

研究簡報

聚乙烯醇头头相接結構的測定*

周 鈰**

(华东纺织工学院)

Staudinger^[1], Marvel^[2] 等曾証明聚乙烯醇为头尾相接的結構。1948年 Flory^[3] 在他的論文中曾以高碘酸裂解聚乙烯醇, 証明了聚乙烯醇也含有少量的头头相接結構。他的工作主要是根据过碘酸对乙二醇結構敏感的反应性而模拟大分子的結構; 他并根据裂解前后粘均分子量的变化, 計算出头头相接含量。十多年来一直沿用此法。

作者以高錳代替过碘酸可以同样裂解聚乙烯醇而測定其中头头相接結構的含量。

实 驗 部 分

(一) 聚乙烯醇的制备

试剂: 乙酸乙烯酯(VAc)純化方法見另文^[4], 取 72.6—73°C 餾份, $n_D^{30} = 1.3890$,

偶氮二异丁腈(AIBN): 重結晶三次, 熔点 103°C.

高碘酸: A. R. 級試剂.

高錳: A. R. 級硝酸錳銨.

聚合: 将单体、溶剂甲醇及引发剂加入安瓿瓶中, 条件見表 1. 在恆温槽中保持温度 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 进行聚合。在一定時間后取出加过量的石油醚沉淀, 丙酮溶解, 再沉淀。然后在 60°C 真空干燥到恆重。結果如表 1.

表 1 乙酸乙烯酯的甲醇溶液聚合

聚合温度, °C	乙酸乙烯酯: 甲醇	AIBN, %	聚合时间, 小时	$[\eta]$
50	80:20	0.1	4	0.886
60	80:20	0.1	4	0.719
70	80:20	0.1	3	0.490
80	80:20	0.1	2	0.448

醇解: 将聚乙酸乙烯酯配制成 4% 的甲醇溶液, 置于装攪拌器的三口瓶中, 在室温下逐漸滴入 0.02 克分子浓度的氫氧化鉀的甲醇溶液。醇解時間四小时, 連續进行二次醇解。产物減压干燥, 經甲醇迴流六小时, 再減压干燥到恆重。样品分析乙酰量不大于 0.5%.

* 1963年12月7日收到.

** 刘会琴同志参加部分实验工作.

(二) 裂解試驗

甲法,高碘酸法:即 Flory 原法,將 Ubbelohde 粘度計置于超級恆溫槽中,維持溫度 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$,先加入 1% 聚乙烯醇溶液五毫升,測定其粘度。然後加入 0.46M 高碘酸一毫升,經半小時後,再測定其粘度。

乙法,高錳法:即作者所設計的方法,將 Ubbelohde 粘度計置于超級恆溫槽中,先加入 2% 聚乙烯醇溶液 5 毫升,測定粘度;然後加入硝酸錳鉍溶液一毫升(此溶液以 0.4M 硝酸錳鉍與 6M 硝酸溶液等量混合即成),半小時後,測定其粘度;取四次以上的平均值。

(三) 計算方法:

頭頭相接含量 $\delta\%$ 值的計算如下:

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_r}{c} = 2 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.76}$$

$$\delta \text{ 克分子} \% = 83 \left(\frac{1}{\bar{M}} - \frac{1}{\bar{M}_0} \right)$$

式中 \bar{M}_0 及 \bar{M} 分別為裂解前後的分子量。

結 果 与 討 論

一、聚乙烯醇氧化裂解時粘度隨時間的變化

表 2 不同時間聚乙烯醇裂解時特性粘度的變化

[η]			測定時間,分											
裂解劑			5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
HIO ₄	H ₂ O	0.46M	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118
Ce ⁺⁺⁺	HClO ₄ *	0.2M	0.137	0.134	0.118	0.118	0.118	0.118	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113
Ce ⁺⁺⁺	HCl*	0.2M	0.212	0.166	0.134	0.134	0.123	0.123	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113
Ce ⁺⁺⁺	HNO ₃ *	0.4M	0.166	0.157	0.134	0.123	0.123	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118	0.118

* HNO₃ 濃度為 3M, HCl 濃度為 0.5M, HClO₄ 為 1M。

從表 2 的數據可看出,錳離子的氧化速度較高碘酸慢,大約需 30 分鐘後,二者的粘度方可一致;實驗同時發現在 24 小時內,粘度始終保持恆定。

二、不同酸介質中聚乙烯醇粘度變化的比較

表 3 不同介質對 PVA 裂解時特性粘度的變化

PVA 溶液濃度 2%, $\eta_{sp} = 3.18$, $[\eta] = 0.69$ 。測定溫度 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$

裂解劑	HIO ₄	0.2M Ce ⁺⁺⁺								0.4M Ce ⁺⁺⁺ HNO ₃	0.1M Ce ⁺⁺⁺ HNO ₃		
		HCl	HAc	HClO ₄	HNO ₂	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃				
		0.5M	0.5M	1M	0.5M	1M	2M	3M	4M				
粘度	0.46M												
η_{sp}	1.22	1.21	1.25	1.21	1.24	1.24	1.24	1.22	1.21	1.21	1.27		
[η]	0.118	0.113	0.134	0.113	0.128	0.128	0.128	0.118	0.113	0.113	0.140		

從表 3 可以看出高氯酸、鹽酸及硝酸均可作裂解介質,醋酸所得粘度較高碘酸偏高,不適用。

同时发现钪离子浓度, 硝酸浓度均对裂解后粘度有影响。如果高钪浓度 0.4 克分子, 硝酸浓度 6M, 二者等量混合作为氧化裂解剂时, 其结果与 Flory 的经典方法基本一致。

经过多次试验, 高钪作为裂解剂重现性良好, 如果以 Flory 的经典方法为标准, 本法在 1% 的误差范围内, 并无差异。

三、不同聚合温度所得聚乙烯醇的裂解行为

乙酸乙烯酯聚合过程中, 如头尾接和头头接的链生长速率常数分别用 k_p 和 k'_p 表示, 则按 Flory^[3]

$$\delta \cong \frac{k'_p}{k_p} = \frac{A'}{A} \exp \left[-\frac{(E' - E)}{RT} \right]$$

式中: A'/A 为频率因子比值, $-(E' - E)$ 为活化能差值。

不同聚合温度时在甲醇溶液中聚合的聚乙烯醇通过高碘酸法及高钪法裂解所得的 δ 值如表 4, 按 $\log \delta$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(图 1)得结果如下。

高碘酸法: $\delta = 0.141 \exp(-1580/RT)$

高钪法: $\delta = 0.137 \exp(-1580/RT)$

表 4 不同聚合温度所得 PVA 的 δ 值

聚合温度, °C	裂解方法	$[\eta]$	\bar{M}	$[\eta]_0$	\bar{M}_0	$\delta \times 100$
50	高碘酸法	0.153	6240	0.886	63000	1.20
60		0.143	6720	0.719	47800	1.30
70		0.124	4950	0.490	28800	1.39
80		0.119	4490	0.448	25200	1.53
50	高钪法	0.158	6470	0.886	63000	1.15
60		0.148	5970	0.719	47800	1.23
70		0.129	4980	0.490	28200	1.35
80		0.124	4490	0.448	25200	1.44

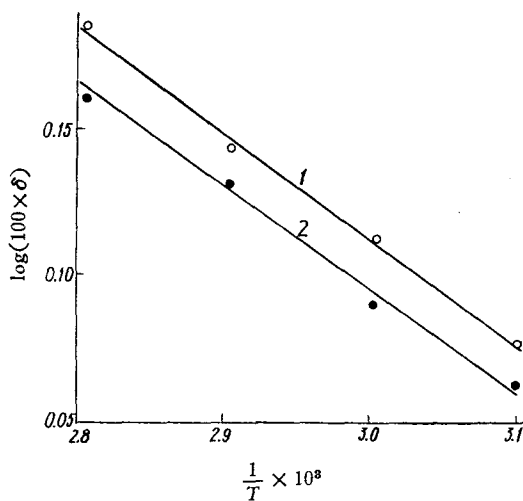


图 1

頻率因子比值及活化能差值均較 Flory 所測本体聚合物的結果稍高，想系聚合方法不同所致。

参 考 文 献

- [1] H. Staudinger, Ber. **60**, 1782 (1927).
- [2] C. S. Marvel, C. E. Denoon Jr., J. Am. Chem. Soc. **60**, 1046 (1938).
- [3] P. J. Flory, F. S. Leutner, J. Polymer Sci. **3**, 880 (1948).
- [4] 周 鈺等, 纺织技术 No. 10, 18 (1963).

DETERMINATION OF HEAD-TO-HEAD ARRANGEMENT IN POLYVINYLALCOHOL

CHOW HONG

(*East China Institute of Textile Technology*)

ABSTRACT

This paper presents a method for the determination of head-to-head arrangement in polyvinylalcohol by using ceric salt instead of HIO_4 as proposed by Flory^[3].