

·研究简报·

苯乙烯 RAFT 细乳液聚合*

杨 雷 罗英武** 李伯耿

(化学工程国家重点联合实验室 浙江大学聚合反应实验室 杭州 310027)

关键词 细乳液聚合, 活性自由基聚合, 聚合速率, 稳定性

活性自由基聚合研究在上世纪 90 年代取得突破, 受到研究者的广泛关注. 现今, 已形成 NMP (Nitroxide-mediated polymerization)、ATRP (Atom transfer radical polymerization)、RAFT (Reversible addition/fragmentation transfer) 聚合等 3 种高效活性自由基聚合体系, 其各自的聚合机理已基本探明^[1-3]. 然而, 这些活性自由基聚合其实并非真正意义上的活性聚合. 在这些活性自由基聚合中, 仍然存在自由基的双基终止, 因而聚合过程中仍有死聚物生成, 聚合过程实为拟活性. 在均相聚合体系中, 为了将这些死聚物含量控制在低水平 (小于 10% 聚合物链), 自由基浓度必须控制在比通常的自由基聚合体系低一个数量级左右^[4]. 因而, 若要使均相聚合体系呈现良好的活性聚合特征, 聚合速率就要比相应的非活性自由基聚合体系低得多. 这极大地限制了活性自由基聚合在工业上的应用. 为了克服这一缺点, 研究者开始研究活性自由基乳液聚合体系. 在乳液聚合中, 单体的增长主要在大约 100 nm 的乳胶粒中进行, 由于水的隔离作用, 处于不同乳胶粒的自由基很难终止, 因而体系即使在较高的自由基浓度下, 终止速率也很低. 利用这一特点, 有望大大提高活性自由基聚合的反应速率. 理论研究表明^[5], 由于 NMP 和 ATRP 体系中自由基浓度受可逆终止反应控制, 且平衡浓度极低, 因此利用乳液聚合不能提高这些体系的反应速率, 该结论已为众多实验所证实. 然而, 对 RAFT 聚合体系, 理论研究表明通过乳液聚合技术可提高其反应速率^[5]. 但实验研究发现, RAFT 乳液聚合体系远比均相体系复杂, 存在着胶乳失稳、分子量失控、分子量分布和粒径分布很宽、聚合速

率慢等诸多问题^[6]. 研究者意识到这些问题很可能与乳液聚合第一阶段 RAFT 试剂必须从单体液滴迁移到乳胶粒中进行反应有关, 并认为细乳液聚合更适合进行 RAFT 聚合.

细乳液聚合是一种改良的乳液聚合工艺. 与传统乳液聚合的区别在于, 单体在聚合前即已预乳化成 30 ~ 500 nm 的细液滴, 这些液滴受乳化剂和共稳定剂 (如正十六烷) 保护而稳定. 由于单体液滴很小, 比表面积很大, 体系中的乳化剂几乎全部吸附在单体液滴表面, 无胶束存在, 单体液滴成为主要的成核机理, 乳胶粒直接从单体液滴转化而来^[7,8]. 因此, RAFT 试剂不必从单体仓库迁移到聚合场所中. 研究表明, RAFT 细乳液聚合体系可改善前述诸多问题的某些方面^[5,9,10]. 然而对苯乙烯这一最常见体系, 尚鲜见解决前述所有问题的报道. 本文通过聚合体系的合理设计, 利用 RAFT 细乳液聚合, 实现了快速活性自由基聚合.

1 聚合体系的设计

前人研究表明, 将 RAFT 聚合体系应用于细乳液聚合这一工艺时, 乳液稳定性显著变差. 我们认为这是 RAFT 细乳液聚合所有问题的源头. 本文作者之一提出的模型认为^[11], 在活性自由基细乳液聚合的初期, 由于成核粒子中生成了大量的低聚物, 使得成核粒子中单体的化学位远低于未成核的单体液滴, 结果大量的单体将从单体液滴迁移到成核的乳胶粒子中, 使乳胶粒子粒径过度增长, 导致乳液失稳. 该模型认为, 降低单体液滴的界面张力、提高助稳定剂用量有利于抑制乳胶粒的过度增长, 从而改善体系的稳定性. 因此, 在本研究中, 将乳化剂十二烷基硫酸钠 (SLS) 和助稳

* 2003-12-25 收稿, 2004-01-15 修稿; 国家自然科学基金资助项目 (基金号 20204015), 教育部留学回国人员启动基金资助 (教外司留 [2003] 14); ** 通讯联系人

定剂正十六烷的量分别提高到 9 wt% 和 5 wt% (基于单体). 乳化剂用量增加, 超声细化后的细乳液液滴表面的乳化剂覆盖率提高, 界面张力下降^[8]. 另一方面, 均相体系研究表明, RAFT 试剂的结构对 RAFT 聚合过程有重要影响^[12,13]. 选用苯基二硫代乙酸(1-苯基乙酯)作为 RAFT 试剂, 该试剂的 Z 基团为苯亚甲基, 有利于消除 RAFT 聚合过程中因 RAFT 化学过程而引起的缓聚现象.

2 实验

RAFT 试剂按文献[14,15]方法合成. 本体聚合在玻璃封管中进行, 引发剂为 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN), 聚合温度 75℃. 细乳液聚合操作是将精馏苯乙烯单体、RAFT 试剂、正十六烷混合均匀, 然后倒入乳化剂 SLS 的水溶液中, 磁力搅拌预乳化 10 min, 接着进行超声细化(15 min, 科声-600 超声波细胞粉碎机, 70% 功率输出)得到细乳液. 实验配方见表 1. 将制得的细乳液倒入带冷凝器、搅拌器、高纯 N₂ 接口的 250 mL 四颈瓶中, 通 N₂ 30 min 除氧后, 将反应装置浸于 75℃ 水浴, 加入引发剂过硫酸钾(KPS), 引发聚合, 定时取样分析.

Table 1 The experimental recipes

Exp	St (g)	Water (g)	Initiator (g)	RAFT agent (g)	$\frac{[I]_0}{[RAFT]_0}$ (molar ratio)	SLS (wt%)	Hexadecane (wt%)
Bulk	30	-	0.11	0.27	0.67	-	-
Miniemulsion	20	80	0.08	0.30	0.26	9	5

转化率由重量法测定; 分子量及分子量分布由 GPC 测定; 粒径及粒径分布由透射电镜检测.

3 结果与讨论

图 1 对比了 RAFT 细乳液聚合与相应本体聚合的聚合动力学曲线. 由图可见, RAFT 细乳液聚合仅用 150 min, 转化率即可达到 100%; 但相应的本体聚合体系经过 650 min, 转化率才达到 95% 左右. 由此可见, 利用细乳液聚合技术的确可大大提高聚合速率.

图 2 跟踪了细乳液聚合过程中分子量与分子量分布随转化率的变化. 由图可见, 聚合过程中, 数均分子量与理论预计值符合得很好. 分子量分布指数, 虽在聚合前期略有增加, 但在后期略有回落, 单体 100% 转化时, 分子量分布指数为 1.31. 这些结果表明该聚合过程有很好的活性聚合特征. 由表 1 所列配方和图 2、图 3 中所示的实验分子量, 可以计算出无活性聚物链占总聚合物链数

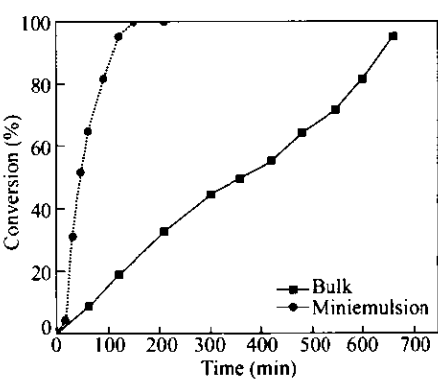


Fig. 1 Comparison of kinetic curves of bulk and miniemulsion polymerization of styrene

的百分比. 计算结果表明, 在本体聚合中, 单体转化率为 95% 时无活性聚物链占聚合物链总数的比例高达 44%, 也就是说尽管分子量分散指数也在 1.31, 但几乎一半的聚合物链在反应结束时已无活性. 然而对细乳液聚合体系, 单体转化率为 100% 时, 无活性聚物链占聚合链总数的比例仅为 6%, 大大低于本体聚合, 表现出优异的活性聚合特征. 由此可见, 采用细乳液聚合后, RAFT 聚合的活性特征非但没有受到损失, 而且大大提高了.

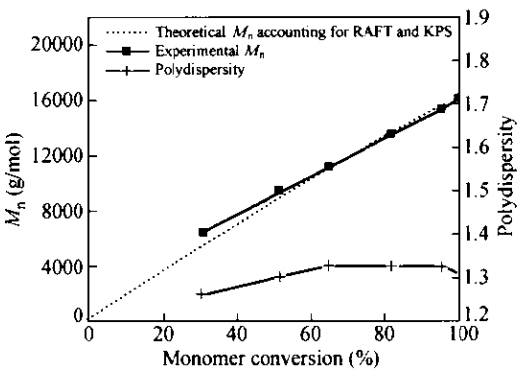


Fig. 2 Number-average molecular weight and its distribution evolution with monomer for RAFT miniemulsion polymerization Theoretical M_n was calculated by

$$M_n = M_{RAFT} + \frac{x[M]_0 M_M}{[RAFT]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})}$$

where $[I]_0$, $[RAFT]_0$, k_d , and f are the initial molar concentration of initiator and RAFT agent; the dissociation rate constant of initiator, and the initiation efficiency, respectively. M_{RAFT} , M_M , $[M]_0$, x , and t are molecular weight of the RAFT agent, molecular weight of monomer, initial monomer concentration, monomer conversion, and polymerization time, respectively. f was calculated as reported in Ref. [10] and $k_d = 4.35 \times 10^{-5} s^{-1}$

RAFT 细乳液聚合得到的乳胶粒子粒径分布一般都很宽^[10], 这很可能会对嵌段聚合物的合成

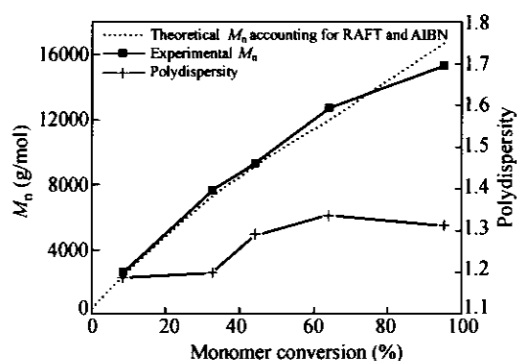


Fig. 3 Number-average molecular weight and its distribution evolution with monomer for RAFT bulk polymerization (M_n was calculated by the same equation shown in Fig. 2 but with $f = 0.62$ and $k_d = 4.72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)

造成不良影响.然而,在本研究条件下,粒径分布要窄得多.图4为终产物胶乳的典型电镜图片.统

计分析表明,重均粒径为 82 nm,分布指数为 1.1,与非活性细乳液聚合相似.

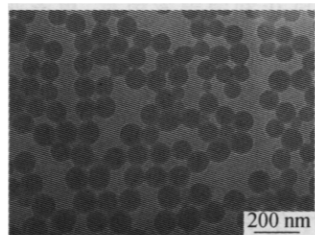


Fig. 4 TEM images of the final latexes

上述结果清楚的表明,RAFT 细乳液聚合是完全可行的,细乳液聚合可以在不损失活性聚合特征的前提下,大大提高聚合速率,更为重要的是即使在 100% 单体转化率下,体系仍有极好的活性聚合特征,是一种极有前景的工业化工艺.

REFERENCES

- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M, Hamer G K. *Macromolecules* 1993, 26: 2987 ~ 2988
- Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615
- Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998, 31: 5559 ~ 5562
- Greszta D, Mardara D, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1994, 27: 638 ~ 644
- Butte A, Storti G, Morbidelli M. *Macromolecules*, 2001, 34: 5885 ~ 5896
- Prescott S W, Ballard M J, Rizzardo E, Gilbert R G. *Aust J Chem*, 2002, 55: 415 ~ 424
- Fontenot K, Schork F J. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49: 633 ~ 655
- Asua J M. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1283 ~ 1346
- de Brouwer H, Tsavalas J G, Schork F J, Monteiro M J. *Macromolecules*, 2000, 33: 9239 ~ 9246
- Lansalot M, Davis T P, Heuts J P A. *Macromolecules*, 2002, 35: 7582 ~ 7591
- Luo Y W, Tsavalas J G, Schork F J. *Macromolecules*, 2001, 34: 5501 ~ 5507
- Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2003, 36: 2256 ~ 2272
- 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 ~ 2283
- Quinn J F, Rizzardo E, Davis T P. *Chem Commun*, 2001, 1044 ~ 1045
- Le T P, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *PCT Int. Appl. WO. 98/01478*. 1998-01-15

RAFT MINIEMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

YANG Lei, LUO Yingwu, LI Bogeng

(The State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract It was demonstrated that the fast RAFT polymerization of styrene with almost perfect polymerization performance could be achieved by using a carefully designed miniemulsion polymerization system. With much higher levels of surfactant (9 wt% based on monomer) and co-stabilizer (5 wt% based on monomer) than those in typical miniemulsion polymerization, the miniemulsion polymerization using 1-phenylethyl phenyl-dithioacetate as a RAFT agent showed a very fast polymerization rate, excellent performance of living radical polymerization during the entire polymerization process, and narrow particle size distributions. It was concluded that RAFT miniemulsion polymerization presented an excellent commercial process for a living radical polymerization system.

Key words RAFT polymerization, Miniemulsion polymerization, Styrene, Free radical polymerization