

α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物的合成及其 引发的甲基丙烯酸甲酯的无皂乳液聚合*

曹莉娟¹ 尹梅贞¹ 马育红² 杨万泰^{1**}

(¹ 化工资源有效利用国家重点实验室 ² 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京化工大学 北京 100029)

摘 要 以 α -甲基苯乙烯(AMS)、马来酸酐(MANH)为共聚单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用自稳定沉淀聚合法合成了 α -甲基苯乙烯和马来酸酐的共聚物,再将其皂化后得到具有引发和乳化双重作用的共聚物.该共聚物可以作为大分子引发剂再引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行无皂乳液聚合.采用扫描电镜、红外光谱仪、乌氏黏度计等仪器对 AMS-MANH 共聚物以及乳液聚合产物进行了表征.结果表明,乳液聚合产物是以 PMMA 为主长链,AMS 和 MANH 低聚物为短链的嵌段共聚物.单体最高转化率可达到 85%,特性黏数在 80 mL/g 左右.乳胶粒子粒径在 150 ~ 200 nm 之间.聚合速率随着引发剂浓度的增加而增大,聚合物的特性黏数随着转化率提高基本呈线性增大.

关键词 α -甲基苯乙烯,大分子引发剂,乳液聚合,甲基丙烯酸甲酯

由于避免了乳化剂存在下的隔离、吸水、渗出等作用,无皂乳液聚合能得到单一分散、表面洁净的胶乳粒子,同时消除了乳化剂对环境的污染,因此在以“环保”为主题的今天,无皂乳液聚合受到越来越多的关注^[1].Gee 等^[2]于 1939 年最早提出了无皂乳液聚合的概念,并在乳化剂浓度小于临界胶束浓度的条件下进行了丁二烯的乳液聚合. Matsumoto 等^[3]于 1965 年在完全不加乳化剂的条件下,合成了具有粒度单分散性乳胶粒的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及聚醋酸乙烯酯乳液.目前,增加无皂乳液稳定性的方法主要有采用离子型引发剂、采用水溶性共聚单体、采用反应性乳化剂、添加无机粉末、加入适当的助溶剂等.其中,对于在单纯的聚合物小颗粒和水的混合物中,由于密度不同以及颗粒相互粘结的效果,不能形成稳定的分散体系,因此分散剂在乳液聚合过程中起着很重要的作用.与传统分散剂相比,高分子分散剂在水介质具有分散能力强,稳定效果好等优点.常用的高分子分散剂主要有丙烯酸类和马来酸酐类均聚物或共聚物类.其中,苯乙烯与马来酸酐(St-MANH)的共聚物及其衍生物具有良好的表面物性.其水溶液具有优良的乳化分散和稳定化效果^[4,5],且应用非常广泛.例如杨晓武等^[6]用

苯乙烯-马来酸酐共聚物作为高分子分散剂与苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酸羟乙酯进行无皂乳液聚合制备出丙烯酸酯聚合物表面施胶剂.张连兵等^[7]用可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合合成了苯乙烯-马来酸酐共聚物,并将它的水解物作为分散剂,采用超声粉碎法对有机酞菁蓝颜料进行分散,获得了粒径较小、分散均匀的颜料分散液. Luo 等^[8]将带有 RAFT 末端基团的苯乙烯-马来酸酐共聚物用于苯乙烯的无皂细乳液聚合制备得到了空心的微胶囊结构.文献表明,目前对苯乙烯-马来酸酐共聚物作为分散剂的研究已非常广泛,但是对 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物(AMS-MANH)的研究相对较少.

α -甲基苯乙烯(AMS)是异丙苯法生产苯酚、丙酮过程中产生的重要副产物^[9].由于 AMS 均聚时,其均聚物很容易解聚,因此很多文献报道的是 AMS 与其它单体如苯乙烯、丙烯腈、异丁烯等进行共聚形成共聚物^[10~12].本实验室研究发现将 AMS 和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)进行共聚形成低相对分子质量共聚物(计为 PAG),PAG 可以再引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)的本体聚合,证明了 PAG 可以起到大分子引发剂的作用^[13].本文在此研究的基础上,首先用自稳

* 2011-03-21 收稿,2011-04-25 修稿;长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0706)、中央高校基本科研业务费资助(项目号 ZD0902)和北京市共建项目专项资助;**通讯联系人,E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11073

定沉淀聚合的方法^[14~16]合成了 AMS 和马来酸酐 (MANH) 的共聚物. 再将合成的 AMS-MANH 共聚物进行水解, 然后研究该水解产物作为大分子引发剂再引发 MMA 的无皂乳液聚合, 并且引发剂浓度、反应时间等因素均对乳液聚合反应有影响.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 减压蒸馏除去阻聚剂后冷藏备用; α -甲基苯乙烯 (AMS), 分析纯, Alfa Aesar 公司, 减压蒸馏后冷藏备用; 马来酸酐 (MANH), 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司, 直接使用; 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 北京现代东方精细

化学品有限公司, 直接使用; 乙酸异戊酯, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂, 直接使用; 偶氮二异丁氢 (AIBN), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 重结晶后备用. 所用水均为去离子水.

1.2 大分子引发剂的制备

将 AMS 和 MANH 以等摩尔比加入乙酸异戊酯溶剂中, 以 AIBN 为引发剂, 在 70°C 油浴中反应 6 h, 制备得到 AMS-MANH 共聚物颗粒. 将所得产物洗涤、离心后在 50°C 真空烘箱中干燥 24 h, 储存于干燥器中备用.

将干燥后的共聚物与皂化剂 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 以 1:2 的摩尔比加入到烧瓶中, 并加入一定量的水, 在 50°C 水浴中反应至混合液为透明为止, 得到 AMS-MANH 共聚物的皂化液 (图 1).

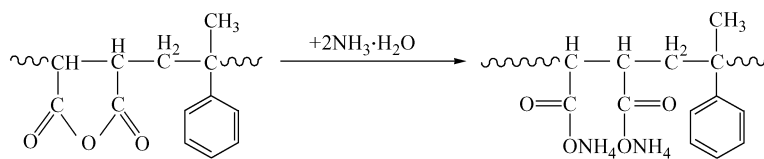


Fig. 1 The saponification of the macroinitiator

1.3 MMA 的无皂乳液聚合

在装有搅拌器、回流冷凝器、 N_2 导管的四口烧瓶中依次加入 12 g MMA、不同含量的 AMS-MANH 共聚物的皂化液和去离子水, 通氮气和冷凝水, 以 150 r/min 的转速搅拌, 利用油浴控制反应温度为 90°C . 反应过程中, 每隔一段时间取 2 mL 乳液, 将取出的乳液用甲醇沉淀, 然后置于通风橱中放置 24 h 后, 再放到 30°C 的真空烘箱中烘到固体质量不再变化为止, 然后用称重法测量转化率.

1.4 表征

共聚物产率按下列公式进行计算:

$$Y = W_p / W_m \times 10\% \quad (1)$$

其中 W_p 为共聚反应后所得共聚物的质量; W_m 为聚合前共聚合体系反应单体以及引发剂的总质量.

单体转化率由重量法确定, 并按下式进行计算:

$$C = \frac{m_3 - m_1 - (m_2 - m_1) \times W_1}{(m_2 - m_1) \times W_2} \times 100\% \quad (2)$$

其中 m_1 为称量瓶质量; m_2 为乳液和称量瓶总质量; m_3 为干燥后所得固体和称量瓶总质量; W_1 为引发剂的质量百分浓度; W_2 为单体的质量百分

浓度.

大分子引发剂的分子量用凝胶渗透色谱仪测定. 聚合物的化学结构用 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪和 Bruker AV600 核磁共振仪测定. 聚合产物黏度在恒温 (30°C) 水浴中用乌氏黏度计测定, 溶剂为二甲基亚砜 (DMSO). 乳胶粒子形貌用 Hitachi S-4700 型扫描电镜表征.

所得聚合物微球的粒径及粒径分布是对扫描电镜图片至少 200 个粒子进行测量, 经由公式 (3) ~ (5) 计算得到:

$$D_n = \sum_{i=1}^k D_i / N \quad (3)$$

$$D_w = \sum_{i=1}^k D_i^4 / \sum_{i=1}^k D_i^3 \quad (4)$$

$$\text{PDI} = D_w / D_n \quad (5)$$

其中 D_i 为第 i 个微球的直径, N 为微球总数, D_n 为聚合物微球的数均直径, D_w 为聚合物微球的重均直径, PDI 为微球直径的分散系数.

2 结果与讨论

2.1 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物的表征

AMS-MANH 共聚物的制备及皂化过程详见实验部分. 表 1 是在不同配比下得到的 AMS-MANH 共聚物的产率、数均分子量和分子量分布

的结果. 从表中可以看出, AMS-MANH 共聚物的产率在 40% 左右, 分子量在 13000 ~ 18000 之间.

当单体浓度和引发剂浓度增加时, 共聚物的分子量会有所增大.

Table 1 Results of copolymerization of maleic anhydride and alpha-methyl styrene

MANH (g)	AMS (g)	AIBN (g)	Isoamyl acetate (mL)	Conversion (%)	M_n	Polydispersity (M_w/M_n)
4.903	5.909	0.15	50	39.4%	13500	1.489
9.806	11.818	0.30	100	41.6%	15700	1.745
19.612	23.636	0.60	150	35.7%	18100	1.773

对 AMS-MANH 共聚物用碳谱 (^{13}C -NMR) 进行了表征, 如图 2 所示. 其中, $\delta = 173$ 是马来酸酐环中羰基碳原子的特征吸收峰, $\delta = 126 \sim 130$ 处是苯环上叔碳原子的特征吸收峰. $\delta = 140$ 处苯环上季碳原子的特征吸收峰, 而 AMS-MANH 交替共聚物的苯环上的季碳原子一般出现在 $\delta = 136 \sim 140$ 处^[17]. $\delta = 20$ 处是 AMS 单元中甲基 ($-\text{CH}_3$) 上的碳原子的特征吸收峰. 通过核磁分析, 可知所得到的 AMS-MANH 共聚物是交替共聚物.

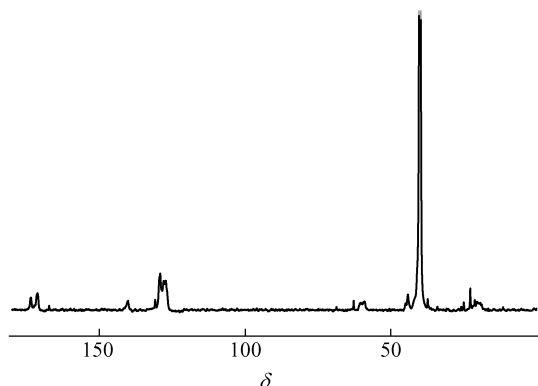


Fig. 2 ^{13}C -NMR of AMS-MANH copolymer

对 AMS-MANH 共聚物和其皂化产物进行了红外表征, 如图 3 所示. 从图中可以看出共聚产物在 2963、702 和 762 cm^{-1} (图 3 谱线 a 中 1、2、5 所指处) 处分别出现了聚 α -甲基苯乙烯上甲基、苯环上氢和单取代芳香环的特征峰, 在 1779、1857 cm^{-1} (图 3 谱线 a 中 3、4 所指处) 处出现来了酸酐五元环结构的特征峰. 与 AMS-MANH 共聚物相比, 皂化产物在 1779、1857 cm^{-1} 处未出现酸酐五元环的特征吸收峰, 这表明皂化后酸酐五元环结构消失. 同时, 皂化产物在 1407 cm^{-1} 处 (图 3 谱线 b 中 6 所指处) 出现羰基的特征吸收峰, 在 1560 cm^{-1} 处 (图 3 谱线 b 中 7 所指处) 出现铵根离子的特征吸收峰, 在波长为 3000 ~ 3400 cm^{-1} 的范围内 (图 3 谱线 b 中 8 所指处) 出现铵盐的 N—H 键的特征峰, 这表明 AMS-MANH 共聚物中

的酸酐基团已经被皂化.

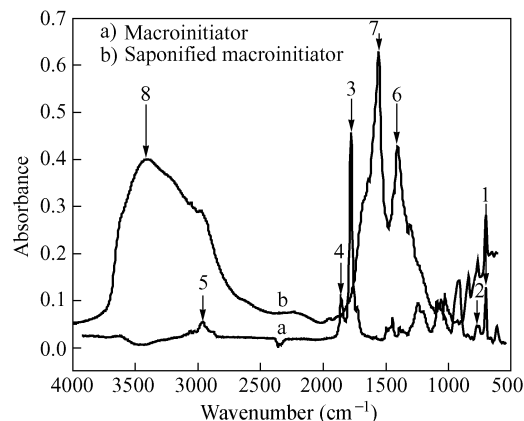


Fig. 3 FTIR spectra of macroinitiator (a) and macroinitiator saponified by $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b)

2.2 共聚物再引发 MMA 的无皂乳液聚合

2.2.1 聚合产物结构

在加热到反应温度 90℃ 时, AMS-MANH 共聚物的皂化产物首先在水相中分解产生自由基, 之后引发溶于水中的单体分子进行链增长聚合. 这样便形成了一端携带亲水性基团的自由基活性链, 它在聚合反应中起到了与乳化剂同样的作用.

AMS-MANH 共聚物皂化后可以引发 MMA 的无皂乳液聚合并生成嵌段共聚物, 将皂化后的大分子引发剂的红外谱图与乳液聚合所得产物的红外谱图进行对比 (图 4). 从图中可以看出 PMMA 的特征峰, 在 1731 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1272、1243、1194 和 1147 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰. 此外, 聚合产物中还含有一些与皂化后大分子引发剂相同的吸收峰, 如波长为 702 cm^{-1} 处 (图 4 谱线 b 中 1 所指) 属于单取代苯环上氢的伸缩振动, 波长为 1610 cm^{-1} 处 (图 4 谱线 b 中 2 所指) 是苯环的骨架震动峰, 这 2 个峰表明聚合产物结构中含有 AMS 结构单元, 从而证明该皂化共聚物具有再引发能力. 波长为 3000 ~ 3400 cm^{-1} 范围内的特征峰 (图 4 谱线 b 中

3 所指)是铵盐的 N—H 键的特征峰,表明聚合产物中含有皂化后铵盐的结构单元. 因此聚合产物具有很强的亲水性,无法溶于四氢呋喃、氯仿等常用的有机溶剂,这表明聚合产物是以 PMMA 为长链、AMS-MANH 共聚物为短链的嵌段共聚物.

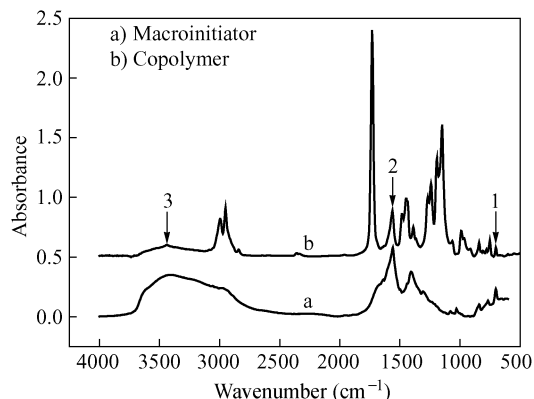


Fig. 4 FTIR spectra of saponified macroinitiator (a) and block copolymer initiated by saponified macroinitiator (b)

对乳液聚合产物进行了氢谱核磁分析 ($^1\text{H-NMR}$), 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, $\delta = 0.88 \sim 1.39$ 之间的化学位移峰 (d) 对应于 PMMA 重复单元中甲基 ($-\text{CH}_3$) 质子氢的特征峰, $\delta = 1.88 \sim 2.53$ 处 (c) 出现 PMMA 重复单元中亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的特征吸收峰, $\delta = 3.63$ 处 (b) 的吸收峰为 PMMA 支链上的酯甲基氢原子的特征峰, $\delta = 7.2$ 处的化学位移峰 (a) 对应于苯环上氢的化学位移, 这说明聚合物分子链上接有大分子引发

剂的断裂片段. 结合 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据, 证实了乳液聚合产物是以 PMMA 为长链、AMS-MANH 共聚物为短链的嵌段共聚物.

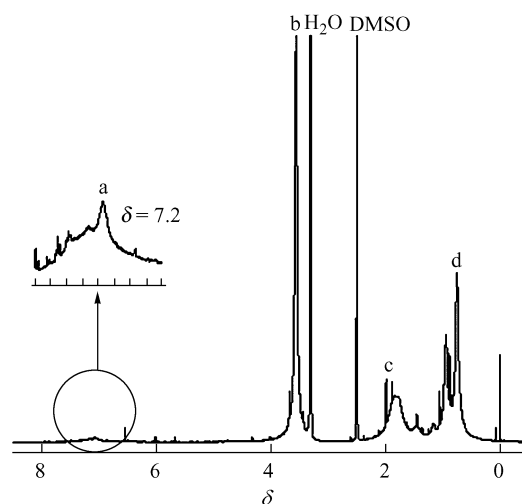


Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of MMA block copolymer

2.2.2 聚合产物形貌

图 6 是不同引发剂浓度下所得到的聚合物微球的电镜照片. 从图中可以看出, 乳胶粒子的单分散性较好, 形状规则, 呈球形, 分布均匀. 微球粒径在 $150 \sim 200 \text{ nm}$ 之间.

引发剂浓度对单体转化率和微球粒径的影响结果列于表 2. 分散系数越小, 表明微球粒径的单分散性越好, 粒径分布也越小. 从表中可以看出, 当引发剂含量为单体质量的 15% 时, 聚合物微球的粒径较大, 粒径分布也较大. 其原因是该浓度下

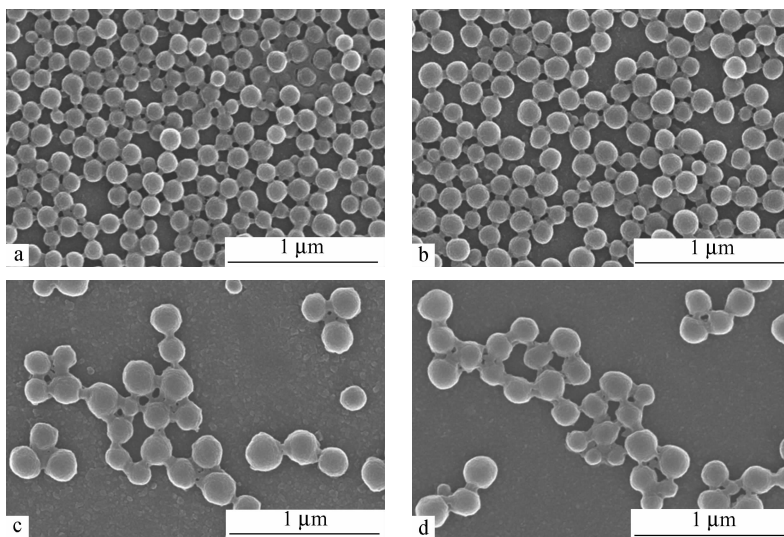


Fig. 6 SEM images of MMA block copolymer latex particles initiated with different mass ratios of saponified macroinitiator to MMA: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% and (d) 20%

的单体转化率较高,微球内的大分子聚合物相对较多,导致所得微球的粒径也较大.另外引发剂浓度较高时,参加反应的活性中心相对较多,所以微球的粒径分布也会较大,球的尺寸大小也不均一.

Table 2 Dependence of diameter microspheres as function of mass fraction ^a					
Product	MMA (g/mL)	Macroinitiator (g/mL)	Conversion (%)	D _n (nm)	PDI
1	0.2	0.01	43.2%	148.24	1.011
2	0.2	0.02	41.3%	160.98	1.013
3	0.2	0.03	82.9%	218.68	1.029
4	0.2	0.04	70.6%	210.11	1.014

^a T = 90℃, t = 4 h, H₂O = 60 mL

2.2.3 引发剂浓度的影响

根据自由基聚合机理,聚合反应的速率主要由引发剂的分解速率控制.引发剂的用量除了影响聚合反应速率外,还影响乳液聚合最终转化率以及聚合物的分子量等^[18].图7反映了引发剂浓度对单体转化率的影响,其中引发剂的含量分别为单体质量的5%、10%、15%、20%.从图7中可以看出,随着引发剂质量百分比的增加,聚合反应速率和单体最终转化率都逐渐增大.但当引发剂质量百分比达到20%时,单体最终转化率有所下降.这是因为随着体系中引发剂浓度的增加,自由基生成速率增大,链终止速率增大,导致聚合反应速率增大,单体的转化率提高.但是,当体系中引发剂浓度增加过多时,自由基之间的碰撞和终止现象则更为突出,链终止与链转移的几率也增大,使单体转化率的增加变得缓慢甚至有所下降^[19].同时,当引发剂浓度增加过多时,链段中的AMS的含量增加,聚合物发生降解的几率增大,也会导

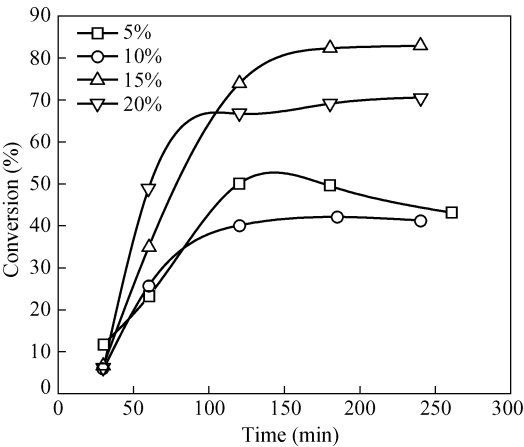


Fig. 7 Dependence of monomer conversion as function of time with different concentrations of macroinitiator
The concentration of monomer: 20%; Saponified by NH₃·H₂O; T = 90℃; t = 4 h

致单体的转化率有所下降.实验表明,当引发剂的含量为单体质量的15%时,最有利于单体的转化.

由于该乳液聚合产物组成的特殊性,导致它具有很强的亲水性,无法溶于四氢呋喃、氯仿等常用的有机溶剂,因此无法用凝胶渗透色谱仪测得聚合产物的分子量.本文采用黏度法测量了该聚合产物的特性黏数,表3是不同引发剂浓度下的聚合产物的特性黏数.可以看出,聚合物的特性黏数随着引发剂浓度的增加而减小.这是由于随着引发剂浓度的增加,自由基生成速率增大,链终止速率也增大,导致聚合物的特性黏数逐渐降低.聚合物的分子量与其特性黏数有着相同的变化趋势,也就是说聚合产物的分子量随着引发剂浓度的增加而减小.

Table 3 Emulsion polymerization data of MMA initiated by different concentration of macroinitiator^a

Product	MMA (g/mL)	Macroinitiator (g/mL)	Conversion (%)	[η] (mL·g ⁻¹)
1	0.2	0.01	43.2%	100.71
2	0.2	0.02	41.3%	80.82
3	0.2	0.03	82.9%	77.88
4	0.2	0.04	70.6%	70.50

^a T = 90℃, t = 4 h, H₂O = 60 mL; The solvent used in [η] measurement: DMSO; The temperature in [η] measurement: 30℃

2.2.4 反应时间的影响

聚合反应过程中,随反应时间延长,单体转化率增加.在前100 min内增加得比较快,之后增加的越来越慢,几乎变成一个平台(图7),不再增长.这可能是由于在一个胶粒中存在多个自由基造成的凝胶效应引起的^[20].图8反映了微球粒径和反应时间的关系,粒径随着反应时间的延长逐渐增大,到反应后期粒径基本保持不变.

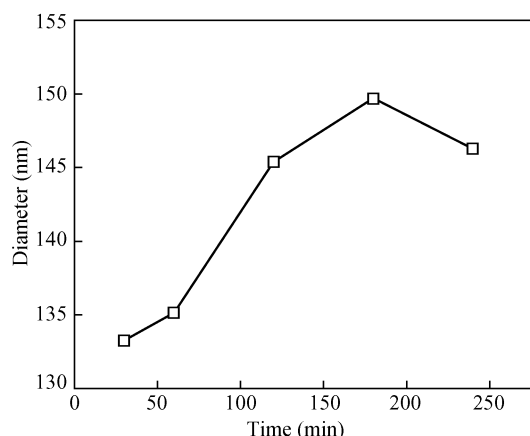


Fig. 8 Diameter of microspheres against time

$T = 90^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ h}$, MMA: 12 g, Macroinitiator: 1.2 g, H_2O : 60 mL

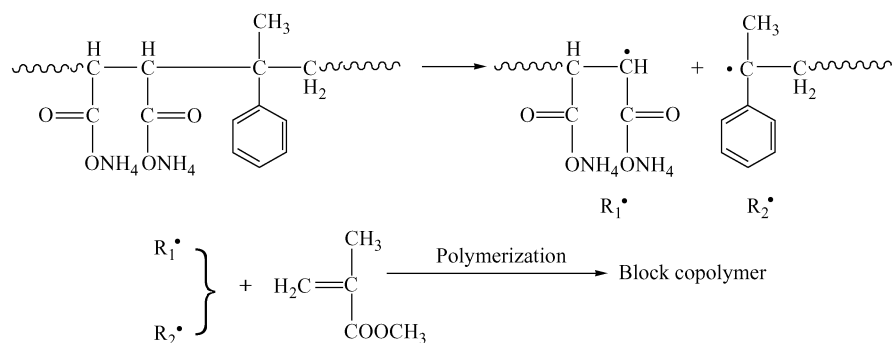


Fig. 9 The proposed mechanism of the block copolymerization initiated by macroinitiator

呈线性增加,也就是说聚合物的分子量随着转化率提高逐渐增大. 这表明 AMS-MANH 共聚物在加热到 90°C 时可以断裂产生自由基,能够再引发 MMA 的乳液聚合得到嵌段共聚物^[21],进一步证实了上文所提到的 AMS-MANH 共聚物的再引发机理.

3 结论

通过自稳定沉淀聚合的方法合成了数均分子量在 13000 ~ 18000 之间的 AMS-MANH 共聚物颗粒,将其皂化后可以起到引发剂和乳化剂的双重作用,在 90°C 下再引发了 MMA 的无皂乳液聚合. 通过 ^{13}C -NMR 分析表明 AMS-MANH 共聚物是交替共聚物. FTIR 和 ^1H -NMR 分析表明乳液聚合产物是以 PMMA 为长链、AMS-MANH 共聚物为短链的嵌段共聚物. 单体最高转化率可达到 85%, 特性黏数在 80 mL/g 左右,乳胶粒子单分散性较好,表面洁净、粒径均匀,粒径在 150 ~ 200 nm 之间. 聚合速率随着引发剂浓度的增加而增大. 微球粒

2.3 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物再引发聚合反应机理探讨

梁淑君等^[13]推测得出大分子引发剂 PAG 中起引发作用的主要是 AMS 二单元组连接的共价键处和 AMS 单元与 GMA 单元头头连接的共价键处. 在此基础上,本文推测出 AMS-MANH 共聚物的皂化产物作为大分子引发剂的反应机理(如图 9 所示)如下:首先,在聚合反应温度 90°C 时,大分子引发剂从 AMS 单元与 MANH 单元头-头连接的共价键处发生热分解而断裂,形成链段自由基 R_1 和 R_2 ,然后这两种自由基引发单体进行自由基聚合,从而形成嵌段共聚物.

图 10 是聚合产物的特性黏数与转化率的关系图. 聚合物的特性黏数随着转化率的提高基本

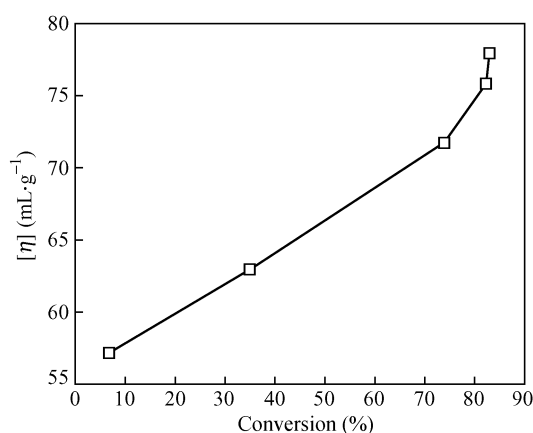


Fig. 10 The intrinsic viscosity numbers of copolymers against conversion

$T = 90^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ h}$, MMA: 12 g, Macroinitiator: 1.8 g, H_2O : 60 mL

径随着反应时间的延长逐渐增大,到反应后期基本保持不变. 聚合物的特性黏数随着转化率的提高基本呈线性增加,即聚合物的分子量随着转化率的提高逐渐增大. AMS-MANH 共聚物具有再引

发活性,将其皂化后可以再引发 MMA 的无皂乳液聚合,得到粒径均匀的聚合物乳液.

REFERENCES

- 1 Wang Bo(王波), Wang Heqing(王合情), Zhou Xinping(周新平), He Peixin(何培新). Adhesion in China(粘接), 2008, 29(5): 44 ~ 46
- 2 Cao Tongyu(曹同玉), Liu Qingpu(刘庆普), Hu Jinsheng(胡金生). Properties and Applications of Polymer Emulsion(聚合物乳液合成原理性能及应用). 5th ed(第五版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 408 ~ 409
- 3 Matsumoto T, Ochio A. Kobunshi Kagaku, 1965, 22: 481 ~ 492
- 4 Zou Kuangdong(邹旷东), Fu Xiangkai(傅相锴), Gong Yongfeng(龚永锋), Fu Dan(富丹), Bai Ruofei(白若飞). Journal of Southwest University(Natural Science Edition)(西南大学学报(自然科学版)), 2007, 29(3): 32 ~ 36
- 5 Su J F, Wang L X, Ren L. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 299(1): 268 ~ 275
- 6 Yang Xiaowu(杨晓武), Shen Yiding(沈一丁). Technology(技术进步), 2010, 31(2): 23 ~ 26
- 7 Zhang Lianbing(张连兵), Fang Kuanjun(房宽峻). Printing and Dyeing(印染), 2010, (11): 1 ~ 4
- 8 Luo YW, Gu H Y. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 21 ~ 25
- 9 Li Lanjun(李兰军), Chen Xian(陈弦). China Plastics Industry(塑料工业), 2005, 33(12): 9 ~ 11
- 10 McManus N T, Penlidis A, Dube M A. Polymer, 2002, 43(5): 1607 ~ 1614
- 11 Palmer D E, Mcmanus N T, Penlidis A. J Polym Sci A: Polym Chem, 2000, 38: 1981 ~ 1990
- 12 Kukulj D, Davis T P. Macromolecules, 1998, 31: 5668 ~ 5680
- 13 Liang Shujun(梁淑君), Yang Wantai(杨万泰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (6): 576 ~ 580
- 14 Li K, St? ver H D H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31: 3257 ~ 3263
- 15 Xing C M, Yang W T. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1568 ~ 1574
- 16 Xing C M, Yu Y, Yang W T. Macromol Chem Phys, 2006, 207: 621 ~ 626
- 17 Ha Nguyen T N, Fujimori Kiyahisa, Craven Jon F. Macromol Chem Phys, 1997, 198: 3507
- 18 Wu Wen(武文), Liu Guojun(刘国军), Zhang Guixia(张桂霞). Modern Paint and Finishing(现代涂料与涂装), 2009, 12(2): 11 ~ 13
- 19 Xu Jihong(徐继红), Tao Jun(陶俊), Lu Yajun(陆娅君). Shanghai Plastics(上海塑料), 2008, (1): 16 ~ 18
- 20 Homola A M, Onoe M, Robertson A A. Appl Polym Sci, 1975, 19: 3077 ~ 3086
- 21 Meng Hui(孟辉), Liu Lianying(刘莲英), Yang Wantai(杨万泰). Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)(北京化工大学学报(自然科学版)), 2010, 37(1): 89 ~ 92

SURFACTANT-FREE EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE INITIATED BY α -METHYL STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER MACROINITIATOR

CAO Lijuan¹, YIN Meizhen¹, MA Yuhong², YANG Wantai¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; ² Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The copolymer of α -methyl styrene (AMS) and maleic anhydride (MANH) was synthesized by self-stable precipitation polymerization. The resulting AMS-MANH copolymer was saponified and then served as macroinitiator and emulsifier for the further surfactant-free polymerization of methyl methacrylate (MMA). Surfactant-free emulsion polymerization of MMA was carried at 90°C. The AMS-MANH copolymer and the obtained block-copolymer were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the surfactant-free polymerization of MMA can be carried out by using saponified AMS-MANH copolymer, without any other initiator and emulsifier. Based on FTIR and ¹H-NMR, the emulsion polymerization product was block copolymer of PMMA and AMS-MANH copolymer. During the process of surfactant-free polymerization of MMA, the polymerization rate increased along with the increasing of the concentration of macroinitiator. The maximum of polymerization conversion was 85% and the particle sizes ranged from 150 nm to 200 nm. The intrinsic viscosity number of the copolymer was about 80 mL/g. In addition, the intrinsic viscosity numbers of copolymers increased linearly with the rising of polymerization conversion. Based on the research results, a possible reaction mechanism has been proposed. This novel method is expected to be applied to other kinds of monomers.

Keywords α -Methyl styrene, Macroinitiator, Emulsion polymerization, Methyl methacrylate