

链转移剂单体存在下苯乙烯乳液聚合反应研究*

黄文艳 田维新 张东亮 陈建海 杨 扬 杨宏军 薛小强 郭金龙 蒋必彪**

(常州大学材料科学与工程学院 常州 213164)

摘 要 以 α -甲基丙烯酸-3-巯基己酯(MHM)为链转移剂单体,过硫酸钾(KPS)为引发剂,十二烷基苯磺酸钠(LAS)为乳化剂,通过乳液聚合合成支化聚苯乙烯(BPSt).采用 $^1\text{H-NMR}$ 和三检测体积排除色谱(TD-SEC)对聚合反应过程和合成的聚合物进行了表征分析.结果表明,在合适的乳化剂用量、引发剂用量和聚合反应温度等条件下,反应初期生成的初级链可以完全转化成支化聚合物,在高单体转化率下不发生交联得到较窄分子量分布的高分子量支化聚苯乙烯($M_{n,SEC} > 1.4 \times 10^5$, $M_{w,MALLS} > 2.0 \times 10^6$, $PDI < 4.5$),而且所得聚合物表现出很高的支化程度($g' = 0.5 \sim 0.6$).

关键词 链转移剂单体,支化聚苯乙烯,自由基聚合,乳液聚合

支化聚合物具有低黏度特性,被推荐作为高分子材料的加工助剂和流变学改性剂^[1,2].活性聚合反应是合成乙烯基支化聚合物的重要方法^[3-11],近年来,有关常规自由基聚合方法合成乙烯基支化聚合物的研究逐渐增多^[12-15].但是目前的合成方法除后处理需要消耗大量溶剂与沉淀剂外,不但容易凝胶,而且所得聚合物分子量较低、分子量分布很宽($M_{w,MALLS} < 10^5$, $PDI > 10$),因而在用于聚合物改性时会过多地损失聚合物的力学性能^[16,17].本文对链转移剂单体存在下的自由基乳液聚合反应进行了研究,合成了较窄分子量分布的高分子量支化聚合物.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯(St),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司,减压蒸馏;3-巯基己醇,纯度>99%,石家庄达利化学有限公司; α -甲基丙烯酸、异丁酸、对甲苯磺酸和四氢呋喃(THF),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;十二烷基苯磺酸钠(LAS),过硫酸钾(KPS)、苯、石油醚和环己烷,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司.参照文献报道的方法合成 α -甲基丙烯酸-3-巯基己酯(MHM)和异丁酸-3-巯基己酯(BMHIB)^[13,14],高

效液相色谱测定纯度分别为98.2%和96.2%.

1.2 乳液聚合合成聚苯乙烯

支化聚合反应:将水相(蒸馏水,LAS和KPS)加入到100 mL反应瓶中,搅拌完全溶解,然后将有机相(苯乙烯,MHM和内标苯甲醚)加入反应瓶中,搅拌均匀.液氮冷冻抽真空后充入氩气,再融化,如此循环3次后于设定的温度下按设定时间进行聚合.反应结束后用乙醇破乳并过滤,用水淋洗5次后在60℃真空干燥至恒重.除特别说明外,苯乙烯/水/乳化剂的重量比为 $m_{St}/m_{water}/m_{LAS} = 100/200/7$.

链转移聚合反应和线性聚合反应:参照支化聚合反应程序,以MHIB为链转移剂分别合成线性聚苯乙烯(LPSt).

苯乙烯,MHM和MHIB转化率(Convn.):在破乳后的滤液中加入环己烷充分摇荡均匀,再加入到离心管中离心分层,取上层有机相加无水硫酸钠干燥,气相色谱测定转化率.

1.3 测试与表征

使用Bruker ARX-500核磁共振谱仪室温下测定 $^1\text{H-NMR}$ 谱, CDCl_3 作溶剂;用配备有折光检测器、Wyatt TRI STAR mini DAWN多角激光检测器(MALLS)和黏度检测器的Waters410型三检测体积排除色谱(TD-SEC)室温下测定聚合物分子

* 2013-09-22 收稿,2013-11-20 修稿;国家自然科学基金(基金号21174020)、常州市高分子材料重点实验室和江苏省优势学科资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:jiangbibiao@cczu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13337

量、分子量分布、绝对重均分子量 ($M_{w, \text{MALLS}}$) 和特性黏度, THF 为流动相, 线性聚苯乙烯为标样.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应过程

图 1 是聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在单体转化率为 11% 时 (A), 聚合物在化学位移 $\delta = 5.6$ 和 6.1 处出现了对应于 MHM 结构单元双键质子氢吸收峰, 说明反应生成含有 MHM 双键的大分子单体. 根据文献方法^[13], 由峰 a, b 和 c 的峰面积计算得到的由双键聚合和由巯基链转移-引发聚合对 MHM 转化率的贡献分别为 25% 和 75%, 与 MHM 存在下的苯乙烯溶液聚合反应结果相近^[13,14]. 同时可以看出, 聚合物最终产物中不含双键 (B), 说明反应前期生成的大分子单体已经聚合生成支化聚合物.

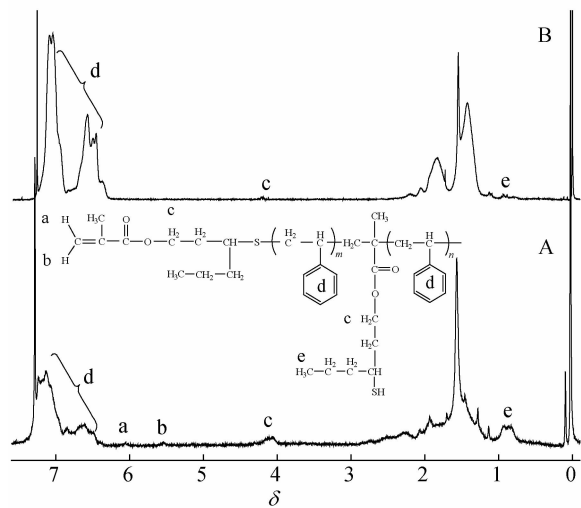


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the polymer for St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5 at 11% St conversion (A: $M_n = 2100$, $\text{PDI} = 2.83$) and 94% St conversion (B: $M_n = 144900$, $\text{PDI} = 4.42$). The spectra were obtained at 25 $^{\circ}\text{C}$ with CDCl_3 as the solvent.

图 2 是线性聚合, 链转移聚合和支化聚合 3 个反应体系聚合反应过程中单体转化率和时间的关系, 可以看出 3 个反应体系反应速率相近. MHM 在苯乙烯转化率达到 35% 左右时消耗完毕, 而 MHIB 因为只有 1 个可以参加反应的链转移巯基, 表现出相对较慢的反应速率, 消耗完毕时苯乙烯的转化率在 40% 以上, 以上结果与溶液聚合反应相似^[13].

图 3 和图 4 是聚合物绝对重均分子量和分子量分布随单体转化率变化的结果. 在线性聚合反应体系中, 聚合物表现出很高的分子量和较窄的

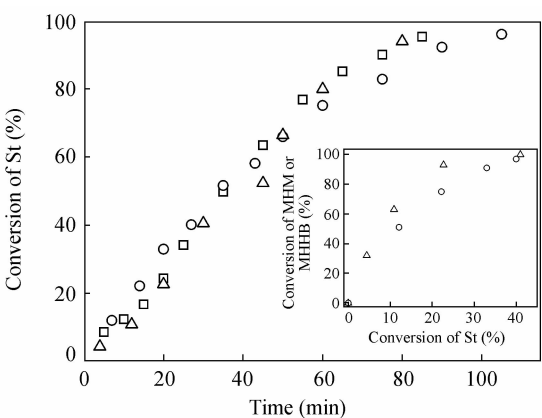


Fig. 2 Kinetics of the polymerization of St at 80 $^{\circ}\text{C}$: St/KPS = 100/0.5 ($\square$), St/MHIB/KPS = 100/2.0/0.5 ($\circ$) and St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5 ($\triangle$)

聚合物分子量分布 (PDI 约为 3.3). 聚合物分子量随单体转化率上升略有下降, 这应该是乳胶粒子内单体苯乙烯浓度不断下降导致. 由于 MHIB 的链转移反应形成了低分子量组份, 低分子量组份和 MHIB 消耗完毕后生成的高分子量组份并存于体系之中, 其结果是链转移聚合反应体系的最终聚合物不仅表现出较低的聚合物分子量, 而且聚合物分子量分布很宽 ($\text{PDI} = 17.5$). 就支化聚合反应体系而言, 在单体转化率小于 40% 时, 聚合物分子量平稳上升, PDI 缓慢变宽, 对应于体系内 MHM 不断消耗, 浓度降低, 链转移反应相对减少, 因而生成的聚合物分子量不断上升, 同时也说明反应前期的聚合物支化还相对较少. 而后聚合物分子量迅速上升, 分子量分布迅速变宽, 在苯乙烯转化率为 52% 时, $M_{w, \text{MALLS}} > 6 \times 10^5$, PDI 达到 12. 说明反应初期生成的反应性低分子量组份已

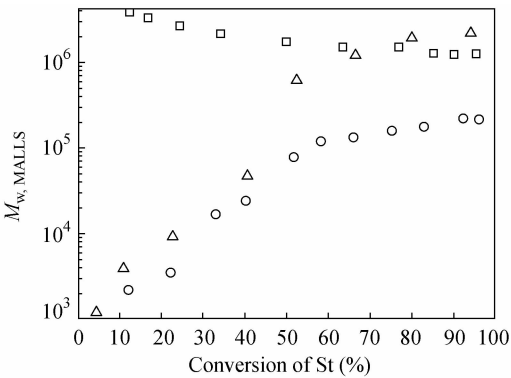


Fig. 3 Changes in $M_{w, \text{MALLS}}$ with St conversion in the emulsion polymerization of St at 80 $^{\circ}\text{C}$: St/KPS = 100/0.5 ($\square$), St/MHIB/KPS = 100/2.0/0.5 ($\circ$) and St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5 ($\triangle$)

经有一部分参加反应生成了高分子量的支化聚合物,使 $M_{w,MALLS}$ 急剧上升,这些生成的高分子量支化组份与尚未反应的低分子量组份并存,使得聚合物的分子量分布显著变宽,以上结果和 MHM 存在下的溶液聚合反应体系结果相似^[13]. 一个有趣的实验结果是随着单体转化率继续上升,聚合物分子量仍然继续快速上升,而聚合物分子量分布却变窄,最终稳定在 4.0 ~ 4.4 之间,和商业线性聚合物相当. 已有文献报道的支化聚合反应体系中, PDI 随反应进行反而变窄只有在体系发生交联时才可能出现,但是相应地,可溶部分的聚合物分子量也随之下降^[18].

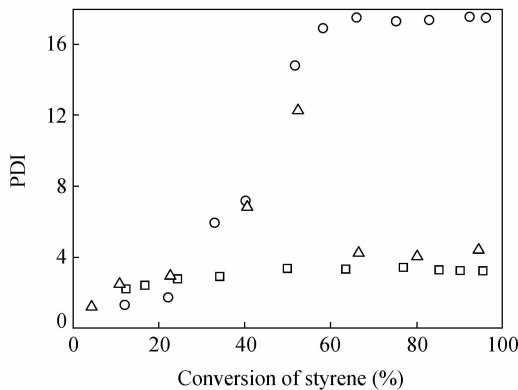


Fig. 4 Changes in PDI with St conversion in the emulsion polymerization of St at 80 °C :St/KPS = 100/0.5 (□), St/MHIB/KPS = 100/2.0/0.5 (○) and St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5 (△)

图 5 是聚合物分子量分布曲线. 根据前文研究^[13], MHM 存在下的聚合反应体系中, 反应前期因为链转移生成的初级链的分子量一般在 10^4 以下. 当用 MHM 作为支化单体时 (图 5(a)), 反应初期 (4.40%), 曲线近似单峰, 几乎没有支化. 当单体转化率为 11% 时, 也仅仅只有极其微量的组份分子量高于 10^4 , 说明主要生成低分子量的初级链, 支化较少, 对应于图 3 和图 4 中较低的分子量和较窄的分子量分布 ($M_{w,MALLS} = 3900$, $PDI = 2.5$). 当单体转化率达到 41% 和 52% 时, 分子量分布曲线覆盖范围显著变宽, 分别为 $7 \times 10^2 \sim 2.5 \times 10^3$ 和 $1.2 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$, 证明新生成的高分子量支化组份与尚未反应的低分子量组份并存, 对应于图 3 和图 4 中急剧上升的分子量 ($M_{w,MALLS} = 47000$ 和 613800) 和分子量分布指数 ($PDI = 6.84$ 和 $PDI = 12.3$). 当转化率达到 67% 时, $M_{w,SEC} < 10^4$ 以下的组份几乎消失, 分子量分布曲线覆盖范围显著变窄, 为 $1.2 \times 10^4 \sim 2.9 \times$

10^6 , 对应于图 3 和图 4 中聚合物分子量继续迅速上升 ($M_{w,MALLS} = 1.2 \times 10^6$), 而 PDI 则迅速下降 (4.25). 当反应继续进行, 聚合物的分子量分布曲线仅仅是向高分子量区间小幅迁移, 并不像溶液聚合体系那样出现更高分子量的新组份^[13]. 表明反应后期主要是反应性的大分子引发苯乙烯进行增长, 不发生大分子间的偶联反应, 从而不出现溶液聚合中高单体转化率下的交联, 因而可以合成高分子量的支化聚合物. 当用 MHIB 作为链转移剂时 (图 5(b)), 反应初期因为巯基的链转移反应, 生成不含反应基团的低分子量产物, 而且这些低分子量的组份一直存在于体系中, 所以最终聚合物的分子量分布曲线覆盖范围极宽 ($4.0 \times 10^2 \sim 9.0 \times 10^5$), 对应于图 3 和图 4 相对较低的聚合物分子量和极宽的聚合物分子量分布 ($M_{w,MALLS} = 125200$, $PDI = 17.5$).

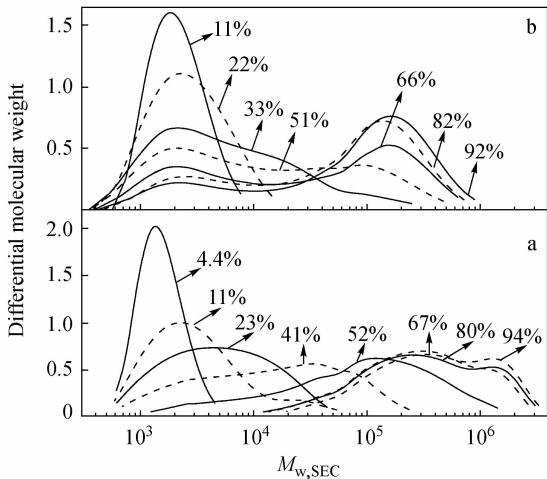


Fig. 5 Evolution of the differential molecular weight distribution in the emulsion polymerization of St at 80 °C : (a) St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5 and (b) St/MHIB/KPS = 100/2.0/0.5

图 6 是聚合反应过程中, 聚合物 Zimm 支化因子 g' 随单体转化率的变化情况, $g' = [\eta]_{branching} / [\eta]_{linear}$ 是支化聚合物与同分子量线型聚合物特性黏数之比^[19], g' 越小表明聚合物的支化程度越高. 反应前期 (单体转化率 $< 30\%$), g' 近似为 1, 证明确实没有明显的支化, 反应中期 (单体转化率为 $30\% \sim 80\%$), 支化程度迅速上升, 而在反应后期 (单体转化率 $> 80\%$), 支化程度变化较小, 与聚合物分子量上升速度变缓和聚合物分子量分布保持相对稳定等结果吻合.

2.2 聚合物合成与 TD-SEC 表征

表 1 是不同聚合反应条件下合成的聚合物

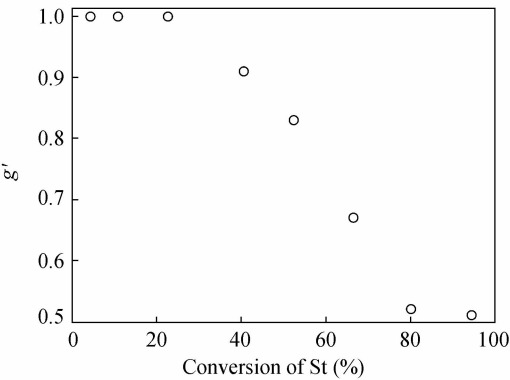


Fig. 6 Variation of the Zimm branching factor g' with St conversion in the branching emulsion polymerization at 80 °C (St/MHM/KPS = 100/2.0/0.5)

TD-SEC 分析结果. 总体而言,乳液聚合可以合成较窄分子量分布的高分子量支化聚合物,其分子量和 PDI 与线性聚合物相近. 在相同的苯乙烯和引发剂配比下,聚合物分子量和支化程度随支化单体 MHM 用量的增加而升高 (BPSt-1 到 BPSt-4),分子量分布相近,过高的 MHM 用量使得单位初级链上 MHM 单元太多而导致交联 (BPSt-5). 在相同的苯乙烯和支化单体配比下,随着引发剂用量的增加,聚合物分子量因链自由基寿命缩短而降低,而分子量分布相近 (BPSt-6 到 BPSt-9);

过低的引发剂用量使得初级链太长,单位初级链上含有过多的 MHM 单元而发生交联 (BPSt-5),而在较低的温度下实施反应则因为引发剂分解速度变慢,链自由基寿命延长而得到更高分子量的聚合物 (BPSt-13). 在相同的单体, MHM 和引发剂配比下,降低乳化剂的用量,不仅降低聚合物的分子量,而且使聚合物的分子量分布变宽 (BPSt-7, BPSt-11 和 BPSt-12),但是过高的乳化剂用量却使体系发生交联 (BPSt-10). 这是因为乳化剂用量减少,聚合粒子数减少,2 个初级自由基进入同一个聚合物粒子的时间间隔变短,即链自由基寿命变短,因而使得初级链变短,体系中产生不含 MHM 单元的初级链,他们不能转化为支化分子而产生残留,最终导致聚合物分子量下降、分子量分布变宽. 相反,过高的乳化剂用量将使得聚合粒子数过多,链自由基寿命过长,过长的初级链将含有太多的 MHM 单元,最终交联. 同时,我们还认为交联是由于聚合反应后期,随着聚合粒子体积和黏度的增大,反应偏离了理想的乳液聚合反应行为,即一个粒子内同时含有两个甚至更多的链增长自由基,发生了支化大分子链自由基之间的偶合终止反应,而过多的支化大分子链自由基间的偶合终止将导致交联^[18].

Table 1 TD-SEC analysis results of the obtained polymers^a

Sample No.	<i>T</i> (°C)	Feed ratio in mol (St/R-SH/Initiator)	Conv _n . St (%)	<i>M</i> _{n,SEC}	<i>M</i> _{w,MALLS}	PDI	<i>g'</i>
LPSt-1	80	100:0.0:0.5	95	287000	1252000	3.25	1.0
LPSt-2	80	100:2.0:1.0	96	8500	215100	17.5	1.0
BPSt-1	80	100:0.5:0.25	99	136300	1345000	4.86	0.75
BPSt-2	80	100:0.75:0.25	95	145700	1602000	4.91	0.72
BPSt-3	80	100:1.0:0.25	94	155100	1738000	4.71	0.66
BPSt-4	80	100:1.25:0.25	95	183200	2023000	4.78	0.60
BPSt-5	80	100:2.0:0.25	Gelation				
BPSt-6	80	100:2.0:0.5	94	144900	2184000	4.42	0.52
BPSt-7	80	100:2.0:1.0	96	111500	1245000	4.09	0.58
BPSt-8	80	100:2.0:1.5	92	92700	1032000	4.53	0.56
BPSt-9	80	100:2.0:2.0	98	68800	874200	3.99	0.55
BPSt-10 ^b	80	100:2.0:1.0	Gelation				
BPSt-11 ^b	80	100:2.0:1.0	96	94400	1095000	4.46	0.56
BPSt-12 ^b	80	100:2.0:1.0	95	49700	636000	6.18	0.72
BPSt-13	70	100:2.0:1.5	93	124400	1564000	4.56	0.53

^a R-SH = MHIB for L-2; R-SH = MHM for BPSt-1 to BPSt-13; ^bThe weight ratios of St/water/LAS for BPSt-10, BPSt-11 and BPSt-12 are 100/200/9, 100/200/5 and 100/200/3, respectively

3 结论

以 MHM 为链转移剂单体经乳液聚合合成支

化聚苯乙烯,在一定的单体和支化单体配比下,可以通过乳化剂用量控制乳胶粒子数量,调节反应前期因链转移反应生成的初级链的长度和单位初

级链上的 MHM 单元含量,使初级链均参加后续聚合反应生成支化聚合物而不残留,最终合成分子量分布相对较窄的高分子量支化聚合物. 与文献报道的结果相比较,链转移单体存在下的乳液聚合反应可以合成分子量更高、分子量分布更窄的支化聚合物 ($M_{n,SEC} > 1.4 \times 10^5$, $M_{w,MALLS} > 2.0 \times 10^6$, $PDI < 4.5$),而且由 Zimm 相对支化因子 g'

表征的聚合物支化程度也很高. 在一定的反应条件下,增加乳化剂用量、降低聚合反应温度或者引发剂的浓度都有利于合成较窄分子量分布的高分子量支化聚合物,但是过高的乳化剂用量、或者过低的引发剂浓度则会使反应初期生成的初级链太长,单位初级链上带有过多的 MHM 单元,最终因为支化大分子间的过度偶联而发生交联.

REFERENCES

1 Yan D Y, Gao C, Frey H. Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 15 ~ 21

2 Tan Huimin (谭惠民), Luo Yunjun (罗运军). Hyperbranched Polymers (超支化聚合物). Beijing (北京): Chemical Press (化学工业出版社), 2005. 233 ~ 234

3 Fréchet J M J, Gitsov I, Aoshima S, Leduc M R, Grubbs R B. Science, 1995, 269 (25): 1080 ~ 1083

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

5 Yang H J, Jiang B B, Huang W Y, Zhang D L, Kong L Z, Chen J H, Liu C L, Gong F H, Yu Q, Yang Y. Macromolecules, 2009, 42 (16): 5976 ~ 5982

6 Chen Zhi (陈智), Wang Xiaolong (王晓龙), Zou You (邹游), Yang Yijun (杨一君), Ran Rong (冉蓉). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (5): 451 ~ 458

7 Pan Huili (潘会立), Xue Xiaoqiang (薛小强), Huang Wenyan (黄文艳), Liu Yun (刘云), Jiang Bibiao (蒋必彪). Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2012, 28 (3): 13 ~ 16

8 Gong H D, Huang W Y, Zhang D L, Gong F H, Liu C L, Yang Y, Chen J H, Jiang B B. Polymer, 2008, 49 (19): 4101 ~ 4108.

9 Sun M, Pan C Y. Sci China Chem, 2010, 53: 2440 ~ 2451

10 Zheng Yiliang (郑逸良), Xue Xiaoqiang (薛小强), Huang Wenyan (黄文艳), Zhu Jian (朱剑), Jiang Bibiao (蒋必彪). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (4): 398 ~ 403

11 Sun Jiayue (孙佳悦), Huang Wenyan (黄文艳), Xue Xiaoqiang (薛小强), Zhai Guangqun (翟光群), Kong Lizhi (孔立智), Chen Jianhai (陈建海), Yang Ynag (杨扬), Zhang Dongliang (张东亮). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (7): 749 ~ 753

12 Baudry R, Sherrington D C. Macromolecules, 2006, 39 (4): 1455 ~ 1460

13 Jiang L, Huang W Y, Xue X Q, Yang H J, Jiang B B, Zhang D L, Fang J B, Chen J H, Yang Y, Zhai G Q, Kong L Z, Wang S F. Macromolecules, 2012, 45 (10): 4092 ~ 4100

14 Wang Shifeng (王士峰), Huang Wenyan (黄文艳), Xue Xiaoqiang (薛小强), Jiang Li (江力), Jiang Bibiao (蒋必彪). Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2012, 28 (2): 16 ~ 19

15 Liu J H, Wang Y S, Fu Q, Zhu X G, Shi W F. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46 (4): 1449 ~ 1459

16 Massa D J, Shriner K A, Turner S R, Voit B I. Macromolecules 1995, 28 (9): 3214 ~ 3222

17 Ren Q, Gong F H, Zhang D L, Shi X X, Fang J B, Jiang B B. J Appl Polym Sci, 2008, 109 (3): 1618 ~ 1624

18 Huang W Y, Yang H J, Xue X Q, Jiang B B, Chen J H, Yang Y, Pu H T, Liu Y, Zhang D L, Kong L Z, Zhai G Q. Polym Chem, 2013, 4 (11): 3204 ~ 3211

19 Burchard W, Schmidt M, Stockmayer W H. Macromolecules, 1980, 13 (5): 1265 ~ 1272

Studies on the Radical Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Chain Transfer Monomer

Wen-yan Huang, Wei-xin Tian, Dong-liang Zhang, Jian-hai Chen, Yang Yang,
Hong-jun Yang, Xiao-qiang Xue, Jin-long Guo, Bi-biao Jiang*

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract Radical emulsion polymerization in the presence of 3-mercapto hexyl methacrylate (MHM) as the chain transfer monomer has been carried out in this study. Potassium persulfate was used as the initiator, and sodium dodecyl benzene sulfate was used as the emulsifier. The obtained polymers were characterized using ^1H -NMR and triple-detection size exclusion chromatography. The primary chain length and the average MHM content per primary chain can be adjusted by the polymerization parameters. At the same feed ratio of monomer/branching agent, the molecular weight of the primary chain and its average MHM content will be increased with increase of emulsifier concentration and decrease of polymerization temperature or initiator concentration, which is beneficial to preparing branched vinyl polymers with high molecular weights and relatively narrow polydispersities because of high conversion of the primary chain into branched molecules. Excess high emulsifier concentration, low polymerization temperature or low initiator concentration will result in gelation because of excess coupling reaction between branched molecules. Compared with results reported in the literature, branched polymers with considerably higher molecular weights and relatively narrower polydispersities have been obtained without gelation at high monomer conversions because no primary chains remain.

Keywords Chain transfer monomer, Branched polystyrene, Radical polymerization, Emulsion polymerization

* Corresponding author; Bi-biao Jiang, E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn