

·研究简报·

丙烯酰胺在以 N, N-二乙基二硫代氨基甲酸基修饰 聚氯乙烯上的紫外光非均相接枝聚合*

杨文君 王永祥 管建均

(青岛化工学院橡塑工程研究所 青岛 266042)

沈家骥

(吉林大学化学系 长春 130023)

关键词 聚氯乙烯, 聚丙烯酰胺, 功能高分子, 接枝聚合反应, 铜试剂

以聚氯乙烯(PVC)为骨架的接枝反应可制备有特殊性能和用途的接枝共聚物, 为此目的及提高 PVC 分子链上活性点和接枝点的数目, 阴离子、阳离子、自由基及辐射等聚合方法均有研究^[1~4], 甚至将 PVC 在碱性介质中脱氯化氢或进而用臭氧处理以利于接枝聚合^[3,5]. 已有研究所用的单体主要有苯乙烯、丙烯酸酯类、丙烯腈、丙烯酸及丁二烯等.

含 N, N-二乙基二硫代氨基甲酸基的小分子有机硫化物具有生物活性^[6,7], 对橡胶硫化促进性, 对重金属和过渡金属离子有络合及清除作用^[8,9], 可水解生成巯基^[9], 在紫外光及热作用下能引发烯类单体聚合^[10~12]等多种特性. 我们采用铜试剂(N, N-二乙基二硫代氨基甲酸钠, 简称为 NaSR)取代 PVC 分子链上的部分氯原子, 制备了多官能度侧链型 PVC 功能高分子(N, N-二乙基二硫代氨基甲酸聚氯乙烯酯(PVC-SR). 作为该类功能高分子的特性及应用研究之一, 本文报道 PVC-SR 引发丙烯酰胺在四氢呋喃中的非均相聚合反应, 并对聚合产物进行了分离和表征. 目前, 用丙烯酰胺对 PVC 进行接枝或用本方法进行 PVC 接枝聚合反应的研究报道较少.

单体, 溶剂和沉淀剂均按常规自由基聚合的要求纯制; 聚氯乙烯(PVC, 聚合度为 700), 齐鲁石化公司产品; 铜试剂(NaSR, 分析纯), 临海化学厂产品. PVC-SR 通过 PVC 与铜试剂在丁酮溶液中的取代反应及后处理而制得(经测算每个分子链上 SR 基团平均官能度为 60), 其紫外吸收光谱(图 1, Shimadzu UV-260 型紫外光谱仪测定)确证了 SR 基团的存在. 将一定量的 PVC-SR、丙烯酰胺(Am)、四氢呋喃(THF)用胶塞封闭于 Pyrex 玻璃试管中进行反复抽气-充氮后, 用 250W 高压汞灯辐照(辐照距离 18 cm, 环境温度 36℃), 给定时间后用甲醇沉淀, 干燥至恒重备用. 聚合产物分别经水(除丙烯酰胺均聚物)和四氢呋喃(除未引发的 PVC-SR)用脂肪抽提器抽提分离, 并进行光谱测定(红外光谱由美国 Nicol 公司产 750 型红外光谱仪测定, KBr 压片法).

单体转化率(wt%) = (聚合产物重 - PVC-SR 重) / 起始单体重

接枝率(G%) = (聚合产物重 - 均聚 PAm 重 - PVC-SR 重) / (聚合产物重 - 均聚

* 1994-08-29 收稿; 1995-02-28 修稿; 国家自然科学基金资助课题

PAm 重)

接枝效率(GE%) = (聚合产物重 - 均聚 PAm 重 - PVC - SR 重) / (聚合产物重 - PVC - SR 重)

1 紫外光辐照时间对单体转化率的影响

图 2 显示单体转化率随光照时间的增加而增加,但加有 PVC-SR 体系明显高于未加 PVC-SR 的体系,表明 PVC-SR 功能高分子对 Am 聚合引发作用的存在。

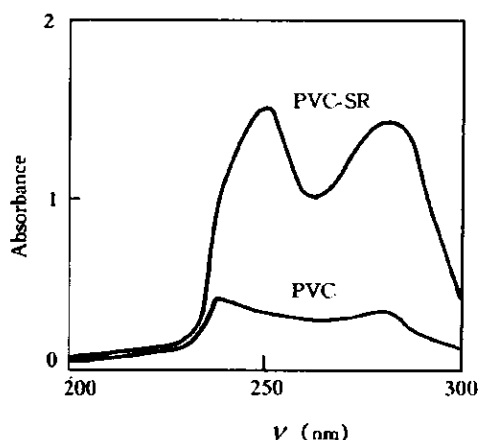


Fig. 1 UV spectrum of PVC-SR

The conjugated absorbent peak for $S-C \equiv S$ group $\lambda = 250$ nm and $S-C \equiv N$ group $\lambda = 280$ nm (THF, 30°C)

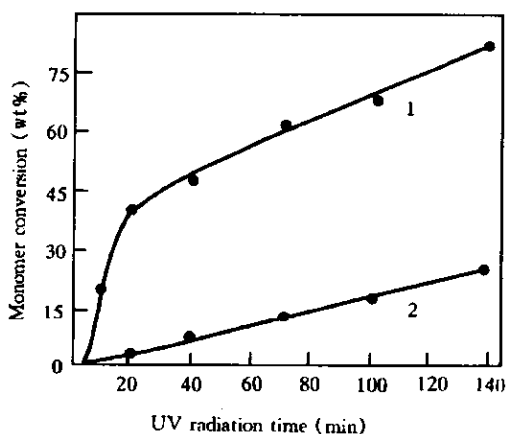


Fig. 2 The effects of UV radiation time on monomer conversion

Am: 2 g, THF: 10 ml, ambient temperature: 36°C 1- PVC-SR: 0.15 g, 2-PVC-SR:0 g

2 紫外光辐照的环境温度对单体转化率的影响

提高反应环境温度能促进 PVC-SR 功能基团及单体的活化,有利于聚合反应的进行。表 1 的结果证实了这一点,即随着辐照环境温度的升高单体转化率明显增加。

Table 1 The monomer conversion (wt%) vs. ambient temperature (T) of UV radiation*

$T(^{\circ}C)$	36	47	57
wt%	64	76	79

* Radiation time: 70 min, others same as Fig. 2

3 丙烯酰胺用量的影响

辐照时间和 PVC-SR 用量一定,则体系内引发聚合活性点数目一定,随单体用量增加,聚合产物重量增加,而单体转化率下降(图 3a)。

均聚和接枝共聚是一对竞争反应, PVC-SR 裂解生成大分子自由基(引发共聚)和小分子自由基(引发均聚),紫外光辐照下 Am 可自聚(图 2 中 2 线),则固定其它条件而增加 Am 用量将有利于均聚物的生成,势必导致接枝率和接枝效率的下降(图 3b)。

4 PVC-SR 用量的影响

辐照时间和 Am 用量一定,增加 PVC-SR 用量则体系内引发聚合活性点增多,聚合产

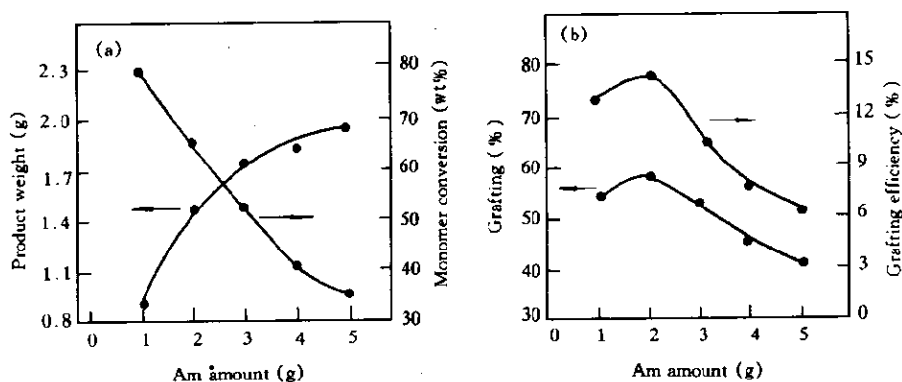


Fig. 3 The effects of acrylamide (Am) amount on polymerization

Radiation time: 70 min, other conditions same as Fig. 2

物重量和单体转化率上升(图 4a), 但抽提分析结果表明(图 4b)接枝率和接枝效率均随 PVC-SR 用量的增加而下降, 聚合反应的接枝效率不高. 这预示着 PVC-SR 裂解为低聚合引发活性的大分子自由基和相对高聚合引发活性的小分子自由基.

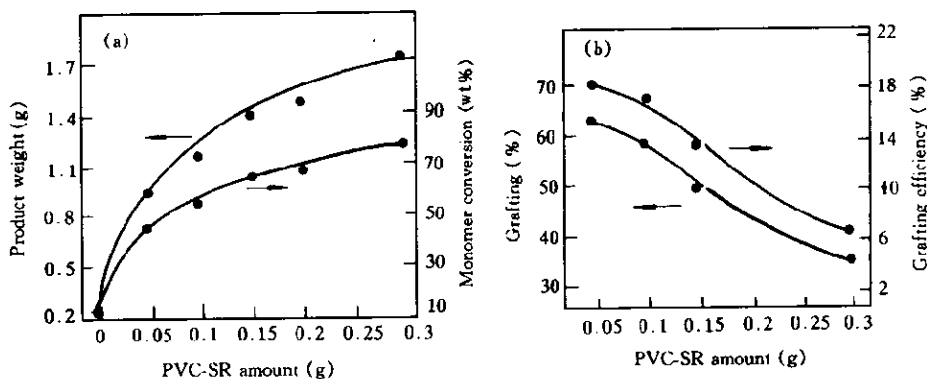


Fig. 4 The effects of PVC-SR amount on polymerization

Radiation time: 70 min, other conditions same as Fig. 2

5 聚合反应机理的初步探讨及其它

PVC-SR 和 Am 溶于四氢呋喃, 而 PAm 和 PVC-g-PAm 均不溶于四氢呋喃, 辐照开始不久便有聚合物沉析出来, 体系内进行的是非均相沉淀聚合反应.

在紫外光辐照下 PVC-SR 裂解可能是 PVC (PVC 基大分子碳自由基) 和 $\cdot$ SR (小分子硫自由基) 或 PVC-S $\cdot$ (PVC 基大分子硫自由基) 和 $\cdot$ R (小分子碳自由基) 两种方式, 前者适于接枝共聚物的设计与合成, 后者适于 PVC 交联及与不饱和橡胶共交联的改性等. 本实验条件下的聚合产物经四氢呋喃抽提后重量不变, 即 PVC-SR 均发生了反应; 再经水进一步抽提得到大量 PAm 均聚物(接枝效率不高), 这在某种程度上表明 PVC-SR 是以后一种裂解方式为主(其确切裂解方式我们正在用 ESP 技术测定和分析). 抽提剩余物经红外光谱测定确证为 PVC-PAm(图 5, 1650 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} 分别为 PAm, PVC 特征吸收峰),

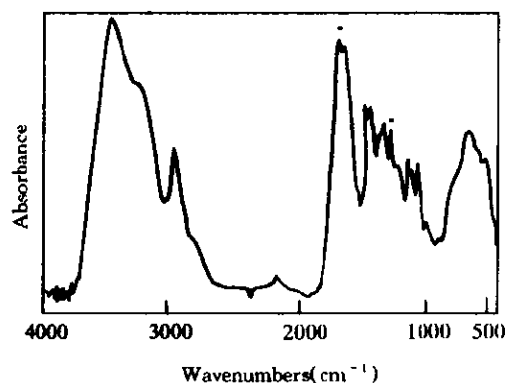


Fig.5 IR spectrum of PVC-g-PAm

且不溶和基本不熔,这也在某种程度上预示 PVC-SR 裂解生成了 PVC 基大分子硫自由基(相互作用产生分子间交联)和小分子碳自由基。

REFERENCES

- 1 Lethermeier G, Revillon A. *J Appl Polym Sci*, 1975, 19:1989~1995
- 2 Kennedy J P, Nakao M. *J Macromol Sci, Chem*, 1978, A12(2):197~202
- 3 Mukherjee A K, Gupta A. *J Appl Polym Sci*, 1983, 28:1245~1251
- 4 Singh J, Ray A R, Singh H. *British Polym J*, 1989, 21:467~471
- 5 Solvic S A. *Bri Pat*, 881503, 1958
- 6 Lin Xiuyun, Zhang Sude, *Chem J Chinese Univ*, 1985, 9(6):823~826
- 7 Davies W H, Sexton W A. *J Am Chem Soc*, 1946, 2:331~334
- 8 Otsu T, Kuriyama A. *J Macromol Sci, Chem*, 1984, A21:961~977
- 9 Nakagawa T, Okawara M. *kogyo Kagaku Zasshi*, 1967, 70:2383~2388
- 10 Otsu T, Yoshida M. *Polymer Bulltin*, 1982, 7:45~50
- 11 Otsu T, Kuriyama A. *Polymer Bulltin*, 1984, 11:135~142
- 12 Otsu T. *Kagaku Kogaku*, 1990, 54(9):670~676

FUNCTIONAL POLYVINYLCHLORIDE WITH N, N-DIETHYLDITHIO-CARBAMATE GROUPS INITIATING ACRYLAMIDE HETEROGENEOUS POLYMERIZATION

YANG Wenjun, WANG Yongxiang, GUAN Jianjun

(*Institute of Rubber and Plastic Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042*)

SHEN Jiacong

(*Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023*)

Abstract Functional PVC with N, N-diethyldithiocarbamate groups (PVC-SR) prepared by the substitution of partial chloride of PVC with sodium N, N-diethyldithiocarbamate could initiate acrylamide heterogeneous polymerization in THF medium. The results showed that PVC-SR had a good initiative activity greatly superior to the polymerization system without PVC-SR for acrylamide polymerization radiated by UV light. Monomer conversion increased with radiation time and PVC-SR amount. Extracting analysis showed that polymer was mainly homogeneous polyacrylamide and grafting efficiency was not high. This was due to the splitting model of PVC-SR and the properties of heterogeneous polymerization.

Key words Poly(vinyl chloride), Polyacrylamide, Functional polymer, Grafting polymerization, Sodium N, N-diethyldithiocarbamate