

双官能度自由基引发剂应用研究的进展

李文涛 王继勋 黄鹏程

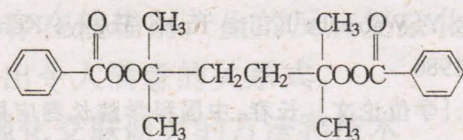
(北京理工大学化工与材料学院, 北京, 100081)

提要 双官能度引发剂在自由基聚合中的应用不断受到重视, 本文介绍了常用的双官能度引发剂, 并综述了其在制备嵌段共聚物及引发乙烯类单体(如苯乙烯、氯乙烯、丙烯酰胺等)聚合的研究进展。

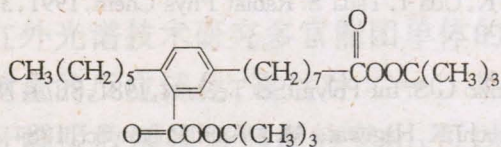
关键词 双官能度引发剂, 自由基聚合, 嵌段共聚物, 乙烯类单体

1 引言

本文讨论的双官能度引发剂指的是在同一个引发剂分子中含有两个活性基团的化合物, 这些基团可以是过氧键、过酯键、过酰键或偶氮键, 它们可分解产生自由基引发聚合反应。细分又可分为对称型(即两个活性基团活性相同, 如 I)和不对称型(即两个活性基团活性不同, 如 II)两种。



(I)



(II)

关于双官能度引发剂的应用较早的报道见于 Shah^[1]和 Smet^[2]的研究, 他们使用对苯二甲酰类过氧化物制备了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物, 并首次提出自由基“逐步聚合”(Stepwise Polymerization)的概念, 指出双官能度引发剂可用于制备嵌段共聚物。之后, 双官能度引发剂的研究逐步展开, 尤其是 70 年代中后期至今的 20 年间, 双官能度引发剂的潜在应用价值不断被发现, 成为自由基聚合一个活跃的研究领域。由于双官能度引发剂具有逐步产生自由基的特点, 其应用主要有以下 3 个方面:

(1) 用于自由基共聚制备嵌段共聚物; (2)

用于自由基均聚在高聚合速率下制备高分子量的产物, 提高生产效率, 优化聚合过程; (3) 用于自由基均聚制备超高分子量高分子。

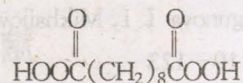
本文首先介绍几种常用的双官能度引发剂, 然后就其用于制备嵌段共聚物及在苯乙烯、氯乙烯、丙烯酰胺等单体聚合中的应用作一回顾。

2 常用的双官能度引发剂

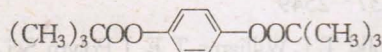
双官能度引发剂主要有以下几种。

(1) 烷基二过氧化氢类, 如: $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ (商品名 Luperox - 2, 5 - 2, 5, Pennwalt - lucidol Co.)。

(2) 二过酸类, 如:



(3) 二过烷氧基类, 如:



(商品名 D-162, Akzo Chemie)

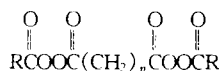
(4) 二过酯类, 如:



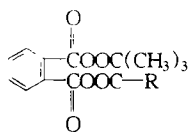
李文涛 1970 年出生于新疆乌鲁木齐市。1988 年考入北京理工大学化工与材料学院, 1992 年推荐免试攻读本校高分子材料专业硕士研究生。主要从事水溶性高分子及新型自由基引发体系的研究, 曾参与国家“八五”攻关课题的研究工作。

$n - C_4H_9CH(C_2H_5)COOC(CH_3)_2CH_2(C_2H_5)_2COOCH(C_2H_5)C_4H_9 - n$
(商品名 Lupersol-256, Pennwalt-lucidol Co.)。

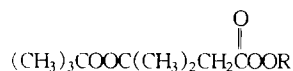
(5) 二过酰类, 如:



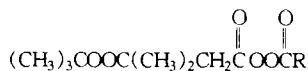
(6) 过酯过酰类, 如:



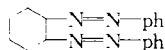
(7) 过烷氧过酯类, 如:



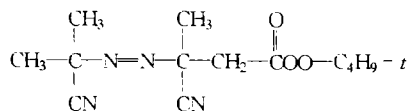
(8) 过烷氧过酰类, 如:



(9) 二偶氮类, 如:



(10) 偶氮-过氧化物类, 如:



以上分子式中, R 为烷基, $n - C_4H_9$ 表示正丁基, $t - C_4H_9$ 表示叔丁基。

双官能度引发剂的制备一般比较简单, 如通过 Luperox-2,5-2,5 可方便地制备其衍生物 2,5-二甲基己烷-2,5-二过乙酰^[3]和 2,5-二甲基己烷-2,5-二(过碳酸乙酯)^[4]等。

3 双官能度引发剂的应用

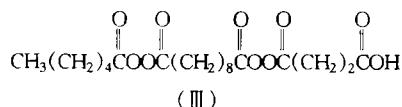
3.1 制备嵌段共聚物

嵌段共聚物因其特有的化学结构而具有特殊的物理性能, 受到广泛的重视。其制备方法有机械化学合成、缩聚、Ziegler 催化剂聚合、离子聚合和自由基聚合。传统的自由基共聚是利用不同单体的竞聚率的差异而制备共聚物, 这种方法可供选择的单体种类少、共聚物结构不易控制、效率低。双官能度引发剂具有逐步产生自由基的特点, 使之成为一种效率高、产物结

构可控制的较好的制备嵌段共聚物的方法。

Orr 和 Williams^[5]使用对二异丙苯二过氧化氢与亚铁组成的引发体系制备了含有二过氧化氢端基的聚丁二烯, 然后使用该大分子引发剂制备了丁二烯-苯乙烯、丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。Molyneux^[6,7]使用间二异丙苯二过氧化氢与亚铁组成的引发体系合成了带过氧化氢端基的聚苯乙烯, 制备了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。上述方法因均涉及乳液聚合步骤且合成的大分子引发剂稳定性低, 已较少采用。Yerigova 和 Ivachev^[8~11]研究了对称的和不对称的热分解型过氧类双官能度引发剂的性能, 发现不对称型得到的含有过氧基团的大分子的效率高, 适于制备嵌段共聚物。Simiones-cu^[12]等曾对双(多)官能度引发剂制备嵌段共聚物作过综述, 此处不再赘言。通常, 制备方法是: (1) 制备活性大分子, 即带有活性基团的第一种单体的大分子; (2) 活性大分子作为大分子引发剂, 引发第二种单体聚合, 得到嵌段共聚物。

双亲嵌共聚物 (Amphiphilic Block Polymer, 简称 ABP) 指在同一个大分子上既含有亲水链段又含有憎水链段的一类共聚物, 可用作大分子表面活性剂、生物相容性材料、传感器中的湿敏元件等, 是引起人们极大兴趣的功能材料。但是由于亲油单体和亲水单体在空间上难以接近, ABP 的制备困难很大。目前, 常用的制备方法有: (1) 胶束聚合法^[13,14]; (2) 共溶剂法^[14]; (3) 超声聚合法; (4) 聚合后功能化法^[15]。这些方法存在某些缺点, 如方法(1)共聚效率低, 方法(2)和(3)的产物中伴有较多无规共聚物和均聚物, 方法(4)由于对单体的特殊要求使其应用受到限制。Zhóu Guang chang^[16]等合成了双亲双官能度引发剂(Ⅲ):



作者使用这种特殊的双官能度引发剂制备了丙烯酰胺-甲基丙烯酸甲酯双亲嵌段共聚物, 并提

出自由基界面聚合(Free - Radical Interfacial Polymerization)的概念。这种方法虽然引发剂合成难度较大,但聚合工艺易于控制,共聚物产率高。

3.2 引发苯乙烯聚合

苯乙烯本体或低溶剂含量的自由基聚合具有重要的工业应用价值,随着对不同性能和级别的聚合物的需求不断增长,愈来愈要求提高聚合过程的效率并对聚合过程进行有效的控制。过去,一般依靠采用高效引发剂、改进反应器、革新聚合技术来达到这一目的。但是,上述研究大多采用的是 BPO(过氧化苯甲酰)、AIBN(偶氮二异丁腈)等单官能度引发剂。近 20 年来,一些复杂的引发体系(如双官能度引发剂)使用于聚苯乙烯工业以提高转化率、改进聚合物性能和降低间歇反应时间,取得了良好的效果。

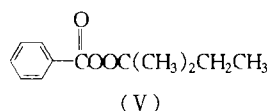
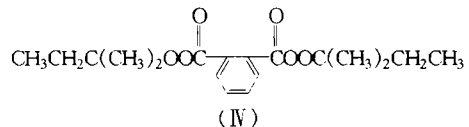
1978 年, Sanchez^[17]报道了使用分子式为 $R_4OOCOR_1R_2OOCOR_3$ (其中, R_1 、 R_2 为烷基, R_3 、 R_4 为取代烷基)的双官能度引发剂在较高温度下引发乙烯基单体(如苯乙烯)聚合,产品分子量及分子量分布改变很小,从而保证了产品质量的稳定,大大提高了聚合反应的生产效率。Baysal^[18]等以 Luperox - 2,5 - 2,5 为引发剂, 80℃ 下引发了苯乙烯本体聚合,高转化率下得到了窄分布的产品。通常,使用单官能度引发剂(如过氧化苯甲酰)在高转化率下只能得到宽分布的聚苯乙烯。

1987 年, Choi^[19]等发表了双官能度引发剂引发苯乙烯聚合动力学模型的第一篇文章,并对其动力学模型进行了验证^[20],发现高转化率下重均分子量模拟值与实验值偏差较大, Villalobos 和 Hamielec^[21]等将自由体积理论^[22]引入动力学模拟过程,得到了良好的动力学模型,同时发现,双官能度引发系统和单官能度引发系统相比,可缩短聚合时间 20% ~ 75%,而不影响产品性能。

Choi^[23,24]等还对分子式如(II)所示的双官能度引发剂和双官能度引发剂 Lupersol -

256 引发苯乙烯聚合的动力学进行了研究,发现虽然使用双官能度引发剂可在高聚合速率的同时获得高分子量的产物,但其引发效率低于单官能度引发剂,并且其引发效率随引发剂浓度的增加而降低。

须山修治^[25]等合成了使用安全性高、溶解性好的双官能度引发剂(IV),并用于苯乙烯聚合,与结构相似的单官能度引发剂(V)相比,转化率较高且重均分子量由 48.9×10^4 提高到 60.0×10^4 。上述研究者还对 $t - BuOOC(CH_3)(R)OOCBu - t$ (R 为 CH_3- , CH_3CH_2-)引发苯乙烯聚合的动力学进行了研究^[26]。



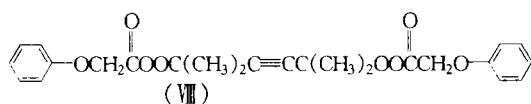
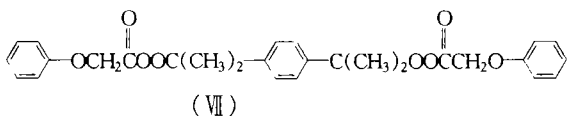
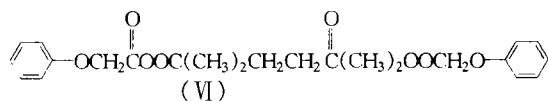
Yoon 和 Choi^[27]使用双官能度引发剂 Lu - persol - 256 和 Luperox - 118 (分子式如 I 所示)组成的二组分引发体系引发苯乙烯聚合,发现无需改变温度而只通过调整引发体系的组成就可方便地调整聚合速率和分子量。作者还以动力学模型描述了双官能度引发体系提高分子量的效应。

以上研究表明,使用双官能度引发剂可大大提高聚苯乙烯的生产效率,优化聚合过程,易于得到符合要求的产品,将对聚苯乙烯工业产生深远的影响。

3.3 引发氯乙烯聚合

聚氯乙烯(PVC)是聚合物材料的第二大品种,应用广泛。平均聚合度为 600 ~ 1500 的称为普通聚氯乙烯,1500 以上的称为高分子量聚氯乙烯。高分子量聚氯乙烯具有更高的机械强度、热稳定性、尺寸稳定性及耐寒性。氯乙烯特有的聚合动力学决定了其产品的分子量主要由温度来控制,因此,寻找低温高活性引发剂一直是聚氯乙烯树脂研制和开发的一大任务和难题。

须山修治等先后合成了双官能度引发剂 2,5-二(苯氧乙酰过氧)-2,5-二甲基己烷(VI)^[28]、2,2'-二(苯氧乙酰过氧)-1,4-二异丙苯(VII)^[29]、2,5-二(苯氧乙酰过氧)-2,5-二甲基-3-己炔(VIII)^[30]。结构式如下:



使用上述引发剂引发氯乙烯本体聚合,在高转化率下得到了高分子量的产品,产品热稳定性好,成型加工过程不变色,无异味,并且这些引发剂贮藏稳定性高,使用安全。使用传统的单官能度引发剂〔如过氧化乙酰环己磺酰(ACSP)〕,产品加工过程变为黄色;使用过氧化新癸酸枯酯(CND),产品异味很重;使用过氧化二异丁基(IBPO),收率低。另外,过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)和过氧化二碳酸二环己酯(DCPD)需低温保存。由此可见,双官能度引发剂应用于氯乙烯聚合的优越性。

4 引发丙烯酰胺聚合

聚丙烯酰胺具有絮凝性、增粘性、减阻性、表面活性等许多宝贵性能,是应用广泛的水溶性高分子,也是适合三次采油(Enhanced Oil Recovery)技术的主要人工合成聚合物。分子量大小是聚丙烯酰胺的重要技术指标,聚丙烯酰胺溶液的粘度随分子量增加而增大。因此,国内外许多研究机构都致力于高分子量聚丙烯酰胺的研制。

江崎厚^[31]等使用双官能度过氧化物 Luperox-2,5-2,5 与 NaHSO₃ 及 Fe²⁺ 组成的氧化还原引发体系引发丙烯酰胺溶液聚合,制备了高分子量的聚丙烯酰胺,指出这种方法也可用来制备其他水溶性高分子。黄鹏程^[32]等

使用双官能度过氧化物与过渡金属组成的氧化还原引发体系引发丙烯酰胺溶液聚合,得到了分子量 1000 万~1600 万的聚丙烯酰胺。以上作者还曾详细讨论了双官能度引发剂引发聚合的机理并提出了采用双官能度引发剂引发聚合时为达到提高分子量的目的须满足的条件^[33]。上述工作为制备高分子量聚丙烯酰胺及其他水溶性聚合物提供了一种新方法。

综上所述,双官能度引发剂为自由基聚合注入了活力,人们正在逐步认识到双官能度引发剂的优良性能。但是,这一领域的工作还处于初始阶段,如聚合动力学的研究只限于聚苯乙烯体系,并且只限于热分解型引发剂,其他聚合体系及氧化还原型双官能度引发体系的动力学研究目前还是空白。笔者相信,随着这一领域工作的深入,双官能度引发剂必将发挥更大的作用。

5 参考文献

- Shah N A, Leonard F, Tobolsky A. J Polym Sci, 1951, 7: 537 ~ 541
- Smet G, Woodward A. J Polym Sci, 1954, 14: 126 ~ 127
- Harrison J B, Mageli O L. US, 3117166. 1964
- Harrison J B, Mageli O L. US, 3225079. 1965
- Orr R J, Williams H L. J Am Chem Soc, 1957, 79: 3137 ~ 3141
- Molyneux P. Macromol Chem, 1960, 37: 165 ~ 187
- Molyneux P. ibid. 1961, 43: 31 ~ 59
- Yerigova S G, Ivachev S S. Polym Sci, USSR, 1969, 11: 2377
- Prisyazhnyuk A I, Ivachev S S. ibid, 1970, 12: 54
- Galibei V I, Tolygina T A, Ivachev S S. J Org Chem, USSR, 1970, 6: 1499
- Tolygina T A, Ivachev S S. Polym Sci, USSR, 1972, 14: 1143
- Simionescu C I, Comanita E, Prog Polym Sci, 1986, 12: 1 ~ 109
- Tuner S R, Siano D B, Bock J. US, 4528348. 1985
- Hill A, Canadian F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- Valint P L, Bock J. US, 4492785. 1985
- Zhou Guangchang, Huang Pengcheng. Proceedings of 5th International Symposium on Fine Chemistry and Functional

Polymers. Jinan, China, 1994. 34

17 Sanchez J, Kamath V R, Halas J C. US, 4 079 074. 1978

18 Baysal B M. Makromol Chem, 1985, 186(6): 1269 ~ 1278

19 Choi K Y, Lei G D. AIChE, 1987, 33(12): 2067 ~ 2076

20 Choi K L, Liang W R, Lei G D. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 1547 ~ 1562

21 Villalobos M A, Hamielec A E, Wood P E. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 629 ~ 641

22 Marten F L, Hamielec A E. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 489 ~ 505

23 Kim K J, Liang W R, Choi K Y. Ind Eng Res, 1989, 28: 131 ~ 138

24 Yoon W Y, Choi K Y. Polymer, 1992, 33(21): 4582 ~ 4591

25 须山修治, 中村知之. JP, 01242567

26 Yasunasa W, Hideyo I, Suyama S. Polym J, 1992, 24: 257 ~ 262

27 Yoon W Y, Choi K Y. J Appl Polym Sci, 1992, 46: 1353 ~ 1367

28 须山修治, 中村知之. 日本公开平, 2 - 36205. 1990

29 须山修治, 中村知之. 日本公开平, 2 - 34604. 1990

30 须山修治, 中村知之. 日本公开平, 2 - 279708. 1990

31 江崎厚, 木村文雄. 日本公开平, 2 - 86603. 1990

32 黄鹏程, 杨朝东. 92 秋季中国材料研讨会论文集. 中国材料学会, 国际材料学会中国理事会. 1992, 580

33 Huang Pengcheng, Yang Chaodong. First BBT Symposium on Polymer Materials. Beijing Institute of Technology. 1992, 43

Progress on Applications of Bifunctional Free - radical Initiators

Li Wentao, Wang Jixun, Huang Pengcheng

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Summary The applications of bifunctional initiators to free - radical polymerization have been attached more and more importance. In this paper, the common - used bifunctional initiators and their uses in preparation of block copolymers, in polymerization of vinyl monomers such as styrene, vinyl chloride and acrylamide are reviewed.

Key words Bifunctional initiator, Free - radical polymerization, Block copolymers, Vinyl monomers



’97 国际反应性高分子与生物材料学术讨论会征文启事

’97 国际反应性高分子与生物材料学术讨论会拟定于 1997 年 5 月 8 日 ~ 11 日在广东东莞市召开, 会议欢迎以下内容的论文: 1. 高分子材料的血液相容性; 2. 控制药物释放的高分子材料; 3. 用于血液灌流的生物医学材料; 4. 用作生物软、硬组织的高分子材料; 5. 用于固定化酶和细胞的高分子材料; 6. 生物传感器; 7. 生物医用高分子膜; 8. 高分子纳米结构; 9. 离子交换与吸附树脂; 10. 高分子催化剂与反应试剂。凡欲向大会提交论文者, 请在 1996 年 12 月 31 日 (以邮戳为准) 之前将论文详细摘要寄到会议筹备组, 地址为:

天津南开大学《离子交换与吸附》编辑部 邮政编码 300071 电话 (022) 3508669 传真 (022) 3505714

对会议论文摘要的要求: ①篇幅为 2 页 A4 纸; ②上下、左右的尺寸为 14 × 22cm; ③用英文打出; ④题目用 3 号黑体字, 作者姓名在题目下面, 用 4 号白体字, 作者单位在作者姓名下面, 用 5 号白体字, 作者单位要注明城市和邮政编码; 正文用小 4 号白体字; ⑤要有参考文献。正文中要有文献标号, 文献引用要用 CA 文摘中术语, 并按年、卷 (期) 号、页码的顺序。被接受的论文, 汇交注册费后, 其摘要将收入大会摘要文集。

大会语言为英语。

凡欲参加会议者, 请填写报名表, 并在 1996 年 11 月 1 日之前寄到会议筹备组。

姓 名		年 龄		职 称	
单位和地址					
邮政编码		电 话			
论文题目 (暂定)					