

·研究简报·

聚氯乙烯-*g*-聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯共聚物的合成和表征*

包永忠 黄志明 翁志学

(浙江大学化工系高分子工程研究所 杭州 310027)

关键词 聚氯乙烯, 甲基丙烯酸-2-羟乙酯, 接枝共聚

聚氯乙烯(PVC)是常用医用高分子材料之一,可以制作储血袋、导液管、人工尿道等。PVC亲水性差,影响其生物相容性。采用亲水性单体与PVC接枝共聚是提高PVC亲水性的重要方法^[1]。Krishnan等^[2]对⁶⁰Co辐照下PVC接枝*N*-乙烯基吡咯烷酮进行了研究。Singh等^[3-5]采用辐照引发甲基丙烯酸在PVC薄膜的接枝反应,对接枝动力学、接枝后薄膜表面形态、溶胀和抗凝血性等进行研究。Goldberg等^[6]采用辐照引发甲基丙烯酸-2-羟乙酯(HEMA)在PVC薄膜上的接枝。Lee等^[7]采用溶液接枝共聚制备了PVC-*g*-PHEMA共聚物,研究了PVC脱氯化氢处理对接枝率和接枝效率的影响。本文采用水相悬浮溶胀接枝共聚方法合成PVC-*g*-PHEMA共聚物,并对接枝共聚物的结构进行表征。

1 原料

S-1000型悬浮PVC树脂,齐鲁石油化工公司氯碱厂产品;HEMA,工业级,北京东方化工厂,使用前减压蒸馏;引发剂过氧化月桂酰(LPO)和过氧化苯甲酰(BPO),重结晶处理;分散剂羟丙基甲基纤维素(牌号90SH100)和聚乙烯醇(牌号KH20),日本合成化学公司产品;四氢呋喃、甲醇、氢氧化钠均为分析纯。

2 PVC脱氯化氢和接枝共聚

在三颈瓶中加入PVC树脂和浓度为1 mol/L的NaOH溶液,在100℃下加热一定时间,用滤袋过滤、去离子水洗涤数次、干燥得到脱氯化氢PVC(DPVC),把加热时间为1 h和2 h的样品,分别记为DPVC1和DPVC2。

在夹套反应釜中加入200 mL去离子水、PVC或DPVC、0.3 g复合分散剂(90SH100、KH20质量

比2/1),搅拌预分散,然后加入溶有1.0% LPO和0.4% BPO(相对HEMA质量)的HEMA单体,PVC(或DPVC)和HEMA的总投料质量为100 g;室温下预溶胀4 h,在充N₂气条件下升温至70℃反应4 h,再逐步升温至90℃反应0.5 h,加入阻聚剂终止聚合,经过滤、洗涤、干燥得到接枝共聚树脂。HEMA均聚物采用本体聚合得到。

3 聚合物表征

称取定量接枝共聚树脂置于滤纸袋中,放入索氏抽提器中,用甲醇抽提48 h去除HEMA均聚物,真空干燥得到HEMA均聚物和滤纸袋不溶物质量,扣除相应的PHEMA凝胶质量,按下式计算HEMA接枝率(Grafting degree)和接枝效率(Grafting efficiency):

$$\text{接枝率} = \frac{\text{接枝的 HEMA 聚合物质量}}{\text{接枝共聚物质量}} \times 100\%,$$

$$\text{接枝效率} = \frac{\text{接枝的 HEMA 聚合物质量}}{\text{接枝的均聚 HEMA 质量}} \times 100\%$$

PVC和抽提后接枝共聚物的特性粘数采用乌氏粘度计测定(30℃,溶剂四氢呋喃);采用红外光谱仪表征DPVC、HEMA均聚物和抽提后接枝共聚物的结构;PVC和抽提后接枝共聚物的玻璃化温度(*T_g*)采用Perkin公司DSC7型差示扫描量热仪测定,N₂气氛,升温速度20 K/min。

4 DPVC、HEMA均聚物和接枝共聚物的红外谱图

DPVC、HEMA均聚物和抽提后接枝共聚物的红外光谱如图1所示。

由图可见,DPVC的红外谱图与PVC基本一致,只是在波数为1630 cm⁻¹处出现了小峰,为PVC脱氯化氢后形成的多烯结构的吸收。HEMA

* 2002-10-15 收稿,2003-01-08 修稿;浙江大学聚合反应工程国家重点实验室资助项目(kfkt612)

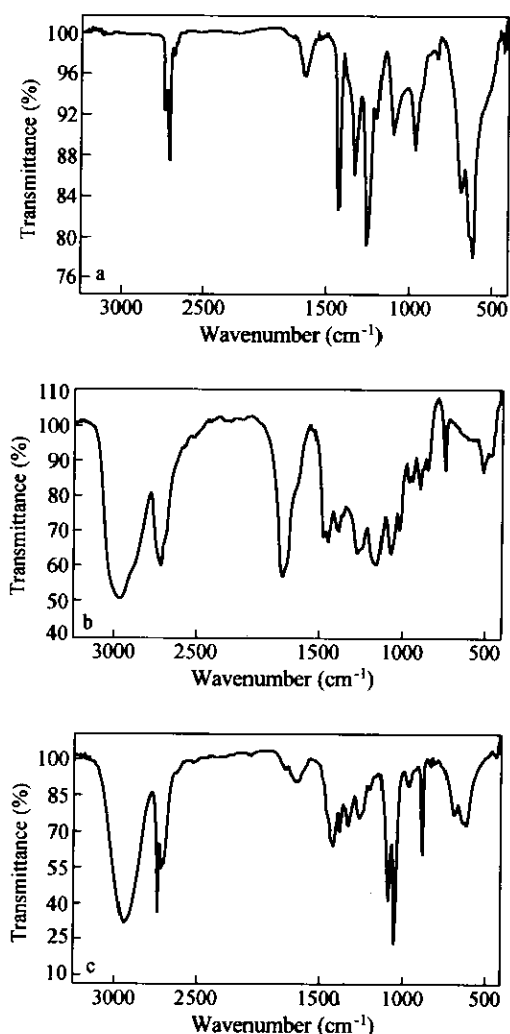


Fig. 1 IR spectrum of DPVC (a), HEMA (b) homopolymer and DPVC-*g*-PHEMA copolymer (c)

均聚物的红外谱图有波数为 3432 和 1727 cm^{-1} 的羟基和酯基的特征吸收峰. DPVC-*g*-PHEMA 共聚物的红外谱图中出现了波数为 3380 和 1715 cm^{-1} 的吸收峰, 应属接枝 HEMA 聚合物的羟基和酯基的吸收峰, 而 1630 cm^{-1} 处的多烯吸收峰减小, 说明 HEMA 通过 PVC 分子链上的乙烯基而发生接枝共聚.

5 PVC/HEMA 接枝共聚的接枝率和接枝效率

分别以 PVC、DPVC1 和 DPVC2 为接枝基体树脂, 在不同 HEMA 投料质量组成下进行接枝共聚, 得到接枝率和接枝效率的变化如图 2 所示.

由图可见, 接枝率随 HEMA 投料质量组成的增加而增加, 而接枝效率先随 HEMA 投料组成增加而增加, 而后略有下降; 在相同 HEMA 投料质量组成时, 采用 DPVC 的接枝率、接枝效率大于采用 PVC, 而采用 DPVC2 的接枝率、接枝效率又略

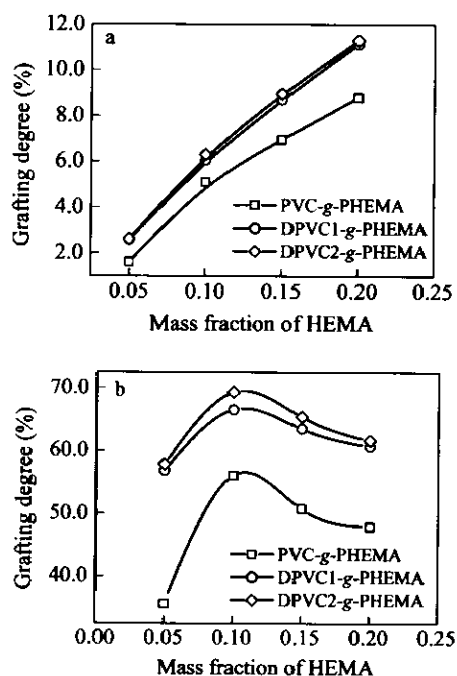


Fig. 2 Effects of PVC type and HEMA feed composition on the grafting degree (a) and grafting efficiency (b) of PVC-*g*-PHEMA copolymerization

高于 DPVC1. 这是由于 PVC 经碱液加热处理后, 脱除部分氯化氢, 形成不饱和双键, 增加了接枝反应的活性点和发生接枝聚合的几率; DPVC2 的处理时间更长, 接枝活性点更多, 接枝率和接枝效率比采用 DPVC1 大. 当 HEMA 投料质量组成过大时, 接枝活性点浓度相对减小, 接枝效率又出现下降. 与 Lee 等的溶液法接枝共聚相比, 采用溶胀接枝共聚的接枝效率偏低^[7].

6 PVC-*g*-PHEMA 共聚物的特性粘数

将抽提后接枝共聚物溶于四氢呋喃中, 根据实际可溶接枝共聚物的质量计算特性粘数, 得到接枝率对 PVC-*g*-PHEMA、DPVC1-*g*-PHEMA 共聚物特性粘数的影响如图 3 所示. 由图 3 可见, 相近接枝率时, PVC-*g*-PHEMA 共聚物的特性粘数略大于 DPVC1-*g*-PHEMA 共聚物, 这是由于 DPVC1 的特性粘数略小于 PVC, 即脱氯化氢使 PVC 分子量略有下降所致. 图 3 又表明, 随 HEMA 接枝量增加, 接枝共聚物的特性粘数增加, 但增加幅度较小, 当接枝率为 11.1% 时, 特性粘数出现下降. 这与 PVC 接枝甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、PVC 接枝丙烯酸丁酯 (BA) 共聚物有很大区别, 后两者的特性粘数随接枝量增加明显增加^[8,9]. 这是由于 HEMA 聚合物在四氢呋喃中的溶解性不如 MMA、BA 聚

合物所致。

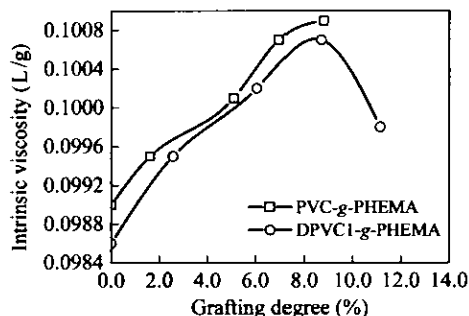


Fig. 3 Effect of grafting degree on intrinsic viscosity of PVC-*g*-PHEMA and DPVC1-*g*-PHEMA copolymers

共聚物的 T_g 如表 1 所示。

Table 1 T_g of PVC and PVC-*g*-PHEMA copolymers

Sample	Grafting degree (%)	T_g of first scanning	T_g of second scanning
PVC	—	83.14	83.68
PVC- <i>g</i> -PHEMA	7.0	87.55	83.85
PVC- <i>g</i> -PHEMA	10.0	88.14	84.39
PVC- <i>g</i> -PHEMA	12.8	88.28	84.70
PHEMA	—	97.50	92.45

由表可见, PVC-*g*-HEMA 共聚物的第一次扫描得到的 T_g 均高于第二次扫描得到的 T_g , 这可能与接枝共聚物中 HEMA 的羟基之间能形成氢键有关; 随 HEMA 接枝率增加, 聚合物的 T_g 增加, 这是由于 HEMA 聚合物的 T_g 大于 PVC。

7 PVC-*g*-PHEMA 共聚物的玻璃化温度

PVC、PHEMA 和不同接枝率 PVC-*g*-PHEMA

REFERENCES

- Singh J. Polym-Plast Technol Eng, 1992, 31(3&4): 203 ~ 212
- Krishnan V K, Jayakrishnan A, Francis J D. Biomaterials, 1991, 12: 489 ~ 492
- Singh J, Ray A R, Singh H. British Polym J, 1989, 21: 467 ~ 471
- Singh J, Ray A R, Singh H. British Polym J, 1990, 22: 89 ~ 95
- Singh J, Ray A R, Singhal J P, Singh H. Biomaterials, 1990, 11: 473 ~ 476
- Goldberg E P, Vahiaoui A. US patent, A01n, 5094876. 1990-10-05
- Lee W F, Lai C C. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 2175 ~ 2186
- Saroop U K, Sharma K K, Jain K K, Misra A, Maiti S N. Eur Polym J, 1988, 24(7): 693 ~ 696
- Bao Yongzhong(包永忠), Wu Jianzhong(吴建忠), Huang Zhiming(黄志明), Pan Zuren(潘祖仁). Chem J Chinese University (高等学校化学学报), 2002, (6): 632 ~ 637

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)-*g*-POLY(2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE) COPOLYMERS

BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(Institute of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Poly(vinyl chloride)-*g*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PVC-*g*-PHEMA) copolymers were prepared by the aqueous suspension-swelling graft copolymerization process. The grafting of HEMA on PVC was confirmed by the infrared spectrum. The grafting degree increased with the increase of feeding mass fraction of HEMA, and a maximum grafting efficiency appeared at 10% mass fraction of HEMA in feed. The grafting degree and efficiency increased as partially dehydrochlorinated PVC was used. The intrinsic viscosity of graft copolymers increased slowly with the increase of the grafting degree of HEMA, and decreased at high grafting degrees. PVC-*g*-PHEMA copolymers exhibited a higher glass transition temperature (T_g) in the first DSC run than that in the second run, and T_g of graft copolymers increased as the grafting degree increased.

Key words Poly(vinyl chloride), 2-Hydroxyethyl methacrylate, Graft copolymerization