

聚氧化乙烯和聚醋酸乙烯酯在超声波辐照下接枝反应的研究*

李文端 徐 僖

(成都科技大学高分子研究所)

摘 要

本文分别研究了聚氧化乙烯 (PEO) 和 聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 在苯溶液中的超声波辐照降解, PEO 与 PVAc 在苯溶液中的超声波辐照共聚反应. 实验证明, 降解反应可用 Ovenall 方程描述. 用 IR、NMR 和 DTA 分析了在超声波辐照作用下 PEO 与 PVAc 在苯溶液中生成的共聚物的结构, 证明所得产物主要为接枝共聚物, 将浓度为 1% 的 (PEO-PVAc) 苯溶液在频率为 18.2 kHz、逆变器主回路输入电流为 2.0 安的超声波强度下, 辐照 10 分钟, 共聚物的产率为 10.54%, 接枝点密度为 33.3%, 平均接枝链长为 17.

在油田开发中, 需要一种既有减阻性, 又有一定吸附性的高分子化学剂. PEO 是一种优良的减阻剂, 但吸附性差. 聚乙烯醇 (PVA) 的分子含有羟基, 对沙岩有较高的附着力, 但摩阻较大. 如能获得 PEO 与 PVAc 的嵌段或接枝共聚体, 然后将其水解, 将得到一种兼具 PEO 和 PVA 性能, 可供油田开发用的新高分子材料.

环氧乙烷的聚合系按离子型历程进行, 醋酸乙烯酯的聚合一般按自由基历程进行, 因此难于直接从该两种单体合成共聚物. 本文采用超声波技术, 在超声波辐照下, 使 PEO 和 PVAc 在其苯溶液中断链, 产生大分子自由基, 通过 PEO 的自由基与 PVAc 的自由基的再化合和传递制取 (PEO-PVAc) 共聚物.

本文对超声波强度、溶液浓度和辐照时间等因素对 PEO、PVAc 在苯溶液中降解的影响进行了研究, 对 PEO 与 PVAc 在苯溶液中的超声波辐照接枝反应的条件, 共聚物的产率、组成和结构进行了初步的探索.

实 验 部 分

1. 试样的提纯

(1) PEO 的提纯 以水:乙醇 (1:1) 为溶剂, 在 1% 的试样溶液中加入 1% 冰醋酸, 在 20℃ 时用乙醚进行沉淀、洗涤. 提纯后的 PEO 为无色; 按 $[\eta] = 3.97 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.666}$ (25℃, 苯) 计算^[1], $\bar{M}_v = 1.29 \times 10^6$; 灰分含量 0.09%. (2) PVAc 的提纯 以丙酮为溶

* 1981 年 12 月 10 日收到; 涂红、谭祖跃同志参加了部分实验工作.

剂,用水:甲醇(1:1)混合沉淀剂进行分级沉淀提纯^[3]. 提纯后 PVAc 为无色;按 $[\eta] = 5.63 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.62}$ (30°C, 苯) 计算^[3], $\bar{M}_v = 6.3 \times 10^5$; 灰分含量 0.094%.

2. 实验装置

采用 KCF-A 型可控硅超声波发生器, 频率 18.2 kHz, 总功率 600W, 声功率可调节, 通过控制逆变器主回路输入电流调节声强, 探头表面镀铬. 图 1 所示为反应器装置. 反应前通 N_2 , 置换反应器内空气; 反应时通 N_2 , 保持反应器内为正压. 通过改变夹套内的水温和流量调节反应温度.

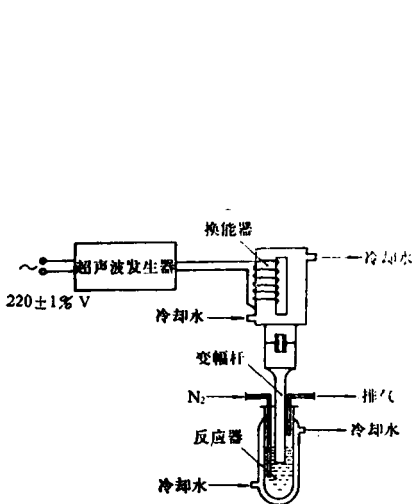


图 1 超声波辐照反应器

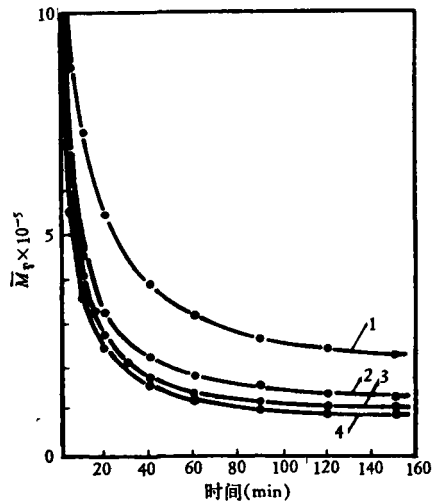


图 2 在不同声强下 PEO 在 0.5% 苯溶液中的降解曲线
1, 1.0A; 2, 1.5A; 3, 1.8A; 4, 2.0A

3. PEO 和 PVAc 的超声波辐照降解

(1) PEO 的辐照降解 在浓度为 0.5% 的 PEO 苯溶液中加入少量 ($1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 对叔丁基邻苯二酚(自由基终止剂), 在 1.0、1.5、1.8 和 2.0 A 四种声强下, 在 $27 \pm 2^\circ\text{C}$ 进行降解反应. 辐照后的试样先减压浓缩, 加入过量乙醚沉淀, 再离心分离, 真空干燥至恒重, 然后测定分子量. 图 2 所示为在不同声强时 PEO 在 0.5% 苯溶液中的降解曲线. (2)

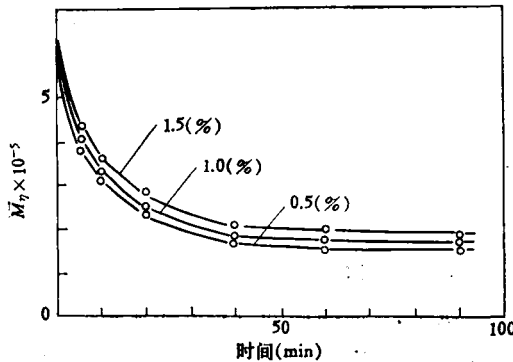


图 3 PVAc 在不同浓度的苯溶液中的超声波降解曲线
(声强为 2.0A)

PVAc 的辐照降解 在浓度为 0.5%、1.0% 和 1.5% 的 PVAc 苯溶液中分别加入少量对叔丁基邻苯二酚,在不同辐照强度下,在 $27\pm2^{\circ}\text{C}$ 进行降解反应. 将降解后的溶液倾入过量的石油醚中,在 0°C 沉淀. 用乙醚洗涤沉淀二次,真空干燥至恒重,测定分子量. 图 3 是声强为 2.0A 时 PVAc 在苯溶液中的降解曲线.

4. PEO-PVAc 混合物在苯溶液中的超声辐照接枝

将 1% PEO-PVAc(1:1) 苯溶液在 $27\pm2^{\circ}\text{C}$ 进行超声辐照, 然后按图 4 程序分离. 表 1 所列为分离结果.

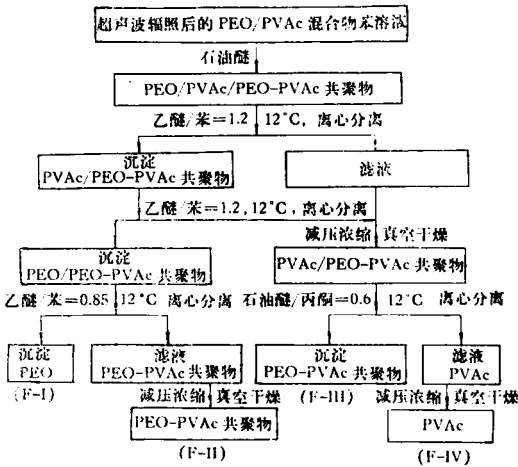


图 4 PEO、PVAc 和 (PEO-PVAc) 共聚物的分离程序

5. 共聚物的鉴定

通过红外光谱,检测试样是否含有 PEO 和 PVAc 的特征基团;通过差热分析,区别试样与其组成相同的 PEO-PVAc 共混物;通过元素分析,计算试样的组成;再通过核磁共振氢谱分析测定试样分子中所含各类氢原子的相对比例,明确共聚物的结构.

表 1 在不同反应条件下从反应产物中分离出的各组分的重量

试 样	声 强 (A)	辐照时间 (min)	重 量 %			
			PEO (F-I)	PVAc (F-IV)	共 聚 物	
					(F-II)	(F-III)
1	1.0	20	48.46	48.84	2.14	2.08
2	1.5	20	49.29	46.34	1.19	4.80
3	2.0	5	46.80	46.28	3.77	5.30
4	2.0	10	46.31	46.71	5.33	5.21
5	2.0	20	46.81	44.70	3.97	6.29
6	2.0	40	48.61	46.90	5.44	3.38
7	2.0	60	42.53	49.33	8.08	0.21

* 以反应产物重量为基准,由于实验误差,各组分总和稍大于 100%.

图 5 为 (PEO + PVAc) (9:1) 混合物和共聚物试样的红外光谱. 图 6 为 PEO、PVAc、(PEO + PVAc) (9:1) 混合物和在声强为 2.0A 时辐照 5 分钟所得共聚物试样的

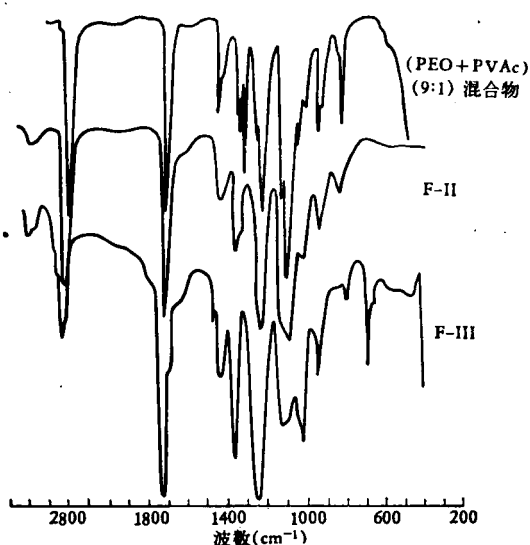


图5 (PEO + PVAc) 共混物和共聚物的红外光谱
(辐照时间为 5min; 声强为 2A;
用 IR450 型红外分光光度计。)

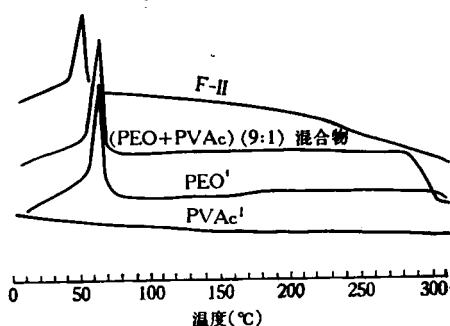


图6 差热分析图谱
(用 CDR-1 差动热分析仪测定。)

差热曲线。图7和图8为 (PEO + PVAc) (5:4) 混合物和在声强为 2.0A 时辐照 40 分钟所得共聚物的核磁共振氢谱。表2所列为用 MOD-1106 型元素分析仪测得的试样的含氢量 and 在不同反应条件下制得的共聚物中 PEO 含量的计算值。

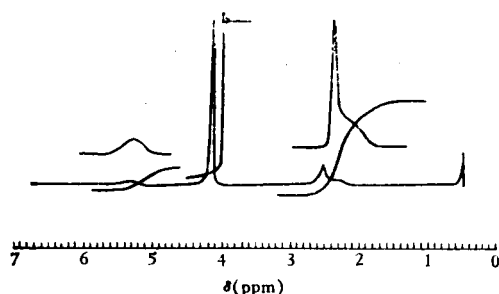


图7 (PEO + PVAc) (5:4) 混合物的核磁共振氢谱
(溶剂: CDCl_3 ; 用 BH-02 型 60MHz 核磁共振仪。)

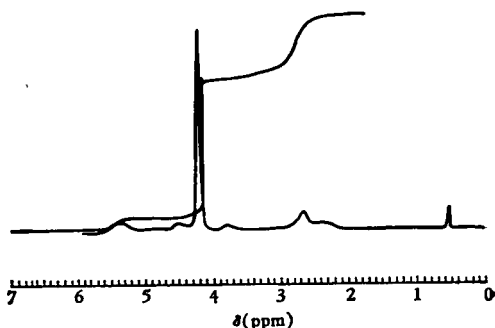


图8 (PEO-PVAc) 共聚物的核磁共振氢谱
(溶剂: CDCl_3 ; 仪器同图7。)

结 果 和 讨 论

1. PEO 和 PVAc 在超声辐照作用下的降解反应

Ovenall 等人^[4]对聚合物在超声波辐照下降解动力学进行了研究,在假定距分子链端 $P_1/2$ 个链节范围内的键不会断裂 (P_1 为极限链长,低于这一聚合度不再断裂)和链的其余部分断裂的可能性相等的情况下,导得在辐照时间为 t 时每个聚合物分子的平均断裂

表 2 共聚物的氢含量和组成

编 号	试 样	H(%)	共聚物中 PEO 含量(%)
	PEO (提纯试样)	9.18 (理论值 9.09)	
	PVAc (提纯试样)	6.87 (理论值 6.98)	
1	F-II	8.52	71.43
	F-III	7.07	8.66
2	F-II	8.50	70.56
	F-III	7.15	12.12
3	F-II	8.92	88.74
	F-III	7.08	9.09
4	F-II	8.60	74.89
	F-III	7.11	10.39
5	F-II	8.79	83.12
	F-III	7.13	11.26
6	F-II	8.22	58.44
	F-III	7.08	9.09

次数为:

$$\frac{B}{n_0} = \frac{M_0}{M_t} - 1 = \left[\left(\frac{4P_0}{3P_1} - 1 \right) \right] - \left[\left(\frac{P_0}{3P_1} \right) - \frac{1}{2} \right] e^{-\frac{1}{2}kP_1t} - \left[\frac{P_0}{P_1} - \frac{1}{2} \right] e^{-\frac{1}{2}kP_1t}$$

式中 B -在辐照时间为 t 时体系中聚合物分子的总断裂次数; n_0 -辐照前聚合物的分子数; M_0 -辐照前聚合物的数均分子量; M_t -辐照时间为 t 时聚合物的数均分子量; P_0 -辐照前聚合物的数均聚合度; k -降解速率常数. 聚合物的粘均聚合度 $\bar{P}_v$ 和数均聚合度 $\bar{P}_n$ 可按式进行换算^[5]:

$$[\bar{P}_v/\bar{P}_n]^\alpha = \Gamma(3 + \alpha)/2^{(\alpha+1)}$$

式中 α 为 Mark-Houwink 公式中的指数, Γ 表示伽马函数. 由数均聚合度的变化即可算出试样的断链次数. 从图 9、10 可见, 辐照前期实验曲线和用尝试法求出 k 值后, 再用 Ovenall 方程计算 B/n_0 所绘制的理论曲线基本一致.

在超声波辐照下, 大分子链每断裂一次, 产生两个自由基, 因此 $dR^*/dt = 2(dB/n_0dt)C$, 式中 C 为聚合物溶液的克分子浓度. 从表 3、4. 所列数据可知, dB/n_0dt 和 dR^*/dt 值皆在辐照初期最大, 随辐照时间的延长而逐渐减小. 在声强为 2.0A 时, PEO 在辐照 40 分钟的 B/n_0 值为 7.06 (表 3), 占极限断裂总数 (12.29) 的 57%; 而 PVAc 的 B/n_0 值已达到极限断裂总数 (2.87) (表 4) 的 94%. 因此辐照时间应控制在 40 分钟以内. 为了提高共聚物的产率, 应尽可能采用较高的辐照强度.

2. PEO 和 PVAc 在超声波辐照下的共聚反应

(1) 共聚物的鉴定 在图 5 的 IR 谱图中, 1730、1360、1240 (分别表征 PVAc 的分子中所含 $C=O$ 、 CH_3 和 $C-P-C$ 基) 和 $1100cm^{-1}$ (表征 PEO 分子中所含 $C-O-C$ 基) 皆有吸收峰, 说明在 F-II 和 F-III 组份中均含有 PVAc 和 PEO 成份. 从图 6 的差热曲线可以发现 F-II 的熔融峰比与其组成相同的 (PEO + PVAc) 混合物低 $12.5^\circ C$,

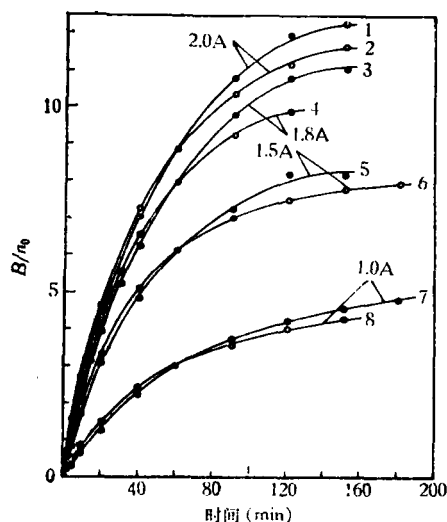


图9 在不同声强下 PEO 的 B/n_0 -时间曲线
1、3、5、7-实验曲线; 2、4、6、8-理论曲线;
溶液浓度: 0.5%.

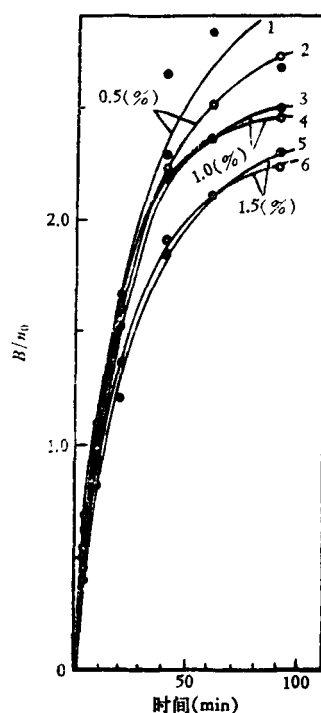


图10 PVAc 的 B/n_0 -时间曲线
声强: 2.0A; 1、3、5-实验曲线; 2、4、6-理论曲线.

表3 PEO 在不同超声波辐照条件下链的断裂次数、断裂速率和自由基生成速率
(溶液浓度为 0.5%; $M_0 = 9.05 \times 10^3$)

编号	辐照时间 (min)	声强 (A)	$M_t \times 10^{-3}$	B/n_0	$dB/n_0 dt (1/sec)$	$dR^*/dt (mol/L \cdot sec)$
1	20	1.0	3.79	1.39	1.16×10^{-3}	1.28×10^{-8}
2	20	1.5	2.19	3.14	2.61×10^{-3}	2.88×10^{-8}
3	5	2.0	3.86	1.35	4.48×10^{-3}	4.96×10^{-8}
4	10	2.0	2.53	2.58	4.31×10^{-3}	4.76×10^{-8}
5	20	2.0	1.69	4.35	3.63×10^{-3}	4.00×10^{-8}
6	40	2.0	1.12	7.06	2.94×10^{-3}	3.25×10^{-8}
7	60	2.0	0.92	8.86	2.46×10^{-3}	2.72×10^{-8}
8	90	2.0	0.76	10.83	2.01×10^{-3}	2.22×10^{-8}
9	150	2.0	0.68	12.29	1.37×10^{-3}	1.51×10^{-8}

进一步证明 F-II 不是 PEO 和 PVAc 的混合物,而是一种共聚物。

(2) 共聚物的结构 表5所列按图7、8积分曲线计算的 (PEO + PVAc) 共混物和 (PEO-PVAc) 共聚物中各种氢原子的相对比例。图中 PEO 在 3.7ppm 有一特征峰; PVAc 中 CH 、 CH_2 和 CH_3 分别在 4.9、2.0 和 1.3—2.3ppm 处出现, 4.9 和 1.3—2.3ppm 范围峰的积分线高度比值为 1:5。在共聚物 F-II 中这两个位置的峰的积分线高度比为 1:4.2, 后者比值显著增高, 说明发生了接枝反应。由于 PVAc 主链上的仲氢原子较难发生链传递作用, 接枝反应可能主要发生在 PVAc 的侧链上。表6所列根据核磁共振氢

表 4 PVAc 在不同超声波辐照下链的断裂次数、断裂速率和自由基生成速率
(溶液浓度为 0.5%; $M_0 = 4.48 \times 10^3$)

编号	辐照时间 (min)	声强 (A)	$M_t \times 10^{-3}$	B/n_0	$dB/n_0 dt (1/sec)$	$dR/dt (mol/L \cdot sec)$
1	20	1.0	3.28	0.37	0.30×10^{-3}	0.68×10^{-8}
2	20	1.5	2.36	0.90	0.75×10^{-3}	1.66×10^{-8}
3	5	2.0	2.81	0.59	1.98×10^{-3}	4.41×10^{-8}
4	10	2.0	2.21	1.03	1.70×10^{-3}	3.80×10^{-8}
5	20	2.0	1.77	1.53	1.28×10^{-3}	2.86×10^{-8}
6	40	2.0	1.21	2.69	1.12×10^{-3}	2.51×10^{-8}
7	60	2.0	1.16	2.87	0.80×10^{-3}	1.78×10^{-8}

表 5 (PEO + PVAc) 共混物和 (PEO-PVAc) 共聚物中各种氢原子的比例

项 目 试 样	试样中 PEO 含量 (wt%)		PEO 中 CH_2 :PVAc 中 CH		PVAc 中
	元素分析	核磁共振	实 测	理 论	CH : ($CH_2 + CH_3$)
(PEO + PVAc)(5:4) 共混物	55.50	56.12	10:1	9.8:1	1:5
F-II 共聚物(声强 2A, 辐照 40 分)	58.44	57.08	10.4:1	11:1	1:4.2

谱计算出的 (PEO-PVAc) 共聚物的接枝点密度 ρ 和平均接枝链长 l 值。 l 随辐照时间增加而减小。

表 6 (PEO-PVAc) 接枝共聚物的 ρ 和 l 值

试 样	反 应 条 件		$\rho^*(\%)$	l^{**}
	声强 (A)	辐照时间 (min)		
3(F-II)	2	5	33.3	46
4(F-II)	2	10	33.3	17
6(F-II)	2	40	28.0	10

* ρ 值为发生接枝的 VAc 链节数在 PVAc 总链节数中所占百分数;

** l 值为每个接枝中 PEO 的平均链节数。

(3) 辐照时间和声强对共聚物产率的影响 从表 1 所列数据可知, 在共聚物生成的同时, 有断裂反应发生。在反应初期, 共聚物产率随辐照时间增加而增加; 一定时间后, 随自由基生成速率下降和共聚物分子链本身的降解, 产率下降。加大声强可增加大分子自由基的生成速率使产率上升。

致谢 中国科学院成都有机化学研究所五室、四川大学化学系有机分析组和本所分析组协助进行部分测试工作, 谨此致谢。

参 考 文 献

[1] Bailey, F. E. Jr. and Koleske, J. V., "Poly(ethylene oxide)", Academic Press, 1976, 48 pp.

- [2] Kapur, S. L. and Gundiah, S., J. Polym. Sci., 1957, 26, 89.
- [3] 渋谷尚, 中岛章夫, 高分子化学, 1954, 11, 142.
- [4] Ovenall, D. W., Hastings, G. W. and Allen, P. E. M., J. Polym. Sci., 1958, 33, 207.
- [5] Ovenall, D. W., J. Polym. Sci., 1960, 42, 458.

STUDIES ON ULTRASONIC GRAFTING OF POLY (VINYL ACETATE) WITH POLY (ETHYLENE OXIDE)

Li Wenduan and Xu Xi

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology)

ABSTRACT

The ultrasonic degradation of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl acetate) in benzene solution, and grafting reaction of poly(vinyl acetate) with poly(ethylene oxide) were studied. It has been found that the chain-scission reactions follow the course suggested by Ovenall, D. W. The structure of the copolymer was identified by IR, NMR and DTA, to be a graft copolymer mainly. The copolymer, formed by irradiating 1% PEO-PVAc solution (PEO/PVAc = 1/1 by weight) for a period of 10 min. at 18.2 kHz with 2.0 A input current on reversed main circuit, amounts to 10.54%.