http://pmse.scu.edu.cn

类离子液体增塑改性聚乙烯醇的制备及性能

王双华，王 冬，付少海
（江南大学 纺织科学与工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：为了实现聚乙烯醇（PVA）的熔融纺丝，采用氯化胆碱（ChCl）与木糖醇（Xyl）合成类离子液体（PILs），将其作为增塑剂，辅以润滑剂硬脂酸钙和抗氧剂B225，对PVA进行增塑改性。通过差示扫描量热仪、热重分析仪、熔体流动速率仪研究了PILs对PVA热性能和流动性的影响；通过红外光谱仪、X射线衍射仪和扫描电镜对PILs增塑改性PVA的分子间氢键作用、结晶度和相容性进行了表征和分析；并研究了纺丝温度对改性PVA可纺性及力学性能的影响。结果表明，PILs能与PVA的羟基之间形成新的氢键，减弱PVA自身的氢键作用，从而降低PVA的熔点和结晶度，提高其热稳定性和流动性；当PILs的配比为1:2，质量占比为12.5时，改性PVA的热分解温度、熔点和熔体流动速率分别为291.2 ℃，169.4 ℃和6.20 g/10 min；改性PVA在230~250 ℃的温度时均能熔融纺丝，随着纺丝温度升高，纤维断裂强度逐渐降低，断裂伸长率先升高后降低。

关键词：聚乙烯醇；熔融纺丝；类离子液体；增塑剂；可纺性
中图分类号：TQ342+.41 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0048-08

聚乙烯醇纤维是由聚乙烯醇（PVA）为原料经纺丝制备而成的合成纤维，具有优良的力学性能、耐腐蚀性能、亲水性能，有“合成棉花”之称，曾一度代替棉花在纺织服用领域得到广泛应用[1]。近年来，人们已经研制出各种具有特殊功能的PVA纤维，如水溶、阻燃、高强高模等[2-4]，使其具有良好的发展前景。PVA纤维主要采用湿法或者干湿法纺丝制备，但这2种方法均存在一定的缺陷，比如工艺复杂、需要凝固浴和大量的水、污染严重、周期长、能耗高，限制了PVA的实际应用[5]。熔融纺丝工艺简单、效率高，无需凝固浴，污染小，成本低，是当前研究的重要方向[6]。然而，PVA是一种多羟基聚合物，其熔点和分解温度十分接近，难以进行熔融纺丝[7]。添加增塑剂是有效改善PVA热塑性加工性能的常用方法。目前报道的PVA增塑剂主要有水、多元醇、酰胺等，但其不仅使用量大（通常高于20%），而且改性体系的热稳定性也较差，比如增塑剂剧烈挥发、改性体系热分解等。

离子液体热稳定性优异、溶解性好，可用于改善PVA的热稳定性，实现PVA的热塑性加工。Chen等[8]以离子液体1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑氯化物作为增塑剂制备了PVA/IL复合材料，结果表明，PVA分子链上的羟基可与离子液体（IL）中的羟基和氯离子形成较强的氢键，从而降低了PVA熔点和结晶度；当IL质量分数为35%时，PVA/IL具有比PVA更高的热分解温度，熔融加工窗口达到了110 ℃。李林等[9]采用离子液体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和1-乙烯基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐作为PVA的热稳定剂，制备了改性PVA薄膜，通过提高PVA热分解温度，获得了PVA的热塑性加工窗口。Wang等[10]以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴化物对不同聚合度的聚乙烯醇进行增塑，为制备具有宽加工窗口的PVA提供很好的参考。虽然离子液体作为增塑剂已经能够实现PVA热塑性加工，但主要还是集中在PVA薄膜的制备上，未曾实现PVA的熔融纺丝，而且离子液体的合成工艺复杂、成本高，进一步限制了其在PVA上的实际应用。

类离子液体（**PILs**）是由2种及2种以上的化合

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0178
收稿日期：2022-10-26
基金项目：香江学者计划（XJ2021020）
通讯联系人：付少海，主要从事高分子材料改性研究，E-mail: shaohaifu@hotmail.com

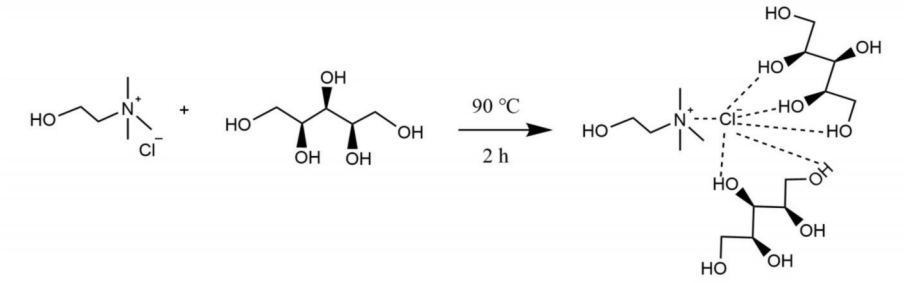


Fig. 1 Reaction process of PILs

物合成的低共熔混合物,其物化性质与离子液体相似,具有离子液体的大部分优良性能,热稳定性好,且合成过程简单、易操作。类离子液体的原料多为常见多元醇、羧酸和胆碱类衍生物等自然代谢产物,廉价易得[11]。本工作采用氯化胆碱和木糖醇为原料通过一步法合成了类离子液体,将其作为增塑剂,辅以润滑剂硬脂酸钙和抗氧剂B225,通过熔融共混方法制备了增塑改性PVA。研究了类离子液体配比和用量对PVA热性能和流动性的影响规律,阐明类离子液体对PVA氢键作用、结晶度与相容性以及可纺性的影响,为实现PVA的熔融纺丝提供理论和技术支持。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

氯化胆碱(ChCl):分析纯,上海百灵威化学技术有限公司;木糖醇(Xyl):分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;聚乙烯醇1788、抗氧剂B225、硬脂酸钙:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

微型双锥螺杆挤出机:WLG10AG,上海新硕精密机械有限公司;高速粉碎机:SE-750,永康市圣象电器有限公司;小型单臂V型混合机:VH,南京优丰干燥设备有限公司;纺丝机:FCF-3,淄博市临淄方辰母料厂;差示扫描量热仪:TA-Q200,美国TA仪器有限公司;热重分析仪:Q500,美国TA仪器有限公司;熔体流动速率仪:XNR-400C,德国Goettfert公司;傅里叶变换红外光谱仪:IS50,赛默飞世尔科技中国有限公司;X射线衍射仪:D2 PHASER,德国布鲁克AXS有限公司;扫描电子显微镜:su1510,日本日立株式会社;纤维强伸度仪:XQ-2,上海新纤仪器有限公司。

1.2　类离子液体的制备

将Xyl与ChCl以不同的摩尔比在90 ℃反应2 h,直至形成均匀的透明无色液体。PILs的反应过程如Fig.1所示。

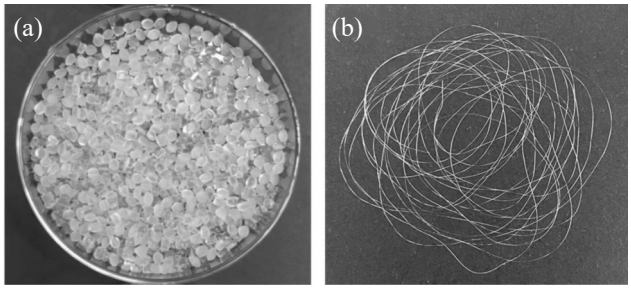


Fig. 2 (a)Modified PVA granules and (b)PVA fibers

1.3　改性PVA粒料及PVA纤维的制备

称取一定量的PVA粉末待用,用约占PVA质量30%的去离子水将一定量的PILs溶解得到均匀的PILs溶液,然后将其与PVA粉末混合均匀。之后,将混合物转移到密封容器并置于65 ℃的真空烘箱中4 h,使PILs溶液充分溶胀PVA。随后,打开密封容器并继续烘干48 h以完全除去水分。最后将混合物粉碎与硬脂酸钙和抗氧剂B225按一定比例混合均匀后通过螺杆挤出机挤出成型切粒,得到改性PVA粒料,挤出机上下腔板温度均为200 ℃,螺杆转速为49 r/min。其中,针对同一用量、不同配比(ChCl与Xyl摩尔比)的PILs,PVA,PILs,硬脂酸钙和抗氧剂B225的质量比为100:15:3:1,对应于PILs的配比为2:1,1:1和1:2,将改性PVA分别编号为a,b和c;针对同一配比(ChCl与Xyl摩尔比为1:2)、不同用量的PILs,PVA,PILs,硬脂酸钙和抗氧剂B225的质量比为100:(7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0):3:1,对应于PILs的质量占比为7.5,10.0,12.5,15.0,17.5和20.0,将改性PVA分别编号为PVA-7.5,PVA-10.0,PVA-12.5,PVA-15.0,PVA-17.5和PVA-20.0。

将制备的改性PVA粒料在真空60 ℃下预结晶30 min后,升温至80 ℃继续干燥24 h,然后通过纺丝机熔融纺丝,设置好纺丝机各区温度,达到所需温度后保温30 min。改性PVA粒料及PVA纤维如Fig.2所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 热性能分析：采用差示扫描量热仪（DSC）测试样品的熔点。对于PILs，升温速率为10 ℃/min，温度范围为0~100 ℃；对于PVA，先从50 ℃升温至240 ℃，升温速率为20 ℃/min，消除热历史，恒温3 min后，再降温至50 ℃，降温速率为20 ℃/min，最后以10 ℃/min的速率升温至250 ℃。采用热重分析仪（TG）测试样品的热稳定性，氮气氛围，温度范围为25~600 ℃，升温速率20 ℃/min。

1.4.2 熔体流动速率（MFR）测试：采用熔体流动速率仪测试样品的流动性。温度230 ℃，负荷3.8 kg，孔径2.09 mm，每个样品测量3次取平均值。

1.4.3 红外分析：采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行衰减全反射红外光谱（ATR-FTIR）表征。扫描范围400~4000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数32次。

1.4.4 结晶结构分析：采用X射线衍射仪（XRD）对样品的结晶结构进行分析。将样品制成片状，扫描速度为2 (°)/min，扫描范围5°~50°。

1.4.5 断面形貌表征：采用扫描电镜对进行喷金处理后的样品进行断面形貌表征。扫描电压为30 kV，放大倍率为$(2\sim4)\times10^3$倍。

1.4.6 力学性能测试：按照国标GB /T14337—2008《化学纤维 短纤维拉伸性能试验方法》，采用纤维强伸度仪对PVA纤维的力学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PILs的红外分析

ChCl、Xyl以及不同摩尔比的PILs的红外光谱图如Fig.3所示。由图可知，对于ChCl，在3221 cm^{-1}处为O—H伸缩振动吸收峰，3004 cm^{-1}和3025 cm^{-1}处分别为CH_3和CH_2的伸缩振动吸收峰，1348 cm^{-1}和1481 cm^{-1}处分别为CH_3的对称弯曲振动和反对称弯曲振动，1141 cm^{-1}，1089 cm^{-1}和953 cm^{-1}处分别为C—N，C—O和C—C的伸缩振动[12,13]。对于Xyl，在3147~3426 cm^{-1}为O—H的伸缩振动吸收峰，2914 cm^{-1}为CH_2的伸缩振动吸收峰，1280~1420 cm^{-1}为O—H的面内弯曲振动，1004~1110 cm^{-1}为C—O伸缩振动吸收峰，855~913 cm^{-1}为C—C或者C—C—O的伸缩振动[14]。可以看出，ChCl和Xyl的官能团在PILs中全部存在，证明PILs是通过ChCl和Xyl之间的氢键相互作用得到的，没有形成新的化学键。PILs的O—H的伸缩振动吸收峰比ChCl和Xyl的更宽，说明Xyl与ChCl间形成了氢键。

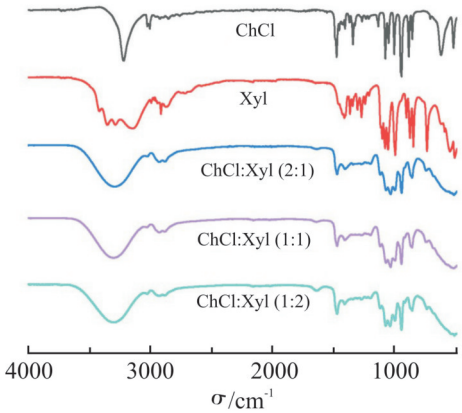


Fig. 3 FT-IR spectra of PILs

2.2 PILs的热性能分析

类离子液体是一种低共熔混合物，其组分在合成过程中能够形成氢键网络，混合物熔点低于每个单独组分的熔点[11]。氯化胆碱和木糖醇的熔点分别为303.4 ℃和94.2 ℃，类离子液体的DSC曲线如Fig.4(a)所示。不同摩尔比的类离子液体的熔点依次是51.8，49.4，51.6，87.1和86.8 ℃，都远低于氯化胆碱和木糖醇的熔点，这是因为氯化胆碱与木糖醇间形成了氢键网络，使体系熔点降低。同时还可以看出，随着Xyl比例增加，PILs的熔点先降低后升

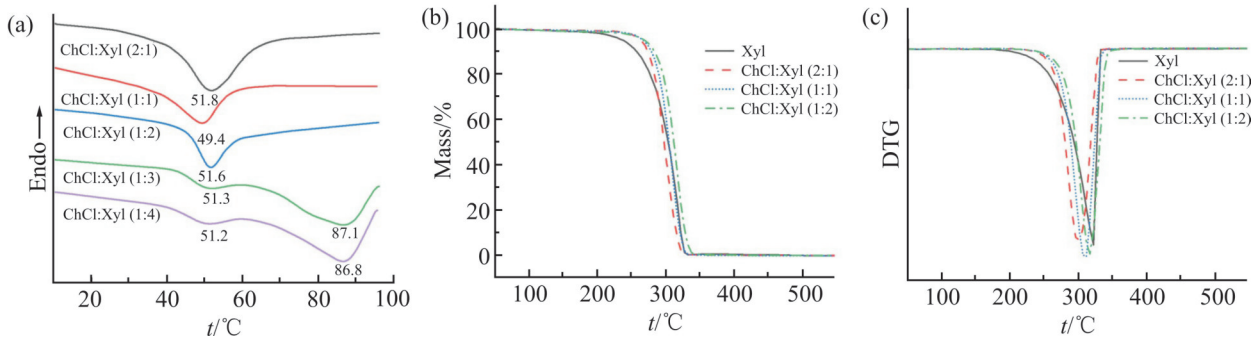


Fig. 4 (a)DSC, (b)TG and (c)DTG curves of PILs

高,当 ChCl 与 Xyl 摩尔比为 1:3 和 1:4 时,出现了 2 个熔融峰,这是因为 Xyl 的量过多,仅有一部分 Xyl 与 ChCl 之间建立了氢键网络,使体系熔点降到 51.3 ℃和 51.2 ℃,而多余的 Xyl 则散布在体系中,使得熔点升高。可见,ChCl 与 Xyl 摩尔比为 1:3 和 1:4 这 2 个比例的类离子液体是不稳定的。

从 Fig.4(b,c)可以看出,合成的 3 种 PILs 均比 Xyl 具有更好的热稳定性。Xyl 的初始热分解温度为 234.1 ℃(质量损失为 5%时的温度),而 PILs 的初始热分解温度最小为 265.5 ℃,最大为 273.7 ℃,远高于 Xyl 的初始热分解温度。这是由于 ChCl 与 Xyl 之间形成了氢键网络,从而使 PILs 的分子之间结合更牢固、更紧密,PILs 更不容易受热分解。随着温度的进一步升高,Xyl 的最大热分解温度大于 PILs,这是因为在更高的温度下,氢键网络断裂,PILs 中的 ChCl 受热分解,因此在合适的温度范围内使用 PILs 可以更加有效地发挥其热稳定性作用。从图中还可以看出,当 ChCl 与 Xyl 的摩尔比为 1:2 时,PILs 的热稳定性最好,说明此配比下 PILs 中的 ChCl 与 Xyl 之间可以更好地结合,形成更多的氢键网络。

2.3　PILs 配比对 PVA 热性能和流变性能的影响

Tab.1 为 PILs 配比研究时的样品配方。使 PVA 与 PILs、硬脂酸钙及抗氧剂 B225 之间的质量比保持不变,将不同摩尔比 ChCl 与 Xyl 合成的 PILs 用于 PVA 改性,研究不同组分配比的 PILs 对 PVA 热性能和流变性能的影响。

不同 PILs 配比下改性 PVA 的 DSC,TG 和 DTG 曲线如 Fig.5 所示。可以看出,随着 PILs 的加入,改性 PVA 的熔点降低到 164.3~167.5 ℃,远远低于未改性 PVA(227.2 ℃)。这一方面是因为 PILs 可以与 PVA 之间形成新的氢键打破了 PVA 自身原有的氢键作用;另一方面小分子结构的 PILs 被 PVA 分子链所包围,打乱了 PVA 分子链原有的规则排列,增大了其分子链间的距离。两者共同作用,使得 PVA 结晶度降低、熔点降低。对比发现,c 样品的熔点最低,可能是因为在此配比下制备的 PILs 更易与 PVA 羟基间形成较多的氢键,破坏更多 PVA 原有的氢键作用。由 Fig.5(b,c)可以看出,PVA 与改性 PVA 均存在 3 个失重阶段[8],第 1 个阶段是 200 ℃之前,由于 PVA 中吸收的少量水蒸发或增塑剂挥发所致;第 2 个阶段是 200~380 ℃,主要是 PVA 侧基(羟基及未醇解乙酸根)的去除;第 3 阶段 380~450 ℃为 PVA 主链断裂。对于改性 PVA 纺丝而言,为了避免改性 PVA 热分解产生气体导致熔体发泡,使其能顺利纺丝,需要保证其具有良好的热稳定性,这就需要改性 PVA 的初始热分解温度越高越好。显然,c 样品的初始热分解温度(质量损失 5%时的温度)高于未改性 PVA,而其它配比的样品反之。这是因为一方面 PILs 导致 PVA 结晶度降低,初始热分解温度降低;另一方面 PILs 与 PVA 之间形成新的氢键作用,能在一定程度上屏蔽 PVA 的羟基,延缓 PVA 侧基的消除。由此说明,配比为 1:2 的 PILs 与 PVA 的羟基之

Tab. 1　Sample formula of PVA plasticized with PILs at different mole ratios of components

Samples	*n*(ChCl):*n*(Xyl)	PVA	PILs	Calcium stearate	Irganox B225
a	2:1	100	15	3	1
b	1:1	100	15	3	1
c	1:2	100	15	3	1

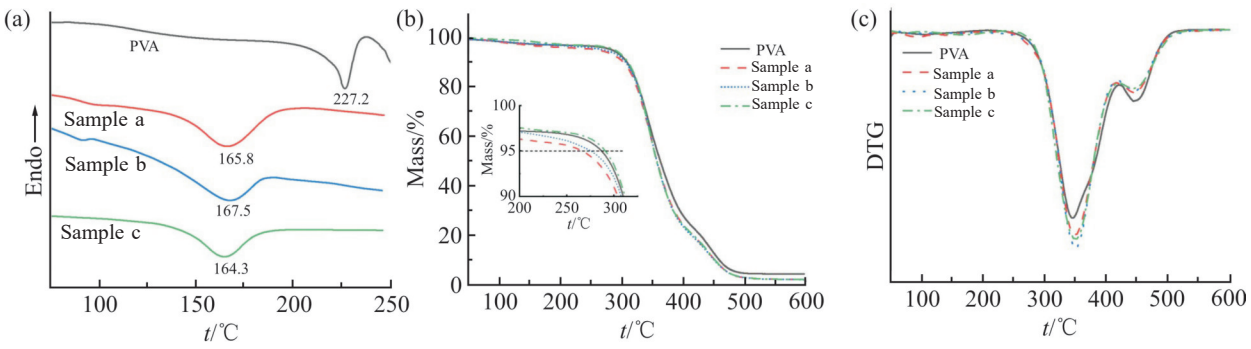


Fig. 5　(a)DSC, (b)TG and (c)DTG curves of PVA plasticized with PILs at different mole ratios of components

Tab. 2 Sample formula (mass ratio) of PVA plasticized with PILs at different contents

Samples	PVA	PILs	Calcium stearate	Irganox B225
PVA-7.5	100	7.5	3	1
PVA-10.0	100	10.0	3	1
PVA-12.5	100	12.5	3	1
PVA-15.0	100	15.0	3	1
PVA-17.5	100	17.5	3	1
PVA-20.0	100	20.0	3	1

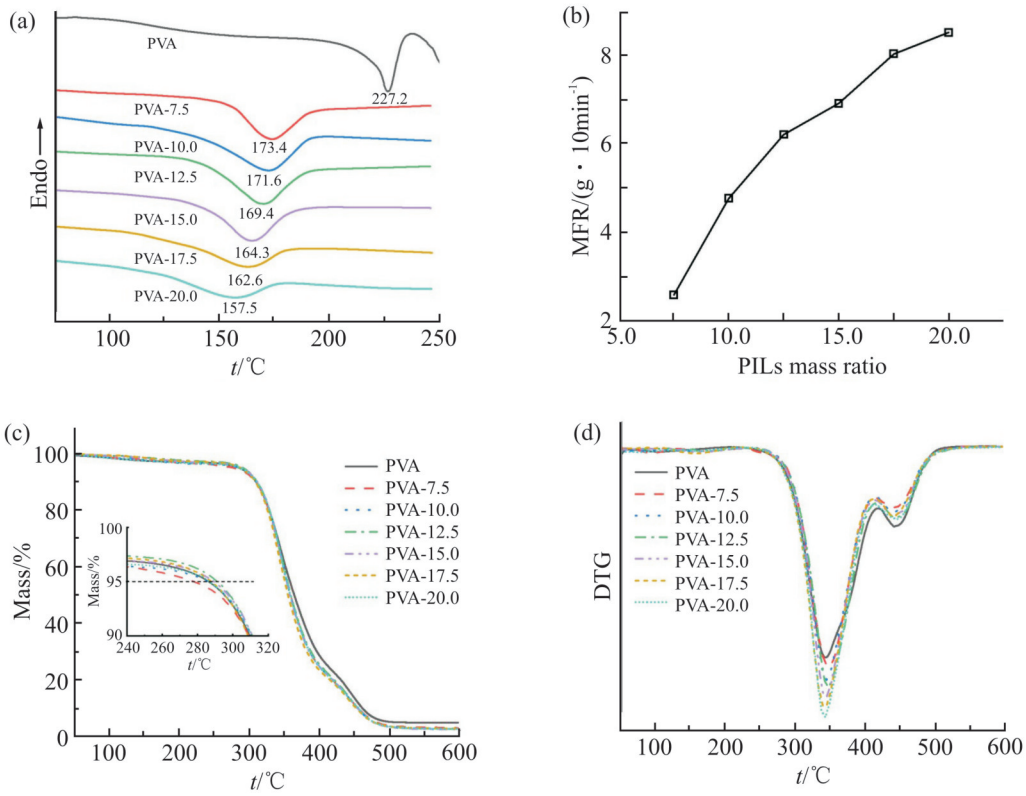


Fig. 6 (a)DSC, (b)MFR, (c)TG and (d)DTG curves of PVA plasticized with PILs at different contents

间形成的氢键作用高于其他配比，使PVA的热稳定性提高。熔体质量流动速率（*MFR*）常用于表示熔体的流动性能，*MFR*越高，表明熔体流动性越好。a，b和c样品的*MFR*分别为5.24 g/10 min，4.97 g/10 min和6.90 g/10 min，c样品的*MFR*高于a和b样品，表明c样品具有更好的流动性，更有利于熔融纺丝。因此，为了保证改性PVA的低熔点、高热分解温度和良好的流动性，确定PILs的配比为1:2。

2.4 PILs用量对PVA热性能和流变性能的影响

PILs的用量对聚乙烯醇的性能也有十分重要的影响，控制PILs配比为1:2，探究PILs的用量对PVA热性能和流变性能的影响。

不同PILs含量的改性PVA的DSC，MFR，TG和DTG曲线如Fig.6所示。可以看出，随着PILs含量增加，改性PVA的熔点逐渐降低，熔融峰逐渐变弱变宽；*MFR*也越来越大。说明PILs含量增加，PVA原有的分子间/内的氢键作用越来越弱，PVA链的分子间距离逐渐变大，分子链的柔顺性得到了进一步提高，使得PVA更易熔融，当PILs的质量占比达到12.5时，改性PVA的熔点为169.4 ℃，*MFR*为6.20 g/10 min，已经具有较低的熔点和良好的流动性。由TG和DTG曲线可以看出，随着PILs含量的增加，改

性 PVA 初始热分解温度(质量损失 5%时的温度)先升高后降低,当 PILs 的质量占比达到 12.5 时,初始热分解温度达到最大(291.2 ℃)。这是因为 PILs 与 PVA 之间形成新的氢键作用能在一定程度上延缓 PVA 侧基的消除,使其稳定性增加。当 PILs 的含量较低时,随着 PILs 的加入,其与 PVA 之间的氢键作用逐渐增强,PVA 羟基的稳定性随之增强,从而提高了 PVA 的热稳定性;但当 PILs 超过一定含量时,可能是过多的 PILs 的存在,反而导致 PVA 热稳定性下降,故后面的研究确定 PILs 的质量占比为 12.5。

2.5　PILs 改性 PVA 熔点降低的机制分析

研究表明,PILs 增塑 PVA 的较佳配方为 PILs 配比为 1:2,质量占比为 12.5。为了深入了解 PILs 改性 PVA 的熔点降低机制,对增塑改性 PVA 的分子间氢键作用和结晶度进行了分析。

采用 FT-IR 分析 PVA 增塑改性前后基团的变化,确定 PVA 与 PILs 之间的氢键作用。未改性 PVA 和改性 PVA 的红外谱图如 Fig.7 所示,3351 cm^{-1} 和 3341 cm^{-1} 出现的强宽峰分别为未改性 PVA 和改性 PVA 的 O—H 伸缩振动吸收峰。相比于未改性 PVA,改性 PVA 的 O—H 振动峰向更低波数的方向移动,说明体系中的 PILs 破坏了 PVA 中羟基形成的氢键,与 PVA 分子链上的羟基之间形成了更强的氢键作用,这一方面有利于破坏 PVA 聚集态,提高其流动性,降低其熔点,另一方面,新的氢键作用在一定程度上可以提高 PVA 的热稳定性。

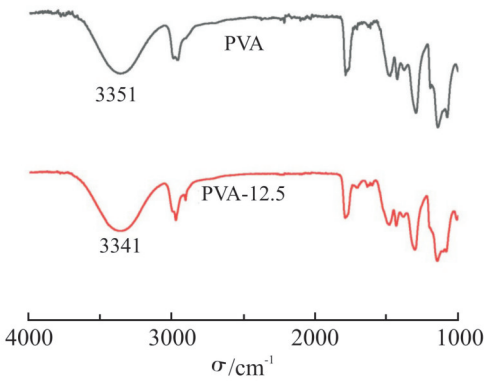


Fig. 7　FT-IR spectra of PVA and modified PVA

利用 XRD 分析 PILs 对 PVA 结晶度的影响,未改性 PVA 和改性 PVA 的 XRD 图如 Fig.8 所示。PVA 在 2θ=19.5° 左右的特征峰证明 PVA 是一种半结晶聚合物,在 2θ=40.5° 的峰对应于(111)晶面衍射峰。为了得到样品的结晶度,对其 XRD 图进行分峰拟合,以确定非晶峰和结晶峰的面积。结晶度由式(1)计算[15]

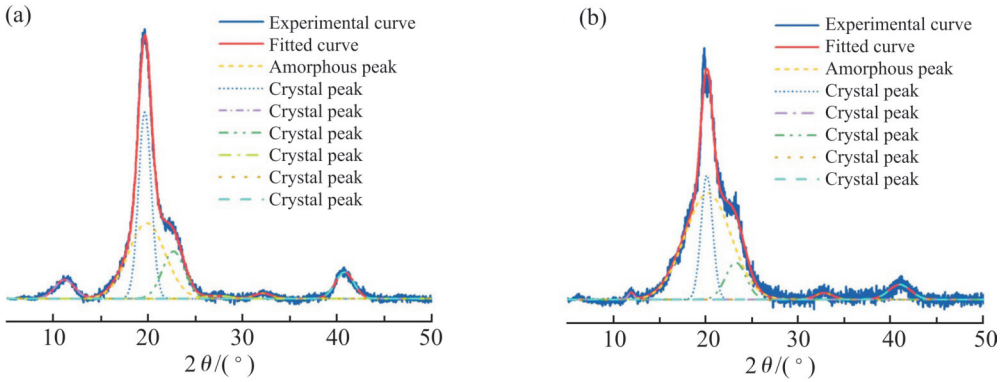


Fig. 8　XRD patterns of (a)PVA and (b)PVA-12.5

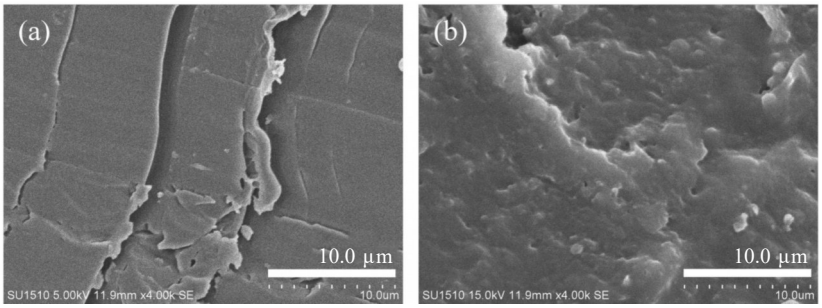


Fig. 9　SEM images of (a)PVA and (b)PVA-12.5

Tab. 3 Temperature parameters of spinning machine and mechanical properties of PVA fibers at different spinning temperatures

Sample	Spinning temperature /℃						Linear density /dtex	Breaking strength /(cN·dtex^{-1})	Elongation at break /%
	Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Area 5	spinning nozzle			
PVA-12.5	190	200	210	218	225	230	4.96±0.37	19.23±1.92	87.94±5.72
	200	210	220	225	235	240	5.15±0.39	14.78±1.83	98.91±9.68
	210	220	230	240	245	250	7.39±0.64	6.95±1.15	86.56±6.32

$$X_C = \frac{A_C}{A_{C+}A_A} \quad (1)$$

式中：X_C——结晶度；A_C和A_A——结晶峰和非晶峰的面积。计算得到未改性PVA和改性PVA的结晶度分别为61.58%和35.37%，改性PVA的结晶度远低于未改性PVA，说明PILs与PVA的羟基产生了更强的相互作用，使得PVA分子间/内的氢键作用减弱，PVA分子链的活动性增加，结晶度下降，有利于熔融加工。

增塑剂与PVA的相容性对于PVA制品的性能有很重要的影响，这就需要增塑剂小分子在熔融加工过程中不易从PVA基体中迁移和析出。从Fig.9可以观察到，改性PVA的断面无增塑剂颗粒析出，说明PILs与PVA的相容性较好，采用PILs制备改性PVA的工艺是可行的。

2.6 PILs改性PVA纺丝及纤维性能

将PILs改性PVA粒料通过纺丝机进行纺丝得到PVA纤维，纺丝机各区温度和纤维力学性能见Tab.3。结果表明，改性PVA在230~250 ℃范围内均能连续纺丝，具有良好的可纺性和热稳定性。随着纺丝温度升高，制备的改性PVA纤维的断裂强度逐渐降低，断裂伸长率先升高后降低。这是因为在一定温度范围内（不高于240 ℃），升高温度能够有效提高PVA分子链的活动性，分子间的相互作用减弱，提高了熔体流动性，纤维冷却后分子取向度降低，导致纤维的断裂强度降低，断裂伸长率增加。当纺丝温度过高时（250 ℃），PVA发生热降解，引起纤维内部缺陷，使得纤维断裂强度和断裂伸长率均降低。

3 结论

本文采用氯化胆碱（ChCl）和木糖醇（Xyl）设计合成了热稳定性良好的类离子液体（PILs），并以其为增塑剂辅以润滑剂硬脂酸钙和抗氧剂B225对PVA进行增塑改性，制备了改性PVA。PILs可与PVA的羟基产生新的氢键，破坏了PVA原有的分子内/间的氢键作用，使其熔点和结晶度降低，流动性提高，从而实现PVA的熔融加工，且适量的PILs能够改善PVA的热稳定性能。当PILs的配比为1:2，质量占比为12.5时，改性PVA的热分解温度最高为291.2 ℃，熔点降低到169.4 ℃，提供了121.8 ℃的加工窗口；PILs与PVA之间的相容性良好，改性PVA断面无PILs析出；改性PVA具有良好的热稳定性和可纺性，能在230~250 ℃的纺丝温度下熔融纺丝，但纺丝温度过高时改性PVA纤维的力学性能下降。本研究为提高改性PVA体系的热稳定性，实现PVA的熔融纺丝提供了参考。

参考文献：

[1] 马宏鹏, 张鑫, 秦文博, 等. 聚乙烯醇纤维成纤前后改性方法的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3063-3076.
Ma H P, Zhang X, Qin W B, *et al*. Research progress of different modification methods of polyvinyl alcohol fiber before and after fiber formation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3063-3076.

[2] Wang B, Zhang F, Jiang M J, *et al*. A novel method to prepare poly (vinyl alcohol) water- soluble fiber with narrowly dissolving temperature range[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125: 2956-2962.

[3] Xing C Y, Zeng S L, Qi S K, *et al*. Poly (vinyl alcohol)/beta-cyclodextrin composite fiber with good flame retardant and super-smoke suppression properties[J]. Polymers, 2020, 12:1078.

[4] 周婷, 陈宁. 改性三叶形聚乙烯醇纤维/环氧树脂复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 45-52.
Zhou T, Chen N. Structure and properties of modified trilobal poly (vinyl alcohol) fiber/epoxy composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 45-52.

[5] Lu H W, Zou L M, Xu Y J, *et al*. Preparation and study of poly vinyl alcohol/hyperbranched polylysine fluorescence fibers via

wet spinning[J]. Materials Research Express, 2018, 5: 025102.

[6] Ding H C, Lin S D, Li L. Effects of water on drawability, structure, and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) melt-spun fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45436.

[7] 王萌, 陈宁. 熔纺三叶形聚乙烯醇纤维的制备及增强水泥基材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(6): 102-109.
Wang M, Chen N. Preparation of trilobal poly (vinyl alcohol) fiber and its reinforcement for cement-based composite materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(6): 102-109.

[8] Chen G, Chen N, Li L, *et al*. Ionic liquid modified poly(vinyl alcohol) with improved thermal processability and excellent electrical conductivity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 5472-5481.

[9] 李林, 许伟坤, 郑豪, 等. 微量离子液体对聚乙烯醇热稳定性的影响研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(3): 138-142.
Li L, Xu W K, Zheng H, *et al*. The Effect of trace ionic liquids on thermal stability of polyvinyl alcohol[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(3): 138-142.

[10] Wang C, Zou L M, Wang H J, *et al*. Plasticizing effect of ionic liquid on poly (vinyl alcohol) with different degrees of polymerization[J]. ChemistrySelect, 2022, 7: e202104035.

[11] 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用[J]. 中国科学:化学, 2016, 46: 1317-1329.
Sun J H, Jia Y Z. Pseudo ionic liquids and their applications[J]. Scientia Sinica Chimica, 2016, 46: 1317-1329.

[12] Yue D Y, Jia Y Z, Yao Y, *et al*. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65: 30-36.

[13] Ullah R, Atilhan M, Anaya B, *et al*. A detailed study of cholinium chloride and levulinic acid deep eutectic solvent system for CO_2 capture via experimental and molecular simulation approaches [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17: 20941-20960.

[14] 王吉有, 刘宾, 邹兆贵, 等. 木糖醇的红外光谱和拉曼光谱研究[J]. 光散射学报, 2010, 22(3): 288-290.
Wang J Y, Liu B, Zou Z G, *et al*. Infrared and Raman spectra studies of xylitol[J]. The Journal of Light Scattering, 2010, 22 (3): 288-290.

[15] Sonker A K, Wagner H D, Bajpai R, *et al*. Effects of tungsten disulphide nanotubes and glutaric acid on the thermal and mechanical properties of polyvinyl alcohol[J]. Composites Science and Technology, 2016, 127: 47-53.

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Plasticized by Pseudo Ionic Liquids

Shuanghua Wang, Dong Wang, Shaohai Fu

(*College of Textile Science and Engineering*, *Jiangnan University*, *Wuxi 214122*, *China*)

ABSTRACT: In order to realize the melt spinning of polyvinyl alcohol (PVA), pseudo ionic liquids (PILs) were synthesized from choline chloride (ChCl) and xylitol (Xyl), which were used as plasticizer, supplemented by calcium stearate and irganox B225, to plasticize polyvinyl alcohol (PVA). The effects of PILs on the thermal properties and fluidity of PVA were obtained by differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer and melt flow rate measurer; the intermolecular hydrogen bonds, crystallinity and compatibility of PVA plasticized by PILs were characterized and analyzed by FT- IR, XRD and SEM. The effects of spinning temperature on the spinnability and mechanical properties of modified PVA were investigated. The results show that PILs can form strong hydrogen bond with PVA, which weaken the hydrogen bonds of PVA, thereby reducing the melting point and crystallinity of PVA, and improving its thermal stability and fluidity. The thermal decomposition temperature, melting point and melt flow rate of the modified PVA are 291.2 ℃,169.4 ℃ and 6.20 g/10 min, respectively, when the mole ratio of PILs is 1:2 and the mass ratio is 12.5. The modified PVA can be melt spun at 230~250 ℃. The breaking strength of the fiber gradually decreases, and the elongation at break first increases and then decreases with the rising of spinning temperature.

Keywords: polyvinyl alcohol; melt spinning; pseudo ionic liquids; plasticizers; spinnability