



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104086682 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201410313899. 2

(22) 申请日 2014. 07. 03

(71) 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁  
爱路 199 号

(72) 发明人 张丽芬 陈静 程振平 朱秀林  
徐天驰

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

C08F 118/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种合成高分子量及窄分子量分布的聚醋酸  
乙烯酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种合成高分子量及窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯的方法,其包括以下步骤:将聚合单体醋酸乙烯酯、链转移剂黄原酸酯以及引发剂N,N-二甲基苯胺和过氧化苯甲酰溶解于耐高压反应容器内的反应溶剂中,在3000~5000个标准大气压条件下于30~50℃进行RAFT聚合4~8小时,其中醋酸乙烯酯、黄原酸酯、N,N-二甲基苯胺和过氧化苯甲酰的摩尔比为10000~20000:2~5:1:1。本发明充分利用了超高压的特点,加快了聚合反应的速度,缩短了反应时间,并成功获得了高分子量及窄分子量分布的聚合物。此外,本发明的聚合方法避免了价格昂贵的催化剂的使用,降低了生产成本。

1. 一种合成高分子量及窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯的方法,其包括以下步骤:

将聚合单体醋酸乙烯酯、链转移剂黄原酸酯以及引发剂 N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰溶解于耐高压反应容器内的反应溶剂中,在采用惰性气体除去耐高压反应容器内的氧气之后,抽去惰性气体并密封,然后在 3000~5000 个标准大气压条件下于 30~50℃进行 RAFT 聚合 4~8 小时,其中醋酸乙烯酯、黄原酸酯、N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰的摩尔比为 10000~20000:2~5:1:1。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述醋酸乙烯酯、黄原酸酯、N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰的摩尔比为 20000:2:1:1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:所述黄原酸酯选自乙基黄原酸-2-丙酸乙酯、对甲基苯黄原酸苄酯、乙基黄原酸-2-异丁酸乙酯中的任意一种。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:所述黄原酸酯为乙基黄原酸-2-丙酸乙酯。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述耐高压反应容器为聚氟化物薄膜袋。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述反应溶剂选自乙酸乙酯、1,4-二氧六环、四氢呋喃中的任意一种。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:所述反应溶剂为乙酸乙酯。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述惰性气体选自氮气、氖气、氩气中的任意一种。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于:所述惰性气体为氮气。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述 RAFT 聚合的聚合压力为 5000 个标准大气压,反应温度为 35℃,反应时间为 5 小时。

## 一种合成高分子量及窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及快速获得高分子量、窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯的制备领域，具体涉及超高压下醋酸乙烯酯的“活性”/可控自由基聚合的聚合方法。

### 背景技术

[0002] 醋酸乙烯酯是一种常见的自由基聚合单体，既可以自聚，也可以与其他单体进行共聚，制作很多具有特殊性能的高分子材料。聚醋酸乙烯酯弹性好、附着力强，在涂料、纸张、皮革等行业中被大量使用。VAc 的双键连有供电子且不能与双键发生  $\pi-\pi$  共轭的  $-\text{OCOCH}_3$  基团，这一结构特点决定了 VAc 只能用自由基方法聚合。

[0003] “活性”/可控自由基聚合 (LRP) 因其可用于聚合的单体种类丰富，相对于其他活性聚合而言的聚合条件温和并且具有很强的分子设计能力而引起人们越来越多的关注。在已开发的几种“活性”/可控聚合方法中，目前只有 VAc 的可逆加成-断裂链转移 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) 聚合方法取得了较好的进展。

[0004] 在常用的 RAFT 试剂中，双硫酯化合物 (dithioester) 是 RAFT 聚合体系中最常用的链转移剂，但是将这种链转移剂用于调控醋酸乙烯酯聚合时完全被阻聚。Taton 和 Destara 等在 2000 年提出一种全新的 RAFT 链转移剂——黄原酸酯 (xanthate)。这种链转移剂与其它的双硫酯类链转移剂的区别在于黄原酸酯的 Z 基团为烷氧基团，这一改变使得黄原酸酯自由基中心电荷密度增加，加成自由基的断裂速率加快，烷氧基团与断裂后产物的碳硫双键发生共轭，加强了断裂产物的稳定性，这可以用于调控醋酸乙烯酯等非共轭乙烯基单体的 RAFT 聚合。

[0005] 虽然醋酸乙烯酯的 RAFT 聚合已经能够实现很好的控制，遗憾的是，就目前来说，仍然不能得到高分子量且分子量分布可控的聚醋酸乙烯酯。相信作为一种性能优异环境友好的聚合物，可控制备高分子量且窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯将大大拓展其使用范围与用途。

### 发明内容

[0006] 为了解决这个问题，本发明人意欲使用超高压条件来制备高分子量且分子量分布较窄的醋酸乙烯酯聚合物。将“活性”/可控自由基聚合中的 RAFT 方法在超高压的外部条件下使用，可以获得高分子量及分子量分布窄的聚合物产品，并且使反应时间大大缩短。超高压条件对于工业技术来说，更易于达到，这个发现使活性可控聚合的工业发展又迈进了一步。

[0007] 具体而言，本发明首先合成了一种常规的黄原酸酯即乙基黄原酸-2-丙酸乙酯 ((S)-2-(Ethyl propionate)-(O-ethyl xanthate)) 和两种其他的黄原酸酯，然后在超高压条件下进行醋酸乙烯酯的 RAFT 聚合。该方法简单，可操作性强，适于工业化生产。

[0008] 为了实现上述技术效果，本发明提供了一种合成高分子量及窄分子量分布的聚醋酸乙烯酯的方法，其包括以下步骤：

将聚合单体醋酸乙烯酯、链转移剂黄原酸酯以及引发剂 N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰溶解于耐高压反应容器内的反应溶剂中, 在采用惰性气体除去耐高压反应容器内的氧气之后, 抽去惰性气体并密封, 然后在 3000~5000 个标准大气压条件下于 30~50℃ 进行 RAFT 聚合 4~8 小时, 其中醋酸乙烯酯、黄原酸酯、N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰的摩尔比为 10000~20000:2~5:1:1。

[0009] 进一步的, 在上述方案中, 所述醋酸乙烯酯、黄原酸酯、N, N- 二甲基苯胺和过氧化苯甲酰的摩尔比为 20000:2:1:1。

[0010] 进一步的, 在上述方案中, 所述黄原酸酯选自乙基黄原酸-2-丙酸乙酯(英文名称为 (S)-2-(ethyl propionate)-(O-ethyl xanthate), 化学式为  $C_2H_5OC(=S)SCH(CH_3)C(=O)OC_2H_5$ )、对甲基苯黄原酸苄酯(英文名称为 (S)-benzyl-(O-p-methylphenyl xanthate), 化学式为  $p-CH_3C_6H_4OC(=S)SCH_2C_6H_5$ ) 和乙基黄原酸-2-异丁酸乙酯(英文名称为 (S)-2-(ethyl isobutyrate)-(O-ethyl xanthate), 化学式为  $C_2H_5OC(=S)SC(CH_3)_2C(=O)OC_2H_5$ ) 中的任意一种, 优选乙基黄原酸-2-丙酸乙酯。

[0011] 进一步的, 在上述方案中, 所述耐高压反应容器为聚氟化物薄膜袋。

[0012] 进一步的, 在上述方案中, 所述反应溶剂选自乙酸乙酯、1, 4- 二氧六环、四氢呋喃中的任意一种, 优选乙酸乙酯。

[0013] 进一步的, 在上述方案中, 所述惰性气体选自氮气、氩气、氙气中的任意一种, 优选氮气。

[0014] 进一步的, 在上述方案中, 所述 RAFT 聚合的聚合压力为 5000 个标准大气压。

[0015] 进一步的, 在上述方案中, 所述 RAFT 聚合的反应温度为 35℃。

[0016] 进一步的, 在上述方案中, 所述 RAFT 聚合的反应时间为 5 小时。

[0017] 与现有技术相比, 采用上述技术方案的本发明能够实现下列有益效果:

(1) 能够使“活性”/可控自由基聚合的聚合速率大大增加, 微观表现为链增长速率提高, 链终止速率降低, 宏观表现为聚合度大大提高, 易于获得常压下无法得到的高分子量聚合物, 并相应缩短了反应时间;

(2) 能够使可控性得到提高, 高压使反应体系的黏度增加, 限制了自由基的扩散, 降低了自由基的终止速率常数, 更容易获得分子量分布较窄的醋酸乙烯酯聚合物;

(3) 能够使体系的聚合反应平衡向缩小体积的方向移动, 因此增加压强可以提高金属盐与配体的络合能力, 增加了金属盐的溶解度和活性, 从而大大降低价格相对昂贵的催化剂的用量, 节约了生产成本。

## 具体实施方案

[0018] 以下结合具体的实施例对本发明作出进一步详细的描述。下文中的描述仅为本发明的优选实施例而已, 并不用于限制本发明, 对于本领域的技术人员来说, 本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围。

[0019] 所用的化学试剂: 醋酸乙烯酯(VAc), AR; 乙酸乙酯(EA), AR; 1, 4- 二氧六环, AR; 正己烷, 工业级; N, N- 二甲基苯胺(DMA), AR; 过氧化苯甲酰(BPO), AR; 四氢呋喃(THF), AR; 黄原酸酯, 市售或自制均可。

[0020] 实施例 1:超高压条件下聚醋酸乙烯酯的聚合反应。

[0021] 以 2.5 mL 乙酸乙酯为溶剂,将 VAc (2.5 mL, 0.0271 mol)、乙基黄原酸-2-丙酸乙酯( $2.42 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol, 编号 X1)、DMA ( $1.65 \times 10^{-4}$  g,  $1.36 \times 10^{-6}$  mol) 和 BPO ( $3.29 \times 10^{-4}$  g,  $1.36 \times 10^{-6}$  mol) 加入到封好的聚氟化物薄膜袋中,将此薄膜袋中通氮气 10 分钟以排除其中的氧气,及时在塑封机上封好口,排出多余氮气。超高压聚合时,注意提前两个小时以上开仪器,使之预热,并控制加入介质水的温度,使每次的水介质温度尽可能保持一致。将以上密封的薄膜袋放入超高压仪器中聚合。在 5000 个标准大气压于 35℃ 反应 5 小时后,将其取出放入冰水中,打开封口,将反应液溶于 THF 中,溶液在约 200 mL 正己烷中沉淀,抽滤,真空干燥,即可得所需聚合物。

[0022] 实施例 2:超高压条件下聚醋酸乙烯酯的聚合反应。

[0023] 以 2.5 mL 二氧六环为溶剂,将 VAc(2.5 mL, 0.0271 mol)、乙基黄原酸-2-异丁酸乙酯( $2.56 \times 10^{-3}$  g,  $1.08 \times 10^{-5}$  mol, 编号 X2)、DMA ( $3.31 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol) 和 BPO ( $6.56 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol) 加入到封好的聚氟化物薄膜袋中,将此薄膜袋中通氮气 10 分钟以排除其中的氧气,及时在塑封机上封好口,排出多余氮气。超高压聚合时,注意提前两个小时以上开仪器,使之预热,并控制加入介质水的温度,使每次的水介质温度尽可能保持一致。将以上密封的薄膜袋放入超高压仪器中聚合。在 5000 个标准大气压于 30℃ 反应 5 小时后,将其取出放入冰水中,打开封口,将反应液溶于 THF 中,溶液在约 200 mL 正己烷中沉淀,抽滤,真空干燥,即可得所需聚合物。

[0024] 实施例 3:超高压条件下聚醋酸乙烯酯的聚合反应。

[0025] 以 2.5 mL 四氢呋喃为溶剂,将 VAc (2.5 mL, 0.0271 mol)、对甲基苯黄原酸苄酯( $2.97 \times 10^{-3}$  g,  $1.08 \times 10^{-5}$  mol, 编号 X3)、DMA ( $3.31 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol) 和 BPO ( $6.56 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol) 加入到封好的聚氟化物薄膜袋中,将此薄膜袋中通氮气 10 分钟以排除其中的氧气,及时在塑封机上封好口,排出多余氮气。超高压聚合时,注意提前两个小时以上开仪器,使之预热,并控制加入介质水的温度,使每次的水介质温度尽可能保持一致。将以上密封的薄膜袋放入超高压仪器中聚合。在 5000 个标准大气压于 50℃ 反应 5 小时后,将其取出放入冰水中,打开封口,将反应液溶于 THF 中,溶液在约 200 mL 正己烷中沉淀,抽滤,真空干燥,即可得所需聚合物。

[0026] 对比实施例 1:常压条件下聚醋酸乙烯酯的聚合反应。

[0027] 以 2.5 mL 乙酸乙酯为溶剂,将 VAc(2.5 mL, 0.0271 mol)、乙基黄原酸-2-丙酸乙酯( $2.42 \times 10^{-4}$  g,  $2.71 \times 10^{-6}$  mol)、DMA ( $1.65 \times 10^{-4}$  g,  $1.36 \times 10^{-6}$  mol) 和 BPO ( $3.29 \times 10^{-4}$  g,  $1.36 \times 10^{-6}$  mol) 加入到 10 mL 安培瓶中,向此安培瓶中通氮气 10 分钟以排除其中的氧气,封口,并放入 35℃ 的油浴中聚合。在预定的反应时间分别为 5 小时和 48 小时之后,将其取出放入冰水中,打开封口,将反应液溶于 2 mL THF 中,溶液在约 200 mL 正己烷中沉淀,抽滤,真空干燥,即可得所需聚合物。

[0028] 通过调整黄原酸酯的用量,对比分析常压和超高压条件下所得聚合物的各项参数,结果如下表 1 所示。

表 1. 常压与超高压条件下 VAc 聚合的对比

序号	$[VAc]_0:[CTA]_0$ $[DMA]_0:[BPO]_0$	时间 (h)	转化率	理论分子量 (g/mol)	GPC 分子量 (g/mol)	分子量 分布指数
1 <sup>a</sup>	20000:2:1:1	5	46.9	403600	162400	1.40
1 <sup>b</sup>		5	0	-	-	-
1 <sup>c</sup>		48	33.8	290500	101900	1.73
2 <sup>a</sup>	20000:3:1:1	5	51.2	293700	150100	1.35
2 <sup>b</sup>		5	0	-	-	-
2 <sup>c</sup>		48	39.3	225700	130000	1.81
3 <sup>a</sup>	20000:4:1:1	5	43.9	188900	117500	1.31
3 <sup>b</sup>		5	0	-	-	-
3 <sup>c</sup>		48	36.4	156600	150800	1.70
4 <sup>a</sup>	20000:5:1:1	5	61.4	211500	111100	1.40
4 <sup>b</sup>		5	0	-	-	-
4 <sup>c</sup>		48	42.5	146300	135600	1.74

a 为 5000 个标准大气压, b 和 c 为 1 个标准大气压。

使用黄原酸酯为 X1。

溶液聚合:  $V_{VAc} = V_{EA} = 2.5 \text{ mL}$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ 。

[0029] 通过采用不同的黄原酸酯,对比分析黄原酸酯的具体种类对 VAc 超高压聚合的影响,结果如下表 2 所示。

表 2. 不同黄原酸酯参与的超高压 VAc 聚合

序号	$[VAc]_0:[CTA]_0$ $[DMA]_0:[BPO]_0$	时间 (h)	转化率	理论分子量 (g/mol)	GPC 分子量 (g/mol)	分子量 分布指数
1 <sup>a</sup>	10000:4:1:1	6	20.5	45000	30500	1.40
1 <sup>b</sup>		6	12.2	27200	32500	1.53
1 <sup>c</sup>		3	18.9	81500	66800	1.39

a 使用黄原酸酯为 X1, b 使用黄原酸酯为 X2, c 使用黄原酸酯为 X3。

压力为 5000 个标准大气压。

溶液聚合:  $V_{VAc} = V_{EA} = 2.5 \text{ mL}$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ 。

[0030] 由上述可知,通过超高压条件使得醋酸乙烯酯的 RAFT 聚合速度有了极大的提高,显著节省了反应时间(由常压条件下的 48 小时缩短至 5 小时),并且提高了反应的转化率。另外,采用多种黄原酸酯的横向对比试验同样体现出超高压下的优越性,能获得高分子量及窄分子量分布的 VAc 聚合物。