

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 2/22
C08F 20/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99111298.9

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 12 日 [11] 授权公告号 CN 1149228C

[22] 申请日 1999. 7. 10 [21] 申请号 99111298. 9
[30] 优先权
[32] 1998. 7. 10 [33] FR [31] 98/08916
[32] 1999. 3. 30 [33] FR [31] 99/03941
[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72] 发明人 B · 沙勒乌克斯 M · 朗萨洛特
R · 皮尔里 J · P · 韦龙
S · 丹尼
审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 22 页

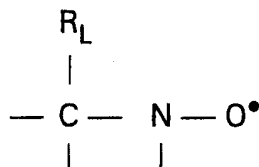
[54] 发明名称 在一种稳定的自由基存在下乳液聚合法

[57] 摘要

本发明关于至少一种经自由基方法可以聚合的单体的乳液聚合方法，它包括一个液体水相和一个液体有机相，所述水相含至少 50%(重量)的水，所述液体有机相包括 50%(重量)以上的在一种稳定的自由基存在下要聚合的单体(一种或多种)。用快速控制聚合法，本发明制得一种能含一些丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单元的聚合物颗粒胶乳。

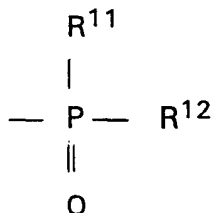
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、在一种稳定的自由基和一种乳化剂的存在下，至少一种可以用
 自由基方法聚合的单体乳液聚合方法，乳液包括一个至少含 50%重量水
 5 的液体水相和一个含 50%重量以上的要聚合的单体的液体有机相，其中
 通入的所述稳定的自由基使得 $SFR \times F_{SFR}$ 为 $1 \cdot 10^{-1}$ 至 $1 \cdot 10^{-3}$ 摩尔/摩尔
 单体， SFR 为稳定的自由基的摩尔数， F_{SFR} 为稳定的自由基的官能度，
 并且通入一种额外的引发剂使得 $AMO \times F_{AMO}$ 为 $1 \cdot 10^{-4}$ 至 $1 \cdot 10^{-1}$ 摩尔/
 摩尔单体， AMO 为引发剂的摩尔数和 F_{AMO} 为引发剂的官能度，所述 $[F_{SFR}$
 10 $\times SFR]/[F_{AMO} \times AMO]$ 为 0.1 至 5，以及相对于单体总量而言，通入的乳
 化剂为 1~10%重量，稳定的自由基含连接链



15

其中 R_L 基分子量介于 40~450，并且 R_L 可以用结构式表示



20

其中 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同，可以选自烷基、环烷基、烷氧基、
 芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基、芳烷基、卤素，所述方法的 PH
 低于 7，并至少部分地，在低于 100℃ 下进行。

- 25 2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于稳定的自由基是 N-叔丁基-
 1-二乙基磷酰基-2，2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于稳定的自由基在 25℃
 下可溶于水，其溶解度为至少 0.1g/l 水。

4、根据权利要求 3 的方法，其特征在于稳定的自由基在 25℃ 下可

溶于水，其溶解度为至少 1g/l 水。

5、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于通入在 25℃下可溶于水相中的自由基聚合引发剂，其溶解度为至少 1g/l 水。

6、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于稳定的自由基可以以稳定的自由基形式或分子形式通入聚合介质中，分子含有在聚合时能生成稳定的自由基的基团。

7、根据权利要求 6 的方法，其特征在于通入聚合介质的稳定的自由基至少部分地与乳化剂相连，因而乳化剂至少部分是带生成稳定的自由基的基团。

8、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于乳液是一种微乳液。

9、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于所述单体是丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

10、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于不同的各种单体连续通入聚合介质中以便生成嵌段聚合物。

11、根据权利要求 10 的方法，其特征在于在加新的单体时加入引发剂。

12、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于至少部份地，在 85~130℃之间进行。

13、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于 PH 保持在 5 和 7 之间。

14、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于 PH 介于 6 和 7 之间。

15、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于聚合由丙烯酸酯类单元开始。

16、根据权利要求 1 的方法，其特征在于全部在低于 100℃下进行。

17、根据权利要求 1-4 任一项的方法，其特征在于至少部分地在低于 95℃下进行。

18、根据权利要求 17 的方法，其特征在于全部在低于 95℃下进行。

在一种稳定的自由基存在下乳液聚合法

5 技术领域

本发明涉及在一种稳定的自由基和一种乳化剂的存在下，至少一种可以用自由基方法聚合的单体乳液聚合方法。

发明内容

10 本发明涉及在一种稳定的自由基和一种乳化剂的存在下，至少一种可以用自由基方法聚合的单体乳液聚合方法，乳液包括一个至少含 50%重量水的液体水相和一个含 50%重量以上的要聚合的单体的液体有机相，其中通入的所述稳定的自由基使得 $SFR \times F_{SFR}$ 为 $1 \cdot 10^{-1}$ 至 $1 \cdot 10^{-3}$ 摩尔/摩尔单体，SFR 为稳定的自由基的摩尔数， F_{SFR} 为稳定的自由基的官能度，并且通入一种额外的引发剂使得 $AMO \times F_{AMO}$ 为 $1 \cdot 10^{-4}$ 至 $1 \cdot 10^{-1}$ 摩尔/摩尔单体，AMO 为引发剂的摩尔数， F_{AMO} 为引发剂的官能度，所述 $[F_{SFR} \times SFR]/[F_{AMO} \times AMO]$ 为 0.1 至 5，以及

15 相对于单体总量而言，通入的乳化剂为 1~10%重量。

根据本发明的方法，其中稳定的自由基含连接链

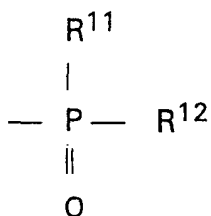


其中 R_L 基分子量大于 15。

根据本发明的方法，其中 R_L 基分子量大于 30。

根据本发明的方法，其中 R_L 基分子量介于 40~450。

25 根据本发明的方法，其中 R_L 可以用结构式表示



其中 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同，可以选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基、芳烷基、卤素。

根据本发明的方法，其中稳定的自由基是 N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基。

5 根据本发明的方法，其中稳定的自由基在 25°C 下可溶于水，其溶解度为至少 0.1g/l 水。

根据本发明的方法，其中稳定的自由基在 25°C 下可溶于水，其溶解度为至少 1g/l 水。

根据本发明的方法，其中通入在 25°C 下可溶于水相中的自由基聚合引发
10 剂，其溶解度为至少 1g/l 水。

根据本发明的方法，其中稳定的自由基可以以稳定的自由基形式或分子形式通入聚合介质中，分子含有在聚合时能生成稳定的自由基的基团。

根据本发明的方法，其中通入聚合介质的稳定的自由基至少部分地与乳化剂相连，因而乳化剂至少部分是带生成稳定的自由基的基团。

15 根据本发明的方法，其中乳液是一种微乳液。

根据本发明的方法，其中所述单体是丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

根据本发明的方法，其中不同的各种单体连续通入聚合介质中以便生成嵌段聚合物。

根据本发明的方法，其中在加新的单体时加入引发剂。

20 根据本发明的方法，其中至少部份地，在 85~130°C 之间进行。

根据本发明的方法，其中 PH 保持在 5 和 8.5 之间。

根据本发明的方法，其中 PH 低于 7。

根据本发明的方法，其中 PH 介于 6 和 7 之间。

根据本发明的方法，其中聚合由丙烯酸酯类单元开始。

25 根据本发明的方法，其中至少部分地，在低于 100°C 下进行。

根据本发明的方法，其中全部在低于 100°C 下进行。

根据本发明的方法，其中至少部分地在低于 95°C 下进行。

根据本发明的方法，其中全部在低于 95°C 下进行。

本发明关于至少一种经自由基或者说游离基途径可以聚合的单体在一种稳定的自由基的存在下的乳液聚合方法，它包括一个液体水相和一个液体有机相，所述水相含至少 50%（重量）的水，所述液体有机相含 50%（重量）以上的要聚合的单体（一种或多种）。用快速控制聚合的方法，本发明制得一种聚合物颗粒胶乳。得到的聚合物多分散性（重均分子量与数均分子量之比， M_w/M_n ）低。如果数均分子量随单体转变成聚合物的转化程度呈直线升高的话，聚合过程受到控制。越是离开线性，则控制越不好。控制的聚合系统同样是一个活的聚合系统，因此可以得到嵌段共聚物。本发明特别可以制得含有丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯型嵌段的序列聚合物。

10 乳液含有一个水相和一个有机相。水相含至少 50%（重量）的水。液体有机相在各聚合瞬间均含 50%（重量）以上的等待聚合的单体。

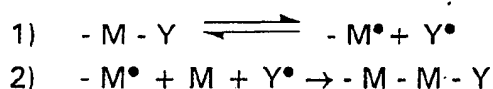
乳液同样含一种乳化剂和最好一种自由基聚合引发剂。

水相是乳液连续相，因此有机相处于小滴形式的分散状。

乳液包含一种稳定的自由基。

15 不要将稳定的自由基与寿命短暂（几秒钟）的自由基相混，后者如由常用的聚合引发剂的如过氧化物、氢氧化物和偶氮型的引发剂得到的自由基。聚合引发剂自由基趋向于加速聚合。相反地，稳定的自由基通常趋向于减缓聚合。通常可以讲，从本发明的意义上，如果不是聚合引发剂，和如果在使用本发明的条件下，自由基是稳定的，自由基平均寿命至少 5 分钟。在此寿命过程中，稳定的自由基分子一直交替自由基状态和通过共价键连在聚合物链上的基的状态。当然，最好稳定的自由基在本发明范围内整个使用过程内都呈良好的稳定性。通常，在环境温度下，稳定的自由基可以在自由基状态分离。稳定的自由基足够稳定以便其自由基状态可以用光谱法表征。

20 在聚合中稳定的自由基生成一个与增长的聚合物链可逆的键。在聚合物链端，稳定的自由基一直交替由共价键连在所述链上的基的状态和从所述链离开的稳定的自由基状态，后一状态为了按下边过程嵌入一个单体单元：

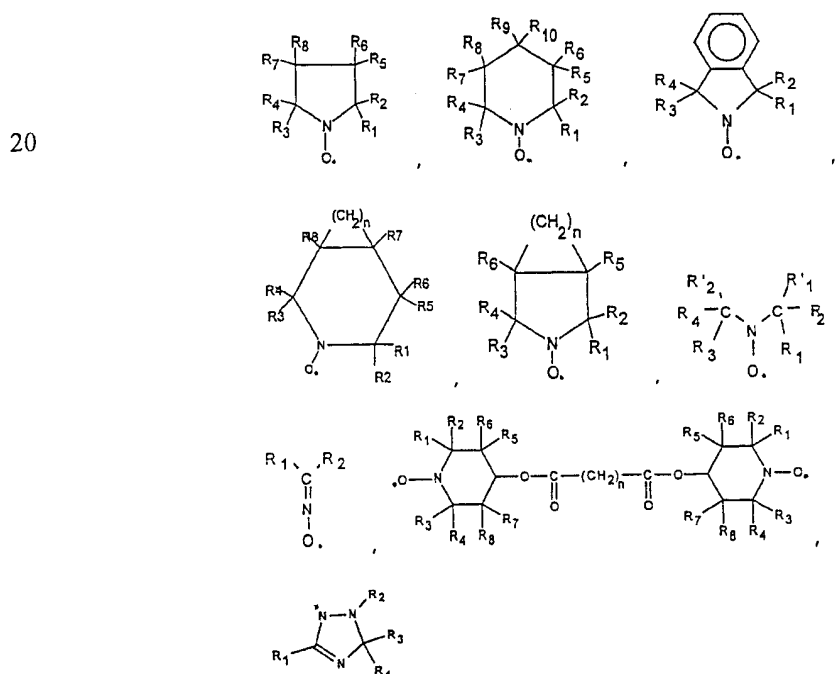


- 5 其中, $-M$ 代表一个链增长的单体单元, M 代表一个单体单元和 $Y^{\bullet}$ 代表对于后者为单官能的情况下稳定的自由基 ($F_{\text{SFR}}=1$, F_{SFR} 代表稳定的自由基的官能度, 即在同样的呈自由基状态的稳定的自由基分子上的位置数)。这个过程重复目的是在增长链和稳定的自由基之间嵌入单体来增加聚合物链。

提请注意稳定的自由基的概念为专业人员所知, 是指持续对在周围环境中的空气和湿度无反应性的那样一种基, 纯的基可以在环境温度下使用和贮存,
 10 不用比大多数化学商品更多的当心 (有关此问题见 D. Griller et K. Ingold, Accounts of Chemical Research, 1976, 9, 13-19, 或者 Organic Chemistry of Stable Free Radicals, A. Forrester et Coll., Academic Press, 1968)。

稳定的自由基系列明显包括为了单体贮存用作自由基聚合抑制剂的化合物
 15 和稳定的硝酰基, 即含有 $=N-O^{\bullet}$ 基。

可以用由下列式表示的基作为稳定的自由基:



其中 n 代表一个整数 (非零), R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_1 和 R'_2 可以相同或不同, 代表一个氢原子、一个卤原子 (如氯、溴或碘), 一个直线的、分支的或环形的、饱和的或不饱和的烃基, 如烷基或苯基, 或一个酯基-COOR 或一个烷氧基-OR, 一个磷酸酯基-PO (OR)₂, 或一个聚合物链例如可以是一个聚

5 (甲基) 丙烯酸烷基酯链如聚甲基丙烯酸甲酯、聚二烯链如聚丁二烯、聚烯烃链如聚乙烯或者聚丙烯, 但是优选聚苯乙烯链, 其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 可以相同或者不同, 可以选自 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R'_1 和 R'_2 相同类的基, 另外也可以代表羟基-OH、酸基如-COOH 或-PO (OH)₂ 或者-SO₃H。

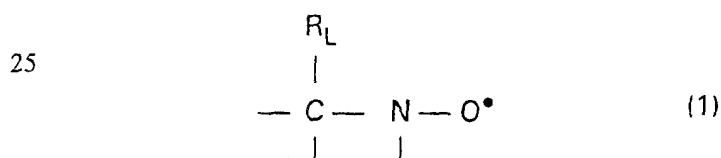
特别是, 稳定的自由基可以是 Ciba 精细化学品公司提供的 2, 2, 5, 5-四

10 甲基-1-吡咯烷基氧 (PROXYL)、2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶基氧 (TEMPO)、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶基氧 (4-羟基 TEMPO) 或双 (1-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯 (CXA 5415)。

稳定的自由基同样选自下列化合物:

- N-叔丁基-1-苯基-2-甲基丙基硝基氧化物或称氮氧基(意指 nitroxide),
- 15 -N-叔丁基-1-(2-萘基)-2-甲基丙基硝基氧化物,
- N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物,
- N-叔丁基-1-二苄基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物,
- N-苯基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物,
- N-苯基-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基硝基氧化物,
- 20 -N-(1-苯基-2-甲基丙基)-1-二乙基膦酰基-1-甲基乙基硝基氧化物,
- 4-氧代-2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶基氧,
- 2, 4, 6-三-叔丁基苯氧基。

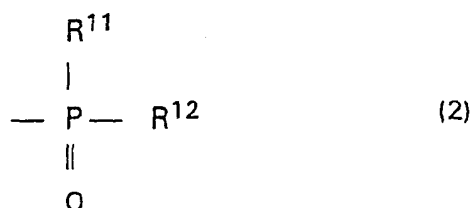
稳定的自由基优选含下式的连接链:



其中 R_L 基代表分子量大于 15。例如 R_L 基可以选自前边对 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R'^1 和 R'^2 所考虑的基 (从它们代表分子量大于 15 起)。相对于硝基氧基的氮原子而言, 一价的 R_L 基表示处于 β 位。式 (1) 中碳原子和氮原子的剩余价可以

30

- 与各种基相联,例如氢原子、烃基如含1~10个碳原子的烷基、芳基或芳烷基。不排除在式(1)中碳原子和氮原子之间用一个二价基中间相连,形成一个环。然而,式(1)中碳原子和氮原子之间剩余价优选连接在一些一价基上。优选地, R_L 基代表分子量大于30。例如, R_L 基可以为分子量40~450之间。例如,
- 5 R_L 基可以是含磷酰基的一个基,所述 R_L 可以用下列表示:



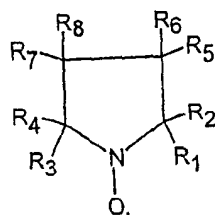
10

其中 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同,可以选自烷基、环烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、芳烷氧基、全氟烷基、芳烷基,和可以有1~20个碳原子。 R^{11} 和 R^{12} 同样可以是一个卤素原子如氯或溴或氟或碘。 R_L 同样可以至少含有一个芳环如苯基或萘基一样,后者可以例如由含1~4个碳原子的烷基所取代。

- 15 稳定的自由基可以通入以便 $(SFR) \times F_{(SFR)}$ 由 $1 \cdot 10^{-1}$ 至 $1 \cdot 10^{-3}$ 摩尔/摩尔单体, (SFR) 代表在乳液中稳定的自由基的摩尔数, $F_{(SFR)}$ 代表稳定的自由基的官能度,即表示基的状态的在同一个稳定的自由基分子上位置数目。

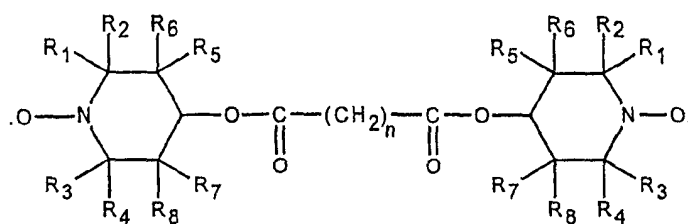
作为官能度 F_{SFR} 等于1的稳定的自由基例子,可以指出由

20



所表示的分子,其 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 代表烷基。

- 25 作为官能度 F_{SFR} 等于2的稳定的自由基例子,可以指出由



30

所表示的分子，其 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 基代表烷基， n 为整数（非零）。

优选地，按照至少 0.1g/l 和 1g/l 水更好，稳定的自由基于 25℃ 下可溶于水。

- 5 所有的聚合引发剂，如有机过氧化物和氢过氧化物，例如二苯甲酰过氧化物或二枯基过氧化物或 3, 3-二（叔戊基过氧）-丁酸乙酯都是可用的。同样也可以提出以下化合物作为引发剂：

-下列偶氮衍生物：

偶氮双（异丁腈），

- 10 4, 4'-偶氮双（4-氰基戊酸），

2, 2'-偶氮双（2-脒基丙烷）二盐酸盐，

-过盐类，特别是过硫酸盐如过硫酸钾（ $K_2S_2O_8$ ）或过硫酸铵，

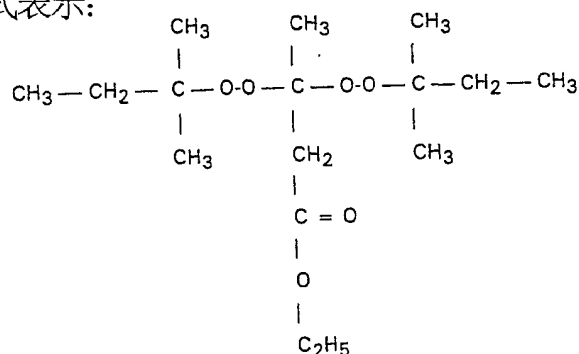
-氧化还原对如 Fe^{2+}/H_2O_2 , POH/Ce^{4+} （此处 R 为有机基如烷基或芳基）， $K_2S_2O_8/Fe^{2+}$, $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ 。

- 15 优选引发剂为可水溶的，即其在水相中的溶解度于 25℃ 下至少为 1g/l。当乳液不是微乳化时，对于引发剂溶解度的这条件更为重要。可以在水相中加第三种物质以便提高引发剂在所述水相中的溶解度。例如，假如引发剂是 4, 4'-偶氮双（4-氰基戊酸），第三种物质可以是氢氧化钠、氢氧化钾或氨。第三种物质可以按照一摩尔第三种物质/摩尔引发剂的量存在在水相中。

- 20 可以通入引发剂以便使 $(AMO) \times F_{AMO}$ 由 $1 \cdot 10^4$ 至 $1 \cdot 10^1$ 摩尔/摩尔单体， (AMO) 代表引发剂的摩尔数， F_{AMO} 为引发剂的官能度，即呈现各种引发剂分子能再生的自由基状态的位置数目。

作为官能度 F_{AMO} 为 2 的引发剂实例，可以提出 $K_2S_2O_8$ 。

- 25 作为官能度 F_{AMO} 为 4 的引发剂，可以提出 3, 3-二（叔-戊基过氧）-丁酸乙酯，可由下式表示：



30

因为它含有两个各能生成两个呈游离态的位置的连接链-O-O-, 就是-O·。

优选 $[F_{\text{SFR}} \times (\text{SFR})] / [F_{\text{AMO}} \times (\text{AMO})]$ 为0.1~5。

稳定的自由基可以以稳定的自由基形式或分子形式通入聚合介质之中, 分子含有在聚合时能生成稳定的自由基的基团。

5 例如, 对于当在聚合介质中通入含有可以用-A-Y 来代表的基的分子的情况下, 所述基能在聚合时生成稳定的自由基 Y·; 必须考虑在开始时通入的全部 -A-Y 基, 在上边所述的 (SFR) 数量的确定范围之内。无论如何在此例范围之内, 如果在生成 Y· 的同时, -A· 基是一种聚合引发剂, 同样应该考虑在开始通入的全部-A-Y 基在前边提到的 (AMO) 数量的确定范围之内。

10 在聚合时能生成稳定的自由基 Y· 的那样的-A-Y 基化合物可以是乳化剂本身。那样的一种带有稳定的自由基生成基的乳化剂可以在一种稳定的自由基和能取下烃链上的一个质子的自由基引发剂的存在下, 将含有优选至少有 5 个碳原子的烃链的乳化剂进行热处理得到。那样的热处理例如可以在含 $4 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^2$ 摩尔的乳化剂、 $4 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^2$ 摩尔引发剂、 $4 \cdot 10^2 \sim 1 \cdot 10^1$ 摩尔溶剂的一种介质上于 $70 \sim 150^\circ\text{C}$, 优选 $80 \sim 125^\circ\text{C}$ 下进行。

15 那样的引发剂可以是一种有机过氧化物或氢过氧化物, 例如可选自下列化合物。

异丙基单过氧化碳酸叔丁酯,

2-乙基己基单过氧化碳酸叔丁基酯,

20 过氧化二枯基,

叔丁基过氧化物,

1, 1 二(叔丁基过氧化) 环己烷,

1, 1 二(叔丁基过氧化) -3, 3, 5-三甲基环己烷,

叔丁基过氧化乙酸酯,

25 枯基叔丁基过氧化物,

叔丁基过氧化苯甲酸酯,

叔丁基过氧化-2 乙基己酸酯。

优选地, 通入聚合介质的稳定的自由基至少部份地与乳化剂相连, 即乳化剂优选地至少部份是带生成稳定的自由基的基。

30 因此, 稳定的自由基特别有效, 使之有可能比用乳化剂不带稳定的自由基

的同样方法通入量更少。

烃链属于乳化剂的疏水部份。这种链可以是烷基型的、聚苯乙烯型的，或者可以是一个脂肪族链。

乳化剂是一种能稳定乳液的表面活性剂。在这类乳液常用的任何乳化剂均可使用。

乳化剂可以是阴离子、阳离子或非离子的。乳化剂可以是两性的或连四个碳原子的或季盐或含氟的表面活性剂。它可以选自烷基或芳基硫酸盐，烷基或芳基磺酸盐，脂肪酸盐，聚乙烯醇，多乙氧基脂肪醇。作为例子，乳化剂可以选自下列化合物：

- 10 -月桂基硫酸钠，
- 十二烷基苯磺酸钠，
- 硬脂酸钠，
- 壬基苯酚多乙氧基化物，
- 二己基磺基琥珀酸钠，
- 15 -二辛基磺基琥珀酸钠，
- 溴化月桂基二甲基铵，
- 月桂基酰胺基甜菜碱，
- 过氟辛基乙酸钾。

乳化剂同样可以是嵌段的或统计的或接枝的两亲共聚物，如苯乙烯磺酸钠共聚物，特别是聚苯乙烯-嵌-聚（苯乙烯磺酸钠）。

乳化剂通入聚合介质中的总量相对于单体的量而言为 1~10%。

乳液可以是一种微乳液，即乳液之中有机相形成直径不到 $2\mu\text{m}$ ，通常为 100~1000nm 的滴。

因为介质足够的剪应力和疏水聚合物以及助溶剂的存在，得到微乳液。

25 疏水聚合物应当溶于有机相，最好于 25℃ 下在水中的溶解度不到 $1\cdot 10^{-6}\text{g/l}$ 而且重均分子量至少等于 100000，例如介于 100000~400000。作为例子，疏水聚合物可以是聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯。

相对于要聚合的单体而言，疏水聚合物可以通入乳液量为 0.5~2%（重量）。

30 助溶剂具有至少 6 个碳原子的烃连接链，于 25° 下在水中的溶解度低于

1 • 10⁻⁶ 并在聚合温度下为液体。

如果助溶剂不含氟原子，烃连接链优选含 12 个碳原子。

作为例子，助溶剂可以是：

-十六烷，

5 -甲基丙烯酸十八酯，

-甲基丙烯酸十二酯，

-甲基丙烯酸全氟辛酯。

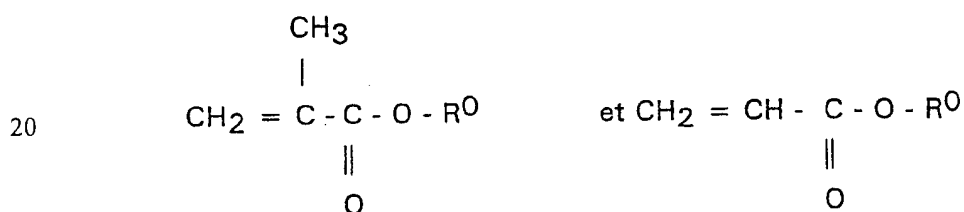
为了得到微乳液状态足够的剪应力可以通过例如超声达到用力搅拌来实现。通常在保持微乳液状态的同时，有可能将剪应力回到通常乳液剪应力来降
10 低剪应力。

单体意思是指任何经自由基方法可以聚合或共聚的单体。“单体”一词当然包括几种单体的混合物。

单体可以选自乙烯基、亚乙烯基、二烯基和烯炔类、烯丙基类单体。

乙烯基单体指（甲基）丙烯酸酯、乙烯基芳基单体、乙烯基酯、（甲基）
15 丙烯腈、（甲基）丙烯酰胺和一及二-（1~18 个碳原子的烷基）-（甲基）丙烯酰胺，以及马来酐和马来酸的一酯和二酯。

（甲基）丙烯酸酯特别分别为下式者：



其中 R⁰ 选自含 1~18 个碳原子的、线型的或分支的、伯、仲或叔烷基，含 5~18 个碳原子的环烷基（1-18 个碳原子的烷氧基）-1~18 个碳原子的烷基，（1~
25 18 个碳原子的烷基硫代）-1~18 个碳原子的烷基、芳基和芳烷基，这些基可以由至少一个卤原子（如氟）和/或至少一个羟基取代，在此羟基保护之后，上述烷基是线型的或分支的；（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、降冰片酯、异冰片酯。

作为有用的甲基丙烯酸酯例子，可以提出甲基丙烯酸甲酯、乙酯、2, 2, 2-三氟乙酯，正丙酯、异丙酯、正丁酯、仲丁酯、叔丁酯、正戊酯、异戊酯、
30 正己酯、2-乙基己酯、环己酯、辛酯、异辛酯、壬酯、癸酯、月桂酯、硬脂酯、

苯酯、苯甲酯、 β -羟基乙酯、异冰片酯、羟基丙酯、羟基丁酯。

作为上述式的丙烯酸例子，可以提出丙烯酸甲酯、乙酯、正丙酯、异丙酯、正丁酯、仲丁酯、叔丁酯、己酯、2-乙基己酯、异辛酯、3,3,5-三甲基己酯、壬酯、异癸酯、月桂酯、十八酯、环己酯、苯酯、甲氧基甲酯、甲氧基乙酯、乙氧基甲酯、乙氧基乙酯、全氟辛酯、二十二酯。

从本发明意义来讲乙烯基芳香族单体，意思是烯不饱和的芳香族单体如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-(羟基甲基)苯乙烯、4-乙基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯-3-甲基苯乙烯、3-叔丁基苯乙烯、2,4-二氯苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯和1-乙烯基萘。

作为乙烯基酯，可以提出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、氯乙烯和氟乙烯。

作为亚乙烯基单体，可以提出1,1-二氟乙烯。

二烯单体意思是由线型或环状的，共轭的或非共轭的二烯中选定的二烯，作为例子如丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,9-癸二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、2-烷基-2,5-降冰片二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-(2-丙烯基)-2-降冰片烯、5-(5-己烯基)-2-降冰片烯、1,5-环辛二烯、双环[2,2,2]辛-2,5-二烯、环戊二烯、4,7,8,9-四氢茚和异亚丙基四氢茚。

作为烯烃单体，可以提出乙烯、丁烯、己烯和1-辛烯。同样也可以提出含氟烯烃单体。

按本发明方法可以制得嵌段聚合物。实际上，用本发明方法将第一种单体聚合得到活的聚合物嵌段。将第一种活的聚合物嵌段置于第二种单体的聚合介质中有可能会在第一嵌段上接上另一种聚合物嵌段。这样有可能得到嵌段共聚物，例如含一个或几个聚苯乙烯嵌段和一个或几个聚丁二烯嵌段的共聚物，或者含一个或几个聚苯乙烯嵌段和一个或几个甲基丙烯酸酯类的嵌段和一个或几个丙烯酸酯类的嵌段的共聚物。

在实践中，可以在同一套设备中，在一些之后另一些地得到嵌段。在第一种单体消耗以便得到第一种嵌段时，通入用于制第二种嵌段的第二种单体就足够了，不停搅拌，不用冷却或其它的中断。当然，根据单体的性质，可以用各嵌段的生成条件，如乳液温度。

当然，在希望构成嵌段的单体聚合介质中放置活聚合物有可能连结与希望连在活聚合物上同样多的嵌段。

因此，本发明同样关于一种嵌段聚合物的制备方法，此法至少有按照本发明的一步，得到第一种活的嵌段，所述活嵌段置于在至少有另外一种希望构成连接在第一种嵌段上的嵌段的单体存在下，以便形成活的二嵌段，按照希望得到的嵌段数目，这样连续下去。

因此，本发明说明书同样关于一种二嵌段聚合物的制备方法，包括按本发明第一种单体聚合的一步，以便得到第一种活的嵌段，接着一步，在其中第一种活嵌段置于第二种单体存在之下，第二种单体聚合以便生成连结在第一种嵌段上的第二种嵌段。

本发明说明书同样关于一种三嵌段聚合物的制备方法，包括在按照上述方法制得的二嵌段的存在下，第三种单体聚合的一步，以生成连接在二嵌段聚合物上的第三嵌段。

作为例子，可以得到下列嵌段聚合物：

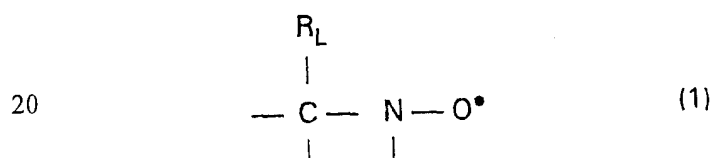
15 聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
聚苯乙烯-嵌段-聚苯乙烯磺酸酯，
聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酰胺，
聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酰胺，
聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚丙烯酸乙酯，
20 聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酸丁酯，
聚丁二烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
聚异戊二烯-嵌段-聚苯乙烯-共聚-丙烯腈，
聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯-共聚-丙烯腈，
聚苯乙烯-共聚-丙烯酸丁酯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
25 聚苯乙烯-嵌段-聚醋酸乙烯，
聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酸 2-乙基己酯，
聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯-共聚-丙烯酸羟乙酯，
聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
30 聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酸丁酯-嵌段-聚苯乙烯，

- 聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚苯乙烯，
 聚苯乙烯-嵌段-聚异戊二烯-嵌段-聚苯乙烯，
 聚丙烯酸全氟辛酯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯，
 取丙烯酸全氟辛酯-嵌段-聚苯乙烯，
 5 聚丙烯酸全氟辛酯-嵌段-聚丙烯酸二十二酯，
 聚丙烯酸全氟辛酯-嵌段-聚甲基丙烯酸硬脂基酯，
 聚丙烯酸正辛酯-嵌段-聚甲基丙烯酸甲酯。

对于制嵌段共聚物，以及用带有生成稳定的自由基的基的乳化剂的情况，有可能当加入新的单体，以提高聚合速度，加入数量为 $F_{AMO} \times (AMO)$ 介于
 10 $0 \sim 25 \cdot 10^{-2}$ 摩尔/摩尔新的单体（此量不包括为得到前一种或多种嵌段所用的引发剂的数量）的引发剂。“新的单体”，意思是指在序列聚合物内生成新的嵌段（因而不是第一嵌段）用的单体。

在本发明的范围之内，聚合物一词取其一般意思，因此包括均聚物、共聚物、三聚物以及聚合物的混合物。聚合一词也取其一般意思。

- 15 当要得到含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类的聚合单元（即“(甲基)丙烯酸酯”）的聚合物，和特别是当从丙烯酸酯单元开始聚合成共聚物时，如前所述，特别优选使用含下式连接链的稳定的自由基。



- 为了改善乳液的化学稳定性，特别是在酸性介质中单体降解减至最小，优选地在乳液中通入足够数量的“PH 缓冲剂”化合物以保持 PH 值为 5~8.5，
 25 优选为 6~7 之间。那样的一种化合物例如可以是磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 或者碳酸氢钠 ($NaHCO_3$)，或者 K_2CO_3 。

对于有水解趋势的硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)类的稳定的自由基来讲，根据酸性 PH 或碱性 PH 情况，PH 缓冲剂化合物同样可以用来避免这种分解或者如果有必要以控制的方式引趋降解。

- 30 如果 PH 是较低，即 PH 低于 7，与 PH 大于 7 的情况下进行的聚合相比，

聚合以更快的方式进行。因此，如果希望聚合速度更快的话，有可能在 PH 低于 7 以下，例如 2~4 之间进行聚合，已知这种作用同样由聚合控制不太好表现出来。

将含有：

- 5 -水，
- 引发剂，
- 乳化剂，可能是带生成稳定的自由基的基者的水相和含有：
- 单体，
- 任选有机溶剂，
- 10 -稳定的自由基（如果乳化剂不具有）
- 任选助溶剂的有机相搅拌混合可以得到乳液。

按照本发明的方法可以至少部份地在 50~140℃下，优选 85~130℃下进行。本发明方法是在足以避免乳液相沸腾和其各种组分基本上保持在乳液中（最低限度地减少各组分变成汽相）的压力下进行。

- 15 因此，本发明方法可以部分地，甚至于全部地在低于 100℃例如低于 95℃下进行。

根据本发明的方法得到一种聚合物胶乳。在这种胶乳之内，全部聚合物颗粒平均直径不到 2 μ m，通常介于 20~1000nm。

- 20 聚合物颗粒可以包括由至少两种不同的单体（至少其中一种是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯）聚合的单元。那样的聚合物同样可以包括一些由至少一种乙烯基芳香族单体和/或至少一种二烯单体聚合的单元。

因此聚合物颗粒可以包括由至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯聚合的单元和由既不是丙烯酸酯又不是甲基丙烯酸酯的单体聚合的单元。构成这些颗粒的聚合物可以是一种嵌段聚合物，特别是前边所列的聚合物中的一种。

- 25 根据本发明方法制得的颗粒含有以自由基形式或者以一种能生成稳定的自由基的基的形式的稳定的自由基。

稳定的自由基或能生成稳定的自由基的基的存在有助于改善聚合物的热稳定性。

具体实施方式

- 30 在以下实例中，使用了如下的表征技术：

- 单体成为聚合物的转化率：通过测定于干物质量，以加入的单体量报告，

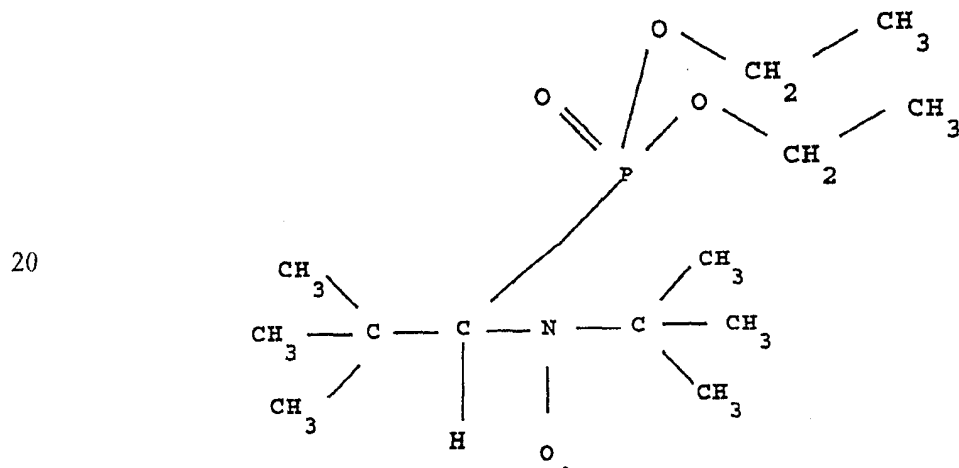
-颗粒平均直径：用光衍射法（设备 Malvern Zeta Sizer 4），

-聚合物分子量和多分散性：在聚合物经水洗除去水溶性物质之后，用空间排阻色谱法。用“水”色谱仪，四氢呋喃（THF）作洗提液。色谱仪装有四个 PL gel® 10 μ m（聚（苯乙烯）二乙烯基苯）柱（100、500、1000 和 100000Å）
5 和双检测（析射仪，和 254nm 的紫外线）。用标准聚苯乙烯样品进行校准。以 10mg/ml，流量为 1ml/分钟下注入聚合物。

实例 1 和 2

在一个装有搅拌系统和控温的双夹套玻璃反应器中，在搅拌下通入 199g
10 （即 11.1 摩尔）水，然后加 0.1245g（即 1.48×10^{-3} 摩尔） NaHCO_3 。当 NaHCO_3 完全溶于水中时，得到的溶液用氮鼓泡脱气 30~45 分钟以除去微量氧。反应器温度 90°C ，加入 0.427g（即 2.07×10^{-3} 摩尔）苯乙烯磺酸钠（SSNa），然后加入 23g（即 0.22 摩尔）混入如下结构式的 N-叔丁基-1-二乙基磷羧基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)的苯乙烯，

15



数量为 $[(\text{SFR}) \times F_{\text{SFR}}] / [(\text{AMO}) \times F_{\text{AMO}}]$ 之比相当于表 1 中所示数值，然后加入 0.182g（即 9.6×10^{-4} 摩尔）溶解在 5g 水中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ，再加入 0.254g（即 9.4×10^{-4} 摩尔）的溶解在 5g 水中的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，最后的加入表明聚合时间 0。为了：

-观察分子量随着转化率的变化，

30 -通过重量分析法来测定反应动力学，在整个反应过程中，取样(5ml)几次。

表 1 收集结果。在实例 2 情况中，在成核期之后，观察到数均分子量随转化率百分比的变化成基本上直线方式增长。

实例 n°	SFRxF _{SFR}	时间 (h)	转化率 (%)	Mn	Mw/Mn	颗粒直径 (nm)
	AMOf _{AMO}					
1	0	2	99.3	48357	2.97	108
2	0.6	5	21.1	1511	1.27	350
		6	28.5	13610	1.9	
		7	37.9	19476	1.66	
		8	44.1	24954	1.69	
		16	76.8		2.47	

表 1

5

实例 3 和 4

除了用 0.156g（即 1.86×10^{-3} 摩尔）NaHCO₃ 和用 0.307g（即 1.07×10^{-3} 摩尔）月桂基硫酸钠(SDS)代替 SSNa 外，操作如实例 1 和 2。

表 2 收集结果。

10 在实例 4 的情况中，在核化期之后，观察到随转化率百分比的变化数均分子量基本上呈线型增长，直到转化率百分比到大约 80%。

在实例 4 的情况中，观察到转化率约 80%时,pH 从在聚合开始 6.7 达到 4.6。

实例 n°	SFRxF _{SFR}	时间	转化率 (%)	Mn	Mw/Mn	颗粒直径 (nm)
	AMOf _{AMO}					
3	0	1 小时 30 分钟	100	145000	4	140
4	0.6	1 小时 30 分钟	11.8	3460	2.51	115.2
		2 小时	23.2	6762	2.23	
		2 小时 30 分钟	51.4	8500	2.88	
		3 小时	76.4	13086	2.76	
		4 小时 30 分钟	96.8		3.46	

表 2

实例 5 和 6

一方面将:

-23g (即 0.22 摩尔) 苯乙烯,

- 5 -N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)
数量如表 3 的 $(\text{SFR}) \times F_{\text{SFR}} / (\text{AMO}) \times F_{\text{AMO}}$ 所示, 或者 0 摩尔 (实例 5) 和
 3.12×10^{-4} 摩尔 (实例 6)。

-0.28g 平均分子量为 300000 的聚苯乙烯,

-1.152g (即 1.08×10^{-3} 摩尔) 十六烷混合制得一种有机溶液,

- 10 另一方面将:

-121.1g 水

-0.792g (即 2.75×10^{-3} 摩尔) 月桂基硫酸钠,-0.049g (即 2.6×10^{-4} 摩尔) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$,-0.069g (即 2.6×10^{-4} 摩尔) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合制备水溶液。

- 15 然后, 借助于磁性搅拌在 10 分钟内将两种溶液混合。再用特强力的超声
探头(400W 超声粉碎器, 参照国际标准局 OSI 1996/1997 目录 A65.900.10 第 370
页图示) 将混合物置于强湍流下 10 分钟, 以便得到滴大小为 100nm 的乳液。
再用氮鼓泡使乳液脱气 10 分钟除去微量氧。

- 20 然后将乳液放在预先加热到 90°C 并且在搅拌 (400 转/分钟) 下的 250ml
的双夹套玻璃反应器中。时间 0 相当于乳液通入热反应器中的时刻。在整个反
应过程中几次取样 5ml 以便;

-观察分子量随着转化率的变化,

-通过重量分析法来测定反应动力学。

表 3 收集了结果。

实例 n°	$\text{SFR} \times \text{F}_{\text{SFR}}$	时间 (h)	转化率 (%)	Mn	Mw/Mn	颗粒直径 (nm)
	$\text{AMO} \times \text{F}_{\text{AMO}}$					
5	0	1	92	127400	4	213
6	0.6	1	14	22550	3.48	100
		3	41.6	39540	2.55	
		5	55.6	56700	2.29	
		7	71.8	71000	2.82	
		9	87.9	88750	3.04	

表3

实例 7

A、制备带有生成稳定的自由基的基的乳化剂

5 a)制备聚（苯乙烯磺酸钠）嵌段

在装有搅拌和温度调节的 250ml 双夹套玻璃反应器中放入 23.9g 水和 71.7g 乙二醇，然后在其中溶解 28.72g（即 0.14 摩尔）苯乙烯磺酸钠单体，再加 0.1835g Na_2HPO_4 ，再加 0.44g（即 1.57×10^{-3} 摩尔）4, 4'-偶氮双（4-氰基戊酸）（ACVA），再加 0.8g（即 2.72×10^{-3} 摩尔）N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)，然后加 0.106g 苛性钠或氢氧化钠。随后用氮鼓泡脱气 10 分钟以除去微量氧。

反应器然后在 48 小时达到 125℃，接着冷却。生成的聚合物在甲醇中沉淀两次，再过滤并于 50℃真空干燥 24 小时。

b)制备聚苯乙烯-嵌段-聚（苯乙烯磺酸钠）嵌段共聚物:

15 在与 a)同样的反应器中，放入 7.5g 水和 22.5g 乙二醇的混合物，再加 5g 在 a)中制得的聚合物，溶解，再加 1g（即 9.6×10^{-3} 摩尔）苯乙烯，再加 0.8g（即 2.72×10^{-3} 摩尔）N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)。得到的溶液然后用氮鼓泡脱气 10 分钟除去微量氧。

反应器然后在 24 小时内达到 125℃，再冷却，用 20g 脱盐水稀释内装物。
20 然后于环境温度下将溶液通入真空转动蒸发器以除去可能存在的残余的苯乙烯单体。得到的溶液通用膜过滤 4 天（过滤量 1000g/摩尔）。最后共聚物在 50℃真空下用转动蒸发器完全蒸发溶剂（水-乙二醇）进行分离，然后于 50℃下真

空干燥 24 小时。

B, 经乳液聚合制备聚苯乙烯-嵌段-聚丙烯酸丁酯嵌段共聚物

- 在与前边相同的反应器中, 放入 104.7g 水、0.26g 在 A 中制得的乳化剂(由乳化剂链带一个生成稳定的自由基的基), 然后加 0.0135g (即 9.5×10^{-5} 摩尔)
- 5 Na_2HPO_4 (PH 缓冲化合物), 然后加 0.065g (即 6.25×10^{-4} 摩尔) 苯乙烯。

得到的溶液经氮鼓泡脱气 10 分钟以除去微量氧。

然后反应器在 7 小时内升温至 90°C , 这引起苯乙烯聚合。反应器保持 90°C , 加 22.5g (即 0.176 摩尔) 丙烯酸丁酯和 0.045g (即 2.36×10^{-4} 摩尔) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并于 90°C 下任其聚合 18 小时。

- 10 空间排阻色谱分析表明丙烯酸丁酯嵌段很好地连接在聚苯乙烯嵌段上。

实例 8

- 除了用同样摩尔数的 K_2CO_3 代替 NaHCO_3 之外, 操作同实例 4。聚合 7 小时得到 8.4% 转化率。得到平均颗粒直径为 375nm 的胶乳。当转化率达到 8.4%
- 15 时, 观察到 PH 由聚合开始的 7.5 达到 8.6。可以将此例与实例 4 对比。因此观察到 PH 值保持在 7 以上表现在聚合速度比较缓慢。

实例 9

- A) 制备带生成稳定的自由基的基的聚苯乙烯
- 20 在磁搅拌下在 100ml 三颈瓶中放入
- 50g (即 0.48 摩尔) 苯乙烯,
- 0.273g (1.66×10^{-3} 摩尔) 偶氮二异丁腈 (AIBN),
- 0.694g (即 2.36×10^{-3} 摩尔) N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)。
- 25 在环境温度下, 用氮脱气 1 小时, 再在搅拌之下 90°C 加热 4 个半小时。得到的产品在甲醇中沉淀, 然后过滤并在 50°C 下真空干燥。聚合物数均分子量 Mn 为 5200, 多分散性为 1.45。

B) 在 A) 中制得的带生成稳定的自由基的基的聚苯乙烯存在下微乳液聚合:

- 30 一方面, 将:

-23g（即 0.22 摩尔）苯乙烯，
-1.104g（即 4.88×10^{-3} 摩尔）十六烷，
-1.3g 在 A 中制得的带生成 N-叔丁基-1，1-二乙基膦酰基-2，2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)的基的聚苯乙烯，（总共带 2.5×10^4 稳定的自由基），
-0.01g（即 3.4×10^{-5} 摩尔）N-叔丁基-1-二乙基膦酰基-2，2-二甲基丙基硝基氧化物或氮氧基(nitroxide)混合，制得一种有机溶液。

另一方面，将：
-207g（即 11.5 摩尔）水，
-0.936g（即 3.25×10^{-3} 摩尔）月桂基硫酸钠
-0.156g（即 1.86×10^{-3} 摩尔）NaHCO₃
混合，制备一种水溶液。

这两种溶液然后借助于磁性搅拌进行混合 10 分钟。再用特强力的超声探头（400W 超声粉碎器，参照国际标准局 OSI 1996/1997 目录 A65.900.10 第 370 页图示）将混合物置于强湍流下 10 分钟，以便得到滴大小为 100nm 的乳液。再用氮鼓泡使乳液脱气 10 分钟除去微量氧。

然后将乳液放在预先加热到 90℃ 并将其放在搅拌(400 转/分钟)下的 250ml 的双夹套玻璃反应器中。时间 0 相当于乳液通入热反应器中的时刻。在整个反应器过程中几次取样（5ml）以例：

- 观察分子量随转化率的变化，
- 通过重量分析法来测定反应动力学。

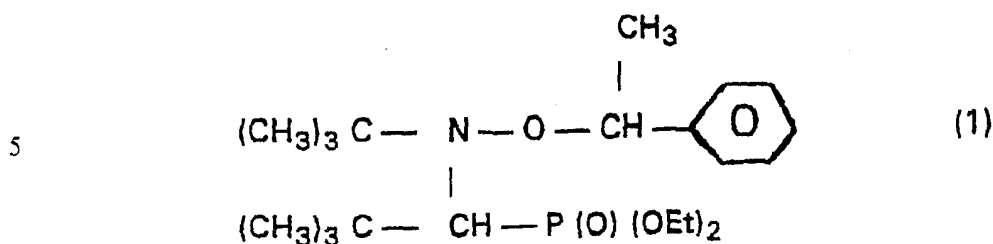
表 4 收集了结果。
观察当转化率为 4.8%时，PH 从聚合开始的 8.1 达到 8.8。

实例 n°	时间 (h)	转化率 (%)	Mn	Mw/Mn	颗粒直径 (nm)
9	7	4.8	7020	1.48	137

表 4

实例 10

A) N-叔丁基-N-(1-二乙基膦酰基-2, 2-二甲基丙基)-O-(1-苯基乙基)羟基胺
(1) 的合成:



在用氮净化的一个 100ml Schlenk 管内, 通入 0.57g (4mmol) CuBr 和 1.25g (8mmol) 2, 2'-二吡啶。加入 0.74g (4mmol) (1-溴乙基)苯和 0.68g(2mmol) DEPN 86% 在 9ml 无水甲苯中的溶液。在搅拌下, 使之在环境温度下反应 48 小时。反应混合物在醋酸纤维素(celite)上过滤。滤出物用 5%硫酸铜溶液, 然后用水洗。在硫酸镁上干燥有机相, 然后蒸发溶剂。用戊烷/乙醚洗提液 (6/4) 通过二氧化硅柱色谱法净化产品。得到 0.75g 非对映异构物形式的化合物 (1) (收率=95%), 通过在 23.14 和 24.36 ppm(I/II=64/36)的信号积分在粗混合物 ^{31}P 光谱上测定比例为 64/36。

B) 在 A) 制备的烷氧基胺的存在下微乳液聚合:

嵌段 PABu (聚丙烯酸丁酯) 的合成:

一方面, 将:

- 17.5g (即 0.134 摩尔) 丙烯酸丁酯,
- 0.17g 重均分子量为 300000 的聚苯乙烯 (作为疏水聚合物),
- 0.7g (即 6.56×10^{-4} 摩尔) 十六烷,
- 0.686g (即 1.72×10^{-3} 摩尔) 在 A 中制备的烷氧基胺混合制备一种有机溶液。

另一方面, 将:

- 173.8g (即 9.66 摩尔的水),
- 0.566g (即 1.97×10^{-3} 摩尔) 月桂基硫酸钠,
- 0.686g (即 1.29×10^{-3} 摩尔) 全氟辛基乙酸钾混合, 制备一种水溶液。

然后这两种溶液借助于磁性搅拌 10 分钟混合。再用特强力超声探头将混合物置于强湍流下 10 分钟, 以便得到滴大小为 100nm 的乳液。再用氮鼓泡使乳液脱气 10 分钟除去微量氧。

- 然后将乳液放在一个至少能耐 5 巴压力，装有搅拌和调温系统的 250ml 不锈钢双夹套反应器中。在搅拌（400 转/分钟）和氮脱气阶段之后，反应器中通入 3 巴过量氮压力以避免在 125℃水沸腾。反应器的温度给定值是 120℃，双夹套为 125℃。时间 0 相当于反应器达 125℃时刻。于 125℃下反应 5 小时之后，冷却反应混合物并取出得到的胶乳。结果见下表。

转化率 (%)	Mn	Mw/Mn
84.5	10810	2.5

合成连结在前边的 PABu 嵌段上的聚苯乙烯嵌段：

- 10 加
-121g 前边得到的胶乳保留在反应器中。搅拌再达到 400 转/分钟，然后再
-5.3g（即 5.1×10^2 摩尔）苯乙烯
-0.176g（即 6.13×10^4 摩尔）月桂基硫酸钠。

混合物在搅拌和环境温度下保留一夜以便使苯乙烯进入已经形成的胶乳中。

- 15 在氮脱气阶段之后，反应器中通入 3 巴过量氮压力。然后反应器温度给定值再达到 120℃，双夹套为 125℃。于 125℃反应 6 小时之后，反应混合物冷却并取出样品。

结果收集在下表中：

转化率 (%)	Mn	Mw/Mn
83.4, 全部	19630	1.8

20

空间排阻色谱峰的位移说明苯乙烯嵌段很好地连接在聚丙烯酸丁酯上。