



Preparation and Property Study on Poly(vinyl alcohol) Aqueous Film

Yuanpeng Li*, Jingjing Du

New Material and Chemical Engineering Institute, Guang'an Vocation & Technical College, Guang'an, China

Email address:

lyp2008@foxmail.com (Yuanpeng Li), 623764685@qq.com (Jingjing Du)

*Corresponding author

To cite this article:

Yuanpeng Li, Jingjing Du. Preparation and Property Study on Poly(vinyl alcohol) Aqueous Film. *Science Discovery*.

Vol. 10, No. 5, 2022, pp. 323-327. doi: 10.11648/j.sd.20221005.17

Received: September 1, 2022; **Accepted:** October 9, 2022; **Published:** October 17, 2022

Abstract: With good water solubility and decomposition, poly(vinyl alcohol) (PVA) with low degree of polymerization used as non-fiber, has obvious advantages than commercial PVA and has a broad development prospect. However, the degree of polymerization of commercial PVA ranges from 300 to 2600 and it is hardly to get a smaller degree of polymerization by general aggregation methods. In this paper, low molecular weight of poly(vinyl acetate copolymerization acrylic acid) was prepared by utilizing chloroform as chain transfer agents and azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator by precipitation polymerization, and then corresponding PVA was obtained after alcoholysis. The molecular weight of poly(vinyl acetate copolymerization acrylic acid) was from 4020 to 4550 and the degree of polymerization of PVA was about 50 by analyzed by viscosity test and Gel permeation chromatography (GPC). The structures and properties of PVA were also studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential scanning calorimetry (DSC), Thermogravimetric analysis (TGA) and water solubility test and the effect of acrylic acid on melting temperature, degree of crystallinity and water solubility were carefully studied. The results show that acrylic acid has little effect on the thermal stability of PVA. The degree of crystallinity of PVA decreases, water solubility increases, can rapidly dissolve in water at room.

Keywords: PVA, Acrylic Acid, Low Polymerization Degree, Water Solubility

速溶聚乙烯醇水性膜的制备与性能研究

李远鹏*, 杜晶晶

新材料与化学工程学院, 广安职业技术学院, 广安, 中国

邮箱

lyp2008@foxmail.com (李远鹏), 623764685@qq.com (杜晶晶)

摘要: 低聚合度聚乙烯醇具有良好的水溶性和降解性, 作为非纤维用时, 具有明显的优势, 有着广泛的用途。工业上制备的聚乙烯醇其聚合度在300~2600之间, 采用传统的方法很难获得聚合度低于300的聚乙烯醇。本文以偶氮二异丁腈为引发剂, 三氯甲烷为链转移剂, 采用沉淀聚合的方法, 制备醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚物, 醇解之后得到改性聚乙烯醇。粘度和凝胶渗透色谱仪(GPC)测试表明, 获得的醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚物的分子量在4020-4550之间, 聚乙烯醇的聚合度在50左右。采用红外光谱(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、热失重(TGA)和水溶性测试等方法, 对聚乙烯醇的结构和性能进行研究, 考察了丙烯酸用量对熔融温度、结晶度和水溶性的影响。结果表明, 丙烯酸对聚乙烯醇的热稳定性影响不大, 随着丙烯酸含量的增加, 聚乙烯醇的结晶度逐渐降低, 水溶性逐渐提高, 常温下能够快速溶于水。

关键词: 聚乙烯醇, 丙烯酸, 低聚合度, 水溶性

1. 引言

随着环保理念的不断深入人心，绿色材料在包装行业等领域的使用范围越来越广，其品种也越来越多[1-3]。水溶性薄膜可作为多种材料的包装使用，如农药、化肥和洗涤剂。作为一种水溶性和环保材料，聚乙烯醇（PVA）具有良好的生物降解能力、耐化学性能、光学性能和物理性能，正成为一种重要的包装材料，受到包装行业越来越多的关注[4-7]。此外，PVA是一种可以通过非石油途径制备的少数聚合物，即使用天然气作为原料。这些优点不可避免地使PVA用于水溶性膜材料具有广阔的发展前景。

尽管PVA具有水溶性的特点，但商业化的PVA，特别是高聚合度和高醇解度的产品，由于氢键作用，在常温下不能快速溶解。提高PVA的溶解性，如在较低的温度下或者在较短的时间完全溶解，具有耗时省，能耗低的优势。一般主要通过破坏氢键的形成来改善PVA的水溶性，主要方法包括后改性反应、共混改性和共聚改性[8-11]。后改性反应成本高，共混改性会破坏PVA的本体性能。共聚改性不会明显增加聚合工艺，共聚单体在用量较少的情况下不会破坏PVA的本体性能，是提高PVA水溶性的一种重要方法。

一些研究也报道了通过醋酸乙酯共聚丙烯酸来提高PVA的水溶性，由于通常采用的都是溶液聚合方法，制备的共聚物聚合度较高，并不能在常温下快速地溶解，同时单体转化率也较低[12, 13]。沉淀聚合在保留溶液聚合优势的基础上，具有较高的反应速度和单体转化率，同时又能克服体系散热困难的问题，已经成为一种重要的聚合方法，被广泛用于涂料、生物医学、纤维等领域。

本文以偶氮二异丁腈为引发剂，三氯甲烷为链转移剂，水为沉淀剂，获得醋酸乙酯-丙烯酸共聚物，醇解后得

到低聚合度的改性PVA。与溶液聚合方法相比，单体转化率较高，聚合度更低，以水作为沉淀剂，符合环境的要求，具有更加明显的优势[14, 15]。制备的改性PVA具有较好的水溶性，能够在2min内溶解于冷水中，并对其结构和性能进行了研究。

2. 实验部分

2.1. 试剂

醋酸乙酯：分析纯，四川维尼纶厂；偶氮二异丁腈：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲醇：分析纯，成都市科龙化工试剂厂；氢氧化钠：分析纯，天津市瑞金特化学品有限公司；三氯甲烷：分析纯，成都市科龙化工试剂厂；丙烯酸：分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；去离子水：自制。

2.2. 醋酸乙酯-丙烯酸共聚物的制备

预先将去140g离子水加入到250ml的三口瓶中，缓慢升温至75℃后，然后将醋酸乙酯、丙烯酸、三氯甲烷和偶氮二异丁腈的混合溶液缓慢滴加到三口瓶中，具体加入量如表1所示，滴加时间为2.5h，然后再继续反应2.5h，趁热出料。用去离子水清洗后，置于真空干燥箱中烘干至恒重，得到醋酸乙酯-丙烯酸共聚物。根据方程式（1）计算单体转化率：

$$x = \frac{M1}{M2} * 100\%$$
 (1)

式中，M1和M2分别为共聚物的质量和单体的质量（包括丙烯酸和醋酸乙酯）。

表1 聚合投料比例。

序号	醋酸乙酯 (g)	丙烯酸 (g)	三氯甲烷 (g)	偶氮二异丁腈 (g)
0	60.0	0	24.0	0.6
1	59.4	0.6	24.0	0.6
2	58.8	1.2	24.0	0.6
3	58.2	1.8	24.0	0.6
4	57.6	2.4	24.0	0.6
5	57.0	3.0	24.0	0.6

2.3. 醇解

将连接冷凝管和搅拌装置的三口瓶置于水浴锅中，加入30g醋酸乙酯-丙烯酸共聚物，同时加入270g的甲醇。设定温度为45℃，当聚合物全部溶解后，加入7g浓度为5%的氢氧化钠甲醇溶液。2h后停止反应，将得到的反应物用甲醇溶液反复洗涤，在恒温（T=80℃）真空干燥箱中烘干后得到改性PVA。

2.4. 薄膜的制备

将5g PVA加入到45g去离子水中，静置0.5h后升温至90℃，连续搅拌6h。然后停止加热，待溶液冷却到室温后，

倒入玻璃板上成型，72h后转移到真空烘箱中，在80℃下恒温1h，得到PVA薄膜。

2.5. 性能测试及表征

2.5.1. 聚合度表征

日本东曹株式会社HLC-8320GPC凝胶渗透色谱仪，四氢呋喃为流动相，流速0.6ml/min，温度40℃，聚苯乙烯标样。采用GPC对醋酸乙酯-共聚物的分子量进行测试。

对干燥后的PVA，在30℃下用乌氏粘度计测定其特性粘度[η]，分子量按照方程式（2）来计算，然后换算成聚合度[16]。

$$[\eta] = 0.0665 M^{0.64}$$
 (2)

2.5.2. 傅立叶红外光谱 (FTIR)

采用美国 Nicolet Co.生产的傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet 560对PVA薄膜扫描, 得到红外谱图。

2.5.3. 差示扫描量热仪 (DSC)

采用NETZACH DSC 204仪器测试, 称取8~8.5mg PVA样品在氮气保护下以10°C/min的升温速率从-20°C升高到120°C, 恒温3min, 然后再以10°C/min的速率降至-20°C, 恒温3min后, 再以同样的升温速率升温到300°C, 为消除热历史的影响, 本文以第2次的升温曲线作为结果。

2.5.4. 热失重分析 (TGA)

采用Dupont 2100热分析仪对PVA进行测试, 测试条件为: 在氮气保护下, 样品以10°C/min的升温速率从30°C升高到800°C。

3. 结果分析

3.1. 单体转化率和聚合度分析

图1显示了不同丙烯酸用量的单体转化率, 从图上可以看到, 随着丙烯酸含量的变化, 单体转化率略有变化, 其范围为86%~96%。与一般的聚合方法相比, 如溶液聚合, 明显具有较高的单体转化率。通过GPC和特性粘度分析, 醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚物的分子量在4020~4550之间, 如表2所示, 聚乙烯醇的聚合度在50左右。由于三氯甲烷具有链转移剂的作用, 能够有效的让增长的链自由基转移到链转移剂上, 因此, 获得的PVA的聚合度较低。由于链转移剂对单体转化率几乎没有影响, 从上述的单体转化率分析也可以证实, 因此通过加入三氯甲烷制备低聚合度PVA是一种比较合适的方法, 对制备其他低聚合度聚合物也有一定的指导作用。

表2 醋酸乙烯酯-丙烯酸共聚物的GPC结果。

丙烯酸比例 (%)	0	1	2	3	4	5
分子量	5240	4180	4020	4110	4410	4550

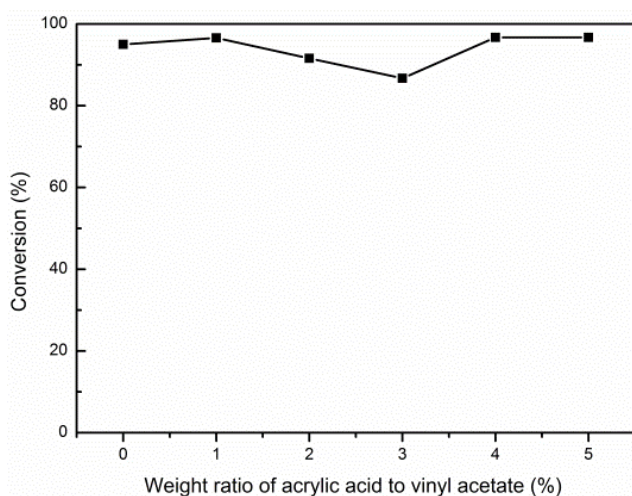


图1 丙烯酸对单体转化率的影响。

3.2. 红外分析

不同丙烯酸含量的改性PVA和纯PVA红外谱图如图2所示。图中, 3300cm⁻¹处的吸收峰归属于羟基[O-H], 包括游离的羟基和氢键。在2925cm⁻¹, 1325cm⁻¹和1084cm⁻¹处的吸收峰归属于[C-H]的伸缩运动, [C-H]的弯曲运动和[C-O]的伸缩运动。1740cm⁻¹和1570cm⁻¹归属于羰基的[C=O]伸缩运动。从图上可以清晰的看到, 在纯PVA的红外谱图上, 1740cm⁻¹和1570cm⁻¹处均没有吸收峰。值得一提的是, 在1570cm⁻¹处的吸收峰强度随着丙烯酸的含量增加而增强。

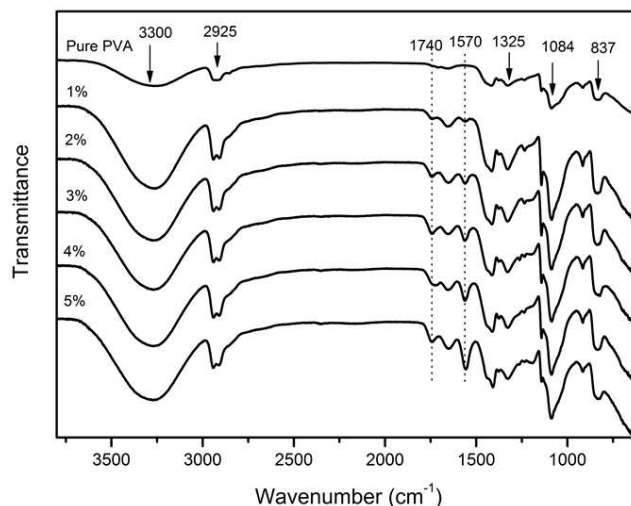


图2 纯PVA和共聚物红外谱图。

3.3. DSC分析

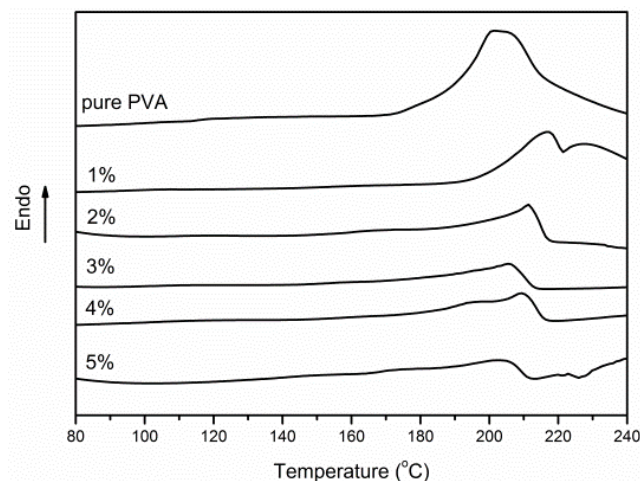


图3 纯PVA和共聚物的DSC曲线。

纯PVA和改性PVA的DSC曲线如图3所示。在纯PVA的DSC曲线上, 204°C处宽而广的吸收峰是PVA的熔融峰, 其值比PVA-1799 (聚合度为1700, 水解度为99%的PVA) (220°C) 低一些, 这主要是因为聚合物的熔融温度一般都会随着聚合度的降低而降低。随着丙烯酸含量的增加, 熔融温度有大约5°C的增加。一般而言, 聚合物的结晶度可以通过方程式3来计算。

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H} \tag{3}$$

ΔH 和 ΔH_m 分别为完全结晶PVA和参照样品的晶体熔化热, 其值可以表征PVA的结晶度。从图3上可以看到, 随着丙烯酸含量的增加, ΔH_m 逐渐降低, 这说明PVA的结晶度随着丙烯酸含量增加而降低。

3.4. 热失重分析

纯PVA和不同含量丙烯酸的改性PVA的热失重曲线如图4所示。纯PVA的质量从30℃~150℃降低了5%, 这是由于水分蒸发造成的。第二阶段的质量损失发生在200℃~360℃之间, 这是由于侧链的降解造成的, 其质量损失在70%左右。第三阶段的质量损失发生在400℃到470℃之间, 这是C-C骨架分解造成的, 其质量损失在21%左右。500℃以后, 质量损失较小, 整个阶段的质量损失在96%左右。从图上也可以看到, 不同含量的丙烯酸的PVA的热失重曲线与纯PVA的热失重曲线相似, 这主要因为丙烯酸的用量较小, 这说明PVA的热稳定性并没有随着丙烯酸含量的增加而改变。

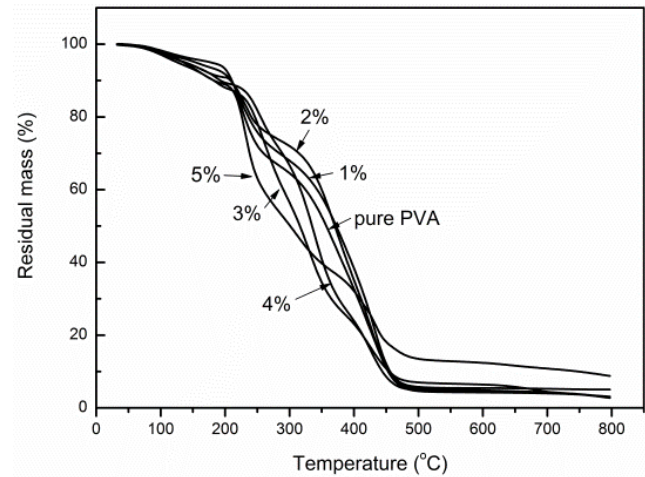


图4 纯PVA和共聚物的TGA曲线。

3.5. 水溶性测试

水溶性是聚合物的一个重要性能, 较快的溶解速度能够节约时间和降低能耗。为了排除接触面积和搅拌等因素的影响, 薄膜被裁剪成相同的形状(10mm×10mm), 同时为便于观察, 涂上红色。在恒温条件下(20℃), 将膜放到装有400ml去离子水的烧杯中。记录薄膜破损的时间, 如图5(a)和5(b)所示, 用其值来表征PVA的溶解性。

纯PVA和改性PVA的溶解时间如图6所示, 从图上可见, 随着丙烯酸含量的增加, 薄膜的溶解时间逐渐降低, 从纯PVA的14min降低到丙烯酸含量为5% PVA的2min。这可以说明, 随着丙烯酸的加入, PVA的水溶性得到明显的提高。众所周知, PVA薄膜的力学强度会随着聚合度的降低而降低, 制备的低聚合度PVA的力学强度不可避免的会有一定的降低。但是用于一些对强度没有要求的包装材料, 如农药的内包装材料等, 就具有明显的优势。举个例子来

说明, 为了避免农民直接接触农药, 一般将农药包装成最小使用量的小包, 直接将这种小包扔在水中, 包装材料在水中破损后, 农药便会释放出来, 具有操作简单、方便安全的优势。因此, 制备的低聚合度丙烯酸改性PVA在对力学强度没有要求的领域, 可以作为一种速溶水性膜材料使用。

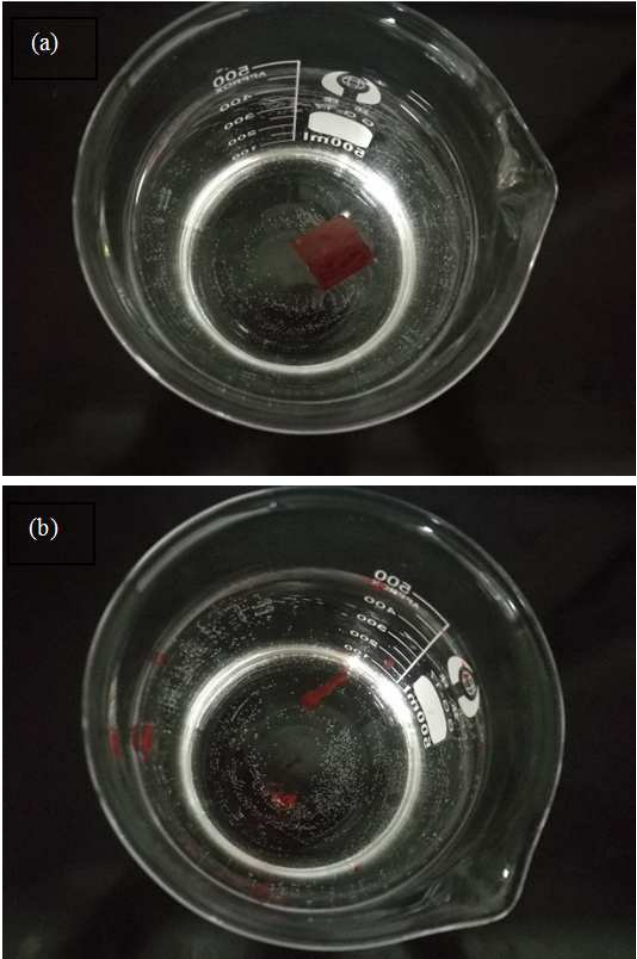


图5 PVA薄膜溶解前(a)和溶解后的形貌(b)。

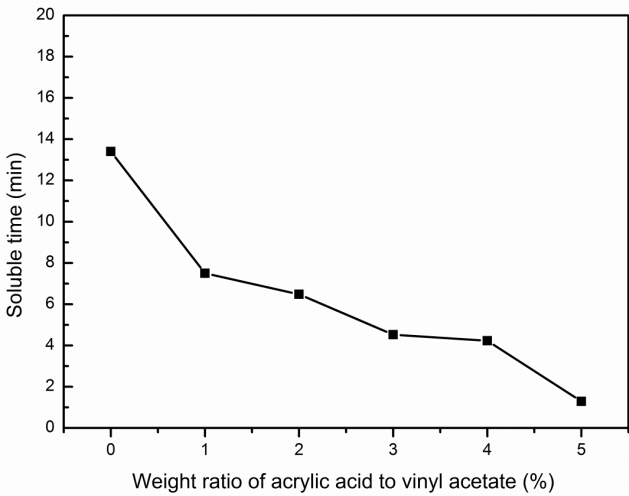


图6 丙烯酸对共聚物溶解时间的影响。

4. 结论

- (1) 本文采用沉淀聚合的方法,以三氯甲烷为链转移剂,水为沉淀剂,制备了聚合度为50左右的丙烯酸改性PVA。
- (2) 随着丙烯酸含量的增加,PVA的结晶度逐渐降低。
- (3) 随着丙烯酸含量的增加,PVA薄膜的溶解性能逐渐提高,常温下最快能够2min内溶于水中。

致谢

本文为四川省科学技术厅2022年重点研发项目《3D打印用自修复水泥基玄武岩纤维基材的制备研究》(2022FYG0278)的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] ASGHER M, QAMAR S A, BILAL M, et al. Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials [J]. Food Research International, 2020, 137 (109625).
- [2] WAN Y-J, LI G, YAO Y-M, et al. Recent advances in polymer-based electronic packaging materials [J]. Composites Communications, 2020, 19 (154-167).
- [3] WU X, LIU P, SHI H, et al. Photo aging and fragmentation of polypropylene food packaging materials in artificial seawater [J]. Water Research, 2021, 188 (116456).
- [4] ABDELAZIZ M, GHANNAM M M. Influence of titanium chloride addition on the optical and dielectric properties of PVA films [J]. Physica B Condensed Matter, 2010, 405 (3): 958-964.
- [5] EL-MOHDY H L A, GHANEM S. Biodegradability, antimicrobial activity and properties of PVA/PVP hydrogels prepared by γ -irradiation [J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16 (1): 1-6.
- [6] KANG M S, CHOI Y J, MOON S H. Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly (vinyl alcohol) (PVA) / poly (styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 207 (2): 157-170.
- [7] YANG S Y, HUANG C Y. Plasma treatment for enhancing mechanical and thermal properties of biodegradable PVA/starch blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109 (4): 2452-2459.
- [8] 江龙, 杨同禄, 淡宜. 羧基改性聚乙烯醇的制备及水溶性研究 [J]. 粘接, 2014, 35 (3): 5-10.
- [9] 黎根盛, 曾晖, 李瑞等. 水溶性PVA薄膜的制备及其改性研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2021, 038 (002): 77-79.
- [10] 刘锋, 张康助, 王晓洁. 聚乙烯醇改性研究的概况 [J]. 化学与粘合, 2006, 028 (004): 253-256.
- [11] 栾野梅, 崔美静. 聚乙烯醇改性水溶性高分子染料制备工艺研究 [J]. 染料与染色, 2011, 48 (3): 10-13.
- [12] SONENSTEIN G G. Water soluble films of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid and packages comprising same [M]. US. 1987.
- [13] Zhang Q, Chen W, Zhang J. Wettability of earthen sites protected by PVA solution with a high degree of alcoholysis [J]. Catena, 2021, 196: 104929.
- [14] 王久芬, 徐宏妍, 段红万. 低相对分子质量的聚乙烯醇的合成研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2005, 26 (4): 285-288.
- [15] 张巧玲, 程原, 王文生等. 低聚合度聚乙烯醇的制备 [J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25 (4): 16-18.
- [16] XIAO C, YANG M. Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 64 (1): 37-40.