

原子转移自由基悬浮聚合制备 PVC-g-PMMA 共聚物

张学健^a 张凯琳^a 冯 莺^{a*} 赵季若^{a, b} 王玉玲^a

(^a 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042;

^b 中国科学院长春应用化学研究所高分子化学与物理国家重点实验室 长春)

摘要 研究了聚氯乙烯大分子引发剂在四水合氯化亚铁/三苯基膦催化下,通过原子转移自由基悬浮聚合制备 PVC-g-PMMA 共聚物的反应,考察了悬浮介质的组成对聚合活性的影响。通过改变悬浮介质的组成,实现了聚氯乙烯大分子引发甲基丙烯酸甲酯原子转移自由基“活性”可控悬浮聚合。采用 IR、NMR、GPC 技术对共聚物结构进行了表征。

关键词 聚氯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 原子转移自由基悬浮聚合

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)05-0543-05

活性聚合在分子合成领域具有重要的意义,可以有效地进行分子结构设计,制备所需结构的聚合物。活性自由基聚合自上世纪90年代中期报道以来,引起了广泛的重视。同离子聚合相比(离子聚合通常要求严格地除水、除氧,聚合往往要在有机溶剂中进行),自由基聚合的反应条件则温和得多,可以在水中进行,对氧的敏感程度也比离子聚合低。原子转移自由基聚合(ATRP)是研究最广泛的活性自由基聚合反应^[1-6],所采用的聚合方法主要为溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合。ATRP反应以有机卤化物R-X为引发剂,过渡金属化合物为催化剂,得到以R为端基的聚合物 $(M)_nX$ 。将聚氯乙烯(PVC)进行接枝改性可以得到性能新颖的PVC材料(如可以引入亲水性功能团,得到亲水的PVC材料^[7]);引进PMMA支链,改善PVC的透明性和加工性能以及与其它聚合物的混性能^[8]等。

研究发现对于仅含有二级C—Cl键的氯代物,由于键的强度太大,不能引发ATRP反应。当用商业PVC(PVC大分子中含有大量的二级C—Cl键)与过渡金属催化剂组成ATRP大分子引发体系时,得到了PVC的接枝共聚物。进一步的研究表明,PVC之所以可以用作ATRP反应的大分子引发剂是由于在其分子链中无规分布着约2%的叔氯和烯丙基氯结构^[9]。Percec等^[9,10]详细研究了聚氯乙烯结构中叔氯和烯丙基氯在均相溶液中于80℃引发ATRP反应的特点,发现具有活性聚合特征,且没有PMMA均聚物生成。迄今PVC引发的ATRP接枝共聚反应都是在有机溶液中进行的均相反应,非均相条件下PVC引发的ATRP接枝共聚反应未见报道。由于不存在大量的溶剂回收问题,在水中进行的悬浮聚合反应是自由基聚合优于其它链式聚合反应最重要的方面,且不同的商业PVC含有的活泼氯的数目也不尽相同。本文报道在 $FeCl_2 \cdot 4H_2O/PPh_3$ 催化下,PVC悬浮接枝MMA的反应,探讨悬浮条件对聚合的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚氯乙烯(PVC),青岛海晶化工厂(SG-5型, $M_w/M_n = 1.32$);甲基丙烯酸甲酯(MMA)、三苯基膦(PPh_3)均为分析纯;四水合氯化亚铁,化学纯;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),化学纯;聚乙烯醇(PVA,平均聚合度 1750 ± 50)。

1.2 聚合过程

将一定量的PVC、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 PPh_3 (用分析天平准确称量,记为 m_1)放入装有搅拌子的反应瓶中,密封,抽真空充 N_2 气,反复3次。然后加入定量的MMA(记为 m_{MMA})和不同的悬浮介质,将该反应混合

物放入 80 °C 水浴中,开启电磁搅拌,聚合至不同时间。聚合结束后,将反应产物倒出,先于约 80 °C 左右蒸干除去未反应的 MMA 和悬浮介质,然后放入 60 °C 真空烘箱中,在减压下进一步干燥至恒重(记为 m_2)。采用式 $(m_2 - m_1)/m_{\text{MMA}} \times 100\%$ 计算 MMA 的转化率(假定反应前后催化剂的质量不变)。用 VC 链节摩尔数 $(m_{\text{PVC}}/m_{\text{VC}})$ (m_{PVC} 为 PVC 的质量, m_{VC} 为 VC 链节的相对分子质量)表示 PVC 的用量,则反应体系中各组分配比为 $n(\text{MMA}):n(\text{VC}):n(\text{FeCl}_2):n(\text{PPh}_3) = 100:130:128:256$ 。

1.3 聚合物表征

聚合物结构由(美国)Nicolet 公司 Magna-IR 750 红外光谱仪、瑞士 Varian Unity-400 核磁共振谱仪测定(氘代邻二氯苯为溶剂);分子量及其分布测定由美国 Water 515-410 型凝胶渗透色谱仪测定,四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标样,温度为 25 °C,流速 1 mL/min。

接枝共聚物的分子量除采用 GPC 法测定外,文献 [10] 还给出了用 $^1\text{H NMR}$ 谱图计算分子量的方法: $M_{n, \text{graft}} = M_{n, \text{PVC}} [1 + (n_{\text{grafted}}/n_{\text{VC}}) \times (M_{m, \text{graft}}/62.5)]$ 其中 $M_{n, \text{graft}}$ 为接枝共聚物数均分子量; $M_{n, \text{PVC}}$ 为 PVC 数均分子量; $M_{m, \text{graft}}$ 为接枝单体的相对分子质量; $n_{\text{grafted}}/n_{\text{VC}}$ 为根据 $^1\text{H NMR}$ 谱图计算的共聚物中 MMA 重复单元与 PVC 重复单元(VC = 62.5)的摩尔比。

2 结果与讨论

有关 ATRP 的悬浮聚合反应,主要涉及可溶的引发剂组分、催化剂组分(包括氧化态的催化剂组分与还原态的催化剂组分)以及活性种与休眠种在单体相与悬浮介质之间的分配情况。PVC 引发的 ATRP 悬浮接枝 MMA 的反应体系主要包括:引发剂相(固相)、单体相(液相 1)、悬浮介质(液相 2)、催化剂组分。这是一种更加复杂的聚合体系,不仅引发剂与催化剂的反应是非均相反应,活性中心与单体的反应也是非均相反应。因此, PVC 大分子引发剂组分能否与催化剂组分反应形成活性中心、此活性中心能否可控,将涉及更多的影响因素。本文仅对悬浮体系的组成与 PVC 引发 MMA 进行 ATRP 悬浮接枝反应时聚合反应活性的关系进行研究。

2.1 悬浮体系的选择

PVC 引发的 MMA 接枝共聚反应在 6 种不同的悬浮体系中进行,其中 4 种悬浮体系的聚合结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,聚合时间相同时,各体系的聚合活性(转化率)顺序依次为:乙醇体系 \approx 甲苯/乙醇体系 > 甲苯/水体系 > 水体系。

(1)乙醇体系(图 1a):从悬浮体系的外观看, PVC 在乙醇中的悬浮性能最好。PVC 颗粒均匀地分散在乙醇中,反应瓶内壁没有明显的粘附现象。乙醇虽不能溶解 PVC,但由于乙醇和 PVC 都是极性分子,乙醇可以使 PVC 较好地浸润。因此,聚合转化率较高。但此时仅催化剂组分之一 FeCl_2 能够全部溶解在悬浮介质乙醇中,而 PPh_3 仅部分溶解在乙醇中。

(2)甲苯/乙醇体系(图 1b):为了使催化剂 2 组分全部溶解在悬浮体系中,该实验采用了甲苯/乙醇混合悬浮剂。加入甲苯的另一个目的是为了 PVC 膨润,增大 PVC 的反应能力;其三可以使单体 MMA 溶解于悬浮介质中。然而与乙醇体系相比,聚合转化率稍有降低。甲苯对 PVC 有一定的溶解作用,结果使 PVC 溶胀而非膨润,可以观察到体系较为粘稠,反应瓶内壁有一定量的 PVC 粘附,这些阻碍了 PVC 的引发反应,尽管此时催化剂 FeCl_2 和 PPh_3 全部溶解在悬浮介质中。

(3)甲苯/水体系:由于甲苯、水不互溶,造成催化剂 2 组分中, FeCl_2 溶解在水中, PPh_3 溶解在甲苯中,二者几乎不能形成络合物 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{PPh}_3$ 。单体 MMA 溶解在甲苯中。PVC 在该悬浮体系中的悬浮性能较差,可以观察到大的 PVC 颗粒。然而仍然发生 PVC 引发的聚合反应,虽然转化率较低(图 1c)。这表明即使没有 PPh_3 参与,固态的 PVC 也能够与 FeCl_2 水溶液形成一定数量的活性中心。

(4)水体系:水虽然是极性分子,但由于分子结构中无有机基团,对 PVC 的浸润性差,致使 PVC 在其中的悬浮性能不好(可以观察到大小不均的 PVC 颗粒),且仅 FeCl_2 溶解在水中, PPh_3 几乎不溶解,单体 MMA 与悬浮介质亦不互溶。仍然发生了 PVC 引发的聚合反应,但转化率更低(图 1d)。

(5) $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$ 体系:上述 4 个体系的聚合结果表明, PVC 悬浮性能的好坏直接影响其引发 MMA 进行 ATRP 反应的能力。除悬浮介质的浸润能力对 PVC 的悬浮性能产生影响外,加入悬浮剂也将有效地

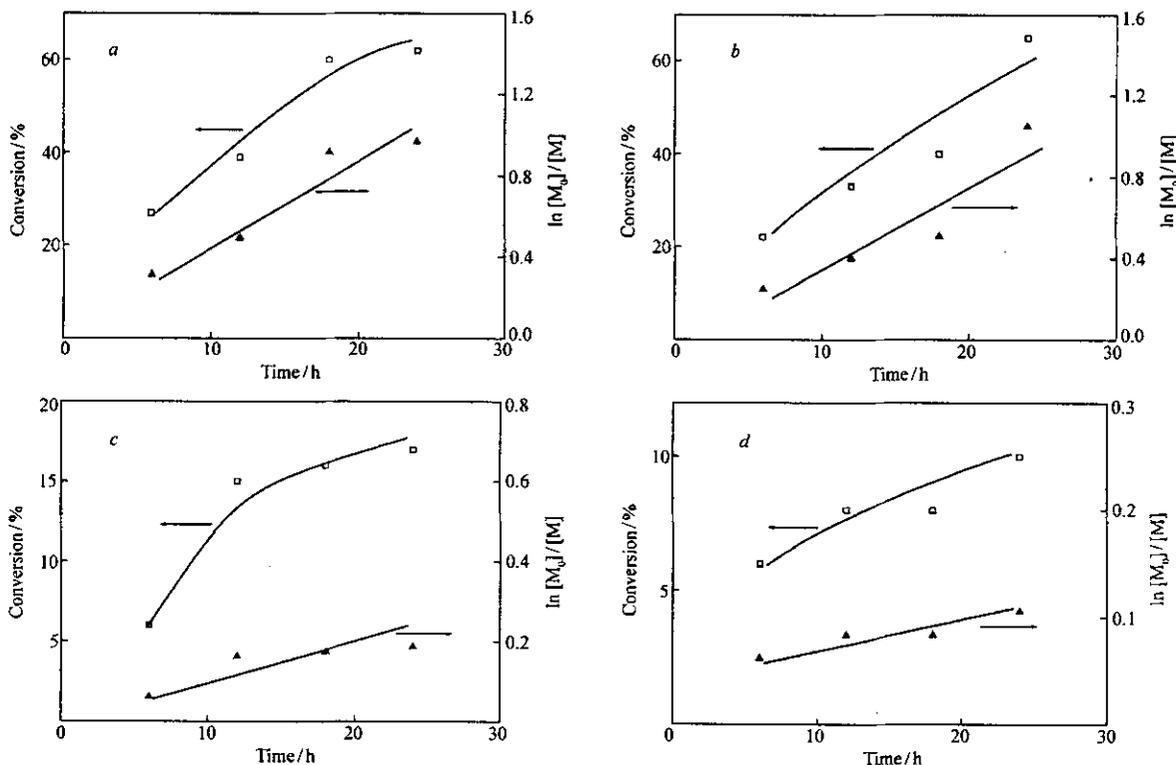


图 1 PVC 引发 MMA 原子转移自由基悬浮聚合单体转化率与聚合时间的关系

Fig. 1 Plots of conversion versus time of atom transfer radical suspension polymerization of MMA initiated by PVC at 80 °C in (a) ethanol ;

(b) $V(\text{toluene}) : V(\text{ethanol}) = 1 : 1$; (c) $V(\text{toluene}) : V(\text{water}) = 1 : 1$; (d) water

where $[M]_0$ and $[M]$ denote the monomer concentrations at time 0 and t respectively

改善 PVC 的悬浮性能。由于水相悬浮体系更具有实际应用意义,本节考察了在水相中加入悬浮剂聚乙烯醇(PVA)后,PVC 引发 MMA 原子转移自由基水相悬浮聚合的情况(见图 2a)。由图 2a 可以看到,单体转化率明显高于 PVC/H₂O 体系,即悬浮剂 PVA 的加入,对 PVC 引发 MMA 水相悬浮接枝共聚反应有很大影响。因此,对于 PVC 引发的 ATRP 水相悬浮聚合体系,可以通过选择适当的悬浮剂,提高聚合能力。

(6) H₂O/PVA/DOP 体系:对 PVC 大分子引发剂而言,由于其在悬浮体系中以固态存在,不仅悬浮性能好(悬浮体系是否稳定、分散颗粒是否细小而均匀)直接影响其引发 ATRP 反应的能力,而且 PVC 的疏松程度也将对其反应能力产生大的影响。邻苯二甲酸二辛酯(DOP)是 PVC 有效的增塑剂,广泛地用于 PVC 的各种制品中。若在 H₂O/PVA 体系中加入少量 DOP,将使 PVC 更加疏松(膨润作用),有利于与催化剂反应产生更多的活性中心,并且有可能改善 PVC 在水相中的悬浮性能。在 H₂O/PVA 体系的基础上,加入 DOP 组分,构成 H₂O/PVA/DOP 悬浮体系,同时为改善 PPh₃和 FeCl₂·4H₂O 的络合效果,在加入 PVA 水溶液之前,先加入少量的乙醇和丙酮(PPh₃易溶于丙酮、FeCl₂·4H₂O 易溶于乙醇,丙酮乙醇互溶),使 FeCl₂·4H₂O 和 PPh₃更充分地反应。图 2b 是 H₂O/PVA/DOP 体系悬浮聚合接枝 MMA 的结果,可以看到单体转化率进一步提高。

均相 ATRP 体系的聚合活性与引发剂同单体摩尔比及引发剂、单体浓度,引发剂、催化剂和助催化剂摩尔比及催化剂、助催化剂浓度有非常大的关系。上述 6 种悬浮体系的聚合结果表明,非均相悬浮体系增加了悬浮性能的影响,尤其当引发剂是大分子时,情况更加复杂。本文在固定 MMA、VC、FeCl₂和 PPh₃摩尔比为 100:130:128:256 条件下,仅改变悬浮介质的组成,即可获得非常不同的结果,其中悬浮剂、膨润剂是重要的影响因素。在所有 6 种悬浮体系中,乙醇体系的聚合活性相对较高,这是由于乙醇不仅对 PVC 有较好的悬浮能力,而且还有较好的膨润能力。

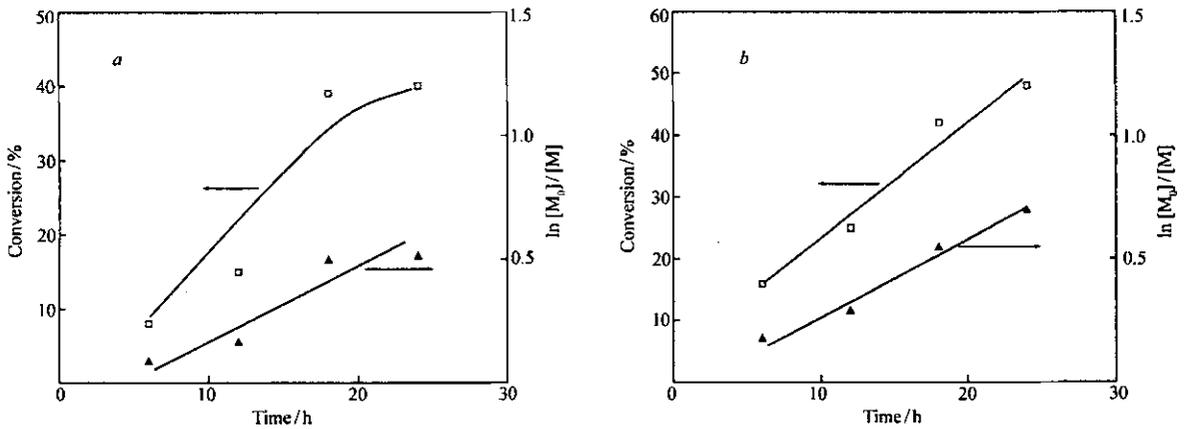


图2 PVC引发MMA原子转移自由基悬浮聚合单体转化率与聚合时间图

Fig. 2 Plots of conversion versus time of atom transfer radical suspension polymerization of MMA initiated by PVC at 80 °C in (a) $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$ ($n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{PVA phase}) = 1\ 000:1$), (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}/\text{DOP}$ ($n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{PVA phase}) = 1\ 000:1$; $n(\text{PVC}):n(\text{DOP phase}) = 4:1$)

where $[M]_0$ and $[M]$ denote the monomer concentrations at time 0 and t respectively;
containing a little amount of ethanol and acetone

2.2 $\ln [M_0]/[M] \sim t$ 关系曲线

聚合速率与接枝单体浓度有如下关系式： $-d[M]/dt = k_p[M \cdot I M]$ 。根据活性聚合反应特征，若活性中心瞬间同时生成，且无转移、无终止，则活性中心浓度将保持不变，即有 $k_p[M \cdot] = k'$ ，此时， $-d[M]/dt = k_p[M \cdot I M] = k'[M]$ 。将该式积分，则得到： $\ln([M]_0/[M]) = k't$ ，即 $\ln([M]_0/[M])$ 与聚合时间 t 呈线性关系。对非均相体系而言，由于存在增长链端被包埋的可能性，活性中心浓度 $[M \cdot]$ 可能会发生变化，或者引发剂与催化剂的非均相反应使得不能均匀地建立起活性种与休眠种的平衡，造成活性中心浓度 $[M \cdot]$ 发生变化，这些都将导致 $\ln [M_0]/[M] \sim t$ 的线性关系出现偏离。图1和图2同时给出各种悬浮体系 $\ln [M_0]/[M]$ 与聚合时间 t 的曲线关系。结果发现，甲苯/乙醇体系和 $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}/\text{DOP}$ 体系显示较好的线性关系。仔细分析可以发现，PVC在这2个体系中的悬浮性能较好，催化剂2个组分在这2个体系中全部溶解于悬浮介质。这说明PVC引发MMA原子转移自由基悬浮聚合制备PVC-g-PMMA共聚物的反应，只要悬浮体系选择适当，聚合过程中活性中心数目将保持不变，从而给出较好的“活性/可控”特性。

2.3 PVC-g-PMMA 共聚物分子量与聚合转化率的关系

$\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}/\text{DOP}$ 体系 PVC-g-PMMA 共聚物分子量与聚合转化率的关系见图3。

GPC测定及 ^1H NMR法^[10]、质量法^[10]计算得到的聚合物数均分子量均随转化率增加线性增大。当用线性聚苯乙烯为标准样时，用GPC法测定接枝聚合物的分子量误差较大，因此，图3中共聚物分子量数据为采用 ^1H NMR数据计算得到的结果，可以观察到分子量随聚合转化率的增加而线性增加。这些结果进一步说明，即使是非均相水相悬浮聚合反应，

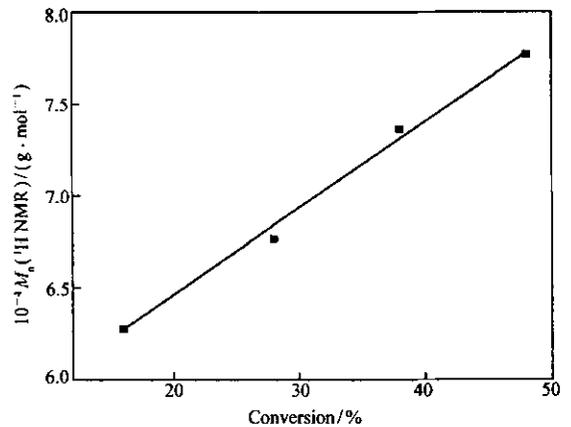


图3 PVC引发MMA原子转移自由基悬浮聚合共聚物分子量与单体转化率的关系

Fig. 3 Dependence of the molecular weight M_n on monomer conversion for atom transfer radical suspension polymerization of MMA initiated by PVC at 80 °C in $\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}/\text{DOP}$ ($n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{PVA phase}) = 1\ 000:1$;
 $n(\text{PVC}):n(\text{DOP phase}) = 4:1$;
containing a little amount of ethanol and acetone

只要悬浮体系选择适当, MMA 在 PVC 上的接枝共聚过程也可以是“活性”/可控的。

2.4 共聚物结构表征

对接枝共聚物(H₂O/PVA/DOP 体系)进行红外光谱测定,除可以观察到 PVC 的特征吸收峰外,在 1 730 cm⁻¹附近出现明显的羰基特征峰,表明聚氯乙烯中接枝了 PMMA 链节单元。对接枝共聚物进行 ¹H NMR测定,可以观察到化学位移 3.6 处 PMMA 中甲氧基上氢原子的吸收峰。上述结果均表明得到了 PVC-g-PMMA 共聚物。采用 GPC 分析及抽提分离技术未发现均聚物生成。经 ¹H NMR 分析,当聚合时间分别为 6、15、21、27 h 时,共聚物 PVC-g-PMMA 中 PMMA 的摩尔分数分别为 4%、10%、14%、18%(换算成接枝率,则分别为 6.7%、17.8%、26.0%、35.1%),即随聚合时间延长共聚物中 PMMA 的含量增大。

参 考 文 献

- 1 Timothy E P ,Matyjaszewski K. *Adv Mater*[J] ,1998 **10**(12) 901
- 2 Matyjaszewski K. *Macromolecules*[J] ,1998 **31** # 710
- 3 Matyjaszewski K. *Chem Eur J* [J] ,1999 **5**(11) 3 095
- 4 Sarbu T ,Pintauer T ,Mckenzie B , et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem*[J] 2002 **40** 3 153
- 5 Kotre T ,Nuyken O ,Weberskirch R. *Rapid Commun*[J] 2002 **23**(15) 871
- 6 Shen Y ,Zhu S. *AIChE J* [J] 2002 **48**(11) 2 609
- 7 Huskic M ,Roha M ,Harwood H J , et al. *Polym Int*[J] ,1996 **40** 227
- 8 Maiti A K ,Choudhary M S. *J Appl Polym Sci*[J] 2004 **92** 2442
- 9 Percec V ,Cappotto A ,Barboiu B. *Macromol Chem Phys*[J] 2002 **203** 1 674
- 10 Percec V ,Asgarzadeh F. *J Polym Sci Part A Polym Chem*[J] 2001 **39** 1 120

Synthesis of PVC-g-PMMA by Atom Transfer Radical Suspension Polymerization

ZHANG Xue-Jian^a , ZHANG Kai-Lin^a , FENG Ying^{a*} , ZHAO Ji-Ruo^{a,b} , WANG Yu-Ling^a

(^aMOE Key laboratory of Rubber-Plastic , School of Polymer Science and Engineering , Qingdao University of Science and Technology , Qingdao 266042 ;

^bState Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry , Changchun Institute of Applied Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Changchun)

Abstract The atom transfer radical suspension polymerization(ATRP) of methyl methacrylate(MMA) initiated by poly (vinyl chloride)(PVC) and catalyzed by iron dichloride tetrahydrate/triphenyl phosphine complexes was studied in different suspension systems at 80 °C. The systems included ethanol , toluene/ethanol , toluene/H₂O , H₂O , H₂O/Poly(vinyl alcohol)(PVA) , and H₂O/PVA/Dioctyl phthalate(DOP). A linear dependence of ln [M₀]/[M] on reaction time was observed for only two suspension systems , toluene/ethanol and H₂O/PVA/DOP , and a linear increase with reaction time of the number average molecular weight of copolymer PVC-g-PMMA was observed. The structures of the copolymers were characterized by IR , ¹H NMR , GPC. The grafting efficiency of MMA were 6.7% , 17.8% , 26.0% , 35.1% , respectively after polymerization of 6 , 15 , 21 , 27 h.

Keywords poly(vinyl chloride) methyl methacrylate atom transfer radical suspension polymerization