

甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯在乳液体系中的分配*

倪克钊 单国荣** 翁志学

(浙江大学化工系 化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘 要 通过气相色谱 (GC) 研究了甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯 (MPS) 在乳液体系各相中的分配行为, 并测得了 MPS 在各种情况下的分配系数. 发现当 MPS 加入量达到聚合物种子的约 10 wt% 时, 体系进入饱和状态, 且大部分 MPS 分配在粒子相中. 通过对单体相分配行为的理论分析, 并结合实验数据, 发现种子乳胶粒径、聚合物种子中的化学组成对 MPS 的分配行为影响很小, 而温度则使 MPS 在各相中的饱和浓度增加.

关键词 甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯, 乳液聚合, 相分配

通过能同时进行自由基聚合和硅氧烷基水解-缩合反应单体的乳液聚合, 制备杂化乳胶粒子, 其过程比其它杂化方法相对简单, 得到的杂化结构中有有机和无机部分的亲和力较好, 能有效控制材料的相态结构和化学结构^[1,2], 已成为制备有机-无机杂化纳米粒子的一种重要方法.

通过甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯 (MPS) 参与的乳液聚合体系, 已经制备了具有核-壳结构的杂化纳米粒子^[3]. 在反应过程中, MPS 在体系中各相 (乳胶粒、水相、单体液滴) 不断进行分配, 这不仅影响到自由基共聚合速率, 而且对共聚物的化学组成和乳胶粒的粒径控制也有很大的影响^[3]. 更重要的是, MPS 在各相中的分配对其 SiOR 基团的水解缩合反应影响也很大. 存在于水相中的 MPS, 其 SiOR 基团容易与水接触而发生水解缩合反应, 而在乳胶粒和单体液滴中 MPS 的 SiOR 基团与水处于隔离状态, 只能在与水相接触的界面处发生水解缩合反应^[4]. 因此 MPS 在乳液聚合体系中的分配问题还将影响到乳液体系稳定性的控制、杂化结构的形成等重要问题. 而目前鲜见关于 MPS 在乳液体系中分配问题的研究报道, 所以有必要对其进行深入研究, 为确定实验条件、进一步研究其乳液聚合过程机理提供依据. 同时, 也为反应过程中动力学模型的建立和求解提供基础参数.

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; 甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯 (MPS), 分析纯. 乳化剂, 二甲基丙胺基十二烷基磺酸 (ralufon) 或十二烷基硫酸钠 (SDS), 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 种子乳胶粒的制备

将乳化剂 ralufon 0.7 g 溶于 150 g 水中, 加入苯乙烯 (60 g) 和不同量的 MPS (0、3、6 g) 并在氮气保护下升温至 70℃, 最后加入 KPS 0.6 g 引发反应, 反应 3 h 后转化率达到 100%. 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, 加入碳酸氢钠调节乳液的 pH 值为 8.5.

1.3 MPS 在各相中分配的测定

将不同量的 MPS 加入到按上述配方合成好的种子乳液中 (已加入阻聚剂), 在与反应相同的温度下搅拌 0.5 h, 然后将乳液高速离心分离, 将水相和沉淀物分别溶入一定量的四氢呋喃 (THF) 中. 采用内标法, 以 THF 作为内标物, 用 Hewlett-Packard 气相色谱仪 (GC, 色谱柱型号为 HP-5) 测得各相中 MPS 的浓度, 得到 MPS 在水相和粒子相中的分配.

2 结果与讨论

2.1 MPS 在各相中的分配特点和分配系数的定义

图 1 是在 70℃ 下以平均粒径为 139.8 nm 的聚苯乙烯乳液体系为例, MPS 在乳胶粒和水相中的浓度随体系中 MPS 加入量的变化情况. 可以看

* 2005-10-31 收稿, 2005-12-09 修稿. 教育部新世纪优秀人才支持计划 (项目号 NCET-05-0512) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shangr@zju.edu.cn

到,虚线左边的区域,体系处于非饱和状态,粒子相和水相中 MPS 的浓度随着体系中 MPS 总量的增加而增加。而虚线右边的区域,体系处于饱和状态,粒子相和水相中的浓度不再提高,其饱和浓度分别为 0.37、0.014 mol/L,多余的单体以液滴的形式存在于体系中。虚线所指处可认为是体系从非饱和状态转为饱和状态的临界点(MPS 的量约为 11 wt% PS 种子乳胶粒)。

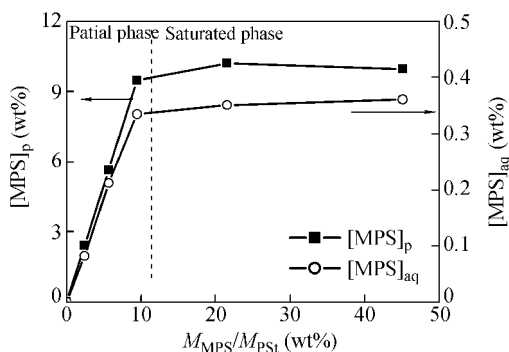


Fig. 1 MPS concentration in the particle phase and aqueous phase as the function of MPS amount

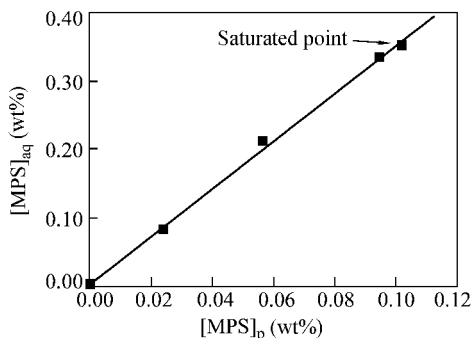


Fig. 2 The relationship between the MPS concentration in particle phase and aqueous phase

而体系中粒子相和水相中 MPS 的浓度间的关系如图 2 所示。可以发现, MPS 在粒子相和水相中的浓度基本呈线性关系,由此可以定义 MPS 在粒子相与水相间和单体液滴与水相间的分配系数 k^p 、 k^d 分别为:

$$k^p = \frac{\phi^p}{\phi^w} = \frac{[M]^p}{[M]^w} = \frac{[M]^p_{\text{sat}}}{[M]^w_{\text{sat}}} \quad (1)$$

$$k^d = \frac{\phi^d}{\phi^w} = \frac{[M]^d}{[M]^w} = \frac{\rho_{\text{MPS}}}{M_{w, \text{MPS}} [M]^w_{\text{sat}}} \quad (2)$$

ϕ^i 是单体在 j 相中的体积比, p 、 d 和 w 分别指粒子相、单体液滴相和水相。 ρ_{MPS} 是 MPS 的密度,为 1.20 g/cm³。根据实验得到 MPS 在水相和乳胶粒

中的饱和浓度,计算可得到 k^p 、 k^d 分别为 25.8 和 364。

需要注意的是,从图 3 可以看到,在体系达到饱和状态前,大部分 MPS (约 80%) 都存在于粒子相中,溶胀在乳胶粒中的 MPS 量与溶解在水相中 MPS 的量的比值 $\frac{N_{\text{MPS}}^p}{N_{\text{MPS}}^w} = \frac{k^p \times V^p}{k^d \times V^w}$ 为 3.6。而当体系饱和时,出现单体液滴,溶胀在乳胶粒中的 MPS 的比例迅速下降。

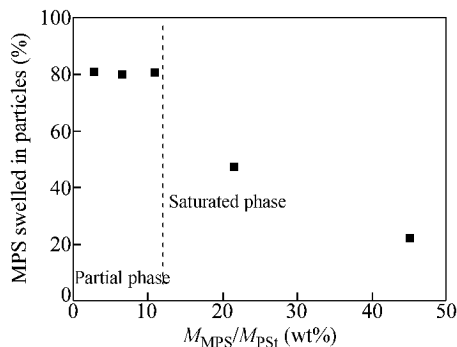


Fig. 3 Percentage of MPS swelled in particles as the function of MPS amount

2.2 单体相分配行为的理论分析

当单体加入到乳液体系并达到平衡后,体系中自由能的变化可表示为^[5]:

$$\Delta F = \Delta F_m + \Delta F_s \quad (3)$$

其中 ΔF_m 是单体与聚合物混合时自由能的变化, ΔF_s 是乳胶粒与水介质的界面能的变化。它们可分别表示为:

$$\Delta F_m = \frac{1}{RT} [\ln(1 - \nu_p) + \nu_p \times \left(1 - \frac{1}{M_n}\right) + \chi \times \nu_p^2] \quad (4)$$

$$\Delta F_s = \frac{2 V_m \gamma \nu_p^{1/3}}{R_0} \quad (5)$$

在 ΔF_m 中, $\frac{1}{RT} [\ln(1 - \nu_p) + \nu_p \times \left(1 - \frac{1}{M_n}\right)]$ 是混合构象熵贡献的部分, $\frac{1}{RT} \chi \times \nu_p^2$ 是混合热贡献的部分。其中 ν_p 是乳胶粒中聚合物的体积分率, χ 是 Huggins 参数, V_m 是单体的偏摩尔体积, γ 是乳胶粒与水的界面张力, R_0 是种子乳胶粒未溶胀前的粒径。Vanzo 等^[6] 和 Gardon 等^[7] 得到体系中自由能的变化可由下式表示:

$$\Delta F = RT \ln a = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6)$$

其中 a 为单体的活度,即为体系中单体蒸汽压和单体的饱和蒸汽压的比值,而其可由亨利定律得到:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{[M]^w}{[M]_{\text{sat}}^w} \tag{7}$$

$[M]^w$, $[M]_{\text{sat}}^w$ 为体系中单体在水相中的浓度和饱和浓度. 因此,把式(4)、(5)、(6)、(7)带入式(3)可得:

$$\ln(1 - \nu_p) + \nu_p \times \left(1 - \frac{1}{M_n}\right) + \chi \times \nu_p^2 + \frac{2V_m \gamma \nu_p^{1/3}}{RTR_0} = \ln\left(\frac{[M]^w}{[M]_{\text{sat}}^w}\right) \tag{8}$$

其中,可由(1)式得到:

$$\nu_p = 1 - \frac{k^p [M]^w M_M}{\rho_M} \tag{9}$$

M_M 、 ρ_M 分别为单体的分子量和密度.

2.3 影响单体分配的因素

2.3.1 种子乳胶粒粒径的影响 为了研究此因素的影响,分别选用 ralufon 和 SDS 作为乳化剂分别制备了平均粒径为 139.8 nm 和 59.5 nm 的乳胶粒,其它配方不变. 图 4 是此两种情况下 MPS 在乳液体系中的分配情况. 可以看到,两种粒径下 MPS 在粒子相和水相中的浓度基本一样,即乳胶粒粒径对单体在体系中的分配没有影响. 这可以从上节的理论分析中得到解释,由式(8)可以看到,乳胶粒粒径 R_0 的变化影响到乳胶粒与水介质的界面能的变化,但 Maxwell 等^[8-10]发现,乳液体系中加入单体后自由能的变化主要来源于混合构象熵 $\left(\ln(1 - \nu_p) + \nu_p \times \left(1 - \frac{1}{M_n}\right)\right)$ 的变化,而混合热 $(\chi \times \nu_p^2)$ 和界面能 $\left(\frac{2V_m \gamma \nu_p^{1/3}}{RTR_0}\right)$ 的变化相对很小,可以忽略其影响. 而乳胶粒粒径 R_0 的变化只影响到乳胶粒与水介质的界面能的变化,所以乳胶粒粒径的变化对 MPS 在乳胶粒和水相中分配的影响不大.

2.3.2 聚合物种子中化学组成的影响 同样,可以通过理论分析来预测聚合物种子中的化学组成对 MPS 在体系中分配的影响. 由上面分析可知,单体在水相中浓度的变化主要由混合构象熵的变化引起,而聚合物种子中的化学组成只影响到混合热,所以乳胶粒中的聚合物化学组成对 MPS 在水相中的浓度应几乎没有影响. 表 1 是种子乳胶粒中,聚合物种子中 MPS 分率为 0%、5%

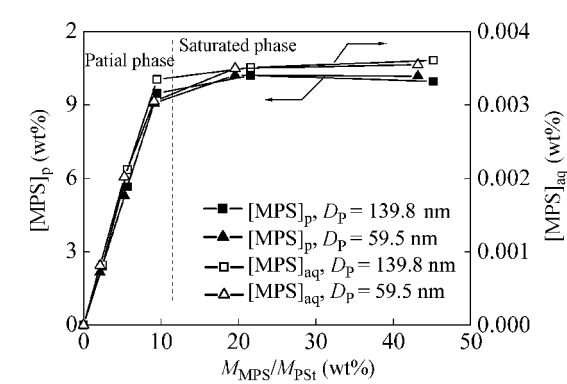


Fig. 4 Comparison of the monomer partitioning of MPS for latex varied with mean particle size

和 10% 时得到的 MPS 在水相和乳胶粒中的分配系数,也证实了单体的分配行为没有随着乳胶粒中的聚合物化学组成而变化. 由此也可以判断,在共聚反应过程中, MPS 在各相中的分配不会随反应过程中聚合物中 MPS 含量的增加而变化.

Table 1 MPS partition for latex varied with chemical composition of latex seeds

	MPS fraction in latex seeds (%)		
	0	5	10
k^d	364	364	341
k^p	25.8	25.7	25.3

2.3.3 温度变化对 MPS 分配行为的影响 温度对 MPS 分配行为的影响则比较复杂. 同样由式(8)可以看到,温度只影响到界面能变化的部分,其影响相对于混合构象熵则较小,所以从图5可

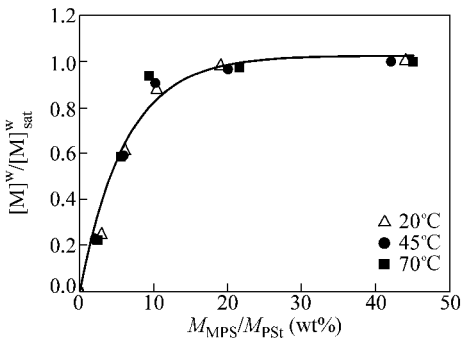


Fig. 5 Comparison of $[M]^w/[M]_{\text{sat}}^w$ of MPS for latex varied with temperature

Table 2 MPS saturated concentration at different temperature

	Temperature (°C)		
	20	45	70
$[M]_{\text{sat}}^w$ (mol/L)	0.005	0.009	0.014
$[M]_{\text{sat}}^p$ (mol/L)	0.09	0.20	0.37

以看到, $[M]^w/[M]_{sat}^w$ 并不随温度而变化. 但是, 温度的变化却影响到单体在水相和乳胶粒中的饱和浓度, 如表 2 所示, 可以看到, MPS 在水相和乳胶

粒中的饱和浓度均随温度的升高而增加. 所以, MPS 在水相中的浓度将由于其饱和浓度的变化而随之增加.

REFERENCES

- 1 Bourgeat-Lami E, Tissot I, Lefebvre F. *Macromolecules*, 2002, 35 6185 ~ 6191
- 2 Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, Hagiopol C, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 2003, 36 328 ~ 332
- 3 Ni K F, Shan G R, Weng Z X, Fevotte G, Sheibat-Othman N, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2005, 38 7321 ~ 7329
- 4 Ni Kefan(倪克钊), Shan Guorong(单国荣), Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (7) 912 ~ 916
- 5 Morton M, Kaizerman S, Altier M W. *J Colloid Sci*, 1954, 9 300 ~ 312
- 6 Vanzo E, Marchessault R H, Stannett V. *J Colloid Sci*, 1965, 20 362
- 7 Gardon J L. *J Polym Sci, A-1*, 1968, 6 2859 ~ 2879
- 8 Maxwell I A, Kurja J, Van Doremale G H J, German A L. *Makromol Chem*, 1992, 193 2049 ~ 2063
- 9 Maxwell I A, Kurja J, Van Doremale G H J, German A L. *Makromol Chem*, 1992, 193 2065 ~ 2079
- 10 Noel J F L, Maxwell I A, German A L. *Macromolecules*, 1993, 26 2911 ~ 2918

PARTITION OF 3-TRIMETHOXYSILYL PROPYL METHACRYLATE IN EMULSION POLYMERIZATION SYSTEM

NI Kefan, SHAN Guorong, WENG Zhixue

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymerization Reaction Engineering Division,
Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract By the emulsion polymerization process, organic polymers carrying functional groups have been involved in the elaboration of the hybrid latex in order to improve the chemical bonding between the organic and inorganic components. The organic-inorganic hybrid nanoparticles have been synthesized using 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (MPS) by this method in our previous work. In the emulsion polymerization process of MPS and styrene, the partition of MPS in each phase of the emulsion not only influenced the free radical polymerization rate and the chemical composition of the copolymer, but also influenced the hydrolysis-condensation reactions of SiOR groups in MPS. The emulsion stability and the organic-inorganic hybrid microstructures largely depended on it also. In this paper, the MPS partition behavior is characterized by gas chromatography (GC), and the partition coefficients are also measured. It is found that the system becomes saturated when the MPS amount is about 11 wt% of polymer seeds, and most MPS are parted in the polymer phase. Through theoretical analysis and experimental approving, it was found that the MPS partition behavior didn't change with the particle size and chemical composition of polymer seeds, and the saturated concentrations of MPS in each phase were increased with the temperature.

Key words 3-Trimethoxysilyl propyl methacrylate, Emulsion polymerization, Monomer partition