

通过原子转移自由基聚合对 聚氯乙烯进行化学改性

Chemical Modification of Polyvinyl Chloride *via*
Atom Transfer Radical Polymerization Process

王文俊, 董宇平 (北京理工大学化工与材料学院高分子材料教研室, 北京 100081)

WANG Wen-jun, DONG Yu-ping (School of Chemical Engineering & Material Science,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 通过原子转移自由基聚合途径成功实现了甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 在聚氯乙烯 (PVC) 上的接枝共聚, 得到了接枝共聚物 PVC-g-PBMA。与其它现存的 PVC 化学改性方法不同, 经上述途径得到的聚合产物中只有接枝共聚物 PVC-g-PBMA, 而不存在均聚物 PBMA 或未参与共聚的 PVC。DSC 测试结果表明: 所有的接枝共聚物 PVC-g-PBMA 都只存在一个玻璃化转变温度 T_g , 且该值随其中 PBMA 比例的增大而降低, 表明接枝物的韧性随之逐渐提高。

关键词: 聚氯乙烯; 化学改性; 原子转移自由基聚合; 甲基丙烯酸丁酯

中图分类号: TQ325.3; TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 04-0006-03

Abstract: Graft copolymers of poly (vinyl chloride) with butyl methacrylate were successfully synthesized *via* ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) process. Compared with the previous ones, the most obvious advantage of the above process was that through which there existed only graft copolymers in the consequent product, without either BMA homopolymers or PVC. Thermal analysis (DSC) revealed only one T_g for all copolymers. The T_g of graft copolymers decreased with increasing content of butyl methacrylate, which indicated that the toughness of the copolymers increased gradually.

Key words: polyvinyl chloride; chemical modification; atom transfer radical polymerization; butyl methacrylate

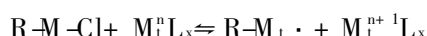
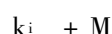
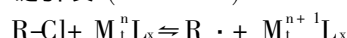
聚氯乙烯 (PVC) 是目前工业生产中应用最广泛的塑料品种之一, 它的年产量仅次于低密度聚乙烯、聚丙烯。PVC 具有价格低廉、强度高、阻燃性能好、化学稳定性好等优点, 但同时也存在着热稳定性差、冲击强度低等性能缺陷。

针对 PVC 的性能缺陷而进行的改性方法很多, 但每一种改性方法都有其局限性。例如现在广泛采用的往 PVC 成型材料中添加稳定剂、增塑剂等助剂的方法, 虽然能使 PVC 的热稳定性和韧性得到改善, 但由于这些小分子助剂与大分子 PVC 间很难达到完全相容, 因此, 在 PVC 制品的贮存和使用过程中, 这些小分子助剂会发生一定程度的迁移, 从而造成内容物的污染。除此之外, 有资料^[1]证明某些增塑剂 (如邻苯二甲酸二辛酯、己二酸二辛酯) 对啮齿动物还有致癌作用; 将 PVC 与橡胶类聚合物共混是提高 PVC 韧性和冲击强度的一条简便且有效的途径。共混分为物理共混和化学共混两类。比较而言, 由于参与化学共混的不同种类聚合物链是依靠化学键联结在一起的,

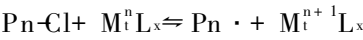
因而共混物的性能更稳定。接枝共聚作为化学共混的一个重要分支一直以来都是人们感兴趣的一个研究领域。目前, 合成接枝共聚物的常见方法有: 链转移法、活性基团法、辐射法、加成聚合和开环聚合、离子聚合法等。这些方法的一个共同特点就是在合成接枝共聚物的同时, 还不可避免地生成或存在着均聚物, 而要进一步将接枝共聚物与均聚物分离开来是非常困难的。本文通过采用原子转移自由基聚合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 进行接枝共聚可保证接枝共聚产物中只存在共聚物, 而不存在任何一种均聚物。除此之外, 在某些特定条件下还可以保证接枝共聚物的支链长度接近相同。

原子转移自由基聚合是 1995 年才出现的一类新的聚合方法^[2], 其聚合过程如下:

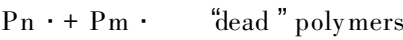
链引发 (Initiation)



链增长 (Propagation)



链终止 (Termination)



其中卤化物是较常见用来作为引发剂的一类物质。而 PVC 分子结构中含有大量的氯原子, 因此, 具备成为 ATRP 可控聚合引发剂的物质条件。在合适催化剂的存在下有可能通过 ATRP 过程与其它单体发生接枝共聚, 生成接枝共聚物。

1 实验原料及方法

1.1 聚氯乙烯

采用悬浮聚合方法制备的工业品。

1.2 甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的精制

用 5% 的氢氧化钠水溶液洗涤数次至无色, 然后用蒸馏水洗至中性, 分去水层后, 加入足量的无水硫酸钠干燥 24h 以上, 减压蒸馏。

1.3 催化剂的制备

将物质的量之比为 1 2 的四水合氯化亚铁 (FeCl₂ · 4H₂O) 粉末和三苯基膦 (PPh₃) 同时放入一锥形瓶中, 加入适量丙酮, 之后立即鼓泡充氮气约 5min。旋紧瓶盖, 在室温下放置 24h 以上, 用前使其中的丙酮在真空烘箱中挥发从而得到干燥的催化剂。

1.4 接枝共聚合过程

预先将 PVC 溶解在精制过的环己酮中配成一定浓度的溶液。共聚反应前将定量的催化剂与 BMA 单体加入到以上溶液中。鼓泡充氮气约 5min, 之后将瓶中上层清液分装于若干个反应瓶中进行聚合。

1.5 测试仪器

(1) Waters 150C 凝胶渗透色谱仪

聚合物的数均相对分子质量及其分布均在此仪器上测定, 测试的主要参数如下。

标准样品: 窄分布聚苯乙烯; 凝胶柱: Waters Styragel HT10², 10³, 10⁴nm 各一支; 溶剂: 四氢呋喃; 测试温度: 室温; 流速: 1ml/min; 检测器: 示差折光检测器

(2) Perkin-Elmer 7 系列示差扫描量热仪

升温速率为 20 /min。

2 结果与讨论

表 1 为 BMA 直接在工业级 PVC 上的接枝共聚结果。不同聚合时间所得到的聚合产物的 GPC 图谱上只存在一个对称性良好的单峰 (GPC 图谱见图 1), 并且随聚合时间延长, 甲基丙烯酸丁酯转化率增大, 所得聚合物的数均相对分子质量也逐渐增大。这一结

表 1 BMA 在 PVC 上的接枝共聚结果

Table 1 Results of copolymerization of PVC with BMA

No.	time/h	convn. / %	$\overline{M}_n / 10^4$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	W_{PBMA} / W_{PVC}	$T_g /$
PVC	-	-	3.98	2.60	0	83
1	1	5.3	4.45	2.49	0.47	39
2	3	9.3	5.02	2.34	0.81	34
3	5.5	15.1	5.70	2.32	1.35	31
4	13	28.3	7.63	2.57	2.53	29
5	23.5	48.4	10.88	2.50	4.31	-

[PVC] [FeCl₂/2PPh₃] [BMA]₀ [环己酮] = 0.02 3

50 200; T= 90 ; convn. 是 BMA 的转化率; W_{PBMA}/W_{PVC}是产物中 PBMA 与 PVC 的质量之比。

果说明经上述反应所得到的聚合物中只有甲基丙烯酸丁酯在 PVC 上的接枝共聚物存在, 而不存在未接枝的 PVC 或甲基丙烯酸丁酯的均聚物 (聚甲基丙烯酸丁酯, PBMA)。原因在于假如产物中存在 PVC, 则后者在 GPC 图谱上必然对应着一个位置不随反应时间而改变的峰, 而这样的峰并未在所得产物的 GPC 图谱上发现, 因而排除了产物中仍然存在未参与共聚的 PVC 的可能; 另一方面, 假如反应产物中存在聚甲基丙烯酸丁酯, 则这部分均聚物必然是甲基丙烯酸丁酯在催化剂作用下进行均聚的结果。而已有的研究结果^[3]表明, 虽然甲基丙烯酸丁酯可以在无卤化物作引发剂, 而只在亚铁盐催化剂存在下进行聚合, 但在可比条件下, 有卤化物作引发剂所生成的聚合物 (在此即为甲基丙烯酸丁酯在 PVC 上的接枝共聚物) 的数均相对分子质量与无卤化物作引发剂所生成的聚合物 (即甲基丙烯酸丁酯的均聚物) 的数均相对分子质量存在显著差异, 因而如果产物中确实存在甲基丙烯酸丁酯的均聚物, 随着反应时间增长, 与这两种聚合物相对应的 GPC 谱峰必然彼此分离而成为两个峰。因此, 从产物的 GPC 谱图为单峰又可以确定体系中也不存在甲基丙烯酸丁酯的均聚物。

除此之外, 在对以上所得聚合物进行 DSC 测试后发现, 所有聚合物都只存在一个玻璃化转变温度 T_g, 并且不同聚合物的 T_g 值都处于纯 PBMA 的 T_g (T_g= 27) 与纯的 PVC 的 T_g 之间。这一结果再次表明, 上述反应所得聚合物产物完全由 BMA 在 PVC 上的接枝共聚物组成。同时, 从上述结果还可以作出判断: BMA 在 PVC 上形成的接枝链较短。

以上两方面的结果都表明: 在本文所提供的亚铁盐催化剂存在下, PVC 作为大分子引发剂, BMA 成功实现了在 PVC 上的接枝聚合, 并且聚合产物中只有两者的共聚物。这是通过原子转移自由基聚合方法实现接枝共聚与现存其它接枝聚合方法相比最显著

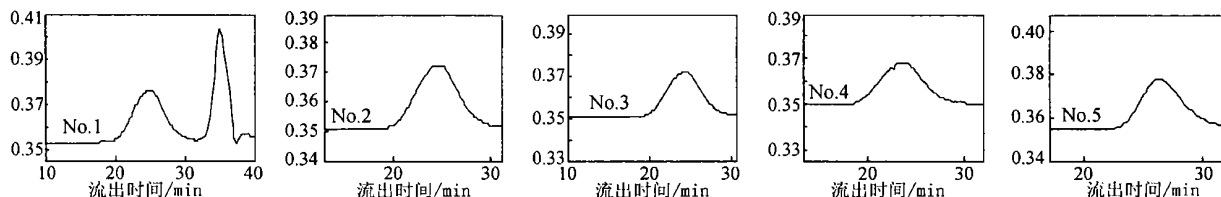


图1 No. 1~5试样的 GPC 图谱

注 No. 1 试样的 GPC 图中右侧峰为溶剂峰, 其它图中的溶剂峰已除去

Fig. 1 GPC graphs of sample 1~5

的优势。这一化学改性方法对合成梳型接枝共聚物模型以及从理论上研究这类聚合物的物理和力学特性无疑具有特别重要的意义。

进一步对聚合过程进行分析还可以发现: (1) 在整个聚合过程中 $\ln([M]_0/[M]) \sim t$ 间具有良好的线性相关性, 见图 2。这说明在 BMA 与 PVC 的共聚过程中, 体系中自由基的浓度始终保持恒定; (2) 图 3 显示所得聚合物的数均相对分子质量 (\bar{M}_n) 随 BMA 的转化率 (convn.) 线性增长。这些结果进一步说明 BMA 在 PVC 上的接枝共聚过程是一“活性”/可控聚合过程。而活性聚合结果的重要特点之一是所得聚合物的相对分子质量分布窄 (一般 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.5$)。具体到以大分子聚合物为引发剂的上述聚合过程就是接枝链长度比较接近。这是本改性方法的又一显著优

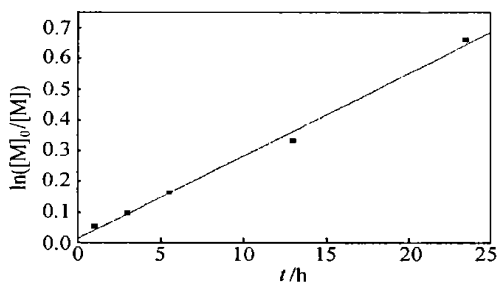
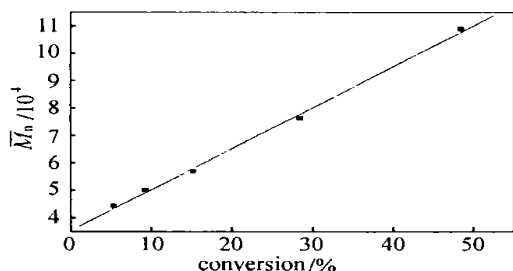


图2 与 PVC 共聚时 BMA 的聚合动力学曲线

Fig. 2 Kinetics plot of butyl methacrylate copolymerization with PVC

图3 接枝共聚物的 \bar{M}_n 与 BMA 的转化率关系曲线Fig. 3 Dependence of \bar{M}_n on BMA conversion

势, 它为从理论上研究梳形聚合物分子的物理性能提供了技术保障。

从改性效果看, 一方面, 随着共聚物中 PBMA 比例增大, 共聚物的 T_g 逐渐降低, 表明共聚物的韧性逐渐增大; 另一方面, 通过与 BMA 的接枝共聚, 原来连接在 PVC 分子主链上的部分氯原子被转移到了支链的末端, 因此, 可以大大降低 PVC 主链上氯原子与邻位碳上氢原子发生消除反应的比例, 而此消除反应是 PVC 热降解的主要形式。所以从理论上讲, 通过以上的接枝共聚, PVC 的热稳定性也可同时得到提高。

3 结论

(1) 以 $\text{FeCl}_2/2\text{PPh}_3$ 为催化剂, 成功地实现了甲基丙烯酸丁酯在 PVC 上的接枝聚合。该聚合过程遵循原子转移自由基聚合机理, 且表现出了“活性”/可控聚合的特征。与其它接枝聚合方法相比, 该聚合方法可保证聚合产物全部由 BMA 在 PVC 上的接枝共聚物组成, 而不包含 PVC 或 BMA 的均聚物。

(2) 随着接枝共聚物中 BMA 含量增大, 接枝共聚物的玻璃化转变温度逐渐降低, 韧性逐渐提高。

参考文献

- [1] V Kalliyana, A Krisgnan, J Jayakrishnan, et al. Radiation Grafting of Hydrophilic Monomers onto Plasticized Poly (vinyl chloride) Sheets [J]. Journal of Materials Science: Materials in medicine, 1991, (2): 56- 61.
- [2] J S Wang, K Matyjaszewski. Controlled/ "Living" Radical Polymerization in the presence of transition-metal complex[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 5614- 5615.
- [3] 王文俊. 铁配合物催化原子转移自由基活性/可控聚合: 甲基丙烯酸丁酯的均聚及其在聚氯乙烯上的接枝共聚[D]. 北京理工大学博士学位论文, 2001, 2.

基金项目: 自然科学基金项目 (29704001)

收稿日期: 2001-08-10; 修订日期: 2002-01-24

作者简介: 王文俊 (1967-), 女, 博士, 副教授。联系地址: 北京理工大学化工与材料学院高分子教研室 (100081)。