

[研究简报]

甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯/苯乙烯 共聚乳胶粒微结构

倪克钊, 单国荣, 翁志学

(化学工程联合国家重点实验室聚合反应工程实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学系, 杭州 310027)

关键词 甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯; 苯乙烯; 乳液聚合; 微结构

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)06-1186-03

有机-无机杂化乳胶粒可形成特殊的形态和微结构, 在许多领域中具有重要的潜在的应用价值. 近年来, 将能同时进行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, 可制备有机-无机杂化乳胶粒^[1,2]. Bourgeat-Lami 等^[3]用甲基丙烯酸-3-三甲氧基硅丙酯(MPS)和苯乙烯(St)的乳液聚合, 制备了具有杂化结构的乳胶粒, 并对其结构进行了表征, 研究了反应条件的影响. 我们^[4]曾制备了核-壳结构的杂化乳胶粒, 并用溶剂将核去除得到杂化空心微胶囊. 但由于此乳液聚合过程十分复杂, 在不同条件下反应得到乳胶粒的微结构有较大不同, 目前尚未见到各反应条件下所得产物微结构的表征和形成机理的研究报道. 本文将系统分析在不同反应条件下, MPS 和 St 种子乳液聚合过程中, 得到的乳胶粒壳层杂化聚合物的微结构, 并研究了其形成原因.

1 实验部分

1.1 试剂 St 和 MPS, 分析纯. 乳化剂: 二甲基丙胺基十二烷基磺酸, 化学纯. 引发剂: 过硫酸钾, 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 实验过程 在 70 °C 下进行苯乙烯的乳液聚合, 当 St 转化率约为 90% 时加入一定量 MPS, 再加入缓冲剂调节乳液的 pH 值为 7 或 8.5. 用 Nicolet FTIR 460 光谱仪测定红外光谱. 用 Bruker DSX-300 在 59.6 MHz 下测定 ²⁹Si CP-MAS Solid-state NMR 谱, 转数为 10 kHz. 用 Setaram 差示扫描量热仪测定产物的玻璃化转变温度. 聚合物的化学组成通过元素分析得到.

2 结果与讨论

苯乙烯乳液聚合生成种子后, 加入 MPS, 此时, 体系中同时进行 St 和 MPS 中乙烯基间的自由基共聚合和 MPS 中 SiOR 基团的水解缩合反应. 因此得到的聚合物中同时具有 C—C 链和 SiOR 基团的水解缩合产物, 形成了图 1 所示的杂化结构, 得到以 PS 为核, St 和 MPS 共聚物为壳的核-壳型粒子^[3]. 壳产物的杂化结构在不同反应条件下有很大的差别, 所以有必要表征不同反应条件下所得产物的微结构, 并研究其形成过程和影响因素, 实现结构可控. 由于在酸性条件下, 此乳液聚合不能进行^[3], 因此这里只研究中性和弱碱性的情况.

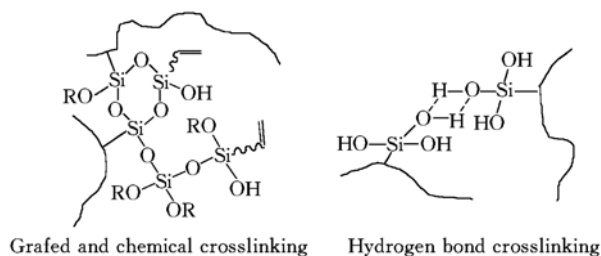


Fig. 1 Schematic representation of microstructure in the hybrid shell

2.1 pH = 7 条件下聚合产物的微结构 将中性条件下生成的聚合产物进行元素分析, 结果列于表 1,

收稿日期: 2005-06-08.

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0512)资助.

联系人简介: 单国荣(1968 年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师. 主要从事高分子材料制备、聚合反应工程等研究.

E-mail: shangr@zju.edu.cn

可见, 聚合产物中 MPS 含量与聚合配方一致, 说明所有的 MPS 都进入到粒子中.

Table 1 Elemental analysis results under different reaction conditions

pH	MPS mass fraction(%) (recipe)	Si (%)	MPS (%) (result)
7.0	10	1.2	10.1
7.0	30	3.5	30.1
8.5	10	1.3	10.2
8.5	30	4.1	30.0

从聚合产物的红外光谱(图2)可以看出, MPS 中代表 $C=C$ 的 1630 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 说明 MPS 通过自由基共聚合反应全部聚合到了聚合物链中^[4]. 从聚合产物的 ^{29}Si 固态核磁共振谱图(图3)可以看出, Si 以 T^0 的形式存在(T^j 中 T 表示含 Si 基团, j 表示其中硅烷氧基缩合成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的个数), 说明聚合产物中的 SiOR 基团没有通过缩合反应形成交联. 这从红外光谱中也能得到验证, $\text{Si}-\text{OR}$ 的特征吸收峰 821 和 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, 说明没有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键生成.

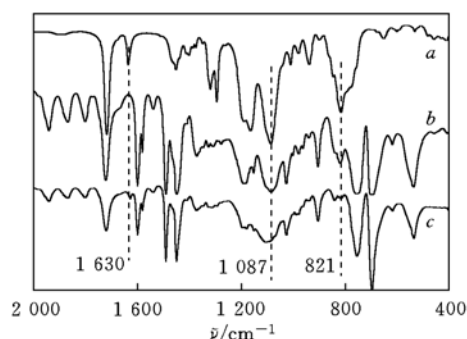


Fig. 2 FTIR spectra at different pH values

- a. Pure MPS;
- b. pH = 7, $w(\text{MPS}) = 10\%$;
- c. pH = 8.5, $w(\text{MPS}) = 10\%$.

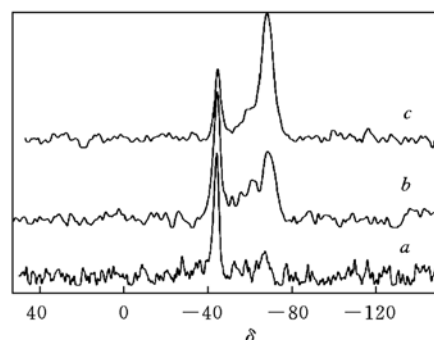


Fig. 3 ^{29}Si solid state NMR spectra of the polymer

- a. $w(\text{MPS}) = 10\%$, pH = 7; b. $w(\text{MPS}) = 10\%$, pH = 8.5; c. $w(\text{MPS}) = 30\%$, pH = 8.5 ($T^0 = 44.1$, $T^1 = 50.2$, $T^2 = 60.1$, $T^3 = 69.2$)^[4].

用气相色谱法可测得水解产物甲醇的量, 并计算得到 MPS 的水解程度. 当 MPS 的加入量为 10% (质量分数) 时, 有 15.6% 的 SiOR 基团水解成 SiOH 基团. SiOR 基团虽然没有通过缩合形成交联, 但其水解产物 SiOH 基团可形成氢键交联, 使壳层聚合物不溶于有机溶剂^[5]. 而当 MPS 的加入量增加后, SiOR 基团的水解量大幅度提高, 使壳层聚合物有更强的交联作用.

总之, 在中性条件下的水解缩合反应速率相对酸性及碱性条件的水解缩合反应速率小^[5]. 因此, 壳层产物主要是聚合物链, 同时有少量 SiOH 基团形成的氢键交联结构. 这可从反应过程解释, 加入的 MPS 分配在粒子相和水相中, 只有与水接触的 SiOR 基团才能发生水解反应. 当 pH = 7 时, 水相中的 SiOR 还来不及水解就进入到粒子相中, 而粒子相中大部分 SiOR 与水处于隔离状态, 无法进一步水解缩合, 所以壳层产物中只有少量 SiOR 水解成 SiOH, 形成上述结构.

2.2 pH = 8.5 条件下聚合产物的微结构 元素分析结果表明, 聚合产物的 MPS 含量与聚合配方一致, 说明 MPS 都进入到粒子相中. 但在红外光谱(图2谱线c)中发现, 代表 $C=C$ 的 1630 cm^{-1} 吸收峰仍然存在, 说明 MPS 并非全部通过自由基聚合进入到聚合物链中. 同时发现 SiOR 基团的吸收峰 821 cm^{-1} 几乎消失, 1087 cm^{-1} 处的吸收峰也移至 1107 cm^{-1} 处, 说明存在大量水解缩合产物. 从 ^{29}Si 固态核磁共振谱(图3)也可以看到, 代表 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的 T^1 , T^2 和 T^3 也存在. 其缩合程度可表示为 $\text{DOC} = (T^1 + 2T^2 + 3T^3)/3$, 结果列于表2. 可见, 在 pH = 8.5, $w(\text{MPS}) = 10\%$ 时, 有 70.5% 的 SiOR 基团发生了水解反应, 略大于其缩合程度(59.1%). 说明在壳层聚合物中, 含硅基团大部分为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链, 同时也存在 SiOH 和 SiOR 基团.

当 pH = 8.5 时, MPS 的水解速率较快, 而其水解产物的缩合速率更快, 易生成低聚物和环状分子^[6], 所以水相中的 MPS 立即生成低聚物和环状分子. 由于乳胶粒中的 MPS 含量与加入量一致, 说明这些低聚物和环状分子也进入到乳胶粒中. 但它们可能物理吸附在乳胶粒上, 也可能通过化学键接枝

到聚合物链上. 通过对乳胶粒沉淀、洗涤和干燥后进行元素分析, 其硅含量(1.3%)与表1中的结果一致, 而没有因清洗过程而减少, 说明低聚物和环状分子接枝到了聚合物链中. 因此 MPS 及其水解缩合产物是通过 C=C 键的自由基共聚合及 SiOR 基团间的水解缩合接枝到聚合物链上的, 但由于位阻效应, 低聚物和环状分子中的 C=C 键和 SiOR 基团都不能完全反应, 使之以侧链的方式存在于共聚物中, 无法形成大量的交联网络, 柔顺的 Si—O—Si 链起到了增塑作用, 使得到的聚合产物的玻璃化转变温度为 67.1 °C, 远低于在 pH=7 时聚合产物的玻璃化转变温度(90.1 °C).

Table 2 Degree of condensation (DOC) under different reaction conditions

Reaction condition	T^0 (%)	T^1 (%)	T^2 (%)	T^3 (%)	DOC (%)
pH=7, w (MPS)=10%	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
pH=8.5, w (MPS)=10%	30.42	7.12	17.12	45.33	59.12
pH=8.5, w (MPS)=30%	21.60	0.00	14.20	64.20	73.67
pH=8.5, w (MPS)=10% (add MPS semi-continuously)	70.47	0.00	10.19	19.35	26.14

当 MPS 的加入量为 30% 时, SiOR 基团的缩合程度为 73.67%, 明显大于 MPS 加入含量 10% 时的情况, 我们认为当 MPS 加入量增加时, 更多的 SiOR 基团发生了水解缩合反应. 而当 MPS 采取连续滴加的方式时, SiOR 基团的缩合程度明显减小(26.14%), 这是因为此时体系中 MPS 的 SiOR 基团减少了与水接触的时间, 使其缩合程度减小.

参 考 文 献

- [1] Marcu I., Daniels E. S., Dimonie V. L. *et al.* *Macromolecules*[J], 2003, **36**: 326—332
- [2] NI Ke-Fan(倪克帆), SHAN Guo-Rong(单国荣), WENG Zhi-Xue(翁志学). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(5): 948—951
- [3] Bourgeat-Lami E., Tissot I., Lefebvre F. *Macromolecules*[J], 2002, **35**: 6185—6191
- [4] NI Ke-Fan(倪克帆), SHAN Guo-Rong(单国荣), WENG Zhi-Xue(翁志学) *et al.* *J. Chem. Industry Eng. (化工学报)*[J], 2005, **56**(2): 352—357
- [5] Osterholtz F. D., Pohl E. R. *J. Adhesion Sci. Technol.* [J], 1992, **6**(1): 127—149
- [6] Savard S., Vlanchard L. P., Leonard J. *et al.* *Polym. Composites*[J], 1984, **5**(4): 242—249

Microstructure of the Hybrid Core-shell Latex Synthesized by Emulsion Copolymerization of 3-Trimethoxysilyl Propyl Methacrylate and Styrene

NI Ke-Fan, SHAN Guo-Rong*, WENG Zhi-Xue

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The microstructures of the hybrid core-shell latex synthesized by emulsion copolymerization of 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate(MPS) and styrene were investigated. The polymers obtained under different operating conditions were characterized by ^{29}Si solid state NMR, FTIR, DSC and elemental analysis. It was found that under a neutral condition all of the MPS monomers were copolymerized into the polymer chain, small part of SiOR groups were hydrolyzed into SiOH groups and crosslinked by hydrogen bonds, the content of crosslinking is increased by MPS addition amount. Under basic condition, part of MPS were hydrolyzed and condensed into oligomers firstly, then these resultants were grafted into the polymer chain as pendent chain by both free radical polymerization and hydrolysis-condensation reaction. And under acidic condition, MPS in the system was easily hydrolyzed and acted as crosslinker so that the emulsion became gels rapidly.

Keywords 3-Trimethoxysilyl propyl methacrylate; Styrene; Emulsion polymerization; Microstructure

(Ed.: Y, Z)