

一种制备聚乙烯醇基材海绵方法的研究

史会卿

河北省地质调查院, 河北 石家庄

收稿日期: 2023年9月15日; 录用日期: 2023年10月16日; 发布日期: 2023年10月25日

摘要

以PVA、植酸(PA)为原料, 利用超声波法合成了三种PA剂量不同的PVA/PA聚合物, 将这些PVA/PA聚合物在真空干燥箱中发泡, 制备出了三种PA剂量不同的PVA/PA聚合物海绵。通过FTIR和SEM的表征, 确认了PVA/PA聚合物海绵由PVA和PA构成, 并且聚合物中存在磷酸酯键及醚键。

关键词

植酸, 聚乙烯醇, 超声波, 聚合物海绵

Research on a Method for Preparing Polyvinyl Alcohol Based Sponge

Huiqing Shi

Hebei Institute of Geological Survey, Shijiazhuang Hebei

Received: Sep. 15th, 2023; accepted: Oct. 16th, 2023; published: Oct. 25th, 2023

Abstract

PVA based sponges were prepared by ultrasonic synthesis-hot foaming method. PVA, phytic acid (PA) as raw materials were used to synthesize three PVA/PA polymers with different doses of PA. Then, PVA/PA polymers were foamed into three PVA/PA polymer sponges with different doses of PA in a vacuum drying oven. Through the characterization of FTIR and SEM, it was confirmed that PVA/PA polymer sponge was composed of PVA and PA, and there were the phosphate bonds and ether bonds in the former.

Keywords

PA, Polyvinyl Alcohol, Ultrasonic Cavitation, Polymer Sponge

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚乙烯醇(PVA)是一种含有大量羟基官能团、具有低毒性和良好的水溶性的聚合物[1]。PVA 价格低廉,且具有良好的生物相容性、易加工性、成膜性以及耐油性[2] [3]。由 PVA 制成的 PVA 海绵已经广泛地应用于吸附材料和生物工程等领域[4] [5],但是, PVA 和 PAV 海绵的热稳定性和导电性比较差[6] [7]。所以,研究人员采用各种方法将 PAV 小分子进行交联,用于改善 PVA 衍生物(PVA 为基材的聚合物)的热稳定性和导电性。已经报道的交联试剂分别有甲醛[8]、乙二醛[9]、戊二酸[10]等等,用于交联的方法有机械搅拌法[8]和蒸汽法。无论如何,用 PVA 制成的产品都存在着热稳定性和导电性差的缺点。

植酸(PA)是大豆、谷物和油菜籽中磷元素的主要存在形式,广泛应用于提高聚合物的热稳定性和导电性。我们使用 PA 为交联剂、PVA 为底物,在超声辐射的条件下,使 PVA 与 PA 进行酯化反应合成 PVA/PA 聚合物;并以其为原料,在发泡剂碳酸氢铵和正戊烷的协同作用下,进一步制备 PVA/PA 聚合物海绵。同时,我们还表征了 PVA/PA 聚合物海绵的结构、形貌、热稳定性和导电性。

2. 实验部分

2.1. PVA/PA 聚合物的合成

将 250 mL 烧杯用夹子固定在铁架台上,将其与超声波清洗器组合成一套超声波合成装置。用移液管分别吸取 5.00 mL 水和 2.20 mL PA,并将它们逐次注入烧瓶内。约 1 min 超声辐射后,用 pH 试纸测定 PA 水溶液的酸性,当 PA 水溶液呈显酸性时,立即用第三只移液管取一定量的 PVA 水溶液,并将其注入烧瓶内。待 PVA 水溶液加完之后,继续超声辐射 3 h。此时, PVA 和 PA 会在酸性条件下发生彼此的酯化反应,并生成由 2.20 mL PA 和一定量的 PVA 合成的 PVA/PA 聚合物。

依照上述的实验步骤,将 2.20 mL 的 PA 分别用 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL 的 PA 替代,就可以合成出 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL PA 的 PVA/PA 聚合物。

2.2. PVA/PA 聚合物海绵的制备

当 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物的温度降温至 30℃ 以下时,将 3.00 mL 的正戊烷和 2 g 的 NH_4HCO_3 加入该烧瓶。启动机械搅拌器,使 PVA/PA 聚合物、正戊烷和 NH_4HCO_3 混合成均匀的、粘稠的混合液体。将混合溶液倒入半径为 6.00 cm 的培养皿中。将培养皿放入 55℃ 的真空干燥箱内。经过 10 h 加热后,2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物会发泡成为 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵。

依照上述的实验步骤,将 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物分别用 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL PA 的 PVA/PA 聚合物替代,就可以制备出 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵。

3. 结果与讨论

3.1. UV-vis 谱图分

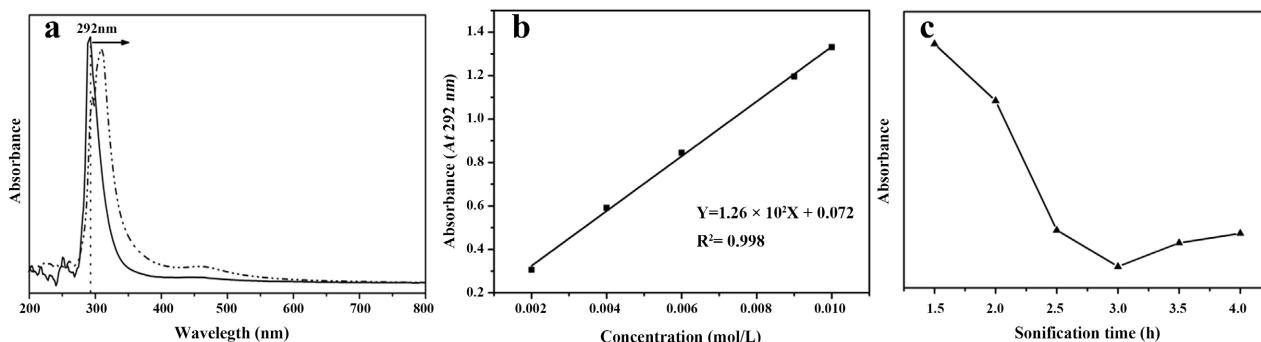


Figure 1. (a) The maximum absorption wavelength of PA aqueous solution (solid line) and the maximum absorption wavelength of PVA/PA polymer (dotted line); (b) The linear equation of absorbance value at 292 nm as a function of PA concentration; (c) The influence of ultrasound time on absorbance

图 1. (a) PA 水溶液的最大吸收波长(实线)和 PVA/PA 聚合物的最大吸收波长(虚线); (b) PA 在最大吸收波长 292 nm 处的吸光度随浓度变化的线性方程; (c) 超声时间对 PVA/PA 聚合物吸光度的影响

如图 1(a)所示, 在 292 nm 处 PA 水溶液的吸光度达到最大值, 在 308 nm 处 PVA/PA 聚合物的吸光度达到最大值。该现象可能是因为在超声条件下, PVA 分子内的脱水后生成的 $C=C$ 导致的共轭链增长。如图 1(b)所示, PA 的浓度与吸光度成正比, 且线性方程为 $Y = 1.26 \times 10^2 X + 0.072$ ($R^2 = 0.998$)。也说明了吸光度最小的时候反应体系中游离的 PA 浓度最小, 此时也就是最佳超声时间。如图 1(c)所示, PVA/PA 聚合物的吸光度随超声时间的增加先减小后增大。该现象可能是因为超声时间在 3 h 之前越长, 二者反应越充分, 时间当超声时间为 3 h 时, 吸光度达到最小, 值为 2.927。当时间超过 3 h 时, 产物在超声波作用下断键产量降低, 因此合成 PVA/PA 聚合物的最佳超声时间为 3 h。

3.2. FTIR 谱图分析

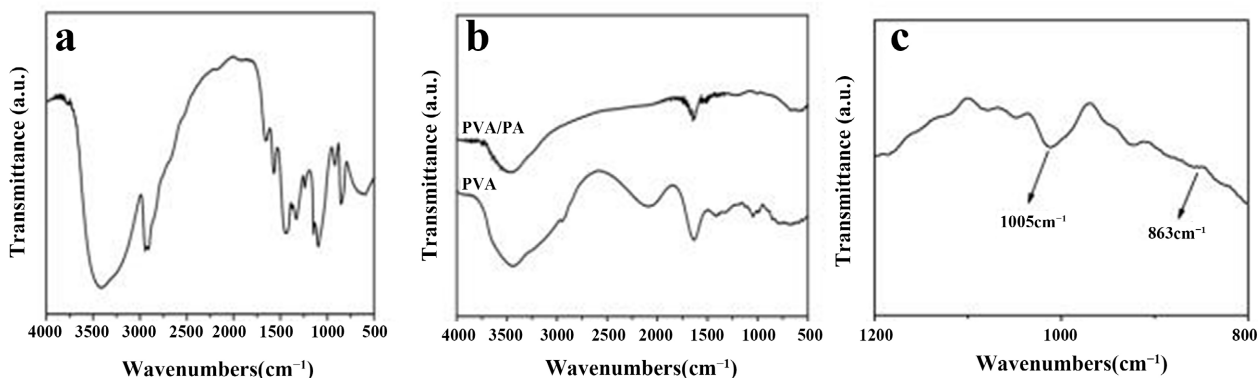


Figure 2. (a) FTIR spectrum of PVA powder; (b) FTIR spectrum of PVA polymer; (b) (c) PVA/PA polymer sponge with 2.20 mL of PA

图 2. (a) PVA; (b) PVA 聚合物; (b)、(c) 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵的 FTIR 谱图

如图 2(a)所示, 可以发现在 3437 cm^{-1} 处出现的强且宽的吸收峰, 根据参考文献[11], 3437 cm^{-1} 是 PVA 的吸收峰。图 2(b)中 PVA 聚合物的 FTIR 谱图中除了 OH 官能团的吸收峰外, 分别在 2095 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰。根据参考文献[12] [13], 我们认为这两处新的吸收峰是 PVA 聚

合物中的 PVA 分子与 PVA 分子间存在氢键和醚键。

图 2(c)中 PVA 聚合物的 FTIR 谱图中出现的 2946 cm^{-1} 、 2893 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 处的三个吸收峰在含 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物的 FTIR 谱图中都消失了。我们认为原因应归因于 $-\text{CH}_2-$ 和 C-O-C 的特征吸收峰被附近所产生强的吸收峰的覆盖。综上所述，我们推断在酸性和超声波辐射的条件下，PVA 分子上的羟基与 PA 分子上的磷酸基团已经发生酯化反应，生成了磷酸酯键，并且没有发生酯化反应的 PVA 分子与 PVA 分子上的羟基之间仍存在醚键。

3.3. SEM 图分析

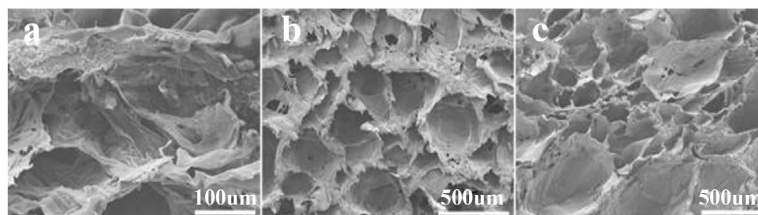


Figure 3. (a) SEM micrographs of PVA polymer sponge; (b) The longitudinal section of PVA/PA polymer sponge; (c) The transverse section of PVA/PA polymer sponge with 2.20 mL of PA

图 3. (a) PVA 聚合物海绵；(b) 含 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵纵剖面；(c) 含 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵横剖面的 SEM

如图 3(a)所示，PVA 聚合物海绵表面和内部均存在一些孔，并且孔与孔间相互贯通，呈现多孔的形貌。这说明在超声波的作用下，线性 PVA 分子与线性 PVA 分子上的羟基在超声波辐射下彼此脱水形成了醚键。如图 3(b)所示，2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵表面存在一些孔，并且有少量的孔与孔间是相互贯通的，发泡剂分散在 PVA 聚合物中时会有序的成为泡核。在热能作用下，泡核能渐渐地生长成气泡，也能使气泡在 PVA 聚合物内运动。同时大部分的孔是有孔壁的。对比分析 PVA/PA 聚合物海绵和 PVA 聚合物海绵，发现二者中均存在多孔的形貌。但是，2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物和 PVA 聚合物的存在的共价键不同，所以二者在泡破裂后形成海绵的孔结构上也有所不同。如图 3(c)所示，PVA/PA 聚合物海绵横剖面有一些开孔，而且孔径大小是不同的，且范围分布在 $90\sim 500\ \mu\text{m}$ 之间。导致这种情况的原因与发泡过程有关。

3.4. 热稳定性分析

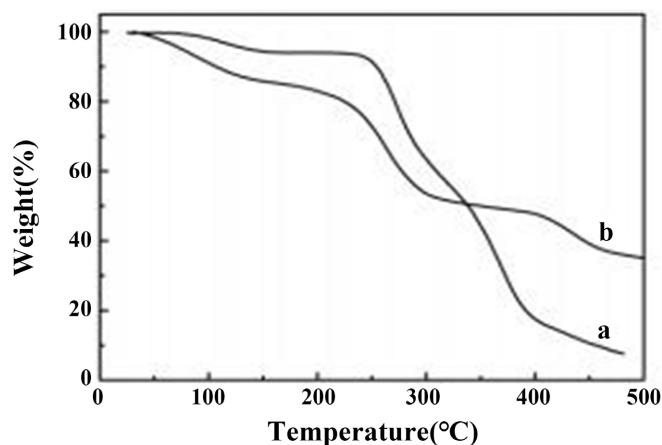


Figure 4. (a) TGA curves of PVA polymer sponge; (b) PVA/PA polymer sponge with 2.20 mL of PA

图 4. (a) PVA 聚合物海绵的 TGA 曲线；(b) 含 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵的 TGA 曲线

如图 4(a)所示, PVA 聚合物海绵的重量随着温度的升高而下降, 并且分别在 75.9°C、145.2°C、241.6°C 和 395.7°C 处有拐点。根据参考文献[14], 温度范围在 75.9°C 至 145.2°C 之间时, 重量损失应该是 PVA 链吸收水的蒸发; 温度范围在 241.6°C 至 395.7°C 之间时, 重量损失可以应该是 PVA 链上未反应的羟基之间发生分子内的脱水反应, 形成了聚乙炔状结构; 当温度高于 395.7°C 时, 重量损失应该是醚键的断裂和 PVA 链的分解。如图 4(b)所示, 含 2.20 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵的重量随着温度的升高而下降, 并且分别在 126.2°C、226.9°C、306.6°C 和 416.5°C 处有拐点。通过与 PVA 聚合物海绵的 TGA 曲线相比, 我们认为温度范围在 126.2°C 至 226.9°C 之间时, 重量损失应该是 PVA 链吸收水的蒸发; 温度范围在 226.9°C 至 306.6°C 之间时, 重量损失应该是 PA 上没有反应的磷酸基团之间发生缩合反应形成焦磷酸; 温度范围在 306.6°C 至 416.5°C 之间时, 重量损失应该是线性 PVA 分子上未反应的羟基之间发生分子内的脱水反应, 形成了聚乙炔状结构; 当温度高于 416.5°C 时, 重量损失应该是醚键、磷酸酯键的断裂和 PA 的降解、PVA 主链的分解[15]。对比上面的拐点温度和重量损失的原因, 我们发现当温度高于 395.7°C 时, PVA 聚合物海绵内能发生醚键的断裂和 PVA 链的分解; 当温度高于 416.5°C 时, PVA/PA 聚合物海绵内会发生磷酸酯键和醚键的断裂, PA 的降解、PVA 链的分解。这也即意味着当温度高于 395.7°C 时, PVA 聚合物海绵已经分解; 当温度高于 416.5°C 时, PVA/PA 聚合物海绵也已经分解。由此, 我们认为 PVA 聚合物海绵的热稳定性至少应是在 395.7°C, PVA/PA 聚合物海绵的热稳定性至少在 416.5°C, PVA/PA 聚合物海绵的热稳定性要比 PVA 聚合物海绵的热稳定性高 20.8°C。

3.5. PA 的剂量对 PVA/PA 聚合物海绵的电性能影响

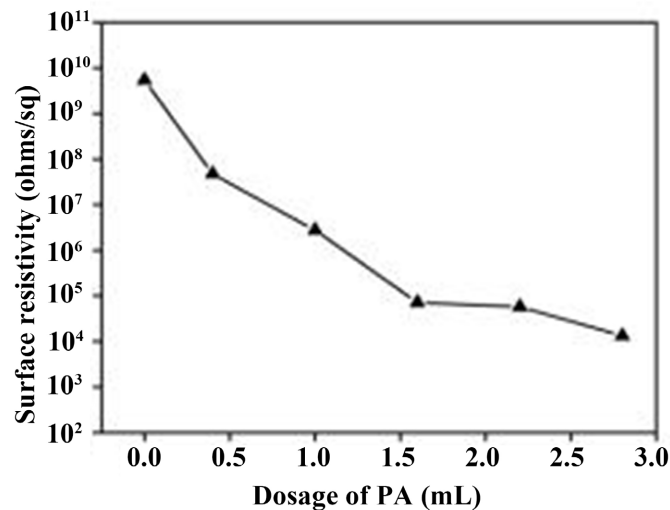


Figure 5. Influence of PA dosage on the water absorption of PVA/PA polymer sponge
图 5. PA 剂量对 PVA/PA 聚合物海绵的表面电阻率的影响

如图 5 所示, 当 PA 剂量由 0.00 mL 增加到 2.20 mL 时, PVA/PA 聚合物海绵的表面电阻率将从 5.40×10^9 ohms/sq 降低至 1.33×10^4 ohms/sq, 造成这种结果的原因是 PVA/PA 聚合物海绵内形成了质子导电网络与动态氢键网络。

4. 结论

在超声波辐射的条件下, 以 PVA 和 PA 为原料, 合成了 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL PA 的 PVA/PA 聚合物; 然后, 将这些 PVA/PA 聚合物在真空干燥箱中发泡, 制备出了 0.40、1.00、1.60、2.80 和 3.40 mL PA 的 PVA/PA 聚合物海绵。通过 FTIR 和 SEM 的表征, 确认了 PVA/PA 聚合物海绵由 PVA 和 PA 构成,

并且 PVA 和 PA 之间存在磷酸酯键。经过 UV-vis 的测定, 筛选出超声辐射的最佳时间为 3 h。通过 SEM 图、TGA 和表面电阻率的测定, 证明了 PVA/PA 聚合物海绵是具有良好的热稳定性和导电性的海绵, 且 PVA/PA 聚合物海绵的表面电阻率的值与 PA 的剂量有关。总之, 超声波合成-热发泡法的方法可以用来制备具有热稳定和导电性的 PVA/PA 聚合物海绵。

参考文献

- [1] 董礼敏. 一种聚乙烯基海绵材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN201810586072.7. 2018-10-23.
- [2] 许婉馨, 杨波, 陈子伦, 等. 聚乙烯醇海绵负载铈催化剂催化还原对硝基苯酚[J]. 环境化学, 2020, 39(9): 2576-2583. <https://doi.org/10.7524/j.issn.0254-6108.2020050803>
- [3] 中国科学院大学温州研究院. 基于 3D 打印模板制备的有序多孔结构的聚乙烯醇海绵[P]. 中国专利, CN202121818019.9. 2022-04-05.
- [4] 南京大学. 一种磺酸化碱木质素基聚乙烯醇缩甲醛海绵用于吸附污水中抗生素的方法[P]. 中国专利, CN202111304840.3. 2022-03-25.
- [5] 西安建筑科技大学. 一种纳米氧化铜-聚乙烯醇基海绵材料固定化细菌的制备方法及应用[P]. 中国专利, CN201711332614.X. 2021-03-16.
- [6] 深圳市圳力液体分离科技有限公司. 聚乙烯醇发泡海绵基斜板式分离装置[P]. 中国专利, CN202021719565.2. 2021-06-01.
- [7] 深圳大学. 聚乙烯醇改性的聚二甲基硅氧烷海绵及制备方法与微泵[P]. 中国专利, CN201611054762.5. 2017-04-05.
- [8] 赵兰. 一种聚乙烯醇基海绵材料的制备方法[P]. 中国专利, CN201610430557.8. 2016-08-17.
- [9] 中国科学院大学温州研究院. 一种基于 3D 打印模板制备的具有有序多孔结构的聚乙烯醇海绵及应用[P]. 中国专利, CN202110899139.4. 2021-12-24.
- [10] Sonker, A.K., Wagner, H.D., Bajpai, R., Tenne, R. and Sui, X. (2016) Effects of Tungsten Disulphide Nanotubes and Glutaric Acid on the Thermal and Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol. *Composites Science and Technology*, **127**, 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.030>
- [11] Li, J., Li, Y., Niu, S. and Li, N. (2017) Ultrasonic-Assisted Synthesis of Phosphorus Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Polymer and Surface Resistivity Research of Phosphorus Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Film. *Ultrasonics Sonochemistry*, **36**, 277-285. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.12.009>
- [12] Song, X., Chen, Y., Rong, M., Xie, Z., Zhao, T., Wang, Y., Chen, X. and Wolfbeis, O.S. (2016) A Phytic Acid Induced Super-Amphiphilic Multifunctional 3D Graphene-Based Foam. *Angewandte Chemie-International Edition*, **55**, 3936-3941. <https://doi.org/10.1002/anie.201511064>
- [13] Pupkevich, V., Glibin, V. and Karamanev, D. (2013) Phosphorylated Polyvinyl Alcohol Membranes for Redox $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2$ Flow Cells. *Journal of Power Sources*, **228**, 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.080>
- [14] Mallakpour, S., Abdolmaleki, A., Khalesi, Z. and Borandeh, S. (2015) Surface Functionalization of GO, Preparation and Characterization of PVA/TRIS-GO Nanocomposites. *Polymer*, **81**, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.005>
- [15] Wang, S., Zhao, C., Ma, W., Zhang, N., Zhang, Y., Zhang, G., Liu, Z. and Na, H. (2013) Silane-Cross-Linked Polybenzimidazole with Improved Conductivity for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 621-629. <https://doi.org/10.1039/C2TA00216G>