

ATRP 法合成(丙烯酸乙酯-co-3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷)共聚物及其性能研究

吴 婷^{1,2} 李 坚^{1,2*} 任 强^{1,2} 汪称意^{1,2}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;

2.江苏省环境友好高分子材料重点实验室,常州 213164)

摘 要 以单质铜(Cu^0)为还原剂,采用电子转移生成催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)合成了丙烯酸乙酯-co-3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(DMMSPMA)共聚物[P(EA-co-DMMSPMA)]及其湿固化膜,研究了 P(EA-co-DMMSPMA)分子量增加以及 DMMSPMA 含量对 P(EA-co-DMMSPMA)湿固化膜性能的影响。研究表明:随着 P(EA-co-DMMSPMA)分子量增大,湿固化膜的拉伸强度增加,断裂伸长率略有上升,玻璃化转变温度升高。在 P(EA-co-DMMSPMA)分子量为 10000, DMMSPMA 含量为 25%(wt,质量分数)条件下,其拉伸强度为 2.09MPa,断裂伸长率为 33%,玻璃化转变温度为 4.18℃。

关键词 丙烯酸乙酯,3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷,湿固化,力学性能,ATRP

Synthesis of P(EA-co-DMMSPMA) copolymer via ATRP and their performance

Wu Ting^{1,2} Li Jian^{1,2} Ren Qiang^{1,2} Wang Chengyi^{1,2}

(1.Faculty of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;

2.Jiangsu Key Laboratory of Environmental Friendly Polymer Materials,Changzhou 213164)

Abstract (Ethyl acrylate-co-3-methacryloyloxypropylmethyldimethoxysilane) copolymer [P(EA-co-DMMSPMA)] and their moisture cured crosslinked films were synthesized via activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization (ARGET ATRP) using copper (Cu^0) as a reducing agent. The effects of increase in the molecular weight of P(EA-co-DMMSPMA) and the content of 3-methacryloyloxypropylmethyldimethoxysilane (DMMSPMA) on the properties of moisture cured crosslinked films were investigated. The results showed that with the increment of molecular weight of P(EA-co-DMMSPMA), the tensile strength of films increased, the elongation at break slightly increased, and the glass transition temperature increased. When the molecular weight of P(EA-co-DMMSPMA) was 10000 and the content of DMMSPMA was 25wt% (wt, mass fraction), the tensile strength was 2.09MPa, the elongation at break was 33%, and the glass transition temperatures was 4.18℃.

Key words ethyl acrylate, 3-methacryloyloxypropylmethyldimethoxysilane, moisture curing, mechanical property, atom transfer radical polymerization

硅氧烷基聚合物,是指大分子链中或末端含有硅氧烷基,它们可在室温下与空气中水分反应而交联,在密封胶、涂料等行业中具有广泛的应用前景。按照主链结构不同,常见的硅氧烷基聚合物有硅氧烷基聚醚、硅氧烷基聚氨酯和硅氧烷基聚烯烃等^[1-2]。其中硅氧烷基聚氨酯由于其大分子中含有

氨基甲酸酯键,体系黏度偏大,应用受到限制;而硅氧烷基聚醚对分子量要求较高,若分子量低于 5000,则固化物硬度大、柔软性差和延伸率低;若分子量超过 30000,虽然固化物柔软性和延伸率较好,但聚合物本身黏度增大,施工作业性不好,实用性较差^[3]。硅氧烷基聚丙烯酸酯是一种新型含硅氧烷基

作者简介:吴婷(1993-),女,硕士,主要从事功能材料的研究。

联系人:李坚(1964-),男,教授,主要从事高分子材料的研究。

聚合物,分子中含有硅氧烷基,可在室温下利用空气中水汽与 Si—OR 基团发生反应而固化^[4-5]。另一方面,聚丙烯酸酯具有透明性好、粘结强度高、耐候性优良和抗腐蚀等优点,在涂料、粘合剂领域得到广泛应用。因此,含硅氧烷基聚丙烯酸酯结合了硅氧烷基的湿固化特点及聚丙烯酸酯的优异性能,并且由于其不含有机溶剂及游离的—NCO,属于环境友好型聚合物^[6-7],但对硅氧烷基聚丙烯酸酯的研究尚不充分。

由于普通自由基聚合的不可控性,所制得聚合物的分子量及分子结构不可控,且黏度大,不适宜作为合成硅氧烷基聚丙烯酸酯的方法。采用原子转移自由基聚合(ATRP)技术可以合成分子量可控,分子量分布窄且黏度较低的含硅氧烷基聚丙烯酸酯^[8-11]。在合成含硅氧烷基聚丙烯酸酯时,由于其硅氧键非常活泼,易水解,造成聚合过程不可控,甚至凝胶。因此,在采用电子转移生成催化剂原子转移自由基聚合(ARGET ATRP)法合成含硅氧烷基聚丙烯酸酯时,常用的还原剂,如有机锡、抗坏血酸及葡萄糖,易产生凝胶或聚合不可控。

本研究采用 ARGET ATRP 聚合,以单质铜(Cu^0)为还原剂,合成了一系列不同结构的丙烯酸乙酯-co-3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(DMMSPMA)共聚物 $[\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})]$,探究 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$ 分子量、DMMSPMA 含量等对 $[\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})]$ 湿固化膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

α -溴代异丁酸乙酯(分析纯),盐城市胜达化工有限公司;丙烯酸乙酯(EA,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;DMMSPMA(分析纯),南京能德新材料技术有限公司;溴化铜(分析纯),上海润捷化学试剂有限公司;五甲基二乙烯三胺(工业级),溧阳雨田化工有限公司;辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{EH})_2]$ 、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、浓盐酸、丙酮、苯甲醚,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL,化学纯),天津化学试剂厂;单质铜(Cu)线,实验室自制。

磁力搅拌器(JB-3 型),江苏澳华有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;油浴锅(HH-WO 型),金坛市科杰仪器厂;旋转蒸

发仪(RE-52AA 型),上海亚荣生化仪器厂;气相色谱仪(GC,1690 型),杭州科晓化工仪器设备有限公司;核磁共振仪(ARX-400 型),瑞士布鲁克公司;凝胶渗透色谱仪(GPC, WATERS1515 型),WATERS 公司;旋转式黏度计(NDJ-79 型),上海昌吉地质仪器有限公司;电子剥离试验机(BLD-200S 型),济南兰光机电技术有限公司;差示扫描热量仪(DSC, BLD-200S 型),美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 样品的制备

按照 EA:DMMSPMA: α -溴代异丁酸乙酯:溴化铜:五甲基二乙烯三胺的摩尔配合比为 4000:172:40:1:20,在四口烧瓶中依次加入 EA 20.0240g (0.2mol),DMMSPMA 2.0024g (0.0086mol), α -溴代异丁酸乙酯 0.3900g (0.002mol),溴化铜 0.0112g (0.00005mol),五甲基二乙烯三胺 0.1773g (0.001mol),无水乙醇 10g,苯甲醚 0.5g,采用磁力搅拌器(JB-3 型,江苏澳华有限公司)(先将 5cm 左右长的铜线缠绕在磁力搅拌子上,放入浓盐酸中浸泡 10min,随后用丙酮洗净,烘干)进行磁力搅拌。抽真空通氮气循环 3 次后,采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂)75℃反应 900min,采用旋转蒸发仪(RE-52AA 型,上海亚荣生化仪器厂)除去溶剂后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)50℃真空干燥,得浅蓝色透明黏稠液体 18g,产率为 82%,即制得 DMMSPMA 含量为 EA 量的 10%(wt,质量分数,下同)的 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$ 。

采用相同的方法分别合成理论 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$ 的分子量分别为 5000、20000、30000 的 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$,其中 DMMSPMA 含量均为为 EA 量的 10%。

采用相同的方法合成理论聚丙烯酸乙酯(PEA)的分子量为 10000 的 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$,其中 DMMSPMA 含量分别为 EA 量的 5%、15%、20%、25%。

湿固化处理。称取一定量的 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$ 和催化剂二月桂酸二丁基锡(用量为树脂量的 0.5%),混合均匀,在哑铃状聚四氟乙烯模具中室温湿固化 7d,固化成型后,剥离出模具,即制得 $\text{P}(\text{EA-co-DMMSPMA})$ 湿固化膜。

1.3 样品的测试

采用气相色谱仪(GC,1690 型,杭州科晓化工仪器设备有限公司)对样品进行转化率测试。采用

核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, ARX-400 型, 瑞士布鲁克公司)对样品进行核磁共振测试, 分辨率 $<0.2\text{Hz}$, 灵敏度 >100 。采用凝胶渗透色谱仪(GPC, WATERS1515 型, WATERS 公司)对样品的分子量及其分布进行测试。按照 GB/T 528—1998 标准, 采用电子剥离试验机(BLD-200S 型, 济南兰光机电技术有限公司)对样品的拉伸强度与断裂伸长率进行测试, 样条 5 根, 结果取其平均值。采用差示扫描热量仪(DSC, BLD-200S 型, 美国 Perkin Elmer 公司)对样品的玻璃化转变温度进行测试, 温度范围 $-70\sim 100^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 P(EA-co-DMMSPPMA) 分子量和分子量分布分析

P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量及其分布曲线见图 1。从图可以看出, 采用单质铜(Cu^0)为还原剂, 分别合成了理论 P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量为 5000、10000、20000、30000 的 P(EA-co-DMMSPPMA), 其中 DMMSPPMA 含量为 EA 量的 10%, 在 EA、DMMSPPMA 转化率达 90% 以上条件下, 实测 P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量与设计分子量比较接近, 在 P(EA-co-DMMSPPMA)分子量分别为 5000、10000、20000 较低条件下, P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量分布相对较窄, 分子量分布在 1.5 以内; 在分子量为 30000 较高条件下, P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量分布较宽为 1.8 以内, 并出现拖尾肩峰, 这可能是因硅氧烷基团的部分反应造成的。

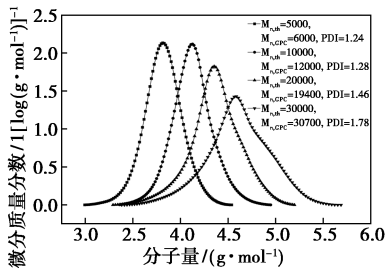


图 1 P(EA-co-DMMSPPMA)的分子量及其分布曲线图

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

P(EA-co-DMMSPPMA)理论分子量为 10000, DMMSPPMA 含量为 EA 量的 25% 条件下, P(EA-co-DMMSPPMA)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出, 其中 $\delta=3.55\times 10^{-6}$ 处 a 峰为 DMMSPPMA 上与 Si 相连的 $-\text{OCH}_3$ 上 H 的质子峰, $\delta=4.20\times$

10^{-6} 左右处 b 峰为 EA 及 DMMSPPMA 上与酯基相连的 $-\text{CH}_2-$ 上 H 的质子峰, $\delta=0.14\times 10^{-6}$ 处 c 峰为 DMMSPPMA 与 Si 相连的 $-\text{CH}_3$ 上 H 的质子峰。这说明了以单质铜(Cu^0)为还原剂, 采用 ARG-GET ATRP 成功合成了 P(EA-co-DMMSPPMA), 聚合物大分子链中仍然保有较活泼的硅氧烷基团。

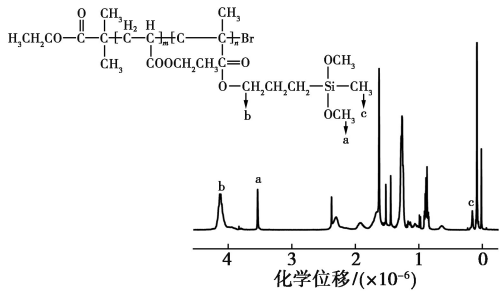


图 2 P(EA-co-DMMSPPMA)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的力学性能分析

在 DMMSPPMA 含量为 EA 量 10% 条件下, P(EA-co-DMMSPPMA)不同分子量湿固化膜的力学性能数据见表 1。从表 1 可知, 在 DMMSPPMA 含量为 EA 量 10% 条件下, 随着 P(EA-co-DMMSPPMA)分子量的增加, P(EA-co-DMMSPPMA)湿固化膜的断裂伸长率呈略有增长态势, 拉伸强度增长。这是因为随着 P(EA-co-DMMSPPMA)分子量的增大, 聚合物分子链变长, 分子间作用力增加, 且更容易进行链间缠结, 从而提高了拉伸强度。

表 1 P(EA-co-DMMSPPMA)不同分子量湿固化膜的力学性能数据

分子量	实测分子量	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
5000	6000	135	—
10000	12000	42	0.292
20000	19400	48	0.536
30000	30700	63	0.747

在 P(EA-co-DMMSPPMA)分子量为 10000 条件下, DMMSPPMA 不同含量对 P(EA-co-DMMSPPMA)湿固化膜力学性能的影响见图 3。从图可以看出, 在 P(EA-co-DMMSPPMA)分子量为 10000 条件下, 随着 DMMSPPMA 含量增大, P(EA-co-DMMSPPMA)湿固化膜的断裂伸率先呈快速下降后呈缓缓下降、缓缓上升又缓缓下降态势, 拉伸强度呈稳步增长态势; DMMSPPMA 含量增加至 25% 条件下, P(EA-co-DMMSPPMA)湿固化膜的拉伸强度最大为

2.09MPa,断裂伸长率降至 33%。这主要是随着 DMMSPPMA 含量增大,体系交联密度增加,交联点间分子量变小,柔顺性降低,造成拉伸强度增大,断裂伸长率下降。

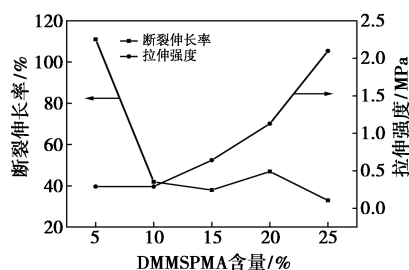


图 3 DMMSPPMA 不同含量对 P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜力学性能的影响

2.4 DMMSPPMA 含量对玻璃化温度的影响

在 P(EA-co-DMMSPPMA) 分子量为 10000 条件下,不同 DMMSPPMA 含量 P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的 DSC 曲线见图 4。从图可以看出,在 P(EA-co-DMMSPPMA) 分子量为 10000 条件下,随着 DMMSPPMA 含量的增大,P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的玻璃化转变温度(T_g)呈明显增大态势,在 DMMSPPMA 含量为 25% 条件下,P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的玻璃化转变温度达到 4.18℃。这是因为 DMMSPPMA 含量增加,化学交联点密度随之增大,链段活动受限的程度也增加,故 P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的玻璃化转变温度升高。

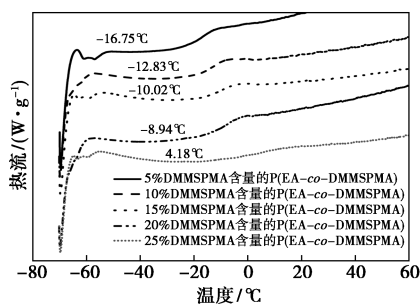


图 4 不同 DMMSPPMA 含量 P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的 DSC 曲线图

3 结论

以溴化铜/五甲基二乙烯三胺为催化体系,单质铜(Cu^0)作还原剂,采用 ARGET ATRP 聚合,成功制备了一系列分子结构明确、相对分子量可控的

P(EA-co-DMMSPPMA)及其湿固化膜。

在 P(EA-co-DMMSPPMA) 分子量为 10000, DMMSPPMA 含量为 25% 条件下,P(EA-co-DMMSPPMA) 湿固化膜的拉伸强度最大为 2.09MPa,断裂伸长率降为 33%,玻璃化转变温度为 4.18℃,这主要是提高了 P(EA-co-DMMSPPMA) 分子量以及添加 DMMSPPMA 后,共聚物体系交联密度增加,交联点间分子量变小,柔顺性降低,导致共聚物拉伸强度增强,断裂伸长率下降,玻璃化转变温度得到升高。

参考文献

- [1] 蒋海成,张文龙,于昊宇,等.硅烷封端聚合物树脂研究进展[J].化工新型材料,2016,44(3):7-9.
- [2] Chew M, Zhou X. Enhanced resistance of polyurethane sealants against cohesive failure under prolonged combination of water and heat[J]. Polymer Testing, 2002, 21(2): 187-193.
- [3] 宣美福. 硅改性聚醚制备技术进展[J]. 黎明化工, 1997(4): 6-9.
- [4] Buyl F D. Silicone sealants and structural adhesives[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001, 21(5): 411-422.
- [5] 黄活阳,何晓军,冯炬佳. 低模量改性有机硅密封胶的制备与性能研究[J]. 广东化工, 2014, 41(5): 63-64.
- [6] Rekondo A, Fernandez-Berridi M J, Irusta L. Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems, study of the curing process through hydrogen bonding interactions[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2069-2080.
- [7] 张同标,倪雅,田明明,等. 硅烷改性聚合物密封剂的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(12): 51-55.
- [8] Percec V, Barboiu A B, Sluis M V D. Self-regulated phase transfer of Cu_2O/bpy , $Cu(0)/bpy$, and $Cu_2O/Cu(0)/bpy$ catalyzed "living" radical polymerization initiated with sulfonyl chlorides[J]. Macromolecules, 1998, 31(12): 4053-4056.
- [9] Anastasaki A, Nikolaou V, Nurumbetov G, et al. $Cu(0)$ -mediated living radical polymerization: a versatile tool for materials synthesis[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(3): 835-877.
- [10] Du J, Chen Y. Atom-transfer radical polymerization of a reactive monomer 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate [J]. Macromolecules, 2004, 37(17): 6322-6328.
- [11] 胡勤斌,陈世龙,聂华英. 单组分硅烷化聚氨酯密封胶的研制[J]. 中国胶粘剂, 2005, 14(8): 31-34.

收稿日期: 2017-11-30

修稿日期: 2019-01-07