

高选择性透过 SO₂ 气体分离膜研究

I. 丙基乙烯基亚砷改性聚乙烯醇功能高分子的合成*

张一烽 龚张水 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

本文研究聚乙烯醇与丙基乙烯基亚砷经 Michael 加成反应合成含亚砷基的改性聚乙烯醇功能高分子。用 IR、¹H-NMR、X-射线衍射等鉴定反应产物。结果表明, 随着亚砷基含量的增加聚合物的结晶性降低, 而在冷水, DMSO, CH₃OH, C₂H₅OH 和 CH₂Cl₂ 中的溶解性提高。

关键词 丙基乙烯基亚砷、改性聚乙烯醇、Michael 加成反应、功能高分子

含亚砷基功能高分子可以用作高分子药物载体, 高分子螯合试剂, 高分子相转移催化剂及气体分离膜材料等, 已引起人们的兴趣^[1-3]。功能高分子的制备一般有两种途径, 一是由含功能基的单体聚合而成, 二是通过反应性高分子的功能化反应。烷基乙烯基亚砷(RSOCH=CH₂)既能均聚合也能与其它单体共聚^[4], 又能通过 Michael 加成与许多含活泼氢的高分子发生反应, 得到具有亚砷基的功能高分子^[2,5]。

本文以丙硫醇, 环氧乙烷等为原料合成丙基乙烯基亚砷(PrVSO)。研究 PrVSO 与聚乙烯醇的 Michael 加成反应, 合成亚砷基含量不同的改性聚乙烯醇功能高分子(PVA-PrVSO), 并表征这一聚合物的结构与性能。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

正丙硫醇为瑞士产品, 环氧乙烷系杭州电化厂生产, 聚乙烯醇系日产 PVA-124(DP=2400-2500, 水解度为 99%)。其余试剂均为分析纯。

2. 丙基乙烯基亚砷(PrVSO) 制备

以丙硫醇, 环氧乙烷等为原料, 经开环加成, 高温脱水和氧化反应, 最终以 60% 左右总收率得到微黄色液体, 沸点为 75-76°C/666.6Pa。产品经 IR, ¹H-NMR 鉴定达到预定结果。

3. PVA 与 PrVSO 的 Michael 加成反应

PVA 水溶液与计算量的 PrVSO、NaOH (催化剂) 在一定温度下搅拌反应一定时

* 1991 年 3 月 20 日收到; 高等学校博士学科点专项科研基金和浙江省科委资助项目

间。反应结束以醋酸中和,丙酮为沉淀剂,并以丙酮-水(9:1 体积比)洗沉淀数次,60℃真空干燥至恒重得微黄色固体 (PVA-PrVSO)。

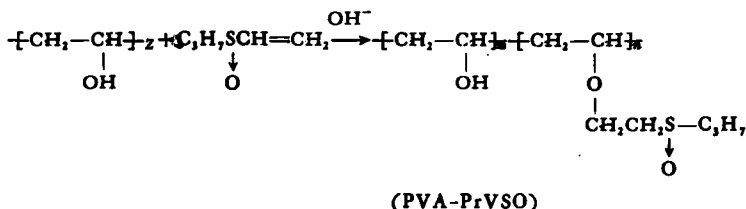
4. PVA-PrVSO 的表征

结晶性的变化用 Geigerflex D/max-CA 型 X-射线衍射仪、Nicolet FTIR-5DX 型红外光谱仪测定;热稳定性由 LCT 型热重分析仪测定。PVA-PrVSO 中 PrVSO 基的含量系由 JEOL FX-90Q 型氢核磁仪测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(以 D_2O 为溶剂室温测定),根据质子峰的面积积分计算。溶解性试验,分别以 H_2O 、 DMSO 、 CH_3OH 等为溶剂考察在室温下的溶解性。

结果与讨论

1. PVA 与 PrVSO 的 Michael 加成反应

Michael 加成反应常被应用于有机合成中,其特点是具有新电子基的共轭体系与亲核试剂间进行加成反应。例如丙烯腈,甲基乙烯基酮在碱催化下与醇所发生的反应^[6]。在丙基乙烯基亚砷中,由于亚砷基具有强烈的吸电子能力,因此在碱性水溶液中能与聚乙烯醇发生 Michael 加成反应:



聚合物中,亚砷基的含量受碱的浓度,反应温度,反应时间等影响。

(1) 碱浓度的影响

聚乙烯醇的浓度为 $[\text{PVA}] = 1.1 \text{ unit mol/l}$, $[\text{PrVSO}] = 1.7 \text{ mol/l}$, 使 NaOH 的浓度在 $0.2\text{--}0.8 \text{ mol/l}$ 范围内变化,60℃,反应 6h, 结果如图 1。表明当 $[\text{NaOH}] = 0.4 \text{ mol/l}$ 时,聚合物中亚砷基含量达到最大值。

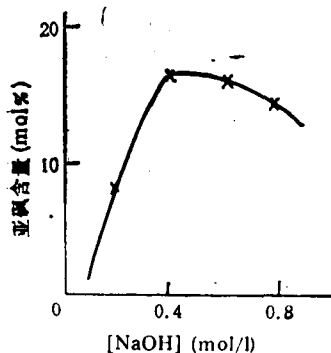


图 1 碱浓度与聚合物中亚砷基含量关系

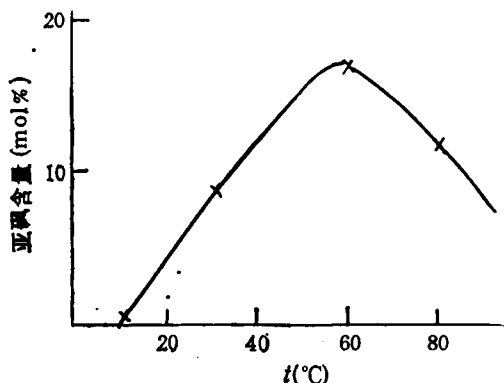


图 2 反应温度与聚合物中亚砷基含量关系

取图 4 中 b、e、f 组和 j 组质子峰的面积积分,并由下列关系式计算亚砷基含量 $\left(\frac{n}{m+n}\right)$ 。

对于图 4 的试样,亚砷含量为 44.8(mol)%。

(2) 结晶性 PVA 是结晶性聚合物,在布拉格角 $2\theta = 20^\circ$ 处有强的 X-衍射峰。在 PVA-PrVSO 中,随着亚砷基含量的增加衍射峰逐渐减弱(见图 6)。在 IR 谱中, 1143cm^{-1} 处显示 PVA 结晶性的特征吸收峰同样随着亚砷基含量的增加而减弱,而在 $1050-1060\text{cm}^{-1}$ 处却出现了亚砷基特征吸收峰(见图 5)。这些都证实了, PVA-PrVSO 功能高分子的结晶性比 PVA 的结晶性大大减弱。

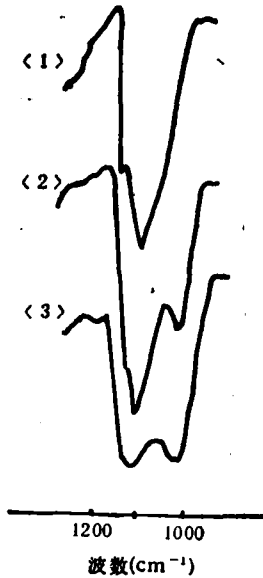


图 5 PVA-PrVSO 的红外谱图

- (1) PVA;
 (2) 含亚砷基 25(mol)%;
 (3) 含亚砷基 44.8(mol)%

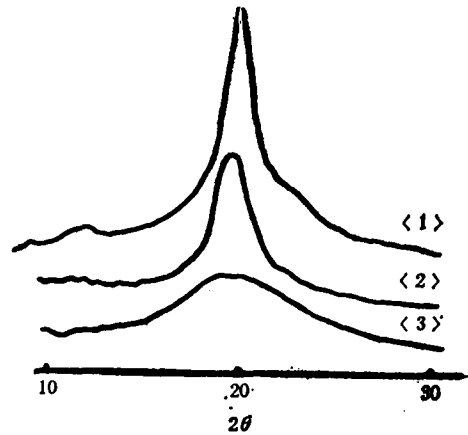


图 6 PVA-PrVSO 的 X-衍射图

- (1) PVA;
 (2) 含亚砷基 17.0(mol)%;
 (3) 含亚砷基 34.1(mol)%

表 1 PVA-PrVSO 的溶解性^(a)

亚砷基含量 (mol%)	CH ₃ COCH ₃	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	DMSO	H ₂ O
0	×	×	×	×	△	△
8.3	×	×	×	×	○	○
21.2	×	×	×	△	○	○
28.1	×	×	×	○	○	○
34.1	×	△	○	○	○	○
44.8	×	○	○	○	○	○

(a) 室温溶解 48h; 符号: “○” 溶解, “△” 部分溶解或溶胀, “×” 不溶

(3) 热性能 PVA 和 PVA-PrVSO 聚合物的热失重曲线如图 7。表明 PVA-PrVSO 的热稳定性略有降低。这可能是亚砷改性后的 PVA-PrVSO 具有较大的侧基, 结晶性降

低,从而使耐热性有所下降,因此 PVA-PrVSO 功能高分子不宜于直接用作分离高温烟道气中的 SO₂(PVA 的耐热性也不高)。

(4) 溶解性能 亚砷改性 PVA,同时具有亲水性和疏水性,其溶解性能大大提高,结果示于表 1。

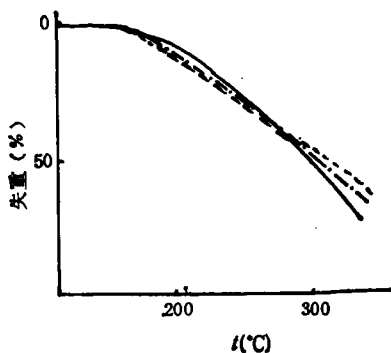


图 7 PVA-PrVSO 的热失重曲线

“—” PVA; “- - - -” 含 25.0(mol)% 亚砷基; “- · - · -” 含 44.8(mol)% 亚砷基

参 考 文 献

- [1] Daries J. A., Sood A., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1983, 4, 777
- [2] Hrudkova H., Cefelin P. C., Janout V., *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, 1987, 52, 2204
- [3] Imai K., Shiomi T., Tezuka Y., Satoh M., *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1985, 6, 413
- [4] Kanga R. S., Hogen-Esch T. E., Randrianalimana E., Soum A., Fontanille M., *Macromolecules*, 1990, 23, 4235; 23, 4241
- [5] Imai K., Shiomi T., Tezuka Y., Takaada M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1987, 60, 753
- [6] Astle M. J., Etherington R. W., *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 2871

STUDY ON EFFICIENT PERMSELECTIVE GAS SEPARATION MEMBRANE FOR SULFUR DIOXIDE

I. SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMER OF POLY(VINYL ALCOHOL) MODIFIED WITH PROPYL VINYL SULFOXIDE

ZHANG Yifeng, GONG Zhangshui, SHEN Zhiquan

(Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

Michael addition reaction between poly (vinyl alcohol) (PVA) and propyl vinyl sulfoxide (PrVSO) was studied in sodium hydroxide aqueous solution. The functional polymer with various sulfoxide contents were synthesized and characterized by means of IR, ¹H-NMR, X-ray diffraction and thermal analysis, etc. The results showed that crystallinity of the functional polymer decreased with increasing content of sulfoxide group in the polymer, and its solubility in cold water, dimethylsulfoxide, methanol, ethanol and dichloromethane was enhanced.

Key words Vinyl sulfoxide, Modified poly(vinyl alcohol), Michael addition reaction, Functional polymer