

水溶性和油溶性引发剂引发 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷/苯乙烯细乳液共聚合的比较*

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 分别用水溶性的过硫酸钾(KPS)和油溶性的 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂引发 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)/苯乙烯(St)细乳液共聚合反应. 比较了两类引发剂对 MPS/St 共聚合动力学(包括硅氧烷水解动力学和 MPS/St 的自由基共聚合动力学)、乳胶粒稳定性和共聚产物微结构的影响.

关键词 引发剂, 细乳液聚合, γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 苯乙烯

近年来,用乳液^[1~6]或细乳液^[7~10]原位共聚合得到有机-无机杂化材料,因其过程简单,可制备不同形态^[11]或官能化^[1, 10]的纳米粒子而引起关注. 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,使大部分硅氧烷处于与水隔绝的细乳液液滴中,因此对硅氧烷水解缩合反应的控制要好于乳液聚合体系,而且乳液聚合体系易受各相单体分配的影响^[12]. El-Aasser 等^[7~9]在细乳液聚合体系中用水溶性引发剂过硫酸铵(APS)和油溶性引发剂偶氮二异戊腈(AMBN)在不同的 pH 值条件下使乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和丙烯酸丁酯共聚,合成自交联的树脂,但由于两单体较差的共聚特性,大部分 VTES 通过缩合反应连到共聚物链上. Wu 等^[10]则在细乳液体系中进行 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)和苯乙烯(St)共聚合,并简单比较了 2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)和过硫酸钾(KPS)引发得到的共聚物的结构及乳胶粒稳定性,但并未研究不同引发剂体系对自由基聚合和硅氧烷水解动力学的影响,而且他们只研究了 MPS 含量较低的反应体系.

本文分别用水溶性(KPS)和油溶性(AIBN)引发剂引发 MPS/St 的细乳液共聚合反应. 研究了两种引发剂对甲基硅氧烷水解和自由基共聚合动力学、乳胶粒稳定性及共聚产物微结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及材料

单体, St, 化学纯, 减压蒸馏, 低温保存备用; MPS, 98% 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, KPS、AIBN, 分析纯; pH 缓冲剂, 磷酸二氢钠(DNHP)、磷酸氢二铵(ADMP), 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

总转化率由重量法测定. 聚合过程中 MPS、St 和甲醇量用美国 Hewlett-Packard 公司的气相色谱仪(GC)测定, 色谱柱为 DBWAX(15 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1 μ L), 柱压为 36 kPa 载气为氮气 进样口温度为 260 $^{\circ}$ C FID 检测器温度为 280 $^{\circ}$ C 初温为 50 $^{\circ}$ C, 保持 2 min 以 15 K/min 程序升温至 240 $^{\circ}$ C, 后保持 5 min. 细乳液液滴和乳胶粒的尺寸用 Malvern Autosizer Lo-C 动态光散射仪测定, 试样用 0.2% 的 SDS 水溶液稀释以提高细乳液液滴及乳胶粒的稳定性, 粒径取 5 次测试结果的平均值. 各体系中细

* 2007-12-18 收稿, 2008-02-01 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

乳液液滴数和粒子总数可用公式 $N = \frac{6 \left[\frac{m_{St} X_{St}}{\rho_{PSI}} + \frac{m_{MPS}}{\rho_{MPS}} + \frac{m_{St} (1 - X_{St})}{\rho_{St}} + \frac{m_c}{\rho_c} \right]}{\pi d^3}$ 计算, 其中

N 为液滴或粒子总数; X_{St} 为苯乙烯转化率, 计算液滴数时 $X = 0$; m_{St} 、 m_{MPS} 和 m_c 分别为苯乙烯、MPS 和共稳定剂的质量, 苯乙烯和聚苯乙烯的密度分别取 0.906 和 1.05 g/cm^3 , MPS 及其聚合物均取 1.04 g/cm^3 , HD 的密度取 0.77 g/cm^3 ; d 为液滴或乳胶粒直径. 下文中分别用下标 d 和 p 表示液滴和乳胶粒. 共聚物微结构分别用 Nicolet FTIR 560 光谱仪和 Bruker DSX-300 ^{29}Si 固态核磁共振表征, 红外试样为乳液反复离心再分散后干燥所得, 核磁共振试样则是乳液直接干燥所得.

2 结果与讨论

2.1 引发剂类型对动力学的影响

2.1.1 MPS 水解反应 MPS 分子中的甲基硅氧烷基团在聚合过程中会发生水解. 图 1 是分别用 KPS 和 AIBN 引发的体系中硅氧烷水解程度与

MPS/St 的关系. KPS 引发的体系, 引发剂分解会使体系 pH 值下降, 而 AIBN 体系 pH 值基本不变, 见表 1. 但 KPS 和 AIBN 引发的相同 MPS/St 比例的体系, 在相同的反应时间内的水解产物量无明显差异 (见图 1), 因此 KPS 分解引起的体系 pH 值下降并未对 MPS 的水解反应产生明显影响. 而 AIBN 体系较长的反应时间, 增加了聚合温度下硅氧烷和水的接触时间使体系最终水解产物量大于 KPS 体系, 见表 1 和图 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 $St^{[4]}$. 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.

Table 1 Initial and final pH value and final hydrolysis degree of the system for miniemulsion copolymerization MPS and St initiated by KPS and AIBN respectively

MPS/St ratio	Initiator	Initial pH value	Final pH value	Hydrolysis degree	Initiator	Initial pH value	Final pH value	Hydrolysis degree
1:1	KPS	6.82	6.32	27.5%	AIBN	6.85	6.81	33.8%
1:2	KPS	6.70	6.27	24.8%	AIBN	6.83	6.80	30.1%
1:4	KPS	6.70	6.39	26.9%	AIBN	6.97	6.92	32.3%

随 MPS/St 比例增加, 水解产物增加. 这是因为体系中 MPS 量的增加使分布于细乳液液滴与水的界面以及乳胶粒与水的界面的 MPS 量增加, 与水接触的硅氧烷基团增加所致. 但由表 1 可知, 相同引发剂体系 MPS/St 比例对最终水解度影响不大, 这是由于随 MPS/St 比例增加液滴内部未水解的 MPS 也增加所致.

2.1.2 KPS 引发的自由基共聚合 由图 2 可知, MPS/St 共聚合体系的聚合速率快于 St 均聚体系, 初始阶段尤为明显. 这是因为 KPS 引发的体系, 自由基来自水相, 而 MPS 在水相的溶解度大于 St, 因此共聚合体系水相低聚物的生成速率要快于 St 均聚体系, 而低聚物的生成速率决定细乳液液滴的成核速率, 因此共聚合体系的聚合速率要快于均聚体系.

不同 MPS/St 比例的体系, 聚合速率接近, 但仍有差异. 反应前期, 高 MPS/St 比例的体系具有

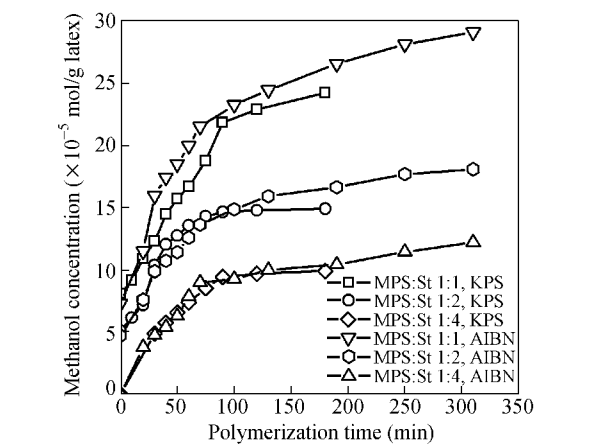


Fig. 1 Influences of MPS/St ratios on the hydrolysis reactions for MPS and St copolymerization system at the neutral condition initiated by KPS and AIBN

Water 85 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, KPS 0.1 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^\circ\text{C}$, MPS + St 15 g

较快的聚合速率, 但随反应进行, 聚合速率下降幅

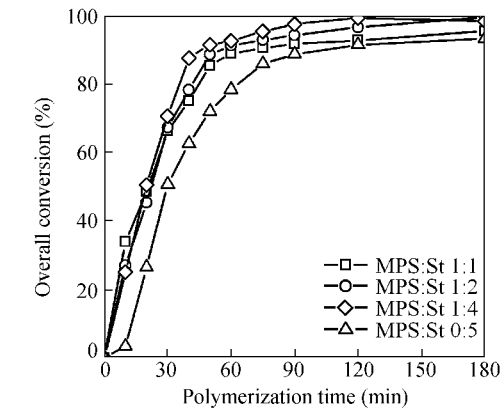


Fig. 2 Influences of MPS/St ratios on the overall conversion of miniemulsion copolymerization MPS and St at the neutral condition initiated by KPS
Water 85 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, KPS 0.1 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^{\circ}\text{C}$, MPS + St 15 g

度快于低 MPS/St 比例的体系,反应中后期低 MPS/St 比例的体系表现出较快的聚合速率. 反应时间内,体系最终转化率与 MPS/St 比例成反比. MPS 具有较高的共聚活性,因此 MPS 含量增加能加快聚合速率. 但 MPS 在参与共聚合的同时还参与水解反应,带有硅羟基的聚合物倾向于分布在乳胶粒表面,硅羟基间能形成氢键而使乳胶粒表面变得致密降低了乳胶粒对齐聚物自由基的捕捉速率,从此角度看, MPS/St 比例增加会导致聚合速率下降.

图 3(a) 是共聚体系中 St 的转化率与 MPS/St 比例的关系图. 由图可知,随 MPS/St 比例的增加, St 的聚合速率下降. 这主要是因为随 MPS/St 比例增加,乳胶粒表面致密程度增加自由基的捕捉速率下降所致. 而图 3(b) 显示各体系 MPS 的聚合速率较为接近,在较短的时间内接近完全转化,这与 MPS 较强的反应活性有关.

2.1.3 AIBN 引发的自由基共聚合 由于 AIBN 主要存在于油相(油水分配系数为 115^[13]), 因此该体系自由基主要来自油相. 但油相形成的部分自由基会从乳胶粒脱析,而在水相参与生成低聚物自由基的反应. 由图 4 可见, AIBN 引发的体系, St 均聚体系的聚合速率并未出现明显的滞后,与共聚体系接近. 这说明 AIBN 体系液滴成核过程受单体在水相的溶解度影响较小.

由图 1 可知, AIBN 引发的体系同样存在硅氧烷的水解反应,而且相同 MPS/St 比例的体系,最终水解程度甚至大于 KPS 引发的体系. 因此 AIBN 引发的体系,乳胶粒的表面也会由于硅羟基间的

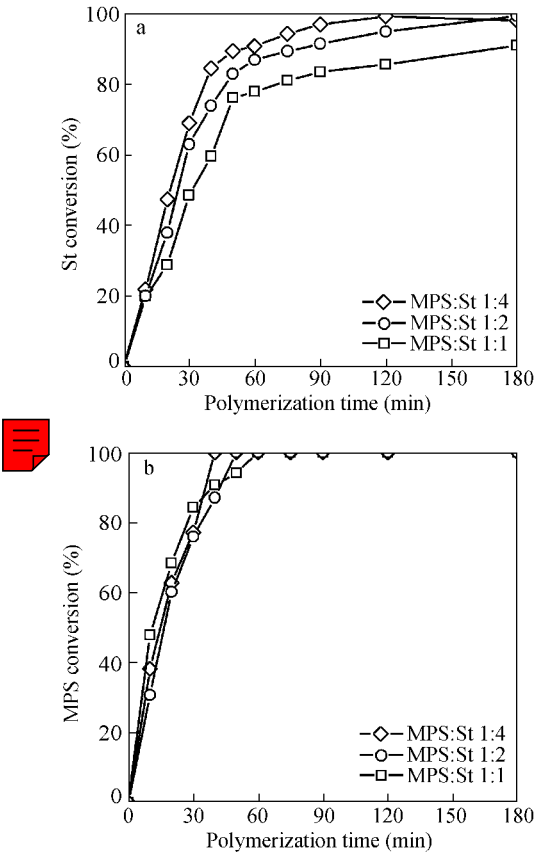


Fig. 3 Influences of MPS/St ratios on the individual conversion of miniemulsion copolymerization of MPS and St at the neutral condition initiated by KPS
Water 85 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, KPS 0.1 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^{\circ}\text{C}$, MPS + St 15 g

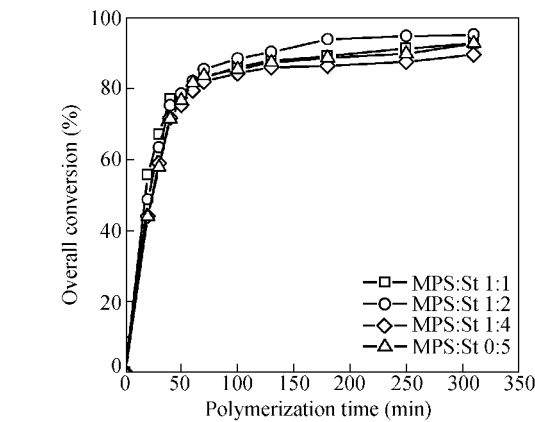


Fig. 4 Influences of MPS/St ratios on the overall conversion of miniemulsion copolymerization of MPS and St at the neutral condition initiated by AIBN
Water 85 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, AIBN 0.0607 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^{\circ}\text{C}$, MPS + St 15 g

氢键作用而变得致密. 但转化率数据显示, 乳胶粒表面的变化对聚合速率影响小于 KPS 引发的体

系. 高 MPS/St 比例的体系聚合速率在前期和中期未出现快速下降, 转化率在大于 80% 后才出现 1:2 体系超越 1:1 体系的情况.

图 5(a) 可见, 与 KPS 体系明显的不同, AIBN 引发的体系, 在聚合反应的中前期, St 的聚合速率随 MPS/St 比例的增加而增加, 而在后期 MPS/St 比例为 1:1 的体系聚合速率低于其它两体系. 图 5(b) 可见, MPS 的聚合速率比较接近, 在短时间内达到高转化率.

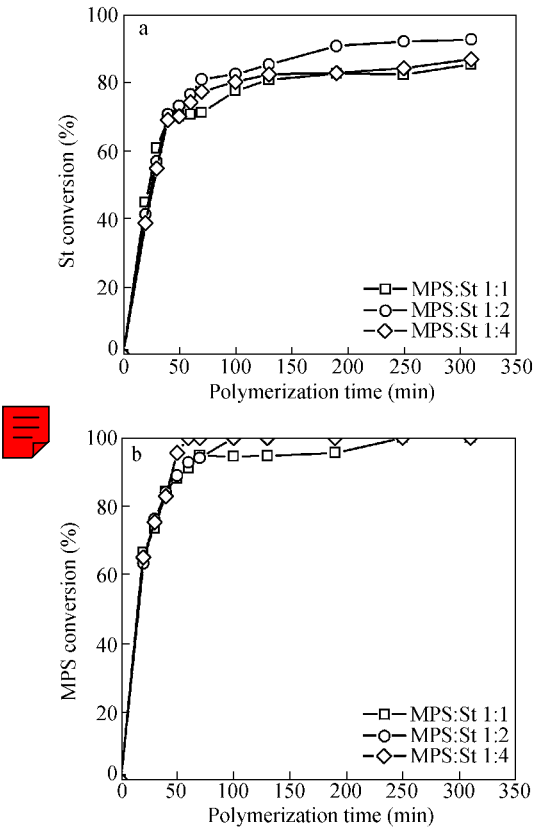


Fig. 5 Influences of MPS/St ratios on the individual conversion of miniemulsion copolymerization of MPS and St at the neutral condition initiated by AIBN
Water 85 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, AIBN 0.0607 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^{\circ}\text{C}$, MPS + St 15 g

2.2 引发剂类型对乳胶粒稳定性的影响

引发剂类型对 MPS/St 细乳液共聚合体系乳胶粒的稳定性有较大影响, 见表 2. MPS/St 为 1:4, 在 KPS 引发的体系中, 最终乳胶粒的尺寸大于初始液滴的尺寸, 最终产品中粒子数仅为初始液滴数的 0.55, 说明聚合过程中粒子发生聚并; 而在相同的 MPS/St 比例下, AIBN 引发的体系, 最终粒子的尺寸与初始液滴尺寸相仿, 最终体系的粒子数为初始液滴数的 0.97, 聚合过程中并未发生粒子间的聚并. 从表 2 数据还可看到, 随 MPS/St 比

例增加, N_p/N_d 比值减小, 聚合过程中发生聚并的乳胶粒增加, 这是因为体系中水解产物增加, 使乳胶粒表面的羟基密度增加而增加了乳胶粒之间形成氢键的可能性而导致粒子聚并增加.

Table 2 Size, number and ratio of droplets and particles						
MPS/St ratio	d_d (nm)	d_p (nm)	$N_d (\times 10^{16})$	$N_p (\times 10^{16})$	N_p/N_d	
KPS	1:4	76.1	89.5	7.33	4.03	0.55
	1:2	70.3	91.3	9.14	3.79	0.42
	1:1	71.0	97.2	8.68	3.17	0.37
AIBN	1:4	79.8	78.1	6.35	6.15	0.97
	1:2	72.0	75.3	8.51	6.81	0.80
	1:1	73.0	79.3	7.99	5.86	0.73

2.3 共聚物微结构

如图 6 所示, KPS 和 AIBN 引发体系得到的共聚物的红外谱图中都出现聚苯乙烯中芳环在 1600、1492、906、756 和 696 波数的特征峰和 MPS 单体单元中羰基在 1720 波数处的吸收峰. 此外 MPS 单体在 1630 波数处双键的吸收峰在各共聚物谱图中均消失, 说明 MPS 是通过自由基聚合连接到聚合物链上的. 而 Si—O—R 在 821 和 1087 波数的特征吸收峰并未随引发剂类型的变化而改变. 说明在中性条件下, 尽管有部分甲基硅氧烷基团水解, 但并未出现明显的缩合反应.

图 7 是 MPS/St 比例为 1:1, 由 KPS 引发的体系产物的 ^{29}Si 固态核磁谱图. 由图可知, KPS 引发的体系, 几乎所有的含 Si 基团都以 T^0 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). 我们前面的研究中发现^[14], AIBN 引发的体系中 T^0 占绝大多数, 但出现少量的缩聚产物, 这是因为 AIBN 体系较慢的聚合速率使体系出现缩聚产物. 而 KPS 引发的体系, 聚合反应速率快, MPS 分子较快地进入聚合物链而减少了硅羟基的移动性抑制了缩合反应的进行. 与细乳液体系相比, 同样在中性条件下的乳液共聚合 MPS/St 的体系^[1], MPS 含量较少的体系硅基团以 T^0 的形式存在, 而 MPS 的含量增加到 40% 后, T_0 基团明显减少, 而 T^1 和 T^2 基团增加, 体系出现较多缩聚产物. 由此可见, 细乳液聚合体系因为单体主要存在于细乳液液滴中, 且聚合过程中液滴间或乳胶粒间几乎没有单体的传递, 减少了 MPS 和水的接触, 使硅氧烷水解缩合的几率下降. 而乳液聚合过程中, 单体需从液滴通过水相向乳胶粒传递, 而在此过程中 MPS 较易发生水解进而缩合生成 Si—O—Si 键.

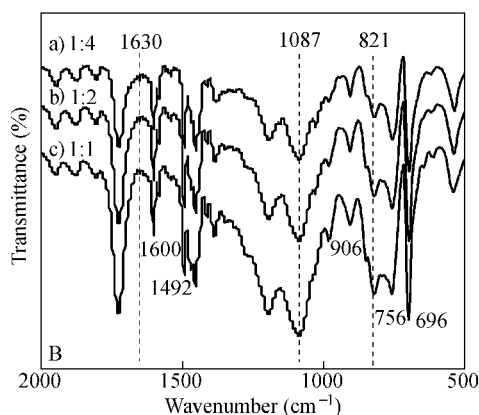
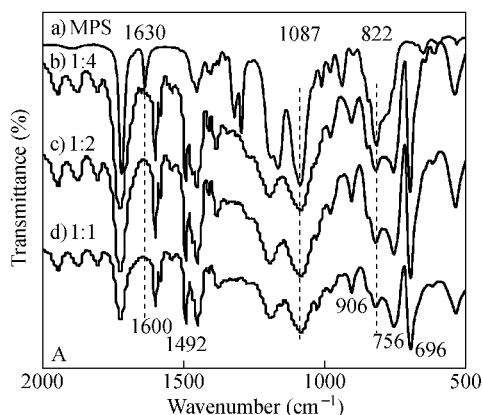


Fig. 6 Fourier transform infrared spectra of copolymers of miniemulsion copolymerization of MPS and St with different MPS/St ratios at the neutral condition initiated by KPS (A) and AIBN (B)

Water 85 g, KPS 0.1 g (A) or AIBN 0.0607 g (B), SDS 0.272 g, HD 0.6 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^\circ\text{C}$, MPS + St 15 g, the ratio in the graph is MPS to St.

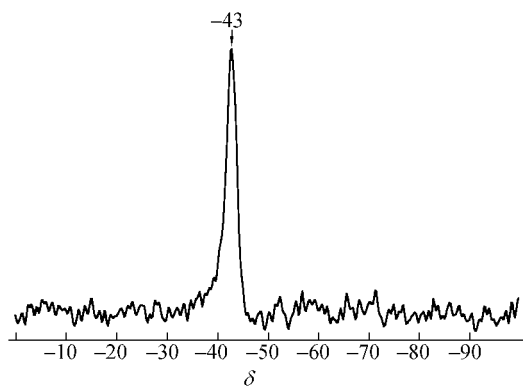


Fig. 7 ^{29}Si solid state NMR spectrum of copolymers of miniemulsion copolymerization of MPS and St at the neutral condition initiated by KPS

Water 85 g, KPS 0.1 g, SDS 0.272 g, HD 0.6 g, ADMP 0.085 g, DNHP 0.085 g, $T = 70^\circ\text{C}$, MPS 7.5 g, St 7.5 g

3 结论

MPS 和 St 细乳液聚合体系中, 引发剂种类对 MPS 的水解反应影响较小, 增加聚合时间能增加 MPS 的水解程度. KPS 引发的体系, 自由基主要来自水相, MPS 和 St 的共聚速率受水相自由基的生成及其进入乳胶粒速率影响较大, 而 AIBN 体系受该因素影响较小. AIBN 体系中乳胶粒的稳定性好于 KPS 体系. 由红外和硅核磁共振结果可知, AIBN 和 KPS 引发的细乳液聚合体系, MPS 分子间缩合反应都受到抑制, MPS 主要通过自由基聚合连接到聚合物链上. KPS 体系几乎所有硅基团都以 T^0 的形式存在, 而 AIBN 体系出现少量缩合产物, 这与两体系聚合速率差异相关.

REFERENCES

- 1 Tissot I, Novot C, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2001, 34(17) 5737 ~ 5739
- 2 Tissot I, Reymond J P, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Chem Mater*, 2002, 14(3) 1325 ~ 1331
- 3 Ni K F, Shan G R, Weng Z X, Sheibat-Othman N, Fevotte G, Lefebvre F, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2005, 38(17) 7321 ~ 7329
- 4 Ni K F, Sheibat-Othman N, Shan G R, Fevotte G, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, 2005, 38(22) 9100 ~ 9109
- 5 Ni Kefan (倪克钊), 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
- 6 Ni Kefan (倪克钊), 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
- 7 Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, Hagiopol C, Roberts J E, El-Aasser M S. *Macromolecules*, 2003, 36(2) 328 ~ 332
- 8 Marcu I, Daniels E S, Dimonie V L, Roberts J E, El-Aasser M S. *Progr Colloid Polym Sci*, 2004, 124 31 ~ 36
- 9 Roberts J E, Marcu I, Dimonie V L, Daniels E S, El-Aasser M S. *Polym Prepr*, 2003, 44(1) 277 ~ 278
- 10 Zhang S W, Zhou S X, Weng Y M, Wu L M. *Langmuir*, 2006, 22(10) 4674 ~ 4679
- 11 Ni K F, Shan G R, Weng Z X. *Macromolecules*, 2006, 39(7) 2529 ~ 2535
- 12 Ni Kefan (倪克钊), Shan Guorong (单国荣), Weng Zhixue (翁志学). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (1) 38 ~ 41
- 13 Blythe P J, Klein A, Phillips J A, Sudol E D, El-Aasser M S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 1999, 37(23) 4449 ~ 4457
- 14 Cao Zhihai (曹志海), Shan Guorong (单国荣). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (8) 759 ~ 764

MINIEMULSION COPOLYMERIZATION OF γ -METHACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXY-SILANE AND STYRENE INITIATED BY OIL-SOLUBLE AND WATER-SOLUBLE INITIATORS

CAO Zhihai, SHAN Guorong

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

Abstract Two types of initiators, water-soluble (potassium persulphate, KPS) and oil-soluble (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) initiators, were applied to initiate the copolymerization of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and styrene (St) in miniemulsion mode. The influences of the nature of initiators on the kinetics including the hydrolysis of methoxysilyl groups and free radical copolymerization, the stability of latex particles and the microstructure of copolymer were investigated. The overall conversion was measured by gravimetry; the methanol content and individual monomer conversion during the process of reaction were followed by gas chromatogram; the size of mini-droplets and latex particles were measured by DLS; the microstructure of copolymer was characterized by FTIR and ^{29}Si solid state NMR, respectively. The interfaces of mini-droplets or latex particles were the main loci of hydrolysis reactions attested by the independence of hydrolysis rate of MPS on the nature of initiator which could determine the distribution of radicals between aqueous and oil phases. The hydrolysis rate increased with the increase of the MPS/St ratio because of the increase of the amount of MPS at the interface, but the final hydrolysis degree was independent on the MPS/St ratio for both systems initiated by AIBN and KPS as a result of the simultaneous increase of the amount of MPS at the interfaces and in the interior of droplets or latex particles. Compared to the system initiated by KPS, the higher final hydrolysis degree appeared in the system initiated by AIBN could be attributed to the lower reaction rate and longer reaction time. The kinetic behaviors of copolymerization of MPS and St and homopolymerization of St initiated by KPS showed in the completely different way, but in the similar way for the system initiated by the AIBN. This phenomenon could be ascribed to the different water solubility of monomers and the different origin of radicals of KPS and AIBN. The introduction of MPS accelerated the copolymerization rate especially in the initial stage due to its higher propagation constant and reactivity ratio than that of St. Besides the participation in the free radical copolymerization, MPS molecules underwent the hydrolysis and then condensation reactions concurrently. Consequently, the formation of the hydrogen bonding among the resultants of hydrolysis, $\text{Si}-\text{OH}$, increased the rigidity of the interface and retarded the polymerization rate. In contrast to the system initiated by KPS, the latex particles of system initiated by AIBN were more stable, and in the system with 1:4 ratio of MPS to St initiated by AIBN, the ratio of N_p and N_d was 0.97, but was only 0.55 in the system with the same ratio initiated by KPS. The results of FTIR and solid-state ^{29}Si -NMR showed that un-condensed silicone species dominated in the final product in the system with 1:1 ratio of MPS to St initiated by KPS, and MPS molecules were incorporated in the copolymer via free radical (co) polymerization. We reported that a small part of $\text{Si}-\text{OH}$ condensed in the system initiated by AIBN before. This could be attributed to the fast incorporation of $\text{Si}-\text{OH}$ into the polymer chains which confined the mobility of $\text{Si}-\text{OH}$ and reduced the possibility of condensation reaction as a result of the fast copolymerization rate in the system initiated by KPS.

Keywords Initiator, Miniemulsion copolymerization, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Styrene