

甲基丙烯酸甲酯在改性介孔分子筛 SBA-15 孔道中的溶液聚合*

魏志波 白 蕊 张发爱**

(桂林理工大学材料科学与工程学院 桂林 541004)

摘 要 水热法合成了介孔分子筛 SBA-15, 分别用硅烷偶联剂 KH-151, KH-560 和 KH-570 对 SBA-15 进行了改性, 将不同类型的改性介孔分子筛 (M-SBA-15) 作为“微反应器”, 把含 MMA 的甲苯溶液载入到“微反应器”中, 通过溶液聚合法使得 MMA 在孔道内部形成聚合物. 通过 XRD, FTIR, N_2 吸附/脱附, GPC, ^1H -NMR, TG 和 DSC 测试手段对 M-SBA-15 和 PMMA/M-SBA-15 复合材料以及孔道内 PMMA 进行了分析测试. 研究表明, 改性介孔分子筛仍保留了有序介孔材料的基本特性, M-SBA-15 和相应的复合材料的比表面积、孔径以及孔容降低, 表明 PMMA 载入到介孔分子筛的孔道中. 与传统的溶液聚合所得的 PMMA 相比, 介孔孔道内所得的 PMMA 的分子链的间规立构度有所提高, 其分子量约为传统溶液聚合的十几倍, 初始热稳定性明显提高, 玻璃化转变温度提高 9 ~ 11 $^{\circ}C$. 此外, KH-151 改性 SBA-15 载入最多的 PMMA, 所得的 PMMA 的分子量和玻璃化转变温度最高.

关键词 介孔分子筛, 硅烷偶联剂, 微反应器, 溶液聚合, 复合材料

介孔分子筛作为一种多孔结构的纳米材料, 被广泛用作载体、离子交换剂以及非均相催化剂, 日趋成为国际上跨学科的研究热点^[1]. 介孔分子筛的有序孔道结构作为“微反应器”, 将可聚合的单体载入到介孔孔道中使其定向聚合, 可获得一种新型的聚合物纳米复合材料. 这种方法能够有效地控制聚合物的分子量和构型^[2]. Wu 等^[3]最早将气态苯胺载入到孔径为 3 nm 的介孔分子筛 MCM-41 的孔道中, 利用过硫酸盐引发聚合得到了具有导电功能的线形聚苯胺单纤维, 随后研究人员在介孔孔道内合成了聚乙烯^[4,5]、聚丙烯^[6]、聚苯乙烯 (PS)^[7,8]、聚 *N*-异丙基丙烯酰胺^[9]、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[10,11] 等. 研究结果表明, 在受限的介孔材料内部形成的聚合物与常规聚合得到的产物具有不同的性能, 如高的分子量、窄的分子量分布. 在介孔孔道内进行的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的本体聚合研究发现, 通过改变单体与引发剂的摩尔比可以调整聚合物的分子量^[11]; 同时由于介孔孔道本身的限定作用和聚合物与介孔孔道较强的相互作用, 在狭窄孔道里通过气相吸附单体得到的 PMMA 复合材料未检测到聚合物的玻璃化转变温度 (T_g)^[10], 而在 MCM-

41 介孔材料中进行苯乙烯聚合反应后, PS 复合材料的 T_g 大幅提高^[8]. 现有研究主要采用烯类单体在介孔孔道内进行原位本体自由基聚合反应, 或者采用原子转移自由基聚合反应^[12], 而在介孔孔道内进行自由基溶液聚合以及对所得产物性能的研究报道较少^[9, 13].

本文首先用硅烷偶联剂改性介孔材料 SBA-15, 然后以介孔分子筛 SBA-15 和改性 SBA-15 作为主体, 以常用的烯类单体 MMA 为客体, 在改性和未改性的介孔孔道内, 进行了 MMA 的原位自由基溶液聚合反应, 在表征改性介孔分子筛和聚合产物结构的基础上, 研究得到聚合物的分子量、热稳定性和 T_g , 认识介孔材料亲水和亲油孔道对溶液聚合反应的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

正硅酸乙酯 (AR, 西陇化工厂); 盐酸 (AR, 37%, 西陇化工厂); 聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷 (P123, Sigma-Aldrich); 甲基丙烯酸甲酯 (MMA, CP, 西陇化工厂); 过氧化苯甲酰 (BPO, AR, 西陇化工厂); 甲苯 (AR, 西陇化工厂); 甲醇

* 2012-09-04 收稿, 2012-11-27 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 21064002) 和教育部回国留学人员启动基金 (基金号 20111139) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zhangfaai@163.com

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 12288

(AR, 广东光华化学厂); 三氯甲烷(AR, 西陇化工厂); 氢氟酸(AR, 10%, 西陇化工厂); 乙烯基三乙氧基硅烷(KH-151)、 γ -环丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)(CP, 南京翔飞化学研究所). MMA 使用前减压蒸馏.

1.2 SBA-15 的合成

在 250 mL 的圆底烧瓶中分别加入 80 mL 去离子水、15 mL 盐酸并充分混合, 将在 60 °C 下预热的 2.5 g P123 滴加至上述盐酸溶液中, 在 35 °C 下水浴加热, 搅拌 2 h 至完全溶解, 然后缓慢滴入 5.5 g 正硅酸乙酯, 在 35 °C 下搅拌 24 h. 反应结束后, 将混合液移至水热反应釜中, 置于 100 °C 的烘箱中晶化 24 h, 最后将所得产物抽滤、洗涤至 pH 达到 4~5 并干燥, 将得到的白色粉末在 550 °C 的高温炉中煅烧 5 h (升温速率 1 K/min), 得到 SBA-15.

1.3 硅烷偶联剂改性 SBA-15

称取 5 g 自制的 SBA-15 和 2.5 g 硅烷偶联剂于 250 mL 三口烧瓶中, 加入乙醇 100 mL, 超声分散 20 min 后, 恒温 80 °C 并回流 6 h, 待反应结束后, 将混合液抽滤, 乙醇洗涤, 在 60 °C 下真空干燥 24 h, 得到硅烷偶联剂改性的 SBA-15 (记为 M-SBA-15).

1.4 M-SBA-15 孔道内的溶液聚合

将自制的 1 g M-SBA-15 置于 25 mL 的单口瓶中, 在 150 °C 下真空脱气 5 h, 随后停止加热, 保持真空状态, 将质量比为 1:0.67:0.008 的甲苯、MMA 和 BPO 的混合液体逐滴加至 SBA-15 中, 至完全浸渍, 在低温下维持真空 3 h. 随后在常压下密封, 在 80 °C 下聚合反应 5 h. 待反应结束后, 用三氯甲烷充分洗涤除去表面的聚合物, 抽滤并用甲醇再次洗涤、干燥, 得到产物, 记为 PMS-M (采用 SBA-15, KH151-SBA-15, KH560-SBA-15 和 KH570-SBA-15 时, 复合材料分别为 PMS, PMS151, PMS560 和 PMS570).

1.5 介孔孔道内的 PMMA

用质量浓度为 5% 的氢氟酸水溶液刻蚀上述 PMS-M 20 h, 通过离心、洗涤及干燥, 获得纯净的 PMMA, 产物依次记为 PMMA in SBA-15, PMMA151, PMMA560 和 PMMA570).

1.6 性能测试

X 射线衍射分析采用 Netherlands PANalytical B. V. 公司 X'Pert PRO, CuK α 光源辐射, 后单色

器, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 扫描区间 0.5°~10°, 扫描速率 1 (°)/min; 红外光谱采用美国 Nicolet 205 型红外光谱仪, 样品粉末与 KBr 压片后测定; 分子量及其分布测定采用英国 Malvern 公司 Model 270 三检测器型凝胶渗透色谱仪 (GPC), T6000 型色谱柱, 样品浓度 2 mg/mL (THF), 流速 1 mL/min, 柱温 35 °C; 比表面积及孔径采用美国 Quantachrome Nova 1200e 比表面与孔隙度分析仪测定; 用场发射扫描电镜 (FESEM) 在 S-4800 扫描电子显微镜下观测照相, 粉末样品进行喷金处理. ¹H-NMR 核磁共振谱采用瑞士 Bruker 公司 Avance 500 MHz 核磁共振波谱仪, 氘代氯仿为溶剂; 热重分析 (TGA) 采用美国 TA Q500 型热重分析仪测定, 升温范围 35~800 °C, 升温速度 10 K/min, 粉末状样品, N₂ 气氛; 差示扫描量热 (DSC) 分析采用德国 NETZSCH 公司 DSC204 型差示扫描量热仪, 升温范围 35~200 °C, 粉末状样品, N₂ 气氛.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是改性介孔材料以及相应的孔道内聚合后复合材料 PMS-M 的 X 射线衍射图. 对比 SBA-15 的 XRD 曲线 (图 1(a)), 改性后的介孔材料均保留了一个强而尖锐的衍射峰和两个较弱的衍射峰, 对应了 M-SBA-15 的 (100), (110) 和 (200) 衍射晶面, 表明改性后的介孔分子筛仍然具备有序的二维六方结构特征, 但衍射峰的位置发生了偏移, 晶格重复周期发生变化, 结构规整性有所变化. 相比较 SBA-15, PMS 具有尖锐的衍射峰, 表明 PMS 仍然保持 SBA-15 的有序结构; PMS151 的 XRD 曲线的衍射峰微弱且明显变宽 (图 1(b)), 表明溶液聚合反应后, PMS151 未能保留 KH151-SBA-15 的有序结构; PMS560 和 PMS570 在衍射角约为 0.9° 时尚存在衍射峰, 但强度明显下降, 表明 PMS560 和 PMS570 的微观结构仍存在一定的有序性.

2.2 红外光谱分析

介孔分子筛以及孔道内聚合后的复合材料 PMS 红外光谱如图 2 所示. 图 2(a) 中, 改性介孔分子筛在 3440, 1080, 804 和 461 cm⁻¹ 处均保留了 SBA-15 中—OH, Si—O—Si, Si—O 键的特征吸收峰, 但相应的羟基吸收宽峰 (3440 cm⁻¹) 和 O—H 弯曲振动吸收尖峰 (1630 cm⁻¹) 强度有所降低, 说

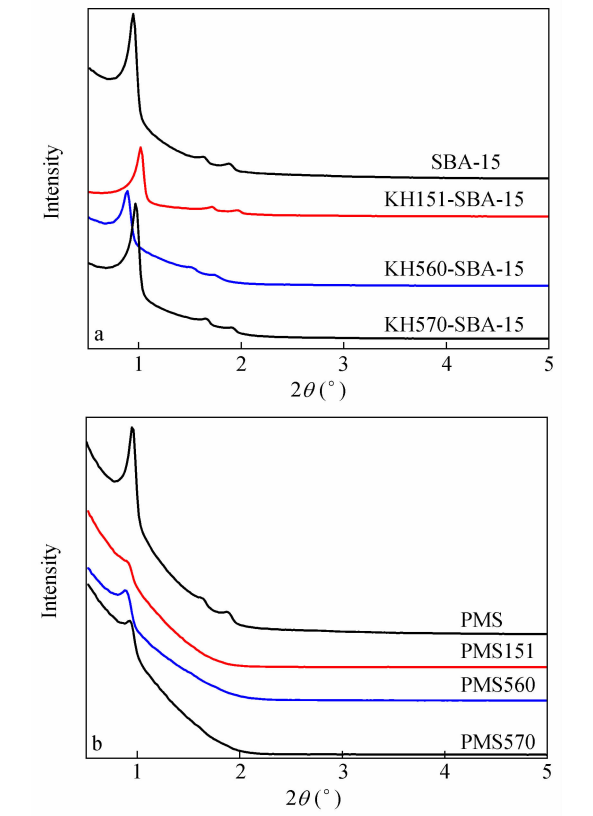


Fig. 1 XRD curves of M-SBA-15 (a) and PMMA/M-SBA-15 composites (b)

明介孔分子筛表面的部分羟基基团与硅烷偶联剂发生了反应. 与 SBA-15 红外谱图的不同之处在于: M-SBA-15 在 2940 和 1394 cm^{-1} 处出现 C—H 伸缩振动峰, KH151-SBA-15 在 1640 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰, 使该处峰变宽, KH570-SBA-15 中在 1720 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰; 结合图 4 中 M-SBA-15 的热重曲线, 说明硅烷偶联剂 KH-151, KH-560, KH-570 对介孔分子筛进行了改性.

在图 2(b) PMMA 的红外光谱曲线中, 3000 和 2953 cm^{-1} 处为亚甲基和甲基的伸缩振动吸收峰, 1730 cm^{-1} 处为酯羰基的特征吸收峰, 在 1388 和 1148 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的变形振动吸收峰. PMS 中存在弱的 PMMA 的特征吸收峰, 说明 SBA-15 作为微反应器, 其外表面的 PMMA 大部分已经被洗去. 使用改性介孔分子筛后, 复合材料 PMS-M 仍保留了介孔分子筛和 PMMA 的特征吸收峰, 说明 PMS-M 中的外表面还存在没有被洗去的 PMMA, 改性后的介孔分子筛与聚合物有较强的相互作用.

2.3 比表面积分析

介孔分子筛及其孔道内聚合后的复合材料 PMS-M 的氮气吸附-脱附曲线如图 3 所示, 其孔性

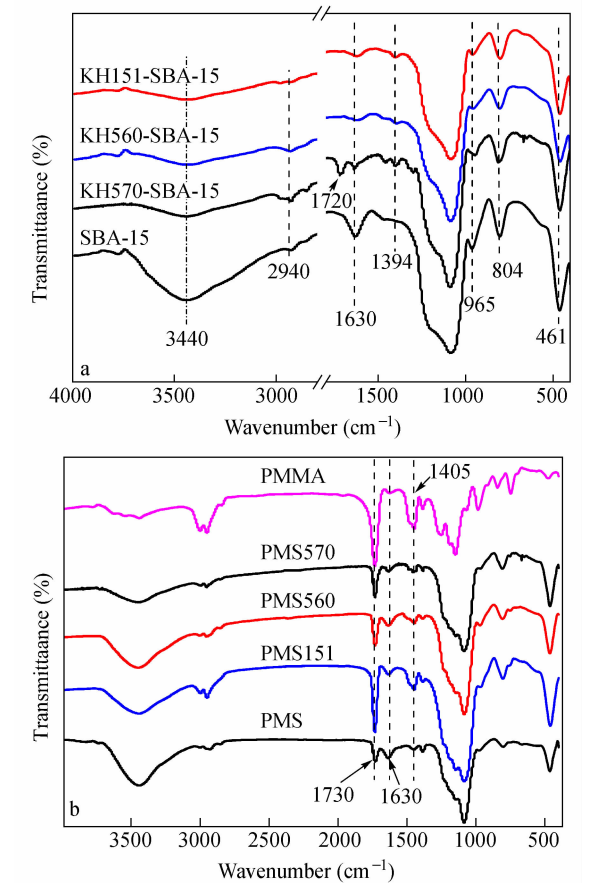


Fig. 2 IR spectra of mesoporous sieves (a) and PMMA/M-SBA-15 composites (b)

质见表 1.

Table 1 Pore structural parameters of mesoporous sieves and PMMA/M-SBA-15 composites

Sample	BET (m^2/g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm^3/g)
SBA-15	662.1	6.6	1.00
KH151-SBA-15	560.5	4.1	0.77
KH560-SBA-15	298.5	4.9	0.54
KH570-SBA-15	282.7	5.4	0.55
PMS	330.8	2.8	0.49
PMS151	45.6	2.1	0.07
PMS560	199.5	2.8	0.36
PMS570	203.8	2.4	0.36

由图 3(a) 氮气吸附/脱附曲线可知, SBA-15 以及 M-SBA-15 的等温线均属于 IV 型 H1 滞后环, 为均匀孔径模型. 图 3(b) 复合材料的氮气吸附/脱附曲线中, PMS, PMS560, PMS570 的等温线属于 IV 型, 相应的吸附/脱附强度有所降低, 还具有一定的介孔结构特征; 而 PMS151 复合材料的等温迟滞回线几乎消失, 其比表面积明显降低, 表明 PMS151 已失去介孔结构特征. 这与以上 XRD

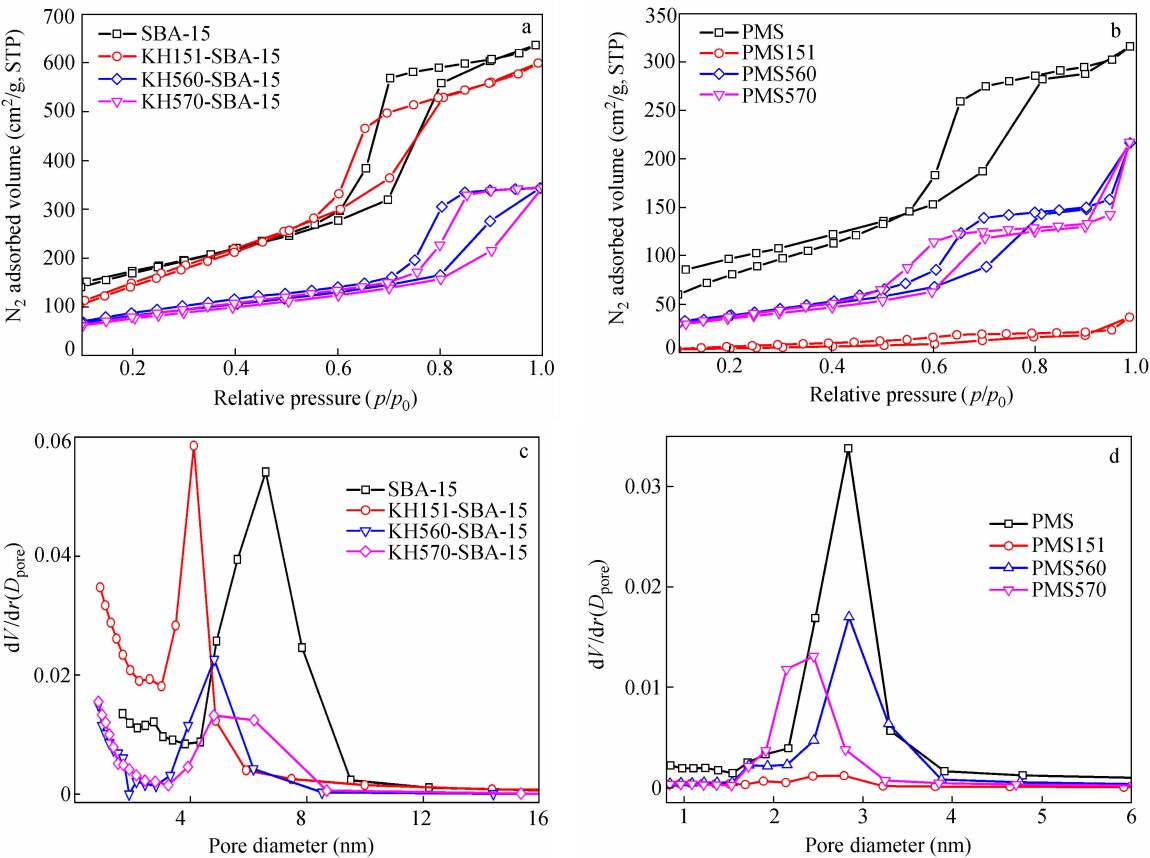


Fig. 3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of mesoporous sieves and PMMA/M-SBA-15 composites: SBA-15 and M-SBA-15 (a, c); PMS and PMS-M (b, d)

结果吻合。

从图 3 和表 1 数据得知,改性 SBA-15 的比表面积、孔径及孔容均下降,其中 KH-550 和 KH560 改性后下降最为明显,这是因为在介孔孔道内引入了体积较为庞大的改性基团;在 M-SBA-15 孔道内发生溶液聚合反应后,相应的复合材料的孔结构参数数据再次降低,表明介孔分子筛的孔道中填充了 PMMA,其中 PMS151 的孔结构参数数据降低程度更为明显,其次是 PMS. 原因是 KH-151 中含有能够进行自由基聚合的乙烯基,对介孔分子筛改性后,介孔分子筛内外表面拥有的体积较小的乙烯基团有利于引发较多的 MMA 发生自由基聚合. 而在 KH560-SBA-15 和 KH570-SBA-15 的孔道内进行聚合反应后,其比表面积、孔容的降低程度较小,原因是这两个改性介孔材料中含有体积较大的基团,空间位阻较大,在内部吸附的 MMA 相对较少,由此在其内部聚合的 PMMA 量较少。

2.4 分子量及其分布

从表 2 介孔材料孔道中聚合后的 PMMA 分

子量及其分布结果可知,在受限空间内进行溶液聚合后得到的产物,其分子量远远高于常规的溶液聚合(为常规溶液聚合的十几倍),这与 MMA 在 MCM-41 介孔孔道内进行本体聚合结果一致^[11]. 这是因为自由基在受限空间内双基终止机会大大降低. 分子量分布较宽是因为孔道内外同时聚合所致,孔道内部聚合物分子量较大,而孔道外聚合物分子量较小. 介孔材料改性后的 PMMA 重均分子量明显增加,其中聚合物 PMMA151 的数均分子量和重均分子量较高,主要是 KH151-SBA-15 内吸附的 MMA 较多,聚合反应程度提高所致。

Table 2 Molecular weight and its distribution of PMMA in the channel of SBA-15 and modified SBA-15

Sample	$M_n \times 10^5$	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n
PMMA	0.15	0.42	2.80
PMMA in SBA-15	1.65	5.34	3.23
PMMA151	1.84	6.55	3.56
PMMA560	1.53	6.49	4.24
PMMA570	1.62	6.35	3.92

2.5 热重分析

改性的介孔分子筛以及孔道内聚合后的复合材料 PMS 热重曲线见图 4,刻蚀后的 PMMA 热重及其微分曲线见图 5.

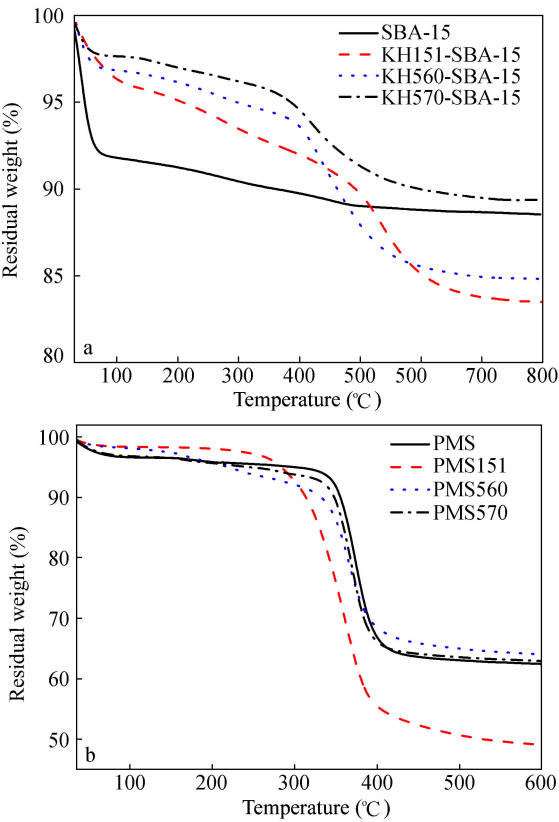


Fig. 4 TG curves of M-SBA-15 (a) and PMMA/M-SBA-15 composites (b)

如图 4 所示,SBA-15 在 100 °C 以前有较为明显的吸附水的挥发,之后有少量硅羟基的分解;改性的 SBA-15 在 100 °C 以前吸附水挥发很少,表明改性后亲水性降低,随后有较为明显的持续失重,主要是用于改性的有机物的分解,说明硅烷偶联剂成功改性了 SBA-15. 600 °C 时,PMS 复合材料中的聚合物基本分解完全,剩余物为不能分解的介孔材料,由此计算出介孔材料中的 PMMA 含量. 对于 SBA-15 和 KH-151, KH-560, KH570 改性的 SBA-15, 其 PMMA 含量分别为 37.52%, 50.89%, 37.05% 和 35.94%, 可以看出, KH-151 改性后的介孔材料中填充有最多的 PMMA, 其余相差不大,这与以上 N₂ 吸附数据结果相吻合.

如图 5 所示,常规溶液聚合制备的 PMMA 有较为明显的 4 个热失重阶段,对应着 PMMA 中歧化终止链段、偶合终止链段和聚合物主链等不同链段的分解^[14],而所有在改性介孔材料内部得到

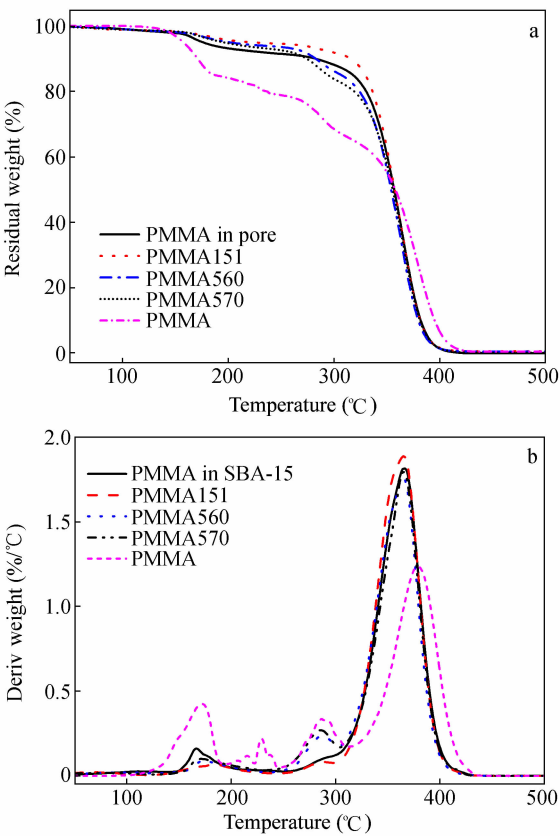


Fig. 5 TG (a) and DTG (b) curves of PMMA polymerized in the pore channels

的 PMMA,除了起初孔道中水分或未反应单体的微弱失重外,主要存在聚合物主链的热失重,而源于歧化终止和偶合终止链段的分解大大减少. 这是因为 PMMA 中这些含有弱键的链段减少所致,这与前面讨论分子量增加结果一致. 可以看出,利用改性介孔分子筛作为“微反应器”,所得的 PMMA 初始热分解温度高于传统溶液聚合制备的产物.

2.6 玻璃化转变温度

如图 6 所示, SBA-15, PMMA151, PMMA560 及 PMMA570 中的 PMMA T_g 依次为 119.7 °C, 119.9 °C, 118.5 °C 和 118.4 °C. 与常规溶液聚合的 PMMA ($T_g = 108.9$ °C) 相比,介孔孔道内聚合的 PMMA T_g 提高了约 9 ~ 11 °C. 这是因为在介孔孔道内聚合得到的 PMMA,由于分子量的增加,其链端基大大减少(约为原来的十分之一),使聚合物自由体积相应减少,导致聚合物 T_g 增加. 限域空间内得到的聚合物链,形成间规立构的聚合物链端增加,也使聚合物 T_g 增加. 不同介孔材料孔道内部形成的聚合物分子量和分子链构型不同,导致聚合物 T_g 增加幅度不同.

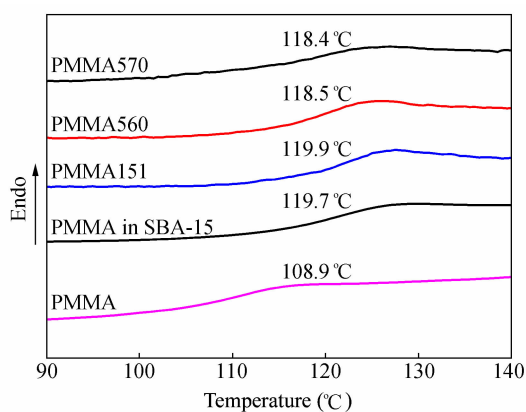


Fig. 6 DSC curves for PMMA and PMMA polymerized in the channels of SBA-15

2.7 聚合物的立构规整度

图 7 分别为 PMMA 和 PMMA in SBA-15 的 ^1H -NMR 谱图. 如图 7 所示, PMMA in SBA-15 与 PMMA 的 ^1H -NMR 谱图的化学位移相同. PMMA 的 ^1H -NMR 谱图上, $\delta = 0.8 \sim 1.3$ 上的 3 个峰代表 $\alpha\text{-CH}_3$ 基团, 按照位移增加的方向, 其峰的面积依次反映了 PMMA 的间规、无规、等规立构构型, 如果峰面积分别用 a, b, c 表示, 则间规构型比例为: $a/(a + b + c)$, 根据公式可计算出 PMMA in SBA-15 和 PMMA 的间同立构比例分别为 58.6% 和 56.8%, 说明孔道内的 PMMA 的空间规整度有所提高. 位移为 $\delta = 5.4$ 的峰代表歧化终止时产生的乙烯基氢质子, 从图 7 可以看出, 介孔孔道内聚合得到的 PMMA, 该峰相对强度大幅降低, 表明介孔孔道内聚合时歧化终止大幅减少, 由此进一步证实了以上提出的 PMMA 初始分解温度和 T_g 提高原因.

3 结论

以硅烷偶联剂改性的介孔分子筛作为“微反

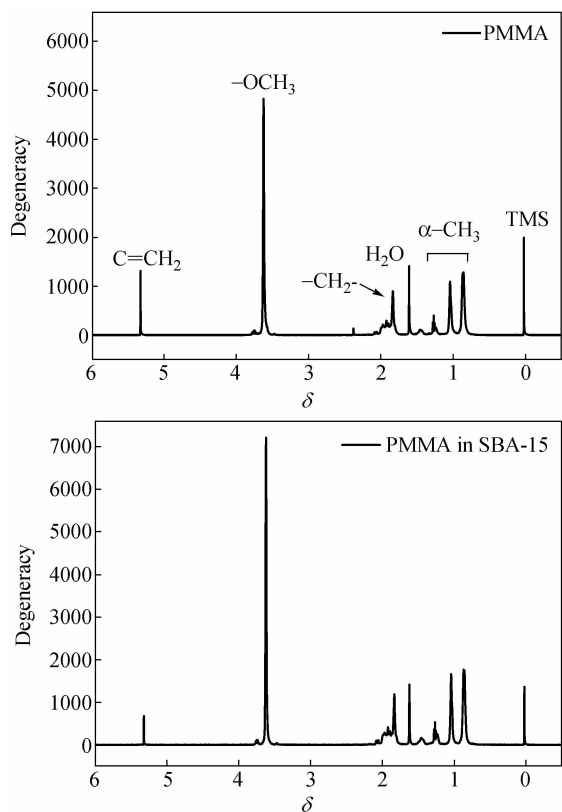


Fig. 7 ^1H -NMR spectra of PMMA and PMMA in SBA-15

应器”, 在其内部能够进行烯类单体 MMA 的自由基溶液聚合反应, 得到聚合物纳米复合材料, 改性的介孔材料和 PMMA 复合材料的比表面积、孔径和孔容下降, 表明介孔孔道内载入了一定量的聚合物, 且内部的聚合物分子量为常规溶液聚合的十几倍, 聚合物的间同立构比例有所提高, 初始分解温度增加, 相应的 T_g 提高 $9 \sim 11^\circ\text{C}$. KH-151 改性后的 SBA-15 内部载入了最多的 PMMA, 得到的 PMMA 分子量和 T_g 最高.

REFERENCES

- 1 Song Yan (宋艳), Li Yonghong (李永红). Progress in Chemistry (化学进展), 2007, 19: 659 ~ 664
- 2 Tajima K, Aida T. Chem Commun, 2000, 2399 ~ 2412
- 3 Wu C G, Bein T. Science, 1994, 264: 1757 ~ 1759
- 4 Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. Science, 1999, 285: 2113 ~ 2115
- 5 Xu L X, Ye Z B, Cui Q Z, Gu Z Y, Mercier L. Polymer, 2011, 52: 5961 ~ 5974
- 6 Dong X C, Wang L, Zhou J F, Deng L B. J Phys Chem B, 2006, 110: 9100 ~ 9104
- 7 Lenarda M, Chessa G, Moretti E, Polizzi S, Storaro L, Talon A. J Mater Sci, 2006, 41: 6305 ~ 6312
- 8 Qu L, Tong DM, Lu ZP, Xiao YZ, Dou T. Chinese J Chem Eng, 2003, 11(6): 677 ~ 680
- 9 Tian Boshi (田博士), Yang Chun (杨春). Acta Chim Sinica (化学学报), 2008, 66: 505 ~ 510
- 10 Moller K, Bein T, Fischer R X. Chem Mater, 1998, 10: 1841 ~ 1852
- 11 Ng S M, Ogino S I. Macromol Rapid Commun, 1997, 18: 991 ~ 996

12 Pasetto P, Blas H, Audouin F, Boissiere C, Sanchez C, Save M and Charleux B. *Macromolecules*, 2009, 42(16):5983 ~ 5995
13 Li G T, Bhosale Sh, Bhosale Si, Li F T, Zhang Y H, Guo R R, Zhu H S, Fuhrhop J H. *Chem Commun*, 2004, 1760 ~ 1761
14 Kashiwagi T, Inaba A, Brown J E, Hatada K, Kitayama T, and Masuda E. *Macromolecules* 1986, 19(8):2160 ~ 2168

MMA SOLUTION POLYMERIZATION IN THE CHANNELS OF
MODIFIED MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES SBA-15

Zhi-bo Wei, Rui Bai, Fa-ai Zhang

(College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

Abstract SBA-15 was synthesized by hydrothermal method, and modified with silane coupling reagents vinyl triethoxysilane (KH-151), γ -glycidylpropyltrimethoxysilane (KH-560) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570), respectively. Then different types of modified mesoporous sieves (M-SBA-15) were used as microreactors which were loaded with methyl methacrylate and initiator in toluene. Mesoporous channels were covered by PMMA in the form of thin coating *via* solution polymerization. M-SBA-15, PMMA/M-SBA-15 composites and PMMA polymerized in the channels were characterized by X-Ray diffraction (XRD), N_2 adsorption/desorption, gel permeation chromatography (GPC), ^1H -nuclear magnetism resonance spectrum (^1H -NMR), Fourier transform infrared spectra (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that modified mesoporous sieves and parts of the composites still retained the basic features of order mesoporous materials. Compared with SBA-15, BET surface areas, pore size and pore volume of both the modified mesoporous sieves and corresponding polymer composites decreased obviously. This confirmed that PMMA was loaded into the mesoporous channels. Molecular weight of PMMA in the channels of the mesoporous sieves was ten times more than that of traditional PMMA *via* solution polymerization. In addition, thus prepared PMMA exhibited higher initial thermal temperature, and glass transition temperature (an increase of 9 ~ 11 K) due to the little weak bonds formation and higher molecular weight. Furthermore, KH-151 modified SBA-15 loaded the highest PMMA content, and the PMMA possessed the highest molecular weight and T_g .

Keywords Mesoporous sieve, Composites, Microreactor, Silane coupling reagents, Solution polymerization