

新型紫外光引发气/固聚合反应体系

孔令兵 邓建平 杨万泰*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 设计了一个紫外光引发的气/固聚合反应体系,通过紫外光引发和三乙醇胺/二苯甲酮引发,在BOPP膜和玻璃表面分别直接获得了醋酸乙烯酯(VAc)聚合物。结果表明,在BOPP膜上的聚合物的交联度可达46%,而玻璃表面的聚合物溶解后可完全通过200目(0.071 mm)的金属网,分子量分布分别为6.0和4.0左右。这两处的聚合物层的质量和分子量都随反应时间的延长而增加,温度升高不利于玻璃表面上聚合物分子量的增加而利于BOPP膜上附着的聚合物可滤过部分分子量的上升。根据BOPP膜上聚合物层有一定程度交联的现象,本文改进了反应装置,在BOPP膜上获得了交联度大于95%的聚合物层,而同时在玻璃表面生成的聚合物较少,并仍可完全通过200目(0.071 mm)的金属网。

关键词: 气/固聚合; 醋酸乙烯酯; 光引发

中图分类号: O631.5

紫外光作为一种廉价的能源,可以直接使乙烯基单体聚合,也可以先使光敏剂形成自由基再引发乙烯基单体聚合^[1],因而得到了较广泛的应用,比如引发溶液聚合^[2]、乳液聚合^[3]和表面接枝聚合^[4]等。然而对紫外光引发气/固聚合反应体系的研究很少,而且主要侧重于对“超慢化学”机理^[5]的研究和对直接获得聚合物膜和颗粒的研究^[6]。Reiss^[5,7]提出了真正意义上的紫外光引发的均相气相聚合,从而使得早期对乙烯基单体聚合的机理研究成为可能;Morita^[6]使用激光引发非均相气相聚合在玻璃或石英表面获得了薄层的聚合物薄膜和球。气/固相聚合具有活性特征^[8]而且聚合物比较纯,因而具有潜在的应用价值。本文设计了一套紫外光引发的气/固聚合体系,系统研究了聚合反应的基本规律,对聚合产物进行了表征,为进一步设计聚合反应装置、探讨相关的聚合机理打下了基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂和材料

醋酸乙烯酯(VAc),化学纯,北京化学试剂公

收稿日期: 2006-04-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50433040);国家杰出青年科学基金(20025415)

第一作者: 男,1980年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

司;二苯甲酮(BP),化学纯,上海群力化工厂;三乙醇胺(TEOA或AM),分析纯,天津市化学试剂六厂分厂;丙酮,化学纯,北京化学试剂公司;四氢呋喃(THF),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;去离子水,三级蒸馏水,自制;双向拉伸PP(BOPP)膜,30 μ m厚,北京化工六厂。

1.2 聚合反应

聚合装置如图1所示。主要的步骤如下:

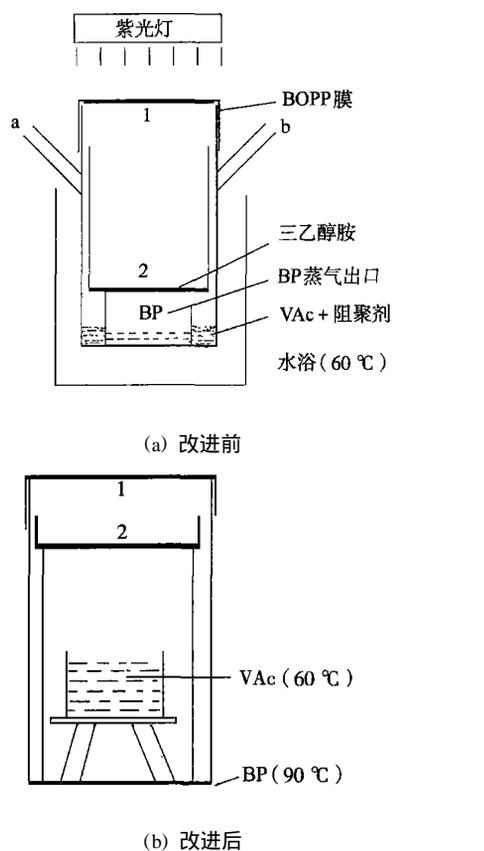
往小烧杯内注入0.1 mL三乙醇胺的丙酮溶液(0.001 g/mL),待丙酮在烧杯底面玻璃上完全挥发(如图1a所示)后,充氮气1 h。封闭a,b两口使反应器处于封闭状态。在4900 μ W/cm²的紫外光辐照一定时间,将BOPP膜(1处)连同其上的聚合物和烧杯底面上(2处)的聚合物分别溶于丙酮,用200目(0.071 mm)的金属网过滤聚合物溶液,然后分别烘干和称量交联物(m_c)以及非交联物(m_i)。交联度(P)按下式计算。

$$P = m_c / (m_c + m_i) \times 100\%$$

改进的反应装置中(图1b),分别控制BP和VAc的温度(90,60)。

1.3 产物表征

以聚苯乙烯(Ps)为基准物、四氢呋喃(THF)为流动相测定聚合物的分子量及其分布(Waters 150C GPC,美国);采用透射法测定BOPP膜的红外光谱(Nicolet-50,美国)。



a、b 为通氮气用口;1 为 BOPP 膜,面积 30 cm²;2 为玻璃表面,20 cm²
图 1 聚合反应装置示意图

Fig. 1 Reaction system and modified reaction apparatus

2 结果与讨论

BOPP 膜上的聚合物通过溶解后剩下的 BOPP 膜的质量与相同面积的空白膜质量非常接近,可认为 BOPP 膜上除接枝物以外的聚合物基本完全脱离 BOPP 膜进入溶液中,没有残留在 BOPP 膜上,而且 BOPP 膜在短时间浸泡所带入的杂质质量相对聚合物的量很少,可以忽略不计,因此以下对聚合物或者 BOPP 膜的分析均比较可靠。

2.1 聚合过程

反应过程中, BP 的蒸气挥发到气相中,在 BOPP 膜表面(见装置图 1)夺取 BOPP 膜上的氢,引发表面接枝醋酸乙烯,半那醇自由基两两偶合形成苯那醇。同时由于醋酸乙烯挥发到膜上,紫外光引发单体自聚。这样,一方面, VAc 在 BOPP 膜上进行接枝聚合反应,另一方面,附着的单体进行自聚,形成薄层的聚合物(如图 2 所示)。而在玻璃上(2 处),三乙醇胺与挥发上去的 BP 形成经典的络合物^[9],BP 夺取三乙醇胺上的活泼氢形成自由基,进

一步引发气相中单体的聚合并生成聚合物链(如图 3 所示);同时,一部分紫外光引发 VAc 自聚形成聚

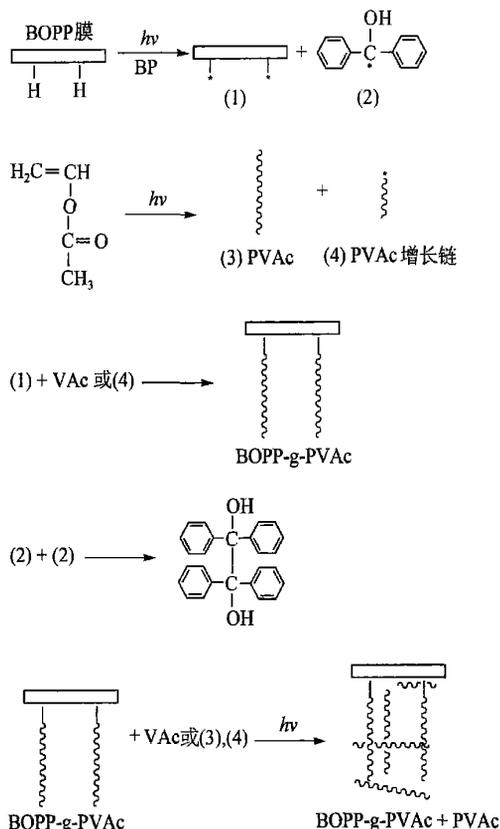


图 2 BOPP 膜上的聚合反应机理

Fig. 2 Mechanism of polymerization of VAc on BOPP film

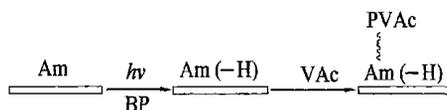
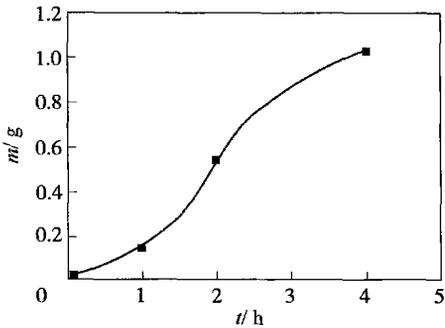


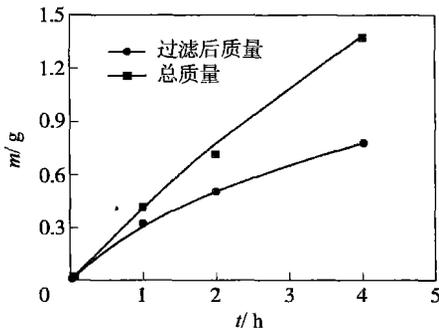
图 3 玻璃表面的聚合反应机理

图 3 Mechanism of polymerization of VAc on glass
醋酸乙酯,此聚合物也会落在玻璃面上。最后两处得到的产物均为透明且厚度均匀的聚合物层。由于过程比较复杂,需要进一步研究聚合物的性质。从图 4 和 5 可以看到,无论是 BOPP 膜上(1 处)还是玻璃上(2 处)聚合物的质量和厚度都随时间的延长而增加,而在 BOPP 膜上(1 处)的聚合物有部分交联,而且交联度随时间有上升的趋势,从 24 % (1 h) 到 29 % (2 h) 再到 43 % (4 h);而玻璃上(2 处)的聚合物基本没有残留在金属网上。从图 6 可以看到,同样,BOPP 膜表面(1 处)和玻璃上(2 处)可滤过聚合物的分子量都随时间的延长而增加,而两部分聚合物的分子量分布分别在 6.0 和 4.0 左右。这进一步

说明 BOPP 膜表面(1 处)聚合物的交联度比玻璃面上(2 处)聚合物的高。



(a)玻璃表面的聚合物



(b)BOPP 膜表面的聚合物

图 4 PVAc 质量随时间的变化

Fig. 4 Plot of variation of mass of PVAc on (a) glass and (b) BOPP versus reaction time

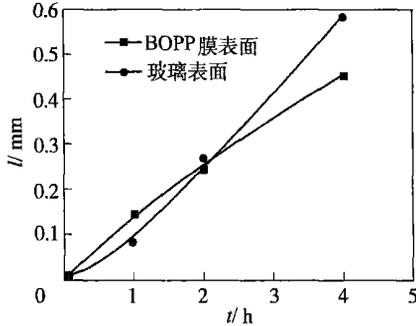


图 5 PVAc 厚度 (l) 随时间的变化

Fig. 5 Plot of PVAc thickness (l) on BOPP and glass versus reaction time

聚合温度对聚合物分子量的影响如图 7 所示。可以看出,反应 1 h 后,玻璃面上(2 处)聚合物的分子量随温度的上升而降低,同时 BOPP 膜上的聚合物中可滤过部分的分子量随温度的升高而上升,这说明温度升高不利于玻璃表面上的(2 处)聚合物分子链的增长。

2.2 PVAc 的聚集

聚合反应完成后,BOPP 膜和玻璃面上(1、2 两处)的聚合物比器壁上的要厚得多。玻璃面上(2 处)的三乙醇胺可能增加了该处玻璃表面对醋酸乙烯这种憎水单体的吸附能力。为了研究 BOPP 膜上(1 处)聚合物薄层较厚的原因,对 BOPP 膜用丙酮抽提(24 h^[4])、烘干和红外测试。从图 8 可以看出,

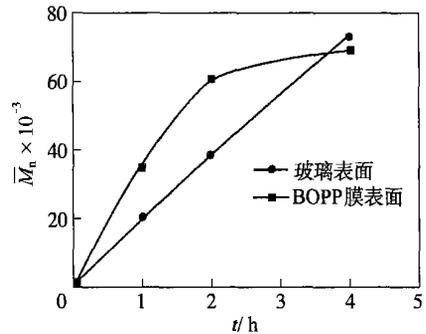


图 6 聚合体系 PVAc 分子量随时间的变化

Fig. 6 Plot of molecular weight of PVAc on BOPP (1) and glass (2) versus reaction time

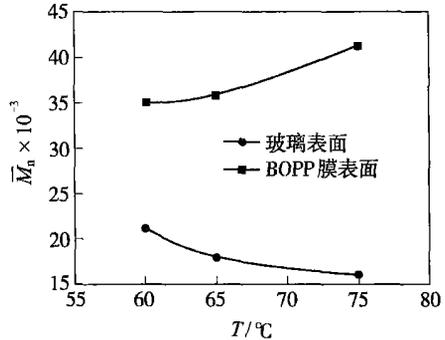


图 7 聚合体系 PVAc 分子量随温度的变化

Fig. 7 Plot of molecular weight of PVAc on BOPP (1) and glass (2) versus reaction temperature

反应后的 BOPP 膜上接枝上了 PVAc。b、c、d 膜在 1739 cm⁻¹ 处的吸收峰对应 PVAc 中的酯基,说明 BOPP 膜接上 PVAc 后比空白更利于 VAc 的化学吸附,导致 BOPP 膜上的聚合物层比较厚,同时也说明图 2 所示机理的合理性。

2.3 BP 的挥发温度对聚合物的影响

考虑到 BOPP 膜上(1 处)聚合物的部分交联^[10]和交联聚合物的应用,故对反应装置进行了改进,如图 1b 所示。由于 BP 的蒸气压在相同的温度下比醋酸乙烯的要低 3~4 个数量级^[11],所以改进的反应器使 BP 在 90 挥发,而 VAc 在 60。从图 9 可以看出,BOPP 膜和玻璃面上(1、2 两处)的聚

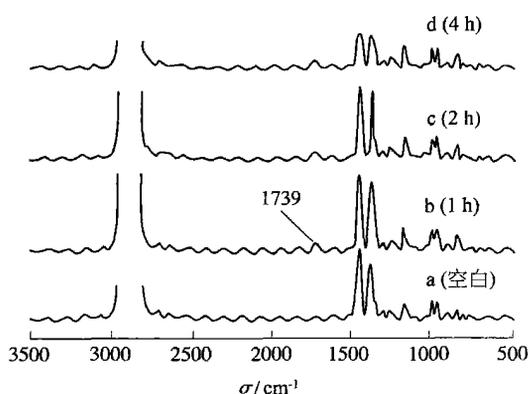
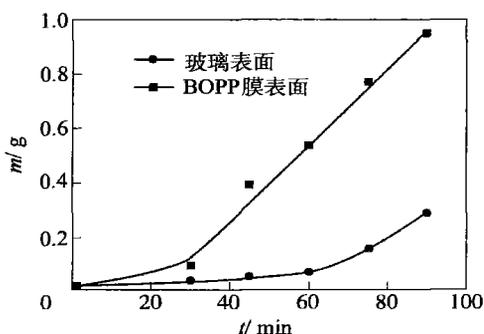
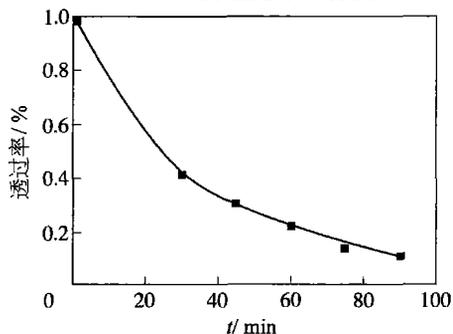


图 8 反应前后 BOPP 膜的红外谱图

Fig. 8 FTIR spectra of BOPP film before and after reaction



(a) PVAc 的质量随时间的变化



(b) BOPP 膜处的紫外光透过率随时间的变化

图 9 改进后的装置中的反应

Fig. 9 Plots of (a) mass of PVAc on BOPP (1) and glass (2) versus reaction time using the modified reaction apparatus and (b) UV light transmission of PVAc on BOPP versus reaction time

合物的质量相差很多。与图 4 相比,玻璃面上(2 处)的聚合物的质量也减少了。同时,BOPP 膜上(1 处)的聚合物交联度在 95% 以上,说明 BP 温度的升高使得更多的 BP 挥发到 BOPP 膜上(1 处)从而促进了 BOPP 膜上(1 处)聚合物层的交联。在 BOPP 膜上(1 处),BP 的含量增加,导致被吸收的紫外光也

增加,透过 BOPP 膜(1 处)的紫外光比原来的大幅度降低(图 9b),所以玻璃表面(2 处)被引发的分子链减少,进而玻璃表面(2 处)的聚合物质量大大降低。另一方面,玻璃表面(2 处)的聚合物依然能完全透过金属网,即交联程度依然比较低。这充分说明,用改进后的反应装置能非常简捷地获得有很高交联度的聚合物层。

3 结论

(1)在紫外光引发 VAc 聚合的气/固聚合体系中,延长光照时间(至 4 h)有利于 BOPP 膜上和玻璃表面聚合物质量、厚度和分子量增加,升高温度不利于玻璃表面聚合物分子量的增加但利于 BOPP 膜上聚合物分子量的增加。

(2)BP 的挥发温度为 90 °C 时,BOPP 膜上的聚合物层的交联度在 95% 以上。聚合物在 BOPP 膜上聚集的原因可能是 BOPP 膜上接枝的 PVAc 提高了膜对 VAc 的吸附能力,而聚合物层在玻璃表面聚集是由于三乙醇胺薄层与 BP 形成了大量表面自由基,该自由基有利于 VAc 的吸附和聚合物链的增长。

参 考 文 献

- [1] Odian G. Principles of polymerization[M]. 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 2004: 198 - 349.
- [2] 于洪俊,于毅冰,杨万泰. 紫外光引发醋酸乙烯酯溶液聚合研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(6): 49 - 53.
- [3] 刘莲英,杨万泰. UV 光引发的丙烯酰胺反相乳液聚合[J]. 高分子学报, 2004(4): 545 - 550.
- [4] Wang Y X, Deng J P, Zhong W B, et al. Facile surface superhydrophilic modification: NVP/MBA inverse microemulsion surface-grafting polymerization initiated by UV light [J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1788 - 1793.
- [5] Reiss H. Gas-phase polymerization: ultraslow chemistry [J]. Science, 1987, 238: 1368 - 1373.
- [6] Morita H, Sadakiyo T. Laser-induced polymeric film formation from gaseous methyl acrylate [J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 1995, 87: 163 - 167.
- [7] El-Shall M S, Reiss H. Observation of homogeneous gas-phase catalyzed vinyl polymerization [J]. J Phys Chem, 1988, 92: 1021 - 1022.
- [8] Yasutake M, Hiki S, Andou Y, et al. Physically controlled radical polymerization of vaporized vinyl monomers

- on surfaces. Synthesis of block copolymers of methyl methacrylate and styrene with a conventional free radical initiator[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 5974 - 5981.
- [9] Orellana B, Rufs A M, Encinas M V, *et al.* The photoinitiation mechanism of vinyl polymerization by riboflavin/ triethanolamine in aqueous medium[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 6570 - 6573.
- [10] Qu B J, Xu Y H, Ding L H, *et al.* ^{13}C -NMR studies of photoinitiated cross-linking of low-density polyethylene[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 999 - 1005.
- [11] Zhang Z D, Kong L B, Deng J P, *et al.* Photografting of unable-to-be-irradiated surfaces. I. Batch vapor-phase process by one-step method [J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, in press.

A new vapor/ solid polymerization system initiated by UV light

KONG Ling-bing DENG Jian-ping YANG Wan-tai

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new apparatus for carrying out vapor/ solid polymerization initiated by UV light has been designed. The system relies on monomer photolysis and the benzophenone/ triethanolamine system to initiate polymerization of vinyl acetate to afford poly (vinyl acetate) on the surface of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film and glass respectively. The poly (vinyl acetate) formed on the surface of the BOPP film was shown to be partly crosslinked (up to 46 %) , while that formed on the surface of the glass could all pass through a 200 mesh metal filter(0.071 mm) . The values of the polydispersity index (PDI) of the polymers were 6.0 and 4.0 respectively. In the case of both BOPP and glass substrates, the mass/ thickness of the polymer and its molecular weight increased with reaction time. Increasing the temperature gave an increase in the molecular weight of the polymer formed on the BOPP film but not of that on glass. Mechanisms for the formation of polymer on BOPP film and glass substrates are proposed. Furthermore, after modification of the reaction apparatus, the degree of crosslinking of the polymer formed on the BOPP film was higher than 95 % and while the mass of polymer formed on the surface of glass decreased significantly, it could still all pass through the 200 mesh (0.071 mm) metal filter.

Key words: vapor/ solid polymerization; vinyl acetate; photoinitiation

征订启事

《北京化工大学学报(自然科学版)》创刊于 1974 年,为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊。本刊大 16 开,112 页,单月 20 日出版,年定价 72 元,面向国内外公开发售。本刊 2007 年度的征订工作已经开始,欢迎读者向当地邮局订阅,邮发代号 82-657。不方便订阅或漏订的读者,也可直接汇款至本编辑部订刊。

本刊地址:北京市北三环东路 15 号,北京化工大学学报编辑部,邮编 100029。