http://pmse.scu.edu.cn

醇解度对聚乙烯醇薄膜性能的影响

孟祥莹[1,2]，蒋红光[3]，王道亮[2,3,4]，伍 岳[3]，苏璐璐[3]，汪钰萍[1,2]
刘亚琳[1,2]，黄梦奇[1,2]，柳明秀[1,2]，高建伟[1,2]

（1. 中国科学技术大学 先进技术研究院，安徽 合肥 230031；2. 中国科大-皖维PVA新材料联合实验室，安徽 合肥 230026；
3. 安徽皖维高新材料股份有限公司，安徽 巢湖 238012；4. 安徽皖维先进功能膜材料研究院有限公司，安徽 合肥 231283）

摘要：醇解度对聚乙烯醇（PVA）的性能有着重要影响。通过合成制备不同醇解度（78%~93%）的PVA树脂并流延成膜，研究了醇解度对PVA薄膜各项性能的影响。差示扫描量热法分析结果表明，PVA薄膜的熔点和结晶度随醇解度的增加而增加。拉伸性能测试结果显示，醇解度越高，PVA薄膜的拉伸强度和断裂伸长率越大。溶解性能测试结果表明，随着醇解度的增加，PVA薄膜的水溶时间呈现先缩短后延长的变化趋势。

关键词：聚乙烯醇；醇解度；拉伸性能；溶解性能；熔点；结晶度
中图分类号：TQ325.9 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2025）04-0071-06

聚乙烯醇（PVA）是一种环保型水溶性半结晶高分子聚合物，其独特的物理化学性能使其在多个领域具有广泛的应用，如光学膜、食品包装膜、水溶膜及生物组织等领域[1~5]。这种多功能性源于其醇解度的差异。PVA合成制备需要经过醇解反应，该反应是将聚乙酸乙烯酯（PVAc）中的乙酰氧基（—$OCOCH_3$）部分或全部转化为羟基（—OH），得到PVA树脂。醇解度是乙酰氧基被羟基取代的程度，即PVA分子链中—CH_2—CH(OH) —重复单元占整个分子链重复单元的摩尔比，可以衡量PVA分子内部的羟基含量，同时也会影响PVA树脂的理化性质[6,7]。醇解度提高，PVA分子内部的—OH含量增加，乙酰氧基含量降低，这种变化对PVA产品的性能有着重要影响，如膜强度、耐水性等[7~10]。

随着社会的快速发展和科技的不断进步，人们对材料性能的需求日益多样化，PVA作为一种重要的功能材料，其应用领域也在不断拓宽。然而，当前PVA生产企业主要聚焦于生产醇解度为88%和99%的2种标准化产品，这不仅限制了PVA性能的全面展现，也阻碍了其在更广泛领域中的创新应用潜力。例如，88%醇解度的PVA薄膜主要用于生产低温水溶膜，但对于高温水溶膜，如医用洗衣袋等，则需要通过醇解度为88%的不同聚合度的PVA树脂互配、或88%与99%醇解度的PVA树脂互配来实现，往往会产生不同树脂间相容性差、薄膜晶点多、性能不稳定等问题。醇解度是PVA的一个关键性能指标，对PVA醇解度的细微调整即可能对材料性能产生显著影响。选用一种合适醇解度的PVA树脂成膜则可以有效避免因混料带来的上述问题。为此，需要掌握不同醇解度的PVA树脂的理化性能，以遴选出合适醇解度的PVA树脂，充分发挥其性能潜力，满足不同领域的需求。

以往报道多关注于PVA醇解度的测定方法、不同醇解度PVA凝胶的应用等方面，很少系统开展不同醇解度PVA薄膜综合性能的对比分析[4,6,11,12]。本文通过控制醇解过程得到了不同醇解度的PVA树

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0188
收稿日期：2024-05-15
基金项目：2022年安徽省自然科学基金项目-联合基金（2208085UM01）；2022年安徽省自然科学基金项目-联合基金（2208085UM03）；
2022年安徽省自然科学基金项目-联合基金（2208085UM04）
通讯联系人：高建伟，主要从事高分子薄膜加工研究，E-mail: gaojianwei@iat.ustc.edu.cn

脂。将PVA树脂流延成膜后，系统研究了醇解度对PVA薄膜熔点、结晶度、力学性能、溶解性能的影响，对开发特定功能的PVA材料具有重要的理论意义和实际应用价值。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚乙酸乙烯酯（PVAc）浆液（聚合度为1700，质量分数20%的甲醇溶液）、甘油（工业品）：安徽皖维高新材料股份有限公司；氢氧化钠（NaOH）、甲醇：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PVA树脂的合成

取PVAc聚合物浆液600 g，预热至38 ℃，边搅拌边加入8.3 mL浓度为60 g/L的NaOH甲醇溶液。混合均匀后，在38 ℃的水浴中密封恒温醇解60 min，使无色透明溶液变为白色固体PVA。取出白色固体后粉碎，继续用500 mL甲醇溶液浸泡醇洗3次，去除树脂内部的醋酸钠等杂质。最后105 ℃真空干燥4 h以上，得到白色PVA树脂颗粒，醇解度约为78%。更高醇解度的PVA通过在醇解过程中提高NaOH甲醇溶液的用量获得。

1.3 PVA流延成膜

称取适量的PVA树脂、甘油、去离子水置于高温溶解釜中，PVA树脂、甘油与去离子水的质量比为100:10:500。溶解釜通氮除氧后，密封升温至120 ℃，持续搅拌溶解3 h，然后降温至95 ℃，打开溶解釜。同时预设涂布机（XKR-TBJRCM4900型）底板温度95 ℃，刮刀与底板间距350 μm，刮刀移动速度300 mm/min。取一定量的PVA溶液倒在刮刀成膜方向一侧，启动涂布机开始流延成膜，干燥4~5 min后将无色透明的PVA薄膜取下待测，薄膜厚度为76 μm。

1.4 测试与表征

1.4.1 醇解度测试：采用化学滴定法对PVA树脂进行醇解度测定。具体方法可见国标GB/T 12010.5-89《聚乙烯醇树脂残留乙酸根（或醇解度）测定方法》。

1.4.2 核磁共振分析：核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）采用德国BRUKER公司AvanceIII 600 MHz进行测试。氘代二甲亚砜（DMSO-d_6）为溶剂，扫描次数516次。

1.4.3 红外光谱分析：采用德国BRUKER公司INVENIO S型红外光谱仪（FT-IR）对PVA膜进行分析。测试模式为ATR-IR，测试范围为400~4000 cm^{-1}。

1.4.4 差示扫描量热分析：PVA薄膜热性能采用DSC 250差示扫描量热仪（美国TA Instruments公司）进行分析。测试时，在氮气氛围中，以10 ℃/min从40 ℃升温至238 ℃。

1.4.5 力学性能测试：采用高铁检测仪器（东莞）有限公司的万能试验机（AI-7000-SU1型）对PVA薄膜进行力学性能测试。测试时，将PVA薄膜裁成宽15 mm、长150 mm样条，标距设为100 mm，拉伸速率为500 mm/min，具体测试方法见国标GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定第3部分：薄膜和薄片的实验条件》。

1.4.6 PVA薄膜溶解性能分析：在薄膜上裁取直径5 cm试样，固定在圆形模具上。取一个1 L的烧杯，装入1 L 23 ℃的去离子水，开启磁力搅拌。将样品插入水中同时启动计时器，记录薄膜完全溶解时间。

2 结果与讨论

2.1 醇解度测定

通过控制碱液用量，合成制备了不同醇解度的PVA样品。按照醇解度由低到高的顺序将PVA样品依次标记为PVA-1，PVA-2，PVA-3，PVA-4，PVA-5和PVA-6。Fig.1为不同醇解度的PVA树脂样品的核磁氢谱。乙酰氧基上甲基氢原子的化学位移在δ1.95附近，PVA主链上—CH_2—氢原子的化学位移在δ1.2~1.6处。对两处峰进行面积积分后分别除以3(—CH_3上的氢原子数)和2(—CH_2—上氢原子数)后，再将二者相比，所得比值为a，醇解度H=1−a。

Tab.1为不同醇解度的PVA树脂核磁氢谱测试得到的醇解度和通过化学滴定法测得的醇解度数据，6个PVA样品的醇解度范围为78%~93%。

2.2 PVA薄膜的FT-IR分析

对不同醇解度的PVA薄膜进行了红外表征，结果如Fig.2所示。对于PVA薄膜，1715 cm^{-1}波数和1235 cm^{-1}波数附近的峰分别为酯基上C=O和C—O的伸缩振动峰[7, 13]。Fig. 2中，6种不同醇解度的PVA薄膜在1715 cm^{-1}和1235 cm^{-1}处的峰强随醇解度的增加而减弱，这是由于PVA醇解度越高，其分子内部亲

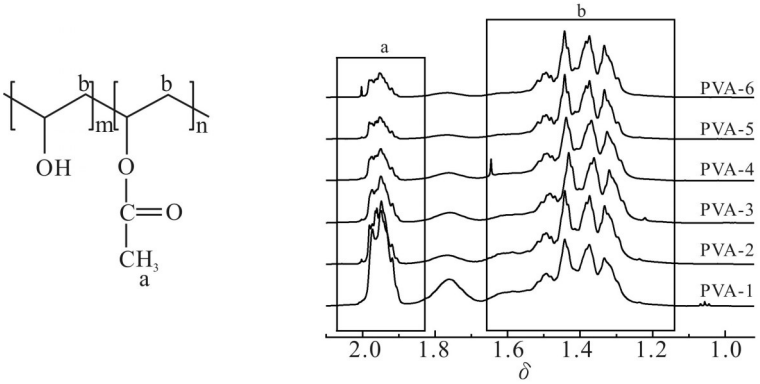


Fig. 1 ^{1}H-NMR spectra of PVA with various alcoholysis degrees

水性—OH的含量越高,疏水性基团乙酰氧基的含量越低,因而C=O和C—O峰越弱。

Tab. 1 Alcoholysis degrees of PVA

Sample	Alcoholysis degree[a]/%	Alcoholysis degree[b]/%
PVA-1	78.0	74.1
PVA-2	84.6	84.8
PVA-3	86.1	85.4
PVA-4	88.0	88.8
PVA-5	90.4	90.5
PVA-6	92.4	92.2

[a] calculated by titration; [b] calculated by ^{1}H-NMR

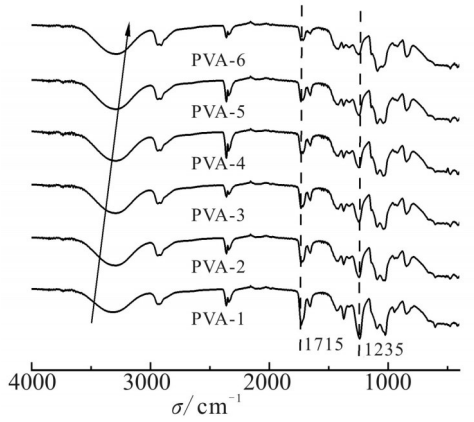


Fig. 2 FT-IR of PVA films with various alcoholysis degrees

此外,3300 cm^{-1}附近的峰为—OH的伸缩振动峰,—OH的存在,形成了大量的分子内和分子间氢键,因此吸收峰强而宽。从Fig.2可以看出,—OH峰的峰位置随醇解度的增加向低波数方向移动,由PVA-1的3287 cm^{-1}减小到PVA-6的3279 cm^{-1},说明随PVA醇解度增加,氢键相互作用增强。对此处峰面积积分进一步对比(Fig.3)发现,峰面积随PVA薄膜醇解度的增加而增加,表明随着醇解度增加,PVA薄膜分子—OH含量增多,PVA分子内和分子间的氢键相互作用增强。

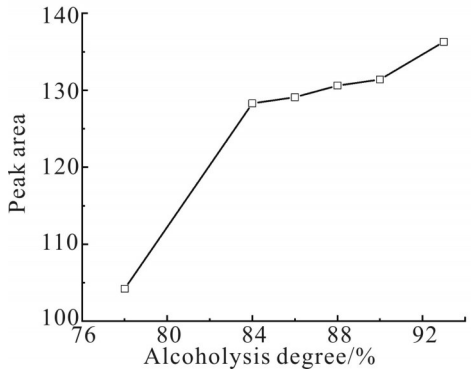


Fig. 3 Area of the peak at 3300 cm^{-1} of PVA films with various alcoholysis degrees

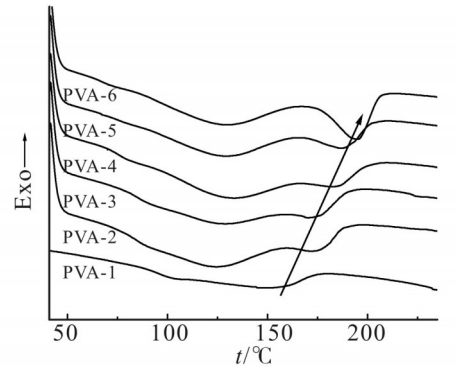


Fig. 4 DSC curves of PVA films with various alcoholysis degrees

2.3 PVA薄膜的DSC分析

为研究醇解度对PVA热性能的影响,对不同醇解度的PVA薄膜进行了DSC测试分析。Fig.4,Tab.2和Fig.5分别为不同醇解度PVA薄膜的DSC曲线图、

熔点和结晶度数据以及PVA薄膜熔点和结晶度随醇解度变化图。从Tab.2和Fig.5可以看出，醇解度对PVA薄膜的熔点和结晶度的影响趋势相同，随着醇解度的增加，二者都呈上升趋势。当醇解度在78%附近时，PVA薄膜的熔点和结晶度分别为159.8 ℃和1%，当醇解度增至93%时，其熔点和结晶度分别增加到了193.1 ℃和15.7%。醇解度越大，PVA薄膜的分子链有序性越高，薄膜内的氢键相互作用增强，PVA薄膜的熔点和结晶度随之增加。

Tab. 2 Melting point and crystallinity of PVA films with various alcoholysis degrees

Sample	Melting point/℃	Crystallinity/%
PVA-1	159.8	1.0
PVA-2	171.4	4.0
PVA-3	172.5	7.7
PVA-4	178.8	6.5
PVA-5	179.4	8.9
PVA-6	193.1	15.7

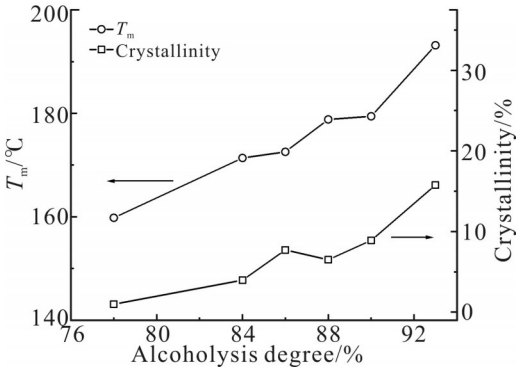


Fig. 5 Melting point and crystallinity changes of PVA films with various alcoholysis degrees

2.4 PVA薄膜的力学性能

为研究醇解度对PVA薄膜力学性能的影响，使用万能试验机研究了不同醇解度的PVA薄膜拉伸性能的差异。对采集到的拉伸数据进行分析处理，得到PVA薄膜拉伸性能随醇解度的变化图。如Fig.6和Fig.7所示，PVA薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都随醇解度的增加而增大。

从DSC数据可知，PVA薄膜的结晶度随醇解度增加而增加。醇解度增加，PVA分子链中—CH_2—CH(OH)—重复单元的比例增大，氢键增多，PVA分子链间的相互作用增大，PVA薄膜拉伸强度提高[12]。在拉伸过程中，PVA分子间的氢键起到了动态交联的作用。PVA分子链通过氢键相互连接，形成一定的网络结构。这些氢键在薄膜内部起到稳定结构的作用，但也限制了分子链的运动，表现为PVA薄膜的屈服强度随着醇解度的增大而增大（Fig.6）。当对PVA薄膜进行拉伸时，PVA分子链开始伸展取向，部分氢键在拉伸过程中被破坏，以允许分子链进行更大幅度的运动。同时，分子链的重新排列和取向促进了新的氢键的形成。这些新形成的氢键在拉伸方向上起到交联作用，增强了薄膜的力学性能。这种氢键作用下的动态交联，使得薄膜在拉伸过程中能够保持较高的韧性和强度，表现为PVA薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均随醇解度增加而增加。

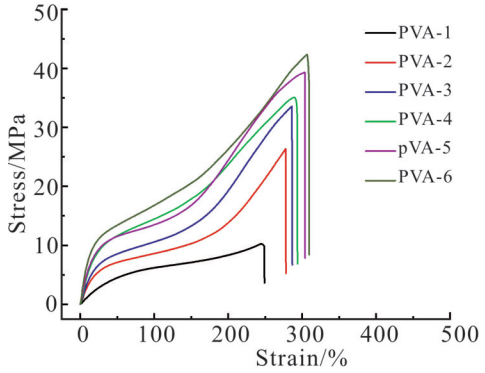


Fig. 6 Mechanical tensile curves of PVA films with various alcoholysis degrees

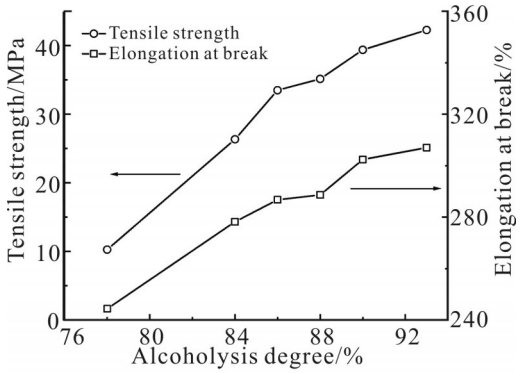


Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of PVA films with various alcoholysis degrees

2.5 PVA薄膜的溶解性能分析

为研究醇解度对PVA薄膜溶解性能的影响，对不同醇解度的PVA薄膜在相同温度做了溶解时间测试，测试结果如Fig. 8所示。PVA薄膜的溶解时间随醇解度的增加呈现先缩短后延长的变化趋势。当

PVA薄膜醇解度为78%时,薄膜溶解时间为180.3 s;当PVA薄膜醇解度为86%时,溶解时间减小到70.5 s;随着PVA薄膜醇解度增加到93%,薄膜溶解时间增加到113.5 s。

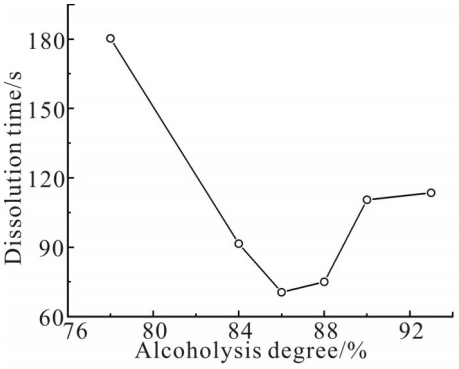


Fig. 8 Dissolution time of PVA films in water at 23 ℃ with various alcoholysis degrees

PVA薄膜在水中会经历先溶胀再溶解的过程。在溶胀阶段,水分子会先进入到PVA薄膜的无定形区,再渗入到晶区,破坏PVA分子链的分子内氢键和分子间氢键,使PVA薄膜溶胀,晶区含量逐渐降低,直至PVA薄膜完全溶解[14]。PVA薄膜醇解度较低时,薄膜内部乙酰氧基疏水基团较多,典型的如聚醋酸乙烯酯是难溶于水的。虽然薄膜的结晶度低,但是疏水基团与水分子的相容性差,薄膜溶解缓慢。随着醇解度的增加,乙酰氧基逐渐转化为亲水的羟基基团,聚合物在水中的溶解性逐渐增大,直至醇解度为86%~88%时,溶解性能最佳。当PVA醇解度大于88%时, PVA分子内部的氢键相互作用越来越强,薄膜的结晶度越来越高,阻碍了水分子进入,因而溶解时间延长。

3　结论

本文通过精细调控PVA树脂的醇解度,制备了不同醇解度的PVA薄膜,并揭示了醇解度对薄膜关键性能的影响。研究发现,提高醇解度能增强薄膜的热稳定性、结晶度和力学强度,而水溶时间则呈现先减后增的非线性变化,最佳溶解性能出现在86%~88%醇解度区间。这一研究为PVA薄膜在农业、医疗及包装等领域的选材及通过微调醇解度实现薄膜性能定制化提供了理论依据和实践指导,在拓宽PVA材料的应用范围、发掘PVA创新应用潜力等方面提供了新的方向。

参考文献:

[1] 蒋瑶珮, 杨涛, 费国霞, 等. 医用聚乙烯醇/海藻酸钠/氧化石墨烯水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(7): 150-155.
Jiang P Y, Yang T, Fei G X, *et al*. Synthesis and properties of graphene oxide / sodium alginate / polyvinyl alcohol hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(7): 150-155.

[2] 翟伟坤, 王源升, 姜珊珊, 等. 聚乙烯醇泡沫吸水性及所含结合水和自由水的测定[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 83-88.
Zhai W K, Wang Y S, Jiang S S, *et al*. Water absorption of polyvinyl alcohol foam and determination of its combined water and free water[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 83-88.

[3] Tretinnikov O N, Sushko N I. Fabrication and optical properties of dichroic polarizing films based on poly(vinyl alcohol)-heteropolyacid nanocomposites[J]. Applied Physics A, 2019, 125: 828.

[4] Liu Y, Deng Y, Chen P, *et al*. Biodegradation analysis of polyvinyl alcohol during the compost burial course[J]. Journal of Basic Microbiology, 2019, 59: 368-374.

[5] Muhammad A, Mazhar A K, Zulfiqar A R. Polyvinyl alcohol: a review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2018, 58: 2119-2132.

[6] 谢锦春, 袁洪福, 闫香君, 等. 漫反射近红外光谱测定聚乙烯醇(PVA)的醇解度与挥发分含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 70-74.
Xie J C, Yuan H F, Yan X J, *et al*. Determination of alcoholysis degree and volatile matter of poly- vinyl alcohol using diffuse-reflection near infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1): 70-74.

[7] Peng M, Zhang J, Li G, *et al*. Structure and properties of comb-like non- silicone release agent: effect of alcoholysis degree and polymerization degree of precursor polymers[J]. Polymer, 2023, 281: 126142.

[8] Vatanpour V, Teber O O, Mehrabi M, *et al*. Polyvinyl alcohol-based separation membranes: a comprehensive review on fabrication techniques, applications and future prospective[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 28: 101381.

[9] Leela G, Sudhir G W, Syed I A, *et al*. A review on carboxylic acid cross- linked polyvinyl alcohol: properties and applications[J]. Polymer Engineering and Science, 2022, 62: 225-246.

[10] 董强, 凌天清, 熊出华. 聚乙烯醇分子结构对聚乙烯醇/氧化石

墨烯复合材料吸水保水性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 38-43.
Dong Q, Ling T Q, Xiong C H. Microstructure and water absorption properties of polyvinyl alcohol and preparation of polyvinyl alcohol / graphene oxide composites with high water absorbing properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(5): 38-43.

[11] Yang Q, Yang Z, Lu F, *et al*. Probing the alcoholysis degree of polyvinyl alcohol by synergistic coordination- regulated fluorescence[J]. Analytical Chemistry, 2024, 96: 4657-4664.

[12] Chen S, Yang H, Huang K, *et al*. Quantitative study on solubility parameters and related thermodynamic parameters of PVA with different alcoholysis degrees [J]. Polymers, 2021, 13: 3778.

[13] 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.

[14] Hodge R M. Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films[J]. Polymer, 1996, 37: 1371-1376.

Effect of Alcoholysis Degree on the Properties of Poly(vinyl alcohol) Films

Xiangying Meng[1,2], Hongguang Jiang[3], Daoliang Wang[2,3,4], Yue Wu[3], Lulu Su[3], Yuping Wang[1,2], Yalin Liu[1,2]
Mengqi Huang[1,2], Mingxiu Liu[1,2], Jianwei Gao[1,2]

(*1. Institute of Advanced Technology University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China; 2. USTC-Wanwei Joint Laboratory of PVA New Materials, Hefei 230026, China; 3. Anhui Wanwei Updated High-Tech Material Industry Co., Ltd, Hefei 238012, China; 4. Anhui Wanwei Advanced Functional Membrane Material Research Institute Co., LTD, Hefei 231283, China*)

ABSTRACT: Poly(vinyl alcohol) (PVA) resins with various alcoholysis degrees (78%~93%) were synthesized and cast into films, and the influence of alcoholysis degree on the various properties of PVA films was investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) testing revealed a positive correlation between the alcoholysis degrees and melting point as well as crystallinity of the PVA films. Furthermore, the tensile property tests indicate that the higher the alcoholysis degrees is, the greater the tensile strength and elongation at break of PVA films are. Intriguingly, the dissolution time of the PVA films exhibits an inverted U-shaped pattern, with the films having an alcoholysis degree of 86%~88% exhibiting the most optimal water-soluble properties.

Keywords: poly(vinyl alcohol); alcoholysis degrees; tensile property; solubility property; melting point; crystallinity