

乙酸乙烯酯与乙烯基吡咯烷酮共聚的研究

冯榕荫 陆丹 梁国眉 莫彬

(中山大学测试中心, 广州 510275)

摘要 用游离基溶液聚合方法合成了乙酸乙烯酯—乙烯基吡咯烷酮(Vp)共聚物. 研究了反应条件对共聚合反应的影响和共聚物组成与转化率的关系, 并从元素分析和 ^{13}C NMR 的结果计算得体系的竞聚率 r_1, r_2 分别为 0.282 ± 0.037 和 0.278 ± 0.041 ; r_2 分别为 3.75 ± 0.28 和 3.70 ± 0.29 . 结果表明: 引发剂浓度小和投料比中单体 Vp 的含量高, 有利于生成特性粘度 $[\eta]$ 大的共聚物, 反应时间长, $[\eta]$ 下降. 共聚物组成与转化率的关系与用 Mayo—Lewis 式处理得到的结果基本符合; ^{13}C NMR 测定链段序列分布的结果与用末端基效应模型计算的结果一致. 因此, 认为是以末端基效应模型机理进行. DSC 测定结果显示共聚物玻璃化温度与组成关系符合 FOX 方程, 说明共聚物为无规共聚物.

关键词 乙酸乙烯酯, 乙烯基吡咯烷酮, 共聚组成, 竞聚率

分类号 O631.5, O632.33

乙烯基吡咯烷酮(Vp)的均聚物及共聚物在医药、食品、化妆品及改性涂料等方面有很广泛的用途, 并进行了广泛的研究^[1~3]. 对乙酸乙烯酯(VAc)—乙烯基吡咯烷酮(Vp)共聚体系 $[\text{P}(\text{VAc}-\text{Vp})]$, 文献上较多报导的是它们的竞聚率^[4~6], 而对动力学分析及共聚条件对产物结构、组成分布的影响报道尚少.

本文研究了这种体系的共聚反应, 测定了 Vp 与 VAc 在溶液反应中共聚合反应的 r_1, r_2 , 通过元素分析(EA), 特性粘度 $[\eta]$ 、核磁共振(NMR)和差示扫描量热仪(DSC)等研究方法对共聚物组成与转化率的关系、链段序列分布、产物立体规整性以及反应条件对共聚反应的影响进行了表征, 并对共聚机理进行了初步的探讨.

1 实验部份

1.1 原料的纯化和共聚物的制备

Vp 是西德 BAS 公司生产的工业纯产品, 用减压蒸馏法纯化, 收集 133.32Pa 压力下沸点 50°C 的馏份; VAc 由广州涂料研究所提供, 二次蒸馏纯化, 收集沸点 $72\sim 73^\circ\text{C}$ 馏份. 将重结晶过的偶氮二异丁腈(AIBN)加入到一定配比的 VAc 和 Vp 中进行溶液聚合反应. 产物用沉淀剂沉淀并进一步纯化, 真空干燥至恒重. 接下面公式计算转化率.

收稿日期: 1993-02-11

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{沉淀物重量}}{\text{单体 VAc 重量} + \text{单体 Vp 重量}} \times 100\%$$

产物组成由元素分析结果得到.

1.2 共聚物表征

EA 使用美国 Perkin—Elmer 公司的 240C 型元素分析仪;DSC 分析用美国 Perkin—Elmer 公司的 DSC—2C 仪,升温速率 20℃/min,样品在 N₂ 气氛下测定;¹³C NMR 用日本产的 FX 90G NMR 仪,分辨率 0.4 Hz,室温下观察 22.49Hz 下的¹³C 完全去偶谱.脉冲宽度 1.5s,数据点 8K,氟化氯仿为溶剂,标准物为 Si(CH₃)₄(TMS).从 EA 及¹³C NMR 测定结果计算出竞聚率 r 、嵌性参数 ρ .

用乌氏粘度计测定共聚物溶液的比浓粘度 (η_{sp}),并按 Huggins 方程^[7]获得共聚物的 $[\eta]$,溶剂用丙酮,测量温度 25±0.1℃.

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的影响

共聚物通过自由基引发溶液聚合方法合成.本工作主要观察了以下一些条件对共聚反应的影响.

2.1.1 投料比对转化率和共聚产物 $[\eta]$ 的影响 表 1 表明,投料比 (ψ) 对转化率 (p) 和 $[\eta]$ 有很大的影响.在相同的反应条件下,投料比中 VAc 的量越低,转化率越高,而且产物中 Vp 含量也越高.表明单体 Vp 的活性比 VAc 大;共聚物的 $[\eta]$ 随投料比中 VAc 量的降低而升高.

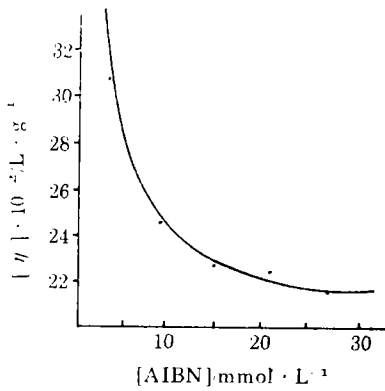
表 1 投料比对转化率和共聚产物 $[\eta]$ 的影响

Tab. 1 Effects of feeding ratio on conversion and $[\eta]$ of copolymerization products

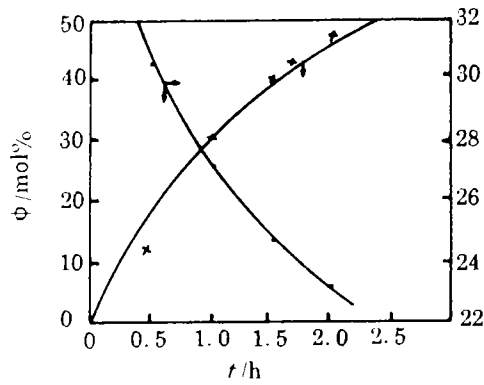
$\psi_{\text{VAc}}/\text{mol}\%$	转化率/%	$[\eta] \times 10^2$ /L · g ⁻¹	产物 VAc 含量 /mol%
100	40.1	22.3	99.6
90	47.3	21.8	81.9
80	52.3	23.5	63.7
70	56.0	23.9	48.0
60	58.9	24.5	36.5
50	66.6	27.1	32.0
40	68.7	44.2	22.7
20	77.6	/	15.0

注:[AIBN]=9.13mmol/L,反应时间 $t=2.0$ h. /; Vp 含量高时,P(VAc—Vp)在丙酮中溶解降低,在较高温度下才能溶解完全.

2.1.2 引发剂浓度 [AIBN] 对 $[\eta]$ 的影响 图 1 是 $[\eta]$ 与 [AIBN] 的关系曲线.初始, $[\eta]$ 随

图 1 [AIBN]- $\langle \eta \rangle$ 关系曲线Fig. 1 The relationship between [AIBN] and $\tau[\eta]$

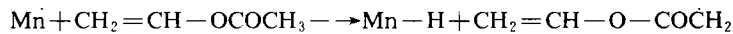
$t = 1.5 \text{ h}$, 单体[Vp] = 10 mol%

图 2 反应时间对转化率和 $\langle \eta \rangle$ 的影响Fig. 2 Effects of reaction time on conversion and $\tau[\eta]$ of copolymerization products

[AIBN] = 9.13 mmol/L, 单体[Vp] = 10 mol%

[AIBN]增加而急剧下降;当[AIBN]达 1.0 mol/L 时, $\langle \eta \rangle$ 下降速度减缓并趋于定值.这是因为[AIBN]增大,链游离基浓度便增大,链终止速率加快,导致链长减少,平均聚合度下降, $\langle \eta \rangle$ 降低;当[AIBN]继续增加至一定值后,由于初级游离基的偶合或其他副反应机率增加,消耗了部份游离基,从而降低了链引发速率,使 $\langle \eta \rangle$ 减少变慢并趋于平衡.

2.1.3 反应时间对转化率和 $\langle \eta \rangle$ 的影响 图 2 表明,反应时间延长,转化率升高, $\langle \eta \rangle$ 降低.原因是当反应达一定时间后,链增长中的游离基还可能进行链转移反应,包括向大分子转移的支化反应及向单体转移和向溶剂分子转移.这些链转移反应都会降低链增长速率而使 $\langle \eta \rangle$ 降低. VAc 长链自由基很活泼,链转移常数 C_p 为 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$. VAc 单体也具有大的单体链转移常数 ($C_M = 1.75 \times 10^{-4} \sim 2.8 \times 10^{-4}$),与长链自由基发生如下的链转移反应^[9]:



生成的 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 能由其末端自由基引发聚合反应;同时,它的另一端的双键也能参与其它链自由基的增长反应.因此,使共聚物的 VAc 链段发生大的支化.乙烯基吡咯烷酮长链自由基也可能发生支化.但现有的研究表明:乙烯基吡咯烷酮长链自由基活性比较小,在含活性 H 的有机溶剂中进行聚合时,更易发生溶剂的链转移反应,而发生大分子链转移反应的机率较小.

2.2 单体的活性与竞聚率(r)

体系的 r 值通过控制低转化率方法测得.产物组成采用 EA 及 ^{13}C NMR 两种方法测定.数据均用 YBR^[9]法处理.所测的 r 值及前人的数据列在表 2. 单体 VAc 和 Vp 的均聚反应和共聚反应的速率常数分别是 K_{11}, K_{22} ^[10] 和 K_{12}, K_{21} . 它们的数值列于表 3. 其中 $K_{12} = K_{11}/r_1; K_{21} = K_{22}/r_2$.

表 2 VAc 的 r_1 和 Vp 的 r_2 Tab. 2 r_1 of VAc and r_2 of Vp

$r_1 \pm \Delta r_1$	$r_2 \pm \Delta r_2$	聚合方法	溶剂	数据来源
0.44	0.38	溶液聚合	酮类	[4]
0.205 ± 0.015	3.30 ± 0.15	本体聚合	—	[5]
0.237 ± 0.037	2.28 ± 0.19	本体聚合	—	[6]
0.282 ± 0.037	3.75 ± 0.28	溶液聚合	醇类	元素分析结果
0.278 ± 0.041	3.70 ± 0.29	溶液聚合	醇类	^{13}C NMR 数据

表 3 VAc, Vp 均聚和共聚速率常数

Tab. 3 Rate constants of homo- and co-polymerization of VAc and Vp monomers

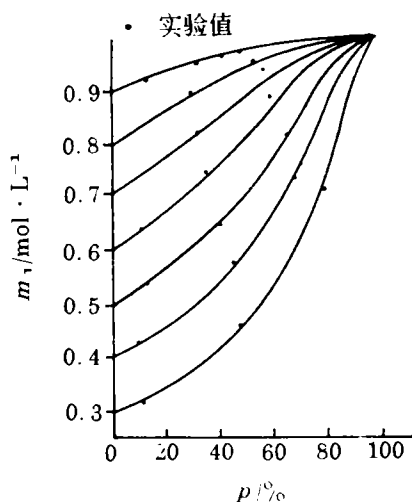
K_{11}	K_{22}	K_{12}	K_{21}
559	953	1983	254

表 3 通过比较这两种单体对同一种游离基或这两种游离基对同一种单体的共聚反应速率常数,可知单体 Vp 的活性约比 VAc 大 4 倍;而游离基 $\sim\text{Vp}\cdot$ 的活性却比 $\sim\text{VAc}\cdot$ 的活性小近 2 倍.若忽略其他因素影响,可以认为,单体 Vp 的活性比 VAc 大是由于所形成的游离基活性较小的缘故.游离基的稳定性与它所形成的共轭体系有关,Vp 的取代基吡咯烷酮与 $-\text{CH}-$ 主链形成的共轭体系较 VAc 的取代基 OCOCH_3 更强,致使 $\sim\text{Vp}\cdot$ 比 $\sim\text{VAc}\cdot$ 更稳定,活性更小,所以单体 Vp 的活性比 VAc 大.

2.3 共聚物组成分布与共聚机理探讨

由于两种单体活性不同,共聚过程中单体浓度不可能经常保持常数,而是随转化率而变.图 3 中的曲线是按 Skeist 方程^[11]用计算机处理得到的在不同 VAc 的初始摩尔浓度(φ_1^0)时转化率(p)与 VAc 瞬间摩尔浓度(φ_1)的关系. φ_1 随 p 的升高而升高,表明单体 VAc 的活性比单体 Vp 的活性小.实验值均落在理论曲线附近.在 $\varphi_1^0=0.9\sim 0.3$ 及转化率不大于 80% 的情况下,基本符合 Mayo-Lewis 关系式^[12].因此可以认为,在所研究的范围内,共聚机理符合末端基效应模型.

由于在共聚过程中两种单体的组成比不可能保持常数,因此共聚物的组成随转化率的变化而变化.在高转化率时,得到的共聚物实际是各瞬间反应形成的共聚物的混合物.利用 Skeist 方程^[10]和 Mayo-Lewis^[12]式处理

图 3 单体组成(φ_1)与转化率(p)的关系Fig. 3 The relationship between composition (φ_1) of monomers and conversion (p)

聚合反应数据得到共聚物的积分组成分布曲线(图 4a). 再由积分分布曲线得到微分组成分布曲线(图 4b). 实验点均落在积分曲线附近. 积分和微分组成分布曲线表明:

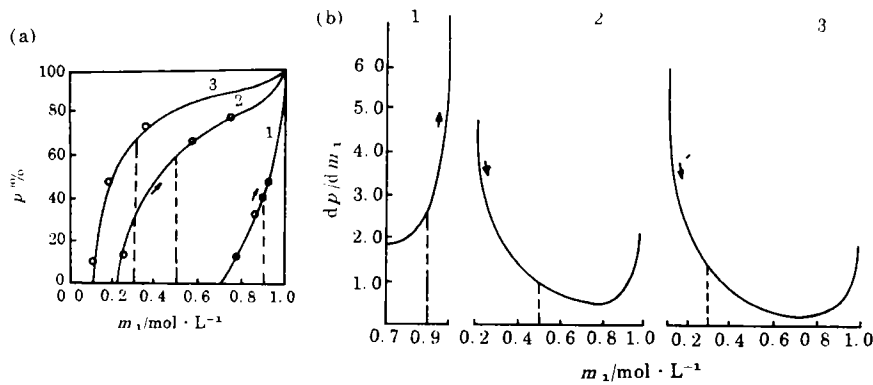


图 4(a) P(VAc-Vp)积分组成分布曲线投料比 (b) P(VAc-Vp)微分组成分布曲线

Fig. 4 The curves of (a) integral composition distributions and

(b) derivative composition distribution for P(VAc-Vp)

(VAc mol%)投料比 1)90%;2)50%;3)30%

(1) $\varphi_1^0 = 0.5$ 和 0.3 时共聚物组成分布比较宽, 共聚物由两部份组成, 转化率低时 φ_1 小, 而 $r_2 > 1, r_1 < 1$, 因此单体 Vp 进入共聚物的速度比较快, 产物由转多的 Vp 及较少的 VAc 组成; 随着转化率提高, $[Vp]$ 减少, φ_1 提高, VAc 进入共聚物的速度加快, 共聚物由较多的 VAc 和较少的 Vp 组成. 在转化率很高时, Vp 已消耗完, 此时可能会生成 VAc 的均聚物. (2) $\varphi_1^0 = 0.9$ 时共聚物组成分布最窄, 这种情况相当于 $\varphi_1^0 = 0.3$ (或 0.5) 时高转化率的情形, 共聚产物只有 VAc 含量高、Vp 含量低那部份. 因此, 产物的组成分布比较窄. (3) 反应控制在较低的转化率, (小于 80%), 则生成均聚物的可能性很小, 这也可以从溶解性实验得到证实, 纯 PVP 不溶于丙酮、乙酸乙酯; 纯 PVAc 不溶于冷无水乙醇和正丁醇, 而 3 种不同投料比生成的共聚物却都能溶于上述溶剂中, 说明当转化率控制小于 80% 时, 3 种投料比合成的共聚物含有均聚物不多. 在本研究

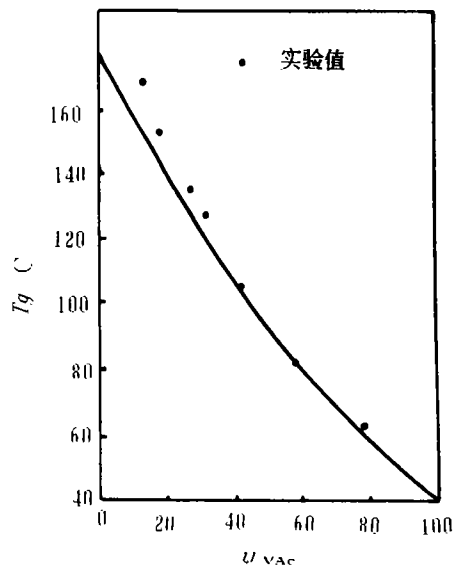


图 5 共聚物转变温度(T_g)与组成的关系

Fig. 5 The relationship between T_g and composition of copolymers

中,我们把所有聚合产物当作 P(VAc-Vp)共聚物来讨论是合理的.

2.4 产物的立体规整性及序列分布

共聚物的交替性、无规性与嵌段性一般可根据竞聚率 r_1 和 r_2 的乘积和嵌段参数 ρ 来衡量. 完全无规的共聚物,其 $r_1 \cdot r_2 = 1, \rho = 1$. 共聚体系的 $r_1 \cdot r_2$ 及 ρ 值越接近于 1,其无规性越高,本共聚体系经测定其 $r_1 \cdot r_2 = 1.06, \rho = 1.01$,均很接近 1,表明大分子链具有高度无规结构. 差示扫描量热(DSC)的测定结果也表明,不同组成比的共聚物只有一个玻璃化转变温度(T_g),且 T_g 与组成比的关系符合 Fox 方程^[13](图 5),同样表明产物是无规共聚物.

表 4 列出 P(VAc-Vp) (φ_{VAc} 为 73.5 mol%) 的 ^{13}C NMR 谱各信号的化学位移与归属基团的关系. P(VAc-Vp) 共聚物中有关 C 原子的编号如图 6.

为了表征共聚物的链段序列分布,将乙酸乙烯酯的羰基峰(C8)的信号(2)放大,从信

表 4 P(VAc-Vp)及其均聚物中有关 C 原子的化学位移和归属

Tab. 4 The chemical shifts and assignments of C atoms in homo and co-polymers of VAc and Vp

信号编号	共聚物 化学位移/ppm	均聚物 化学位移/ppm	归属 C 原子编号
1	175	174.9	C1
2	170	169.8	C8
3	66	66.5	C7
4	47	44.0	C5
5	40.8	40.4	C4
6	39~36	38.7~34.0	C6
7	31	30.9	C2
8	21	20.6	C9
9	18	18.0	C3

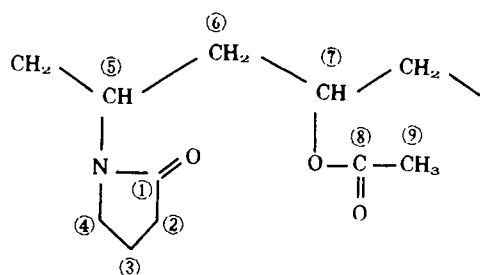


图 6 P(VAc-Vp)共聚物结构图

Fig. 6 The structure of P(VAc-Vp)

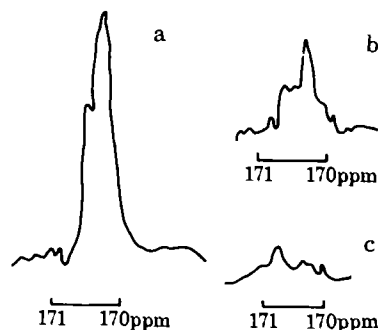


图 7 P(VAc-Vp) ^{13}C NMR 谱中 VAc 羰基峰信号

Fig. 7 The ^{13}C signals of carbonyl group of VAc in P(VAc-Vp)

$\varphi_{VAc}/\%$: a) 73.5; b) 30.3; c) 9.8

号峰分裂状态研究 3 个不同 VAc 含量的共聚物的链段结构. 由于样品均控制在低转化率下合成, 可以认为此时组成分布较为均一, 因此可忽略组成分布对微观结构的影响. 图 7 为放大后 170ppm 羰基峰. 此峰分裂成三组峰: 170. 0, 170. 3, 170. 8ppm. 图中可见, 共聚物 Vp 的摩尔百分数越高, 170. 0ppm 峰的强度越小, 而 170. 8ppm 峰的强度越大. 可以认为, 主峰分裂显示了 Vp 的存在对 VAc 羰基峰的影响. Vp 含量不同, 以 VAc 为中心的三元组份以 VAc VAc VAc, VAc VAc Vp 及 VpVAc Vp 排列的机率不同. Vp 含量低时, 以 VAc VAc VAc 方式排列的机率高; Vp 含量高时, 则以 Vp VAc Vp 方式排列的机率高. 因此可以认为 170. 0, 170. 3, 170. 8ppm 三组信号分别归属于 VAc VAc VAc, VAc VAc Vp 和 Vp VAc Vp 三元组分的吸收峰.

由于 VAc 羰基峰的三组分裂峰的半峰宽均超过 10Hz, 因此这些峰相互重叠. 接文献 [14] 所示方法分峰后用称重法进行测量, 得到如表 5 所示的三元组份中各组份的分布. 表中同时列出按末端基效应模型计算的链段序列的分布结果. 考虑到 r_1, r_2 测定的误差, 表 5 的实验值与计算值较为接近. 从而证明了前面提出的其共聚机理用末端基效应模型进行解释是比较合理的.

表 5 P(VAc-Vp) 共聚物三元组序列分布

Tab. 5 The distributions of triads for P(VAc-Vp) copolymers

$\varphi_{VAc}/\%$		三元组份		
		VAc VAc VAc	VAc VAc Vp	Vp VAc Vp
73.5	计算 cal.	0.57	0.41	0.08
	实验 obs.	0.57	0.39	0.04
30.3	计算 cal.	0.09	0.42	0.49
	实验 obs.	0.10	0.48	0.42
9.8	计算 cal.	0.01	0.19	0.80
	实验 obs.	0.05	0.13	0.82

参 考 文 献

- 1 Haaf F et al. Polymers of N-vinylpyrrolidone; synthesis, characterization and uses. *Polym J*, 1985, 17:143
- 2 Padhyay P B et al. Interaction of poly (vinyl pyrrolidone) with phenolic cosolutes. *Polymer*, 1972, 13: 119
- 3 Maruthamuthu M, Sobhama M. Hydrophobic interaction in the binding of polyvinylpyrrolidone. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, 17:3159
- 4 Hayashi K et al. Copolymerization of vinylene carbonate, *J Polym Sci*, 1958, 27:275
- 5 Bork J F et al. Nitrogen - containing monomers I. Reactivity ratios of N-vinylloxazolidone and N-vinylpyrrolidone with vinyl monomers. *J Polym sci*, 1960, 43:413
- 6 Kaku D J. Evaluation of the terpolymer composition equation, *J Polym Sci*, 1961, 54:363
- 7 林尚安, 陆耘, 梁兆熙. 高分子化学. 第一版. 北京: 科学出版社, 1982. 145
- 8 Wolf C, Burchard W. Branching in free radical polymerization due to chain transfer application to poly

- (vinyl acetate). Makromol Chem. 1976, 177, 2519
- 9 应圣康,余丰年. 共聚合原理. 北京:化学工业出版社,1984. 147
- 10 Brandup J et al. Polymer Handbook. Second Edition, New York; John Wiley & Sons Inc. , 1975;177, 2519
- 11 应圣康,余丰年. 共聚合原理. 北京:化学工业出版社,1984. 14
- 12 林高安,陆耘,梁兆熙. 高分子化学,第一版. 北京:科学出版社,1982. 613
- 13 Pochan J M et al. Different approach for the correlation of the T_g of mixed amorphous systems. Polymer, 1979, 20;879
- 14 Randall J C. Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method. New York; Academic Pr. , 1977. 254

Copolymerization of Vinyl Acetate—N—vinyl Pyrrolidone and Characterization of the Products

Feng Rongyin Lu Dan Liang Guomei Mo Bin*

Abstract Poly(vinyl acetate—N—vinyl pyrrolidone)(P(VAc—Vp)) was prepared by free-radical polymerization in solution. The reactivity ratios (r_1 and r_2) of two monomers were measured. It was showed that $r_1(\text{VAc})$ and $r_2(\text{Vp})$ were 0.282 ± 0.037 and 3.75 ± 0.28 , respectively. The effect of the reaction conditions on the copolymerization and the relationship between the conversion and copolymer compositions were studied. The results of DSC and ^{13}C NMR determinations showed that the copolymerization was agree with the compolymer composition equation derived by Lewis and Mayo. The sequence distributions by ^{13}C NMR were fitted well with the data calculated based on the Terminal Model of copolymerization (first — order Markov Chain Model).

Keywords, vinyl acetate, N—vinyl pyrrolidone, copolymer composition, reactivity ratio

* Instrumentation Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275