



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102746478 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 201210243061. 1

(22) 申请日 2012. 07. 13

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路
388 号

(72) 发明人 许少宏 高翔 罗英武

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 周烽

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006. 01)

C08F 2/24 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2013091565 A1, 2013. 06. 27,

CN 102304207 A, 2012. 01. 04,

EP 1801158 B1, 2012. 01. 25,

US 2010261832 A1, 2010. 10. 14,

CN 101016363 A, 2007. 08. 15,

EP 1463765 A1, 2004. 10. 06,

审查员 谭磊

权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物
及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物及制备方法, 本发明采用乳液聚合体系, 运用可逆加成断裂链转移自由基聚合技术, 以丙烯酸正丁酯为软段, 苯乙烯与 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯的无规共聚物为硬段, 制备得到嵌段共聚物胶乳。本发明流程设备简单, 过程环保节能; 采用两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂, 其兼具链转移试剂与乳化剂双重功能, 既实现了对单体聚合的良好控制, 又避免了传统乳化剂的使用; 反应无阻聚期, 反应速度快且最终转化率高; 过程胶粒增长稳定; 产物硬段玻璃化温度最高可达 155℃, 在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景。

1. 一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物,其特征在于,其结构式表达为: $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-b-(MeMBL-co-St)_{n_5}-R$;其中, AA_{n_1} 中, AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元, n_1 为 AA 的平均聚合度, $n_1=20-60$; St_{n_2} 中, St 为苯乙烯单体单元, n_2 为 St 的平均聚合度, $n_2=3-10$; $(MeMBL-co-St)_{n_3}$ 中, MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物, MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元, St 为苯乙烯单体单元, MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1, n_3 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度, $n_3=130-500$; nBA_{n_4} 中, nBA 为丙烯酸正丁酯单体单元, n_4 为 nBA 的平均聚合度, $n_4=200-1600$; $(MeMBL-co-St)_{n_5}$ 中, MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物, MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元, St 为苯乙烯单体单元, MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1, n_5 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度, $n_5=130-500$; R 为烷基二硫代酯基团或烷基三硫代酯基团, 上述嵌段共聚物以粒子形式稳定分散在水中, 粒子平均体均直径为 80 ~ 140 nm。

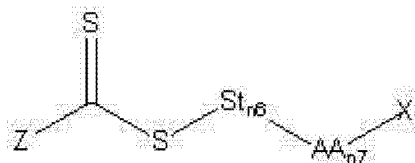
2. 一种权利要求 1 所述含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物的可逆加成断裂链转移乳液聚合制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1):将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相,再与由 3.4-11 重量份 St、1.8-9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合;将反应器温度升至 50-80℃,保持搅拌,通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂,引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液,继续反应 15-40 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-R$ 聚合物;

(2):第一步反应结束后,加入 7-25 重量份的水,以 0.4-1.4 重量份/分钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应,反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释,滴加时间和反应时间共 60-120 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-R$ 嵌段共聚物;

(3):第二步反应结束后,补加 0-10 重量份的水,以 0.1-0.6 重量份/分钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应,滴加时间和反应时间共 90-140 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-b-(MeMBL-co-St)_{n_5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

3. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合制备方法,其特征在于,所述的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构通式为:



其中 St 为苯乙烯单体单元, AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元, Z 为碳原子数从四到十二的烷硫基、烷基、苯基或苄基, X 为异丙酸基、乙酸基、2-膦基乙酸基或 2-胺基乙酸基; n_6 为苯乙烯单体单元的平均聚合度, $n_6=3 \sim 10$, n_7 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元的平均聚合度, $n_7=20 \sim 60$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合方法,其特征在于,所述的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂为分子量在 1000 ~ 6000 之间的两亲性齐聚物。

5. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合,其特征在于,所述的水溶性引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢或过氧化氢的衍生物。

6. 根据权利要求 2 所述的可逆加成断裂链转移乳液聚合,其特征在于所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种嵌段共聚物材料,尤其涉及一种可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物胶乳的方法。

背景技术

[0002] 热塑性弹性体作为一类在室温下具有橡胶弹性,高温下又具有塑料加工方便特点的聚合物材料,其市场需求增长快速,其中尤以苯乙烯类嵌段共聚物的需求最大。据报道,2013 年苯乙烯类嵌段共聚物的市场需求预计将达到 200 万吨/年,接近全球热塑性弹性体市场需求的一半。但是,苯乙烯类嵌段共聚物的耐热温度受限于聚苯乙烯链段的玻璃化温度(100℃),当温度接近 100℃ 时,聚合物的力学性能急剧下降,因此合成具有更高玻璃化温度(T_g)硬段的嵌段共聚物是拓宽其应用领域的关键,本专利通过引进 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯(γ -methyl- α -methylene- γ -butyrolactone, MeMBL) 单体与苯乙烯共聚的方法来实现。MeMBL 是一种可由生物质原料制备的新型单体,该单体均聚物的玻璃化温度高达 210-227℃,若将其与苯乙烯共聚,可以提高聚苯乙烯硬段的玻璃化温度,进而合成出具有更高玻璃化温度(T_g)硬段的苯乙烯类嵌段共聚物,有望作为高耐热性的热塑性弹性体来使用,在电线包覆层、热空气导管、汽车发动机衬垫和密封圈等领域拥有巨大的市场前景。

[0003] 传统苯乙烯类嵌段共聚物的合成方法主要有阴离子聚合与阳离子聚合。但是,这两种聚合方法对反应原料的纯度要求较高,反应过程需要高真空条件且一般要在低温下进行;另一方面,离子共聚的研究较少,其实际应用多限于用少量第二单体进行改性,而直接由乙烯基单体来制备嵌段共聚物对于阴离子聚合或阳离子聚合而言仍然是极大的挑战。因此,与自由基聚合相比,阴离子聚合与阳离子聚合无论在节能环保方面,还是在聚合实施条件方面都存在着巨大的劣势。

[0004] 而在二十世纪 90 年代才发展起来的可控/活性自由基聚合(controlled/living radical polymerization, CLRP) 技术,已经成为学术研究热点并受到工业界的广泛关注。其中,可逆加成断裂链转移自由基聚合法(reversible addition fragmentation chain transfer radical polymerization, RAFT) 以其广泛的单体适用范围和温和的反应条件而被誉是为当今最有工业化前景的活性自由基聚合技术。RAFT 技术通过增长自由基的可逆蜕化转移可以非常有效地控制单体的聚合,实现聚合物微结构(如合成嵌段共聚物等)及聚合度的可控调节。其可应用于多种单体的均聚与共聚体系,几乎对所有的乙烯基单体都适用,并且反应条件与传统自由基聚合无异,适用于本体聚合、溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合等多种反应体系。其中,工业上自由基聚合过程中多采用乳液聚合体系,因为乳液体系具有许多优点,如以水为介质,利于传热,环保安全,乳胶粘度低,便于管道输送和连续生产;分子链增长在胶束或胶粒的隔离相中进行,因此自由基寿命长,兼具高速与高聚合度的特点;反应得到的胶乳可直接使用,例如作为水乳胶、粘结剂、纸张、皮革、织物处理剂等。两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂是由小分子可逆加成断裂链转移试剂依次与亲水性单体

和亲油性单体聚合得到,由于自身的两亲性,大分子可逆加成断裂链转移试剂既可以充当链转移试剂又可以充当乳化剂,应用于乳液聚合体系中可以避免传统乳化剂的使用,从而防止生产过程中泡沫的产生并降低成本。因此,若能将 RAFT 技术与乳液体系两者相结合,便有望为制备高耐热性苯乙烯类嵌段共聚物提供一条绿色环保、产物可控,具有良好工业化应用前景的聚合路线。

[0005] 然而,RAFT 乳液聚合体系却存在着诸如胶体失稳、缓聚与阻聚、分子量分布较宽以及实际分子量与理论分子量之间存在明显偏差等问题。Gilbert 等人利用聚丙烯酸-聚丙烯酸丁酯两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂,以饥饿法进料进行苯乙烯的 RAFT 半连续乳液聚合,解决了乳液失稳问题,但过程复杂且实际分子量与理论分子量之间偏差较大,没能制备出嵌段共聚物;Charleux 等人利用含聚环氧乙烷大分子可逆加成断裂链转移试剂进行苯乙烯间歇乳液聚合,反应 22.7 小时时最终转化率只有 66.7%。而其他文献报道的苯乙烯间歇乳液聚合体系中所采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂如聚苯乙烯-聚乙烯基苯基三乙基氯化铵两嵌段可逆加成断裂链转移试剂、聚二乙基甲基丙烯酸乙胺单嵌段可逆加成断裂链转移试剂、聚环氧乙烷-聚二乙基甲基丙烯酸乙胺两嵌段可逆加成断裂链转移试剂等均未能表现出对分子量的任何可控性。文献报道中苯乙烯 RAFT 乳液聚合失败的主要原因在于其采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂亲水亲油链段长度比例设计不当,必须通过加碱中和才能溶于水中,反应结果表现为反应阻聚期长,反应速度慢且最终转化率低,产物分子量失控且分子量分布较宽,乳液体系失稳,因而不能很好地合成高分子量聚合物和嵌段共聚物。而罗英武等设计并合成了具有较长亲水性链段的聚丙烯酸-聚苯乙烯两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂,不需中和即可溶解在水中,通过在乳液聚合过程中后补加碱液,使得其亲水性链段的羧基电离,产生静电稳定作用,提高了胶乳粒子的稳定性,过程反应速率快且最终转化率高,产物实际分子量符合理论量设计值且分子量分布较窄,并已成功制备出了聚(苯乙烯-b-丙烯酸丁酯-b-苯乙烯)三嵌段共聚物。但是,由于其聚苯乙烯嵌段的玻璃化温度只有约 100℃,这将极大地限制该类材料在高温领域的应用。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物及制备方法。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0008] 一种含玻璃化温度高于 100℃ 嵌段的嵌段共聚物,其结构式表达为: $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-b-(MeMBL-co-St)_{n_5}-R$;其中, AA_{n_1} 中, AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元, n_1 为 AA 的平均聚合度, $n_1=20-60$; St_{n_2} 中, St 为苯乙烯单体单元, n_2 为 St 的平均聚合度, $n_2=3-10$; $(MeMBL-co-St)_{n_3}$ 中, MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物, MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元, St 为苯乙烯单体单元, MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1, n_3 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度, $n_3=130-500$; nBA_{n_4} 中, nBA 为丙烯酸正丁酯单体单元, n_4 为 nBA 的平均聚合度, $n_4=200-1600$; $(MeMBL-co-St)_{n_5}$ 中, MeMBL-co-St 为 MeMBL 与 St 的无规共聚物, MeMBL 为 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体单元, St 为苯乙烯单体单元, MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4-1:1,

n_5 为 MeMBL-co-St 共聚物的平均聚合度, $n_5=130-500$; R 为烷基二硫代酯基团或烷基三硫代酯基团, 上述嵌段共聚物以粒子形式稳定分散在水中, 粒子平均体均直径为 $80 \sim 140\text{nm}$ 。

[0009] 一种可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度大于 100°C 嵌段的嵌段共聚物胶乳的方法, 包括如下步骤:

[0010] 第一步: 将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 3.4-11 重量份 St、1.8-9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 $50-80^\circ\text{C}$, 保持搅拌, 通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂, 引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液, 继续反应 15-40 分钟, 得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(\text{MeMBL-co-St})_{n3}-R$ 聚合物。

[0011] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 7-25 重量份的水, 以 0.4-1.4 重量份/分钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应, 反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释, 滴加时间和反应时间共 60-120 分钟, 得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(\text{MeMBL-co-St})_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。

[0012] 第三步: 第二步反应结束后, 补加 0-10 重量份的水, 以 0.1-0.6 重量份/分钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应, 滴加时间和反应时间共 90-140 分钟, 得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(\text{MeMBL-co-St})_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(\text{MeMBL-co-St})_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

[0013] 本发明的有益效果是, 本发明利用乳液体系, 结合可逆加成断裂链转移活性自由基聚合技术, 来制备分子量可控、胶体稳定性高的含玻璃化温度大于 100°C 嵌段的嵌段共聚物胶乳。具有以下几个特点:

[0014] 1、以水为分散介质, 利于传热, 环保安全, 乳胶粘度低, 便于管道输送和连续生产;

[0015] 2、方法所采用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂兼具链转移试剂与乳化剂的双重功能, 既实现了对单体聚合的良好控制, 又避免了传统乳化剂的使用;

[0016] 3、反应无阻聚期, 反应速度快, 各段单体转化率高, 有利于提高生产效率;

[0017] 4、通过在第一段反应中期补加碱液提高了乳液稳定性, 胶粒增长稳定, 粒子数保持恒定, 不存在二次成核现象且粒径分布较窄;

[0018] 5、方法制得的共聚物硬段玻璃化温度高于 100°C (硬段 T_g 可由共聚组成进行调控, 最高可达 155°C), 在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景;

[0019] 6、反应得到的胶乳可直接作为水乳胶, 粘结剂, 纸张、皮革、织物处理剂等使用。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明实施例 1 三个步骤得到的聚合物的 GPC 曲线图;

[0021] 图 2 是本发明实施例 1 得到的嵌段共聚物的红外光谱图;

[0022] 图 3 是本发明实施例 1 得到的嵌段共聚物胶乳的透射电镜图;

[0023] 图 4 是本发明实施例 1-7 得到的嵌段共聚物的 DSC 曲线图。

具体实施方式

[0024] 本发明可逆加成断裂链转移乳液聚合制备含玻璃化温度高于 100°C 嵌段的嵌段共

聚物胶乳的方法,包括以下步骤:

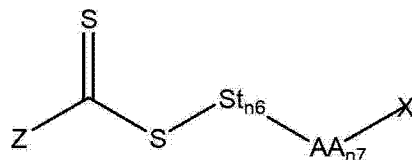
[0025] 第一步:将 0.6-2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂搅拌溶于 30-90 重量份的水中形成均匀水相,再与由 3.4-11 重量份 St、1.8-9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 50-80℃,保持搅拌,通氮气 30-60 分钟后加入 0.01-0.04 重量份的水溶性引发剂,引发聚合 10-25 分钟时加入含 0.07-0.27 重量份碱的水溶液,继续反应 15-40 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-R$ 聚合物。

[0026] 第二步:第一步反应结束后,加入 7-25 重量份的水,以 0.4-1.4 重量份/分钟的速率滴加 14-36 重量份的 nBA 单体后继续反应,反应过程中补加 0-30 重量份的水进行稀释,滴加时间和反应时间共 60-120 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-R$ 嵌段共聚物。

[0027] 第三步:第二步反应结束后,补加 0-10 重量份的水,以 0.1-0.6 重量份/分钟的速率滴加 3.4-12 重量份 St 与 1.9-9.5 重量份 MeMBL 的混合单体后继续反应,滴加时间和反应时间共 90-140 分钟,得到 $AA_{n_1}-b-St_{n_2}-b-(MeMBL-co-St)_{n_3}-b-nBA_{n_4}-b-(MeMBL-co-St)_{n_5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

[0028] 步骤 1 中,两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构通式为:

[0029]



[0030] 其中 St 为苯乙烯单体单元,AA 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元,Z 为碳原子数从四到十二的烷硫基、烷基、苯基或苄基,X 为异丙酸基、乙酸基、2-胍基乙酸基或 2-胺基乙酸基; n_6 为苯乙烯单体单元的平均聚合度, $n_6=3 \sim 10$, n_7 为甲基丙烯酸单体单元或丙烯酸单体单元的平均聚合度, $n_7=20 \sim 60$ 。

[0031] 所述的水溶性引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢或过氧化氢的衍生物。所述的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠或碳酸氢钾。

[0032] 各步的单体转化率由重量法测得。

[0033] 各步乳胶粒子的粒径及粒径分布测试在 Malvern ZETASIZER 3000 HAS 粒度仪上进行,乳胶粒子数由下式计算:

$$[0034] \quad N_p = \frac{6m}{\pi d_p D_v^3}$$

[0035] 式中, N_p 为乳胶粒子数,m 为聚合物质量(g_{Latex}^{-1}), d_p 为聚合物密度, D_v 为体均粒径。粒径分布系数为体均粒径与数均粒径的比值。

[0036] 设计分子量由下式计算:

$$[0037] \quad M_{n,th} = \frac{m \cdot x}{[RAFT]} + M_{n,RAFT}$$

[0038] 其中, $M_{n,th}$ 指各步反应结束时乳液中聚合物分子量的设计值,m 为此步反应所加单体的总质量,x 为转化率,[RAFT] 为反应开始前所加的两亲性可逆加成断裂链转移试剂的物质的量, $M_{n,RAFT}$ 为两亲性可逆加成断裂链转移试剂的分子量。

[0039] 聚合物的分子量表征在凝胶渗透色谱 Waters1525-2414-717GPC 仪器上进行,洗脱液为四氢呋喃,以窄分布聚苯乙烯标样进行校正。

[0040] 嵌段共聚物的特征官能团由 Nicolet5700 红外光谱仪表征得到。

[0041] 聚合物乳胶粒形貌采用 JOEL JEMACRO-123 透射电子显微镜表征,测试电压为 80kV。

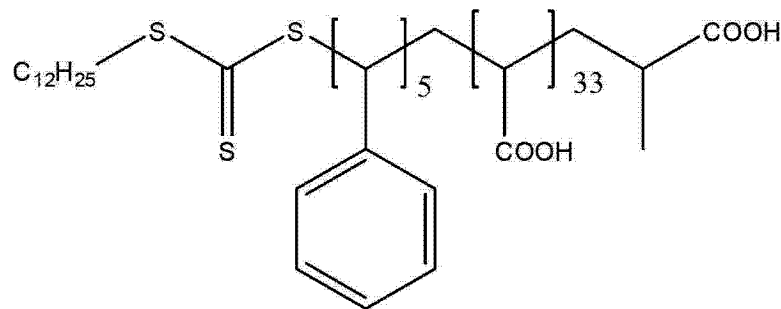
[0042] 嵌段共聚物的 Tg 测定在 TA Q200 仪器上进行,使用氮气氛围,以 10°C/min 的升温速率从 -80°C 加热到 200°C。

[0043] 实验证明,本发明制备的嵌段共聚物硬段玻璃化温度高于 100°C,最高可达 155°C,在高耐热性热塑性弹性体领域有良好的应用前景;可直接作为水乳胶,粘结剂,纸张、皮革、织物处理剂等使用。

[0044] 下面根据附图和实施例详细描述本发明,本发明的目的和效果将变得更加明显。

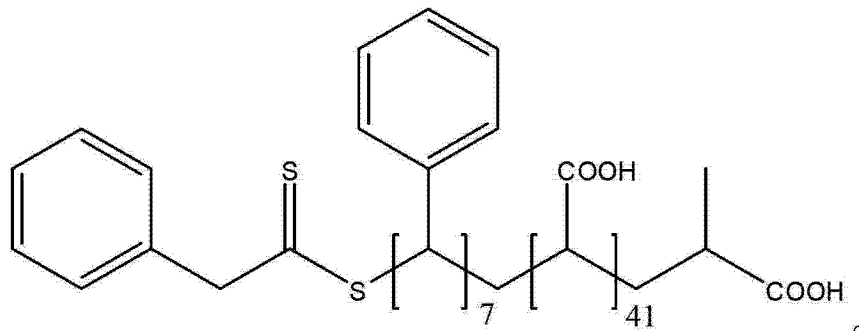
[0045] 本发明实施例中所用的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂的化学结构式为:

[0046]



[0047] 或

[0048]



[0049] 实施例 1 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-25K-30K,其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

[0050] 第一步:将 1.9 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1)搅拌溶于 85 重量份的水中形成均匀水相,再与由 11 重量份 St、6 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70°C,保持搅拌,通氮气 30 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾,引发聚合 20 分钟时加入含 0.2 重量份氢氧化钠的水溶液,继续反应 20 分钟,得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

[0051] 第二步:第一步反应结束后,加入 10 重量份的水,以 1 重量份/分钟的速率滴加 15 重量份的 nBA 单体,反应 66 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

[0052] 第三步:第二步反应结束后,以 0.3 重量份/分钟的速率滴加 12 重量份 St 与 6.5 重量份 MeMBL 的混合单体,反应 116 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

[0053] 如表 1 中实施例 1 数据所示,各步的反应时间较短且转化率很高,随着反应的进行,乳胶粒的粒径在不断增大,同时粒子数保持恒定且粒径分布很窄,证明体系稳定,不存在二次成核现象。由表 2 中实施例 1 数据可知,各步所得聚合物分子量的实测值符合设计值,共聚物的分子量在逐步增长,且最终的分子量分布相对较窄,表明方法良好地控制了单体的聚合,如图 1 所示,各嵌段的分子量呈现单峰且在逐步增长,证明得到了嵌段共聚物。图 2 中,共聚物各嵌段的特征官能团出峰明显,证明产物为设计产物。如图 3 所示,反应最终得到的是粒径均一、形貌良好的乳胶粒子。图 4 中 30K-25K-30K ($[MeMBL]:[St] = 1:2$) 的 DSC 曲线在 $-55^{\circ}C$ 附近与 $135^{\circ}C$ 附近有明显的玻璃化转变吸热峰,也证明了产品为设计的结构,且显示出高的硬段玻璃化温度。

[0054] 实施例 2 ($(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 30K-70K-30K,其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

[0055] 第一步:将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1)搅拌溶于 62 重量份的水中形成均匀水相,再与由 7.5 重量份 St、4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 $70^{\circ}C$,保持搅拌,通氮气 40 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾,引发聚合 20 分钟时加入含 0.17 重量份氢氧化钠的水溶液,继续反应 20 分钟,得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。

[0056] 第二步:第一步反应结束后,加入 7 重量份的水,以 1.4 重量份/分钟的速率滴加 15 重量份的 nBA 单体,过程补加 14 重量份的水进行稀释,反应 73 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。

[0057] 第三步:第二步反应结束后,补加 10 重量份的水,以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 7.5 重量份 St 与 4.2 重量份 MeMBL 的混合单体,反应 93 分钟(包括单体滴加时间)后得到

[0058] $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

[0059] 各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。

[0060] 实施例 3 ($(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 30K-90K-30K,其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):

[0061] 第一步:将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1)搅拌溶于 62 重量份的水中形成均匀水相,再与由 7.5 重量份 St、4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 $70^{\circ}C$,保持搅拌,通氮气 30 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾,引发聚合 20 分钟时加入含 0.16 重量份氢氧化钠的水溶液,继续反应 20 分钟,得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。

[0062] 第二步:第一步反应结束后,加入 10 重量份的水,以 1 重量份/分钟的速率滴加 20 重量份的 nBA 单体,过程补加 30 重量份的水进行稀释,反应 94 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。

[0063] 第三步:第二步反应结束后,补加 10 重量份的水,以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 7.5 重量份 St 与 4 重量份 MeMBL 的混合单体,反应 138 分钟(包括单体滴加时间)后得到

- [0064] $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。
- [0065] 各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。
- [0066] 实施例 4 ($(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 15K-70K-15K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):
- [0067] 第一步: 将 1.6 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1) 搅拌溶于 38 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 4.7 重量份 St、2.7 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 60 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 20 分钟时加入含 0.17 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。
- [0068] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 20 重量份的水, 以 1 重量份/分钟的速率滴加 35 重量份的 nBA 单体, 过程补加 30 重量份的水进行稀释, 反应 75 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。
- [0069] 第三步: 第二步反应结束后, 补加 9 重量份的水, 以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 4.9 重量份 St 与 2.7 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 95 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。
- [0070] 各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。
- [0071] 实施例 5 ($(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 15K-35K-15K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:2):
- [0072] 第一步: 将 2.4 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1) 搅拌溶于 57 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 7 重量份 St、3.8 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 30 分钟后加入 0.04 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 20 分钟时加入含 0.27 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。
- [0073] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 10 重量份的水, 以 1 重量份/分钟的速率滴加 26 重量份的 nBA 单体, 过程补加 15 重量份的水进行稀释, 反应 64 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。
- [0074] 第三步: 第二步反应结束后, 补加 8 重量份的水, 以 0.3 重量份/分钟的速率滴加 7.4 重量份 St 与 4 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 97 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。
- [0075] 各步的反应时间、转化率、乳胶粒粒径、粒子数及粒径分布如表 1 所示。各步所得聚合物的设计分子量、实测分子量及分子量分布如表 2 所示。DSC 曲线如图 4 所示。
- [0076] 实施例 6 ($(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}$ 三嵌段设计分子量为 30K-25K-30K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:1):
- [0077] 第一步: 将 2 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1) 搅拌溶于 65 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 8.4 重量份 St、9 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 40 分钟后加入 0.03 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 15 分钟时加入含 0.26 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 15 分钟, 得到

AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

[0078] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 10 重量份的水, 以 1.2 重量份 / 分钟的速率滴加 15 重量份的 nBA 单体, 反应 65 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

[0079] 第三步: 第二步反应结束后, 以 0.3 重量份 / 分钟的速率滴加 8.7 重量份 St 与 9.5 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 97 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

[0080] 图 4 中 30K-25K-30K ([MeMBL]:[St] = 1:1) 的 DSC 曲线在 -55℃ 附近与 155℃ 附近有明显的玻璃化转变吸热峰, 显示出高的硬段玻璃化温度。

[0081] 实施例 7 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-70K-30K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4):

[0082] 第一步: 将 1.3 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1) 搅拌溶于 60 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 9 重量份 St、2.4 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 70℃, 保持搅拌, 通氮气 30 分钟后加入 0.02 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 25 分钟时加入含 0.16 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 40 分钟, 得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

[0083] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 28 重量份的水, 以 0.6 重量份 / 分钟的速率滴加 28 重量份的 nBA 单体, 反应 97 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

[0084] 第三步: 第二步反应结束后, 补加 8 重量份的水, 以 0.56 重量份 / 分钟的速率滴加 9.7 重量份 St 与 2.6 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 111 分钟(包括单体滴加时间)后得到

[0085] AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

[0086] 图 4 中 30K-70K-30K ([MeMBL]:[St] = 1:4) 的 DSC 曲线在 -55℃ 附近与 115℃ 附近有明显的玻璃化转变吸热峰, 显示出高的硬段玻璃化温度。

[0087] 实施例 8 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 45K-70K-45K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:1):

[0088] 第一步: 将 0.7 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(1) 搅拌溶于 55 重量份的水中形成均匀水相, 再与由 4 重量份 St、4.5 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 50℃, 保持搅拌, 通氮气 50 分钟后加入 0.01 重量份的过硫酸钾, 引发聚合 10 分钟时加入含 0.07 重量份氢氧化钠的水溶液, 继续反应 20 分钟, 得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R 聚合物。

[0089] 第二步: 第一步反应结束后, 加入 15 重量份的水, 以 0.4 重量份 / 分钟的速率滴加 14 重量份的 nBA 单体, 反应 74 分钟(包括单体滴加时间)后得到 AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R 嵌段共聚物。

[0090] 第三步: 第二步反应结束后, 补加 10 重量份的水, 以 0.2 重量份 / 分钟的速率滴加 4 重量份 St 与 4.5 重量份 MeMBL 的混合单体, 反应 116 分钟(包括单体滴加时间)后得到

[0091] AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R 嵌段共聚物胶乳。

[0092] 实施例 9 ((MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5} 三嵌段设计分子量为 30K-200K-30K, 其中 MeMBL 与 St 的单元数之比为 1:4):

[0093] 第一步:将 6 重量份的两亲性大分子可逆加成断裂链转移试剂(2)搅拌溶于 30 重量份的水中形成均匀水相,再与由 4 重量份 St、1.1 重量份 MeMBL 组成的油相一起倒入反应器中搅拌混合。将反应器温度升至 80℃,保持搅拌,通氮气 30 分钟后加入 0.01 重量份的过硫酸钾,引发聚合 20 分钟时加入含 0.07 重量份氢氧化钠的水溶液,继续反应 40 分钟,得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-R$ 聚合物。

[0094] 第二步:第一步反应结束后,加入 25 重量份的水,以 0.4 重量份/分钟的速率滴加 36 重量份的 nBA 单体,过程补加 15 重量份的水进行稀释,反应 120 分钟(包括单体滴加时间)后得到 $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-R$ 嵌段共聚物。

[0095] 第三步:第二步反应结束后,补加 9 重量份的水,以 0.1 重量份/分钟的速率滴加 4 重量份 St 与 1.1 重量份 MeMBL 的混合单体,反应 110 分钟(包括单体滴加时间)后得到

[0096] $AA_{n1}-b-St_{n2}-b-(MeMBL-co-St)_{n3}-b-nBA_{n4}-b-(MeMBL-co-St)_{n5}-R$ 嵌段共聚物胶乳。

[0097] 表 1:嵌段共聚物胶乳制备过程各步的转化率及乳胶粒子演变情况

[0098]

实施例		反应时间 /min	转化率	粒径/nm	粒子数 (LogNp)/ $\frac{1}{\sqrt{L_{max}}}$	粒径分布
1	第一步	40	91%	71.3	14.82	1.13
	第二步	66	100%	84.5	14.81	1.10
	第三步	116	94%	95.9	14.80	1.03
2	第一步	40	92%	68.8	14.85	1.16
	第二步	73	96%	91.9	14.83	1.13
	第三步	93	87%	100.4	14.75	1.08
3	第一步	40	94%	75.1	14.74	1.07
	第二步	94	100%	100.9	14.72	1.11
	第三步	138	96%	107.8	14.67	1.14
4	第一步	40	94%	61.5	14.96	1.03

[0099]

	第二步	75	97%	91.4	14.83	1.01
	第三步	95	100%	94.1	14.82	1.03
5	第一步	40	95%	61	14.99	1.03
	第二步	64	100%	82.7	14.94	1.02
	第三步	97	95%	89.5	14.89	1.01

[0100] 表 2:嵌段共聚物胶乳制备过程各步分子量的演变情况

[0101]

实施例		设计分子量/(g·mol ⁻¹)	实测分子量/(g·mol ⁻¹)	分子量分布
1	第一步	29 500	28 300	1.76
	第二步	55 100	55 800	1.81
	第三步	84 600	78 600	2.40
2	第一步	29 600	29 400	1.74
	第二步	97 000	104 500	2.46
	第三步	122 400	133 000	2.50
3	第一步	30 500	28 800	1.78
	第二步	121 900	146 900	3.75
	第三步	149 500	155 200	3.33
4	第一步	17 100	18 100	1.53
	第二步	85 000	100 700	2.05
	第三步	100 100	107 000	1.98
5	第一步	17 100	17 400	1.51
	第二步	52 200	58 000	1.76
	第三步	66 500	82 200	1.85

[0102] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

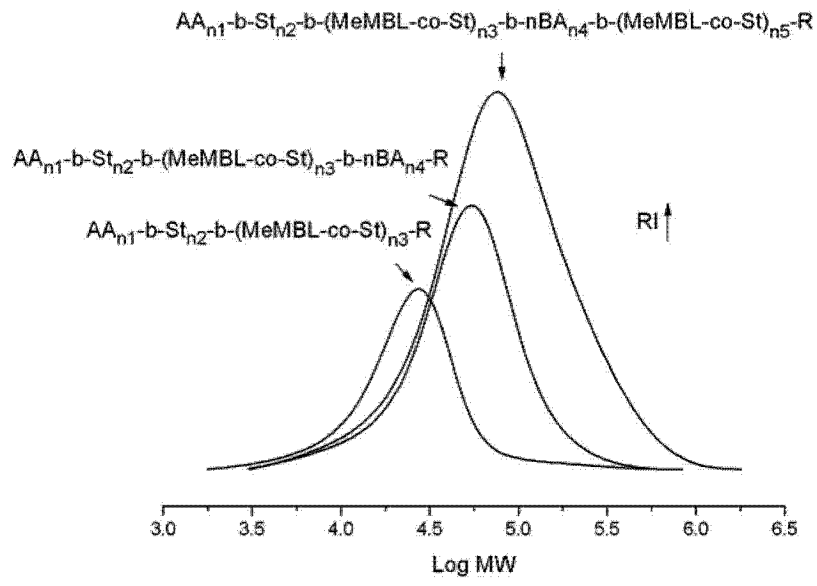


图 1

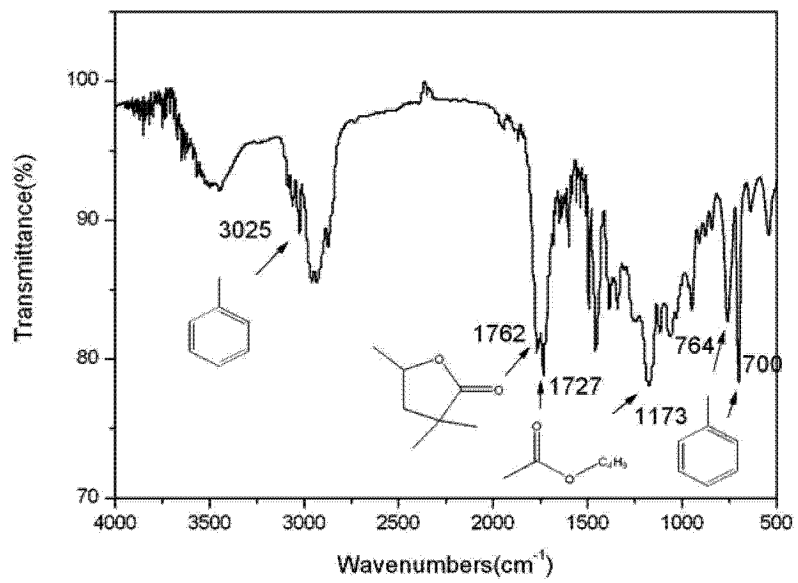


图 2

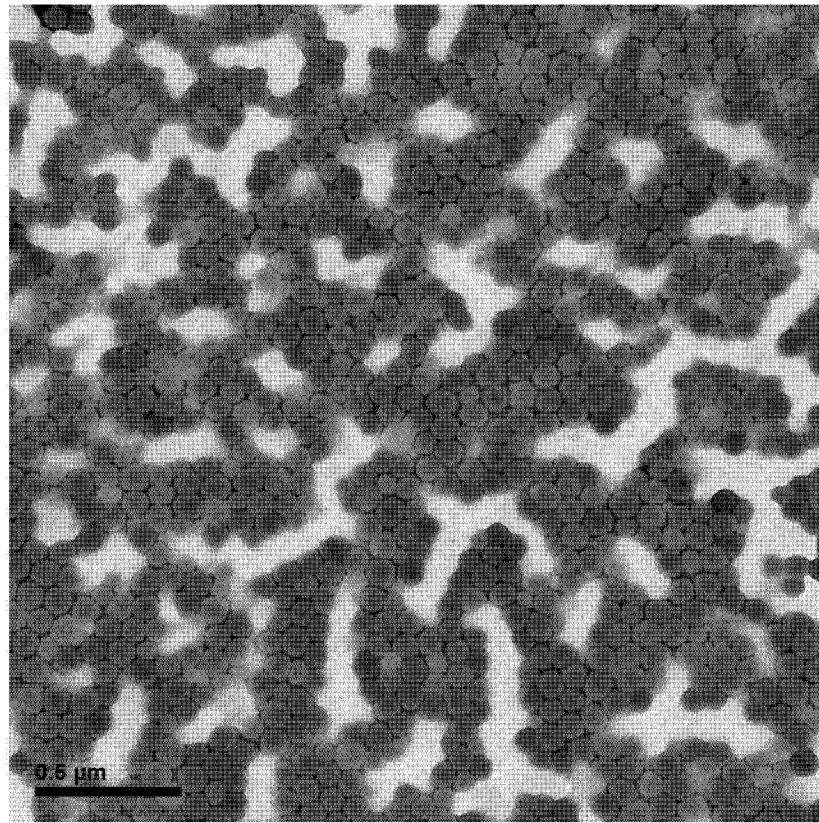


图 3

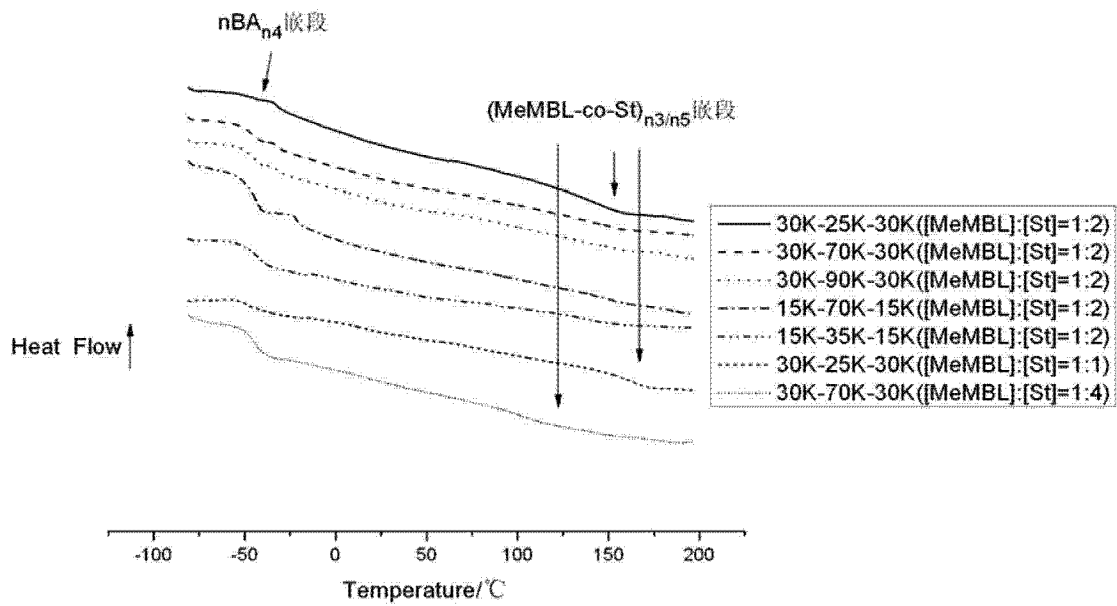


图 4