

醋酸乙烯(VAc)的活性/可控自由基聚合

王 斌¹, 胡腊梅², 吴永忠², 张军华^{1*}

(¹ 四川大学高分子研究所, 成都 610041;

² 中国石化集团四川维尼纶厂研究所, 重庆 401254)

摘要:本文综述了醋酸乙烯(VAc)单体的活性/可控自由基聚合研究进展。醋酸乙烯是一种重要的单体, 是生产聚醋酸乙烯(PVAc)和聚乙烯醇(PVA)的原料。传统的自由基聚合方法如溶液、乳液、悬浮和分散等都可以用来实现 VAc 的聚合, 得到不同分子量的 PVAc 和 PVA。由于醋酸乙烯增长自由基的高活性, 存在向聚合物链的链转移而导致聚合物的分子量分布比较宽, 为了得到分子量分布更窄的聚合物, 活性可控聚合方法也被用来实现 VAc 的聚合。

关键词:醋酸乙烯; 聚合; 活性/可控

活性/可控聚合发展至今已经 50 年, 它已成为高分子化学领域最具有学术意义和工业价值的研究方向之一, 所谓活性/可控自由基聚合(L/CRP)是指那些不存在任何聚合链增长反应停止或不可逆链转移副反应的聚合反应。最重要的是活性聚合为化学工作者提供了合成结构和分子量可控的聚合物的手段。经过几十年的努力, 人们已经成功开发了一系列适合不同单体聚合的活性聚合方法: 引发-转移-终止法(Iniferter)^[1~4]; 原子转移自由基聚合(ATRP)^[5~9]; 反向原子转移自由基聚合(RATRP)^[10~12]; 可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[13~17]; 基团转移自由基聚合(GTP)^[18~21]以及氮氧存在下的自由基聚合(NMP)^[22~25]。这些方法已经广泛地用于苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯的活性/可控聚合。

而 VAc 是非常重要的单体, PVAc 广泛地用于粘胶剂, 油漆以及药物添加剂。由 PVAc 皂化得到的 PVA 线性半晶聚合物已广泛地用于工厂、衣服纤维、箍、膜和隔膜, 医疗方面用于药物输送系统^[26]。由于具有比较好的物理特性如抗张、抗压缩、高拉伸模量、耐摩擦, 从而被用于杀灭癌细胞的血栓材料等, 这些性能都优于其它聚合物材料。然而, 如何使 PVA 具有高分子量(HMW)、低分散度和高立体规整度是研究的重点。由于 VAc 单体具有 $-\text{OCOCH}_3$ 推电子基团, 不能与双键发生共轭, 这就决定了 VAc 不能采用阴、阳离子聚合以及配位聚合方法, 而只能采用自由基聚合, 同时 VAc 自由基具有较高的反应活性, 容易发生链转移和链终止^[27]。

因此, 如何实现 VAc 的活性/可控自由基聚合就成为了高分子工作者的一个挑战。可喜的是活性/可控自由基聚合的一些方法已经应用到 VAc 的聚合, 并取得了一系列的成就。下面分别介绍几种在 VAc 聚合反应中活性聚合方法所取得进展。

1 VAc 的 NMP

NMP 是稳定自由基 TEMPO 参与的聚合过程。TEMPO 是稳定的自由基, 只与链增长自由基发生偶合形成共价键, 而这种共价键在高温下又可分解产生自由基, 因而 TEMPO 捕捉增长自由基后, 不是真正的活性链死亡, 而只是暂时失活, 过程如图 1 所示。

TEMPO 控制的活性自由基聚合既具有可控聚合的典型特征, 又可避免活性阴离子、阳离子聚合所需的苛刻反应条件。NMP 方法已成功用于苯乙烯和(甲基)丙烯酸酯的活性/可控聚合。但对于 VAc, 由于酯基的强吸电子效应削弱了 C—O 键, 从而使氮氧自由基与大分子链的连接发生部分脱落, 使聚合

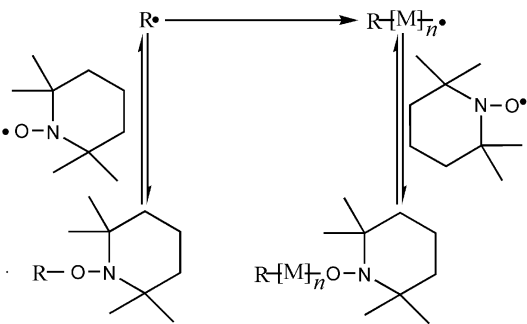


图 1 TEMPO 反应过程示意图^[28]
Figure 1 The processing reactivity of the TEMPO

物自由基链发生双基终止,导致了聚合体系的分子量及分子量分布的不可控。
Mardare 等^[29]采用三异丁基铝(TIBA)/2,2-联吡啶(BIPY)/TEMPO 在苯溶液中进行 VAc 聚合反应。研究发现:在没有 TEMPO 时,Al(*i*-Bu)₃/Bpy 引发较慢,但是反应可控;当 Al(*i*-Bu)₃/Bpy/TEMPO=1:1:2 时,分子量随转化率线性的增加,分散性降低($M_w/M_n<1.3$),但引发效果不完全,最后得到的聚合物 $M_n=30000$ 。

Granel 等^[30]采用 TIBA/BIPY/TEMPO=1:1:2 时,在 60℃ 进行 VAc 的聚合反应。研究表明:在高纯度体系条件下,不同温度,不同[VAc]/[Al]摩尔比,不同加料顺序,烷基基团和 *N*-配体都导致了聚合反应的不可控。

2 VAc 的 ATRP

ATRP 是 1995 年由王锦山首次发现的。ATRP 以简单有机卤化物为引发剂,过渡金属络合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,在活性种与休眠种之间建立可逆的动态平衡,实现了对聚合反应的控制,其聚合机理如下:

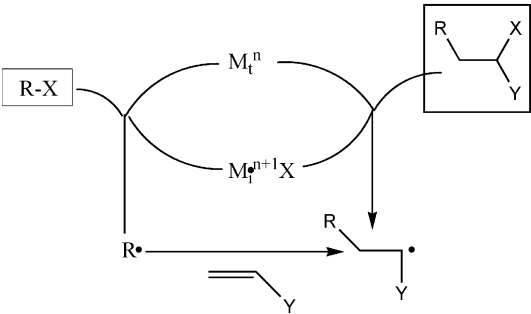


图 2 原子转移自由基加成反应示意图^[31]
Figure 2 The processing reactivity of the ATRP

常见 ATRP 几乎不能引发 VAc 聚合。
Xia 等^[32]以 CCl₄ 为引发剂,在醋酸亚铁(Fe(OAc)₂)/*N,N,N,N,N*-五甲基二亚基三胺(PMDETA)作用下合成了宽分子量分布的 PVAc($M_w/M_n=1.80\sim2.00$),转化率达到 70%。CCl₄ 同时起引发剂和链转移剂($C_{tr}\approx 1$)的作用。把得到的 PVAc($M_n=3600$, $M_w/M_n=1.81$)作为大分子引发剂,在溴化亚铜(CuBr)/4,4'-二-(5-壬基)-2,2'-联吡啶(dNbpy)存在下分别与 MMA 和 St 进行嵌段聚合,得到了 PVAc-*b*-PMMA($M_n=11000$, $M_w/M_n=1.41$),PVAc-*b*-PSt($M_n=24300$, $M_w/M_n=1.42$)。

Destarac 等^[33]也采用先合成较宽分布的 CCl₃(VAc)_{*n*}H,然后再与苯乙烯进行共聚制得了 PVAc-PSt,其分散度较低($1.22<M_w/M_n<1.38$),反应过程如图 3 所示。

当改变[CHCl₃]₀/[VAc]₀和[St]₀/[Tⁿ]₀摩尔比时,嵌段链长度可以得到控制。

OR 和 NR_2 取代物同样会通过 $\text{C}=\text{S}$ 稳定二硫代羰基化合物^[35,38,39]。

Michelle 等^[40] 研究了一些用于 VAc 聚合的黄原酸酯 $\text{S}=\text{C}(\text{O}-\text{Z}')\text{S}-\text{R}$, 其中 $\text{Z}' = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。研究表明:当 $\text{R} = -\text{CH}_3$ 时,随着 Z' 基团的烷化($\text{Me} < \text{Et} < i\text{-Pr} < t\text{-Bu}$),会使断裂热焓有少量的增加,从而使 RAFT-加成物自由基(2)变得稳定,不易断裂,即通过 Z' 基团增加供电子给 RAFT-加成物自由基(2),相应的会减小断裂速度;对于 VAc 体系, $\text{R} = -\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, $\text{Z}' = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 时,有更实质上的减小断裂速度,同时伴随着在转变结构中的空间上诱使的结构转变。然而, $\text{S}-\text{R}$ 断裂速度不是很低,从而可以用来解释实验中观察到的 $\text{Z}' = t\text{-Bu}$ 时的阻聚。相反,缓聚速率表现在 RAFT-加成物中的 $t\text{-Bu}$ 基团的选择性的 $\text{O}-\text{C}$ 断裂的结果,这种断裂的方式不利于 RAFT 正常的聚合。可是,在研究的这个体系中, $\text{VAc} \cdot$ 作为难离去自由基, $t\text{-Bu}$ 作为易离去自由基, $\text{O}-\text{C}$ β 断裂转变结构的电荷转移,这些都有利于反应达到平衡。

Sterzel 等^[41] 系列研究了 MADIX/RAFT 试剂结构,共合成了八种 RAFT(见图 5)试剂:

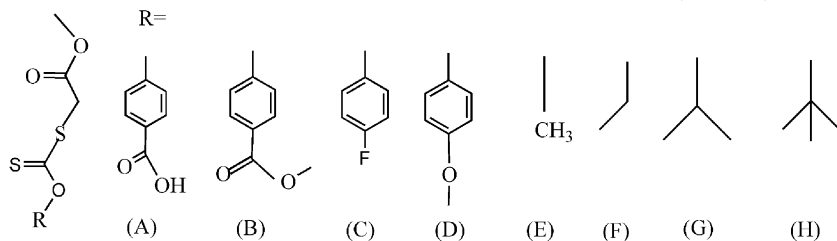


图 5 8 种 RAFT 试剂结构示意图

Figure 5 The structure of eight RAFT reagents

研究表明:E-H 是有效的 MADIX 试剂。通过这些试剂所聚合得到的 PVAc 的分子量都超过 $5 \times 10^{-4} \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,且有较低的多分散性($\text{PDI} < 1.2$)。并用 ESI-MS 研究了这些 MADIX 能控制 VAc 的聚合速率是通过改变黄原酸酯的中心 C 原子的电子云密度。

Simms 等^[42] 分别采用 2,2'-偶氮二{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-代]丙烷}二氢氯化物(VA-060)和 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-代)丙烷]二氢氯化物(VA-044)作引发剂,MESAS 作为 RAFT 试剂,进行 VAc 的微乳液聚合,得到乳胶粒子平均直径为 141nm 的 PVAc。 M_n 随单体转化率线性增加。当在低转化率时,多分散性较好($\text{PDI} \leq 1.2$);当转化率提高后,多分散性有所增加($\text{PDI} \approx 1.6 \sim 1.9$)。动力学显示阻聚和缓聚在聚合过程中同时存在。

然而,RAFT 也有一些缺点:RAFT 试剂难以合成;最终得到的聚合物有一定的颜色和气味;聚合物中 RAFT 的去除或置换较难等。

4 VAc 的衰减转移自由基聚合(Degenerative-Transfer, DT)聚合

DT 聚合方法最早出现在专利中,1990 年 Tatamoto^[43] 将 $\text{R}-\text{I}$ 用于氟化单体的聚合反应中。从此关于 DT 方法的理论研究越来越多,多种单体也实现了活性聚合^[44,45]。DT 的聚合过程如图 6^[46] 所示:

研究表明:对于有效的 DT 试剂,应该是 $\text{C}-\text{I}$ 是足够的弱键,从而容易发生断裂转成为增长自由基,R 基团是应能够通过加成或共轭作用稳定自由基的。

Iovu 等^[47] 分别以甲基-2-碘丙酸酯和乙基-2-碘乙酸酯为转移剂(DT),AIBN 和 α -异丙苯基过氧化新癸酸酯(CPD)分别为引发剂,进行 VAc 本体聚合。研究结构表明:甲基-2-碘丙酸酯和乙基-2-碘乙酸酯都是有效的转移试剂,合成的聚合物与理论计算的相符,分子量 $M_n = 20000$, $M_w/M_n < 1.5$;而 Et-I 不是有效的转移剂。并用 ^1H NMR 研究了合成的 PVAc 的末端基团,碘终止链末端不稳定,分解成醛 moieties,最后成了有色、共轭结构。

DT 也容易发生一些副反应^[48]:如碘原子在休眠种与碘化合物之间发生迁移的过程中生成了长寿命的 $[\text{C}-\text{I}-\text{C}] \cdot$,这种中间体不能有效断裂形成碘末端 PVAc 和烷基自由基;当 $\text{R}-\text{I}$ 浓度较高时,容易分解

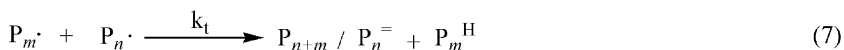
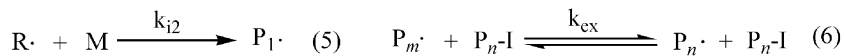
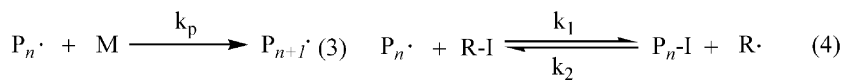
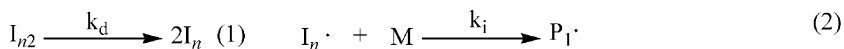


图 6 DT 反应过程

Figure 6 The overall reaction of DT

产生 I_2 , 而碘会阻聚/缓聚。

5 其它活性自由基聚合体系

Debuigne 等^[49]以 2-2, 偶氮二(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)(V-70)为引发剂, 在乙酰丙酮铬钴(II) $[Co(acac)_2]$ 存在下, 进行 PVAc 的可控本体聚合, 最后以 1-丙硫醇、非聚合烯烃(3-丁烯-1-醇、1, 2-环氧-5-己烯、3-丁烯酸)和氮氧化物(TEMPO、4-缩水甘油-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-醇)作为捕捉剂, 得到了一系列分布较窄的末端功能性的 PVAc。

Bryaskova 等^[50]采用氧化还原体系, 运用可控的有机钴化物自由基聚合(cobalt-mediated radical polymerization, CMRP), 同时用维生素 C 或柠檬酸作为还原剂, 过氧化月桂酰(LPO)或过氧化苯甲酰(BPO)作为氧化剂, 在乙酰丙酮化钴 $(Co(acac)_2)$ 存在的情况下, 进行 PVAc 的本体聚合, 所制备出的 PVAc 都有较低的分散度($PDI=1.15-1.45$)。当还原剂维生素 C 加入到过氧化物/ $Co(acac)_2$ 中时, VAc 聚合的可控性得到提高, SEC 为单峰, 引发效率($f=M_{n,th}/M_{n,exp}$)仍然很低($0.1 \leq f \leq 0.25$), 表明 $Co(acac)_2$ 参与了氧化还原引发。当用柠檬酸代替维生素 C 时, 聚合反应速度加快, 但聚合可控性得到保持。明显的, 氧化剂/还原剂对于 CMRP 是至关重要的, 且这种氧化还原引发体系还可以用于嵌段共聚。

5 结论

综上所述, 对于 VAc 的可控自由基聚合(CRP), NMP 和 ATRP 并不特别成功。ATRP 还不能用于 VAc 的聚合是由于较小的平衡常数(k_{eq})^[20]及一些副反应, 如休眠种的分解; 通过外界电子转移, 可能存在增长自由基向阳离子碳的转移。对于 RAFT/MADIX, 现有的二硫代酯、三硫代碳酸酯和芳香性的二硫代氨基甲酸酯对于聚合反应都有强烈的阻聚行为。采用 $Al(i-Bu)_3/2, 2-bipyridine/TEMPO$ 引发体系虽然能够让 VAc 活性聚合, 但是这种体系受湿度、氧气和杂质的影响。在 $Fe(OAc)_2/PMDETA$ 存在的情况下, CCl_4 引发 VAc 的聚合过程中, CCl_4 即是引发剂又是链转移剂(Inifer), 合成了具有功能末端基的 PVAc, 从而使 PVAc 可以作为大分子引发剂用于嵌段聚合。DT 的关键是可以通过 C-I 键断裂的控制活性聚合。

因此, 对于 VAc 的活性/可控聚合是一个难题, 虽然现在有很多关于这方面的科研成果, 但是 VAc 的真正意义上的活性/可控聚合还有待于进一步的完善, 需要开发出更多有效的方法。

参考文献:

- [1] Reghunadhan N C P, Clouet G. Polymer, 1988, 29(10):1909.
- [2] Tharanikkarasu K, Vijitha T C, Radhakrishnan G. Eur Polym J, 1997, 33 (10-12):1771.
- [3] Chen X P, Qiu K Y, Graham S, Westmorel D G, Wu S G. Eur Polym J, 2000, 36(8):1547.
- [4] Kwon I K, Masuda T. Biomaterials, 2006, 27(7):986.
- [5] Semsarzadeh M A, et al. Eur Polym J, 2003, 39:2193.
- [6] Palk et al. Macromolecules, 1999, 32(21):7023.

- [7] Ueda J, Matsuyama M, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1998, 31, 7218.
- [8] Hedrick J L, Trollsas M, Hawker C J, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 8691.
- [9] Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101, 2921.
- [10] Liu B, Hu C P. *Eur Polym J*, 2001, 37(10), 2025.
- [11] Limer A, Haddleton D M. *Eur Polym J*, 2006, 42(1), 61.
- [12] Chen H, Qu R J, Liu J S, Guo Z L, Wang C H, Ji C N, Sun C M, Wang C G. *Polymer*, 2006, 47(5), 1505.
- [13] Destarac M, Charlot D, Franck X, Zard S Z. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 1035.
- [14] Busfield W K, Zayas-Holdsworth C I, Than S H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39, 2911.
- [15] Russum J P, Barbre N D, Jones C W, Scgirk F J. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43, 2188.
- [16] Zhang M and Ray W H. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40, 4336.
- [17] Boschmann D, Vana P. *Polym Bull*, 2005, 53, 231.
- [18] Webster O W, Hertler W P, Sogah D Y, et al. *J Am Chem Soc*, 1983, 105, 5706.
- [19] Bandermann F, Speikamp H D. *Makromol. Chem Rapid Commun*, 1985, 6, 335.
- [20] Farnham W B. *USP 4598161*, 1986.
- [21] Solomon D H, Rizzardo E, Cacioli P. *USP 4581429*, 1985.
- [22] Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules*, 1993, 26, 2987.
- [23] Benoit D, Grimaldi S, Finet J P, Tordo P, Fontanille M, Gnanou Y, Matyjaszewski E D. *ACS Symp Ser*, 1998, 225, 685.
- [24] Hawker C J, Bosman A, Harth E. *Chem Rev*, 2001, 101, 3661.
- [25] Robin S, Guerret O, Couturier J L, Gnanou Y. *Macromolecules*, 2002, 35, 2481.
- [26] Lyoo W S, Kwak J W, Choi K H, Noh S K. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94, 2356.
- [27] Moad G., Solomon D H. "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon. Oxford, 1995, P257.
- [28] 王国建(Wang Guo-Jian)编著. 高分子合成新技术. 化学工业出版社, P86.
- [29] Mardare D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27, 645.
- [30] Granel C, Jérôme R, Teyssi Ph. *Macromolecules*, 1998, 31, 7133.
- [31] 王国建编著. 高分子合成新技术. 化学工业出版社, P92.
- [32] Xia J H, Paik H J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1999, 32, 8310.
- [33] Destarac M, Pees B, Boutevin B. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201, 1189.
- [34] Semsarzadhi M A, Mirzaei A, et al. *Eur Polym J*, 2003, 39, 2193.
- [35] Rizzardo E, Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad G, Thang S H. *ACS Symp Ser*, 2000, 786, 278.
- [36] Destarac M, Chmott D, Frank X, Zard S Z. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 1035.
- [37] Stenzel M H, Cummins L, Roberts G E, Daris T P, Vana P, Barner-Kowollik C. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204, 1160.
- [38] Chiefari J, Mayadunne R T A, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Postma A, Skidmore M A, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36, 2273.
- [39] Destarac M, Bzducha W, Tatom D, Gauthier G I, Zard S Z. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 23, 1049.
- [40] Coote M L, Radom L. *Macromolecules*, 2004, 37, 590.
- [41] Stenzel M H, Lyndal C G, Robert E, Thang P, Vana D P, Christopher B K. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204, 1160.
- [42] Simms R W, Davis T P, Cunningham M F. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26, 592.
- [43] Yutanic Y, Tatemoto M. *EP 489370A1*, 1990.
- [44] Matyjaszewski K, Gaynor S, Wang J S. *Macromolecules*, 1995, 28, 2093.
- [45] Goto A, Ohno K, Fukuda T. *Macromolecules*, 1998, 31, 2809.
- [46] Gayor S G, Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28, 8051.
- [47] Iovu M G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2003, 36, 9346.
- [48] Mardare D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27, 645.
- [49] Debuigne A, Caille J R, Jerome R. *Macromolecules*, 2005, 38, 5452.
- [50] Bryskova R, Detrembleur C, Debuigne A, Jérôme R. *Macromolecules*, 2006, 39, 8263.

Living/controllable Radical Polymerization of Vinyl Acetate

WANG Bin¹, HU La-mei², WU Yong-zhong², ZHANG Jun-hua¹

(¹ State key laboratory of polymer materials engineering of China Sichuan University, Chengdu 610041, China;

² Science & Research institute of Sinopec Sichuan vinylon works, Chongqing 401254, China)

Abstract: In this paper authors summarized the living/controllable free radical polymerization methods of vinyl acetate (VAc). Vinyl acetate is an important monomer for producing polyvinyl acetate and polyvinyl alcohol. Traditional free radical polymerization methods such as solvent, emulsion, suspension and dispersion polymerization can be adopted for vinyl acetate polymerization and getting different molecular weight distribution. However, it's difficult to get narrower molecular weight distribution for the high active radical of VAc. In recent years, living/controllable free radical polymerization methods have been widely developed, and some of them have been successfully used for the VAc polymerization. In this article, the progresses are addressed.

Key words: Vinyl acetate; Polymerization; Living/controlled