

· 研究简报 ·

聚长链饱和脂肪酸乙烯醇酯的合成

张维邦 曾晖扬 李卓美

(高分子研究所)

摘 要

DMF作溶剂进行溶液反应,制得酯化度较高的聚十四酸乙烯醇酯和聚十六酸乙烯醇酯。DSC和偏光显微镜测定表明,它们是球晶较大的结晶性高聚物。

关键词 聚十四酸乙烯醇酯,聚十六酸乙烯醇酯

聚长链饱和脂肪酸乙烯醇酯(PVA长链酯)可用作润滑油提粘剂,洗涤剂增粘剂,渣油分散剂等^[1]。本文对十四酸乙烯醇酯(PVA-14)和十六酸乙烯醇酯(PVA-16)的合成和性质进行报导。

1 实验部分

1.1 试剂 聚乙烯醇(PVA),日本产品,皂化度86%,聚合度500;十四酰氯,英国试剂,化学纯。十六酰氯,瑞士试剂,化学纯。

1.2 合成 溶液反应: PVA的DMF溶液和酰氯在一定温度下进行反应,一定时间后,把反应液倒入冷水中,沉析出白色块状物,用二氧六环将其溶解,过滤,再用水沉析,如此操作两次,用水洗涤至中性,置于50℃真空烘箱内干燥至恒重。

界面反应:把PVA水溶液,有机溶剂,NaOH水溶液按等体积混合,冷却,在搅拌下逐滴加入经过冷却的酰氯溶液。反应结束后,滤出白色沉淀,用蒸馏水洗涤至中性,置于50℃真空烘箱干燥至恒重。

1.3 酯化度测定 采用乙酰化法测定产物的酯化度^[2]。

1.4 分析 红外光谱,用5DX-FTIR脉冲富里哀变换红外光谱仪,KBr压片。热分析,用PERKIN-ELMER型热分析仪。晶体测定,用XPT-6型偏光显微镜。

2 结果和讨论

2.1 反应条件的影响 采用非水溶剂,可以防止活泼的酰氯的水解。但能溶解PVA的有机溶剂很少,仅有吡啶、DMF等几种。我们考察了反应条件对酯化度的影响。图1是以DMF作溶剂,PVA分别与十四酰氯和十六酰氯反应制备PVA-14和PVA-16的实验结果。从图1曲线1可知,反应温度升高,产物的酯化度也高,但在60℃以上,酯化度几乎不变,反应温度以控制在60~70℃为宜。酯化度与反应时间的关系(图1曲线2)表明,反应时间在1~1.5小时,酯化度达到最高值。反应时间太短或太长,产物的酯

本文1988年1月14日收到

化度降低。这可能是反应时间太长,反应体系中的HCl积累,使逆反应显著加速,而使酯化度反而降低。原料比对酯化度有很大的影响(图1曲线3),酰氯过量能提高产物的酯化度,但过量太多会造成分离提纯的困难。以过量10%为宜。

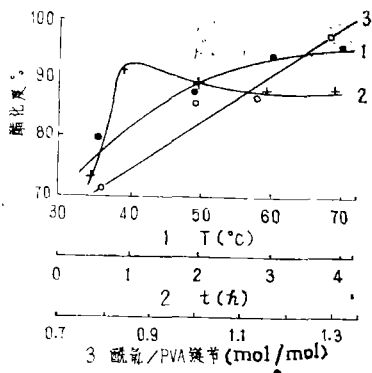


图1 酯化度与反应条件的关系曲线
Fig. 1 Relationship between degree of esterification and conditions of reaction

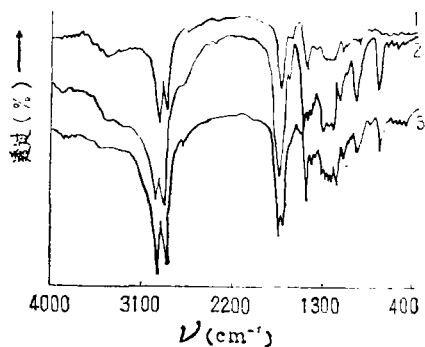


图2 不同酯化度的PVA-16的红外光谱图
Fig. 2 IR spectra of PVA-16 with different degrees of esterification
1) 酯化度71.0%, 2) 80.0%, 3) 96.5%

2.2 红外光谱分析

图2为溶液反应得到的不同酯化度的PVA长链酯的红外光谱图。图中均出现了酯羰基的特征峰(1730cm^{-1}),在 3300cm^{-1} 以外的羟基吸收峰则随酯化度的提高而减小,与化学分析的结果相符。

2.3 热分析

对溶液反应得的PVA长链酯作了DSC分析,谱图上均出现一尖锐的产物熔融吸热峰,表明所得的PVA酯是结晶性聚合物,而且对同一种PVA长链酯其熔点随酯化度的提高而降低,熔融热则减小(表1)。这是因为酯化度高的产物,其分子链上所含的羟基较少,分子间的作用力较弱所致。

2.4 PVA酯的偏光显微镜观察

各种PVA长链酯的偏光显微镜图像均出现球晶的黑十字消光。但是球晶的大小不一,且不完善,有的样品中还存在有树枝晶。这些支持了DSC的结果,均说明了PVA-14和PVA-16是结晶性高聚物。

2.5 界面反应

用界面反应合成了PVA-14和PVA-16,结果见表2。此法所得的PVA长链酯的酯化度很低,只有50%至60%左右。这种酯化度低的PVA长链酯较难溶解于常见的有机溶剂中,也不溶于水中,造成分离提纯有困难。经红外光谱分析,除了在 1730cm^{-1} 附近出现了酯羰基吸收峰外,在 3300cm^{-1} 处仍出现较强的羟基吸收峰,而且在 1560cm^{-1}

表1 PVA酯的熔点和熔融热

Tab.1 Melting point and heat of fusion for PVA-esters

样品	酯化度 (%)	熔点 (°C)	熔融热 (cal/g)
PVA-14	98.6	50.0	23.8
PVA-16	87.1	65.7	43.7
	96.5	58.0	34.7

处还出现了属于脂肪酸钠盐的羰基吸收峰。这说明界面反应所得的 PVA 长链酯不但酯化度低, 而且含有酰氯水解的产物——脂肪酸钠盐。

表 2 界面法的实验结果

Tab. 2 Experimental results under different conditions of reaction

产物	溶剂	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	酯化度 (%)
PVA-14	丁酮	-4	61.4
	丁酮	-2	53.1
PVA-16	丁酮	-8	55.5
	丁酮	-5	—

参 考 文 献

[1] 日本国特许公报, 昭48—6195, 1973

[2] J. 欧班斯基等(波兰), 陈本明等译, 合成聚合物与塑料分析手册, 化学工业出版社, 1977,

45

Syntheses of Poly(vinyl alcohol aliphatic acid esters)

Zhang Weibang* Zeng Huiyang Li Zhuomei

Abstract

Poly(vinyl myristate) and poly(vinyl palmitate) with degree of esterification more than 96% have been prepared by solution reaction method with DMF as a solvent. The products were characterized by IR, DSC as well as PLM and found that they were crystalline with large size spherulites.

Keywords poly(vinyl myristate), poly(vinyl palmitate)

* Institute of Polymer Science