

氯化原位接枝反应制备羟基官能化 CPE ——结构表征^{*}

朱雪真¹ 尹清明¹ 赵季若^{1,2**} 殷敬华² 冯 莺¹ 王玉玲¹

(¹ 青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以高密度聚乙烯(HDPE)为基体,采用气-固氯化原位接枝反应合成了以氯化聚乙烯(CPE)为骨架聚合物、丙烯酸-2-羟基乙酯(HEA)为支链的接枝共聚物.反应中不需要加入任何引发剂,以氯自由基引发接枝及氯代反应,得到羟基官能化 CPE 接枝聚合物.并用¹H-NMR, FT-IR, GPC 及 X-射线衍射等对接枝共聚物的结构进行了表征.

关键词 官能化, CPE-*g*-HEA, 氯化原位接枝, 结构表征

氯化聚乙烯(CPE)常用的改性手段之一是利用与其他单体化学键的结合,形成接枝共聚物. CPE 可与多种高反应活性的单体进行反应,如用溶液法以过氧化物为引发剂,使马来酸酐单体对氯化聚乙烯进行接枝,然后利用接上去的酸酐基团与 PMMA-OH、聚乙二醇(PEG)等反应合成了主链疏水、支链亲水或疏水的双亲性接枝聚合物^[1];采用力化学反应以甲基丙烯酸甲酯(MMA)对高氯化聚乙烯(HCPE)进行接枝,形成以酯基化嵌段共聚物为主的产物^[2,3].

接枝共聚物分子结构的表征,是一个十分复杂的问题,对接枝物的组成分析及结构表征常采用 FT-IR、¹H-NMR、GPC、WAXD 等方法^[4~7].如 MMA 接枝氯化聚乙烯,采用 IR 和¹H-NMR 对接枝聚合物进行了表征,计算出了接枝率和接枝效率^[2,3].对接枝共聚物的支链分子量及分布,常采用凝胶渗透色谱(GPC)或其它测定分子量的方法如粘度法^[8]等测定从接枝共混物中萃取出的均聚物的分子量及分布,并把它作为接枝物支链的长度及其分布.

光、自由基、辐射、离子及原子转移自由基反应等方法都可用来合成接枝共聚物^[9~13].本文采用的氯化原位接枝法是一种完全不同于传统接枝反应的新方法^[14].该方法是使聚合物在氯化反应的同时进行接枝共聚反应,把氯化、接枝两个过程

合并成一个过程进行,并根据需要加入反应单体,有针对性地引入接枝侧链,氯化的同时在反应体系中引入带有反应性官能团的烯类单体如丙烯酸-2-羟基乙酯(HEA),得到具有反应性羟基官能化的接枝聚合物,达到制备氯化化和官能化的聚烯烃的双重目的,从而进行聚合物结构和性能的设计.

1 实验部分

1.1 材料与设备

高密度聚乙烯(HDPE, CE6040),韩国 LG 产品 丙烯酸-2-羟基乙酯(HEA),工业品,淄博兴鲁化工有限公司;氯气(Cl₂),中国青岛海晶化工厂产品;环己烷,分析纯,济宁化工研究所产品;二甲苯、甲醇及丙酮均为分析纯,山东莱阳双双试剂厂产品;白炭黑,工业品,青岛泡花碱厂;CPE(自制).

1.2 表征

聚合物分子量及分布由美国 Waters 公司 410 型凝胶色谱仪测定,聚苯乙烯作为标准物,以四氢呋喃为流动相,小分子量物质色谱柱 WATO44207 HT3,分子量测定范围 500 ~ 3 × 10⁴,高分子量物质色谱柱 WATO44219 HT6E,分子量测定范围 4000 ~ 10⁷.红外谱图由 BIO-RAD FTS-135 型红外光谱仪测定,四氢呋喃为溶剂,涂膜制样;¹H-NMR 谱图 Varin Associates Unity 400 NMR 型核磁共振谱仪

* 2006-01-04 收稿,2006-03-29 修稿 国家自然科学基金重大基金(基金号 50390090)资助项目 国家自然科学基金(基金号 50373042)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: chlorinate@163.com

测定,氘代四氢呋喃为溶剂,TMS 为内标,测定温度为 300 K 用日本 Rigaku D/max-Ⅱ B 型 X-射线衍射仪进行 WAXD 测试,CuK α 辐射源,工作电压 40 kV,电流 200 mA,扫描范围 5~60°.

1.3 CPE-g-HEA 的合成及分离

1.3.1 合成 在 500 mL 三口烧瓶中加入 50 g HDPE(已烘干)及一定量的 HEA,反应前搅拌 30 min.停止搅拌后加入一定量隔离剂白炭黑以防止聚乙烯粉末团聚、结块.加热至 80℃在搅拌状态下连续通氯气,氯气流量为 0.5 mL/s.氯化原位接枝温度采用二段温度模式,开始反应温度控制在 (80±2)℃,使氯化接枝反应仅在聚合物的非晶区进行,可避免反应速度过快,反应热易排出,物料不易发生粘结.氯含量 17 wt% 后升温并控制 (136±2)℃,氯化接枝反应在聚合物的非晶区和晶区同时进行.氯化过程中释放的 HCl 气体用水吸收,称重,以控制反应进行的程度,反应结束后抽真空降温至 100℃以下通入空气,减压置换,重复多次,达到抽取未反应氯气的目的.

最终得到产物氯含量与体系增重克数(ΔW)关系式为:

$$\text{Cl}(\text{wt}\%) = \frac{\Delta W + \frac{\Delta W}{34.5}}{W + \Delta W} \times 100\%$$

其中 W 为体系中加入的骨架聚合物(HDPE)及接枝单体(HEA)的质量.

1.3.2 均聚物和单体的分离 将 2 g CPE-g-HEA 加入 50 mL 二甲苯加热使其完全溶解,在 150 mL 甲醇中沉淀并过滤,将沉淀物烘干后再反复沉淀、过滤 2 次,除去未反应单体和均聚物,最后在 50℃真空干燥箱干燥至恒重,得到纯净的产物.将含有甲醇、二甲苯的滤液在旋转蒸发器中减压蒸馏,除去大量溶剂后加入丙酮和环己烷混合溶液($V/V=1:1$)进行萃取,除去滤液中未反应单体,3 次萃取后下层液体在旋转蒸发器中减压蒸馏至微量并干燥,最后在 50℃真空干燥箱干燥至恒重,得到纯净的 HEA 均聚物.

1.4 HEA 单体氯化聚合

模拟氯化原位接枝反应条件,在 500 mL 三口烧瓶中加入 100 mL HEA 单体,加热到 70℃通氯气并保持温度在 (70±2)℃低于 HEA 单体沸点 (74~75℃),使 HEA 单体聚合同时氯化.

1.5 HEA 单体本体聚合

在聚合管中加入 5 mL HEA 单体,引发剂 BPO

的质量百分数为 1%,在 (60±2)℃水浴中反应 5 h.

1.6 接枝聚合物支链数

接枝聚合物支链数的计算使用以下两种方法.

接枝聚合物的支链数(branch number)计算公式^[15]:

$$\text{Branch number} = \frac{M_{n,\text{graft}} - M_{n,\text{CPE}}}{M_{n,\text{homopolymer}}} = \frac{\sum M_{n,\text{branch}}}{M_{n,\text{homopolymer}}}$$

其中 $\sum M_{n,\text{branch}}$ 为支链分子量的总和; $M_{n,\text{graft}}$ 、 $M_{n,\text{CPE}}$ 和 $M_{n,\text{homopolymer}}$ 分别为接枝共聚物、骨架聚合物和氯化接枝体系中分离出的 HEA 均聚物的数均分子量.

根据 Ikada 的方法^[16]:

$$N_g = (M_{nb} \cdot W_g) / [(1 - W_g)] \cdot M_{ng}$$

其中 M_{nb} 和 M_{ng} 分别表示接枝物骨架和支链的平均数均分子量, W_g 为支链所占重量分数. M_{nb} 由氯化前 PE 的平均分子量 $M_n = 1.3 \times 10^5$ 通过 $M_{nb} = M_n / (1 - x)$ 计算得到.其中 x 为 CPE 的氯含量 35 wt%,假设氯化过程中 PE 无降解和交联反应发生. W_g 由接枝率(GD)得到:

$$W_g = \text{GD} / (1 + \text{GD})$$

$$\text{GD}(\%) = (\text{HEA 总接枝量} / \text{CPE 总投入量}) \times 100\%$$

CPE-g-HEA 的 GD 的测定,CPE-g-HEA 接枝聚合物中的羟基与甲苯二异氰酸酯(摩尔比 1:1)中的异氰酸基团反应后,通过二正丁胺法^[17]测定未反应的异氰酸基团的含量,计算出已反应异氰酸基团的含量.假定参加反应的异氰酸基团的量与接枝共聚物中的 HEA 含量等摩尔,则以参加反应的异氰酸基团含量,来计算 CPE-g-HEA 中 HEA 的 GD.

2 结果与讨论

2.1 CPE-g-HEA 接枝共聚物生成历程

CPE-g-HEA 接枝共聚物的生成是按图 1 的历程进行的.按一般氯自由基与聚烯烃的反应历程^[18],该体系中氯自由基(由于加热产生的)向 PE 进攻,生成 PE 大分子自由基.而后大分子自由基将可引发单体进行接枝反应,生成 CPE-g-HEA 接枝共聚物.反应体系中含有大量的氯气和氯自由基,所以与接枝聚合物自由基发生终止最多的是与氯自由基双基终止和向氯气转移终止.

体系中存在的氯自由基也可引发 HEA 单体进行均聚反应,使体系存在 HEA 均聚物.另外由

证明了接枝聚合物的生成。

2.4 聚合物的分子量及分子量分布

用 GPC 测定 CPE 及 CPE-*g*-HEA 的分子量及其分布见图 4 及表 1。各体系的分子量与实际有些出入,均偏低。这可能与所选用的溶剂有关。CPE 及 CPE-*g*-HEA 在四氢呋喃中的溶解性不太好,因此与溶剂间的亲和力小于与载体间的亲和力,使聚合物实际淋出体积大,得到的分子量小。但实验结果仍表明,接枝共聚物的产生,使体系的平均分子量略有增加,而分子量分布无明显变化。

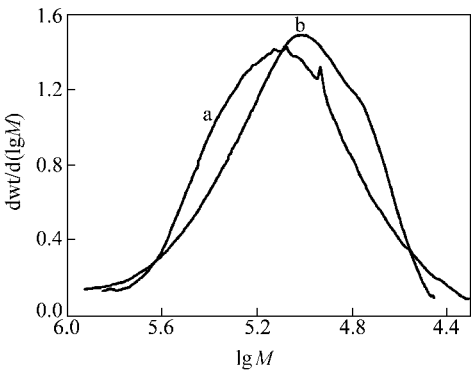


Fig. 4 GPC trace of CPE(a) and CPE-*g*-HEA(b) with chlorine content 35 wt%

Table 1 Average molecular weight and distribution of polymers

Samples	$M_n (\times 10^4)$	$M_w (\times 10^5)$	M_w/M_n
CPE	9.01	1.29	1.43
CPE- <i>g</i> -HEA	9.48	1.34	1.41

2.5 接枝侧链的表征

2.5.1 接枝聚合物支链分子量 根据接枝物支链与体系中均聚物分子量近似的假设^[20],可用体系中的 HEA 均聚物来表征 PE 氯化原位接枝 HEA 产物的支链。对产物体系中分离出的均聚物进行了 GPC 测定,结果如表 2。从表 2 中可看到, M_n 仅为 730。作为支链,其分子量非常低,或可认为该接枝共聚物具有短支链。这正是因为氯化原位接枝反应体系中存在大量的氯自由基及氯气,分子链的终止可随时发生,低分子量说明了氯自由基或氯气分子可有效地终止增长链。

Table 2 Average molecular weight and distribution of polymers

Run	$M_n (\times 10^2)$	$M_w (\times 10^2)$	M_w/M_n
1	7.30	7.40	1.01
2	7.30	7.40	1.01
3	4.13	4.14	1.10

1-Homopolymer separated from grafting system, 2-HEA chlorinating polymerization product, 3-HEA bulk polymerization product

为说明体系中的氯自由基及氯气分子可有效地终止增长链,模拟了氯化原位接枝的反应条件,进行 HEA 氯化聚合。结果表明产物仍具有较低的分子量(表 2)。而以 BPO(质量分数 1%)为引发剂引发 HEA 本体聚合的 M_n (表 2)却远高于氯化原位接枝体系中分离出的均聚物及 HEA 氯化聚合产物的 M_n 。以上实验结果均说明氯自由基和氯气分子可有效的终止增长链。可认为 PE 氯化原位接枝 HEA 得到具有短支链的接枝产物。

2.5.2 接枝聚合物支链数 考虑 CPE 和 CPE-*g*-HEA 在四氢呋喃中溶解性,以 GPC 测出的数均分子量计算支链数,将产生偏差。本文用两种方法计算支链数,并进行比较。结果如表 3。

Table 3 Branch number comparison of different methods

Calculating methods	Branch number
1.6.1 Formula ^[15]	6.5
Ikada ^[16] method	5.4

两种计算方法有一定的差异,以 Ikada 方法进行计算时,所选取的 GD 是来自 CPE-*g*-HEA 与 TDI 反应后,以体系 TDI 含量反推 HEA 含量,其中 CPE-*g*-HEA 聚合物氯含量为 35 wt%,HEA 单体加入量为 5 wt%,计算 HEA 的 GD 为 2.98%。显然,CPE-*g*-HEA 中的 HEA 不可能完全与 TDI 进行反应。因此,以此计算出的支化点数比实际的要小,或者说,5.4 应为接枝共聚物的最低支化点数。两种方法计算结果之间有一定偏差,但偏差并不大,结果较接近。另外,两计算结果与 CPE 与 MMA 在水相悬浮接枝(支链数为 1.68^[21])相比,支链数显然高出许多。这同样是由于体系中大量氯自由基不断进攻 PE 主链,产生大量的大分子 PE 自由基,为接枝反应提供了更多机会的结果。实验结果

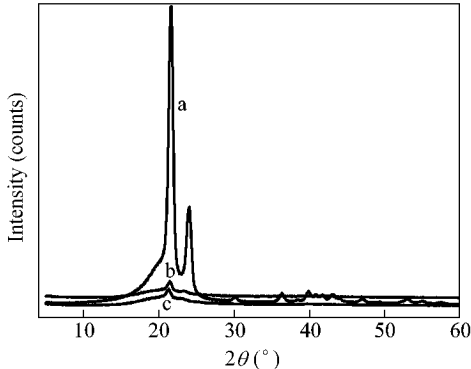


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of polymers
a) HDPE ; b) CPE(chlorine content 26.5 wt%) ;
c) CPE-*g*-HEA(chlorine content 26.1 wt%)

证明了对反应产物结构的推断.

2.6 CPE 和 CPE-*g*-HEA 的 X-射线衍射分析

接枝聚合物具有多支化点、短支链的特点,所以接枝 HEA 后,将大于单纯氯原子对聚合物结晶度的破坏.通过 X-射线衍射图来分析 HDPE 和不同氯含量的 CPE、CPE-*g*-HEA 的结晶性,如图 5、图 6 和图 7.

由图 5 可以看出 HDPE 是多重衍射峰,主要的衍射角是 21.6° 、 24.0° . 经过氯化及接枝后,

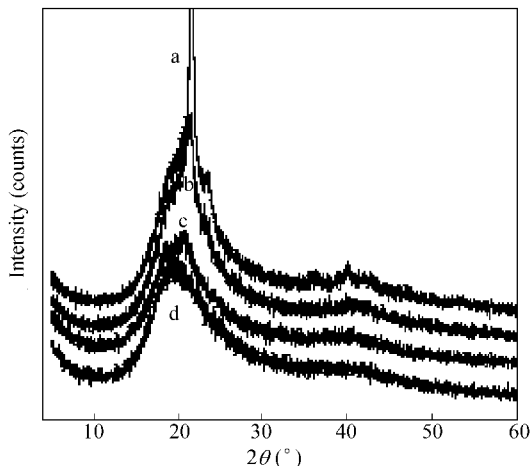


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of CPE

a) Chlorine content 26.5 wt% ; b) Chlorine content 30.4 wt% ;
c) Chlorine content 36.0 wt% ; d) Chlorine content 41.9 wt%

24.0° 的衍射角消失,CPE、CPE-*g*-HEA 的衍射角在 $18 \sim 21^\circ$ 之间,与 HDPE 相比衍射峰变宽,且积分面积明显降低,结晶度下降,属于非晶态衍射峰.由图 6、图 7 可知随着氯含量的提高,两聚合物体系的衍射峰形均变宽,面积减小,表明聚合物结晶度下降,逐渐向无定型态转变.两体系之间相比结果表明,CPE-*g*-HEA 衍射峰积分面积小于相近氯含量的 CPE,说明由于 HEA 支链和氯原子的引入大于单纯氯原子对聚合物结晶度的破坏.

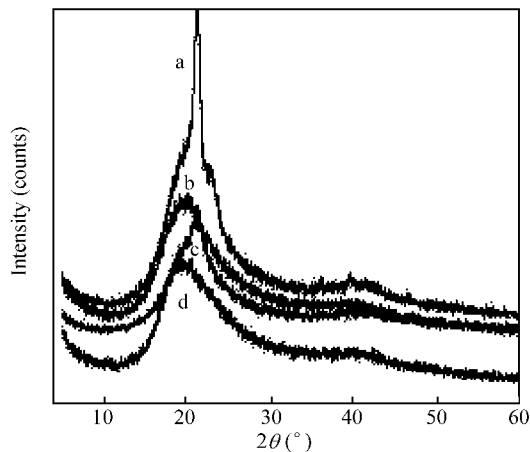


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of CPE-*g*-HEA

a) Chlorine content 26.1 wt% ; b) Chlorine content 30.4 wt% ;
c) Chlorine content 38.0 wt% ; d) Chlorine content 40.9 wt%

综上所述,红外光谱、 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析证明了利用氯化原位接枝方法可合成带有一OH 的官能化接枝共聚物.接枝聚合物中支链为多支化点、

短支链. HEA 支链的引入有利于聚合物结晶度的降低.氯化原位接枝方法大大简化了含氯接枝共聚物的制备过程.

REFERENCES

- 1 Yang Qibiao(杨启彪), Yang Zishan(杨自善). Polymer Materials Science Engineering(高分子材料科学与工程), 1994, (3): 134 ~ 137
- 2 Zhao J R, Feng Y, Chen X F. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 89: 811 ~ 816
- 3 Zhao J R, Feng Y, Chen X F. J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91: 282 ~ 287
- 4 Yang Bao(杨彪), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 272 ~ 277
- 5 Chen Mingqing(陈明清), Zhang Ming(张明), Zhang Kun(张坤), Liu Xiaoya(刘晓亚), Yang Cheng(杨成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 673 ~ 678
- 6 Chen Daitao(陈代涛), Xie Liqing(谢立青). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 32 ~ 35
- 7 Cai Qing(蔡晴), Zhang Teng(张腾), Bei Jianzhong(贝建中), Wang Shenguo(王身国), Jin Riguang(金日光). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (2): 236 ~ 239
- 8 Rao S P, Tappa M S. J. Polym. Sci., 1967, 5: 2681 ~ 2691
- 9 Zhang Jian(张健), Zhang Liming(张黎明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 1 ~ 5
- 10 Liu Bing(刘兵), Hu Chunpu(胡春圃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 47 ~ 52
- 11 Chen Cheng(陈成), Chen Shan(陈珊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (4): 450 ~ 454
- 12 Lü Yingying(吕莹莹), Chen Shangtao(陈商涛), Hu Youliang(胡友良), Chung T C. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3): 437 ~ 441
- 13 Liu Qunfeng(刘群峰), He Weidong(何卫东), Ye Fangmao(叶芳茂). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2): 172 ~ 176
- 14 Zhao Jiruo(赵季若), Feng Ying(冯莺), Zhao Bin(赵斌). Chinese patent, ZL 02 1 35525.8. 2005-11-30

- 15 Zheng Jie, Kennedy J P. J Polym Sci Polym Chem, 2001, 39: 1675 ~ 1680
- 16 Ikada Y. Adv Polym Sci, 1978, 29: 47 ~ 84
- 17 Ding Yongtao(丁永涛), Xin Zhirong(辛志荣), Cui Mengzhong(崔孟忠), Yin Jinghua(殷敬华). Journal of Yantai University(Natural Science and Engineering Edition)(烟台大学学报(自然科学与工程版)), 2001, 14(4): 278 ~ 285
- 18 Лопнов А А, Лозовик Г Я, Новицкая С П. Chlorinated Polymer. In Ding Zhenwei, Qi Pingyi, trans. Beijing: Chemical Industry Press, 1983. 1 ~ 2
- 19 Dong Yanming(董炎明). Polymer Materials Practical Analysis Technique(高分子材料实用剖析技术). Beijing(北京): China Petrochemical Press(中国石化出版社), 2001. 233 ~ 234
- 20 Esatmond G. Pure Appl Chem, 1981, 53: 657 ~ 671
- 21 Zhao Jiruo(赵季若). Synthesis, Characterization and Properties of Chlorine-Containing Graft-Copolymers(含氯接枝共聚物的合成、表征及性能). Doctoral Dissertation of Jilin University(吉林大学博士学位论文), 2003

PREPARATION OF HYDROXY-FUNCTIONALIZED CPE *via in situ* CHLORINATING GRAFT COPOLYMERIZATION ——STRUCTURE CHARACTERIZATION

ZHU Xuezen¹, YIN Qingming¹, ZHAO Jiruo^{1,2}, YIN Jinghua², FENG Ying¹, WANG Yuling¹

(¹ Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering,
Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A grafting copolymer (CPE-*g*-HEA), composed of poly(2-hydroxy ethyl acrylate) (PHEA) as branched chains and chlorinated polyethylene (CPE) as backbone, was synthesized by *in situ* chlorinating graft copolymerization. No any initiator was added in the system. The process of *in situ* chlorinating graft copolymerization comes from continuously introducing chlorine gas into the reaction mixtures composed of only high-density polyethylene powder and a little amount of 2-hydroxy ethyl acrylate (HEA). When heated, a chlorine molecule decomposed into two chlorine radicals, which can lead to chlorination of PE, grafting of HEA to PE and homopolymerization of HEA as well. The structure of CPE-*g*-HEA was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, GPC and WAXD. The results of FT-IR, ¹H-NMR and GPC indicated the existence of grafting copolymer of CPE-*g*-HEA. It can be found that the side chains of the copolymer were very short compared with those of HEA by bulk polymerization according to the GPC trace, and also the copolymer had more branches compared with the aqueous suspension graft system (CPE-*g*-MMA).

Key words Functionalization, CPE-*g*-HEA, *in situ* chlorinating graft copolymerization, Structure characterization