/GA 质量分数对表面接触角的影响

测定水接触角是表征表面亲水性能的有效方法之一. 当水与表面最外层接触时, 疏水性的表面自由能小, 测定的接触角大, 而亲水性表面由于自由能大, 水滴易铺展开, 测定的接触角小^[6]. 改性无纺布静态水接触角的变化如图 4 所示, PVA 改性后的静态接触角从改性前的 $86^{\circ}\pm1^{\circ}$ 降至 $43^{\circ}\pm3^{\circ}$, 说明 PVA 改性使无纺布表面亲水性能得到明显的改善. 在 GA 质量分数为 2.0% 时, PVA 质量分数的变化对表面亲水性有一定的影响, 在 PVA 质量分数小于 0.5% 时, 接触角降低的幅度较大; 当 PVA 质量分数大于 0.5% 时, 接触角降

低的幅度较小; 在 PVA 质量分数为 0.8% 时, 接触角出现最小值, 表面亲水性最好. 这是因为当聚合物表面与水接触时, 在水介质的环境下, 为使界面能最低, 聚合物表面发生重构^[7], 极性基团会离析在表面, 增加表面自由能, 改善表面亲水性. 聚乙烯醇上的羟基与戊二醛两端的醛基发生缩醛反应如图 5 所示^[8]. PVA 质量分数较低时, 交联密度小, 薄膜中极性基团—C—O—C—和羟基容易离析在表面; 随着 PVA 质量分数的增加, 交联密度增大, 极性基团的离析受到束缚, 使接触角的变化趋于平缓. 从图 4 交联剂质量分数对接触角变化的影响也可以看出, 在 PVA 质量分数为 0.5% 时, 即使增加交联剂的质量分数, 而接触角几乎保持不变. 这也是由于随着交联剂质量分数的增加, 凝胶网的密度也将随之增大, 抑制了极性基团的离析.

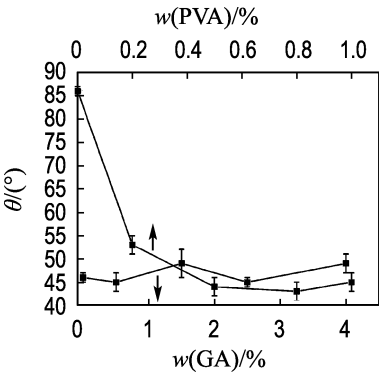


图 4 PVA 及 GA 质量分数对静态接触角的影响
Fig. 4 Changes in static contact angle with PVA and GA mass fraction

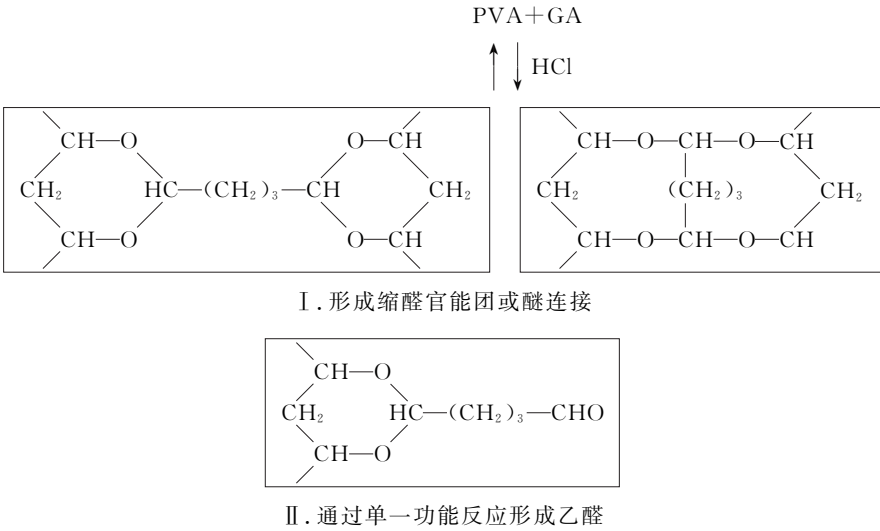


图 5 PVA 与 GA 交联反应

Fig. 5 Cross-linked reaction between PVA and GA

2.4 PVA/GA 质量分数对力学性能的影响

无纺布拉伸强度(σ_b)、断裂伸长率(δ)以及撕裂强度(T)的测试结果分别如图 6、7、8 所示(PVA/GA质量分数为零的点代表未改性的无纺布),改性无纺布的拉伸强度和撕裂强度均大于未改性无纺布的,这主要与改性无纺布表面复合的PVA 薄膜以及无纺布纤维之间充满的PVA 凝胶有关。

在 PVA 质量分数为 0.5% 时,由图 6、7 可以看出,当 GA 质量分数小于 2.5% 时,随着 GA 质量分数的增加,拉伸强度逐渐增大,断裂伸长率逐渐减小;当 GA 质量分数大于 2.5% 时,随着 GA 含量增加拉伸强度反而降低,断裂伸长率则有所增加。这是因为当改性无纺布受到拉力时,通过 PVA 凝胶与无纺布纤维的界面作用,PVA 凝胶将载荷传递给纤维,由 PVA 凝胶和纤维共同承担所受到的拉力^[9]。在 GA 质量分数小于 2.5% 时,随着 GA 质量分数的增加,凝胶网中的有效承载网链数目增多,分子间作用力增大,使分子链的柔顺性和大分子链的变形、重排能力下降,分子链松弛过程变得困难,所以拉伸强度随着 GA 质量分数的增大而增强,断裂伸长率则逐渐减小;当 GA 质量分数大于 2.5% 时,随着交联反应的进

行,空间位阻增大,支化反应增多,使凝胶网中的有效承载网链数逐渐减少,分子链的柔顺性以及大分子链的变形和重排能力增强,分子链松弛过程变得容易,所以拉伸强度又开始下降,断裂伸长率开始增加^[10]。从图 8 可以看出,撕裂强度随 GA 质量分数的变化与拉伸强度的变化相似,同样在 GA 质量分数为 2.5% 时达到最大值。这是由于交联反应形成的 PVA 薄膜覆盖在无纺布表面,表面能增大,塑性流动过程所需耗散的能量也增大,导致撕裂强度随着 GA 含量的增大而增强。在 GA 质量分数固定为 2.0% 时,增加 PVA 的质量分数,主要增加凝胶中由于氢键作用而发生的物理交联点数。因此,随着 PVA 质量分数的增加,凝胶和无纺布纤维分散所施加外力的能力也随之增强,拉伸强度随着 PVA 质量分数的增加而增大,断裂伸长率随着 PVA 质量分数的增加而减小。在 PVA 质量分数为 0.8% 时,拉伸强度出现最大值,而断裂伸长率则出现最小值。撕裂强度随 PVA 质量分数的变化与拉伸强度的变化相同,在 PVA 质量分数为 0.8% 时达到最大值。由此可见,PVA 改性增强了无纺布的力学性能,改性无纺布的拉伸强度和撕裂强度分别提高了 25.0% 和 21.6%,但受 GA 和 PVA 质量分数的限制。

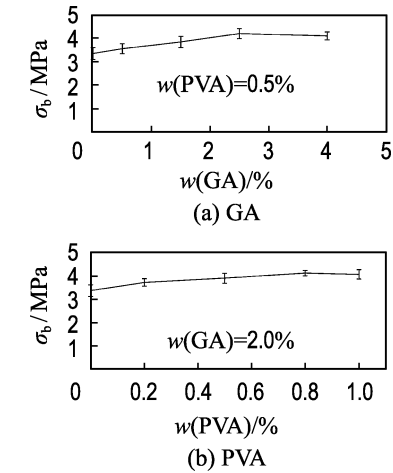


图 6 PVA 及 GA 质量分数对拉伸强度的影响

Fig. 6 Effect of PVA and GA mass fraction on tensile strength

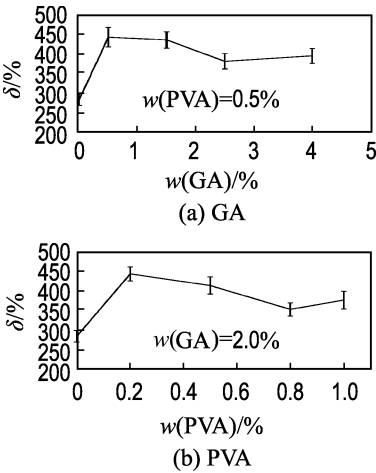


图 7 PVA 及 GA 质量分数对断裂伸长率的影响

Fig. 7 Effect of PVA and GA mass fraction on elongation at break

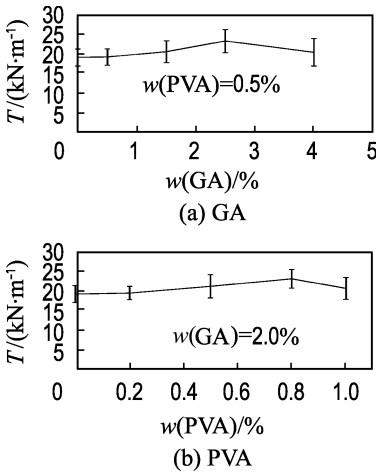


图 8 PVA 及 GA 质量分数对撕裂强度的影响

Fig. 8 Effect of PVA and GA mass fraction on tear resistance

3 结 论

(1)采用表面涂覆法对无纺布表面进行亲水改性,FTIR-ATR 分析结果表明,无纺布表面发生了化学变化,亲水性的—OH、—C—O—C—基团被引入到无纺布表面,表面水接触角从改性前

的 $86^\circ\pm1^\circ$ 降至改性后的 $43^\circ\pm3^\circ$,无纺布表面的亲水性能得到明显的改善。

(2)PVA 质量分数影响改性表面的亲水性。在 PVA 质量分数小于 0.8% 时,随着 PVA 质量分数的增加,表面亲水性明显增强,在 PVA 质量

分数为 0.8% 时,亲水性最好。当 PVA 质量分数大于 0.8%,由于极性基团向表面离析受到束缚,对亲水性增加的影响变得不明显。

(3) PVA 在无纺布表面的固定度随着 PVA/GA 质量分数的增加而增大,但 PVA 质量分数的影响大于交联剂 GA 质量分数的影响。

(4) PVA 改性在无纺布表面形成 PVA 薄膜,使表面变得致密、光滑,同时增强了无纺布的力学性能,改性无纺布的拉伸强度和撕裂强度分别提高了 25.0% 和 21.6%,但力学性能的增强受交联剂 GA 和 PVA 质量分数的限制。

参考文献:

- [1] 钱丽颖,刘文波,何北海.天然高分子对化学纤维涂覆改性的新方法[J].中国造纸学报,2006,21(6):107-110
- [2] 李娜,刘忠洲,续曙光.耐污染膜——聚乙烯醇膜的研究进展[J].膜科学与技术,1999,19(3):1-7
- [3] 施柳青,卞晓锴,陆晓峰.聚乙烯醇复合纳滤膜的性能研究[J].净水技术,2002,21(1):21-23
- [4] YANG L, HSIAO W W, CHEN P. Chitosan/cellulose composite membrane for affinity purification of biopolymers and immunoadsorption [J]. *Journal of*

Membrane Science, 2002, 197(1-2):185-197

- [5] BIAN Xiao-kai, SHI Liu-qing, LIANG Guo-ming, *et al.* Study of the preparation of PVA composite nanofiltration membrane [J]. *Membrane Science and Technology*, 2004, 24(2):12-14
- [6] XU Zhi-kang, WANG Jian-li, SHEN Li-qiang, *et al.* Microporous polypropylene hollow fiber membrane Part I. Surface modification by the graft polymerization of acrylic acid [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 196(2):221-229
- [7] CAREY D H, GRUNZINGER S J, FERGUSON G S. Entropically influenced reconstruction at the PBD-ox/water interface: The role of physical cross-linking and rubber elasticity [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(23):8802-8810
- [8] YEOM Choong-kyun, LEE Kew-ho. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 109(2):257-265
- [9] 蔡勇,杨荣杰.聚乙烯醇复合凝胶的强度与界面强度研究[J].北京理工大学学报,2007,27(4):362-365
- [10] 陈来鹏,陆金锚,沈君.聚乙烯醇薄膜的制作及其力学性能的研究[J].塑料工业,2005,33(11):43-47

Preparation and performance of surface modification of non-woven fabric by PVA (polyvinyl alcohol)

ZHANG Chun-hua^{1,2}, YANG Feng-lin^{*1}, WANG Wen-jun³, CHEN Bing¹

- (1. School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Department of Environmental Engineering, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China;
3. Pfizer Pharmaceuticals Limited, Dalian 116600, China)

Abstract: The surface hydrophilic modification of polypropylene non-woven fabric (NWF) by the film of PVA (polyvinyl alcohol) and GA cross-linking to be immobilized on the NWF surface by dip-coating was researched. Chemical structures and morphological changes of the NWF samples surface were characterized in detail by attenuated total reflectance Fourier transform infrared (FTIR-ATR) and scanning electronic microscope (SEM). The effect of concentrations of PVA/GA on film immobilization degree and on hydrophilicity was discussed, and mechanical performance of NWF was tested. Results reveal that polar groups such as —OH, —C—O—C— are introduced to the NWF surface, hydrophilicity is improved, and water static contact angle is decreased from $86^{\circ} \pm 1^{\circ}$ to $43^{\circ} \pm 3^{\circ}$. With increasing PVA concentration, surface hydrophilicity is increased. PVA modification enhances mechanical performance of NWF, tensile strength and tear resistance are increased by 25.0% and 21.6% respectively.

Key words: polypropylene non-woven fabric; PVA (polyvinyl alcohol); surface modification