

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 醇解过程中微量水的引入对聚乙烯醇颗粒中甲醇含量的影响

贺玉舜<sup>1</sup>, 周容<sup>2</sup>, 杨胜都<sup>1</sup>, 张军华<sup>1</sup>

(1. 四川大学 高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川三联新材料有限公司, 四川 成都 610000)

**摘要:** 聚乙烯醇(PVA)的醇解以甲醇做溶剂,因此成品PVA颗粒中一般含有不低于2.0%的甲醇,如何降低PVA中甲醇含量是一个值得研究的问题。文中针对PVA 24-88中甲醇含量降低的问题,采用在醇解过程中引入少量水分的方法详细研究了干燥后PVA的醇解度及甲醇含量。结果表明,在1.0%的加水量下,PVA产物中的甲醇含量降低至0.26%。此外,详细讨论了加水量对醇解PVA样品在不同气体氛围中的热失重行为及醋酸钠含量的影响,当加水量分别为1.0%和2.0%时,醋酸钠含量仅为1.53%和1.24%,均低于无水醇解样品。同时气相色谱-质谱联用分析表明,醇解后的溶剂中甲醇和醋酸甲酯含量随加水量增加分别呈升高和降低的趋势。最后探究了干燥时间与PVA 24-88未加水醇解湿料的挥发分组成之间的关系,结果表明,随时间延长,冷凝回流组分中的甲醇和醋酸甲酯的含量分别呈现单调增加和递减趋势,且其各自含量均随干燥时间延长而逐渐降低,该结果可为聚乙烯醇实际生产难题提供指导性建议。

**关键词:** 聚乙烯醇;含水量;醇解度;溶剂组成

**中图分类号:** TQ325.9

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2025)02-0035-07

聚乙烯醇(PVA)具有水溶性、气体阻隔性、优异力学性能而具有广泛用途<sup>[1-4]</sup>。部分醇解聚乙烯醇分子链上含有部分醋酸根,使其具有两亲性<sup>[5]</sup>,醇解度的差异很大程度上决定了PVA的亲疏水性、力学性能及表面张力和分散性能<sup>[6-9]</sup>。影响PVA醇解度的因素主要有醇解温度、氢氧化钠/甲醇(碱液)的浓度<sup>[10]</sup>及醇解反应时间等。此外,醇解过程含水率对PVA醇解度有明显影响<sup>[11]</sup>,醇解度随含水率的上升而下降。醇解反应程度的表征方法包括定量核磁共振技术<sup>[12,13]</sup>、化学滴定法<sup>[14]</sup>、顶空色谱法<sup>[15]</sup>及荧光探测技术<sup>[16]</sup>等。PVA是经聚醋酸乙烯在甲醇中醇解而得,聚醋酸乙烯甲醇溶液在碱性条件下,醇解后会生成醋酸甲酯、醋酸钠,部分醇解的产品中还含有少量醋酸,经过干燥工艺后,大部分挥发份都被除去,但是最终的聚乙烯醇颗粒中一般还残留有2%~3%的甲醇、1.0%左右的醋酸甲酯和1.5%左右的醋酸钠,部分醇解产品中还含有少量醋酸。因此,通过合适方法,降低聚乙烯醇颗粒中的甲醇含量成为行业关注

的一个焦点问题。

在一些特殊应用领域如食品及香烟包装,生物医用敷料等<sup>[17]</sup>,随着国家对环境保护的重视,对PVA颗粒中的甲醇含量提出了更高要求。一般要求颗粒中的甲醇含量小于1%甚至0.5%。可以通过调整工艺参数<sup>[18]</sup>降低PVA中的甲醇水平,或者通过对颗粒再洗涤,或在干燥处理时,通入适量水蒸气的方法来获得甲醇含量低于1.0%的PVA产品<sup>[19]</sup>。

通过干燥后洗涤或者干燥过程中通入水蒸气,或者在干燥前洗涤等方法,都会明显增加工艺步骤和提高生产成本。本文提出在醇解工艺段引入少量水分,不会明显增加工艺难度和生产成本,颗粒中含有的微量水分在干燥过程中为甲醇挥发提供了通道,可望降低颗粒中的甲醇含量。本文的研究对象为聚合度2400的聚醋酸乙烯酯的甲醇溶液,在醇解过程中加入微量水分,详细研究了不同含量水分的引入(0.5%~3.0%)对醇解度控制和最终颗粒中甲醇含量的影响,发现水分子的引入降低了PVA颗粒中

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0027

收稿日期: 2024-04-09

通讯联系人: 张军华, 主要从事高分子合成化学和功能复合材料研究, E-mail: zhangjh@scu.edu.cn

的甲醇含量,使其都能降低到1.0%以下,甚至能够降低到0.26%的水平,展示了良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚醋酸乙烯酯/甲醇溶液(聚合度为2400,固含量约33%)、聚乙烯醇24-88湿料(聚合度为2400,醇解度为88%且含有溶剂的未干燥粒料):中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司;甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、冰乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

### 1.2 实验过程

**1.2.1 醇解液的配置:**准确称取40 g  $\text{NaOH}$ 加入到烧杯中,用部分无水甲醇溶解,冷却到室温后转移到1L容量瓶内,继续加入无水甲醇至刻度线,所配溶液即为1 mol/L  $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 。

**1.2.2 PVA的醇解过程:**称取20 g聚醋酸乙烯酯原液于100 mL烧杯中,采用水浴加热方式,温度控制在45 °C,在低速搅拌条件下保温10 min,用1 mL规格的注射器准确量取0.34~0.5 mL预先配置的 $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$  (1 mol/L)溶液于量筒中,同时加入0%~3.0%(相比于碱液的体积分数)的去离子水,将其与碱液搅拌均匀后一同滴入预热的聚醋酸乙烯酯原液中,在滴加时需注意立即进行加速搅拌使醇解反应均匀进行,持续反应30 min,取出醇解后的PVA固体块并收集醇解后烧杯底部的溶液,将醇解后的PVA剪裁成合适大小的颗粒,将裁剪后的颗粒放入事先准备好的与加入的碱液等当量的醋酸/甲醇溶液中,中和PVA内部与表面残留的碱液,进而终止醇解反应的进行。后将PVA颗粒在110 °C真空烘箱中烘干处理2 h。

**1.2.3 24-88湿料内部的溶剂提取:**称取40 g 24-88湿料于100 mL烧杯中,置于120 °C油浴锅中加热,持续冷凝回流90 min,用样品瓶收集挥发的溶剂,每间隔2 min更换1次样品瓶,并记录相应时间内的溶剂挥发质量,保留挥发样品以备后续GC-MS测试。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 核磁共振氢谱分析:**采用德国布鲁克公司的Bruker AVANCE AV400对样品进行核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )分析,将不同碱液添加量和加水量的PVA

醇解样品溶于氘代二甲基亚砷(400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )中,浓度约为10 mg/mL。

**1.3.2 顶空气相色谱分析:**采用美国Agilent公司生产7890B对不同加水量的PVA醇解样品进行顶空气相色谱表征。顶空条件:顶空平衡温度65 °C,平衡时间30 min,进样体积1 mL。色谱条件:DB-WAX型毛细管柱(30 m×0.32 mm ID×0.25  $\mu\text{m}$ ),检测器型号为FID,柱温40 °C,保留5 min,再以20 °C/min升温至200 °C,保留7 min,进样口温度200 °C,检测器温度250 °C,载气为高纯氮气,流速为25 cm/s,分流比26:1。

**1.3.3 气相色谱-质谱联用分析(GC-MS):**将收集到的部分醇解PVA样品挥发的溶剂进行GC-MS测试。气质联用仪型号为GCMS-QP2010Plus(日本SHIMADZU公司),初始温度为40 °C,保温5 min,然后以15 °C/min速率升温至280 °C,保持5 min。色谱条件:Rxi-5 ms型气相色谱柱(30 m×0.25 mm ID×0.25  $\mu\text{m}$ ),离子源温度为200 °C,分流比为1:10。

**1.3.4 热失重分析:**采用德国耐驰公司所产TG209F1热重分析仪对不同加水量醇解的PVA样品进行热失重分析(TGA),测试温度为40~700 °C,升温速率为10 °C/min,氮气和氧气氛围,气体流速为60 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核磁共振氢谱分析

首先探究了部分醇解度(88%)PVA的制备条件,在45 °C水浴加热条件下,醇解时间设置为30 min,制备了一系列不同碱液添加量下的PVA样品,由于在醇解反应结束后,PVA颗粒里面残存少量的碱使得醇解反应一直在进行,故需将其进入醋酸/甲醇溶液以中和PVA颗粒的残留碱液,进而终止颗粒内部的醇解反应。其醇解度( $X$ )可由 $^1\text{H-NMR}$ 上PVA相应官能团的积分面积计算得到,具体计算公式如式(1)

$$X = \frac{A_{\text{OH}}}{\frac{A_{\text{CH}_3}}{3} + A_{\text{OH}}} \quad (1)$$

式中: $A_{\text{OH}}$ 和 $A_{\text{CH}_3}$ ——分别代表羟基峰和甲基峰积分

面积。PVAc分子链中的酯基在碱液的存在下被醇解成羟基,在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, $\delta 4.2\sim 4.7$ 处为PVA的羟基特征峰, $\delta 1.95$ 处的信号为PVAc和PVA的甲基质子峰,羟基峰的出现和甲基峰的大幅降低表明了聚乙烯醇解过程的成功进行。发现碱液添加量为0.34 mL条件下,不添加水分可以制备约88%醇解度的PVA。但在加入微量水之后,其对醇解度有明显影响,由于水是直接皂化反应和副反应的催化剂,随着含水量的增加,皂化反应与副反应加快,生成的醋酸使碱液的消耗量增快,进而影响醇解过程,如图1所示,当加水量分别设置为PVAc/甲醇溶液固含量的1.0%和2.0%时, $^1\text{H-NMR}$ 谱图显示羟基峰强度呈降低趋势,而所剩余的归属于PVAc中甲基的特征峰却逐步变强,通过计算分析可知,相比于未加入微量水时醇解度有规律的降低,分别降到了81.2%和74.3%。为了使醇解度维持在88%,故在醇解过程加入微量水后必须适量增加碱液添加量以制备部分醇解(88%)的PVA样品。

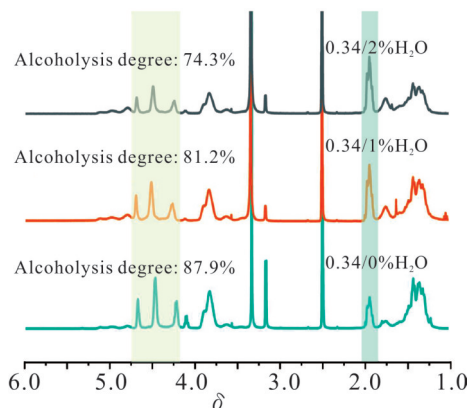


Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PVA with different amount of added water at 0.34 mL NaOH/CH<sub>3</sub>OH solution

将碱液添加量提高到0.4 mL,保持醇解时间和反应温度不变,醇解后样品的核磁谱图如图2所示。在不加入水的情况,相比于0.34 mL添加量时,醇解度升高到了93.0%。当加水量设置为0.5%时,醇解度降低到87.3%,继续提高加水量,醇解度逐渐降低,在加水量增加到3.0%时,醇解度降低到73.8%。推测其原因为加水量的增加导致用于酯交换的NaOH量减少,一部分被用于中和副反应生成的醋酸。

进一步提高碱液添加量,当增加到0.5 mL时,在不加水的常规醇解操作下其醇解度超过94%。但

随着微量水(1.0%)的引入,醇解度降到了88.0%,符合部分醇解(88%)要求,值得注意的是,继续提高水的加入量时,醇解度变化幅度较小,如图3所示,最后达到了2.0%加水量下的87.1%醇解度。

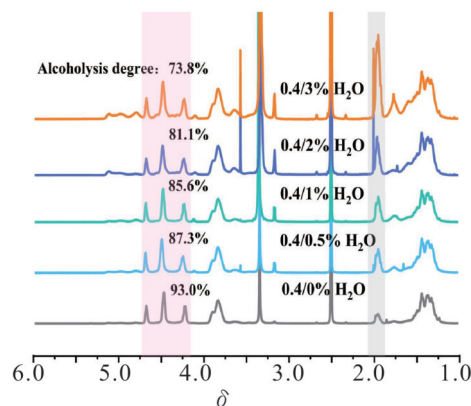


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PVA with different amount of added water at 0.4 mL NaOH/CH<sub>3</sub>OH solution

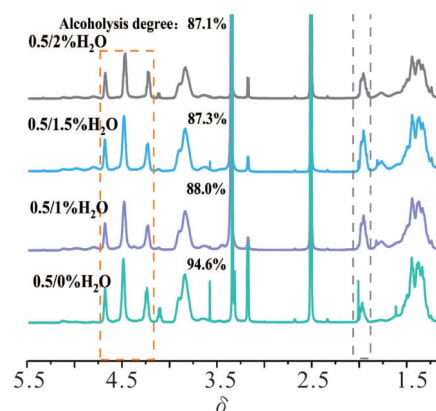


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PVA with different amount of added water at 0.5 mL NaOH/CH<sub>3</sub>OH solution

## 2.2 顶空气相色谱分析

醇解过程中微量水的引入除了会影响PVA的醇解度外,也会影响PVA颗粒中甲醇的含量。将醇解后的样品在相同条件下充分干燥后,不同加水量下的样品经顶空气相色谱表征测定其内部甲醇含量结果如图1所示。

从Tab.1中可看出,在未加入水时的醇解PVA样品中甲醇含量相对较高,达到了1.31%,相比之下微量水的引入对PVA颗粒中甲醇含量的影响非常明显,当将加水量设置为0.5%时,PVA颗粒内部的甲醇下降到0.503%,效果显著,当加水量进一步提高为1.0%时,甲醇含量达到极低水平的0.26%,仅为未加水PVA样品中甲醇含量的19.8%,所有样品中甲醇量均低于未加水醇解样品。但随着水量的继续增

加,甲醇含量并没有持续下降,而是略有上升。聚乙烯醇的干燥过程中由于颗粒表面的干燥速度大于颗粒内部的干燥速度,因此表面干燥后致密的结构阻碍了甲醇的继续挥发,导致颗粒内部的甲醇含量较高。为了给甲醇挥发提供通道,沸点比甲醇高的微量水分的引入有利于后期干燥过程中甲醇挥发。因此水分的加入明显降低了颗粒中的甲醇含量。

**Tab. 1 Test results of CH<sub>3</sub>OH content in PVA with various contents of added water**

H <sub>2</sub> O content/%	Sample mass/g	CH <sub>3</sub> OH content/%
0	0.2356	1.310
0.5	0.2146	0.503
1.0	0.2386	0.261
1.2	0.2372	0.372
1.4	0.2271	0.376
1.5	0.3512	0.400
1.6	0.2266	0.513
1.8	0.2227	0.370
2.0	0.2303	0.838
3.0	0.3096	0.626

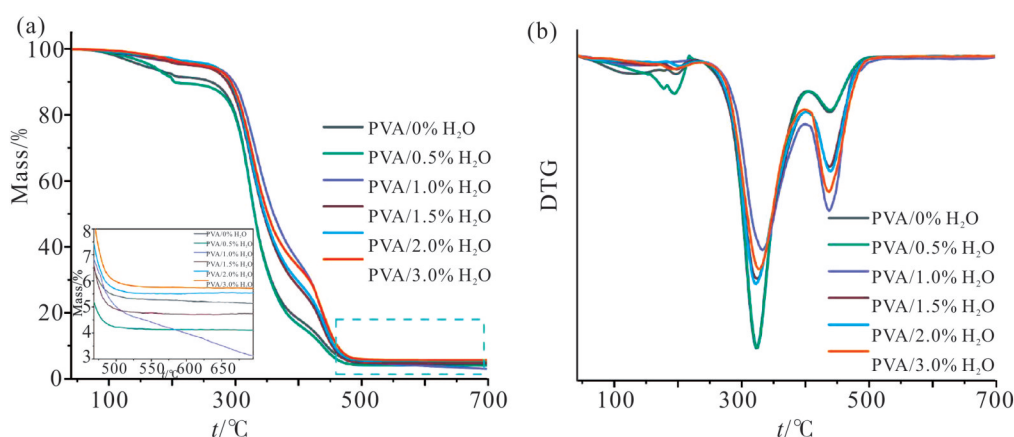
### 2.3 热失重分析

此外,研究了不同加水量下的PVA样品在氮气中的热失重行为,如Fig.4所示。PVA的热分解失重过程主要包括3个阶段,第一阶段失重是样品所吸附

的少量水蒸气的挥发导致的样品质量的减少,160~290 °C阶段伴随着PVA分子链中侧基的脱除,380~480 °C的第3阶段失重归属于PVA主链结构的坍塌和断裂。Fig.4(b)清晰地展示了热失重曲线的一阶微分曲线,其变化对应于PVA典型的热分解行为,相比于不含微量水的TGA曲线,在醇解过程中引入水后的第2阶段的初始失重温度均有不同程度的提高,显著发生在PVA/1.0% H<sub>2</sub>O样品中,提高了约10.4 °C。另一个较为明显的不同是在引入微量水时,样品的第二阶段失重率较无水时偏低,在第3阶段失重率偏高。简单举例来说,当温度为376 °C时,无水PVA样品的残重率仅为22.5%,相比之下PVA/1.0% H<sub>2</sub>O样品残重率高达43.1%,但在700 °C时的残碳率最低,低于其它样品,如Fig.4(a)中插图所示。

在醇解过程中加入微量水虽然达到了控制醇解度和降低PVA颗粒内部甲醇的目的,但同时增加了副产物醋酸钠的生成量,醋酸钠在氧气存在下受热变成氧化钠,如Fig.5(a)中插图所示,其具体含量可由样品在空气氛围中的热失重曲线末端的残重率经化学计量换算而得到,不同加水量的醇解PVA样品中的醋酸钠含量如Tab.2所示。

在所有样品中,PVA/1.0% H<sub>2</sub>O样品的醋酸钠含量为1.53%,低于无水环境的PVA样品,当加水量为2.0%时,醋酸钠含量达到最低值,相比之下其余加水



**Fig. 4 (a) TGA and (b) DTG curves of PVA samples with different water additions in nitrogen atmosphere**

**Tab. 2 Calculation results of the CH<sub>3</sub>COONa content in PVA with different amount of water added**

H <sub>2</sub> O content /%	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
CH <sub>3</sub> COONa content /%	1.65	1.99	1.53	3.72	1.24	1.77

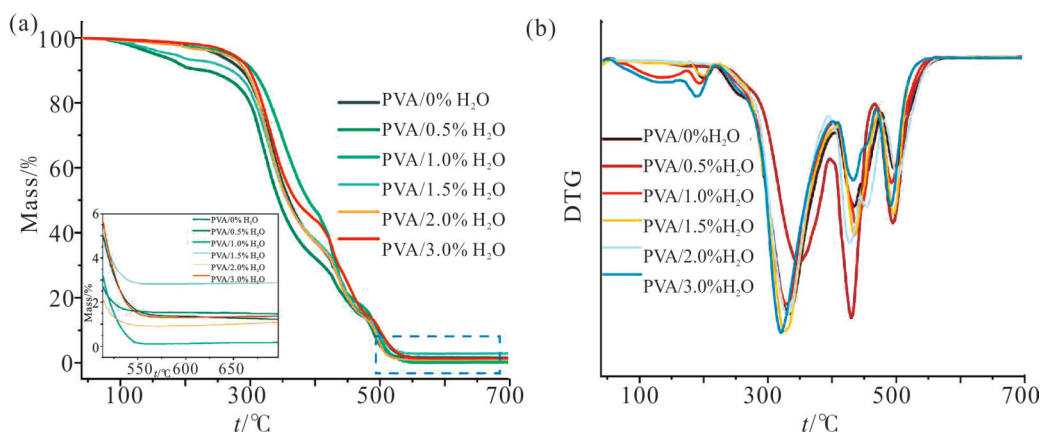


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of PVA samples with different water additions in oxygen atmosphere

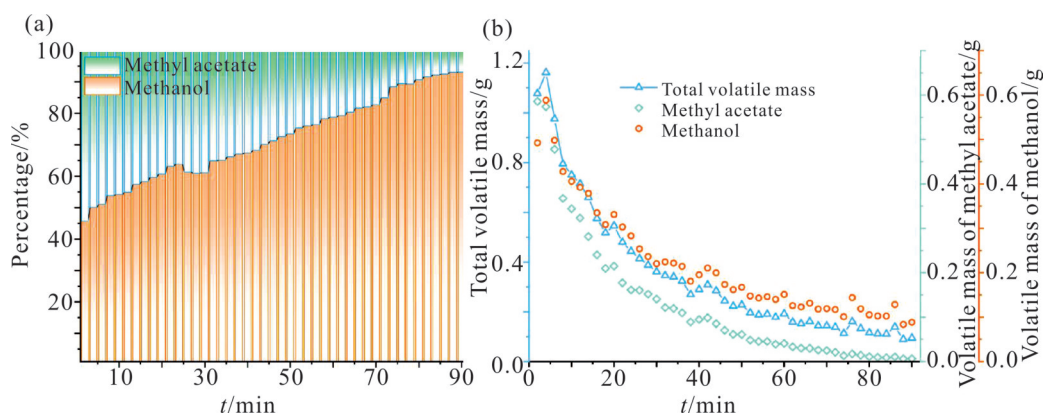


Fig. 6 (a) Solvent composition and (b) volatilization of 24-88 wet particles at 120 °C condensation reflux with different time

Tab. 3 Percentage of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  in the solvent after alcoholysis reaction with different water additions

Water content /%	0	0.5	1.0	2.0
$\text{CH}_3\text{OH}$ content /%	60.47	57.30	56.90	55.69
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ content /%	39.63	42.70	43.10	44.31

量的PVA样品均高于无水环境下醇解样品中的醋酸钠含量,可见1.0%微量水的引入可将醇解过程生成的醋酸钠含量控制在较低水平。此外,空气氛围中不同样品的失重行为也有略微差异,如Fig.5(b)所示,可明显看出在空气氛围中有4个失重区间,与氮气氛围不同的是在500 °C时该氛围中有个质量下降趋势,对应于高温下炭化产物与氧气反应以 $\text{CO}_2$ 的形式释放到空气中这一过程。

#### 2.4 GC-MS分析

为探究在醇解过程中加水这一操作对PVA醇解反应过程析出固体后所生成溶剂组分的影响,对不同含水量下的样品进行GC-MS测试,结果如Tab.3

所示。

可见在PVAc醇解为PVA固体后系统中的溶剂只包括甲醇和醋酸甲酯,且前者的含量高于后者,当加入0.5%水后,甲醇含量低于未加水样品,且随着加水量的提高呈降低趋势,说明水分引入对提高醇解液中醋酸甲酯的含量有影响。

GC-MS结果进一步给出了未加水的部分醇解型(PVA 24-88)湿料样品在高温条件下(120 °C)随时间变化的溶剂组成,包括甲醇和醋酸甲酯,其中醋酸甲酯的沸点为57 °C,低于甲醇的65 °C。如图6(a)所示,在120 °C油浴冷凝回流条件下溶剂组成随时间的增加变化极为明显,甲醇的百分含量呈现单调

增加趋势,醋酸甲酯变化趋势相反,冷凝回流初期PVA湿料颗粒中溶剂大量挥发,其中甲醇组分占比低于醋酸甲酯,仅为45.67%,在回流90 min时,溶剂挥发量仅为0.095 g,绝大部分溶剂为甲醇,其占比93.03%,Fig.6(b)展示了溶剂挥发总质量和各自挥发量的变化,对探究24-88型PVA湿料在不同受热时间下挥发分的溶剂组成具有重要意义。

### 3 结论

在醇解过程中引入少量水分可以降低PVA颗粒中的甲醇含量,1.0%的水分可以将甲醇含量控制在0.26%,相比于无水醇解样品效果较为明显,该实验方法简便且所用溶剂水具有绿色无污染优势。但水分的引入会导致部分醇解PVA的醇解度下降,为了控制88%醇解度,需要增加碱液含量。微量水的引入对颗粒中醋酸钠含量影响较为明显,其中在加水量为2.0%时,醋酸钠含量降低至1.24%,低于无水环境下醇解样品中的1.65%,有助于降低干燥颗粒中的醋酸钠含量。此外,顶空气相色谱给出了醇解过程析出固体产物后所产生的溶剂组成及其随加水量的变化情况。同时利用GC-MS探究了PVA 24-88湿料颗粒干燥过程中所挥发的溶剂组分与干燥时间的关系,结果表明随时间增加冷凝回流组分中的甲醇和醋酸甲酯的百分含量分别呈现单调增加和递减趋势,且二者各自含量均随干燥时间增加而逐渐降低,可见湿料中溶剂在干燥初期挥发速度较快,随后逐渐降低,有利于理解干燥过程中溶剂挥发情况,从而控制颗粒中挥发分的含量。

致谢:感谢中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司对本项目的支持!

#### 参考文献:

- [1] Elgharrawy A S, El Demerdash A-G M, Sadik W A, *et al.* Enhancing the biodegradability, water solubility, and thermal properties of polyvinyl alcohol through natural polymer blending: an approach toward sustainable polymer applications[J]. *Polymers*, 2024, 16: 2141.
- [2] 左文强, 李莉, 徐大伟, 等. 聚乙烯醇中空容器的制备及热处理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(7): 77-83.  
Zuo W Q, Li L, Xu D W, *et al.* Preparation of polyvinyl alcohol hollow container and its heat treatment[J]. *Polymer Materials Science & Engineering* 2022, 38(7), 77-83.
- [3] Li W, Li L, Liu Z, *et al.* Supramolecular ionogels tougher than metals[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2301383.
- [4] 孟祥莹, 蒋红光, 王道亮, 等. 醇解度对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J/OL]. *高分子材料科学与工程*, 2024. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0188>.  
Meng X Y, Jiang H G, Wang D L, *et al.* Preparation of polyvinyl alcohol hollow container and its heat treatment[J/OL]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2024. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0188>.
- [5] 张荣梅, 王爱青, 崔晓芳. 聚乙烯醇醇解度影响因素浅析[J]. *中国高新技术企业*, 2012(11): 24-25.  
Zhang R M, Wang A Q, Cui X F. Analysis of the factors influencing the polyvinyl alcohol hydrolysis[J]. *China Hi-tech Enterprises*, 2012(11): 24-25.
- [6] 刘振辉, 李文露, 李自启, 等. 不同醇解度聚乙烯醇的合成及其表面张力和分散性能[J]. *聚氯乙烯*, 2015, 43(4): 27-29.  
Liu Z H, Li W L, Li Z Q, *et al.* Synthesis, surface tension and dispersing properties of PVAs with different degree of alcoholysis [J]. *Polyvinyl Chloride*, 2015, 43(4): 27-29.
- [7] 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.
- [8] Liu X, Guan J, Lai G, *et al.* Functionalized poly(vinyl alcohol) as a novel dispersant for cement slurries: synthesis, characterization and evaluation[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 136: 109913.
- [9] 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.
- [10] 刘俊. 聚乙烯醇醇解度影响因素及力学性能研究[J]. *橡塑技术与装备*, 2019, 45(2): 16-22.  
Liu J. Study on the influencing factors of alcoholysis degree of polyvinyl alcohol and its mechanical properties[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2019, 45(2): 16-22.
- [11] 丁伟峰. 低醇解度PVA生产工艺探讨[J]. *金山油化纤*, 1999(3): 31-33.  
Ding W F. Discussion on the production process of PVA with low alcohol hydrolysis[J]. *Petrochemical Technology in Jinshan*, 1999(3): 31-33.
- [12] Raffin M, Dugas P Y, Melchin T, *et al.* Synthesis of well-defined poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) copolymers by alcoholysis of poly(vinyl acetate) synthesized by macromolecular design via interchange of xanthate polymerization, and their use as a stabilizer in emulsion (Co) polymerization of vinyl acetate[J]. *Biomacromolecules*, 2024, 25: 6060-6071.

- [13] He Y, Yang S, Zhang H, *et al.* Robust polyvinyl alcohol with broad thermoplastic window enabled by controlled citrate-plasticizing adding ways[J]. *Polymer*, 2024, 296: 126826.
- [14] 中国石化集团四川维尼纶厂. 塑料 聚乙烯醇材料 (PVAL) 第2部分:性能测定[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会, 2010: 24.
- [15] 李宇虹, 吴晓黎. 顶空色谱法快速测定超低醇解度聚乙烯醇解度[J]. *四川化工*, 2010, 13(5): 40-42.
- Lin Y H, Wu X L. Determination of the alcoholysis degree of PVA at extra-low alcoholysis by headspace gas chromatography [J]. *Sichuan Chemical Industry*, 2010, 13(5): 40-42.
- [16] 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.
- [17] Yu Z, Li B, Chu J, *et al.* Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184: 214-220.
- [18] 肖安贺. 低醇解度聚乙烯醇中甲醇含量的控制方法[J]. *安徽化工*, 2023, 49(3): 133-136.
- Xiao A H. Control method of methanol content in low alcoholysis polyvinyl alcohol[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2023, 49(3): 133-136.
- [19] 徐凌云. 一种低甲醇含量的低醇解度聚乙烯醇干燥工艺的探讨[J]. *安徽化工*, 2014, 40(6): 65-66.
- Xu L Y. Discussion on the drying process of low-alcoholysis polyvinyl alcohol with low methanol content[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2014, 40(6): 65-66.

## Influence of the Introduction of Trace Water on the Methanol Content of Polyvinyl Alcohol During Alcoholysis Process

Yushun He<sup>1</sup>, Rong Zhou<sup>2</sup>, Shengdu Yang<sup>1</sup>, Junhua Zhang<sup>1</sup>

(1. *Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China*; 2. *Sichuan Sanlian New Material Co.,Ltd. Chengdu 610000, China*)

**ABSTRACT:** Methanol (CH<sub>3</sub>OH) is used as solvent in the alcoholysis of polyvinyl alcohol (PVA), so the PVA particles generally contain no less than about 2.0% CH<sub>3</sub>OH. How to remove CH<sub>3</sub>OH from PVA is a problem worth studying. Aiming at the problem of CH<sub>3</sub>OH content reduction in PVA 24-88, the alcoholysis degree and CH<sub>3</sub>OH content of PVA after drying were figured out by introducing a trace water in the alcoholysis process. The experimental results demonstrate that the CH<sub>3</sub>OH content of PVA products decreases to 0.26% under the addition of 1.0% water. In addition, the effects of water addition on the thermogravimetric behavior and sodium acetate content of alcoholysis PVA in different atmospheres were discussed in detail. When the water addition is 1.0% and 2.0%, the sodium acetate content is only 1.53% and 1.24%, both lower than that of alcoholysis samples. Meanwhile, the results of GC-MS show that the contents of methyl alcohol and methyl acetate in the solvent after alcoholysis increase and decrease with the increase of water addition, respectively. Finally, the relationship between the time of drying process and volatilization of PVA 24-88 without adding water was explored. The results reveal that the percentage of CH<sub>3</sub>OH and methyl acetate in the condensation reflux component increases and decreases monotonously with the extension of time, and their respective contents gradually decrease with the extension of drying time. The results are conducive to providing guidance for the practical production problems of PVA.

**Keywords:** polyvinyl alcohol; water content; alcoholysis degree; solvent composition