

·研究简报·

一种大分子引发剂的引发作用研究^{*}

梁淑君^{1**} 杨万泰²

(¹ 太原工业学院材料工程系 太原 030008) (² 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 将溶液聚合合成的 α -甲基苯乙烯(AMS)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的低相对分子质量共聚物(计为 PAG)作为大分子引发剂,分别研究了 PAG 引发单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的本体聚合反应,采用 GPC 和 FTIR 等手段对聚合产物进行了表征.研究结果表明,在加热到一定温度时,PAG 具有引发作用,可以引发 MMA 和 St 进行本体聚合反应;聚合产物具有再引发功能,且其分子量与聚合物产率和聚合反应时间之间均有较好的线性关系.

关键词 大分子引发剂,嵌段共聚物,本体聚合, α -甲基苯乙烯

利用大分子引发剂通过活性聚合技术可以得到具有预定结构和序列的嵌段和接枝共聚物^[1~3].但由于可控/活性聚合对于反应条件要求苛刻,因此一些能产生自由基的大分子引发剂得到了开发和应用.其中带有易断裂的偶氮基和过氧基的聚合物受到了极大的关注^[4~8].这些预聚物可以断裂形成自由基,从而引发单体通过自由基聚合机理生成嵌段共聚物^[7],或与聚合物主链上的双键反应生成接枝聚合物^[8].

α -甲基苯乙烯(AMS)是异丙苯法生产苯酚、丙酮过程中产生的重要副产物.由于具有较低的聚合上限温度(61℃)^[9],AMS 在常压下很难进行自聚,但却很容易与其它单体进行共聚,对此已有很多研究^[10~14].但由于解聚对于共聚反应的影响,低反应活性是 AMS 共聚反应的共同特点,这导致其在工业应用方面一直未受到广泛的关注.

在近期的研究工作中,我们发现,将 AMS 和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为单体合成的共聚物 PAG 与聚丙烯(PP)进行熔融共混,可以顺利地将 PAG 中的 GMA 单元接枝到 PP 大分子链上,实现对聚丙烯的功能化改性.我们推测,在熔融温度下,PAG 可以发生解聚,从而形成带有功能性基团的链段自由基,然后通过与 PP 大分子自由基的偶合作用得到接枝聚合物^[15].由此可认为,PAG 应该同样可以引发小分子单体的聚合反应,从而制备得到一些具有独特结构的功能化聚合物.本文研究了 PAG 引发 MMA 和 St 的本体聚合反应,证

实了 PAG 所具有的引发作用.

1 原料

低聚物 PAG(表 1),本实验室自制^[15];MMA,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,用前经减压蒸馏;St,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,用前经减压蒸馏;四氢呋喃(THF),分析纯,北京益利精细化学品有限公司,直接使用;甲醇,分析纯,北京化学试剂公司,直接使用;丙酮,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,直接使用;二甲苯,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,直接使用.

Table 1 The main performance index of PAG used in the research

PAG	AMS content(mol %) ^a	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
PAG3	25.60	2.30	3.25	1.41
PAG2	11.00	4.04	6.34	1.57
PAG1	8.82	4.49	7.44	1.66

^aValues measured by ¹H-NMR

2 PAG 引发 MMA 和 St 的本体聚合

将低聚物 PAG 与单体 MMA 或 St 按一定比例混合后加入试管中,通氮排氧 20 min 后密封,放入水浴中恒温反应.在不同反应时间取出试管,迅速用冰水浴冷却.将试管内反应物取出,用四氢呋喃溶解,待反应物完全溶解后倒入大量的甲醇或丙酮中沉淀,抽滤,50℃下真空干燥 48 h.

3 产物的测试和表征

3.1 聚合物产率 采取称重法按下式计算聚

^{*} 2008-09-24 收稿,2009-01-08 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: lshj7825@163.com

合物的产率:

$$Y\% = \frac{m}{M} \times 100\%$$

式中 $Y\%$ 为产率, m 为干燥后所得聚合物的质量, M 为起始加入单体的质量.

3.2 聚合物的分子量 采用凝胶渗透色谱 (GPC, 凝胶渗透色谱仪, Waters 515-2410 型, 美国) 测定聚合产物的分子量, 温度 25 ~ 30℃, 流速 1.0 mL/min. 溶剂 THF, 浓度为 20 mg/10 mL, 聚苯乙烯为标准.

3.3 FTIR 分析 采用 KBr 压片法在红外光谱仪 (Nicolet Nexus 670 型) 上对干燥后的聚合产物粉末进行 FTIR 光谱分析.

4 结果

4.1 PAG 引发 MMA 的本体聚合 采用不同共聚物组成的 PAG 引发 MMA 进行本体聚合, 同时将等量的 MMA 放水浴中聚合, 作为对比, 结果列于表 2. 可以看出, 虽然 MMA 在 90℃ 下可以发生自聚, 但反应速度较之加入 PAG 的体系要慢得多. 还可以发现, 随着 PAG 中 AMS 含量的增大 (PAG1 < PAG2 < PAG3), 聚合物产率升高, 而且, 随着反应体系中 PAG 加入量的增多, 聚合物产率也随之增大. 这与我们的推测一致, 即聚合反应是在 PAG 的引发作用下进行的. 而与此同时, 聚合产物的分子量逐渐减小, 这可能是由于凝胶现象引起的.

Table 2 Bulk polymerization data of MMA initiated by different PAGs^a

PAG	PAG/MMA (g/mL) ^b	Y (%)	M _n × 10 ⁻⁵	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n
PAG1	0.01	7.05	3.92	7.47	1.90
PAG2	0.01	9.34	3.62	6.94	1.92
PAG3	0.01	10.18	2.51	4.80	1.91
PAG3	0.03	14.56	2.63	4.75	1.93

^a $T = 90^{\circ}\text{C}$, $t = 40\text{ min}$; Reference polymerization data of MMA ($T = 90^{\circ}\text{C}$, $t = 4.5\text{ h}$, $Y(\%) = 1.85\%$); ^b Quality of PAG added into per mL of monomer (the same below)

为考察所合成的聚合物是否仍然具有引发活性, 将不同 PAG 引发 MMA 聚合得到的聚合物再次引发 MMA 的本体聚合, 结果见表 3. 可以发现, 虽然该聚合物引发 MMA 聚合的反应活性明显低于 PAG, 但其引发聚合的规律仍然与 PAG 的共聚物组成有直接关系, 而且与 PAG 引发聚合时的规律完全一致, 同样表现为 PAG 中 AMS 的含量越大, 聚合物产率就越大, 这说明 PAG 引发所得聚合物链上仍然有活性中心的存在. 与此同时, 随着

PAG 中 AMS 含量的增加, 再引发聚合产物的分子量逐渐降低, 这与一般自由基聚合反应中小分子引发剂对聚合反应的影响规律一致.

Table 3 Bulk polymerization data of MMA reinitiated by the polymerization product^a

Product ^b	Polymer/MMA (g/mL)	Y (%)	M _n × 10 ⁻⁵	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n
1	0.01	0.81	4.72	7.89	2.12
2	0.01	3.06	3.86	7.52	2.05
3	0.01	6.64	2.94	5.46	2.09

^a $T = 90^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$; ^b Corresponding to the product initiated by PAG1, PAG2 and PAG3 respectively

为了进一步深入研究该引发聚合反应体系的反应规律, 以 PAG3 引发 MMA 的本体聚合为研究对象, 在较长时间内跟踪了聚合反应过程中聚合物产率及所得聚合物的分子量与聚合时间的关系, 结果见表 4.

Table 4 The relationship of monomer conversion and molecular weights of the products polymerized with MMA versus reaction time^a

Time (min)	Y (%)	M _n × 10 ⁻⁵	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n
20	7.37	2.35	5.21	2.21
30	8.87	2.34	5.03	2.22
40	10.18	2.51	4.80	1.91
50	13.00	3.00	6.29	2.09
60	16.25	3.00	6.63	2.21
70	19.13	3.82	7.03	1.84
80	23.35	4.04	7.75	1.92
85	27.06	4.18	7.97	1.91

^a PAG3/MMA = 0.01 g/mL, $T = 90^{\circ}\text{C}$; Take no account of the effect of the residual PAG

分别做数均分子量与聚合反应时间及聚合物产率的关系曲线, 并用直线回归, 结果分别见图 1 和图 2. 由图可知, 聚合过程中, 聚合物的分子量随聚合反应时间的延长而增大, 并且 M_n-t 和 M_n-Y 呈较好的线性关系, 这与传统的自由基聚合中聚合物分子量与反应时间及单体转化率无关的规律相矛盾. 聚合物分子量随时间延长而增大的现象说明聚合物链上不断有引发、增长反应发生, 即聚合链上有“不死”的活性中心, 而该活性中心只能来自于低聚物 PAG, 是由第一次引发所得聚合产物分子链上残余的 PAG 链段分解产生的.

将 PAG 引发 MMA 聚合所得产物的红外谱图与 PMMA 的标准红外谱图进行对比, 结果见图 3. 可以看出, 两者基本相同, 说明聚合产物的分子链上以 PMMA 的结构为主; 同时, 还可以发现, 聚合产物的红外谱图在波数为 704 cm^{-1} 附近多了一个

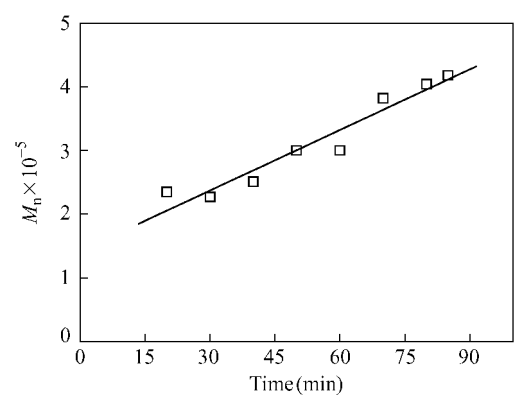


Fig. 1 The Mn-t curve of bulk polymerization of MMA initiated with PAG

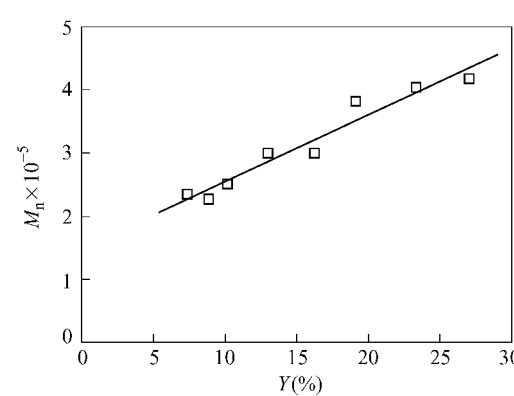


Fig. 2 The Mn-Y% curve of bulk polymerization of MMA initiated with PAG

微弱的吸收峰(b 图箭头所指处),这属于单取代苯环上氢的伸缩振动,表明聚合产物结构中带有 AMS 结构单元.

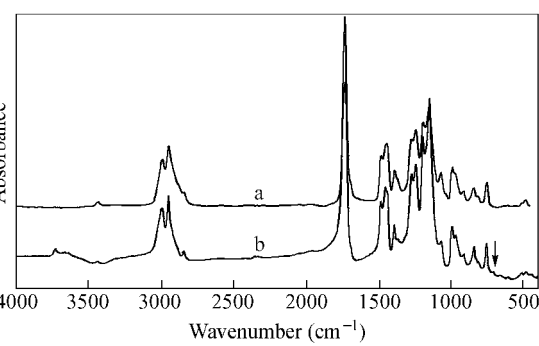


Fig. 3 Compare of FTIR spectra of the product polymerized with MMA initiated by PAG with that of PMMA
a) PMMA; b) The product polymerized with MMA initiated by PAG

4.2 PAG 引发 St 的本体聚合 进行 PAG3 引发 St 本体聚合反应的研究,同时进行空白试验作为对比,在 130 min 时取出对比样,用丙酮沉淀,没有得到任何沉淀物,说明在研究的反应时间内

没有发生 St 自聚.但加有 PAG 的 St 聚合反应体系中却有聚合物生成.表 5 所示为聚合物产率和聚合物分子量与聚合反应时间的关系.

Table 5 The relationship of monomer conversion and molecular weights of the product polymerized with St versus reaction time

Time(min)	Yield(%)	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n
50	7.03	1.19	2.38	2.01
70	11.43	1.48	2.71	1.83
90	12.42	1.24	2.55	2.05
110	17.55	1.19	2.68	2.24
130	19.86	1.75	3.07	1.75

PAG3/St = 0.01 (g/mL), $T = 100^{\circ}\text{C}$

由表 5 可知,随着聚合反应时间的延长,聚合物产率逐渐增大,与一般自由基聚合反应的规律一致;同时还可以看出,聚合物的分子量与反应时间之间没有很好的规律可循.说明首先,PAG 可以起到大分子引发剂的作用,引发 St 的聚合反应;其次,PAG 引发 St 聚合反应的机理与 PAG 引发 MMA 聚合的机理并不完全相同.

将 PAG 引发 St 聚合所得产物的红外谱图与 PSt 的标准红外谱图进行对比,结果见图 4.可以看出,与 PSt 的标准谱图相比,聚合产物的红外谱图在 1726.77 cm^{-1} 处出现了酯羰基的伸缩振动吸收峰,说明聚合产物分子链上有 GMA 结构单元的存在.

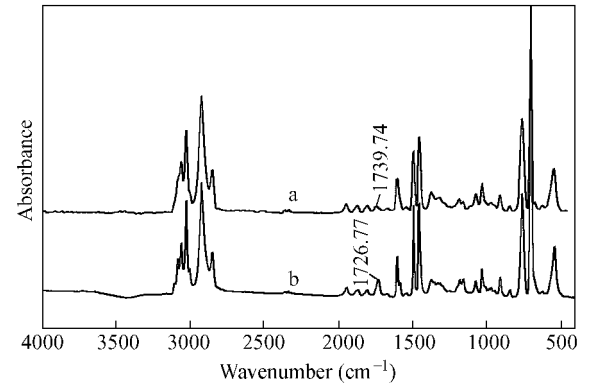


Fig. 4 Compare of FTIR spectra of the product polymerized with St initiated by PAG with that of PSt
a) PSt; b) The product polymerized with St initiated by PAG

4.3 PAG 引发聚合反应机理探讨 要揭示 PAG 引发聚合反应机理的本质,还需要更多更深入细致的研究工作,目前,我们还只能是对可能的反应机理进行推测.首先,在聚合反应温度下,低聚物 PAG 从 AMS 单元与 GMA 单元头-头连接的共价键处(图 5,式 1)或 AMS 二单元组连接的共

THE INITIATION OF A MACROINITIATOR

LIANG Shujun¹, YANG Wantai²⁽¹⁾ *Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008*⁽²⁾ *College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*

Abstract The initiation of a novel macroinitiator is presented. The oligomers of α -methyl styrene (AMS) and glycidyl methacrylate (GMA) (designated as PAG) were used as macroinitiator in the bulk polymerization of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St). The polymerization of MMA was carried out at 90°C and that of St at 100°C, respectively. The resulting copolymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). The results indicated that the copolymers can be prepared by simply heating PAG in the presence of the second monomer, without any other initiator. During the process of polymerization of MMA, the higher AMS content in PAG led to higher monomer conversion, which suggested that the polymerization reaction was initiated by PAG. Under the certain reaction time, copolymers can be obtained from the reaction system of St and PAG, but there had nothing in the system of pure St. Also, the copolymers gained by polymerization of MMA initiated with PAG have the reinitiating reactivity, and the curve of molecular weight with reaction time ($M_n - t$) has a well linear relation, as well as that of molecular weight with yield of copolymers ($M_n - Y\%$). Based on the research results, the possible reaction mechanism has been put forward. This simple method is expected to be applied to some other monomers, and it might be suitable even for industrial applications.

Keywords Macroinitiator, Copolymer, Bulk polymerization, α -Methyl styrene