

聚乙烯醇非均相法环氧乙烷衍生化反应的研究*

吴致宁 杨锦宗

(大连理工大学精细化工系 大连 116012)

摘 要 采用聚乙烯醇与环氧乙烷非均相加合反应合成了不同环氧乙烷结合量的羟乙基化聚乙烯醇(HEPVA)。在通过 ^{13}C -NMR 和 IR 对产物进行表征的基础上,讨论了反应与 PVA 空间立构性及结晶性间的关系,证明了 HEPVA 中聚氧乙烯链的存在,且其含量增长速率随反应深度的增加而增大。

关键词 ^{13}C -核磁共振,聚合物空间立构,高分子反应,聚乙烯醇羟乙基化

聚乙烯醇(PVA)与环氧乙烷(EO)加合反应产物——羟乙基化聚乙烯醇(HEPVA),作为一种早期开发的高分子材料,在EO结合量较低(25%以下)时曾作为树脂被加工成包装膜材料,而在EO结合量较高时则用作高档纱线的上浆剂使用。其合成路线,通常有以水作为膨润剂(swelling agent)^[1,2]或以C5—C15的惰性烃类为介质^[3]两种方法,其中后者付产物聚乙二醇(PEG)少,可重复性较高,工艺简便。

Baudin 等曾对低EO结合量的HEPVA进行了 ^{13}C 核磁共振波谱分析^[4],其检测结果,在HEPVA的分子侧链中仅含有 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —基团,而未有聚氧乙烯链(PEO)存在。

本文在进行侧链反应型高分子染料的合成研究过程中,为提高PVA的亲核反应活性,采用非均相法合成了不同EO结合量的HEPVA中间体,并对其进行了 ^{13}C -NMR和IR表征,证明PVA三种立体异构链段的仲羟基存在着反应活性差异,而且HEPVA分子中有一定的PEO链段存在。

1 实验部分

1.1 羟乙基化聚乙烯醇(HEPVA)的合成

在装有干燥管,回流冷凝器和分水器的烧瓶中首先将PVA与适量甲苯共沸法脱除结合水至分水器中无水滴出现。冷却后过滤出PVA原料,保存于干燥器中备用。

在釜体预冷(至5℃)后,在釜内加入3g除水PVA,45ml甲苯及定量EO,密闭后,充氮数次置换釜内空气,电磁搅拌下油浴加热至95—100℃间反应,反应时间以体系由出现最大压力到降至0.05MPa的时间计。体系冷却后放空,过滤,得固体产物,产物用水-甲醇溶解沉淀法洗涤数次,以除去可能存在的少量聚乙二醇(PEG),然后于60℃真空烘箱内干燥,产品称重并计算:

* 1992-09-14 收稿;国家自然科学基金资助项目部分工作

$$\text{EO 结合量} = \frac{W_{\text{HEPVA}} - W_{\text{PVA}}}{W_{\text{HEPVA}}} \times 100\%;$$

$$\text{EO 转化率} = \frac{W_{\text{HEPVA}} - W_{\text{PVA}}}{0.891 \times V_{\text{EO}}} \times 100\%.$$

式中, W_{HEPVA} : 产品 HEPVA 重, g; W_{PVA} : 原料 PVA 重, g; V_{EO} : 原料 EO 体积, ml.

1.2 HEPVA 的分析与表征

1.2.1 ^{13}C -NMR 分析: 采用 JEOL F $\times$ 90QFT NMR 波谱分析仪.

宽带去偶谱 (^{13}C -NMR/COM) 测定条件: 溶剂 D 20; 样品管外径 5 mm; 测定温度 60°C; 脉冲重复时间 6—8 s, 脉冲倾角 $\theta = 60^\circ$; 谱宽 5000 Hz; 8 K 数据点. 以 $\delta_{\text{DMSO-d}_6} = 40.50$ 为内标.

^{13}C NMR-DEPT/COM 测定条件: $\theta = 135^\circ$, 其余同上.

1.2.2 红外光谱分析: 采用日立公司产 260-50 型红外分光光度仪测定. 粉末法, 检测范围 400—4000 cm.

2 结果与讨论

2.1 HEPVA 的合成及分析

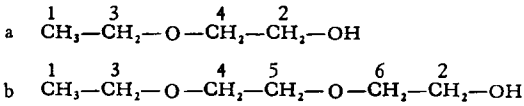
采用先将聚乙烯醇 (PVA-117) 原料共沸法(甲苯为带水剂)脱水后, 在压热釜中氮气保护下以甲苯为反应介质, 环氧乙烷 (EO) 以一定配比一次加料的方法, 合成了不同 EO 结合量的 HEPVA 产品(表 1).

Tab. 1 Parameters of adduction of PVA with EO at 95—100°C

Sample No.		HEPVA1	HEPVA2	HEPVA3	HEPVA4	HEPVA5	HEPVA6
Reactants	EO (ml)	1.00	2.40	3.40	5.10	6.80	9.00
	PVA(g)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Max. pressure (MPa)		0.20	0.25	0.30	0.38	0.43	0.50
Addct. time (h)		6.7	9.5	10.5	14.3	15.0	16.0
EO content % (w)		9.10	18.5	25.3	46.4	53.1	64.3
EO conversion (%)		33.7	33.1	33.8	57.3	52.7	60.0

原料 PVA 和不同 EO 结合量的 HEPVA 经用醇洗涤以除去可能的 PEG, 采用 ^{13}C -NMR 测定得到的结果如图 1 至图 4. 在 PVA 的 ^{13}C -NMR 谱图中, 可见两组亚甲基和次甲基峰, 由文献[5]结果可知, 这是由于 PVA 大分子内存在着立体异构的链段所造成的. 根据 Schaefer 等人的工作^[6], 其位于 $\delta = 66.6, 67.9(68.1), 69.4$ 的组峰由低场到高场分别对应与 rr、mr 和 mm 三种立体异构链段中的次甲基, 并且其积分强度(Integrated intensities) 与三种立构序列中碳原子的个数成正比例关系. 即使在宽带去偶条件下, 这种正比关系不受 NOE 效应的影响.

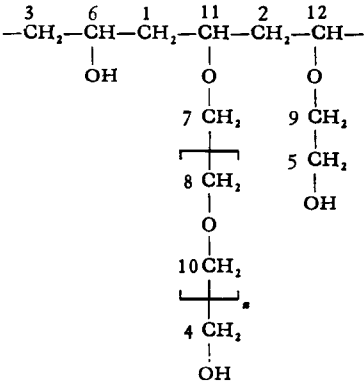
由于存在立体异构和 EO 多个加成形成 PEO 链段的可能性, HEPVA 的 ^{13}C -NMR 谱图较为复杂. 文献中仅有类似结构的模型化合物 a、b 的 ^{13}C -NMR 化学位移数据(表 2)可供参考:



Tab. 2 Chemical shift of compounds a and b in ¹³C-NMR spectra (CDCl₃, 60°C)^[7]

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
a	15.0	61.6	66.6	72.1		
b	15.0	61.4	63.5	66.6	69.9	72.8

参照上述 a, b 化合物的化学位移变化趋势,可以断定 HEPVA 分子中存在至少由两个以上 EO 加成形成的 PEO 链段。在如下 HEPVA 的示意结构中, HEPVA¹³C-NMR 谱图中的各峰归属如表 3。



Tab. 3 Chemical Shift in ¹³C-NMR spectrum of HEPVA (DMSO, 60°C)

C1	C2	C3	C4	C5	C6
		45.16			66.61
42.99	43.58	45.70	62.06	62.49	67.91
		40.13			68.07
					69.43
C7	C8	C9	C10	C11	C12
68.91	71.16	71.54	73.33	75.88	76.58

从原料 PVA 和 HEPVA2 产物的红外光谱图对照,可以看到 1066 cm⁻¹ 处出现的伯 C—O 伸缩振动吸收带,也证明了产物中 EO 加成链段的存在。

2.2 PVA 立体异构与反应活性关系

对比于 PVA 的 ¹³CNMR 图,可以看到属于 PVA 链段特征峰对强度随着 HEPVA 结合 EO 量的增加而降低(图 1 至图 4)。但从代表三种立构序列比例的次甲基吸收峰在每张谱图中的相对强度(表 4)来看,其降低的程度有所不同。这种次甲基峰积分强度的差异,反映出产物中三种立体异构段含量的差别。从而进一步说明三种立体异构链段在所采用的 EO 加成反应条件下表现出不同的活性,即随着 EO 结合量在一定范围内增加时 mm 立构链段反应量最多, mr 立构次之, rr 立构反应量最小。

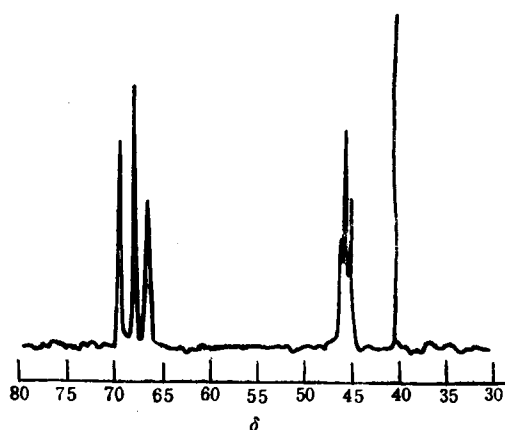


Fig. 1 22.6MHz ^{13}C -NMR spectrum of PVA-117 (DMSO- d_6 , 60°C)

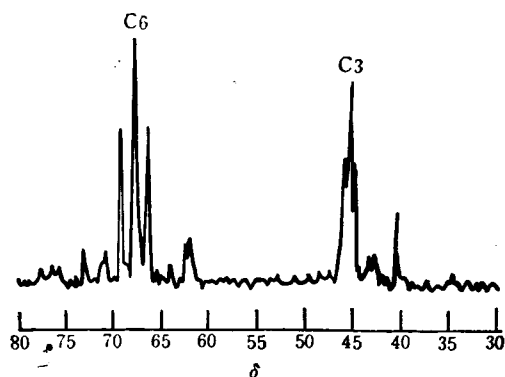


Fig. 2 22.6MHz ^{13}C -NMR spectrum of HEPVA2 (DMSO- d_6 , 60°C)

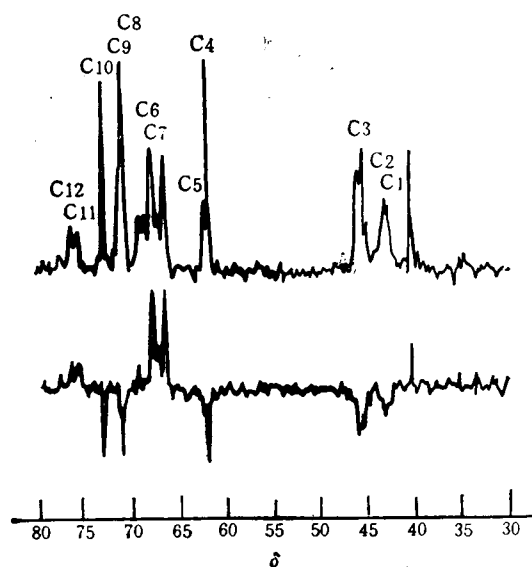


Fig. 3 22.6MHz ^{13}C -NMR spectrum of HEPVA4 (DMSO- d_6 , 60°C)

Tab. 4 Triad comonomer distribution for PVA and HEPVA

Triad	PVA			HEPVA2			HEPVA4		
	rr	mr	mm	rr	mr	mm	rr	mr	mm
Chemical shift	66.61	68.07	69.43	66.61	68.07	69.43	66.61	68.07	69.43
Relative intensity	0.2445	0.4062	0.3493	0.2782	0.4395	0.2823	0.3938	0.4117	0.1945
Ratio	1.00	1.68	1.43	1.00	1.58	1.01	1.00	1.05	0.49

从红外光谱的测定结果,也可得到相似的推论:由 Murahashi 等人提出的按 PVA 在 IR 谱图中 916cm^{-1} 和 849cm^{-1} 的吸收峰强度 (D) 计算其等规度的经验式^[6]:

$$\text{Syndio}\% = 60(\text{D}_{916}/\text{D}_{849}) + 7$$

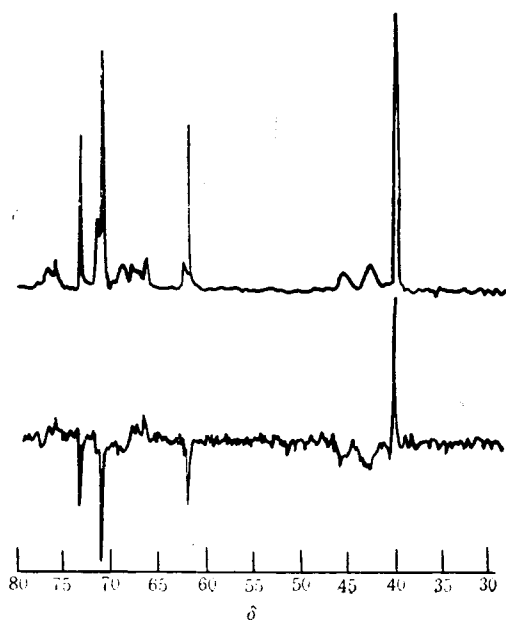


Fig. 4 22.6 MHz ^{13}C -NMR spectrum of HEPVA6 (DMSO- d_6 , 60°C)

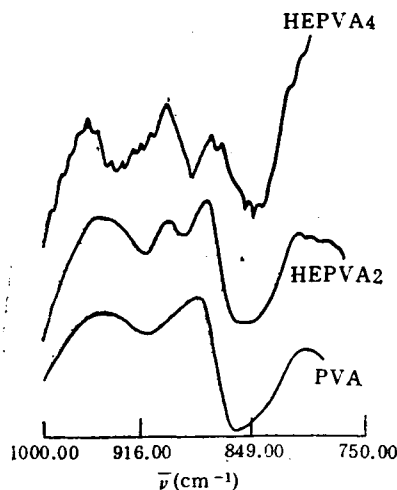


Fig. 5 Comparison of the absorbance between 1000—750 cm^{-1} in FT-IR spectra of PVA, HEPVA2, and HEPVA4

$$\text{Iso}\% = -78(\text{D}916/\text{D}849) + 59$$

$$\text{Hetero}\% = 18.7(\text{D}916/\text{D}849) + 34$$

以及图 5 中,随 HEPVA 结合 EO 含量的提高,D916/D849 呈增加的趋势。可见 Iso% 下降最大,而 Hetero% 相对于 Syndio% 也呈下降趋势。

这种 PVA 分子中不同立构区域的反应活性差异可以从结晶程度和立构序列的相互关系得到解释: 由于 PVA 分子的侧基羟基体积较小,空间位阻较小而易于进入晶格,因而即便是无规 PVA 也是高度可结晶的。在三种立构序列中,rr 立构链段最容易呈现平面锯齿形排列,有利于链段之间的紧密堆砌,因而结晶成度最高。而 mm 则堆砌得相对最为疏松,结晶程度最低,即三者链段的结晶性呈现由高到低的排列为: $rr > mr > mm$ 。在以甲苯为介质的 EO 与 PVA 加合反应体系中, PVA 不溶于甲苯,EO 部分溶解于甲苯,形成一个液固两相反应体系。这就意味着固相中结晶度较低的区域有利于 EO 分子在其中扩散,发生反应,即在三种立体异构链段中,mm 部分较快参与 EO 的加成反应。这也说明在 EO 结合量较低时,在这一体系中 EO 与 PVA 反应是扩散控制的。而当 EO 结合量较高时,由于聚乙烯链的作用,一方面降低了 HEPVA 链段的规整度和结晶度,另一方面使 HEPVA 在甲苯中呈溶胀状态,HEPVA 分子中羟基可以和 EO 较为均匀地进行反应。

2.3 HEPVA 中 PEO 链段的含量

由图 2、图 3、图 4 可以看到,随 EO 结合量的增高,原有 PVA 链段的特征吸收峰(C3, C6) 相对强度在降低,而由于 EO 加成的吸收峰,其强度增加程度则不尽相同。其中代表单个 EO 加合产物的 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —侧基的吸收峰(C5, C9) 强度相对于代表

PEO 链段的吸收峰 (C4, C7, C8, C10) 强度增加得较为缓慢, 尤其是在 EO 结合量较多的 HEPVA4 和 HEPVA6 谱图中。这说明在 PVA 和 EO 的加成反应中, 在反应初期由于 HEPVA 侧基上大量存在的是仲羟基。由 EO 加合形成的伯羟基很少, 尽管伯羟基的加合反应活性比仲羟基高, 但从反应几率看, 应该是仲羟基与 EO 的加合反应占优势的; 而当 EO 结合达到一定量后, 则 PEO 链段的含量也迅速增加。

参 考 文 献

- [1] du Pont Co. *USP* 2, 434, 179 (*Chem Abstr*, 42:2614)
- [2] Cohen SG, Haas HC. *J Polym Sci*, 1953, 9:193
- [3] Scardigia F. *USP* 3,099, 646
- [4] Baudin G. *CR Seances Acad Sci*, 1982, Ser 2:187 (*Chem Abstr*, 96: 200330)
- [5] Wu TK, Ovenall DW. *Macromolecules*, 1973, 6:582
- [6] Schaefer J, Natusch D. *Macromolecules*, 1972, 5: 416
- [7] Sadtler Res Lab. Sadtler Standard Carbon-13 NMR, Division of Bio-rad Lab, Inc, 1980, C692, C2865
- [8] Murahashi S, Nozakura S, Dumi M, et al. *J Polym Sci*, 1966, B 4:65

STUDIES ON HETEROPHASIC ETHOXYLATION OF POLY(VINYL ALCOHOL)

WU Zhining, YANG Jinzong

(Department of Fine Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract Through heterophasic adduction between the hydroxyl group of poly (vinyl alcohol) (PVA) and ethylene oxide (EO), hydroxyethyl poly (vinyl alcohol) (HEPVA) with different contents of combined EO were obtained. The relationship between tacticity of PVA and its ethoxylation reactivity was discussed based on structural characterization of HEPVA by ^{13}C -NMR and IR Spectroscopy. The different rates of increase on the content of polyoxyethylene chain in different reaction stages were also discussed.

Key words Microtacticity of polymer, ^{13}C -NMR, Reaction with polymer, Hydroxyethyl poly (vinyl alcohol)