

## 光聚合制备 PVC 大分子引发剂及两亲接枝共聚物\*

郑晓曼<sup>1</sup> 杜兰英<sup>2</sup> 马育红<sup>1</sup> 刘莲英<sup>1\*\*</sup> 杨万泰<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北京化工大学材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

(<sup>2</sup>沧州医学高等专科学校 河北 061000)

**摘 要** 利用 UV 光照自引发、双异丙基硫杂蒽酮(BIITX)和异丙基硫杂蒽酮(ITX)引发氯乙烯(VC)聚合得到含缺陷结构或/和 ITX 残基的 PVC. 考察了不同引发方式时单体浓度、光强、反应时间和温度对单体转化率、产物分子量及其分布的影响,UV-Vis、<sup>1</sup>H-NMR 和 FTIR 分析表明所得 PVC 含缺陷氯或/和 ITX 残基. 以此 PVC 为大分子引发剂(缺陷结构和 ITX 残基为引发点),50 °C 下有效引发了甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)聚合,获得了 PVC-g-PDMAEMA 共聚物. 相比起始 PVC,接枝共聚物分子量稍有提高,PDI 下降.<sup>1</sup>H-NMR 和 FTIR 分析证实了接枝共聚物的形成,接枝共聚物在水(pH = 3)中组装形成了稳定核-壳结构胶束,显示其具有两亲性.

**关键词** 光聚合, PVC, 大分子引发剂, 接枝共聚物, 两亲性

PVC 是一种广泛使用的通用塑料,常采用自由基聚合方法制备<sup>[1]</sup>. 由于单体 VC 链转移常数较大,所得 PVC 分子结构中常含烯丙基氯、叔氯等缺陷,这些缺陷结构易脱氯,使 PVC 热稳定性降低,不利于实际应用<sup>[2,3]</sup>.

利用活性聚合<sup>[4-7]</sup>制备 PVC 可大幅减少缺陷,提高 PVC 热稳定性,同时可很容易获得嵌段共聚物. 然而,相对其他单体而言,精确控制 VC 活性聚合行为和 PVC 共聚物结构仍是一很大挑战<sup>[8]</sup>. 此外,鉴于 VC 普通自由基聚合的广泛实用性和规模生产能力,温和条件(低温)下采用新型引发剂引发自由基聚合制备 PVC 及其接枝或嵌段共聚物,有效提高 PVC 热稳定性,获得综合性能优良的 PVC 功能材料,仍然受到研究者的广泛关注. 如:40 °C 下利用钴(cobalt)调节自由基聚合制备聚醋酸乙烯酯(PVA)和 PVC 的嵌段共聚物<sup>[8]</sup>,利用过氧化苯甲酰(BPO)引发丙烯酸稀土接枝聚合<sup>[9]</sup>或利用微波辐照 Friedel-Crafts 反应接枝聚苯乙烯(PSt)<sup>[10]</sup>,可提高 PVC 耐热分解性和实现 PVC 与 PSt 间反应性原位增容.

PVC 分子链上烯丙基氯、叔氯等不稳定结构脱氯形成的大分子自由基可作为接枝聚合引发点,在 Et<sub>2</sub>AlCl 或 TiCl<sub>4</sub>、Cu(0)或 Cu(I)催化剂存

在下,引发阳离子、自由基聚合,或进行 Cu-调节的原子转移自由基聚合<sup>[1,2,11-14]</sup>,获得各种 PVC 接枝共聚物. 上述利用 PVC 缺陷引发接枝聚合的研究大多需使用金属催化剂,反应温度一般较高(90 ~ 120 °C),且所用 PVC 缺陷数量有限. 欲实现 PVC 的高效、高密度接枝,需提高 PVC 链上接枝反应点数目. 使用氯气氯化 PVC 并原位接枝时<sup>[15]</sup>,由大量氯自由基夺取分子链上 H,产生大分子自由基引发接枝反应,聚合物骨架活化和接枝机会增多. 将 VC 和 2-氯丙烯(2CP)共聚制成 P(VC-co-2CP)大分子引发剂<sup>[16]</sup>,引发点数目大幅增加,可有效制备 PVC 接枝共聚物.

本文尝试利用 UV 光引发 VC 自由基聚合获得引发点较多 PVC,以此 PVC 为大分子引发剂在温和条件下(50 °C)引发甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)自由基聚合,制备两亲 PVC 接枝共聚物,并考察其在选择性溶剂中的自组装行为.

光引发 VC 本体或溶液自由基聚合的研究早已有报道<sup>[17-19]</sup>,为减少 UV 光照引起的降解反应,可采用可见光引发 VC 聚合<sup>[19]</sup>. 考虑 UV 光照易发生 PVC 降解反应,近年,利用 UV 光引发 VC 聚合的研究较少,更多关注的是如何利用自然光促进 PVC 光降解<sup>[20]</sup>.

\* 2013-06-28 收稿,2013-08-12 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974008, 51273012, 21074006)和化工资源有效利用国家重点实验室开放课题(项目号 0-6463, CRE-2012-C-205)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: lyliu@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13217

本文利用 UV 光照下 VC 自引发及引发剂(双异丙基硫杂蒽酮-BIITX, 异丙基硫杂蒽酮-ITX)引发 VC 聚合, 考虑 VC 和 PVC 对 UV 光的敏感性, 有望获得含较多缺陷结构 PVC; 同时, 根据夺氢型光引发剂夺氢-产生自由基-偶合的光化学反应原理<sup>[21,22]</sup>, 可将 ITX 残基通过 C—C 弱键偶联到 PVC 链上; 此外, 根据作者所在实验室利用偶合夺氢型光引发剂残基在光、热(50~90 °C)作用下再生大分子自由基引发接枝、本体或溶液聚合的研究<sup>[23~25]</sup>, 合成了新型引发剂 BIITX. BIITX 可在低温下快速、高效分解, 所产生 ITX·自由基与大分子自由基偶合而将 ITX 残基结合到 PVC 链上. 偶合 ITX 残基和缺陷结构都可作为接枝引发点, 有利于 PVC 接枝聚合, 这种利用 UV 光聚合向 PVC 链引入较多缺陷结构和新的接枝反应点-ITX 残基的研究鲜见报道.

本文研究 UV 光照下自引发、BIITX 和 ITX 引发 VC 聚合反应规律、所得 PVC 结构表征及其引发能力, 并考察接枝共聚物的组装性能.

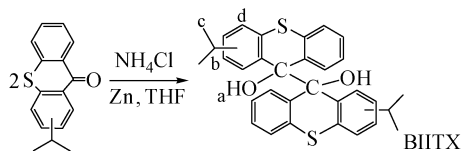
## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

VC, 大连光明特气化工研究所; ITX, 分析纯, Alfa 公司; 锌粉, 分析纯, Alfa 公司; 氯化铵, 分析纯, 北京化学试剂公司; DMAEMA, 分析纯, Alfa 公司; THF, 分析纯, 汕头西陇化工有限公司, 使用前蒸馏精制; 甲醇, 分析纯, 北京现代东方精细化学品有限公司.

### 1.2 BIITX 合成

室温下将 NH<sub>4</sub>Cl 饱和水溶液 27 mL、锌粉 2.73 g、溶于 45 mL THF 的 ITX(4.59 g) 溶液加入一 100 mL 单口圆底烧瓶中 ( $V(\text{NH}_4\text{Cl})/V(\text{THF}) = 3/5$ ,  $n(\text{Zn})/n(\text{THF}) = 1/2$ ), 搅拌、避光并如下式反应 24 h.



反应结束后, 将产物静置, 分离有机液层, 旋蒸除去 THF, 剩余物质加到大量正己烷中, 搅拌 15 min. 将白色析出物过滤分离并用正己烷洗涤 3~4 次, 除去未反应 ITX, 于 25 °C 真空干燥 12 h. 称重得 BIITX 产率 52%, UV-Vis (THF),  $\lambda_{\text{max}}$ :

239, 258 nm; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz,  $\delta$ ): 1.0~1.2 (—CH<sub>3</sub>, c, 12H), 2.6~2.8 (—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, b, 2H), 3.60 (—OH, a, 2H), 6.8~7.4 (—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>/—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, d, 14H); IR (KBr,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>): 3432 (—OH), 1041 (—C—OH).

### 1.3 UV 光辐照 VC 聚合

将带 2 支管并装有精制 THF(15~18 mL) 的密闭圆底反应瓶置于冰浴(0 °C)中, 真空抽排充氮气循环至少 10 次后, 接收高压气瓶中的 VC(10~12.5 g, 浓度 40 wt%~50 wt%), 加入引发剂(浓度 0.01%~0.2%, 相对 VC 摩尔百分数), 在恒温水浴(25 °C)或冰浴(0 °C)中磁力搅拌并置于 500 W 汞灯下光照反应(将辐照计置于反应瓶上方处用  $\lambda = 254$  nm 探头测定光强以此表示入射光强  $I_0$ ,  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ). 用针管定期取样测定转化率, 取样前用氮气冲洗针管 3 min, 25 °C 反应结束后将反应瓶置于冰箱中(4 °C)冷却. 产物经甲醇沉淀、离心分离、THF 溶解和甲醇沉淀至少 3 次后, 于 20 °C 真空烘箱中干燥至恒重.

### 1.4 PVC 引发接枝聚合

将所合成 PVC(1 g) 作为大分子引发剂加入一单口圆底反应瓶中, 加入 DMAEMA(2 g) 和 THF(12 mL), 密闭、避光并置于 50 °C 水浴中, 搅拌、通氮除氧 30 min 后反应一定时间. 产物用大量甲醇沉淀、离心分离、THF 溶解和甲醇沉淀至少 3 次后, 于 20 °C 真空烘箱中干燥至恒重.

### 1.5 共聚物胶束制备

将 PVC-g-PDMAEMA(0.025~0.08 g) 溶于 THF(5 mL) 配成溶液, 搅拌下将该溶液逐滴滴入 pH=3 水(35 mL) 中, 继续搅拌 2 h 后转移至透析袋中(截留分子量 3000)透析 3~5 天.

### 1.6 表征

采用称重法测定单体转化率. 采用 HPLC/GPC515 测定聚合物分子量及其分布, 标样为单分散聚苯乙烯, 流动相 THF, 流速 1.0 mL/min, 结果未经换算. 样品溶于 THF 后测定 UV-Vis 光谱(GBC Centra 20), 采用 KBr 压片法测定 FTIR 光谱(Thermo Nicolet Nexus 670, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>), 以 CDCl<sub>3</sub> 为溶剂测定 <sup>1</sup>H-NMR 谱(Bruker AV-400). PVC-g-PDMAEMA 中 PDMAEMA 含量根据  $\delta = 4.14$  处 —CH<sub>2</sub>—O— 特征峰面积  $A_1$  与  $\delta = 4.3 \sim 4.8$  处 —CHCl— 特征峰面积  $A_2$  计算:

$$\text{PDMAEMA}(\text{mol}\%) = \frac{A_1/2}{(A_1/2) + A_2}$$

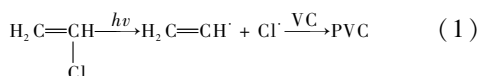
将共聚物胶束水溶液滴在干净盖玻片上自然晾干,采用 SEM (Hitachi S-4700S, 加速电压 20 kV) 和 TEM (Hitachi-800, 加速电压 200 kV) 观察形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV 辐照 VC 聚合

#### 2.1.1 自引发 VC 聚合

VC 吸收紫外光产生自由基<sup>[26,27]</sup>而引发聚合(式(1)):

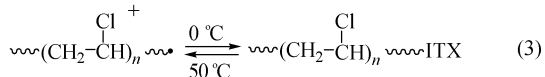
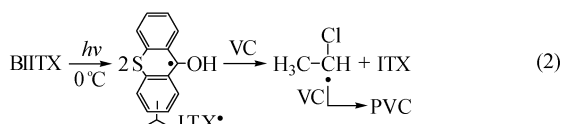


不同条件下,自引发 VC 聚合单体转化率( $C\%$ )、产物分子量( $M_n$ )及其分布(PDI)见表 1。可以看到,相同条件下,单体浓度( $c_M$ (wt%))增加,聚合反应速率加快,单体转化率和产物分子量提高,产物分子量分布则变化不大(表 1,对比 No. 5~7 与 8~10)。反应光强( $I_0$ )降低,所产生用于增长的初始自由基数目减少,聚合反应速率降低,单体转化率下降,产物分子量有所增加,但不明显,分子量分布变化也不大(表 1, No. 1, 3, 4, No. 5~7, No. 8~10)。初始自由基数目较少情况下,考虑 VC 聚合过程中链转移常数较大,大分子自由基向单体转移使产物分子量增加不明显。延长反应时间( $t$ (h)),单体转化率上升,产物分子量下降,分布变宽(表 1,对比 No. 5~7 与 No. 1, 3, 4)。光照时间增长,PVC 断链可能性增大,会导致分子量下降和分布变宽。将反应温度( $T$ )从 20 °C 降至 0 °C,聚合反应速率降低,一定时间内单体转化率明显降低,同时低温下向单体的链

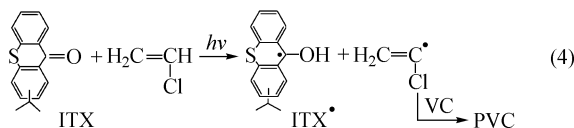
转移降低,有利于提高产物分子量,并使分子量分布变窄(表 1, No. 1, 2)。

#### 2.1.2 BIITX/ITX 引发 VC 聚合

因连接两 ITX 结构 C—C 键的旋转受阻及 ITX· 自由基稳定性相对较高<sup>[28]</sup>,BIITX 可在较低温度或光照下分解生成两 ITX· 自由基。ITX· 自由基可向单体进行 H 转移<sup>[29]</sup>,产生单体自由基引发聚合(式(2))并生成 ITX,同时也可与大分子自由基偶合、终止大分子自由基(链末端或中间自由基),将 ITX 残基键接到聚合物链(链端或中间)上(式(3))。



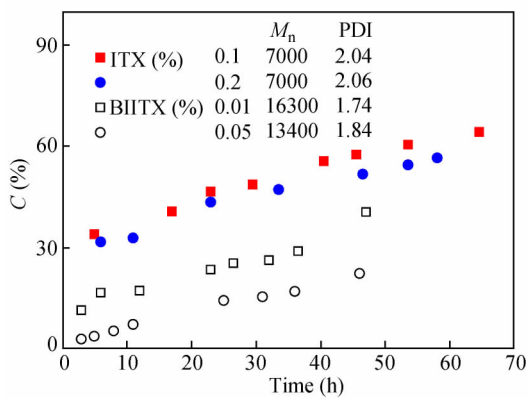
光照下 ITX 可夺取单体上 H,产生单体自由基引发 VC 聚合(式(4)),同时产生的 ITX· 同样可发生 H 转移或与大分子自由基偶合。



BIITX 或 ITX 引发 VC 聚合单体转化率随反应时间逐步增长(图 1),产物分子量及其分布随反应时间变化不大(在此未显示,各反应时间点所得产物分子量及其分布的平均值见图 1 内插数值)。提高光引发剂用量,如将 BIITX 用量从 0.01% 提高到 0.05%,ITX 用量从 0.1% 提高到

**Table 1** Monomer conversion ( $C\%$ ), polymer molecular weight ( $M_n$ ) and its distribution (PDI) obtained in VC-initiated polymerization under different conditions

| No. | $c_M$<br>(wt%) | $I_0$<br>( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) | $t$<br>(h) | $T$<br>(°C) | $C\%$ | $M_n$ | PDI  |
|-----|----------------|--|------------|-------------|-------|-------|------|
| 1   | 40             | 180                                    | 36         | 20          | 77    | 6300  | 2.13 |
| 2   |                |  |            | 0           | 47    | 13000 | 1.63 |
| 3   | 40             | 120                                    | 36         | 20          | 58    | 6700  | 2.35 |
| 4   |                | 90                                     |            |             | 23    | 6800  | 2.43 |
| 5   | 40             | 180                                    | 16         | 20          | 57    | 6200  | 2.08 |
| 6   |                | 120                                    |            |             | 41    | 11000 | 1.56 |
| 7   |                | 90                                     |            |             | 28    | 12000 | 1.55 |
| 8   | 50             | 180                                    | 16         | 20          | 72    | 13100 | 1.54 |
| 9   |                | 120                                    |            |             | 53    | 13800 | 1.56 |
| 10  |                | 90                                     |            |             | 34    | 14100 | 1.64 |



**Fig. 1** Monomer conversion ( $C\%$ ), molecular weight ( $M_n$ ) of polymer and its distributions (PDI) as a function of reaction time ( $t$ ) in BIITX/ITX-initiated polymerization under UV irradiation,  $c_M = 50$  wt%,  $I_0 = 140 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  and  $T = 0^\circ\text{C}$

0.2%, 单体转化率稍有下降. 光引发剂用量增大, 产生大量初始自由基, 自由基间相互终止趋势增加, 造成反应速率和单体转化率降低.

## 2.2 PVC 结构表征

UV-Vis 光谱分析 VC 自引发所得 PVC (图 2 (a) 曲线 1, 2) 在 228 ~ 290 nm 出现明显孤立或共轭双键 (240, 260, 270, 278 nm) 吸收峰, 且其含量增加, 峰强增大 (UV-PVC 2), 但峰形变化不大, 说明分子链上双键以孤立和短共轭序列为主<sup>[30]</sup>. BIITX/ITX 引发聚合所得 PVC (BITX-PVC, ITX-PVC, 图 2(a) 曲线 4, 5) 在 247 nm 处出现吸收峰, 较自引发所得 PVC 在此吸收峰有所红移, 且峰形不再尖锐. 此外, 对比 ITX 的 UV-Vis 光谱 (图 2(a) 曲线 3), 可以看到 BITX-PVC 和 ITX-PVC 在 280, 290, 330 ~ 380 nm 处出现 ITX 芳香环特征吸收峰, 其中 ITX-PVC 出现的 ITX 芳香环特征吸收峰更强. 上述结果说明, BITX-PVC 和 ITX-PVC 除含缺陷氯结构外, 还含 ITX 残基, 且 ITX-PVC 上偶合 ITX 残基更多. <sup>1</sup>H-NMR 分析 (图 2 (b)) 表明所得 PVC 出现支化结构上  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ( $\delta = 3.89$ )、 $-\text{CH}_2$  ( $\delta = 1.28$ ) 的 H 特征峰<sup>[31]</sup>, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂测定 <sup>1</sup>H-NMR 谱时, 链上偶合 ITX 残基 (相对 PVC 量较少) 芳香环 H 特征峰易被溶剂峰掩盖而难以观察到; FTIR 光谱 (图 2(c)) 出现孤立双键 ( $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) 和不同长度共轭双键 ( $1700 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ ) 的吸收峰<sup>[32]</sup>, 说明所得 PVC 中存在叔氯、烯丙基氯结构.

## 2.3 PVC 引发接枝聚合

所得 PVC 分子链上烯丙基氯或叔氯易脱除而形成大分子自由基 (式(5)), 链端或链中偶合的 ITX 残基在 50 °C 热作用下也容易与分子链断裂而再生出大分子自由基 (式(6)), 这些都可作为接枝反应引发点而引发 DMAEMA 进行接枝聚合 (式(7))

由表 2 可知, 由缺陷较少 PVC (UV-PVC 1) 引发接枝聚合所得单体转化率较低, 而缺陷较多 PVC (UV-PVC 2) 与含 ITX 残基 PVC (BITX-PVC 和 ITX-PVC) 引发聚合所得单体转化率都较高, 其中 BIITX-PVC 引发接枝聚合的单体转化率稍低, 可能 BIITX 引发聚合时较多 ITX 自由基偶合终止大分子自由基, 减少了大分子自由基向单体转移的几率, 对缺陷结构的形成有一定抑制作用, 使 BIITX-PVC 中缺陷结构有所减少, 从而使进一步的接枝聚合受到一定影响.

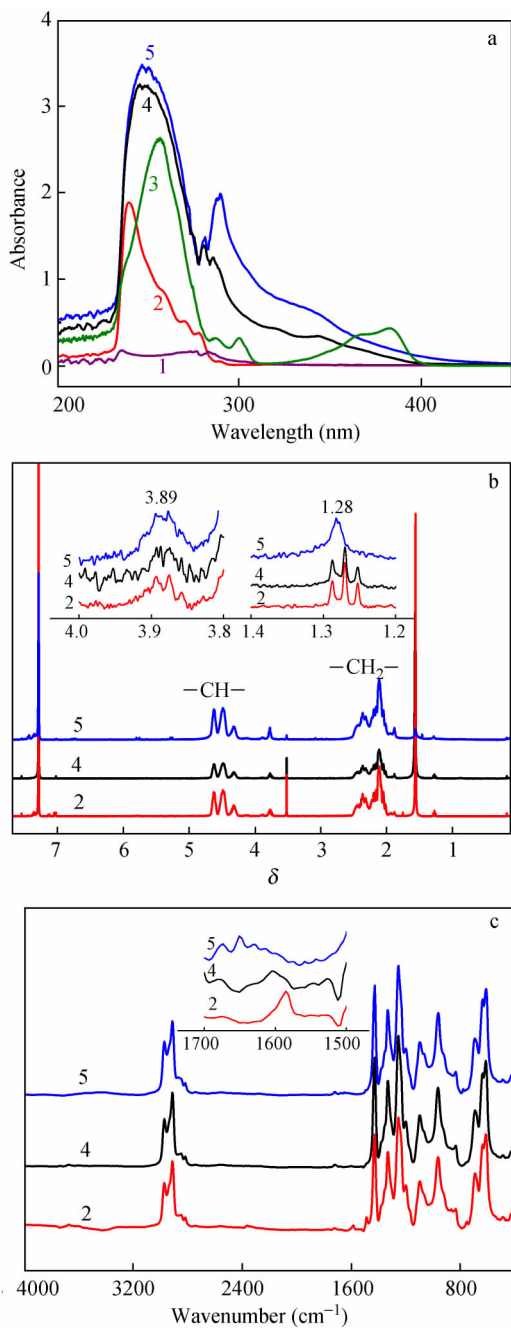
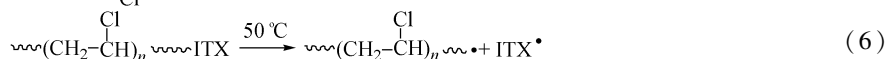
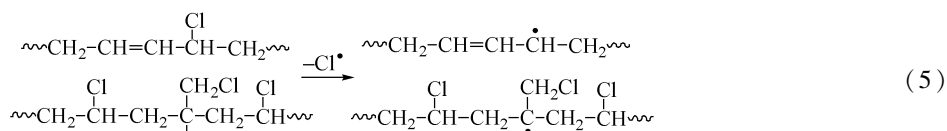


Fig. 2 UV-Vis\* (a), <sup>1</sup>H-NMR (b) and FTIR (c) spectra analyses on PVC produced by self-initiated, or BIITX/ITX initiated polymerization under UV light: 1-UV-PVC1, 2-UV-PVC 2, 3-ITX, 4-BIITX-PVC and 5-ITX-PVC

\* Sample concentration: 10 mg/mL

GPC 分析 PVC 接枝前后分子量及其分布, 可以看到, 缺陷较少 PVC (UV-PVC 1) 接枝前后的分子量及其分布几乎没变化, 而含缺陷较多、同时含缺陷和 ITX 残基的 PVC 接枝后产物分子量有所提高且分布变窄, 且这种变化在后者身上体现



**Table 2** Grafting polymerization of DMAEMA initiated by PVC-containing labile chloride or/and ITX residues

| Sample    | $M_n$ | PDI  | Sample  | C% | $M_n$ | PDI  | PDMAEMA* (mol%) |
|-----------|-------|------|---------|----|-------|------|-----------------|
| UV-PVC1   | 12300 | 2.00 |         | 55 | 12400 | 1.92 | 7.4             |
| UV-PVC2   | 9200  | 2.39 | PVC-g-  | 87 | 12600 | 1.92 | 22.5            |
| BIITX-PVC | 13400 | 1.84 | PDMAEMA | 70 | 19950 | 1.56 | 15.2            |
| ITX-PVC   | 7000  | 2.04 |         | 76 | 11000 | 1.62 | 28.6            |

Time: 40 h, \* analyzed by  $^1\text{H-NMR}$

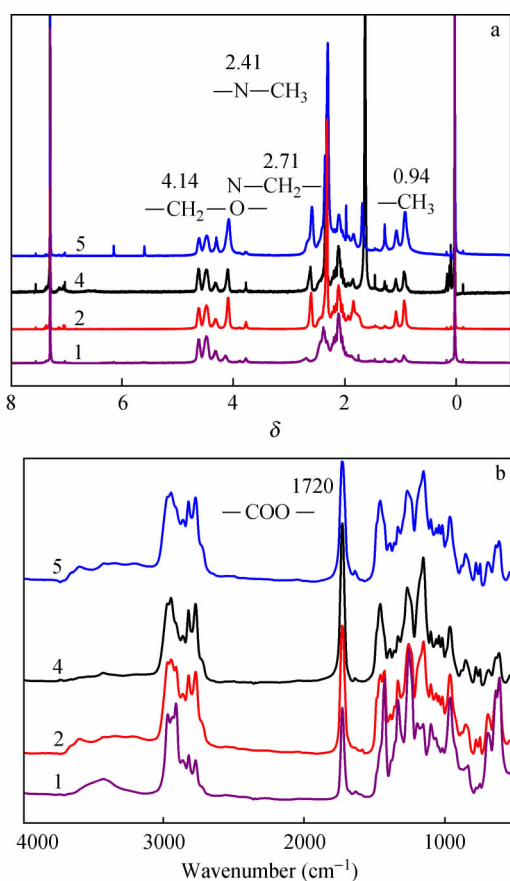


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  (a) and FTIR (b) spectra analyses on PVC-based graft copolymers: 1-BIITX-PVC-g-PDMAEMA, 2-UV-PVC1-g-PDMAEMA, 4-UV-PVC2-g-PDMAEMA, 5-ITX-PVC-g-PDMAEMA

的更为明显,说明缺陷和 ITX 残基都有利于 PVC 接枝共聚物制备. 如此形成的接枝链多为支链,这种结构会影响 GPC 分子量测定,使接枝共聚物分子量提高不明显<sup>[12,13]</sup>.

对比接枝前 PVC (图 2(b), 2(c)),  $^1\text{H-NMR}$  ( $-\text{CH}_3$ ,  $\delta = 0.94$ ;  $\text{CH}_3-\text{N}-$ ,  $\delta = 2.40$ ,  $-\text{CH}_2-\text{N}-$ ,  $\delta = 2.70$ ;  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $\delta = 4.14$ ) 和 FTIR ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $2820, 2766 \text{ cm}^{-1}$ ;  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) 分析表明 (图 3(a), 3(b)): 接枝后的 PVC 出现 PDMAEMA 的特征吸收峰,进一步说明了含缺陷或/和 ITX 残基 PVC 的引发能力及 PVC 接枝共聚物的形成. 利用  $^1\text{H-NMR}$  谱图中 PVC 链段次甲基特征峰 ( $\delta = 4.3 \sim 4.8$ ) 与 PDMAEMA 链段与酯基相连亚甲基特征峰 ( $\delta = 4.14$ ) 的峰面积计算接枝共聚物中 PDMAEMA 含量(表 2),可知含较多缺陷 PVC (UV-PVC 2) 与同时含缺陷和 ITX 残基的 PVC 都可接枝较多 PDMAEMA.

PVC-g-PDMAEMA 共聚物在水 ( $\text{pH} = 3$ ) 中组装形成了稳定核-壳结构球形胶束 (图 4),说明该接枝共聚物具有两亲性,亲水 PDMAEMA 链段向水中伸展,形成松散壳层结构,而疏水 PVC 链段收缩、聚集,形成内核结构. PDMAEMA 含量较低接枝共聚物 (UV-PVC1-g-PDMAEMA) 两亲性不足,不能形成胶束. 共聚物中 PDMAEMA 含量达 15.2% 时,能形成胶束,但核-壳结构不明晰 (图 4(b)), PDMAEMA 含量增大到 22.5% 和 28.6% 时,可观察到明显核-壳结构 (图 4(a), 4(c) 内插图),壳层厚度分别为 27 (图 4(a) 内插图,该胶束约 200 nm) 和 32 nm (图 4(c) 内插图,该胶束约 190 nm). 此外,图 4(a) 中胶束大小为 50 ~ 250 nm,图 4(c) 中胶束大小为 50 ~ 200 nm 且小尺寸胶束较图 4(a) 中多,这与形成胶束所用 PVC 接枝共聚物的分子量及其分布有关.

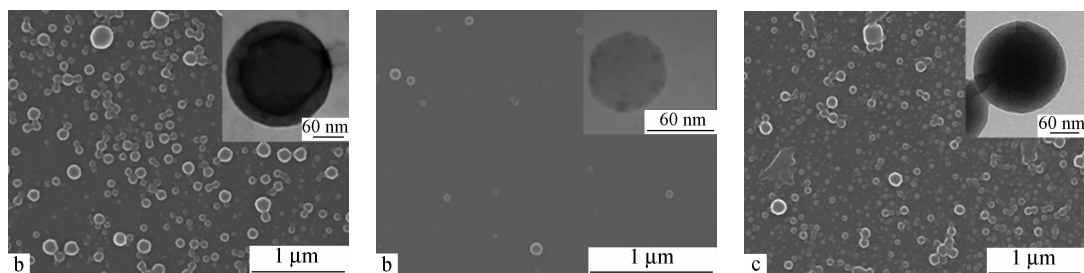


Fig. 4 SEM and TEM (the inserts) images of micelles assembled by PVC-based graft copolymer in water ( $\text{pH} = 3$ ): (a) UV-PVC2-g-PDMAEMA, (b) BIITX-PVC-g-PDMAEMA and (c) ITX-PVC-g-PDMAEMA

### 3 结论

UV 光辐照下,通过自引发、BIITX/ITX 引发 VC 自由基聚合制备了含缺陷结构及同时含缺陷和 ITX 残基的 PVC. 向 PVC 链(末端或中间)引入 ITX 残基增加了引发接枝反应点,有利于进一步的接枝反应. 以此 PVC 为大分子引发剂,实现了

DMAEMA 在温和条件( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下的接枝聚合,发展了一种新的、简便的制备 PVC 接枝共聚物方法. 如同活性聚合得到的两亲嵌段共聚物,所得 PVC 接枝共聚物在水( $\text{pH} = 3$ )中自组装形成了稳定核-壳胶束,显示了其两亲性,支化或末端接枝链 PDMAEMA 亲水,形成胶束疏松壳层,而疏水 PVC 主链紧缩成核.

### REFERENCES

- Endo K. Prog Polym Sci, 2002, 27(10): 2021 ~ 2054
- Starnes Jr W H. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43(12): 2451 ~ 2467
- Starnes Jr W H. Polym Degrad Stab, 2012, 97(9): 1815 ~ 1821
- Percec V, Popov A V, Ramirez-Castillo E, Coelho J F J, Hinojosa-Falcon L A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42(24): 6267 ~ 6282
- Abreu C M R, Mendonca P V, Serra A C, Coelho J F J, Popov A V, Gryn'ova G, Coote M L, Guliashvili T. Macromolecules, 2012, 45(5): 2200 ~ 2208
- Rosen B M, Percec V. Chem Rev, 2009, 109(11): 5069 ~ 5119
- Jorge F J Coelho, Fonseca A C, Gois J R, Goncalves Pedro MOF, Popovc Anatoliy V, Gil M H. Chem Eng J, 2011, 169: 399 ~ 413
- Piette Y, Debuigne A, Bodart V, Willet N, Duwez A S, Jérôme C, Detrembleur C. Polym Chem 2013, 4: 1685 ~ 1693
- Zhang Ming(张明), Chen Xiaosong(陈晓松), Yan Changhao(严长浩), Chen Haiyan(陈海燕), Zhou Lanxiang(周兰香), Qiu Guanming(邱关明), Okamoto Hiroshi(冈本弘). J Chin Rare Earth Soc(中国稀土学报), 2003, 21(2): 143 ~ 146
- Li Kanshe(李侃社), Huang Hu(黄虎), Li Jin(李锦), Niu Hongmei(牛红梅), Yan Lanying(闫兰英). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (3): 335 ~ 340
- Percec V, Asgarzadeh F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(7): 1120 ~ 1135
- Bicak N, Ozlem M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 3457 ~ 3462
- Bicak N, Karagoz B, Emre D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44: 1900 ~ 1907
- Koh J H, Lee K J, Seo J A, Kim J H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2009, 47(15): 1443 ~ 1451
- Wang Jinming(王金明), Dong Jianguo(董建国), Bi Xiaohong(毕晓红). Polyvinyl Chloride(聚氯乙烯), 2012, 40(5): 16 ~ 21
- Pi Z J, Kennedy J P, Summers J W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3644 ~ 3651
- Jindra P, Kim F D P, Wendy Z, Eltjo J V, Arend J S, Michelle L C. Macromolecules, 2005, 38(15): 6352 ~ 6366
- Valentine L. J Polym Sci, 1957, 24: 439 ~ 443
- Manson J A, Iobst S A, Acosta R. J Polym Sci, A-1 Polym Chem, 1972, 10: 179 ~ 186
- Torikai A, Hasegawa H. Polym Degrad Stab, 1999, 63: 441 ~ 445
- Deng J P, Wang L F, Liu L Y, Yang W T. Prog Polym Sci, 2009, 34: 156 ~ 193
- Ma Y H, Liu L Y, Yang W T. Polymer, 2011, 52(19): 4159 ~ 4173
- Liu L Y, Ren M W, Yang W T. Langmuir, 2009, 25(18): 11048 ~ 11053
- Bai H D, Huang Z H, Yang W T. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2009, 47(24): 6852 ~ 6862
- Meng H, Liu L Y, Yang W T. J Macromol Sci, Part A-Pure Appl Chem, 2009, 46(9): 921 ~ 927
- Tonokura K, Daniels L B, Suzuki T, Yamashita K. J Phys Chem A, 1997, 101: 7754 ~ 7764

- 27 Wu Y J, Yang X M, Lee Y P. *J Chem Phys*, 2004, 120(3): 1168 ~ 1171
- 28 Zheng X F, Yue M, Yang P, Li Q, Yang W T. *Polym Chem*, 2012, 3(8): 1982 ~ 1986
- 29 Dietrich B. *Macromol Symp*, 1996, 111: 63 ~ 71
- 30 Ma Wenguang(马文光), Zhang Zhengbo(张正柏), Wei Chunming(魏春鸣), Hang Guopei(杭国培), Xia Xulin(夏旭林). *J Hefei University Tech(合肥工业大学学报(自然科学版))*, 1991, 14(1): 130 ~ 135
- 31 Purmova J, Pauwels K F D, Zoelen W, Vorenkamp E J, Schouten A J. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6352 ~ 6366
- 32 Shen Deyan(沈德言), Hu Xingzhou(胡兴洲), Ying Xinfang(英新芳), Qi Juying(齐菊英), Zhou Xiaoshu(周小蜀). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (2): 183 ~ 187

## Photo-induced Synthesis of PVC Macroinitiators and Preparation of Amphiphilic Graft Copolymers

Xiao-man Zheng<sup>1</sup>, Lan-ying Du<sup>2</sup>, Yu-hong Ma<sup>1</sup>, Lian-ying Liu<sup>1\*</sup>, Wan-tai Yang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(<sup>2</sup>Cangzhou Medical College, Heibei 061000)

**Abstract** To increase number of labile sites on PVC and thus facilitate grafting from PVC by aids of free radical polymerization (FRP) under mild conditions, self-initiated, or bi-isopropyl thioxanthone (BIITX) and isopropylthioxanthone (ITX) initiated FRP of vinyl chloride (VC) in THF at 0 °C or 20 °C was carried out under UV irradiation. Influences of monomer concentration, incident light intensity, reaction time and temperature on monomer conversion, polymer molecular weight and its distribution were investigated. Radical ITX<sup>·</sup> produced by dissociation of BIITX or by H abstraction of ITX from monomer could combine with a macroradical. This allowed ITX residues to be incorporated onto PVC *via* weak C—C bonds which could be cleaved easily to regenerate radicals under UV light or heat stimuli, and thus yielded new labile sites on PVC for initiation. UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR and FTIR spectra analyses demonstrated the presence of labile chlorines and ITX residues on the resultant PVC, and indicated that PVC resulted from self-initiated or ITX initiated FRP contained great labile sites. Using the PVC as a macroinitiator, grafting polymerization of *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) in THF at 50 °C was started, and PVC-based graft copolymer (PVC-*g*-PDMAEMA) was synthesized. Compared with the initial PVC used, the graft copolymer achieved an increased molecular weight and narrowed molecular weight distribution. <sup>1</sup>H-NMR and FTIR analyses further confirmed the formation of PVC-based graft copolymer, and revealed that more labile chlorines or ITX residues on PVC favored initiation of graft polymerization. SEM and TEM observations showed that the graft copolymers containing more than 15 mol% (analyzed by <sup>1</sup>H-NMR) of PDMAEMA segments could assemble into stable core-shell micelles in water (pH 3). The grafted hydrophilic PDMAEMA stretched towards aqueous media, forming the shell, while hydrophobic PVC portion coiled up to the core. This phenomenon suggested an amphiphilicity of the graft copolymers. In contrast, the copolymer with less content (only 0.15%) of grafted PDMAEMA could not form micelles due to its insufficient amphiphilicity.

**Keywords** Photopolymerization, PVC, Macroinitiator, Graft copolymer, Amphiphilicity