

RAFT 分散聚合方法制备支化聚甲基丙烯酸甲酯*

陈 智 王晓龙 邹 游 杨一君 冉 蓉**

四川大学高分子材料工程国家重点实验室 高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 与三缩丙二醇双丙烯酸酯 (PGDA) 为单体, S-1-十二烷基-S'- (6, α' -二甲基- α'' -乙酸) 三硫代碳酸酯作为 RAFT 试剂防止反应体系交联, 进行 RAFT 分散共聚合. 通过在成核以后加入 RAFT 试剂和多官能度单体 (PGDA) 的两步法分散聚合反应得到了粒径接近单分散的球形聚合物粒子, 其粒径大小在 1.9 ~ 2.7 μm 范围, 粒径分布为 1.12 ~ 1.24. 采用凝胶色谱法 (GPC)、核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 对所得共聚物的分子量、分子量分布 (MWD)、共聚物组成、共聚物结构进行了表征. GPC 结果表明所得聚合物的分子量分布曲线呈双峰分布, 说明在成核期形成了线形的 MMA 均聚物, 而在成核后由 MMA 与 TPGDA 共聚生成了支化的共聚物. $^1\text{H-NMR}$ 结果显示所得共聚物具有支化的结构, 共聚物中 TPGDA 的比例低于其在初始原料中的比例. 此外, 所得共聚物的特性黏度随转化率升高而降低, 形状因子 α 从 0.643 降低到 0.548, 进一步证明了聚合物具有支化结构.

关键词 可逆加成-断裂链转移聚合, 分散聚合, 支化聚合物

近年来, 人们对可控/“活性”自由基聚合进行了大量的研究. 3 种可控/“活性”自由基聚合在学术界受到了广泛的关注, 它们包括氮氧调控自由基聚合 (NMP)^[1], 原子转移自由基聚合 (ATRP)^[2] 和可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合^[3]. 在这些活性聚合方法之中, RAFT 活性聚合因具有广泛的单体适用性, 被认为是最具工业化前景的可控/“活性”自由基聚合方法之一.

超支化聚合物因具有类似于树状聚合物的性质, 如表面多官能团、良好的溶解性、低黏度等, 而使其在树脂改性、封装材料、药物材料以及催化反应等领域均有潜在的应用前景. 制备超支化聚合物的方法较多, 最常用的是缩合聚合和自缩合乙烯基聚合 (SCVP)^[4, 5]. 最近, Sherrington 课题组在乙烯基单体与多官能度单体共聚反应中, 加入链转移剂十二烷基硫醇防止凝胶, 制得了一系列高产率可溶性的支化聚合物^[6-8], 他们将这种方法命名为“斯特拉思克莱德法” (Strathclyde methodology). 通过改变多官能度单体的种类和用量, 制得了不同支化结构的聚合物, 并比较了它们的性能差异^[6]. 随后, 该方法被延伸到了活性自由基聚合领域, 包括基团转移聚合^[9], 原子转移自由基聚合^[10] 和可逆加成-断裂链转移聚合^[11, 12].

分散聚合是制备直径在 1 ~ 10 μm 单分散微

球的通用方法, 这类聚合物微球在涂料, 电子器械, 信息技术, 生物载体材料等领域有着越来越多的应用. 近年来, 人们研究了分散体系下的活性自由基聚合, 包括 NMP 分散聚合^[3, 14]、RAFT 分散聚合^[15-18] 以及 ATRP 分散聚合^[9, 20]. 将分散聚合与活性自由基聚合相结合有如下优点. 第一, 可以制造微米级尺寸的单分散微球. 第二, 可以对微球中聚合物的分子量和分子量分布进行控制. 第三, 微球中聚合物具有活性链端, 可以对它们进行后聚合改性. 尽管通过活性自由基分散聚合实现了分子量的可控和活性链端的引入, 但粒径尺寸分布变得相当大^[3-15]. 深入研究发现, 随着可控自由基调节剂 (比如 TEMPO 或者 RAFT 试剂) 用量的增加, 粒径均一性和胶体稳定性会显著下降^[6, 17]. Winnik 等运用两步法, 将多官能度单体或者其他试剂溶解在单体和溶剂的混合液中, 在成核以后加入反应体系, 克服了分散聚合中粒径失控和胶体稳定性差的问题^[8, 21].

在前期工作中本课题组合成了三硫代碳酸酯, 并发现其对丙烯酸酯类单体有良好的可控性^[22]. 本文将 Sherrington 制备超支化聚合物的方法与 RAFT 分散聚合相结合, 尝试用三硫代碳酸酯防止交联的情况下, 通过两步法反应, 由 MMA 与 TPGDA 共聚成功地在分散体系中制得了表面

* 2008-08-18 收稿, 2008-10-17 修稿; 四川省国际合作与交流研究计划 (项目号 07HH015-007) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ranrong@scu.edu.cn

带有乙烯基的支化聚合物微球.同时也保持了分散聚合的稳定性,所得粒子外观规整、粒径均匀.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 分析纯,天津市博迪化工有限公司)使用前用硅胶过柱除去阻聚剂,并置于冰箱中储存 ;对苯二酚 分析纯,重庆化学试剂总厂),甲醇 分析纯,天津市博迪化工有限公司),无水乙醇 分析纯,重庆博艺化学试剂有限公司)和三缩丙二醇双丙烯酸酯 (TPGDA) (工业级,上海舒飞士特种化工有限公司)直接使用 ;偶氮二异丁腈 (AIBN) (化学纯,山东淄博天堂化工有限公司)使用前在乙醇中重结晶 ;聚乙烯基吡咯烷酮 K30 (PVP) 分析纯,天津市博迪化工有限公司)分子量在 1×10^4 左右 ;RAFT 试剂 S-1-十二烷基-S'-

(β,α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯按文献 [3] 合成.

1.2 两步法分散聚合

两步法分散聚合配方见表 1.在装有磁力搅拌子,冷凝器,温度计和导气管的 250 mL 三口烧瓶中加入稳定剂 PVP 以及一半乙醇与水的混合溶剂和 MMA 单体,在室温下通入氮气.20 min 后将烧瓶浸入 70℃ 的油浴中,待溶液温度达到 70℃ 后,加入引发剂 AIBN,开始计时.RAFT 试剂,TPGDA 和剩余 MMA 单体溶解于另一半乙醇与水的混合溶剂中,在 70℃ 的油浴中预热.当反应进行到 40 min 时,将预热的混合溶液加入到反应容器中.每隔一段时间从反应器中取出悬浮液,用离心机将悬浮液沉淀,倒去上层清液,并用甲醇洗涤沉淀以除去表面稳定剂和残余单体.重复沉淀,洗涤 2 次,最终产物置于 50℃ 真空烘箱中烘干.

Table 1 Recipe for the RAFT dispersion polymerizations of MMA^a

Run	First stage ^b					Second stage ^b				
	EtOH (g)	H ₂ O (g)	MMA (g)	AIBN (g)	PVP (g)	EtOH (g)	H ₂ O (g)	MMA (g)	RAFT agent (mol %) ^c	TPGDA (mol %) ^c
1						15	15	3	1.7	1.7
2	15	15	3	0.06	0.72	15	15	3	1.7	3.3
3						15	15	3	1.7	4.4

^a Polymerization temperature : 70℃ ; ^b The whole polymerization was divided into two stages. The first stage ingredients were added at the beginning while the second were mixed and preheated at polymerization temperature and then added after reaction had started for 40 min ; ^c Based on total MMA

1.3 聚合物的表征

单体转化率通过重量法计算.聚合物分子量与分子量分布采用 Agilent 公司的 HP1100 型高压液相/GPC 色谱仪测定,以 THF 为淋洗剂,流速 1 mL/min,GPC 柱温 25℃,注入体积 0.2 mL,窄相对分子质量分布的聚苯乙烯为标样.¹H-NMR 采用 Bruker 公司 400 MHz NMR 核磁共振仪,以 CDCl₃ 为溶剂.聚合物的特性黏数用黏度法测定,以甲苯为溶剂.

粒径表征是将反应中取出的分散液用去离子水稀释,用棉花棒沾取少量稀释液均匀涂抹于载玻片上,待其晾干后在 Leica 公司 DMLP 光学显微镜下观察并照相,随机抽取 500 个微球测量其粒径大小,计算公式如下:

$$D_n = \sum_{i=1}^n d_i / n$$

①

$$D_w = \sum_{i=1}^n d_i^4 / \sum_{i=1}^n d_i^3$$

②

$$PDI = D_w / D_n$$

③

2 结果与讨论

在分散聚合中,所有单体,引发剂,稳定剂和其他试剂都能溶解于反应介质中,反应体系在聚合反应开始时是均相的.随着反应进行,溶液中的聚合链不断生长,当链长达到一个临界值以后,就会从溶液中沉淀出来聚集成微球.这些微球接枝^[4]或者吸附^[5] PVP,使其变得稳定.从反应开始到微球变得稳定这个阶段叫做分散聚合的成核期.接下来,聚合反应在被单体溶胀的微球内部和反应介质中继续进行.当反应介质中的齐聚物达到一定链长以后沉淀出来被已有的微球所捕捉,而不会再形成新的微球.从成核期结束到聚合反应完成,这个阶段称为分散聚合的核生长期.

2.1 链转移剂、多官能度单体以及溶剂对分散聚合的影响

到目前为止,用斯特拉思克莱德法合成支化聚合物还仅限于溶液^[6-8]和乳液^[6]体系中.我们尚未发现其在分散体系下的应用,这其中有一个

很重要的原因就是链转移剂、多官能度单体和溶剂都对分散聚合有重要影响。

Gabaston 等^[3]以TEMPO为链转移剂在75 wt%乙二醇的水溶液中进行苯乙烯的分散聚合,发现加入TEMPO试剂以后,转化率从35%降低到17%,粒径分布达到2.3。Choe等^[5]以RAFT为链转移剂在乙醇中进行苯乙烯的光分散聚合,当RAFT试剂用量较低(单体0.5 wt%)时,微球尺寸较均一,粒径分布为1.26,但是RAFT用量增加到单体2 wt%时,粒径分布增大到2.51。他们随后又研究了苯乙烯RAFT分散聚合^[6],发现反应开始后4 h溶液才变浑浊,反应结束后容器底部出现了粉红色凝胶。由此可见,链转移剂对分散聚合具有破坏性,它降低聚合反应速度,延长成核时间,增大粒径分布,更严重地,会破坏溶液稳定性,引发相分离而产生凝胶。为了减小链转移剂对分散聚合的不利影响,文献[6,18]采用推迟的加入链转移剂的方法(链转移剂不是一开始就参与分散聚合反应,而是等成核期结束以后再加入到反应体系之中),避开了分散聚合短暂而敏感的成核期,制得了尺寸均一的微球。

与链转移剂相比,多官能度单体对分散聚合的影响更加强烈。Tseng小组^[7]在制备交联聚苯乙烯微球时,仅仅加入了单体0.3 wt%的二乙烯基苯(DVB)就造成粒径分布变大,且微球形状不规则,继续增加DVB的用量则凝胶。Thompson等^[8]进一步研究发现,只有当交联剂用量非常小的时候,比如单体0.02 wt%的DVB,才能制得尺寸均一的微球。然而如此低交联度的微球根本无

法满足实际需求。他们推迟DVB的加入时间并提高DVB的用量,制得了DVB的含量高达单体1 wt%的微球,这些微球虽然尺寸均一,但形状也不规则。这是因为DVB存在间二乙烯基苯(*m*-DVB)和对二乙烯基苯(*p*-DVB)两种异构体,*p*-DVB反应活性大,其侧基会很快反应而形成交联网络结构,它限制微球对单体的溶胀作用,抑制微球生长,使微球形状不规则,甚至凝胶。Winnik等^[8,21]将DVB溶解在第二部分单体和溶剂中,在成核以后通过半连续法滴加到反应体系中,避免了DVB的快速消耗,制得了含1 wt%DVB的单分散球微球。同时,他们运用多步加入法在反应1.5 h和6 h后分别加入1 wt%和5 wt%乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)交联剂,制得了含6 wt%EGDMA的单分散交联微球。

溶剂对分散聚合也有很大的影响。溶剂的溶解性太好时,聚合物临界链长太大,聚合物会溶解在溶剂之中而不能沉淀出来,整个聚合过程为溶液聚合,失去了分散聚合的本质。溶剂的溶解性较好时,聚合物临界链长较大,成核时间很长,微球粒径分布较大。溶剂的溶解性差时,单体又不能完全溶解在溶剂中,因此只有选择溶解性适中的溶剂,使单体能充分溶解在反应介质中,而聚合物能很快沉淀出来。一般MMA的分散聚合都采用甲醇为溶剂^[9],但是甲醇的毒性大,沸点低,且本实验所用的RAFT试剂在甲醇中的溶解性能不好。胡杰等^[4]采用乙醇和水的混合溶剂制得了MMA单分散微球,因此我们也选用乙醇与水的混合溶剂。

Table 2 Effect of different ratios of ethanol to water to the polymerization

EtOH/H ₂ O (W/W)	Polymerization characteristic	Polymerization mechanism
100/0	No turbidity during polymerization	Solution polymerization
80/20	No turbidity during polymerization	Solution polymerization
70/30	Solution turbidity, much coagulum produced after cooling	—
50/50	Particles produced	Dispersion polymerization
30/70	Monomer partially miscible with medium	—

表2比较了不同比例乙醇和水混合溶剂对聚合反应的影响。当选择80%~100%含量乙醇的混合溶剂时,聚合过程中溶液没有变浑浊,反应12 h转化率为40%~55%,说明溶剂溶解性太好,聚合物临界链长太大,生成的聚合物能够溶解在溶剂中,整个聚合过程为溶液聚合。当乙醇含量为70%时,聚合体系在反应开始7 h后变浑浊,当反应结束冷却时,析出了大量聚合物,这些聚合物聚集在一起形成黄色凝胶。该黄色凝胶能够溶解在

四氢呋喃,氯仿,丙酮等溶剂中。为了研究凝胶产生的原因,我们对比了不加多官能度单体的实验,结果同样有凝胶在冷却过程中生成,说明凝胶不是由于多官能度单体发生了交联反应形成的,而是与溶剂的溶解性能有关。当溶剂中乙醇含量降为70%时,溶剂的溶解性能下降,聚合物临界链长减小,部分聚合物在反应后期生长到临界链长而沉淀出来,使溶液变浑浊,其他链长小于临界链长的聚合物依然溶解在溶剂中。当反应结束冷却

后,温度下降使得聚合物临界链长骤降,原先能够溶解在热溶剂中的聚合物陡然地从溶剂中沉淀出来,由于来不及吸附 PVP 而稳定,他们聚集在一起而凝胶.当乙醇含量下降到 50% 时,聚合物的临界链长继续减小,反应 5 min 后低聚物就从溶液中沉淀出来,吸附稳定剂而成核,溶液变浑浊,说明该体系为典型的分散聚合体系.当乙醇含量下降到 30% 时,由于溶剂的溶解性能太低,单体已经不能完全溶解于混合溶剂中,整个反应体系在开始时已不是均相体系.因此,选用乙醇含量 50% 的混合溶剂最适合进行分散聚合.

2.2 通过斯特拉思克莱德法在分散聚合体系中制备支化甲基丙烯酸甲酯共聚物

Sherrington 小组提出了斯特拉思克莱德法制备支化结构聚合物的机理^[1].首先 MMA 单体与双官能度单体共聚进行链增长.在链转移剂的作用下,聚合链发生链转移反应,产生新的自由基和“休眠”聚合物.新自由基可以重新引发聚合反应,而“休眠”聚合物带有若干丙烯酸酯侧基.这些侧基来源于双官能度单体 (TPGDA),为线形或者低支化结构.随着反应进行,丙烯酸酯侧基发生与单体的链增长反应,分子内的成环反应以及不同分子间的结合反应,使原来为线形的“休眠”聚合物转化为支化的聚合物.因为支化聚合物上依然含有丙烯酸酯侧基,所以它们仍然是“休眠”聚合物.支化聚合物上残余的丙烯酸酯侧基在聚合后期逐渐反应,使支化度增加,分子量增大.如果没有足够的链转移剂,聚合物分子会形成无限分子量的

交联网络结构.如果链转移剂充足,交联网络结构的形成就能够被抑制,而且适量的链转移剂会限制支化和环的数目从而抑制微凝胶的形成.

一方面,用斯特拉思克莱德法制备高度支化结构聚合物必须加入适量的多官能度单体和足够的 RAFT 试剂.另一方面,如 2.1 节所述,RAFT 试剂和多官能度单体会对分散聚合体系造成较大的影响(如破坏微球尺寸均一性和胶体稳定性,微球形状不规则等),且这种影响会随着试剂用量的增多而增大.两步法分散聚合很好地解决了这一矛盾,通过将 RAFT 试剂和多官能度单体在成核以后加入,避开了分散聚合敏感的成核期,且在加入试剂前对其进行预热,避免了温度变化引发的二次成核.整个聚合过程中,分散体系稳定,没有因相分离而形成凝胶,如图 1 和 2 所示,微球形状为球形,随着时间延长,微球不断生长,粒径变大,从 1.9 μm 长到 2.7 μm ,且粒径分布在 1.12 ~ 1.24 之间.

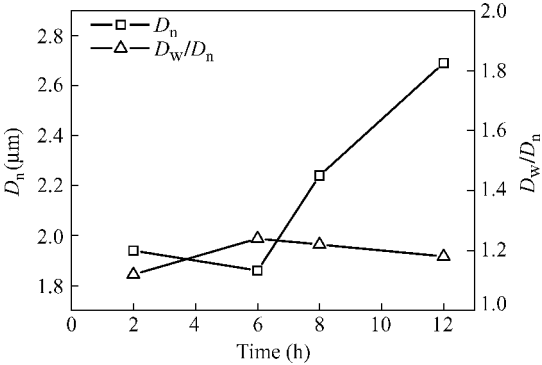


Fig. 1 Particle sizes and particle sizes distribution variation of poly (MMA-co-TPGDA) (μm 1) microsphere versus time

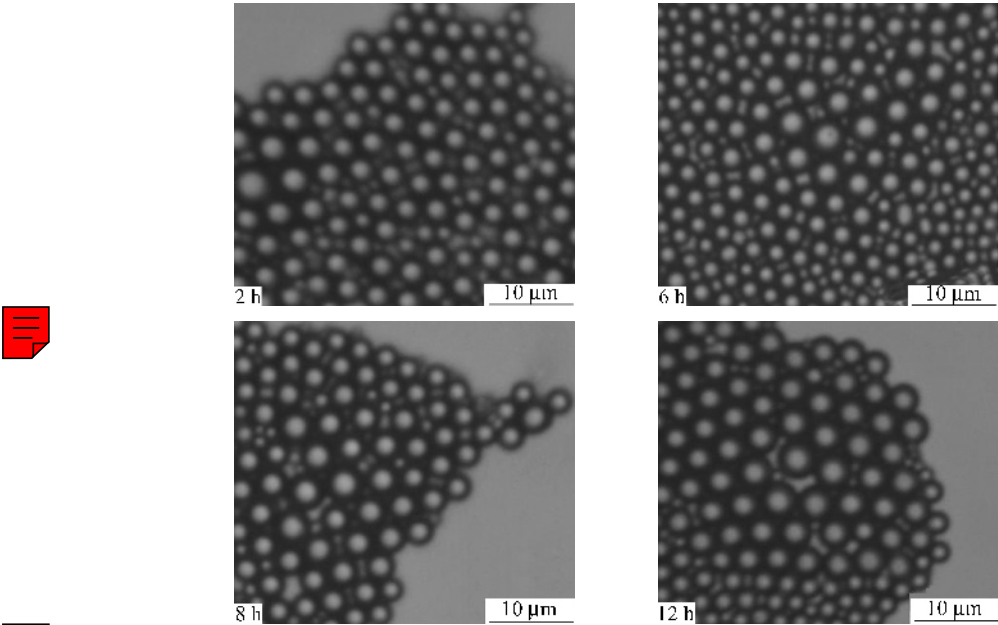


Fig. 2 Optical microscope photos of poly (MMA-co-TPGDA) (μm 1) microsphere at different time

在两步法分散聚合中,开始时只有 MMA 单体参与反应,RAFT 试剂和共聚单体 TPGDA 是在成核以后加入的,因而反应分成了两个阶段.第一阶段是 MMA 均聚期,也是分散聚合的成核期和稳定期.成核期较快,通常反应进行 5 min 以后,体系就会出现浑浊,它标志着成核期的完成.但是此时我们并没有加入第二部分的反应物,而是等到反应进行到 40 min 再加入,这样可以使刚刚成核的微球生长充分而稳定.到第一阶段结束时,单体的转化率约为 5%.第二阶段是 MMA 与 TPGDA 的共聚期,也是微球的生长期.由于 RAFT 试剂在醇/水混合溶剂中的溶解性低,其主要分布于微球

中, MMA 与 TPGDA 则一部分分布于微球中起溶胀作用,另一部分溶解在溶剂中.在溶剂中的 MMA 与 TPGDA 首先共聚形成低聚物,从溶剂中沉淀出来,被已经成核的微球所吸附.由于微球内分布有单体,共聚单体和 RAFT 试剂,该低聚物可以继续的微球中进行 RAFT 调控的共聚.因为整个聚合过程包括均聚合和共聚两个阶段,所以最终产物中含有 MMA 均聚物和 MMA-TPGDA 共聚物两种组分.根据均聚期结束时单体转化率和共聚阶段单体转化率,可以计算出不同时期 MMA 均聚物和 MMA-TPGDA 共聚物的比例,见表 3.

Table 3 Changes of fraction composition, molecular weight, MWD, intrinsic viscosity and average Mark-Houwink exponent α with conversion (run 3 in Table 1)

Reaction time (h)	Conversion	Ratio of MMA/MMA-TPGDA	M_n	MWD	$[\eta]$ (dL/g)	α^a
2	29%	5/24	5578	9.9	19.9	0.643
4	36%	5/31	5476	6.1	11.2	0.577
6	51%	5/46	7114	6.1	13.0	0.577
8	61%	5/56	8429	5.5	12.3	0.559
12	69%	5/64	8094	4.3	10.7	0.548
24 ^b	83%	5/78	—	—	—	—

^a α value was caculated in toluene at 25℃ according to $K = 0.078$; ^b Particles were partly dissolved in THF and acetone due to crosslinking

图 3 为按照配方 3 制得聚合物 GPC 流出时间曲线.从图中可以看出,反应 2 h 的聚物流出曲线呈双峰分布,流出时间较小的矮宽峰是成核期形成的 MMA 均聚物峰,由于没有 RAFT 试剂的调控,其分子量和分子量分布都较大.流出时间较大的尖峰是 MMA 与 TPGDA 的共聚物峰,由于 RAFT 试剂的控制作用,其分子量较小,分子量分布较窄.尖峰的存在说明 2 h 的共聚物上丙烯酸酯侧基比例较大,分子基本上还是线形或者低支化结构.随着时间延长,宽峰的流出时间没有变化,说明 MMA 均聚物没有继续进行聚合反应,为死聚物.而窄峰逐渐往流出时间小的方向移动,说明 MMA-TPGDA 共聚物分子量随反应时间而增长,分子链具有活性.同时共聚物窄峰在流出时间小的方向上形成了一个肩峰,最后转变为双峰,说明共聚物分子上丙烯酸酯侧基逐渐反应,共聚物逐渐转变为高支化结构.

图 4 为反应 12 h 聚合物的 ¹H-NMR 图谱,化学位移在 5.8,6.1 和 6.4 的峰为共聚物上丙烯酸酯侧基烯键氢的特征峰.化学位移在 5.1 和 4.9 的峰对应 TPGDA 上与 O=C-O 相连的次甲基和亚甲基上的氢,由于两种氢的交迭,最终图谱上

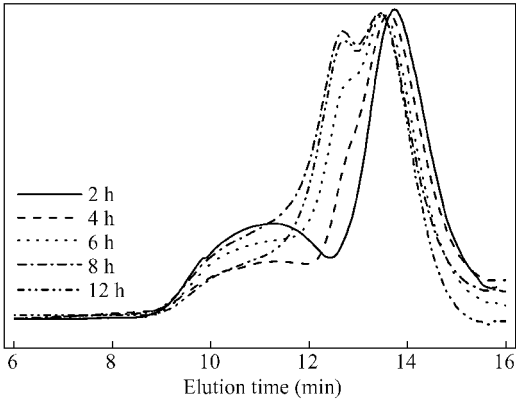


Fig. 3 GPC traces evolution trends of poly (MMA-co-TPGDA) (run 3) synthesized via RAFT dispersion polymerization

显示成一个中心为 5 的宽峰.它证明 TPGDA 单体已经连接到了聚合物分子链上.通过积分面积的计算,共聚物中 TPGDA 的摩尔含量为 2.13%,低于单体中 TPGDA 的摩尔含量 4.4%,且 TPGDA 上残余双键比例较高,为 70.3%.这与两种单体的共聚活性和转化率有关.当 MMA (M_1)与大多数丙烯酸酯单体 (M_2)共聚时,其竞聚率 $r_1 = 1.7 \sim 2.3$, $r_2 = 0.2 \sim 0.45$ ^[1].这意味着丙烯酸酯单体不太容

易共聚到聚合链上去,在低转化率下形成的共聚物中丙烯酸酯的比例比初始单体中丙烯酸酯的比例要低.因此,共聚物中 TPGDA 的比例和丙烯酸酯侧基反应率都较低.虽然随着转化率的上升,剩余单体中 TPGDA 含量会不断增多,共聚物中 TPGDA 的含量也会随之增多.但是由于反应 12 h 的转化率只有 69%,反应后期 TPGDA 含量的增加不足以弥补反应初期 TPGDA 含量的损失,产物中 TPGDA 的含量要低于初始单体中的 TPGDA 的含量.另外,本实验采用的两步法加料方式,使得聚合产物中不可避免的含有 MMA 均聚物组分,它也会影响最终产物中 TPGDA 的比例.

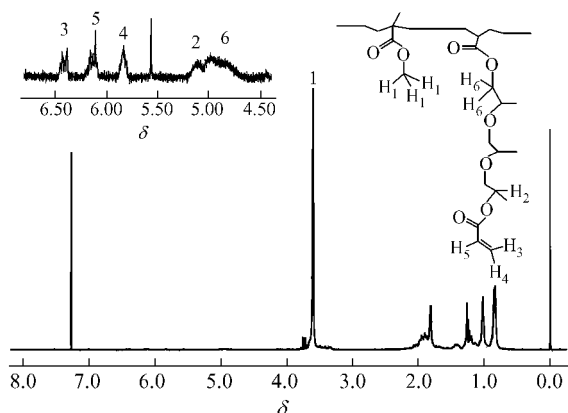


Fig. 4 ^1H -NMR spectrum of poly (MMA-co-TPGDA) (run 3, 69% conversion) synthesized via RAFT dispersion polymerization

最近,Sherrington 小组在乳液体系中,选用苯甲基硫醇作为链转移剂,在 DVB/MMA 为 20 mol% 的浓度下,制备出了高产率的高支化聚合物^[6].然而,由于硫醇的链转移常数较小,为了有效防止凝胶的形成,其用量必须大于双官能度单体,致使产物的分子量较小 ($M_n = 1800$).本实验虽然双官能度单体的浓度低于 Sherrington 小组 (只有 4.4 mol%,这是由分散聚合对试剂的敏感性决定的),但是由于 RAFT 试剂链转移常数大,其用量可以远小于双官能度单体 ($[\text{RAFT}]/[\text{TPGDA}] = 0.39$),因而产物分子量比 Sherrington 小组大,见表 3.然而,本实验的聚合转化率比 Sherrington 小组低,反应 12 h 只有 69%.当反应时间延长至 24 h 后,虽然转化率达到 83%,但聚合产物中有部分不溶于四氢呋喃,丙酮等溶剂.这是由于反应后期转化率升高后,残余的丙烯酸酯侧基逐渐反应,聚合物发生交联,使微球部分不溶. Sherrington 小组^[6]在转化率达到 100% 时和 Perrier 小组^[1]在转化率达到

97% 时,也都出现了凝胶现象.因此,用斯特拉思克莱德法制备高度支化结构聚合物时,控制转化率相当重要,它间接地影响了最终产物的分子量和分子结构.当转化率太低时,产物分子量较小,支化度较低.转化率太高时,残余的丙烯酸酯侧基在反应后期不断交联,使聚合物凝胶.只有转化率适中时,残余侧基有一定交联度,聚合物分子量较大,支化度较高.

根据 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = K \cdot M^\alpha$. M 是聚合物的分子量, α 为与溶液中聚合物分子形态有关的指数.对于线形分子而言, α 一般为 0.7.支化聚合物分子尺寸随分子量增加的速度没有线形聚合物快,因而其 Mark-Houwink 曲线斜率较低, α 值较小,为 0.21 ~ 0.44.以 GPC 测出的数均分子量作为聚合物的实际分子量,结合用外推法得到的聚合物特性黏度,以及参考 K 值 ($K = 0.078$, 25 °C, 甲苯为溶剂)^[1],计算出该聚合物的形状因子 α 值,见表 3.

从表 3 中可以看出,随着转化率的上升,聚合物的特性黏度不断下降,且聚合物的分子量不断增加,使得 α 值逐渐下降,从 2 h 的 0.643 下降到最终的 0.548,说明聚合物结构发生了从线形到支化的转变.本实验所用的常规 GPC 采用线形聚苯乙烯为标样,它测试支化聚合物的分子量往往会比其真实分子量偏小,所以产物的真实 α 值应该更低,支化度更高.

3 结论

采用乙醇和水的混合溶剂,运用两步法分散聚合技术制备了支化 MMA 聚合物微球.光学显微镜观察,微球为球形,其粒径大小为 1.9 ~ 2.7 μm ,粒径分布 1.12 ~ 1.24.凝胶色谱法显示聚合物微球含有两种物质,一种是 MMA 均聚物,另一种是 MMA 与 TPGDA 共聚物.均聚物没有聚合活性,分子量不随时间延长而增加.共聚物随时间延长分子量增大,分子结构从线形分子转化为支化分子. ^1H -NMR 表明 TPGDA 接入共聚物分子链,但是其比例较单体比例低,这是由于 MMA 单体与 TPGDA 单体的共聚活性不同和转化率较低造成的.聚合物黏度随时间延长而下降,聚合物形状因子 α 从 0.643 下降到 0.548,说明聚合物具有支化结构.

REFERENCES

1 Georges M K,Veregin R P N,Kazmaier P M,Hamer G K. *Macromolecules*,1993,26 :2987 ~ 2988

2 Wang J S,Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*,1995,117 :5614 ~ 5615

3 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

4 Fréchet J M J,Henmi M,Gitsov I,Aoshima S,Leduc M R,Grubbs R B. *Science*,1995,269 (5227) :1080 ~ 1083

5 Hawker C J,Fréchet J M J,Grubbs R B,Dao J. *J Am Chem Soc*,1995,117 :10763 ~ 10764

6 O'Brien N,McKee A,Sherrington D C. *Polym Commun*,2000,41 :6027 ~ 6031

7 Costello P A,Martin I K,Slark A T,Sherrington D C,Titterton A. *Polymer*,2002,43 :245 ~ 254

8 Slark A T,Sherrington D C,Titterton A,Martin I K. *J Mater Chem*,2003,13 :2711 ~ 2720

9 Isaure F,Cormack P A G,Graham S,Sherrington D C,Armes S P,Büttin V. *Chem Commun*,2004, (4) :1138 ~ 1139

10 Bannister I,Billingham N C,Armes S P,Rannard S P,Findlay P. *Macromolecules*,2006,39 :7483 ~ 7492

11 Liu B L,Kazlauciunas A,Guthrie J T,Perrier S. *Macromolecules*,2005,38 :2131 ~ 2136

12 Vo C D,Rosselgong J,Armes S P,Billingham N C. *Macromolecules*,2007,40 :7119 ~ 7125

13 Gabaston L I,Jackson R A,Armes S P. *Macromolecules*,1998,31 :2883 ~ 2888

14 Hoelderle M,Baumert M,Muelhaupt R. *Macromolecules*,1997,30 :3420 ~ 3422

15 Shim S E,Jung H,Lee H,Biswas J,Choe S. *Polymer*,2003,44 :5563 ~ 5572

16 Saikia P J,Lee J M,Lee B H,Choe S. *J Polym Sci Polym Chem*,2007,45 :348 ~ 360

17 Lee J M,Lee B H,Choe S. *Polymer*,2006,47 :3838 ~ 3844

18 Song J S,Winnik M A. *Macromolecules*,2006,39 :8318 ~ 8325

19 Min K,Matyjaszewski K. *Macromolecules*,2007,40 :7217 ~ 7222

20 Wan W M,Pan C Y. *Macromolecules*,2007,40 :8897 ~ 8905

21 Song J S,Tronc F,Winnik M A. *J Am Chem Soc*,2004,126 :6562 ~ 6563

22 Ran Rong (冉蓉),Yu You (于游),Wan Tao (万涛). *J Appl Polym Sci*,2007,105 :398 ~ 342

23 Lai T J,Filla D,Shea R. *Macromolecules*,2002,35 :6754 ~ 6756

24 Lok K P,Ober C K. *Can J Chem*,1985,63 (1) :209 ~ 216

25 Lu Y Y,Elaasser M S,Vanderhoff J W. *J Polym Sci Polym Phys*,1988,26 :1187 ~ 1203

26 Baudry R,Sherrington D C. *Macromolecules*,2006,39 :1455 ~ 1460

27 Tseng C M,Lu Y Y,El-Aasser M S,Vanderhoff J W. *J Polym Sci Polym Chem*,1986,24 :2995 ~ 3007

28 Thomson B,Rudin A,Lajoie G. *J Appl Polym Sci*,1996,59 :2009 ~ 2028

29 Shen S,Sudol E D,El-Aasser M S. *J Polym Sci Polym Chem*,1993,31 :1393 ~ 1402

30 Hu Jie (胡杰),Liu Bailing (刘白玲),Wang Diqiang (汪地强). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*,2003, (4) :540 ~ 543

31 Brandrup J,Immergut E H. *Polymer Handbook*,2nd ed. New York :John Wiley & Sons,1975. II -249,IV -13

SYNTHESIS OF BRANCHED POLYMETHYL METHACRYLATE VIA REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER DISPERSION POLYMERIZATION

CHEN Zhi, WANG Xiaolong, ZOU You, YANG Yijun, RAN Rong

State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065

Abstract RAFT dispersion copolymerization was carried out using methyl methacrylate (MMA) and tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) as comonomers and ethanol/water as a mixed solvent and *S*-1-dodecyl-*S'*-(α , α -dimethyl- α'' -acetic acid) trithiocarbonate as a chain transfer agent to inhibit the occurrence of gelation. The long nucleation period and gelation were observed in one-step, batch dispersion polymerizations. These problems can be overcome by a two-stage method — half of MMA, solvent and all RAFT agent and TPGDA were added to the system after the end of the nucleation stage. In this way, coagulum was avoided and the particle size was controlled. The morphology of PMMA particles was observed by optical microscope. Branched poly (methyl methacrylate) (MMA) particles with an average diameter within $1.9 \sim 2.7 \mu\text{m}$ and size distribution of $1.12 \sim 1.24$ were prepared. Molecular weight, molecular weight distribution, compositions and structure of copolymers were investigated by GPC and $^1\text{H-NMR}$ characterization. The GPC curves showed a bimodal distribution, indicating that MMA homopolymer was formed during the nucleation stage and MMA and TPGDA branched copolymer was formed after the nucleation stage as proved by $^1\text{H-NMR}$. TPGDA fraction in the copolymer was determined to be lower than that in the initial monomer system. In addition, the intrinsic viscosity of the copolymer decreased with conversion, and the Mark-Houwink exponent α of copolymer reduced from 0.643 to 0.548, which further confirmed the branched structure of the copolymer.

Keywords Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, Dispersion polymerization, Branched polymer