

甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯/苯乙烯细乳液 共聚合过程中的水解及缩合反应^{*}

曹志海 单国荣^{**}

(化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 研究了甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯(MPS)和苯乙烯(St)细乳液聚合过程中的水解及缩合反应. 用气相色谱仪测定聚合过程中水解产物——甲醇的含量来研究 MPS 的水解度. MPS 分子主要在细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面上发生水解反应. MPS 和 St 比例、介质 pH 值、乳化剂用量、引发剂类型和用量都会影响 MPS 的水解程度. 缩合产物用²⁹Si 固态核磁共振表征, 中性条件下, 缩合反应受到抑制, 在高 MPS/St 比例的体系中也只生成少量缩合产物. 酸性和碱性条件下, 缩合产物量均增加, 但碱性条件下, 体系中仍有一定数量未缩合的硅氧烷存在, 这与细乳液聚合独特的液滴成核机理及聚合过程中较少液滴间物质交换有关.

关键词 水解, 缩合, 细乳液聚合, 甲基丙烯酸 3-三甲氧基硅丙酯

利用含乙烯基的硅氧烷单体在非均相体系中可同时进行水解缩合及自由基共聚合反应的特点, 原位聚合制备杂化乳胶粒子, 所得粒子的有机和无机部分亲和性好, 制备过程相对简单, 已成为合成杂化材料的重要方法^[1~3]. 有机硅氧烷的水解缩合反应对于体系的稳定、共聚产物的微结构及同时进行的自由基共聚合反应均有影响^[4,5]. Bourgeat-Lami 等^[6]在研究 MPS 和 St 种子乳液聚合时发现有机硅氧烷的水解缩合反应较难控制, 尤其是非中性介质或高 MPS 含量的体系, 使此类体系的应用受到限制. 本课题组研究发现因乳液聚合过程中单体需在单体液滴、水相和乳胶粒间传递, 因此 MPS 在各相的分配会影响硅氧烷的水解缩合反应^[7]. 而细乳液聚合独特的液滴成核机理及聚合过程中乳胶粒间较少的物质交换, 细乳液液滴可被看作独立的反应器, 大部分硅氧烷处于与水隔绝的状态, 有利于控制硅氧烷水解及缩合反应. 目前研究主要集中于利用细乳液聚合体系制备杂化材料, 包括自交联的树脂^[8~10]或羟基官能化的乳胶粒^[3]等, 很少详细研究聚合过程中硅氧烷的水解及缩合反应.

本文研究了 MPS 和 St 细乳液共聚体系中硅氧烷的水解动力学, 确定了细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面为水解反应的主要场

所, 并考察了 MPS 和 St 比例、介质 pH 值、乳化剂浓度、引发剂类型和用量对水解速率及体系最终水解度的影响. 此外, 通过硅核磁共振定性研究了本体系的缩合反应.

1 实验部分

1.1 试剂及材料

苯乙烯(St), 化学纯, 减压蒸馏, 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, 十二烷基硫酸钠(SDS), 分析纯. 共稳定剂, 十六烷(HD), 分析纯. 引发剂, 过硫酸钾(KPS)、偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯. pH 缓冲剂, 磷酸二氢钠(DNHP)、磷酸氢二铵(ADMP)、硼砂和 0.1 mol/L 盐酸溶液, 均为分析纯.

1.2 MPS/St 细乳液共聚合

将 MPS、St 和 HD 混合后与乳化剂和缓冲剂的水溶液混合, 在冰水浴中边磁力搅拌边超声, 使油相分散成细乳液液滴. 细乳液加到反应釜, 升至反应温度后, 加入 KPS 水溶液开始反应. AIBN 引发的体系则将 AIBN、单体和 HD 混合后加到水溶液中超声分散.

1.3 测试与表征

聚合过程中甲醇量用美国 Hewlett-Packard 公司的气相色谱仪(GC)测定, 色谱柱为 DBWAX

^{*} 2007-10-24 收稿, 2007-11-30 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

(15 m×0.53 mm×1 μL),柱压为 36 kPa;载气为氮气;进样口温度为 260℃;FID 检测器温度为 280℃.初温为 50℃,保持 2 min,以 15 K/min 程序升温至 240℃,后保持 5 min.并以四氢呋喃为内标,甲醇含量可根据甲醇和四氢呋喃峰面积比和质量比的标准曲线及实测的甲醇和四氢呋喃峰面积之比计算而得.MPS 的水解度按以下公式计算

$$\text{Hydrolysis degree \%} = \frac{N_{\text{methanol}}}{3 \times N_{\text{MPS}}} \times 100\%$$

其中 N_{methanol} 为聚合过程中的甲醇的摩尔量, N_{MPS} 为 MPS 初始的摩尔量.缩合产物用 Bruker DSX-300 ^{29}Si 固态核磁共振仪在 59.6 MHz 下测得,试样为乳液干燥所得.

2 结果与讨论

2.1 MPS 的水解场所

MPS 分子上甲基硅氧烷需与水接触后才能水解,因此细乳液聚合体系中,只有处于水相、细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面上的 MPS 才会水解.在细乳液聚合体系中,单体主要处于细乳液液滴中,且液滴成核机理使聚合过程中液滴间只有极少的物质交换,因此大部分 MPS 分子处于与水隔绝的状态.此外,MPS 在水相的溶解度有限,因此可以推断细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面为主要的水解反应场合.

为验证上述分析,分别用油性(AIBN)及水性(KPS)引发剂引发 MPS 和 St 的细乳液共聚合反应,两体系的水解结果差别较小,见图 1. KPS 引发的体系,自由基来自水相,MPS 在水相的溶解度、竞聚率和增长速率常数均大于 $\text{St}^{[11]}$,因此其在水相的消耗速率较快,不断有 MPS 从油相向水相扩散,补充单体的消耗,这一过程增加了 MPS 和水的接触.而 AIBN 引发的体系,自由基主要来自油相,水相消耗的单体较少,因此向水相扩散的 MPS 量减少,进而可减少 MPS 水解量.但从图 1 结果看,这一不同的引发机理未对 MPS 的水解产生明显的影响.由此可见,水相不是 MPS 水解的主要场所.

细乳液聚合体系中,乳胶粒的粒径和表面积可通过改变乳化剂用量来实现,见表 1,随乳化剂用量增加,乳胶粒粒径下降,表面积增加.通过乳化剂用量的变化可研究乳胶粒和液滴的表面积和水解反应的关系.由图 2 可知,体系的水解程度随乳化剂用量增加而明显增加,说明细乳液聚合体

系中细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面才是 MPS 水解的主要场所.

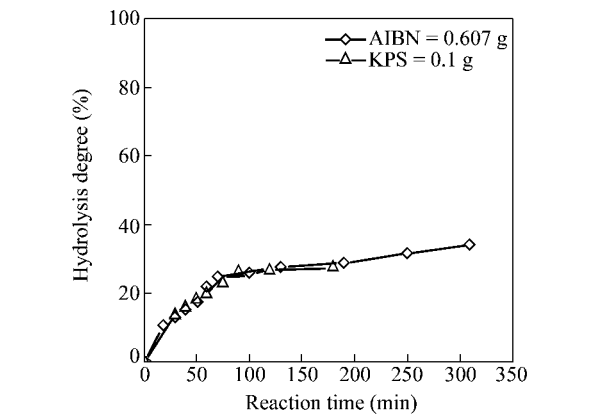


Fig. 1 MPS hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different types of initiators at neutral condition
MPS : 3 g ; St : 12 g ; Water : 85 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.085 g ; $T = 70^{\circ}\text{C}$

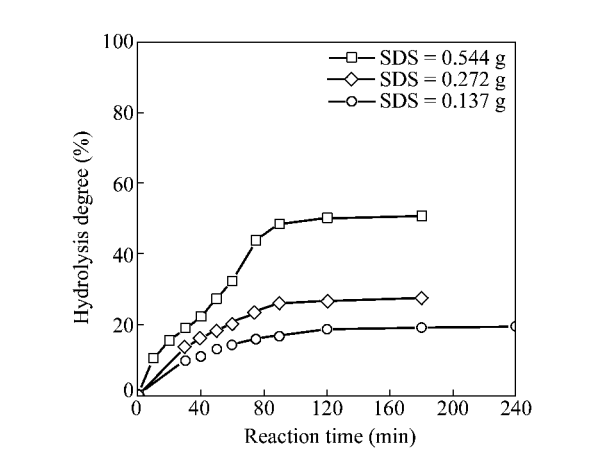


Fig. 2 MPS hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different surfactant amounts at neutral condition
MPS : 3 g ; St : 12 g ; Water : 85 g ; HD : 0.6 g ; KPS : 0.1 g ; ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.085 g ; $T = 70^{\circ}\text{C}$

Table 1 Relationship between SDS amount and particle size and surface area^a

SDS amount (g)	0.136	0.272	0.544
Particle size (nm)	114.8	89.5	74.5
Surface area $\times 10^{-2}$ (m^2)	7.68	9.86	11.85
Hydrolysis degree (%)	19.4	27.5	50.9

^a The recipe and reaction technology used for Table 1 was the same to that of Fig. 2.

2.2 影响甲基硅氧烷水解的因素

2.2.1 MPS/St 比例 随体系中 MPS 用量增加,分布于细乳液液滴与水界面上的 MPS 增加,

因此参与水解的硅氧烷增加,水解产物增加,MPS 和 St 比例为 1:4、1:2、1:1 的体系最终甲醇含量分别为 9.9×10^{-5} 、 14.9×10^{-5} 和 24.2×10^{-5} mol/g. 但图 3 结果显示,随 MPS/St 比例增加,MPS 的水解度并未明显变化. 这是因为随 MPS/St 比例增加,液滴内部以及液滴与水界面的 MPS 都增加,细乳液聚合中的共稳定剂使液滴内部 MPS 处于与水隔绝的状态,因此尽管水解的 MPS 量增加,未水解的 MPS 也增加,最终水解度并未随 MPS/St 比例出现明显变化. 而相应的乳液聚合体系,单体需从单体液滴向乳胶粒扩散,因此 MPS 用量增加后,通过水相向乳胶粒扩散的 MPS 也增加,水解度明显增加^[6].

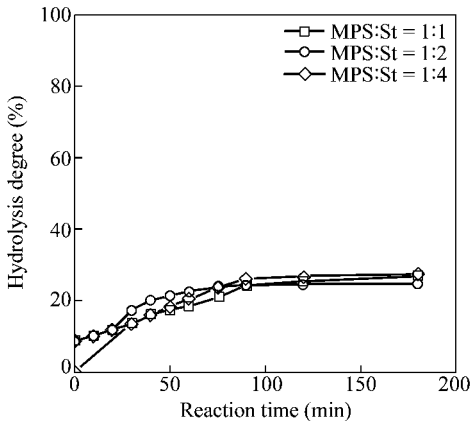


Fig. 3 MPS hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different MPS/St ratios at neutral condition
Water : 85 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; KPS : 0.1 g ; ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.085 g ; T : 70℃ ; MPS + St : 15 g

2.2.2 介质 pH 值 介质的 pH 值是影响硅氧烷水解速率的重要因素,酸性及碱性条件均能催化硅氧烷的水解和缩合反应. 由图 4 可知,酸性和碱性条件下体系的水解产物远高于中性条件. 尽管超声在冰水浴中进行,但在酸碱条件下仍有大量的硅氧烷在此阶段水解. 在酸性和碱性条件下,体系的水解度均较高,但是体系中仍有部分硅氧烷未发生水解,这是因为这部分未水解硅氧烷在细乳液液滴或乳胶粒内部未与水接触而未发生水解. 尽管体系中大部分 MPS 发生了水解,但是最终得到的产品仍为乳液,酸性条件下也未出如乳液聚合时的凝胶状产物^[2]. 溶于水相的 MPS 间的缩聚反应被认为是形成凝胶状产物的主要原因.

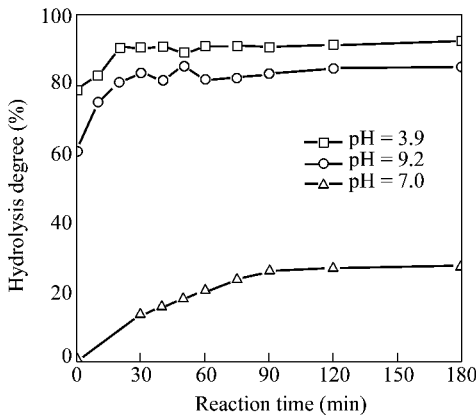


Fig. 4 MPS hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different pH values of suspension
MPS : 3 g ; St 12 g ; Water : 85 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; KPS : 0.1 g ; T : 70℃ ; Neutral : ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.085 g ; Basic : sodium tetraborate decahydrate 0.324 g ; Acidic : 0.1 mol/L HCl solution 0.14 g

MPS 分子可在水相、油相及界面上分配,细乳液体系极大的液滴界面面积,使分配在界面上的 MPS 量增加,相应溶于水相的 MPS 量较少,所以细乳液体系最终能得到稳定的乳液.

2.2.3 乳化剂用量 随乳化剂用量增加,细乳液液滴及乳胶粒粒径减小,相应的液滴或乳胶粒的表面积增加. 因此硅氧烷和水接触的面积增加,与水接触的硅氧烷数量增加,硅氧烷水解的几率增加,见图 2. 当 SDS 用量为 0.544 g 时,体系中水解的甲基硅氧烷数目甚至超过 50% .

2.2.4 引发剂类型 图 1 是分别由油溶性引发剂 AIBN 和水溶性引发剂 KPS 引发的体系水解产物和反应时间的关系图. 由图可知,两体系在相同的反应时间内,水解产物量基本相同. 因此,一定引发剂浓度范围内,因 KPS 分解引起的体系 pH 值的下降并未引起更多硅氧烷水解. 相反 AIBN 体系较长的反应时间反而使体系最终水解产物增加,相应的水解度也增加.

2.2.5 引发剂用量 尽管在一定引发剂浓度范围内,引发剂分解引起的 pH 值的变化并未对硅氧烷的水解反应产生较大影响. 但是增加引发剂用量后,发现其分解产物引起的体系 pH 值的变化仍会对硅氧烷的水解产生影响,见图 5. 其它反应条件不变的前提下,随 KPS 用量的增加,水解度增加,这归咎于体系 pH 值从 0.1 g 时的 6.32 下降为 0.2 g 时的 5.93.

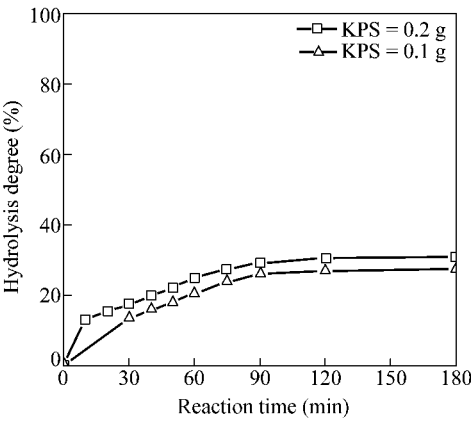


Fig. 5 MPS hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different KPS amounts at neutral condition

MPS : 3 g ; St : 12 g ; Water : 85 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.8085 g ; T = 70℃

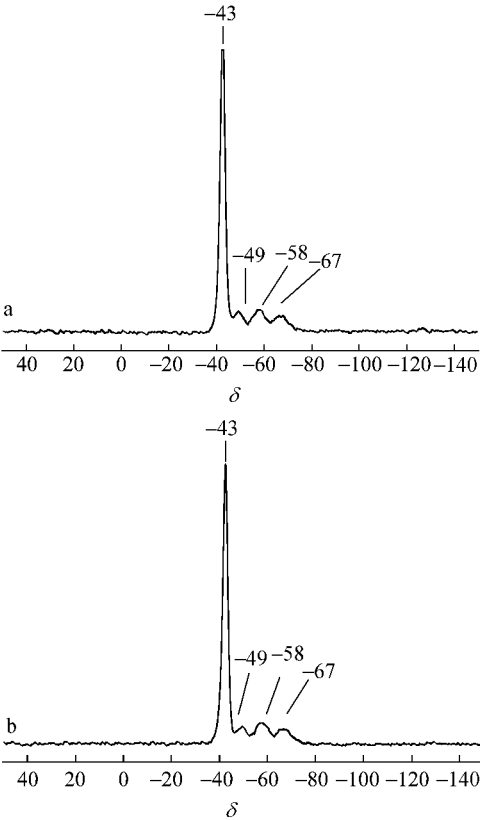


Fig. 6 ²⁹ Si solid-state NMR spectra of latexes of miniemulsion copolymerization of MPS and St at the neutral condition initiated by AIBN

Water : 85 g ; AIBN : 0.607 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; ADMP : 0.085 g ; DNHP : 0.085 g ; T = 70℃

a) MPS/St = 1 : 4 ; MPS : 3 g ; St : 12 g ; b) MPS/St = 1 : 1 ; MPS : 7.5 g ; St : 7.5 g

2.3 影响 MPS 缩合反应的因素

2.3.1 MPS/St 比例 由图 6(a)可知,中性条件下,尽管在细乳液聚合体系中,绝大部分 MPS 处于细乳液液滴中而与水隔绝,但是仍有部分水解的 MPS 发生缩合.图中 $\delta = -43$ 、 -49 、 -58 和 -66 分别表示 $T^0 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiR}$ 、 $T^1 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OSi})\text{R}$ 、 $T^2 = (\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OSi})_2\text{R}$ 和 $T^3 = \text{Si}(\text{OSi})_3\text{R}$.由图可见,MPS/St 细乳液共聚合体系中,缩合产物是 T^1 、 T^2 和 T^3 的混合物,绝大部分 MPS 未发生缩合反应.MPS/St 的比例增加到 1 : 1,见图 6(b),最终产物的谱图并未出现明显变化,体系中含硅基团仍以 T^0 为主,各缩合产物相应的特征峰也都出现在谱图中,但均很小,与乳液聚合^[6]有很大不同,这与细乳液聚合和乳液聚合机理有关.图 3 结果显示不同的 MPS/St 比例下,尽管水解的硅氧烷数量随此比例的增加而增加,但最终产物的水解度基本相同.由此可见,随 MPS/St 比例的增加,缩合的硅羟基数量增加,但是各硅基团间的比

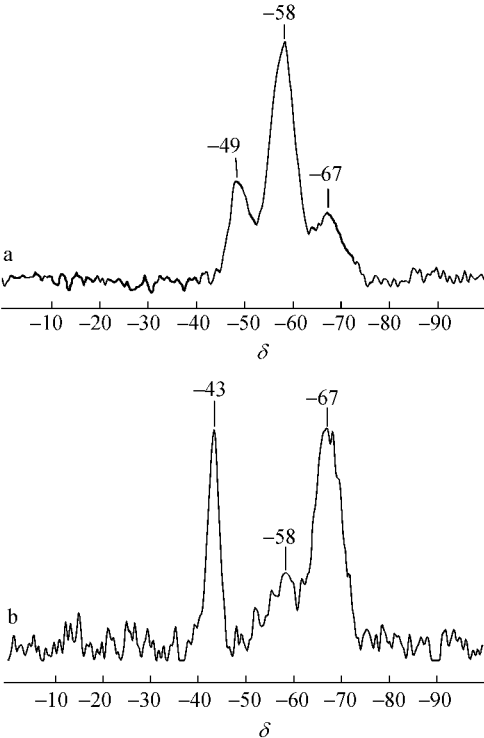


Fig. 7 ²⁹ Si solid-state NMR spectra of latexes of miniemulsion copolymerization of MPS and St initiated by KPS

MPS : 3 g ; St : 12 g ; Water : 85 g ; KPS : 0.1 g ; SDS : 0.272 g ; HD : 0.6 g ; T = 70℃

a) pH = 3.9, 0.1 mol/L HCl solution 0.14 g ; b) pH = 9.2, sodium tetraborate decahydrate 0.324 g

例应大体相同,因此图 6 中(a)和(b)基本相同.

2.3.2 体系 pH 值 文献[12]报道,MPS 在中性条件下水解速率最慢,而在酸性和碱性条件下都迅速增加,尤其是酸性条件.而 MPS 的缩合速率在 pH = 4 时最小,增大和减小 pH 值,缩合速率均增加,碱性条件下尤甚.图 4 的结果显示酸性条件下有较快的水解速率和较高的水解度,碱性次之,中性最小,与文献的结果基本一致.图 7 是不同 pH 条件下,最终产物的硅核磁共振谱图.由图 7(a)可知,酸性条件下,由于较快的水解速率,因此体系中所有的 MPS 都发生了水解,并缩合成 T^1 、 T^2 和 T^3 基团,以 T^2 基团为主,这与酸性条件下较慢的缩合速率有关.图 7(b)显示,体系中仍然有一定数量的 T^0 基团存在,这是因为碱性条件下,水解速率相对较慢,部分 MPS 分子在超声的

作用下分散在细乳液液滴中与水隔绝而不继续水解.碱性条件下,缩合速率较快,因此水解产物以 T^3 为主.

3 结论

MPS 和 St 细乳液聚合体系中,MPS 分子主要在细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面上发生水解反应,且水解程度受 MPS 和 St 比例、介质 pH 值、乳化剂用量、引发剂类型和用量等影响.在中性条件下,缩合反应受到抑制,在高 MPS/St 比例的体系中也只生成少量缩合产物.酸性和碱性条件下,缩合产物量均增加,但碱性条件下,体系中仍有一定数量未缩合的硅氧烷存在,这与细乳液聚合独特的液滴成核机理及聚合过程中较少液滴间物质交换有关.

REFERENCES

- 1 Tissot I,Novot C,Lefebvre F,Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*,2001,34 5737 ~ 5739
- 2 Ni K F,Shan G R,Weng Z X,Sheibat-Othman N,Fevotte G,Lefebvre F,Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*,2005,38 7321 ~ 7329
- 3 Zhang S W,Zhou S X,Weng Y M,Wu L M. *Langmuir*,2006,22 4674 ~ 4679
- 4 Ni Kefan(倪克帆),Shan Guorong(单国荣),Weng Zhixue(翁志学),Bourgeat-Lami E,Fevotte G. *J Chem Industry Eng(化工学报)*,2005,56 352 ~ 357
- 5 Ni Kefan(倪克帆),Shan Guorong(单国荣),Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(7) 912 ~ 916
- 6 Tissot I,Reymond J P,Lefebvre F,Bourgeat-Lami E. *Chem Mater*,2002,1325 ~ 1331
- 7 Ni Kefan(倪克帆),Shan Guorong(单国荣),Weng Zhixue(翁志学). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2007,(1) 38 ~ 41
- 8 Marcu I,Daniels E S,Dimonie V L,Hagiopol C,Roberts J E,El-Aasser M S. *Macromolecules*,2003,36 328 ~ 332
- 9 Marcu I,Daniels E S,Dimonie V L,Roberts J E,El-Aasser M S. *Prog Colloid Polym Sci*,2004,124 31 ~ 36
- 10 Roberts J E,Marcu I,Dimonie V L,Daniels E S,El-Aasser M S. *Polym Prepr*,2003,44 277 ~ 332
- 11 Ni K F,Sheibat-Othman N,Shan G R,Fevotte G,Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*,2005,38 9100 ~ 9109
- 12 Ni Kefan(倪克帆),Shan Guorong(单国荣),Weng Zhixue(翁志学). *J Chem Industry Eng(化工学报)*,2006,57 2987 ~ 2990

HYDROLYSIS AND CONDENSATION REACTIONS IN THE PROCESS OF MINIEMULSION COPOLYMERIZATION OF γ -METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXY-SILANE AND STYRENE

CAO Zhihai, SHAN Guorong

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

Abstract The microstructure of copolymer chains,the system stability of miniemulsion copolymerization and the free radical copolymerization were influenced by the hydrolysis degree of miniemulsion copolymerization of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and styrene (St) was investigated in terms of the ratio of MPS and St,the pH value of medium,the surfactant amount,the type and amount of initiators. The hydrolysis degree was calculated from the methanol concentration during the process of reaction which could be followed by the gas chromatography. Because of the weak dependence on the type of initiators but strong dependence on the surfactant amount of the hydrolysis degree,the interfaces of mini-droplets and latexes were considered as the main locus of the hydrolysis

reactions. The amount of hydrolyzed MPS increased with the increase of the ratio of MPS and St, but the final hydrolysis degree was independent of this ratio. The hydrolysis rate was accelerated by either decrease or increase of medium's pH value. However, compared to the formation of gels under acidic condition in conventional emulsion polymerization, the reaction system was stable, and the final product was stable in the miniemulsion mode which was attributed to the partition of the most of hydrolyzed MPS molecules at the interface of the droplets or particles as a result of the large surface area of droplets or particles in the miniemulsion system. Consequently, the condensation reactions in aqueous phase which were regarded as the main reason of gel product formation decreased corresponding to the decrease of the amount of hydrolyzed MPS in aqueous phase. The hydrolysis degree increased with the increase of surfactant amount as a result of the decrease of the droplets size which in turn increased the surface area of droplets. In the system initiated by KPS, as the polymerization proceeded, the pH value of the medium would decrease because of the formation of acidic groups as a result of the decomposition of KPS. Therefore, with the increase of the amount of initiator the hydrolysis degree increased. The condensation reactions were followed by the ^{29}Si solid-state NMR. Under neutral conditions, the condensation reactions were suppressed effectively even with 1:1 ratio of MPS and St. The condensation reactions could not be avoided at an acidic pH values, but it could be minimized at a basic pH attested by the presence of a signal at $\delta = -43$ corresponding to silicon atoms belonging to non-condensed MPS. Because the condensation reaction rate was slower under the acidic condition than that under the basic condition, the T^2 species, the intermediate resultant of condensation, dominated in the final product under acidic condition, while the T^3 species did in the final product under the basic condition. Compared to the emulsion polymerization, the hydrolysis and condensation reactions were more easily controlled in miniemulsion polymerization because of its droplet nucleation mechanism and little mass transfer between droplets which could reduce the contacting opportunity of MPS molecules and water.

Keywords Hydrolysis, Condensation, Miniemulsion polymerization, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane