

甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯与苯乙烯乳液共聚合机理*

倪克钊¹ 单国荣^{1**} 翁志学¹ BOURGEAT-LAMI Elodie² FEVOTTE Gills²

(¹浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027) (²University Lyon 1, CNRS, CPE, Villeurbanne cedex, France 69616)

摘 要 甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯(MPS)和苯乙烯的种子乳液聚合反应过程中同时发生自由基共聚合反应和硅氧烷基的水解缩合反应.通过对 MPS 在不同条件下乳液聚合过程中粒径及其分布的表征、对反应过程中 MPS 水解产物的跟踪、²⁹Si 固态核磁共振谱(NMR)和红外光谱(FIR)对反应得到的聚合产物结构的表征对反应过程和机理进行了研究.阐明了不同的反应条件(如水介质的 pH 值、MPS 的加入量和加入方式)下,此种子乳液聚合体系中各类反应的发生场所、各场所下的反应特点、反应中间产物以及由其导致的不同的成核和聚并机理和最终聚合物的微结构.发现根据不同反应条件下的自由基共聚合速率、水解缩合速率以及 MPS 在粒子相和水相中分配的不同,反应过程呈现差异很大的机理,且得到的乳胶粒形态、微结构也有很大不同.

关键词 甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯, 苯乙烯, 乳液聚合, 反应机理

制备兼具有机聚合物材料和无机材料优良性质的杂化材料已是聚合物科学中的一个重要方向.特别是通过非均相聚合得到的纳米杂化乳胶粒,不仅能直接应用于具有高透明性、高耐候性的涂料、胶粘剂产品中,更能通过形态设计制备具有特殊形态和化学结构的纳米粒子,广泛应用于生物技术等前沿科学中.其制备方法主要是通过有机单体在无机胶体粒子表面进行原位聚合^[1-3]或在聚合物粒子表面利用有机金属化合物的缩合反应得到杂化粒子^[4-5].近年,把能同时进行的自由基聚合和硅氧烷基的水解-缩合反应的单体应用于非均相体系中,制备杂化乳胶粒子,制备过程相对其它制备杂化粒子的过程简单,得到的乳胶粒中有机和无机部分的亲和力较好,能有效控制材料中的相态结构和化学结构^[6-8].最近, Bourgeat-Lami 等^[9]用甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯(MPS)和苯乙烯的乳液聚合反应,制备了具有杂化结构的乳胶粒,研究了此种乳胶粒的化学结构和表面性质.我们也通过种子乳液聚合方法得到了具有核-壳结构的杂化乳胶粒,并可用溶剂将核去除得到杂化空心微胶囊^[10].其乳液反应过程是乙烯基单体间的自由基共聚反应和硅氧烷基的水解缩合反应耦合作用的结果.且 MPS 中 Si-OR 基团的水解-缩合反应对反应条件很敏感,又受到这个非均相系统的约束,使反应过程复杂,不易控制.

本文将系统研究此乳液共聚合体系中,在不

同反应条件下的反应过程和机理,以及反应条件对得到的乳胶粒形态、微结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及材料

苯乙烯(St),化学纯,减压蒸馏去除阻聚剂,低温保存备用;MPS,分析纯.乳化剂,二甲基丙胺基十二烷基磺酸(ralufon),化学纯.引发剂,过硫酸钾(KPS),分析纯.pH 缓冲剂,磷酸二氢钠、磷酸氢二铵和碳酸氢钠,均为分析纯.

1.2 种子乳液聚合反应

用乳化剂 Ralufon 和 KPS 在 70℃ 下进行苯乙烯的乳液聚合,当 St(60 g)的转化率到达约 90% 时加入一定量的 MPS(6 g 或 18 g;一次性加入或连续滴加).加入等量的磷酸二氢钠和磷酸氢二铵调节乳液的 pH 值为 7,或加入碳酸氢钠控制乳液的 pH 值为 8.5.

1.3 测试与表征

总转化率由重量法测得.乳胶粒的粒径及其分布用 Malvern Autosizer Lo-C 动态光散射仪和 Coulter LS230 测得.聚合物的化学组成通过 CE Flash EA-1112 元素分析仪得到.红外光谱谱图用 Nicolet FTIR 460 型红外光谱仪得到.²⁹Si 固态核磁共振由 Bruker DSX-300 在 59.6 MHz 下测得.NMR 和 IR 分析样品均为乳液经过离心分离后,在 50℃ 真空下干燥 5 h 得到.由 Philips 公司的 CM10 电子显

显微镜观察乳胶粒的透射电镜照片,操作电压为 80 kV.用美国 Hewlett-Packard 公司的气相色谱仪 (GC)测得乳液中水解产物甲醇的含量.

2 结果与讨论

当乳液聚合体系中加入 MPS 后,体系中就同

时存在着乙烯基间的自由基共聚合和 MPS 中 SiOR 基团的水解缩合反应,两种反应的偶合过程决定了此反应过程.它们各自在此乳液体系中的反应场所、反应过程和单体的物质传递过程如图 1 所示.

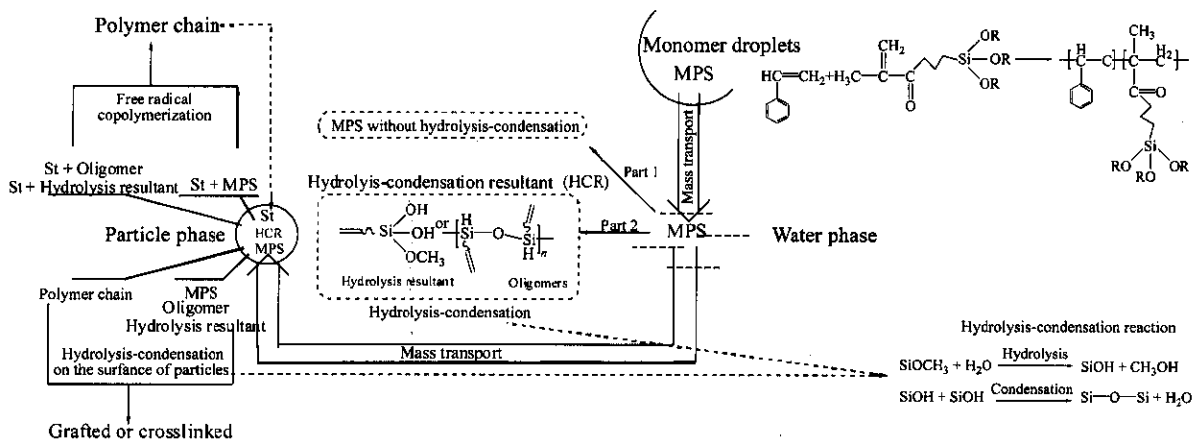


Fig. 1 Schematic representation of reaction process in this emulsion system

该反应具有以下特点,(a)乳液体系中 MPS 存在于粒子相、水相和单体液滴中,自由基共聚合反应发生在乳胶粒中;(b)水相中 MPS 的 SiOR 基团发生水解-缩合反应,其反应速率随水介质的 pH 值和 MPS 在水相中的浓度而变化,得到不同的水解缩合产物 (hydrolysis-condensation resultant, HCR);c)粒子相中 MPS 的 SiOR 基团与水处于隔离状态,只有乳胶粒表面的部分发生水解缩合反应.

不同反应条件下,由于两种反应的速率不同,形成了不同的耦合过程,由此也形成了不同的乳胶粒形态和微结构,本文将对其进行系统研究.由于 SiOR 基团的水解缩合反应速率常数随水介质的 pH 值有巨大的变化,本文将分别针对水介质为中性条件 (pH = 7)、碱性条件 (pH = 8.5) 和酸性条件 (pH = 2) 分别进行研究.

2.1 pH = 7 时的 MPS 乳液反应过程

2.1.1 体系处于非饱和状态时 当 MPS 的加入量为 10 wt% PS 时,体系处于非饱和状态,单体分配在乳胶粒和水相中,没有单体液滴.图 2 是反应过程中水相剩余 MPS 的量随反应时间的变化,可以发现,在 [MPS] = 10 wt% 时水相中的 MPS 浓度较低,且随着 MPS 迅速生成聚合物,水相中

MPS 浓度迅速降低,从图 2 中可以看到此时水相中 MPS 的浓度很小,所以只在乳胶粒表面的 SiOR 基团发生水解缩合反应.图 3 是整个体系中剩余的 SiOR 基团的对数值随时间的变化关系,通过水解反应的动力学方程 $-\ln[\text{SiOCH}_3] = k_h t + \ln[\text{SiOCH}_3]_0$ 可计算得到此时的表观水解速率常数,得到 $k'_h = 0.0011 \text{ min}^{-1}$,远小于 MPS 在水相中的水解速率常数 ($k_h = 0.023 \text{ min}^{-1}$)^[11],说明大部分 SiOR 基团由于处于粒子相中而与水隔离,不能及时水解.

2.1.2 体系处于饱和状态时 当 MPS 的加入量为 30 wt% PS 时,体系处于饱和状态^[11],单体除了分配在乳胶粒和水相中,还存在于单体液滴中,不断补充反应消耗的 MPS.图 2 可以看到,水相中 MPS 浓度一直保持在其饱和浓度,直到 60 min 后,体系才由于自由基聚合的消耗而进入非饱和状态,水相中的 MPS 浓度迅速下降.所以在图 3 中,水解过程可分为两个阶段,在反应的前 60 min,测得的表观速率常数相对较大 ($k'_h = 0.0017 \text{ min}^{-1}$);反应 60 min 后,测得的表观速率常数与非饱和状态时一样 ($k'_h = 0.0010 \text{ min}^{-1}$).

2.1.3 pH = 7 时 MPS 乳液反应过程总述 总的来说,由于在介质的 pH 值为 7 时的水解速率较

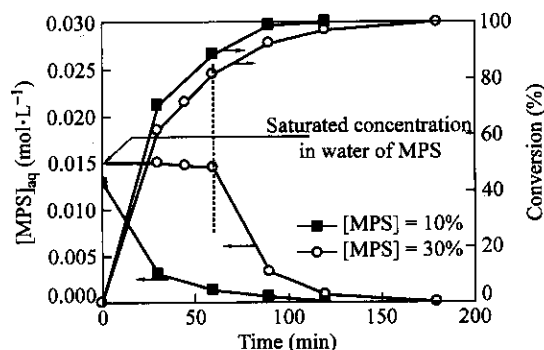


Fig. 2 MPS concentration in water and conversion as the function of time at different initial MPS addition amounts

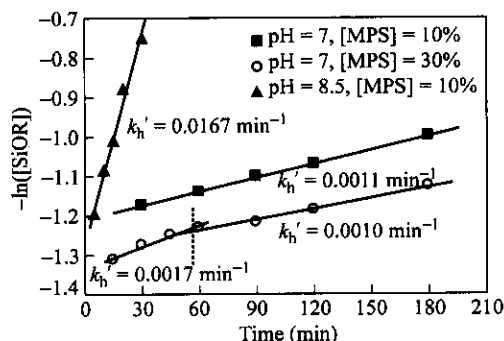


Fig. 3 Evolution of $-\ln([SiOR])$ as the function of time along with the reaction when pH = 7 at different reaction conditions

低,当 MPS 全部聚合进入到聚合物链中时,体系中仍只有 10%左右的 SiOR 基团水解了(见图 4),而进入到聚合物链中含 Si 基团,由于粒子中聚合物链不能自由移动,从而很难发生缩合反应,所以体系中只有极少量的含 Si 基团缩合成了 Si—O—Si 键. pH 值为 7 时聚合产物的²⁹Si 固态 MMR 谱图和 FTIR 谱图分别在图 5、图 6 中.在图 5(b)中,几乎所有的含 Si 基团,都是以 T⁰的形式存在(T^j中 T 表示含 Si 的基团, j 表示其中烷氧基缩合成 Si—O—Si 键的个数).同样,图 6(b)中 Si—OR 的特征吸收峰 821、1087 cm⁻¹都很明显,其中 1087 cm⁻¹处的吸收峰也没有如碱性条件下一样移至 1107 cm⁻¹处,也说明只有极少量 Si—O—Si 键生成.

2.2 pH = 8.5 时的 MPS 乳液反应过程

2.2.1 体系处于非饱和状态时 首先研究体系处于非饱和状态时([MPS] = 10 wt%)的情况.由于介质 pH 值的变化对自由基聚合的速率和相分配的情况影响不大,所以体系中 MPS 的自由基

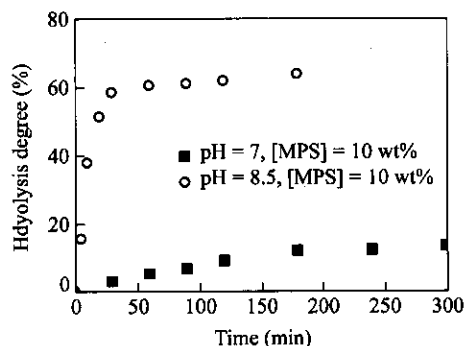


Fig. 4 Evolution of hydrolysis content as the function of time at different pH value, [MPS] = 10 wt%

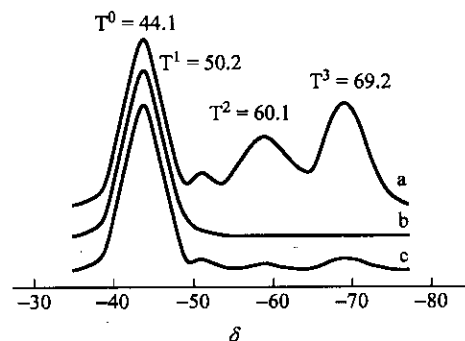


Fig. 5 ²⁹Si solid state NMR spectra of the resultant at [MPS] = 10%, pH = 8.5 (a), pH = 7 (b), pH = 8.5, semi-continuous process (c)

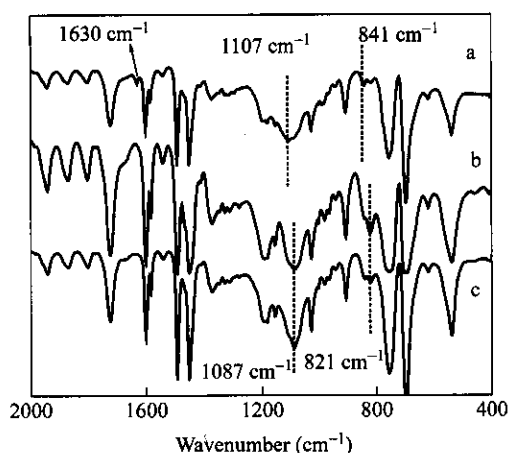


Fig. 6 FTIR spectra at different pH value ([MPS] = 10%) (a) pH = 8.5, (b) pH = 7, (c) pH = 8.5, semi-continuous process

聚合的转化率以及在各相中的浓度与 pH = 7 时相似;但 SiOR 基团的水解速率比在 pH = 7 时的大得多,如图 4 所示, SiOR 基团在加入 MPS 后 20 min 内迅速水解,表观水解速率常数达到了

0.0167 min^{-1} (见图 3), 水解程度达到了 70% 左右 (见图 4)。

同时, $\text{pH} = 8.5$ 时水相中的 MPS 易迅速缩合成低聚物或环状分子 (此时 SiOH 基团的缩合速率远大于 SiOR 基团的水解速率)^[11], 这些水解缩合物也进入到乳胶粒中 (聚合产物中的硅含量为 1.23%, 由此可以计算得到 MPS 在聚合产物中所占的比例为 10.5%, 与聚合配方一致), 通过自由基聚合反应或缩合反应接枝到聚合物链中。此过程可从聚合产物的微结构得到验证, 如图 6 中聚合产物的 FTIR 谱图 (a) 所示, 吸收峰 821 cm^{-1} 减弱, 1087 cm^{-1} 处的吸收峰也移至 1107 cm^{-1} 处; 同时从图 5 中的 NMR 谱图中可以看到, 有大量的 T^3 、 T^2 、 T^1 生成, 说明大量 SiOR 基团生成了水解缩合物。另外代表 MPS 中 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰的 1630 cm^{-1} 出现在 $\text{pH} = 8.5$ 时得到的聚合物的 FTIR 图谱中, 这正是由于在水相中生成的低聚物或环状分子进入到粒子相并接枝到聚合物链上后, 部分 $\text{C}=\text{C}$ 由于位阻效应而不能全发生自由基聚合反应, 所以残留在聚合物中。

当 MPS 采用连续滴加的方式时, 则体系总处于非饱和状态, MPS 迅速进入到粒子相中。所以在此情况下, MPS 能迅速聚合进入到聚合物链中, 即使在 $\text{pH} = 8.5$ 时, 缩合反应也较难进行, 只是在短暂的传递过程中经过水相时部分 SiOR 基团发生了水解缩合反应。因此在图 5(c) 中, 只有少量的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的生成; 同时在图 6(c) 中, 1087 cm^{-1} 处的吸收峰没有移至 1107 cm^{-1} 处, 说明只有少量 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的生成。

2.2.2 体系处于饱和状态时 而当体系处于饱和状态时 ($[\text{MPS}] = 30 \text{ wt}\%$), 由于水相中的 MPS 可以从单体液滴中不断得到补充, 其在反应前 60 min 一直保持饱和浓度 (见图 2)。这就使在水相中生成的低聚物的分子量不断提高, 以至于从水相中析出成核, 生成如图 7 中所示的小粒子。而这些小粒子会不断吸附到大粒子表面, 并吸附体系中的乳化剂, 使乳胶粒表面的乳化剂覆盖面积急剧下降, 最终造成粒子间的聚并, 使体系中乳胶粒的粒径大幅上升, 粒子数减少。图 8 是随着反

应的进行, 体系中乳胶粒粒径及其分布的变化情况, 发现随着反应的进行, 体系中生成了小粒子, 继而发生聚并, 形成大粒子, 也验证了以上分析。而在其它反应条件下, 都没有小粒子的生成, 乳胶粒粒径的增长与单体转化率的变化一致, 符合一般乳液聚合的规律。

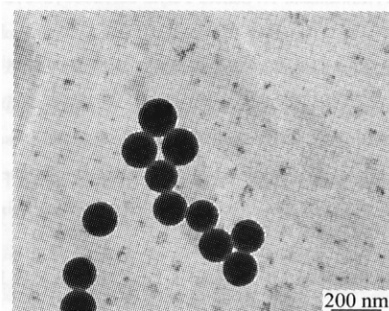


Fig. 7 TEM image of latex during the reaction at $\text{pH} = 8.5$, $[\text{MPS}] = 30\%$

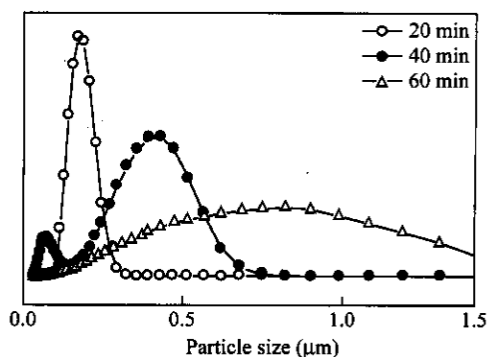


Fig. 8 Particle size and its distribution as function of time at $\text{pH} = 8.5$, $[\text{MPS}] = 30\%$

2.3 $\text{pH} = 2$ 时的 MPS 乳液反应过程

由均相中测得的水解速率可知, 此时 MPS 的水解速率相当快, SiOR 基团一接触到水介质就马上水解成 SiOH 基团, 而此时的缩合速率又相对较慢, 所以此时 MPS 分子就成为了含有多个 SiOH 基团、容易相互交联, 使乳液体系不稳定, 容易形成凝胶。实际上, 在酸性条件下, 无论加入的 MPS 的量是多少, 乳液聚合体系都立刻变成凝胶, 无法进行乳液聚合。

REFERENCES

- 1 Sondi I, Fedynyshyn T H, Sinta R, Matijevic E. *Langmuir*, 2000, 16: 9031 ~ 034
- 2 Quaroni L, Chumanov G. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 10642 ~ 10643
- 3 Qi Dongming (戚栋明), Bao Yongzhong (包永忠), Huang Zhiming (黄志明), Weng Zhixue (翁志学). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, 6(3): 415 ~ 418
- 4 Shisho H, Kawashashi N. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278: 270 ~ 274
- 5 Tissot I, Novot C, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2001, 34: 5737 ~ 5739
- 6 Ladika M, Rose G D. WO patent, C08F8, 2004, 072, 135. 2004-08-25
- 7 Ni Kefan (倪克帆), Shan Guorong (单国荣), Weng Zhixue (翁志学). *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2005, 26(5): 948 ~ 951
- 8 Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, Hagiopol C, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 2003, 36: 328 ~ 332
- 9 Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Chem Mater*, 2002, 14: 1325 ~ 1331
- 10 Ni Kefan (倪克帆), Shan Guorong (单国荣), Weng Zhixue (翁志学), Bourgeat-Lami E, Fevotte G. *J Chem Ind Eng* (化工学报), 2005, 56(2): 352 ~ 357
- 11 Savard S, Vlanchar L P, Leonard J, Prud'Homme R E. *Polym Composites*, 1984, 5: 242 ~ 249

EMULSION COPOLYMERIZATION MECHANISM OF 3-TRIMETHOXYSYLILPROPYL METHACRYLATE AND STYRENE

NI Kefan¹, SHAN Guorong¹, WENG Zhixue¹, BOURGEAT-LAMI Elodie², FEVOTTE Gills²

(¹ Zhejiang University State Key Laboratory of Polymerization Reaction Engineering, Hangzhou 310027)

(² University Lyon 1, CNRS, CPE, Villeurbanne cedex, France 69616)

Abstract Elaboration of hybrid organic-inorganic nanoparticles by heterogeneous polymerization technology arouse highly interest all over the world because of both the direct application in paint, water-borne adhesive, coating formulations and the potential application in bio-technology field. A new type of organic-inorganic hybrid materials synthesized by the monomers containing alkoxysilane and vinyl groups is highly evaluated because it improves the chemical bonding between the organic and the inorganic components. However, it is seldom used to synthesis nanoparticles because the hydrolysis and condensation of alkoxysilane groups are hardly controlled in heterogeneous polymerization. In this paper, the mechanism of the emulsion copolymerization of 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate (MPS) and styrene is studied. The mechanisms of particle morphology and microstructure formation at different conditions are analyzed by following the resultant of hydrolysis using GC, particle size and its distribution by DLS, and the characterization of the morphology of the latex and the microstructure of the polymer with transmission electron microscopy (TEM), infrared (IR) and solid-state NMR. It is found that the processes are carried out with different mechanism at various operating conditions, and the hydrolysis and condensation rates in the media and the partitioning of MPS are the most important parameters.

Key words 3-Trimethoxysilyl propyl methacrylate, Styrene, Emulsion polymerization, Mechanism