

N-叔丁基- α -苯基硝酸酮调控氯乙烯悬浮聚合*

邱人和 单国荣**

(化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘要 以过氧化新癸酸 α -异丙苯酯(Lup188)作为引发剂,聚乙烯醇(PVA)和羟丙基甲基纤维素(HPMC)作为复合分散剂,加入 *N*-叔丁基- α -苯基硝酸酮(PBN)用氮氧自由基在 40 ~ 70℃ 下调控氯乙烯(VC)悬浮聚合. PBN 能有效控制聚氯乙烯链增长,聚合后期无自加速现象,体现出可控/“活性”自由基聚合的特点. 用重量法测定转化率,GPC 测定聚合物分子量与分布,研究了引发剂用量、PBN 用量以及聚合温度对聚合动力学和聚合物分子量及分布的影响. 得到该聚合体系下 VC、Lup188、PBN 的最佳摩尔配比为 10000:7:1,最佳聚合温度为 50℃,将转化率控制在 50% 以下时,能得到较窄分子量分布的聚氯乙烯产物.

关键词 氮氧自由基,氯乙烯,可控/“活性”自由基聚合,悬浮聚合

聚氯乙烯(PVC)具有良好力学性能和物理性能,是应用广泛的通用塑料,在工业生产中普遍采用传统自由基聚合. 但传统自由基聚合的本质会导致聚合物分子量分布宽、聚合物质量和结构的可控性差,有时甚至会发生支化、交联等,影响聚合物的性能. 可控/“活性”自由基聚合能较好地控制链增长,可以合成具有指定结构的规整聚合物.

目前,可控/“活性”自由基聚合的研究主要集中在氮氧自由基调控聚合(NMP)法^[1-4]、原子转移自由基(ATRP)法^[5]、可逆加成-断裂链转移(RAFT)法^[6]3个方面. 由于氯乙烯(VC)极性较大,聚合大多在有水环境,向单体链转移明显等特点,实现可控/“活性”自由基聚合难度较大,鲜有文献报道. Braun 等^[7]使用二叔丁基硝基氧(DtBN)等几种氮氧自由基在 70 ~ 90℃ 下进行 NMP 法调控氯乙烯悬浮聚合,但这几种氮氧自由基的调控温度过高,效果较差,产物的分子量分布较宽.

本文以过氧化新癸酸 α -异丙苯酯(Lup188)作为引发剂,聚乙烯醇(PVA)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)作为复合分散剂,加入 *N*-叔丁基- α -苯基硝酸酮(PBN)用氮氧自由基调控法在 40 ~ 70℃ 下使 VC 在水介质中悬浮聚合,研究引发剂用量、PBN 用量以及聚合温度对聚合动力学和聚合产物的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

氯乙烯(VC)、聚乙烯醇(PVA)、羟丙基甲基纤维素(HPMC),由杭州电化集团提供;*N*-叔丁基- α -苯基硝酸酮(PBN),由百灵威化学试剂公司购买;过氧化新癸酸 α -异丙苯酯(Lup188),由 ARKEMA 公司提供.

1.2 氯乙烯悬浮聚合

将 5 mL 2 w% 的 PVA 水溶液、5 mL 2 w% 的 HPMC 水溶液、精确计量的引发剂 Lup188、PBN 以及 100 mL 的去离子水加入到洗净干燥的耐高压不锈钢封管(200 mL)中,封口并检漏. 充氮排氧 3 次后,用计量泵加入 40 g 氯乙烯单体,放置在冰水中冷却. 封管配置完毕后,将其置入设定温度的恒温水箱中进行反应. 其中具体反应配方和实验条件见表 1.

1.3 转化率的测定

从封管放入恒温水箱起开始计时,定时取出,用冰水浴迅速冷却以终止反应. 在通风橱中将封管内剩余氯乙烯单体排空后打开,取出聚合物及水相混合物,过滤,将得到的聚合物放入 45℃ 烘箱干燥 48 h 后称重,得到在某个时间下的转化率.

1.4 分子量及其分布的测定

聚合物的分子量及其分布由 Waters 1525/2414 型凝胶渗透色谱仪测定. 3 根凝胶柱

* 2011-12-27 收稿,2012-03-02 修稿.

** 通讯联系人,E-mail: shangr@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11409

Table 1 The polymerization recipes at various conditions

Run	Temperature (°C)	VC (g)	[Lup188] (mol%)	[PBN] (mol%)	[VC]: [Lup188]: [PBN]
1	50	40	0.03	0.01	10000: 3: 1
2	50	40	0.05	0.01	10000: 5: 1
3	50	40	0.07	0.01	10000: 7: 1
4	50	40	0.1	0.01	10000: 10: 1
5	50	40	0.13	0.01	10000: 13: 1
6	50	40	0.07	0	10000: 7: 0
7	50	40	0.035	0.005	20000: 7: 1
8	50	40	0.14	0.02	5000: 7: 1
9	45	40	0.07	0.01	10000: 7: 1
10	55	40	0.07	0.01	10000: 7: 1
11	60	40	0.07	0.01	10000: 7: 1
12	70	40	0.07	0.01	10000: 7: 1

(PLgel 10³、线性、10²) 串联使用. THF 为溶剂, 流速 1.0 mL/min, 温度 30℃, 采用窄分布 PS 作为标样, 分子量范围为 162 ~ 28.5 × 10⁵, 并进行普适校正 ($K = 6.38 \times 10^{-4}$ dL/g, $\alpha = 0.65$)^[8].

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量的选择

50℃ 下, 恒定 PBN 浓度为 0.01 mol%, 研究引发剂用量对聚合转化率和聚合物分子量及分布的影响, 结果如图 1、2、3 所示.

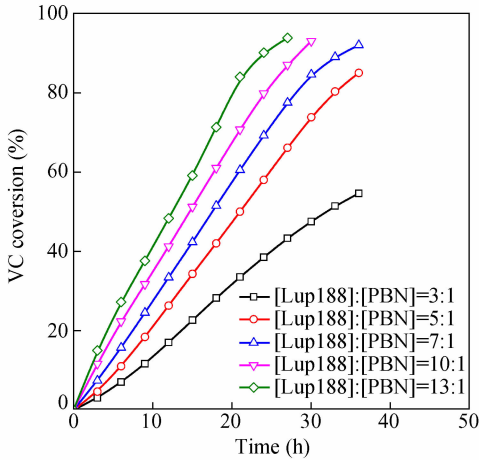


Fig. 1 Effect of Lup188 concentration on VC conversion versus time curves ([VC]: [PBN] = 10000: 1, $T = 50^\circ\text{C}$)

由图 1 可知, 转化率对时间均接近线性关系, 证明了该条件下 PBN 能有效调控氯乙烯悬浮聚合. 同时, 随引发剂用量增加, 体系内增长自由基浓度变大, 相同反应时间下, 转化率明显提高.

为了更直观地反映聚合过程中速率的变化, 以图 1 各动力学曲线的斜率对转化率作图 (见图 2). 当 [Lup188]: [PBN] = 3: 1 时, 引发产生的增长自由基相对较少, 易于被氮氧自由基捕捉, 形成

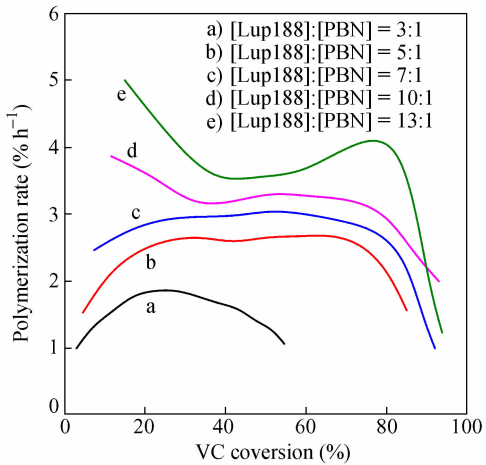


Fig. 2 Effect of Lup188 concentration on polymerization rate versus VC conversion curves ([VC]: [PBN] = 10000: 1, $T = 50^\circ\text{C}$)

偶合中间休眠体, 反应变慢. 当 [Lup188]: [PBN] = 13: 1 时, 体系内的增长自由基相对较多, 反应前期氮氧自由基控制能力较弱, 反应速率较快, 直到转化率达到 40% 后, 反应速率才在 PBN 的调控下趋于平稳, 而当转化率超过 60% 后, 反应又出现了自加速现象. 当 [Lup188]: [PBN] = 5 ~ 10: 1 时, 转化率在 30% ~ 70% 间时反应速率十分稳定, 尤其当 [Lup188]: [PBN] = 7: 1 时, 反应速率最为稳定, PBN 调控效果最佳. 文献^[9]中也曾报道, 在 Braun 等使用的氮氧自由基调控氯乙烯聚合的体系中, 引发剂与氮氧自由基的最佳摩尔配比在 10: 1 到 1: 2 之间.

聚合产物经过 GPC 测试分析, 由图 3 可知, 分子量随着转化率的提高而增长, 当引发剂浓度较高时, 在聚合温度相同的条件下, 由于所形成的增长自由基数目较多, 相同转化率下分子量较低; 分子量分布指数随转化率的增加逐渐变大. 当转

化率小于 50% 时,分子量分布较为平稳,并维持在 2.0 以下,而当转化率超过 50% 后,链转移等副反应逐渐增强,氮氧自由基对聚合的调控能力减弱,分布指数增幅逐渐变大. 当 $[\text{Lup188}]:[\text{PBN}] = 13:1$ 时,在反应后期分子量分布指数增幅变大的现象尤为明显,这是因为该反应条件下聚合后期 PBN 已无法调控聚合,产生了自加速现象. 因此,将转化率控制在 50% 以下,能得到分子量分布较窄的聚氯乙烯.

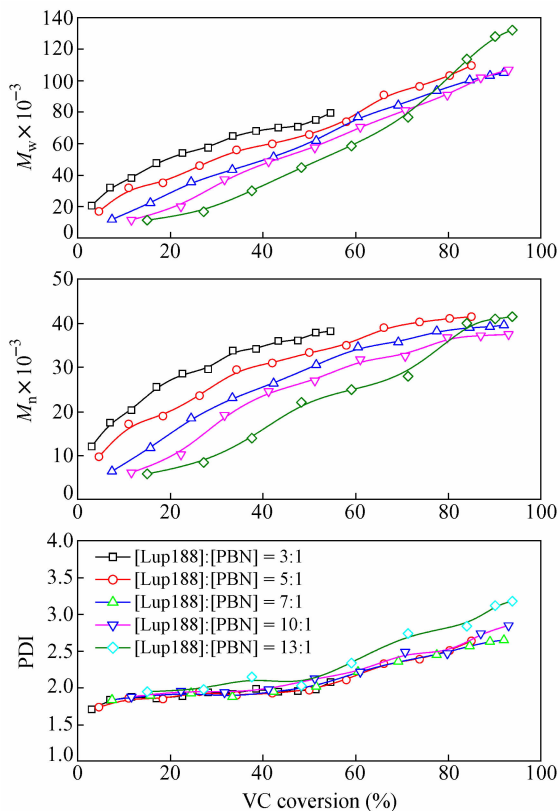


Fig. 3 Effect of Lup188 concentration on the variation of molecular weight and polydispersity index of PVC in the polymerization process ($[\text{VC}]:[\text{PBN}] = 10000:1$, $T = 50^\circ\text{C}$)

2.2 PBN 用量的影响

50℃ 下,恒定 Lup188 与 PBN 摩尔配比为 7:1,研究 PBN 用量对聚合转化率和聚合物分子量及分布的影响,结果如图 4 和 5 所示.

由图 4 可知,使用 PBN 后,转化率对时间均接近线性关系,聚合后期无自加速现象;随着 PBN 用量增加,引发剂浓度同比增加,在相同反应时间下,转化率提高. 由此可得,相同聚合温度下,体系内增长自由基浓度决定反应速率.

聚合产物经过 GPC 测试分析. 由图 5 可知,随 PBN 浓度提高,引发剂浓度同比增加,在聚合温度相同的条件下,由于所形成的增长自由基数

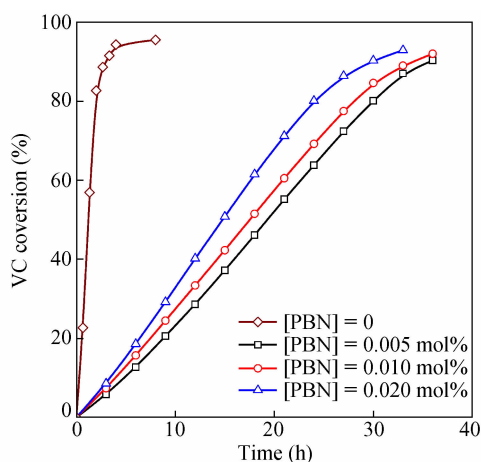


Fig. 4 Effect of PBN concentration on VC conversion versus time curves ($[\text{Lup188}]:[\text{PBN}] = 7:1$, $T = 50^\circ\text{C}$)

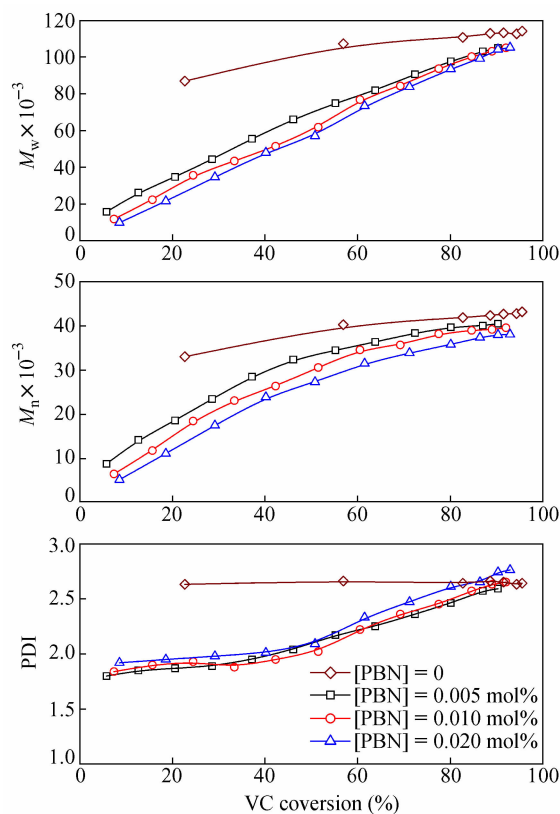


Fig. 5 Effect of PBN concentration on the variation of molecular weight and polydispersity index of PVC in the polymerization process ($[\text{Lup188}]:[\text{PBN}] = 7:1$, $T = 50^\circ\text{C}$)

目较多,相同转化率下分子量较低;分子量分布同样随着转化率的增加逐渐变大. 当 $[\text{PBN}] = 0.02 \text{ mol\%}$ 时,引发剂浓度较高,体系内增长自由基较多利于链转移等副反应发生、分子量分布变宽. 当 $[\text{PBN}] = 0.005 \text{ mol\%}$ 时,由于 PBN 浓度较低,聚合中后期氮氧自由基调控能力减弱,当转化率大

于 40% 后, PDI 增幅明显变大. 而当 $[PBN] = 0.01$ mol% 时, 转化率小于 50% 时, 分子量分布较为平稳, 维持在 2.0 以下 (明显小于不加 PBN 时合成的 PVC 分子量分布指数), 转化率超过 50% 后, 才出现分子量分布指数增幅逐渐变大的趋势. 因此, PBN 用量优选 0.01 mol%.

2.3 聚合温度的影响

恒定 VC, Lup188 和 PBN 摩尔配比为 10000:7:1, 研究聚合温度对聚合转化率和聚合物分子量及分布的影响, 结果如图 6 和 7 所示.

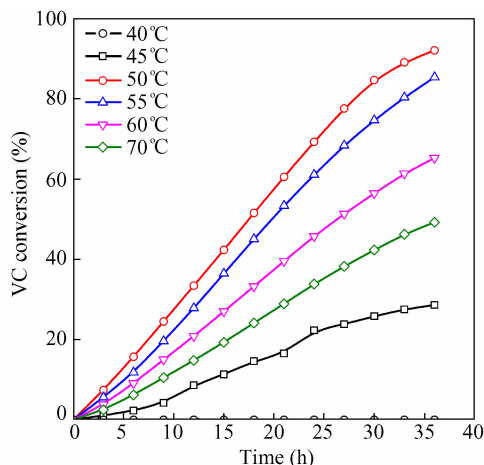


Fig. 6 Effect of temperature on VC conversion versus time curves ($[VC]:[Lup188]:[PBN] = 10000:7:1$)

由图 6 可知, 40°C 反应没有聚合产物; 随反应温度升高, 反应速率呈先升后降的趋势, 这与传统自由基聚合规律不同. 升高温度对聚合物链增长的影响主要有两方面, 一方面是加快了 PBN 与增长自由基反应生成氮氧自由基, 随后再与增长自由基形成不稳定偶合体的速率, 另一方面则是加快了不稳定偶合体分解生成增长自由基的速率; 当反应温度由 40°C 升至 50°C 时, 对转化率产生影响的主要原因为后者, 温度升高使得氮氧自由基能更好地对 PVC 链增长进行调控, 不至于因偶合体分解速率过慢而聚合产生较强的阻聚作用; 而当反应温度由 50°C 升至 70°C 时, 对转化率产生影响的主要原因则为前者, 温度升高使得氮氧自由基更快地对 PVC 链增长产生了有效控制, 反应速率更早地趋于稳定, 体现出可控/“活性”聚合特点, 同时, 也使得相同反应时间下的转化率有所降低.

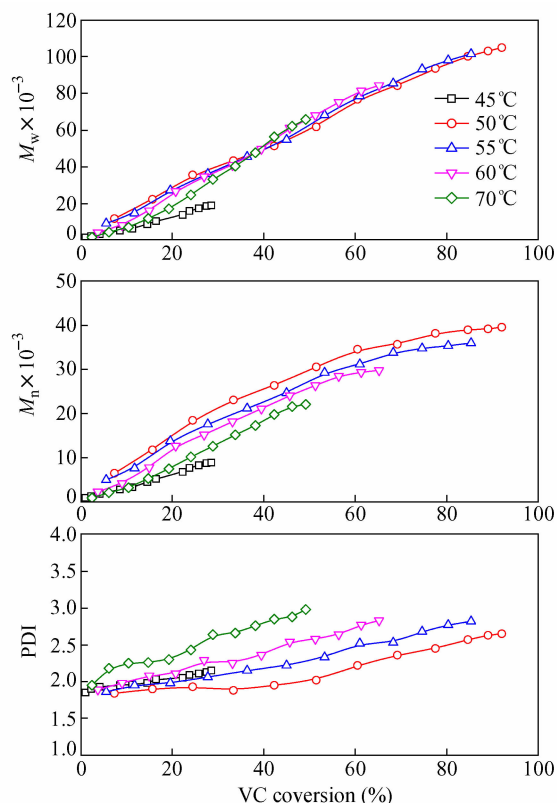


Fig. 7 Effect of temperature on the variation of molecular weight and polydispersity index of PVC in the polymerization process ($[VC]:[Lup188]:[PBN] = 10000:7:1$)

聚合产物经过 GPC 测试分析, 得到图 7. 聚合温度升高, 相同转化率下, 聚合物分子量先升后降, 分子量分布先变窄后变宽. 其原因是当反应温度由 40°C 升至 50°C 时, 氮氧自由基的阻聚作用降低, 调控作用增强; 而当由 50°C 升至 70°C 时, PVC 链终止加剧, 导致分子量分布明显变宽.

因此, 50°C 为该体系下的最佳聚合温度.

3 结论

以 Lup188 作为引发剂, PVA 和 HPMC 作为复合分散剂, 用 PBN 调控氯乙烯悬浮聚合能有效控制聚氯乙烯链增长, 大幅降低了调控温度, 聚合后期无自加速现象, 聚氯乙烯产物分子量分布较窄, 体现出可控/“活性”自由基聚合的特点. 聚合体系中, VC, Lup188 和 PBN 的最佳摩尔配比为 10000:7:1, 最佳聚合温度为 50°C, 在转化率小于 50% 时聚氯乙烯产物分子量分布维持在 2.0 以下.

REFERENCES

- 1 Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101(12):3661 ~ 3688
- 2 Studer A, Schulte T. *Chem Rev*, 2005, 5(1):27 ~ 35
- 3 Bertin D, Gigmes D, Marque S R A, Tordo P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(5):2189 ~ 2198
- 4 Grubbs R B. *Poly Rev*, 2011, 51(2):104 ~ 137
- 5 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101(9):2921 ~ 2990
- 6 Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31(16):5559 ~ 5562
- 7 Wannemacher T, Braun D, Pfaendner R. *Macromol Symp*, 2003, 202:11 ~ 23
- 8 Kurata M, Tsunashima Y. Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed dimensions of linear chain molecules. In: Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, eds. *Polymer Handbook*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. VII-p18
- 9 Braun D. *J Vinyl Addit Technol*, 2005, 11(3):86 ~ 90

N-TERT-BUTYL- α -PHENYLNITRONE MEDIATED SUSPENSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE

Ren-he Qiu, Guo-rong Shan

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Zhejiang University), Department of Chemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The suspension polymerization of vinyl chloride (VC) was carried out at 40 ~ 70°C in the composite dispersant system composed of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose, with *N*-tert-butyl- α -phenylnitrone (PBN) as the source of nitroxide radicals and α -cumyl peroxyneodecanoate (Lup188) as initiator. The effects of the concentration of Lup188, the concentration of PBN and polymerization temperature on the polymerization kinetics, molecular weight and polydispersity index (PDI) of poly(vinyl chloride) (PVC) were investigated in detail. The kinetics of VC suspension polymerization was monitored by gravimetric method while the molecular weight and its distribution of PVC synthesized were determined by gel permeation chromatography. The results showed that the chain propagation in VC polymerization could be efficiently controlled by adding suitable amount of PBN and Lup188 at a reasonable temperature. The optimal molar ratio of VC, Lup188 and PBN was 1000 : 7 : 1. As the polymerization temperature increased, the polymerization rate of VC first increased and then decreased, which was different from the mechanism of common radical polymerization. Simultaneously, the molecular weight of synthesized PVC first increased and then decreased, while the PDI first decreased and then increased. The optimal polymerization temperature was 50°C. At this temperature, the PDI of PVC was 1.7 ~ 2.0 and did not change significantly in the range of conversion 3% ~ 50%, which was considerably lower than that in common radical polymerization. However, with the conversion increasing further, the PDI of PVC increased.

Keywords Nitroxides, Vinyl chloride, Controlled/living radical polymerization, Suspension polymerization