

PVB 存在下 PVC 化学法脱氯化氢的研究

刘 恒* 李大成 陈朝珍

(四川联合大学化工学院 成都 610065)

关键词 聚氯乙烯, 脱氯化氢, 聚乙烯醇缩丁醛

近年来在 PVC 脱氯化氢制共轭聚合物的研究中, 为了提高产物的共轭链长及空气稳定性, 采用了一些新的方法^[1~3]. 在反应体系中引入惰性聚合物载体也是其中之一^[4]. 本文报道碱金属叔丁醇/四氢呋喃溶液中在聚乙烯醇缩丁醛(PVB)存在下 PVC 脱氯化氢的行为, 探讨了 PVB 对 PVC 脱氯化氢反应速度及产物结构的影响, 用钾钠合金与叔丁醇反应物代替叔丁醇钾用于 PVC 脱氯化氢, 仍可得到一种具有较长共轭链空气稳定性好的类聚乙炔结构的产物.

原料采用国产 XJ-5 型 PVC 粉末, PVB 为国产航空级. 所用试剂均经过严格干燥和蒸馏. 叔丁醇放在分子筛中保存, 四氢呋喃(THF)使用前用 CaH_2 回流蒸馏置于氮气中, 叔丁醇钾及钾钠合金按文献^[5,6]自制.

反应过程及产物分析为每次反应均分别加入一定量的 PVB/THF 溶液. 产物氯化氢的分析采用电位滴定法, 由此计算 PVC 氯化氢脱除率(即转化率), FTIR 分析采用 Nicolet 20-XSB 型红外光谱仪. 分光光谱分析采用岛津 UV-3000 型分光光度计.

结果与讨论

共轭聚合物的形成及共轭双键数可以通过 UV-Vis 光谱分析信息获得. 图 1 是以叔丁醇钾作试剂, THF 作溶剂, 不同反应时间 PVC 脱氯化氢溶液的光谱吸收曲线. 由此可以看出反应过程及光谱吸收的变化可分为 3 个阶段, 第 1 阶段最大吸收峰随转化率增加向长波方向移动吸收强度也逐渐增加, 在第 2 阶段最大吸收峰波长基本不变, 随转化率提高吸收强度继续增加. 第 3 阶段 PVC 脱氯化氢达到较高程度(80% 以上), 产物粒子长大并开始沉积, 液相吸收峰强度随转化率增高反而下降. 从图 1 示出的最大吸收峰值在 400 nm 处, 可以判定产物相应的共轭双键数为 8~9 个^[7,8].

与图 1 实验条件所不同的是在反应开始时加入 PVB/THF 溶液, 不同时间得到的光谱吸收曲线如图 2 所示, 曲线变化较图 1 平缓. 第 1、第 2 阶段变化趋势与图 1 类似, 第 3 阶段尽管转化率达 90% 以上, 光谱吸收强度也未减弱(曲线 6). 由于 PVB/THF 溶液粘度较大, 加入后反应体系的粘度随之增大, 同时发现溶液颜色的变化速度较实验 1 明显变慢, 反应速度明显降低, 产物分析发现, 转化率达 90% 以上时也未出现固相沉积物. 光谱最大吸收峰值达到 500 nm, 与图 1 相比向长波方向移动了约 100 nm, 相应共轭双键增加到 12~13 个^[7,8].

叔丁醇钾的制备纯化贮存较复杂, 我们按文献[6]自制了一种液态钾钠合金, 室温可与叔丁醇较快反应, 产物溶于 THF 溶液在原地与 PVC/THF 溶液反应, 可以简化反应操作程序. 每次反应开始加入 PVB/THF 溶液, 在反应温度, 试剂浓度与图 2 相同的条件下, 得到的光谱

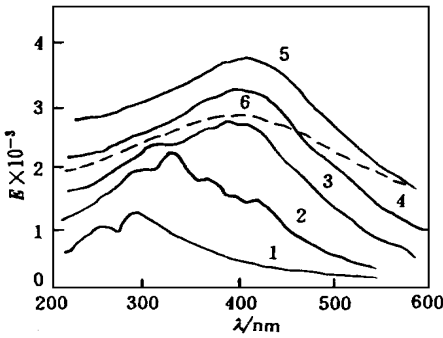


图 1 PVC 脱氯化氢不同时间及转化率的 UV-Vis 光谱图

1. 5 min, 6%; 2. 30 min, 20%; 3. 2 h, 50%;
4. 4 h, 72%; 5. 6 h, 85%; 6. 8 h, 93%

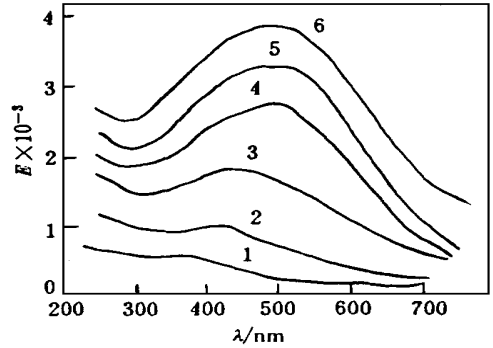


图 2 PVB 存在下 PVC 脱氯化氢不同时间及转化率时的 UV-Vis 图

1. 8 h; 15%; 2. 16 h, 26%; 3. 26 h, 42%;
4. 80 h, 71%; 5. 180 h, 84%; 6. 240 h, 93%

曲线与图 2 类似(图略), 较之图 1, 反应速度虽下降但产物的共轭链长有较大增长.

在叔丁醇钾或叔丁醇钾钠/THF 溶液中,PVB 存在下 PVC 脱氯化氢的研究发现, 要使产物具有较长共轭链段, 反应过程受温度、碱金属叔丁醇浓度及 PVB 浓度影响较大. 较高温度, 较大叔丁醇钾钠浓度以及较小的 PVB 浓度, 能使 PVC 脱氯化氢的速度增加但不能使产物获得较长共轭链. 实验发现要使产物具有较长共轭链段、需控制实验条件为反应温度 20~30℃, 叔丁醇钾(或钾钠)与 PVC 摩尔比 1.0~1.2:1, PVC 与 PVB 质量比 1:2~1:3, PVB 浓度 10~20 g/L.

实验结果表明, 反应产物的共轭链长与 PVC 脱氯化氢的反应速度有较大关系, 较快的反应速度只能获得较短的共轭链, PVB 影响 PVC 脱氯化氢反应速度的原因可从如下两个方面进行探讨.

叔丁醇钾(*t*-BuOK)或叔丁醇钾钠(*t*-BuOK_xNa^{1-x})与 PVC 的反应开始时加入的 PVB 溶液可使以上反应体系液体的粘度增大, 使得溶液中离子或分子的扩散速度下降从而引起整个反应过程速度降低.

另一方面从 PVB 的分子结构可知, 它是由乙烯醛基、乙烯乙醇基及乙烯乙酸基所构成, 丁醛和乙酸基在该反应过程中是惰性的, 乙烯乙醇基中的羟基可与叔丁醇钾进行反应, 使体系中叔丁醇钾的浓度大为降低导致了 PVC 脱氯化氢反应速度的降低.

用 FRIR 光谱对反应前 PVC+ PVB 膜及反应后产物进行了分析, 结果如图 3 所示, 由图可以看出, PVC 的特征谱带 C—Cl 键 612 及 687 cm⁻¹ 处的峰以及 sp³ 杂化 C—H 键在 2970~2815 cm⁻¹ 处的峰随 PVC 脱氯化氢脱除率的增加而逐渐减弱, 而在相应于反式聚乙炔的特征峰 1010 cm⁻¹ 处出现了非常

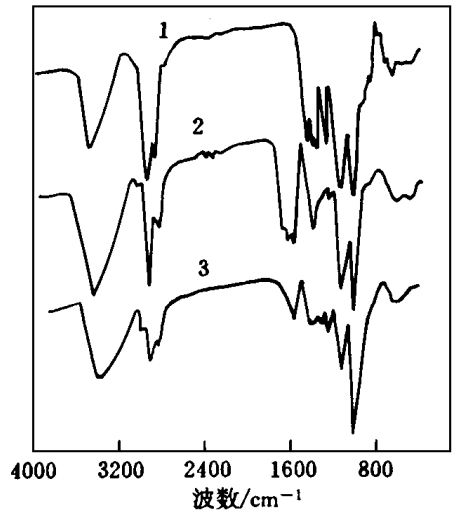


图 3 PVC+ PVB 膜及 PVB 存在下 PVC 脱氯化氢产物的 FTIR 光谱

图中: 1. PVC+ PVB; 2. PVC 脱 55% HCl;
3. PVC 脱 91% HCl

强的谱带,表明经过脱去大部分氯化氢的产物形成了具有类似反式聚乙炔结构的聚合物.

Naarmann 在高粘性物质中曾将乙炔单体催化聚合成高稳定性反式聚乙炔^[9]. 本研究发现, PVB 存在下有助于 PVC 脱 HCl 后产物的稳定性, 产物置于空气中暴露数月颜色未发生改变, 而不加 PVB 同样条件下得到的产物置于空气中仅 1 天便发生共轭链被氧化后的褪色现象. PVB 存在下的稳定化作用很可能与其在液相中的高粘性及胶乳化作用有关^[10].

我们用二探针法测定了产物电导率, PVC 脱 HCl 产物未掺碘时为 $9 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$, 掺碘后为 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$. 而测定 PVB+ PVC 脱 HCl 产物电导率时发现, 未掺碘时为 $6 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$, 掺碘达到 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 可见由于产物共轭链的增加提高了其电导率, PVB 对 PVC 脱 HCl 产物稳定化以及共轭链段增长的内在作用有待进一步探讨.

FTIR 和 UV-Vis 光谱由本校高分子材料系及化学系测定, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 Davenas J, Tran V H, Boiteux G. *Synth Met*, 1995; **69**: 583
- 2 Ogura K, Kisaka K, Furukawa H. *J Polym Sci A*, 1995; **33**: 1375
- 3 Ogura K, Yano J, Kisaka K *et al.* *J Polym Sci A*, 1994; **32**: 33
- 4 Hollander A, Zimmermann H, Behnisch J. *Polymer*, 1990; **31**: 543
- 5 楼书聪编著. 化学试剂配制手册. 南京: 江苏科技出版社, 1993
- 6 Birmigham J R Jr. *Anal Chem*, 1935; **53**: 7
- 7 Knoll K, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1989; **111**: 7989
- 8 Simon E, Frayssé P, Perichaud A. *Pure Appl Chem*, 1992; **A29**: 893
- 9 Naarmann H, Theophilou N. *Synth Met*, 1987; **22**: 1
- 10 Edwards J, Fisher R, Vincent B. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983; **4**: 393

Chemical Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) in the Presence of Poly(vinyl butyral)

Lui Heng*, Li Dacheng, Chen Caozhen

(Chemical Engineering School, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

Abstract PVC has been dehydrochlorinated by alkali alkoxide in the presence of poly(vinyl butyral) (PVB). Effects of time, reagents and PVB on the reaction have been studied. The solution and product was analyzed by UV-Vis spectrophotometry and FTIR. A highly dehydrochlorinated PVC and stable product with long *trans*-(CH)_x chain sequences has been found.

Keywords poly(vinyl chloride), dehydrochlorination, poly(vinyl butyral)