

丁烯醛与聚乙烯醇的缩醛化反应机理*

苏 涛 肖孝辉**

(广西大学化学化工学院 南宁 530004)

石海平

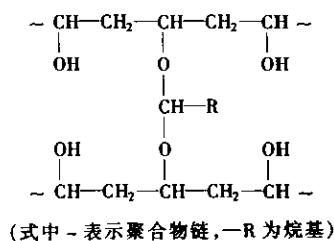
(广西卫生管理干部学院 南宁 530021)

摘 要 化学分析法及碳核磁共振研究表明,作为不饱和醛的 α -丁烯醛(巴豆醛)与聚乙烯醇在水溶液中进行缩醛化时存在着 1,2-加成与 1,4-加成两种反应方式.此机理不同于只有 1,2-加成方式的聚乙烯醇缩饱和醛化反应.1,4-加成主要导致聚乙烯醇缩丁烯醛的交联.还提出了根据化学分析结果计算聚乙烯醇缩丁烯醛的缩醛度以及这两种加成方式的分率的方法.

关键词 α -丁烯醛, 聚乙烯醇, 缩醛化

以 α -丁烯醛(巴豆醛,以下省略 α -)为代表的
不饱和醛,其聚乙烯醇(PVA)缩醛化物也有人研究^[1-7],但远不如对 PVA 缩饱和醛研究多.文献提出的聚乙烯醇缩丁烯醛(PVBE)的应用包括可溶性树脂及模塑材料^[1]、适合作纺织品整理剂和化妆品增稠剂的水溶胀性凝胶^[2]、医学上用作冰枕的含水凝胶^[3]、作为酚醛和酚醛-缩醛胶粘剂的成分以改善热稳定性及粘结强度^[4,5]、改善以聚乙烯醇为基础的光固化树脂的抗湿性和稳定性^[6],以及作聚醋酸乙烯乳液成分等^[7].

一些研究者注意到 PVBE 具有交联的倾向,例如 PVA 薄膜用丁烯醛处理后变成不溶不熔^[1].但尚未见有文献论述其原因,亦未见阐明 PVA 缩丁烯醛与 PVA 缩饱和醛在机理上有否不同.这可能是因为 PVA 缩饱和醛也会发生分子间的交联(1),使得 PVBE 交联的特点不引人注目.



我们为利用国内分散的丁烯醛资源而开展了 PVA 在水溶液中缩丁烯醛化的研究,企图用两种化学分析方法即烯键法和醛基法测定 PVBE 中的丁烯醛残基含量,以便互相对照时,发现用烯键法

测定的结果总是明显低于用醛基法测定的结果,因此我们进行 PVA 缩丁烯醛反应机理的研究.

1 实验部分

1.1 试剂

PVA, 牌号 1799, 工业品; HCl、NaOH, 分析纯; 丁烯醛, 化学纯; 十二烷基苯磺酸钠, 化学纯. 各种分析试剂, 分析纯.

1.2 化学实验

1.2.1 PVA 水溶液的缩丁烯醛反应 向烧瓶中加入 3% PVA 水溶液 200 g、丁烯醛 3 ~ 5 g、20% HCl 2 mL, 将反应物搅拌均匀封闭瓶口于室温下静置反应. 于反应时间 0 h、4 × 24 h、7 × 24 h 取样分析, 平行进行两个实验(1[#]与 2[#]).

1.2.2 粉末态 PVBE 的制备 PVA 10% 水溶液 200 g, 十二烷基苯磺酸钠 0.3 ~ 1 g, 20% HCl 8 mL, 丁烯醛 35 ~ 45 mL, 机械搅拌于 15℃ 或 25℃ 下反应 2 h. 先减压抽滤出固态产物, 然后用水多次洗涤产物并抽滤, 直至洗涤水呈中性, 且按下文(1.3)羟胺法分析不出游离醛. 真空干燥至恒重, 用 40 及 100 目筛分筛.

1.3 化学分析

1.3.1 醛基含量分析 游离醛的分析按羟胺酸碱滴定法^[8]. 本实验所用羟胺水溶液含盐酸羟胺 7 g·L⁻¹, 三乙醇胺 6 g·L⁻¹, 反应液取样约 2 g, 称重后加 10 mL 蒸馏水稀释, 先用 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液中和催化剂酸, 再加 10 mL 羟胺水溶

液室温下反应 20 min 后,用 0.05 mol·L⁻¹ HCl 滴定剩余的三乙醇胺.并做空白滴定.

该法通过将 PVBE 加盐酸羟胺加热分解,也可分析 PVBE 中的缩醛基含量.测定结果表达为样品的醛基含量 $C(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}) = VNW^{-1}$.式中 V 、 N 和 W 的意义和详细操作程序参见文献[9].

1.3.2 烯键含量分析 叙述于 1.2.1 中的 PVA 缩丁烯醛反应液,取 2 g 样品按氯化溴法^[10]测定其中烯键含量 $E(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$.另取相同浓度 PVA 水溶液 2 g 做空白试验.

粉状 PVBE 取 0.5 g 加入 50 mL 80% 乙醇,加热回流溶解 3 h,同法测定 E .

1.4 PVBE 的¹³C-NMR 分析

粉态 PVBE(粒度 < 100 目)在华东师范大学教育部光谱学与波谱学重点实验室进行固体¹³C-NMR 分析,仪器为 Bruker DSX-300.采用偶极弥散加魔角旋转(DD/MAS)方法.采样间隔时间 15 s,累加 1024 次.

2 结果与讨论

2.1 PVA 缩丁烯醛化反应及分析

假如 PVA 缩丁烯醛的机理与 PVA 缩饱和醛相同,则反应物系(1.2.1)中烯键的含量 E 应保持不变(反应不涉及烯键),表 1 显示反应物系醛基含量 C 随反应时间 t 增大而减少,表明缩醛化反应在进行.值得注意的是 E 也随反应进程而减少, E 减少的程度低于 C ,此时反应物系外观仍为液态、均相.此现象表明缩醛化反应过程中原丁烯醛的烯键有一部分消失.

Table 1 Results of analysis for acetalization reaction of butenal with PVA^{*}

$t(\text{h})$	$E(\times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1})$		$C(\times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1})$	
	1 [*]	2 [*]	1 [*]	2 [*]
0	2.462	3.145	2.488	3.146
4 × 24	2.292	2.830	2.096	2.769
7 × 24	2.050	2.583	1.862	2.399

^{*} The starting concentrations of butenal for 1^{*} and 2^{*} were different.

当反应进行 12 × 24 h 后,反应物系的粘度大至无法用旋转粘度计(NDJ-1 型,最大量程 100 Pa·s,上海分析仪器厂)测量,成为含水凝胶状.而未进行缩丁烯醛化的同一 PVA 水溶液粘度仅为 0.013 Pa·s.

2.2 粉末态 PVBE 的制备及化学分析

制得的 PVBE 粉粒 98.42% (质量分数)可通过 40 目筛,66.71% 通过 100 目.产物在室温下不溶于下列溶剂:水、乙醇(无水、50%、30%)、甲醇、异丙醇、丁醇、苯、甲苯、丙酮、四氢呋喃.在二甲基甲酰胺、乙二醇、95% 和 60% 的乙醇中溶胀.在 80% 乙醇和二甲基亚砷中部分溶解.

PVBE 分析结果见表 2.假如 PVA 缩丁烯醛化反应不涉及烯键,则应有 $E = C$,但滴定结果表明 $E < C$.

Table 2 C and E values of solid PVBE

Sample	$C(\times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1})$	$E(\times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1})$
1	4.588	2.200
2	4.276	2.057
3 [*]	4.343	2.163
4 ^{**}	3.581	1.965

^{*} Reaction temperature: 25℃, otherwise 15℃

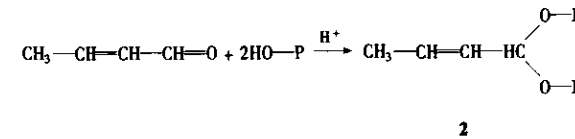
^{**} Butenal: 35 mL, otherwise 40 ~ 45 mL

2.3 PVA 缩丁烯醛化的反应机理

综上所述,丁烯醛与 PVA 的缩醛化反应有如下值得注意的特点.(1)PVBE 中丁烯醛残基上的烯键在反应中会部分消失;(2)固态 PVBE 丁烯醛残基上的烯键含量低于由缩醛基折算的醛基含量;(3)缩醛化程度较高的固态 PVBE 难溶于各种溶剂,分子间似有较多的交联.(4)PVA 的稀水溶液经充分缩丁烯醛化后,形成粘度大至无法测量的含水凝胶.

这些现象表明 PVA 缩丁烯醛化与 PVA 缩饱和醛化的反应机理可能有所不同.我们认为丁烯醛与 PVA 缩醛化时,有 α 、 β 不饱和醛与羟基的 1,2-加成与 1,4-加成并存.与此类醛与低分子醇反应的情况^[11-14]相类似,而 PVA 缩饱和醛化反应只有 1,2-加成.此 1,4-加成被认为是 Michael 加成类型的反应^[11].

1,2-加成可用下式表示(式中—P 代表 PVA 分子中除一个羟基以外的其余部分):



这种缩醛化方式为一分子丁烯醛与二个 PVA 羟基结合,烯键不变,且一般认为是可逆的.由于上式最右端两个缩醛基联结在同一个碳原子上,距

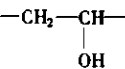
Table 4 Assignments for peaks in Fig. 1

δ^* Measured	195	130	103	99.8	72.6	64.6	44.0	38.5	18.5
C atoms assigned	—CHO								
Notes			1,2- Addition	1,4- Addition	From PVA	From butenal	Depend on neighbor C subet by —OH or —OR		

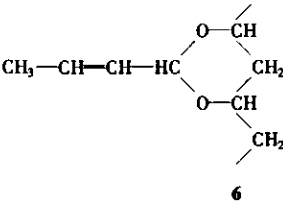
* 3 Effective figure taken

我们提出根据 1.3 节分析方法测得的 PVBE 中缩醛基含量(表达为醛基含量)和烯键含量计算其 PVA 缩丁烯醛化度的简化方法如下. 本文仅讨论完全醇解型 PVA, 其侧基中酯基仅占 1%, 并将其忽略为零.

若不考虑中间产物(4)及少量端基(本实验所用 PVA 平均每 900 个链节有 1 个端基), 则 PVBE 中存在且只存在三种链节. 一种是原 PVA 链节未经缩醛化, 其摩尔质量为 $44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在固体 PVBE 中的含量为 $L_1(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$:

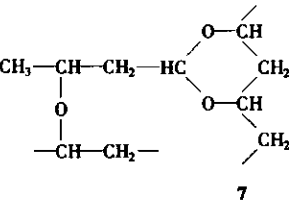


第二种为 1,2-加成产物, 摩尔质量为 140, 在固体 PVBE 中的含量为 L_2 :



L_2 可由 PVBE 的烯键含量测出, 即 $L_2 = E$. 上式中两个 PVA 链节按头-尾连接方式绘出, 但连接方式换成头-头或尾-尾, 或此分子内缩醛换为分子间缩醛(1), 均不影响计算结果. 下式(7)亦同.

第三种为 1,4-加成产物, 摩尔质量为 184, 含量为 L_3 :



上文(4)与(5)分别是(6)与(7)的简写而已. L_3 可由缩醛基总量减去 1,2-加成缩醛基量得出, 即由 PVBE 的醛基含量 C 与烯键含量 E 之差算出, 故 $L_3 = (C - E)$.

中间产物(4)带有醛基, 在测定 PVBE 中缩醛基含量时假定会被完全测出并计入 C , 但它不带烯键, 在测定 E 时无效应. 为简化起见将(4)计入 1,4-加成产物. 对 1 g 固体 PVBE 而言, 下式成立:

$$44L_1 + 140L_2 + 184L_3 = 1$$

因此可算出:

$$L_1 = \frac{1 - 140L_2 - 184L_3}{44}$$
$$= \frac{1 - 140E - 184(C - E)}{44} \tag{1}$$

PVA 的缩醛化度 D 的定义是 PVA 中的羟基转化为缩醛基的分率. 因此以 1 g PVBE 中已缩醛化了的羟基数(包括 1,2-和 1,4-加成)除以羟基总数即为此 PVBE 的缩醛化度:

$$D = \frac{2L_2 + 3L_3}{L_1 + 2L_2 + 3L_3} \times 100\% \tag{2}$$

将 $L_2 = E$ 和 $L_3 = C - E$ 以及式(1)代入式(2)即可解得 D .

若以 PVBE 中参与 1,2-加成的羟基数占已缩醛化的羟基总数的分率为 1,2-加成的分率, 记作 $R_{1,2}$, 同法定义 $R_{1,4}$, 则 $R_{1,2} = 2L_2/(2L_2 + 3L_3) = 2E/[2E + 3(C - E)]$. $R_{1,4} = 3(C - E)/[2E + 3(C - E)]$. 本文中用于¹³C-NMR 测试的样品, 由 $E = 2.200 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ 和 $C = 4.588 \times 10^{-3}\text{ mol/g}$ 计算得 $D = 66.8\%$, $R_{1,2} = 38\%$, $R_{1,4} = 62\%$.

如何改变反应条件来控制两种加成方式的比率, 以制得合乎应用要求的 PVBE 产物, 是需要进一步研究的课题. 关于反应条件如温度、时间、介质 pH 值、丁烯醛以及 PVA 浓度对两种加成方式的比率的影响, 我们将另文发表其研究结果.

REFERENCES

- 1 Wushakov S N(乌沙科夫). Trans by Shenyang Xinsheng Enterprise Co. (沈阳新生企业公司译). Polyvinyl Alcohol and Its Derivatives(聚乙烯醇及其衍生物). Vol 2(第二册). Beijing(北京): Chinese Industrial Press(中国工业出版社), 1965. 217
- 2 Kosche H. Ger patent, C08f, Ger 1046887. 1959-06-18
- 3 Yoshitake T. Jpn patent, C08f, JP 54 125287. 1979-09-28
- 4 Brodskii G Sh, Derevyanko R Sh, Kamenskii I V, Kandela V I, Margunova E T. US patent, C08g, SU 286233. 1970-11-10; C09j, SU 304284. 1971-05-25
- 5 Derevyanko R Sh, Kamenskii I V, Kandela V I, Margunova E T. US patent, C09j, SU 494405. 1975-12-05
- 6 Royen U, Studenroth R. Ger patent, G03f, DE 4004054. 1991-08-14
- 7 Kanzaki T. Jpn patent, C09d, JP 73 09098. 1973-03-20
- 8 Chen Yaozu(陈耀祖). Organic Analysis(有机分析). Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1981. 252
- 9 Fudan University(复旦大学编). Experimental Technology for Macromolecules(高分子实验技术). Rev ed. Shanghai(上海): Fudan Univ Press(复旦大学出版社), 1996. 226
- 10 Zhang Zhixian(张志贤), Zhang Ruigao(张瑞镐). Quantitative Analysis of Organic Functional Groups(有机官能团定量分析). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1990. 619
- 11 Streitwieser A Jr, Heathcock C H. Introduction to Organic Chemistry, 3rd ed. New York-London: Macmillan, 1989. 539; 876
- 12 Baxter W F. Crotonaldehyde. In: Mark H F, Othmer D F, Overberg C G, Seaborg G T. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed. Vol 7. New York: John Wiley & Sons, 1979. 207 ~ 218
- 13 Fleig W, Reichsant Wirtschaftsausbau Chem. Ber Prof-Nr 093, BP52020 US Dept. Commerce Tech Serv, 1942. 1073 ~ 1108
- 14 Nanjing University(南京大学编). Organic Chemistry(有机化学), 2nd ed. Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1965. 283 ~ 284
- 15 Streitwieser A Jr, Heathcock C H. Introduction to Organic Chemistry, 3rd ed. New York-London: Macmillan, 1989. 341
- 16 Abraham R J, Loftus P. Proton and ¹³C-NMR Spectroscopy. Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore: John Wiley & Sons, 1983. 196
- 17 Song Hong(宋宏). Research and Determination of Polymer Materials(高分子材料的研究与测定). Dalian(大连): Press of Dalian Institute of Technology(大连工学院出版社), 1988. 150

MECHANISM OF ACETALIZATION REACTION OF BUTENAL WITH POLY(VINYL ALCOHOL)

SU Tao, XIAO Xiaohui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

SHI Haiping

(Guangxi College of Sanitary Administration, Nanning 530021)

Abstract Chemical experiments and carbon nuclear magnetic resonance studies showed that there were two addition manners, 1, 2- and 1, 4-additions when α -butenal (crotonaldehyde), as an unsaturated aldehyde, conducted an acetalization reaction with polyvinyl alcohol. This mechanism is different from that for the acetalization reaction of polyvinyl alcohol with saturated aldehydes, which has only 1, 2-addition. Crosslinking in polyvinyl butenal was mainly resulted from the 1, 4-addition. Methods for calculating the acetalization degree and the ratio of 1, 2- and 1, 4-additions according to the results of chemical analysis have also been suggested.

Key words α -Butenal (crotonaldehyde), Poly(vinyl alcohol), Acetalization