

含 ITX 基团大分子引发剂在乳液聚合中的应用

孟 辉 刘莲英 杨万泰*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 首先利用异丙基硫杂蒽酮/N,N-二甲基氨基对苯甲酸乙酯(ITX/EDAB)光引发体系制备两种末端带有 ITX 残留基团的大分子引发剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA-ITXH)和马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物(PMV-ITXH),然后借助 ITX 基团的可逆偶合与断裂机理分别以 PMMA-ITXH 引发苯乙烯单体常规乳液聚合,以 PMV-ITXH 引发 MMA 单体无皂乳液聚合。对聚合产物的分子量及分子量分布、形貌等进行了考察,并与本体聚合产物进行比较,发现:末端带有 ITX 基团的大分子引发剂可以很好的引发单体(苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯)的乳液聚合;常规乳液聚合相对于本体聚合具有聚合速率快及产物分子量大的特点;无皂乳液聚合获得产物粒子粒径均匀、胶乳稳定。

关键词: 异丙基硫杂蒽酮;大分子引发剂;嵌段聚合物;乳液聚合

中图分类号: TQ316.33; TQ325.2; TQ325.7

引 言

嵌段聚合物中不同的聚合物链段通过共价键连接在一起,因此嵌段聚合物不同于几种聚合物的共混,具有独特的性能,例如双亲性嵌段聚合物可以作为分散剂和乳化剂^[1-2]等。活性自由基聚合技术已经被应用到本体聚合体系制备嵌段聚合物^[3-4]。最近本课题组报道了一种使用含有 ITX 光引发剂残留基团的大分子前驱体引发苯乙烯本体聚合制备嵌段聚合物的方法^[5],此过程类似 TEMPO 调节的活性自由基聚合,具有一定的活性聚合的特征。

通常活性聚合技术多采用均相体系本体聚合过程。此过程在高转化率下由于体系粘度变大导致传热和单体的扩散都受到了限制,这使得进一步的应用受到了影响。乳液聚合由于采用水介质,属于传热良好体系,较好地解决了本体聚合中遇到的诸多问题。与均相体系相比较,乳液聚合可以获得高分子量和快的聚合速率,同时提供了其他技术和环境保护的益处。但是在乳液聚合中应用活性聚合遇到了很多困难。体系的非均相性质使得活性种和休眠种之间的动力学平衡变得复杂,而这正是获得可控/活性聚合的关键,例如对于氮氧稳定自由基聚合需

要高温和高压来获得合理的乳液聚合速度^[6]。

本文研究了在乳液体系中利用含有 ITX 残留基团的大分子引发剂引发第二单体的聚合反应,实现了乳液聚合的拟活性聚合过程,并对无皂乳液聚合产物的形貌进行了观察。

1 实验部分

1.1 原材料

异丙基硫杂蒽酮(ITX)、N,N-二甲基氨基对苯甲酸乙酯(EDAB),分析纯,紫光英力公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St),分析纯,北京益利精细化学品有限公司,减压蒸馏后置于 5℃ 冰箱备用;醋酸乙烯酯(VAc),分析纯,天津化学试剂厂,减压蒸馏后置于 5℃ 冰箱备用;马来酸酐(MA)、丙酮、正己烷、十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,北京益利精细化学试剂公司;聚乙二醇(PEG,分子量 2000),分析纯,Aldrich。

1.2 大分子引发剂的制备

室温下,首先将一定量的 ITX/EDAB、单体(MMA 或 MA/VAc)和一定量溶剂,置于石英光反应瓶(直径 5 cm,高 15 cm)中;然后充氩气 30 min 排除氧气;最后在 250 W 直管中压汞灯(北京电光源研究所生产,发射光谱 250~450 nm)光照下引发聚合一定时间。后处理,对于单体 MMA 聚合产物反复采用大量甲醇沉淀、过滤、丙酮溶解、大量甲醇沉淀过程 2 次后,将过滤物在 50℃ 真空烘箱中干燥 24 h,得到白色 PMMA-ITXH 聚合物粉末;对于单体

收稿日期: 2009-04-24

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划基金(IRT0706)

第一作者: 男,1979 年生,博士生

* 通讯联系人

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

MA/VAc 聚合产物反复采用大量正己烷沉淀、过滤、丙酮溶解、大量正己烷沉淀过程 3 次后,将过滤物在 50 ℃ 真空烘箱中干燥 24 h,得到 PMV-ITXH 聚合物粉末。重量法测转化率。

1.3 PMMA-ITXH 引发苯乙烯乳液聚合

先将 PMMA 溶于苯乙烯中配成油相溶液,过夜以达到充分溶解;然后将油相溶液加入到溶解有 SDS、PEG 的水中,并于 250 mL 四口烧瓶中搅拌乳化,充氩气 0.5 h;最后将四口烧瓶移入带有控温装置的水浴中反应,聚合温度 93 ℃。反应过程中定时取样,以甲醇破乳、过滤、热水洗涤除去乳化剂,过滤物干燥,称重法测其转化率。

1.4 PMV-ITXH 引发 MMA 无皂乳液聚合

在 250 mL 的四口烧瓶中,将 1.0 g PMV-ITXH 溶于 100.0 g 去离子水中,待溶解完全加入适量氨水对马来酸酐进行胺解;接着加入 19.0 g MMA 磁力搅拌 30 min,然后放入带有冰水浴的超声振荡器中进行超声分散 10 min;最后将得到的分散液放入水浴中在磁力搅拌下进行聚合,聚合温度 92 ℃,定时取样称重法测定转化率。产物的形貌利用扫描电镜进行观察。

1.5 测试及表征

采用美国 Waters 公司的 717-2410-996 型 GPC 仪以四氢呋喃作为流动相,流速为 1 mL/min,PS 作为标准校准曲线,25 ℃ 下测试样品的数均和重均分子量。

采用扫描电子显微镜 (SEM, Cambridge, S250MK3) 表征乳液粒子形貌。

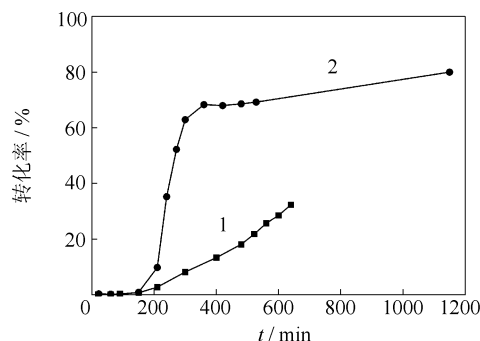
2 结果与讨论

2.1 PMMA-ITXH 引发苯乙烯乳液聚合及本体聚合比较

2.1.1 转化率

图 1 为 PMMA-ITXH 大分子引发剂引发的本体和乳液聚合的转化率-时间曲线。从图 1 可以看出,乳液聚合的聚合转化率增加明显比本体聚合的快。在反应前期乳液聚合与本体聚合的转化率都增加缓慢,到了 150 min 以后,乳液聚合转化率快速增加,在 5 h 左右达到 70%,然后转化率曲线变得平缓;而本体聚合在 150 min 以后聚合转化率开始增加,在 10 h 也只是达到 30%。从图 1 还可以看出本体聚合的转化率大大低于乳液聚合的转化率。这个是由乳液聚合的特点决定的,乳液聚合体系黏度小,放热

快,体系稳定,聚合速率快。



1—本体聚合, PMMA-ITXH 0.9998 g; St 30 mL; 2—乳液聚合, St 30 mL; PMMA-ITXH 1.0 g; SDS 0.45 g; PEG 0.09 g; 三级水 70 mL

图 1 PMMA-ITXH 大分子引发剂引发的本体和乳液聚合的转化率-时间曲线

Fig. 1 Plots of conversion vs time for bulk polymerization and emulsion polymerization initiated by the PMMA-ITXH precursor

2.1.2 本体聚合产物分子量及分子量分布

图 2 是本体聚合实验中分子量和分子量分布随聚合转化率的变化曲线。从图 2 可以看到,随着反应的进行,聚合物分子量在增加。分子量分布随着转化率的增加在下降。这是借助大分子引发剂中含有的 ITXH 基团的可逆偶合与断裂机理引发了单体聚合的结果。这个类似于活性聚合,随着分子量的增加减小了分子链之间的链长差异导致分子量分布下降。而分子量的增加则说明了 PMMA-ITXH 大分子引发剂的再引发能力。

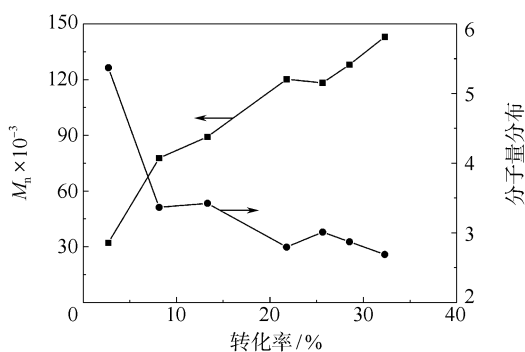


图 2 本体聚合分子量及分子量分布随转化率变化曲线

Fig. 2 Plots of molecular weight and PDI vs monomer conversion for the bulk polymerization

2.1.3 乳液聚合产物分子量及分子量分布

图 3 是乳液聚合过程中转化率开始快速增加到变平缓过程中分子量和分子量分布随着聚合转化率的变化曲线。从图 3 可以看出,乳液聚合过程中分

子量随着转化率的增加而变大的,分子量分布先增加然后下降。这个可能是由于体系内的 PMMA-ITXH 并不都参与引发,导致开始阶段存在的分子量分布较宽。当反应进行到一定阶段时,分子量差异变小,分子量分布也就变小了。相同转化率下两个聚合体系所得到的聚合物的分子量比较可以看出乳液聚合获得的分子量要比本体聚合得到的分子量大很多。产物的分子量分布也是乳液聚合获得的窄。这是由于乳液聚合的特点决定的。乳液聚合中,液滴内的自由基含量小,双基终止的几率低,从而有利于分子量的增加,而分子量的增加又有利于消除链长差异使得分子量分布下降。由于 ITXH 基团的可逆偶合与断裂使得聚合产物分子量分布下降,并且接近 1.5,这表明 PMMA-ITXH 引发的聚合具有控制聚合的特征。

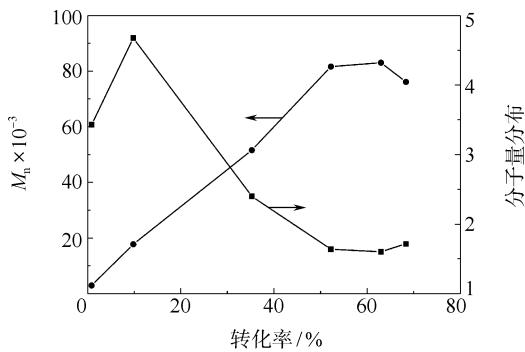


图 3 乳液聚合分子量及分子量分布随转化率变化曲线

Fig. 3 Plots of molecular weight and polydispersity index vs monomer conversion for emulsion polymerization

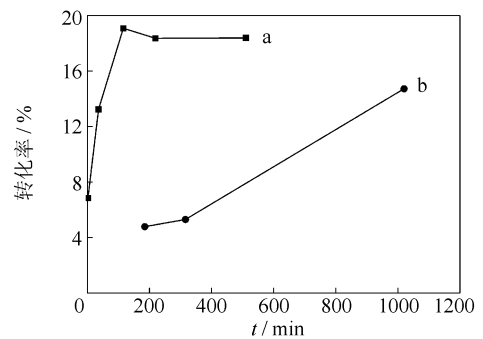
2.2 氨水用量对 PMV-ITXH 引发 MMA 无皂乳液聚合的影响

带有 RAFT 末端基团的苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)已被用于苯乙烯的无皂细乳液聚合制备空心的微胶囊结构^[7]。在聚合过程中 SMA 聚合物充当乳化剂的作用,稳定乳胶粒子。

由马来酸酐和醋酸乙烯酯共聚得到的聚合物 PMV-ITXH 在水中和 SMA 比较具有很好的溶解性,利用 ITX 光聚合获得的 PMV-ITXH 分子由于分子链末端含具有再引发的能力的 ITXH 基团,可继续引发其他单体发生聚合。如果用它在水相中引发单体聚合,聚合产生的嵌段聚合物对乳液的稳定很有效,这样可以在乳胶粒表面引入活性物质,从而降低油(乳胶粒)-水(介质)两相之间界面张力;若再采用胺解使马来酸酐基团水解,就可以提高乳胶粒表面

的电荷密度从而使体系稳定。

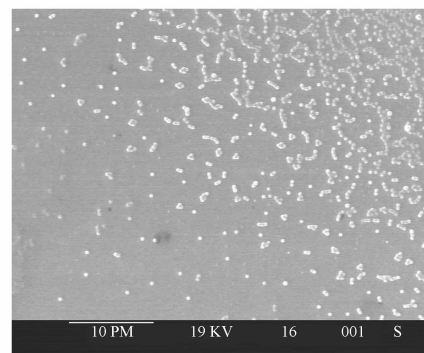
图 4 为 MMA 无皂乳液聚合转化率-时间曲线。从图 4 可以看出聚合 a 转化率提高比较快,但是在反应 2 h 后,转化率曲线不再提高,而是变平了。聚合 b 转化率增加缓慢。图 5 是聚合产物的扫描电镜图,从图 5a 可以看出,粒子的直径在 250 nm 左右,大小也比较均一,分散情况也较好。而图 5b



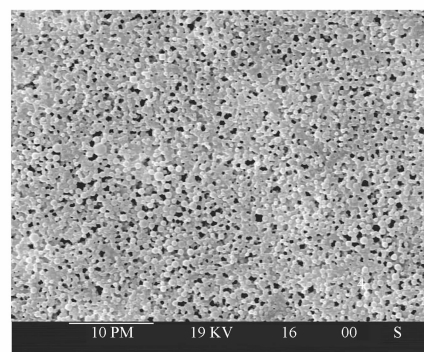
a—氨水 17.6 g; b—氨水 0.74 g

图 4 不同氨水用量下 MMA 无皂乳液聚合转化率-时间曲线图

Fig. 4 Plot of conversion vs time for MMA soap-free emulsion polymerization with different amounts of ammonia.



(a) 氨水 17.6g



(b) 氨水 0.74g

图 5 不同氨水用量下 MMA 无皂乳液产物扫描电镜图
Fig. 5 SEM images of MMA soap-free emulsion latex with different amounts of ammonia.

胶粒团聚比较厉害。说明加大氨水用量对酸酐水解的有促进胶乳稳定的作用,并且减少了胶粒的团聚。

3 结论

借助大分子引发剂含有的 ITXH 基团的可以偶合与断裂机理可以在水相引发单体乳液聚合,聚合物分子量随着转化率的增加而增加。无皂乳液聚合中大分子引发剂兼有引发剂和乳化剂的作用,获得的乳胶粒子粒径均匀。

参考文献:

- [1] Ferguson C J, Hughes R J, Nguyen D, et al. Ab Initio Emulsion Polymerization by RAFT-Controlled Self-Assembly [J]. *Macromolecules*, 2005, 38:2191 - 2204.
- [2] Stoffelbach F, Belardi B, Santos J M R C, et al. Use of an Amphiphilic Block Copolymer as a Stabilizer and a Macroinitiator in Miniemulsion Polymerization under AGET ATRP Conditions [J]. *Macromolecules*, 2007, 40:8813 - 8816.
- [3] Yin M, Habichera W D, Voit B. Preparation of functional poly(acrylates and methacrylates) and block copolymers formation based on polystyrene macroinitiator by ATRP[J]. *Polymer*, 2005, 46:3215 - 3222.
- [4] Zhang W D, Zhang W, Zhou N C, et al. Synthesis and self-assembly behaviors of three-armed amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization [J]. *Polymer*, 2008, 49:4569 - 4575.
- [5] Meng H, Liu L Y, Yang W T. PMMA-containing ITX Residues and its Initiation for Synthesizing PMMA-b-PSt Copolymer[J]. *J Macromol Sci, Part A*, 2009, 46(9): 921 - 927.
- [6] Marestin C, Noël C, Guyot A, et al. Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(12):4041 - 4044.
- [7] Luo Y W, Gu H Y. A general strategy for nano-encapsulation via interfacial confined living/controlled radical miniemulsion polymerization [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27:21 - 25.

Application of a 2-isopropylthioxanthone residue-containing macroinitiator in emulsion polymerization

MENG Hui LIU LianYing YANG WanTai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A residual group-containing precursor was synthesized by photopolymerization initiated by the hydrogen abstraction photo initiator system 2-isopropylthioxanthone/ethyl 4-(dimethylamino) benzoate (ITX/EDAB). The polymerization was initiated by the reversible coupling-fragmentation of ITX residues. Conventional emulsion polymerization of styrene (St) was initiated by poly(methyl methacrylate)-ITXH (PMMA-ITXH), and the soap-free emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) was initiated by maleic anhydride/vinyl acetate copolymer-ITXH (PMV-ITXH). The polymer weights, polydispersities and particle morphologies were investigated. The results showed that the macroinitiators containing ITX residues can initiate the emulsion polymerization of St and MMA. The emulsion polymerization exhibited fast polymerization rates and gave high molecular weights whilst the soap-free emulsion produced stable particles with even particle sizes.

Key words: 2-isopropylthioxanthone; macroinitiator; block copolymer; emulsion polymerization