http://pmse.scu.edu.cn

可逆加成–断裂–链转移法制备偏光用聚乙烯醇与偏光膜的性能

覃忠琼[1,2]，徐文总[2]，胡　源[1]，刘亚琳[2]，宋　磊[1]

（1.中国科学技术大学 火灾国家重点实验室，安徽 合肥 230026；2. 安徽省先进建筑材料国际联合研究中心，安徽建筑大学材料与化学工程学院，安徽 合肥 230601）

摘要：以黄原酸酯/过氧化苯甲酰（BPO）为引发体系引发醋酸乙烯酯（VAc）自由基可逆加成-断裂-链转移（RAFT）溶液聚合制备聚醋酸乙烯酯（PVAc），醇解后制得聚乙烯醇（S-RAFT）。利用凝胶渗透色谱测其相对分子质量及其分布。通过核磁共振氢谱研究S-RAFT的立构规整度，使用分光光度计研究聚乙烯醇（PVA）的聚集态。通过与6种不同PVA原料以及3种市售偏光基膜的立构规整度和聚集态比较，发现S-RAFT与市售光学基膜的PVA原料的立构规整度相似，间同等规立构（rr）含量和结晶度普遍比PVA原料高。比较S-RAFT其他PVA原料及市售基膜制成的偏光膜性能后发现，S-RAFT的成膜性好、偏光度高，具有较高的拉伸模量，有望成为制备高端偏光片的原料。另外，通过与VAc传统自由基聚合醇解产物（S-FRP）对比，详细推导以黄原酸酯为链转移剂的RAFT制备高间同结构PVA的过程，提出了黄原酸酯的“顺式热分解”机理。

关键词：可逆加成-断裂-链转移；聚乙烯醇；立构规整度；偏光膜性能；顺式热分解
中图分类号：　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-7555（2022）04-0000-

聚乙烯醇（PVA）是一种半结晶分子，由其制成的基膜经过在碘化钾/I_2/硼酸溶液中拉伸碘染后将获得按照一定规律排列的PVA-I的络合体，允许特定方向的光通过而成为偏振膜。将这种偏光膜与TAC保护膜、离型膜和保护膜等多层光学膜组成的偏光片是液晶显示核心部件[1~3]。Imai和Tomohiko等均发现PVA间同分子链有利于碘复合体的形成[4,5]，从而影响偏光膜的性能。

目前在合成高间规含量的PVA领域已经开展了很多研究工作。1972年，Tohei等[6]以乙烯基三甲基甲硅烷基醚为单体、$FeCl_3$为催化剂在-78 ℃硝基乙烷中聚合醇解后制备了高度间同立构的PVA。Lyoo等[7]采用一种低温高活性偶氮类引发剂制备了间规立构规整度为62%的PVA。新戊酸乙烯酯（VPi）的叔丁基有很强的空间位阻效应，近年来，出现了许多采用VPi作为单体来制备高立构规整度PVA的研究。Su等[8]使用氧化还原引发体系进行乙酸乙烯酯（VAc）和VPi的低温无乳化乳液共聚，发现在VPi的进料比为70%（摩尔分数）时，PVA中S-diad含量最高可达59.31%。Nguyen等[9]在离子液体中进行VPi的自由基分散聚合反应，得到间规立构规整度为60%左右的PVA。Kim等[10]由聚（醋酸乙烯酯-共-新戊酸乙烯酯）表面皂化制成的具有增强间同立构规整度的防污超滤膜。有研究者采用VPi单体在超临界CO_2中聚合[11]，也得到了间规立构规整度为60%左右的PVA。也有采用自由基乳液共聚的方法来制备高间规立构PVA的报道[12]。

在已有的研究中，以三甲基甲硅烷基醚单体制备高间同立构的PVA需要在-78 ℃下进行，条件比较苛刻；而新戊酸乙烯酯单体价格昂贵，是醋酸乙烯酯单体的50倍左右；且采用乳液共聚制备高间规含量的PVA，需要将共聚物提纯后再醇解，增加了工艺流程。因此，开发新的合成方法制备高间同含量的PVA，研究其结构和聚集态与PVA偏光膜性

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0090
收稿日期：2021-10-01
基金项目：国家自然科学基金重大项目（51991352）；安徽省高校协同创新项目（GXXT-2019-001）；安徽省先进建筑材料国际联合研究中心主任基金（JZCL015ZZ）
通讯联系人：宋磊，主要从事环境友好高效阻燃原理和技术研究，E-mail: leisong@ustc.edu.cn

能的关系很有必要。

本文以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂、黄原酸酯为链转移剂，引发VAc溶液聚合制备了PVA(S-RAFT)，并探究了黄原酸酯为链转移剂的RAFT制备高间同结构PVA的机理。对比分析了市售不同厂家的PVA、偏光基膜和RAFT法制备的PVA的结构与聚集态的差别，进一步采用不同的PVA原料制备了光学基膜，与市售基膜一起经拉伸碘染后制备了一系列的偏光膜，并研究了其偏光性能和力学性能，为获得偏光性能好、力学性能佳的偏光膜提供基础数据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

黄原酸酯(CTAS)：自制，参照文献制备[13]；过氧化二苯甲酰、偶氮二异丁腈、醋酸乙烯酯(VAc)、碘、碘化钾、硼酸：分析纯，萨恩化学技术有限公司；PVA1799（DP=1700）、PVA 2099（DP=2000）、PVA 2499(DP=2400)：化学纯，安徽皖维基团有限公司；PVA2699(DP=2600)：中国石化集团四川维尼纶厂；PVA2898(DP=2800)、PVA3300(DP=3300)：日本合成化学株式会社。所有PVA原料都经60 ℃烘箱中除水后使用。

偏光膜基膜：M600，日本工业株式会社合成化学，厚度60 μm；VF-PE6000：日本株式会社可乐丽，厚度65 μm；AFN75320：中国台湾长春化工集团，厚度80 μm。

1.2 PVA的制备

1.2.1 自由基聚合制备PVA：将精制的VAc 50 g、甲醇15 mL和过氧化二苯甲酰的甲醇溶液(0.3 gBPO溶解于5 mL甲醇中)加入三口烧瓶中，65 ℃回流反应3 h得到透明黏稠液体。加入适量甲醇配成浓度约为26%的溶液。30 ℃将该溶液缓慢滴加至6% KOH-甲醇溶液中，室温搅拌2 h得到白色絮状固体S-FRP，抽滤后放入60 ℃真空烘箱中干燥至恒量，产率92%。

1.2.2 RAFT法制备PVA：将精制VAc 50 g、甲醇12 mL、过氧化二苯甲酰的甲醇溶液(0.15 gBPO溶解于5 mL甲醇中)和黄原酸酯的甲醇溶液(0.6 gCTAS溶于3 mL甲醇)依次加入三颈瓶中置于水浴中，通入氮气，65 ℃加热回流搅拌3 h；聚合结束后将产物真空蒸馏，在60 ℃真空烘箱中烘干得到透明固体S-RAFT。醇解过程和自由基聚合相同，产率90%。

1.3 PVA偏光膜的制备

分别配制不同牌号的PVA及自制PVA粉末的15%左右制膜原液。用涂布机均匀涂布在干燥洁净的平板玻璃上。将玻璃板置于40 ℃鼓风干燥箱中加热4 h烘干，得到PVA基膜。将其裁成4 cm×6 cm的长方形样条装在SSE-100型湿膜拉伸装置(蒲亮科技有限公司)上，浸入30 ℃的碘染液(I_2 + KI+去离子水+H_3BO_3)中，将基膜拉伸至原长的5倍左右，不卸载，迅速用去离子水洗去表面碘染液，干燥得到深蓝色偏光膜。

1.4 测试与表征

1.4.1 PVA相对分子质量及其分布测定：Ultrahydrogel500色谱柱(300 mm×7.8 mm，10μm，美国Waters)，柱温30 ℃；流动相是经过脱气处理的超纯水(H_2O)，流量1.0 mL / min；数据采集时间30 min，进样体积20μL。

1.4.2 PVA立构规整度表征：采用德国Bruker AVANCE III 400M核磁共振仪测试PVA的结构。将PVA薄膜剪碎配置成溶液，溶剂是DMSO，样品管外径5 mm，测定温度25 ℃，扫描次数256，弛豫时间为1 s。

1.4.3 红外分析：采用傅里叶变换红外光谱仪(WQF-510A)在室温对PVA薄膜进行红外分析。

1.4.4 偏光膜光学性能分析：偏振膜的光学性能采用日本岛津SolidSpec-3700紫外可见分光光度仪测试。先分别测定单片偏光膜平行于拉伸轴方向的透光率(T_h)、垂直于拉伸轴方向的透过率(T_s)；然后将2片偏光膜分别平行重叠和垂直重叠放置，测试其平行透光率(T_p)和垂直的透过率(T_c)。偏光膜的单片偏光系数(P)根据式(1)计算，组合偏光膜偏光度(PE)由式(2)计算得到

$$P=\frac{\sqrt{(T_h+T_s)^2-4\times T_c}}{T_h+T_s} \quad (1)$$

$$PE=\sqrt{\frac{T_p-T_c}{T_p+T_c}} \quad (2)$$

1.4.5 偏光薄膜的力学性能测定：采用薄膜蒲亮科技有限公司SSE-100型拉伸装置，拉伸速度为1 mm/s，温度为30 ℃，测定薄膜的力学性能。

2 结果与讨论

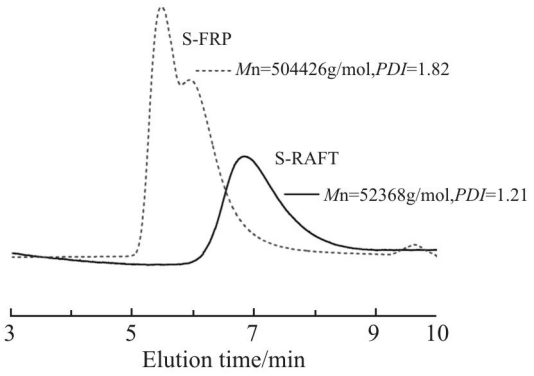


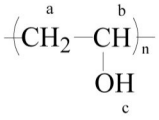
Fig. 1 Evolution of SEC traces of PVA samples

2.1 可逆加成-断裂链转移法制备 PVA

2.1.1 S-RAF 的相对分子质量及其分布：目前国内 PVA 的生产大多采用醇解自由基聚合的聚醋酸乙烯酯溶液得到。为了方便说明，采用醋酸乙烯酯单体自由基溶液聚合得到 PVAc，然后醇解制备 PVA（S-FRP）作为对比物。不同聚合方法得到的 PVA 的相对分子质量及其分布见 Fig.1。

由 Fig.1 中可以看出，采用 ATRP 法制备得到的 PVA 相对分子质量较普通自由基溶液聚合得到的 PVA 平均分子量要低一些，分子量分布也要窄些（PDI=1.21）。其主要原因是由于 RAFT 体系中的黄原酸酯使聚合物链的活性发生了转移，从而降低了聚合反应速率，使分子量分布更加均匀。

2.1.2 S-RAFT 的立构规整度和聚集态结构：根据 Hiroyuki [14] 的研究，用核磁共振氢谱和红外光谱研究了 PVA 的立构规整度和聚集态结构。Fig.2 是自由基聚合（FRP）及 RAFT 法制备的 PVA 产物的核磁共振谱图。



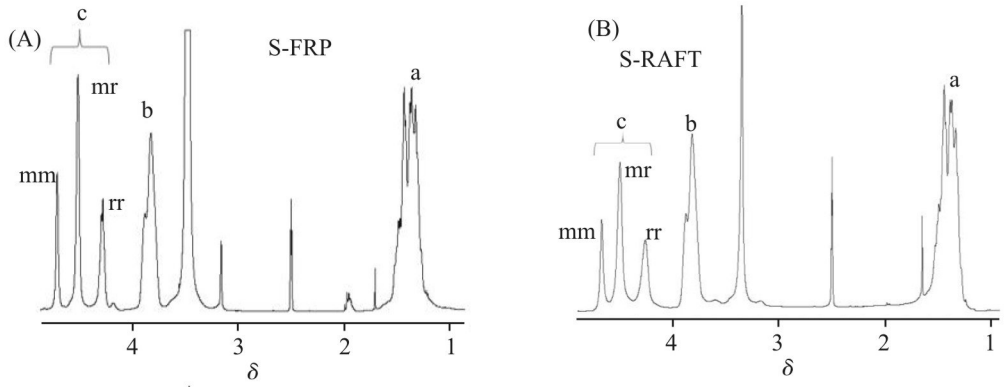


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra of PVA samples in H_2O at 25℃
(A): S-FRP; (B): S-RAFT

在 ^{1}H-NMR 谱图中，OH 氢在 δ4.25，4.45，4.65 左右处出现 3 个峰值，根据 Hiroyuki [14] 的研究，从低场到高场分别是 2 个分子内（I）氢键、1 个分子内（Ⅱ）氢键和 1 个分子间（Ⅲ）氢键。对应于 PVA 空间立构的三单元组序列：全同（mm）、无规（mr）、间同（rr）。对 mm，mr，rr 进行积分可得到 2 种样品的立构组分含量，见 Tab.1。

Tab. 1 Triad tacticity of different PVA samples

Sample	Tacticity in triad		
	mm	mr	rr
S-FRP	0.21	0.49	0.29
S-RAFT	0.18	0.47	0.35

由 2 种不同聚合方法得到的 PVA 的红外谱图如 Fig.3 所示。

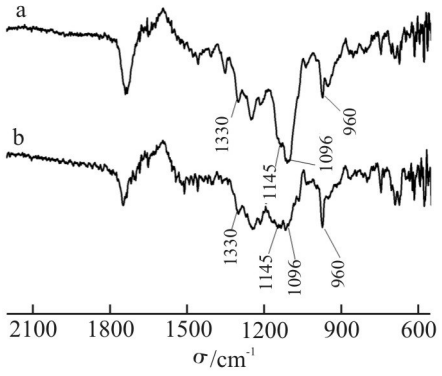


Fig. 3 FT-IR spectra of PVA samples by different method
a: S-FRP; b: S-RAFT

Fig.3a 为自由基聚合得到的 PVA 红外谱图，

Fig.3b 为采用 RAFT 方法制得的 PVA 谱图。

Hiroyuki[14] 的研究表明，PVA 的结晶度和间规度在 1330 cm^{-1}，1145 cm^{-1}，1096 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 附近具有明显的特征。如图所示，1145 cm^{-1} 代表结晶相的峰，是 C—C 伸缩振动峰，与 C—O 的伸缩振动相关，即 O—C—C 的对称伸缩振动峰;1096 cm^{-1} 是 C—O 伸缩振动峰,与 C—C 的伸缩振动相关,,即 O—C—C 的反对称伸缩振动峰，代表着非结晶峰。在 PVA 的 3 种立构序列中，由于 rr 结构的增加，使分子间氢键数量增加，有利于分子有序排列形成晶体，使得结晶度增加；而 mm 含量增加时，容易形成分子内氢键，使分子的有序度降低。因此，不同立构序列含量的 PVA 分子的红外谱图也有较大差异。

分别计算 a 和 b 中 1145 cm^{-1} 和 1096 cm^{-1} 处峰的面积，按照式(3)计算 PVA 的结晶度(X)

$$X=\frac{A_{1145}}{A_{1145}+A_{1096}} \tag{3}$$

经过计算，S-FRP 的结晶度 13.5% 比 S-RAFT 的结晶度 17.8% 低。由 Fig.2，Fig.3，Tab.1 和结晶度可知，RAFT 法制备的 PVA 中，间同立构 PVA 分子的含量比 FRP 制备的 PVA 高。存在这种差异的原因可能是，黄原酸酯存在的 RAFT 聚合与仅采用 BPO 为引发剂的自由基聚合机理不同。

2.1.3 黄原酸酯/BPO 体系引发醋酸乙烯酯单体聚合机理：首先，BPO 受热分解产生苯基自由基。由于苯基自由基为一平面结构，在进攻单体产生初级自由基时对单体的立体结构没有选择性，单体向自由基加成时以空间位阻小的全同结构（mm）进行。所以传统自由基聚合中全同等规立构含量较高。

当在聚合体系中加入黄原酸酯时，黄原酸酯的碳硫双键（C=S）迅速与增长自由基加成生成加成产物，如式（4）。

黄原酸酯在 100~200 ℃时会发生 Chugaev(秋加叶夫)顺式消除反应，热裂解生成烯烃[15]。在聚合温度 65 ℃时，黄原酸酯中间体热裂解产生烯烃的可能

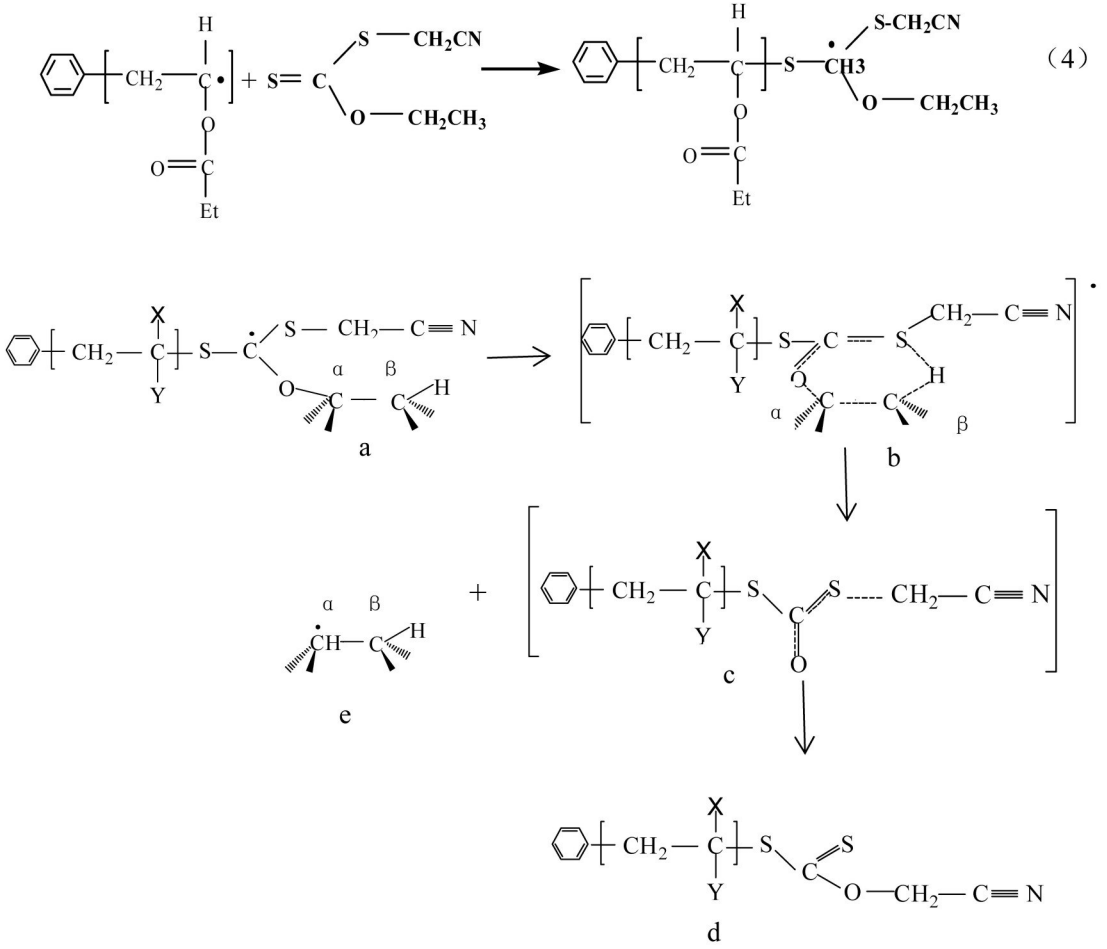


Fig. 4 Fragmentation process of the addition product of xanthate and growing free radicals

性很小，但是可以分解产生带有立体结构的自由基。因此，推测黄原酸酯与增长自由基加成产物的分解过程如Fig.4所示。

如Fig.4所示，黄原酸酯CTAS与增长自由基加成产物a在加热条件下形成六元环中间体b，b可以分解成羰基化合物c及新的自由基e，中间体c不稳定，发生重排，生成新的双硫酯d。在中间体b分解时，由于分子中有2个β氢，发生化学键断裂时，部分重叠的构象较全部重叠的构象稳定，将黄原酸酯的这种热断裂行为定义为顺式分解（cis Fragmentation）。因此，在产物e中部分重叠的构象（rr）比全部重叠的构象（mm）多。具有rr结构的自由基e引发醋酸乙烯酯单体聚合时，将使聚合物中的部分重叠的分子，即间同异构（rr）的分子链增多。

2.2 PVA的立构规整性和聚集态结构

2.2.1 PVA的立构规整性：采用^{1}H-NMR测试PVA1799，2099，2499，2699，2898，3300，S-RAFT和3种偏光基膜M600，VF-PE6000和AFN75320的立构规整度。通过积分计算得到的不同PVA样品的三元组立构组分含量见Tab.2。

Tab. 2 Triad tacticity of PVA samples

Sample	Tacticity in triad			Sample	Tacticity in triad		
	mm	mr	rr		mm	mr	rr
PVA1799	0.21	0.49	0.29	PVA3300	0.20	0.49	0.30
PVA2099	0.22	0.47	0.30	M600	0.20	0.44	0.35
PVA2499	0.19	0.48	0.31	VF-PE6000	0.17	0.46	0.36
PVA2699	0.20	0.50	0.31	AFN75320	0.19	0.44	0.36
PVA2898	0.19	0.50	0.31	S-RAFT	0.18	0.47	0.35

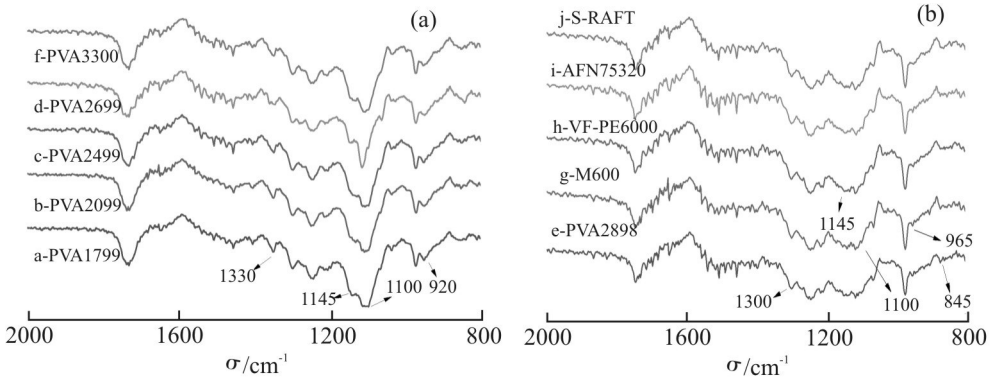


Fig. 5 FT-IR spectra of different stereoregular PVA samples

由Tab.2可以看出，虽然所有的样品中无规PVA分子（mr-PVA）的含量均为3种立体结构中最高，但常规的PVA样品和市售的PVA基膜的PVA及自制PVA中全同立构PVA分子(mm-PVA)和间同立构PVA(rr-PVA）分子的含量是有差别的。S-RAFT样品同市售高端偏光基膜M600，VF-PE6000和AFN57320一样，间规立构所占比例约为35%左右，均高于普通自由基聚合样品的30%左右间同立构含量。

2.2.2 PVA的聚集态结构：Fig.5是10种聚乙烯醇样品的红外光谱图，Fig.5(a)是5种全同分子含量比较高的PVA的红外谱图，Fig.5(b)是间同序列含量比较高的5种PVA样品红外谱图。

Tab. 3 Crystallinity of PVA samples

Sample	Crystallinity/%	Sample	Crystallinity/%
PVA1799	13.2	PVA3300	13.1
PVA2099	13.7	M600	17.3
PVA2499	12.9	VF-PE6000	17.9
PVA2699	13.5	AFN75320	18.2
PVA2898	13.4	S-RAFT	17.8

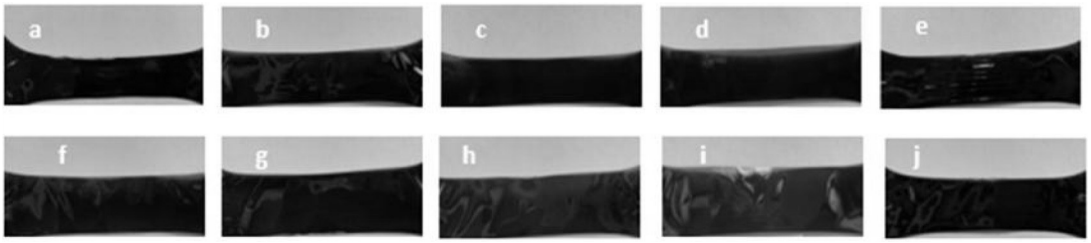


Fig. 6 Photographs of different types of PVA polarized films prepared by stretching
a: PVA1799; b: PVA2099; c: PVA2499; d: PVA2699; e: PVA2898;
f: PVA3300; g: M600; h: VF-PE6000; i: AFN5320; j: S-RAFT

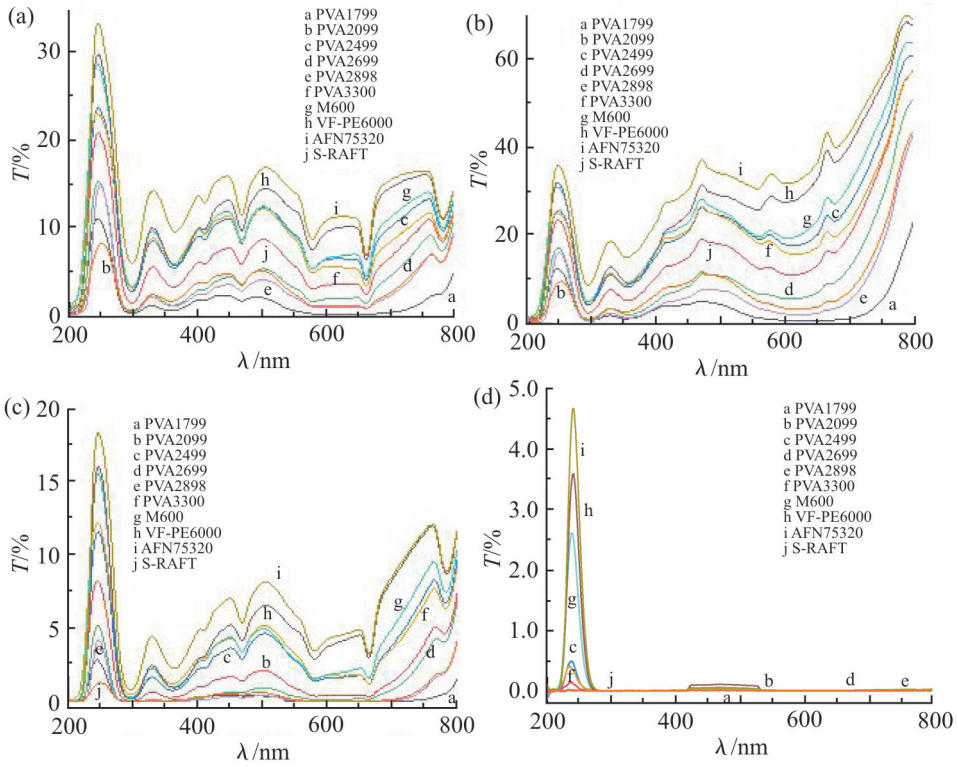


Fig. 7 Solid UV spectra of PVA polarizing films
(a): UV spectra of a single polarized film parallel to the stretching axis;
(b): UV spectra of a single polarized film perpendicular to the stretching axis;
(c): UV spectra of two polarizing films placed in parallel;
(d): UV spectra of two polarizing films placed in vertical

根据Hiroyuki[14]的研究，分别对谱图中各样品的A_{1145}和A_{1100}积分，根据式(3)计算得到各样品的结晶度见Tab.3。

由Tab.3可以看出，M600，VF-PE6000，AFN57320及S-RAFT的结晶度均比普通的PVA样品高，从另一个角度说明这些样品中间规立构所占比例要高一些，与核磁分析得出的结论一致。

2.3 偏光膜的性能

2.3.1 PVA的成膜性能：采用不同基膜制得的偏光膜的实物照片如Fig.6所示。

从实物图看，制得的基膜经拉伸碘染后均能制备出深蓝色偏光膜，膜表面比较均匀，没有明显的横纹，外观质量接近市售经基膜拉伸碘染而成的偏光膜。而且经肉眼观察，采用S-RAFT基膜拉伸碘染后的偏光膜，其均匀性要比普通的PVA制备的偏光膜要均匀一些，膜面没有明显的色差。

2.3.2 PVA偏光膜的光学性能： Fig.7是偏光膜分别以单片平行、垂直于拉伸方向及双片平行、垂直组合测定的紫外透过曲线。

由Fig.7(a)可见，在200～700 nm之间,10种样品所制的薄膜的透过率曲线相似，试样在波长为250 nm，325 nm，440 nm和500 nm处均有透过峰。有文献研究表明[2]，这几个峰分别对应I^-，I_3^-，$I_3^- \cdot I_2$和I_5^-的紫外吸收峰。Fig.7(b)为10种薄膜垂直于拉伸轴放置时测得的单片透光率曲线。双片平行组合放置的透光率曲线，与单片一样，在200～500 nm之间有几个明显的透过峰，分别为250 nm，325 nm，440 nm和500 nm，但强度均有所降低。从Fig.7(d)中观察双片垂直组合放置的2片薄膜的透光率曲线在250 nm以后逐渐减小，最后逐渐趋于0。

一般采用500 nm左右的透光率计算偏光片的偏光系数(P)和偏光度(PE)。利用式(1)和式(2)对10种样品在400～500 nm之间的光学性能进行计算，结果见Tab.4。

不同样品制作出的偏光膜的偏光系数都能达到99.99%以上，光学性能都很好，只有PVA1799和PVA2099的偏光度相对较低，说明这2种高mm含量的PVA只适合用作普通型偏光片的原料。

Tab. 4 Comparative analysis of optical performance of polarizing films

Sample	*P*	*PE*	Sample	*P*	*PE*
PVA1799	99.96%	96.15%	PVA3300	99.99%	99.75%
PVA2099	99.91%	90.24%	M600	99.99%	99.52%
PVA2499	99.99%	99.28%	VF-PE6000	99.99%	99.32%
PVA2699	99.99%	98.86%	AFN75320	99.99%	99.37%
PVA2898	99.99%	99.39%	S-RAFT	99.99%	99.08%

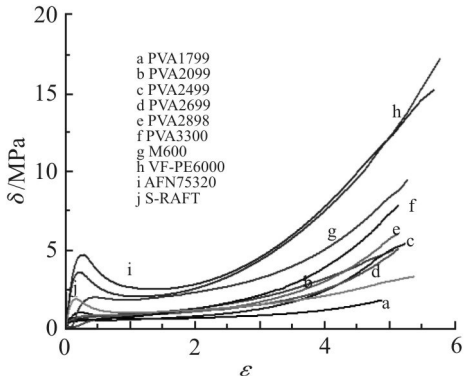


Fig. 8 Stress-strain(σ-ε)curves at 30 ℃

2.3.3 PVA偏光膜的力学性能：工业生产PVA偏光膜时一般采用单轴拉伸将PVA基膜拉伸至5倍左右。本文也将所制得的基膜在30℃溶液中，以1 mm / s的速度拉伸至5倍左右，得到应力-应变曲线如Fig.8所示。

在初始拉伸阶段，拉伸应力与应变呈现线性关系，由此计算出薄膜试样的拉伸模量，计算结果和断裂伸长率见Tab.5。

当拉伸速度为1 mm/s时，M600，VF-PE6000，AFN57320以及S-RAFT的偏光膜的模量要高于其他牌号及合成化学的薄膜。在碘/碘化钾/硼酸溶液中拉伸时，会产生交联，这是因为脱水收缩引起的

Tab. 5 Tensile modulus and elongation at break of different PVA polarizing films

Sample	Tensile modulus/MPa	Elongation at break/%	Sample	Tensile modulus /MPa	Elongation at break/%
PVA1799	8.0±0.3	484.54±9.38%	PVA3300	5.8±0.2	510.01±15.39%
PVA2099	5.7±0.2	502.11±12.28%	M600	10.9±0.2	524.03±13.67%
PVA2499	10.2±0.4	520.20±11.34%	VF-PE6000	23.5±0.5	574.72±16.42%
PVA2699	2.3±0.1	510.35±10.68%	AFN57320	24.3±0.1	564.70±14.86%
PVA2898	5.8±0.2	509.23±14.86%	S-RAFT	16.6±0.3	534.28±17.56%

重结晶所致，因其间规立构比例较高，发生交联的几率越大，模量也就越大。模量越大说明材料所受应力越大，刚性越强，越不易受湿热紫外影响导致老化变形，更适用于生产高端偏光膜。常规PVA原料制备的偏光膜定伸模量都相对较低，只适合普通偏光片的制备。而采用RAFT法制备的偏光膜模量达到16.6 MPa、断裂伸长率达530%以上，处于商用偏光膜中间，用于制备高端偏光膜的原料时具有较大的优势。

3 结论

（1）与传统的自由基聚合相比，采用RAFT方法制备的PVA分子量分布更均匀，其间同立构分子含量比较高，主要是由于黄原酸酯受热时发生顺式热分解（cis Fragmentation），产生具有rr结构的自由基e，引发醋酸乙烯酯单体聚合时，使聚合物中的部分重叠的分子即间同异构（rr）的分子链增多。

（2）不同的PVA原料的立构规整度和结晶性有较大差异。根据^{1}H-NMR和红外分析表明，合成化学(M600)、可乐丽(VF- PE6000)、台湾长春(VFN75320)及采用RAFT法制备的PVA比市售的PVA原料PVA1799，2099，2499，2699，2898和3300中间同立构的含量普遍偏高，结晶度也相应高一些。这主要是由于PVA分子中间同立构含量增加，分子间氢键含量增大，有利于分子有序排列形成晶体，使得结晶度升高。

（3）所有原料均可制备具有一定偏光性能的偏光膜，但PVA1799和PVA2099的光学性能相对较差，PVA2499，2699，2898和3300的定伸模量太低，不适合用作制备高性能偏光片的原料。采用RAFT法自制的PVA原料制备的偏光膜的光学性能和力学性能均接近或优于市售偏光膜，而自由基聚合条件温和且醋酸乙烯酯单体价格低廉，有望成为极具工业化前景的生产方法。

参考文献：

[1] Ke Ye, Li Y H , Zhang W W. Stretch-induced structural evolution of dichromatic substance with poly (vinyl alcohol) at different concentrations of boric acid: An in- situ synchrotron radiation small- and wide- angle X- ray scattering study[J].Polymer, 2021, 212: 123297.

[2] 张海鹏, 陈金耀, 曹亚. 聚乙烯醇薄膜在碘液染色后的结构演变[J].高分子材料科学与工程, 2019, 35(4): 64-67.
Zhang H P, Chen J Y, Cao Y. Structure evolution of poly(vinyl alcohol) film after staining in iodine solution[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019,35(4):64-67.

[3] 安敏芳，万彩霞，张文文. 显示与能源领域功能高分子薄膜拉伸加工的研究进展[J].高分子材料科学与工程, 2021, 37(1)：307-316.
An M F, Wang C X, Zhang W W. Progress on the Stretch Processing of Functional Polymer Films in the Displays and Energy Fields[J]. 2021,37(1)：307-316.

[4] Han M H, Lyoo W S. Preparation of syndiotacticity- rich high molecular weight poly(vinyl alcohol)/iodine polarizing film with high water resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,115:917-922.

[5] Tomohiko T，Siti M S，Kohji T.Details of the intermolecular interactions in poly(vinyl alcohol)- iodine complexes as studied by quantum chemical calculations[J].Polymer,2016:566-579.

[6] Tohei M, Ichiro K, Shibatani K, *et al*. Tacticity of poly (vinyl alcohol) studied by nuclear magnetic resonance of hydroxyl protons[J]. Macromolecules, 1972,5:577-580.

[7] Lyoo W S，Park C，Yeum J，*et al*. Low-temperature suspension polymerization of vinyl pivalate for the preparation of syndiotacticity- rich ultrahigh molecular weight poly(vinyl alcohol) microfibrils with high yield［J］. Colloid & Polymer Science，2002，280: 1075-1083.

[8] Su L,Jia E P, Xu J J. Preparation of syndiotacticity- rich high molecular weight polyvinyl alcohol by low temperature emulsifier- free emulsion copolymerization of vinyl acetate and

vinyl pivalate[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2015,52:260-266.

[9] Nguyen V H，Haldorai Y，Pham Q L，*et al*. Preparation of poly(vinyl pivalate) microspheres by dispersion polymerization in an ionic liquid and saponification for the preparation of poly (vinyl alcohol) with high syndiotacticity［J］. European Polymer Journal，2010，46 :2190-2198.

[10] Kima J, Kima S C, Byun H.Anti-fouling ultrafiltration membrane made from surface saponification of poly(vinyl acetate-co-vinyl pivalate) with enhanced syndiotacticity[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 48 : 224-229.

[11] Islam M N，Haldorai Y，Nguyen V H，*et al*. Synthesis of poly(vinyl pivalate) by atom transfer radical polymerization in supercritical carbon dioxide[J].European Polymer Journal, 2014, 61: 93-104.

[12] Su L，Jia E，Jiang M，*et al*. Preparation of syndiotacticity rich high molecular weight polyvinyl alcohol by low temperature emulsifier-free emulsion copolymerization of vinyl acetate and vinyl pivalate[J].Journal of Macromolecular Science, Part A, 2015, 52: 260-266.

[13] 危燕, 郭瑞泉, 陈明森,等.以乙基黄原酸丙酸乙酯为链转移剂的 PMMA-b-PS 的可逆加成断链转移自由基聚合[J].高分子材料科学与工程,2017,33(9):8-12.
Wei Y, Guo R Q, Chen M S, *et al*. RAFT polymerization of PMMA- b- PS with ethyl xanthate ethyl propionate as chain transfer agent[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017,33(9):8-12.

[14] Hiroyuki O. Highly isotactic poly(vinyl alcohol) derived from tert-butyl vinyl ether.Part IV. Some physical properties, structure and hydrogen bonding of highly isotactic poly(vinyl alcohol) films[J]. Polymer, 2006, 47 : 1324-1332.

[15] 邢其毅. 基础有机化学(上册)[M]. 4th ed.北京:北京大学出版社, 2016.

Preparation of Polyvinyl Alcohol for Optical by RAFT and Properties of Polarizing Film

Zhongqiong Qin[1,2], Wenzong Xu[2], Yuan Hu[1], Yalin Liu[2], Lei Song[1]

(*1.State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026,China; 2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University，Anhui Province International Research Center on Advanced Building Materials, Hefei 230601, China*)

ABSTRACT: A xanthate/BPO initiator system was used to initiate the reversible addition-fragmentation-chain transfer (RAFT) solution polymerization of vinyl acetate to prepare polyvinyl acetate (PVAc). Alcoholysis of PVAc to produce polyvinyl alcohol（PVA：S-RAFT）.Gel permeation chromatography (GPC) was hired to analyze the molecular weight and distribution of the samples. ^{1}H-NMR was used to study the tacticity of PVA.The aggregation state of PVA was investigated by FT-IR. By comparing the tacticity and aggregation state of 6 different PVA raw materials and 3 commercial polarizing base films, it is found that the tacticity of S-RAFT and the optical base film are similar, the content of syndiotacticity (rr) and crystallinity are higher than those of PVA raw material. After comparing the properties of polarizing films made of S-RAFT, PVA raw materials and commercial base films, it is found that S-RAFT has good film forming properties, high degree of polarization, and high tensile modulus. It is expected to be a raw material for the preparation of high-end polarizers. In addition, by comparing with the structure of PVA with traditional free radical polymerization alcoholysis, the process of preparing high syndiotactic PVA by RAFT using xanthate as chain transfer agent was deduced in detail. A novel "cis fragmentation" mechanism of xanthate was proposed.

Keywords: reversible addition-fragmentation-chain transfer; polyvinyl alcohol; tacticity; polarizing film properties; cis fragmentation