乙烯基聚硅氧烷共聚反应竞聚率的测定及其对复合粒子形态的影响

何卫东　曹春涛　潘才元*　　冯建平
（中国科学技术大学材料科学与工程系　合肥 230026）　（中国科学技术大学结构成分分析中心　合肥）

摘　要　用 Fimeman-Ross 法处理数据，测定了乙烯基聚硅氧烷(SV)与苯乙烯(ST)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸正丁酯(*n*-BMA)的共聚反应的竞聚率，结果为 $r_{ST}=1.45$ 和 $r_{SV}=1.08$，$r_{MMA}=0.78$ 和 $r_{SV}=2.01$，$r_{n\text{-}BMA}=0.46$ 和 $r_{SV}=3.49$. 以含 SV 的乳液作为种子进行烯类单体的乳液聚合，单体和 SV 共聚反应对复合粒子的形态有很大影响.

关键词　乙烯基聚硅氧烷，烯类单体，共聚反应，竞聚率，种子乳液聚合

多步乳液聚合制备核壳聚合物粒子，其形态受热力学和动力学因素的共同制约[1~3]；核壳结构是通过单体表面聚合或聚合物异相沉积而形成的[4,5]. 以硅橡胶为核、聚甲基丙烯酸酯为壳的核壳粒子，难以用种子乳液聚合的方法得到，原因之一是聚合物之间的界面张力较大，不利于聚合物沉积在核的表面[6]. 如果聚硅氧烷含有乙烯基基团，则烯类单体与种子之间存在共聚反应，这会影响到粒子的形态，因而有必要测定含乙烯基聚硅氧烷(SV)与烯类单体的共聚反应竞聚率.

本文以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂，进行 SV 与不同烯类单体的本体共聚反应，测定了共聚反应的竞聚率. 以含 SV 的乳液作为种子，进行了烯类单体的乳液聚合，探讨了烯类单体和 SV 的共聚反应对复合粒子形态的影响.

1　实验部分

1.1　化学试剂和原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸正丁酯(*n*-BMA)、苯乙烯(ST)和 BPO 皆为分析纯试剂，按通常方法纯化. 过硫酸钾和亚硫酸氢钠为分析纯试剂，十二烷基苯磺酸钠(Na-DBSA)为化学纯试剂，使用前未经纯化处理.

SV 以八甲基环四硅氧烷(Me-D4)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷(Vi-D4)按文献[7]所述方法制备，乙烯基的含量为 9.60×10^{-4} mol/g. 含 SV 的种子乳液按文献[6]所述方法合成，含固量为 8.0%，聚合物中 Vi-D4 残基的摩尔分数为 0.40.

1.2　SV 与烯类单体的竞聚率测定

SV 和烯类单体按不同的摩尔比混合，加入少量 BPO，用 FT-90 ^{1}H NMR 仪测定混合物中两种乙烯基的含量，在 80℃下进行聚合反应. 一定时间后取样，以 $CDCl_3$ 作溶剂测定 ^{1}H NMR，求得转化率，反应的转化率小于 10%. 剩下的混合物继续反应至较高转化率，用不同溶剂试验反应混合物的溶解性，配合 ^{1}H NMR，以确定有无均聚物生成.

1.3　种子乳液聚合

取种子乳液 50 mL，加入烯类单体 3 g，电磁搅拌下溶胀 48 h 后，再加入 0.053 g $K_2S_2O_8$，

1996-01-31 收稿，1996-07-10 修回

et

混合均匀后置于滴液漏斗中. 另取蒸馏水 50 mL、Na-DBSA 和 $NaHSO_3$ 各 0.080 g 加入到 250 mL 的三颈瓶中，升温至 80℃，在电磁搅拌和通氮保护下，将漏斗中的混合液于 4 h 内逐滴加入，滴加完毕后继续反应 4 h，得到复合乳液，使用 Hitachi H-800 透射电镜观察粒子的形态，激发电压 200 kV. 乳液经破乳、洗涤、干燥，得到固体乳胶粒子.

2 结果与讨论

2.1 烯类单体和 SV 共聚反应竞聚率的测定

研究结果表明，本体系中不同烯类单体皆不发生均聚反应，因此可以由乙烯基的转化率来计算共聚产物中不同乙烯残基的摩尔比.

单体混合物的 ^{1}H NMR 谱如图 1 所示，乙烯基上氢的化学位移及有关质子的化学位移列入表 1.

表 1 烯类单体和 SV 的乙烯基的化学位移

共聚体系	乙烯基质子的化学位移		内标峰质子的化学位移
	SV	烯类单体	
ST-SV	5.25	5.00,5.50,6.55	苯基,7.15
BMA-SV	5.85	5.45,6.05	—$COOCH_2$—,5.10
MMA-SV	5.85	5.45,6.00	—$COOCH_3$,4.75

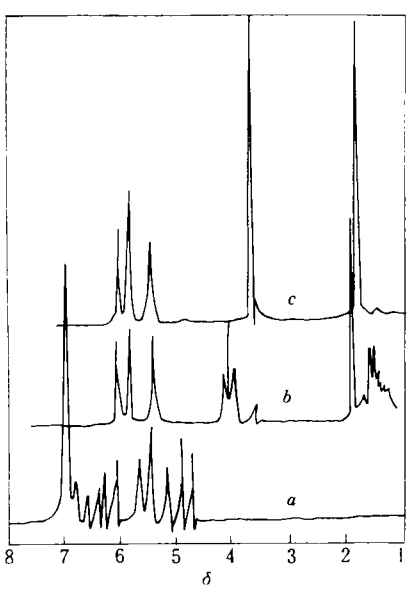


图 1 共聚反应体系的 ^{1}H NMR 谱

a. ST-SV; *b*. BMA-SV; *c*. MMA-SV

由公式(1)计算出两种乙烯基的摩尔比(X)，结果列入表 2.

$$X = \frac{M_1}{M_2} = \frac{h_1}{h_2} \tag{1}$$

上式中 M_1 和 M_2 及 h_1 和 h_2 分别为烯类单体和 SV 乙烯基的摩尔数及相应 3 个质子的 ^{1}H NMR 峰的积分高度.

反应过程中，如 ST 的苯环氢，其 ^{1}H NMR 峰的位置和积分高度没有变化，可作为核磁定量分析的内标峰，不同共聚体系的内标峰见表 1.

由反应混合物中不同乙烯基的质子峰与内标峰的积分高度可求得它们的转化率，从而由公式(2)求出共聚物中两种乙烯基残基的摩尔比(Y). 结果列入表 2.

$$Y = \frac{m_1}{m_2} = \frac{XC_1}{(1 - X)C_2} \tag{2}$$

m_1 和 m_2 分别为共聚反应产物中烯类单体和 SV 的乙烯基残基的摩尔数，C_1 和 C_2 分别为烯类单体和 SV 的乙烯基的转化率. 按照 Finaman-Ross 的竞聚率计算方法[8]，根据公式(3)和(4)，使用计算机进行数据的线性回归处理，作出 G-F 关系曲线，得到一直线，由斜率和截距求得共聚反应的竞聚率 r_1 和 r_2 的值(见表 2).

$$G = -r_1F + r_2 \tag{3}$$

$$F = X^2/Y,\ G = X(1 - Y)/Y \tag{4}$$













3 a)Merkel M P,Dimonie V L,El-Aassar M S *et al*. *J Polym Sci,Polym Chem Ed*,1987;**25**:1219
b)Chern C S,Poehlein G W. *J Polym Sci,Polym Chem Ed*,1990;**28**:3073
4 Mills M F,Gilbert E G,Napper D H. *Macromolecules*,1990;**23**:4247
5 Rois L,Hidalgo M,Gavaille J Y *et al*. *Coll Polym Sci*,1991;**269**:812
6 He Weidong,Pan Caiyuan. Proceedings of China-Japan Bilatral Symposium on Polymer Material Science,Sept. 1995,Huangshan
7 晨光化工研究院有机硅实验室编. 有机硅单体和聚合物. 北京:中国化学工业出版社,1986
8 Fineman M,Ross S D. *J Polym Sci*,1950;**5**:259

Determination of the Reactivity Ratios of Copolymerization between Vinyl-containing Polysiloxane and Vinyl Monomers and the Influence on the Morphology of Composite Particles

He Weidong, Cao Chuntao, Pan Caiyuan*
(*Department of Materials Science and Engineering,University of Science and Technology of China,Hefei* 230026)
Feng Jianping
(*Centre of Stucture and Component Analysis,University of Science and Technology of China,Hefei*)

Abstract The copolymerization reactivity ratios of vinyl-containing polysiloxane(SV) with styrene(ST), methyl methacrylate(MMA) or *n*-butyl methacrylate(BMA) were measured using Fineman-Ross method, and the results were: $r_{ST}=1.45$ and $r_{SV}=1.08$ for ST-SV, $r_{MMA}=0.78$ and $r_{SV}=2.01$ for MMA-SV, $r_{n\text{-}BMA}=0.46$ and $r_{SV}=3.49$ for BMA-SV, respectively. The reactivity ratios between vinyl-containing polysiloxane and vinyl monomers had a strong effect on the morphology of the particles prepared by the seeded emulsion polymerization.

Keywords vinyl-containing polysiloxane,vinyl monomer,copolymerization,reactivity ratio, seeded emulsion polymerization

et