

聚乙烯-醋酸乙烯酯接枝聚乙二醇 共聚物的合成及结构表征*

钱浩¹, 祝亚非², 许家瑞¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料
与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了以聚乙烯-醋酸乙烯酯为主链化合物, 利用威廉森(Williamson)合成法, 在主链上接枝聚乙二醇, 合成了一类新型的大分子表面改性剂。利用核磁共振氢谱和红外光谱, 表征了聚乙烯-醋酸乙烯酯及合成的接枝共聚物的化学结构, 讨论了实验条件对接枝产物大分子链结构的影响。

关键词: 聚乙烯-醋酸乙烯酯; 聚乙二醇; 接枝共聚物; 大分子表面改性剂; 核磁共振表征

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0030-05

聚合物的表面性能对其应用有着重要的影响, 表面性能改性已经成为改善性能、拓展聚合物材料应用范围的一个重要手段^[1]。目前, 采用共混的方法添加小分子改性剂或大分子改性剂来改善聚合物的表面性能, 已经成为聚合物表面改性的有效方法而得以广泛应用^[2-5]。小分子添加剂与高分子基体的相容性和黏结性差, 易因挥发、溶解或冲刷而流失, 导致改性效果难以持久; 而具有合适结构的大分子改性剂则有可能克服这些缺点。因此, 通过大分子改性剂的结构设计和优化并控制其在聚合物基体中向制品表面的选择性扩散, 是一种新的有效改性途径, 近年来已得到重视^[6]。

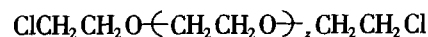
针对聚乙烯的非极性特点, 我们在前期工作中发现, 聚乙二醇(PEG)的亲水性对改善聚烯烃的表面极性有较好的效果, 但简单共混的改性效果难于持久。为了获得长效、高效、性能稳定的大分子表面改性剂, 本文从分子链结构设计出发, 选择聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)作为亲基体主链。通过调节EVA中乙烯链节与醋酸乙烯酯链节的比例来调节EVA和聚乙烯之间的相容性, 而选用不同相对分子质量的聚乙二醇来调节亲水链段的长短, 合成了一种新的大分子表面改性剂EVA-g-PEG, 并对其结构和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 聚乙烯-醋酸乙烯酯与聚乙二醇的接枝反应

1.1.1 EVA的水解反应 将EVA与甲苯在氩气保护下加热溶解后, 滴加适量的KOH-乙醇溶液, 加热至溶液沸腾, 回流4 h, 溶液用乙醇沉淀, 产物用乙醇在索式抽提器中抽提24 h后置于真空干燥箱干燥24 h。

1.1.2 PEG的氯化反应 将适量PEG溶于500 mL甲苯, 氩气保护下加热至沸腾, 用分水器回流1 h, 分离出100 mL溶液, 加入适量吡啶为催化剂, 滴加2~3摩尔比的二氯亚砷溶液, 在110 ℃反应8 h。溶液过滤后, 在0 ℃的乙醚溶液中沉淀。该反应的产物为:



1.1.3 EVA水解产物(EVA-OH)与氯化PEG(PEG-Cl)的接枝反应 这是合成EVA-g-PEG的第3步, 即分别制备EVA-OH和PEG-Cl后, 再用改进的威廉森(Williamson)醚的合成法来制备相应的接枝产物^[7]。

取3 g EVA-OH溶于400 mL甲苯, 氩气保护下在分水器中回流1 h, 分离出100 mL溶液, 加入过量的金属钠, 控制温度在110 ℃反应8 h。同时取3倍于EVA中醋酸乙烯酯链节数的PEG-Cl(摩尔比), 溶于500 mL甲苯中, 氩气保护下在分水器中

* 收稿日期: 2002-09-09

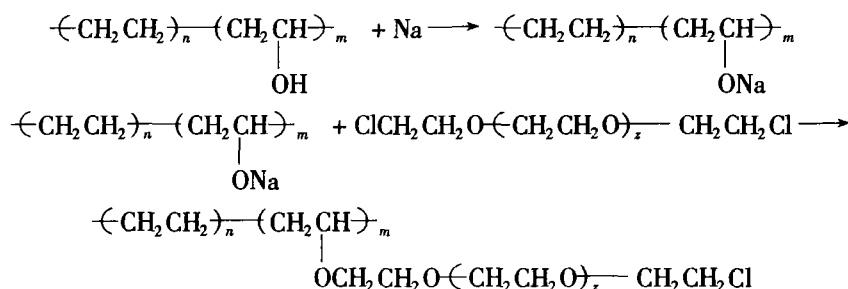
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50273048); 教育部博士点专项科研基金资助项目(20010558002); 广东省自然科学基金资助项目(990271)

作者简介: 钱浩(1974年生), 男, 博士研究生, 现在华侨大学工作; 通讯联系人: 许家瑞;

E-mail: cesxjr@zsu.edu.cn

回流 1 h, 分离出 100 mL 溶液。把 EVA-OH 和金属钠的反应液倒入滴液漏斗中, 在 100 °C 下滴加 PEG-Cl 甲苯溶液, 氩气保护下反应 8~24 h。

反应液在乙醇中沉淀, 并用离心分离机分离得到产物, 然后用乙醇抽提 24 h, 再真空干燥 24 h。该反应过程为:



1.2 测试与表征

接枝共聚物的化学组成和结构分别用红外光谱法 (Nicolet210 型红外光谱仪) 和核磁共振谱法 (Varian INOVA-500 型核磁共振仪) 进行分析。

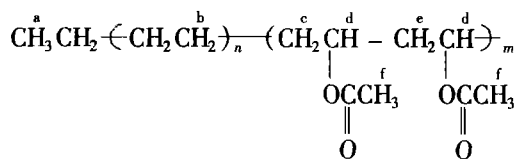
热失重分析用日本岛津 TGA-50 分析仪, 氮气气氛, 升温速率 5 °C/min, 温度范围为 20~700 °C。

2 结果与讨论

大分子表面改性剂的结构一般由疏基体和亲基体链段两部分组成。疏基体部分通常是改善表面性能的改性链段或功能团; 而亲基体部分通常应与基体有一定的相容性, 可起“锚固”作用, 使改性剂不易与基体脱离, 从而提高改性的持久性, 但往往又因与基体的相互作用而阻碍改性剂向表面的迁移富集, 降低了改性效率。因此, 在设计大分子表面改性剂时, 要着重调节这两部分功能的平衡, 才能获得长效、高效的大分子表面改性剂。

2.1 EVA 共聚物结构的表征

用核磁共振法对接枝反应前的 EVA 链结构和组成进行分析表征, 其结构式为:



式中标出的各个氢原子的化学位移, a 为 0.90, b 为 1.25, c 为 1.50, d 为 4.86, e 为 1.58, f 为 2.06。

EVA 是乙烯与醋酸乙烯酯 (VA) 的无规共聚物, VA 链节在大分子链上呈无规分布, 故应符合式 (1) 和 (2)^[8]:

$$\langle E \rangle = 1 + n_e/n_v \quad (1)$$

$$\langle V \rangle = 1 + n_v/n_e \quad (2)$$

式中, $\langle E \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 分别表示乙烯链节和醋酸乙烯酯链节的统计分布, n_e 和 n_v 分别表示乙烯链节和醋酸乙烯酯链节在共聚物中的摩尔比例。

分别测定了 $w(\text{VA})$ 为 15% 和 28% 的 EVA 样品的核磁共振氢谱 (图 1), 分析所得的链序列结构参数列于表 1, 对 EVA ($w = 15\%$), 平均每 18.54 个乙烯链节有 1.06 个 VA 链节; 对 EVA ($w = 28\%$), 平均每 10.17 个乙烯链节有 1.11 个 VA 链节。

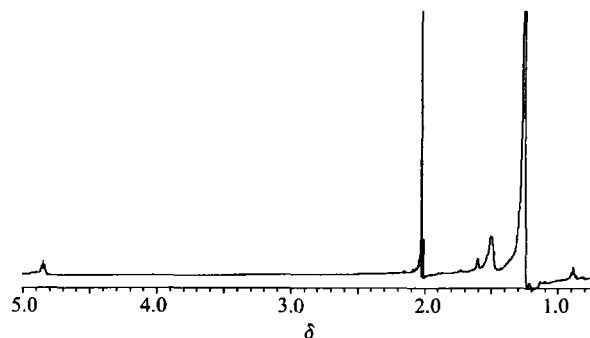


图 1 EVA ($w = 28\%$) 的 ^1H NMR 谱图

Fig.1 The ^1H NMR spectrum of EVA ($w = 28\%$)

表 1 用核磁共振氢谱分析的不同牌号 EVA 的结构参数¹⁾

Tab.1 The distribution of polyethylene chain segments and polyvinyl acetate in EVA copolymers

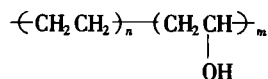
聚合物	A_d	A_b	$\frac{n(\text{VA})}{n(\text{EE})}$	$\frac{w(\text{VA})}{w(\text{EE})}$	$\langle E \rangle$	$\langle V \rangle$
EVA($w = 15\%$)	2.37	166.41	5.7	15.7	18.54	1.06
EVA($w = 28\%$)	2.13	78.22	10.9	27.3	10.17	1.11

1) A_d 、 A_b 分别表示 d、b 处氢原子的峰面积;

VA 表示醋酸乙烯酯链节, EE 表示乙烯链节

2.2 EVA-g-PEG 的表征

EVA-OH 的核磁共振氢谱如图 2。比较图 1 和图 2 可见, EVA-OH 中化学位移为 2.0 左右的峰完全消失, 表明其对应的 VA 链节上的 CH_3 基团不再存在, 故可认为在所用的反应条件下, EVA 被完全醇解并生成:



聚乙二醇的氯化过程中,副产物以气体形式逸出,催化剂吡啶的加入,可与 HCl 络合生成沉淀,极大的促进了反应的进行,故该反应的反应程度较高。不同相对分子质量 PEG-Cl 产物的红外谱图如图 3。C—Cl 键的特征振动峰在波数为 663 cm^{-1} 处^[9],由于反应属于端基反应,故 C—Cl 键的含量较少,谱图中 C—Cl 的振动强度也较弱。

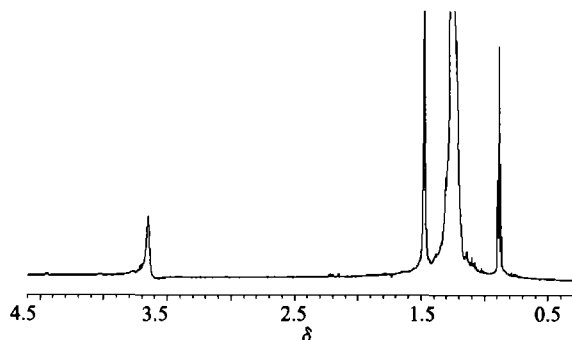


图 2 EVA ($w = 28\%$) 水解产物的 ^1H NMR 谱图

Fig.2 The ^1H NMR spectrum of the hydrolysis product of EVA ($w = 28\%$)

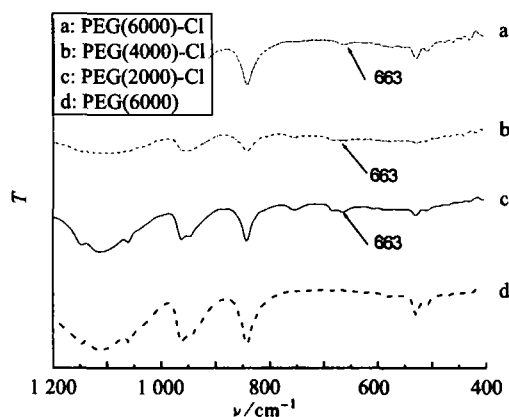
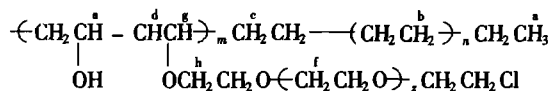


图 3 氯化聚乙二醇的 FT-IR 谱图

Fig.3 The FT-IR spectrum of PEG-Cl

EVA-g-PEG 的红外谱图如图 4。产物经乙醇抽提后,未反应的 PEG 已基本被抽提除去。可看到 1110 cm^{-1} 处聚醚中 C—O—C 键的伸缩振动特征峰很强,表明 PEG 确已接到 EVA 主链上。EVA-g-PEG 产物的氢谱如图 5,其结构式为:



式中标出的各个氢原子的化学位移, a 为 0.90, b 为 1.25, c 为 1.50, d 为 1.80, e 为 3.76, f 为 3.64, g 为 3.66, h 为 3.61。

聚乙二醇链节中氢的化学位移在 3.64 左右,且

强度较大,同样表明已接到 EVA 链上。用下式来计算接枝率 g :

$$g = \left(1 - \frac{A_e/A_b}{A_{e0}/A_{b0}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

A_b 、 A_e 分别为接枝物中氢原子 b、e 处的峰面积, A_{b0} 、 A_{e0} 分别为相应的 EVA 水解产物中氢原子 b、d 处的峰面积。

由于接枝率与 EVA-OH 大分子链上反应前后的羟基数之比有关,故其大小也与 PEG 支链在 EVA 链上接枝点的分布有关(见 2.4)。

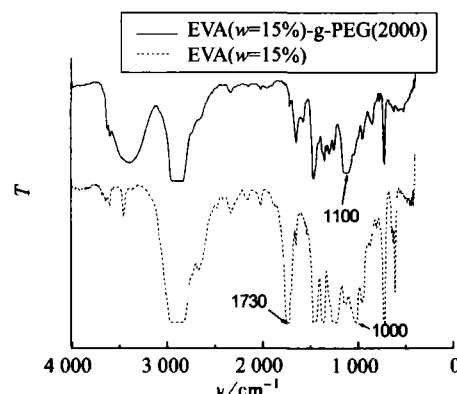


图 4 EVA 和 EVA-g-PEG 的 FT-IR 谱图

Fig.4 The FT-IR spectrum of EVA-g-PEG and EVA

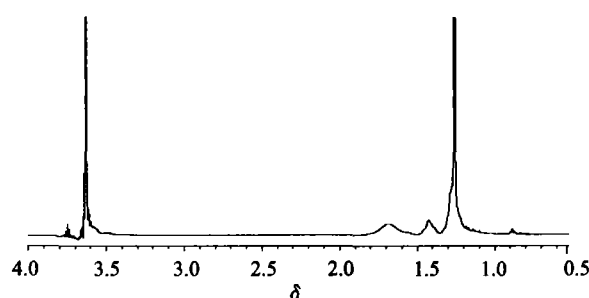


图 5 EVA($w = 28\%$)-g-PEG₂₀₀₀ 的 ^1H NMR 谱图

Fig.5 The ^1H NMR spectrum of EVA($w = 28\%$)-g-PEG₂₀₀₀

2.3 反应条件对接枝产物的影响

由于 PEG-Cl 为双官能团, EVA-OH 为多官能团,在接枝反应过程中,发生交联的可能性很大,故必须控制投料比,使 C—Cl 的摩尔数大大过量于 EVA-OH 中的 EVA-ONa,以抑制交联反应的发生。表 2 列出了不同反应条件下接枝率的变化。当 C—Cl 与 EVA-OH 中羟基的摩尔比小于 3:1 时,较易发生交联,当比例达 6:1 时,交联基本上可以忽略,此时反应体系观察不到凝胶的生成。随反应时间的增长,接枝率提高, EVA($w = 28\%$)-OH 与 PEG₂₀₀₀ 反应 24 h 后,接枝率可达 82.8%。

因此,可通过反应时间的长短来控制接枝反应的程度,进而控制接枝产物中聚乙二醇链在EVA-OH上的分布。不同相对分子质量PEG的反应活性也不同,相对分子质量较低的反应活性较高,如在相同条件下PEG₆₀₀₀在EVA($w = 15\%$)上的接枝率只有49.1%,远低于PEG₂₀₀₀的79.9%,这些都符合大分子反应的一般规律。

表2 反应条件对接枝产物接枝率的影响¹⁾

Tab.2 The reaction conditions and the graft ratio of the EV-OH

接枝产物	反应配比	t/h	g/%
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	6 : 1	24	82.8
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	6 : 1	8	65.4
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	2 : 1	8	出现凝胶
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	3 : 1	16	出现凝胶
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	6 : 1	16	72.1
EVA($w = 15\%$)-g-PEG ₆₀₀₀	6 : 1	16	49.1
EVA($w = 15\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	6 : 1	16	79.9

1) 反应配比为 PEG - Cl 中的官能团 C - Cl 与 EVA - OH 中的官能团 $(-\text{CH}_2\text{CH}-)_m$ 的摩尔比。

OH

2.4 EVA-g-PEG 的链结构分析

由于接枝反应在较稀的溶液中进行,按统计的观点,官能团间发生反应的几率相同,因此PEG-Cl应是随机地接枝到EVA-OH链上,而PEG支链的平均相对分子质量又一定,故接枝率实际上反映了接枝物上支链的多少。从表1可见,两种EVA中VA链节的分布均在1,即VA链节在EVA链上基本上是均匀分布的。由于VA链节处也是发生水解和接枝的反应点,故可以认为接枝后的PEG支链也是均匀分布的。因此,我们可以利用接枝率来计算各接枝点间乙烯链节的平均链节数 $\langle E_g \rangle$:

$$\langle E_g \rangle = \frac{(1/\langle V \rangle) \times \langle E \rangle}{g} \quad (4)$$

$\langle E \rangle$ 和 $\langle V \rangle$ 分别为 EVA 大分子链中乙烯链节和醋酸乙烯酯链节的统计分布, g 为接枝率。表3列出了不同接枝物的 $\langle E_g \rangle$ 值,表中 $\langle P \rangle$ 为聚乙二醇支链的长度(平均链节数)。 $\langle E_g \rangle$ 值和PEG支链的长度,实际上可用来衡量大分子表面改性剂中亲基体和疏基体部分的比例。此外,接枝点间乙烯链节的平均链节数还可用来预测大分子表面改性剂与聚乙烯基体的相容性,接枝点间的乙烯链节越多,和聚乙烯的相容性将越好,但改性剂向表面迁移的阻力也越大。 $\langle P \rangle$ 反映聚乙二醇支链的长短,它一方面影响其向表面迁移扩散的过程的快慢,另一方面也影响改性剂与聚乙烯的相容性。在实际应用中, $\langle E_g \rangle$ 可以通过选择不同牌号的EVA树

脂来调节,而 $\langle P \rangle$ 则可通过选择不同相对分子质量的聚乙二醇来控制。因此,尽管影响大分子表面改性剂的因素很多,这些参数的表征对设计大分子表面改性剂的性能将有重要的指导作用。

表3 接枝产物大分子链的结构参数

Tab.3 The distribution of polyethylene chain segments and polyvinyl acetate in EVA-g-PEG copolymers

接枝产物	接枝率/%	$\langle E_g \rangle$	$\langle P \rangle$
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	82.8	11.08	45.5
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	65.4	14.02	45.5
EVA($w = 28\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	72.1	2.72	45.5
EVA($w = 15\%$)-g-PEG ₆₀₀₀	49.1	35.72	136.4
EVA($w = 15\%$)-g-PEG ₂₀₀₀	79.9	21.95	45.5

2.5 EVA-g-PEG 的热稳定性

EVA($w = 28\%$)和EVA-g-PEG₂₀₀₀的热失重谱见图6。可以看到EVA-g-PEG₂₀₀₀的吸水性明显增加,达到10%。

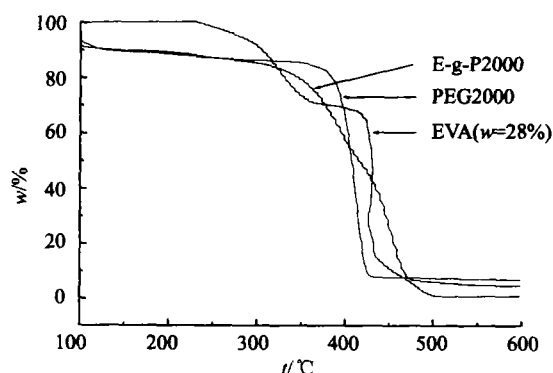
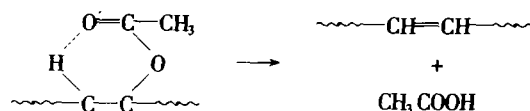


图6 EVA($w = 28\%$)-g-PEG₂₀₀₀、PEG₂₀₀₀和EVA($w = 28\%$)的热失重谱图

Fig.6 Dynamic thermogravimetry of EVA and its grafting polymer

EVA在350℃以前有一个明显的分解平台,文献报道其分解机理为^[10]:



350℃前,主要是EVA中的羰基分解为主;而接枝产物中,因为羰基在水解过程已基本被除去,所以其热失重谱中观察不到这一分解过程。由于接枝反应是成醚反应,醚键的热稳定性要高于酯类,所以接枝物的热稳定性提高,其起始分解温度比EVA的提高了近50℃。接枝产物较好的热稳定性,对拓宽其应用范围将是非常有利的。

3 结 论

采用威廉森合成法制备了基于聚乙烯-醋酸乙烯酯接枝聚乙二醇共聚物的大分子表面改性剂。用核磁共振氢谱表征了该大分子表面改性剂的化学结构。研究表明,通过对不同 EVA 树脂和聚乙二醇的选择,采用适宜的反应条件,就可以在较大的范围里对大分子改性剂的链结构进行有效的调节和控制,以制备长效、高效的改性剂。

参考文献:

- [1] CHAN C M. Polymer surface modification and characterization[M]. New York: Hanser/Gardner Publications, 1994.
- [2] DAVID E B. Polyethylene surface chemistry[J]. Prog Polym Sci, 1994, 19: 529.
- [3] DAVID E B, BRIAN W, BRENDA H. Polypropylene surface modification by entrapment fictionalization[J]. Macromolecules, 1998, 31: 3417.
- [4] DAVID E B. Surface selectivity in blending polyethylene-poly (ethylene glycol) block cooligomers into high-density polyethylene[J]. Macromolecules, 1992, 25: 636.
- [5] DAVID E B, HU H P, HEIN M D. Control of surface functionalization of polyethylene powder prepared by coprecipitation of functionalized ethylene oligomers and polyethylene[J]. Macromolecules, 1989, 22: 654.
- [6] 陈旭东, 许家瑞. 高分子表面改性剂的分子设计[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(4): 550.
- [7] 刑其毅. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [8] DANIELE C, BUGADA A R. Molecular structure and melting behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers[J]. Eur Polym J, 1992, 29(3): 219 - 227.
- [9] KRAUSE S, SMITH A L, DUDEN M G. Polymer mixtures including random copolymers zeroth approximation [J]. J Chem Phys, 1965, 43: 2144.
- [10] CHIU J. Application of thermo-gravimetry to the study of high polymers[J]. Appl Polym Symposia, 1966, 2: 25.

Synthesis and Characterization of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Grafted with Poly (ethylene glycol)

QIAN Hao¹, ZHU Ya-fei², XU Jia-rui¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering //

Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Instrument and Testing Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new macromolecular surface modifier (EVA-g-PEG), ethylene-vinyl acetate copolymer grafted with poly (ethylene glycol) has been designed and synthesized. The chemical structure of ethylene-vinyl acetate copolymer and EVA-g-PEG were analyzed by ¹H NMR and FTIR. The reaction conditions of the modified Williamson Method have been investigated and discussed. It is believed that the chemical structure of the macromolecular surface modifier can be controlled by choosing the suitable macromolecular monomer and the experimental conditions.

Key words: macromolecular surface modifier; EVA grafted copolymer; synthesis; ¹H NMR characterization