

·研究简报·

环硅氧烷负离子乳液聚合中活性中心浓度的变化规律^{*}

周安安^{**} 张立庆 陈钢进

(浙江科技学院生物与化学工程学院 杭州 310012)

摘 要 以八甲基环四硅氧烷(D_4)为单体,十二烷基二甲基苄基氢氧化铵(BDAH)为乳化剂兼催化剂,进行环硅氧烷负离子乳液聚合,采用凝胶色谱(GPC)测定聚合产物的转化率及分子量.在此基础上,分析基元反应,提出活性中心生成机理,并应用环硅氧烷开环聚合普适动力学模型计算乳液聚合平衡之前的活性中心浓度变化规律.结果发现,聚合温度较低时,活性中心浓度随时间逐渐增加,最终恒定.聚合温度较高时,活性中心浓度随时间仅单调递增.结果与机理相符.

关键词 环硅氧烷, 负离子乳液聚合, 活性中心浓度

环硅氧烷在长链烷基季铵碱催化作用下进行的乳液聚合是负离子型聚合,与通常的自由基乳液聚合有本质的区别^[1~4],得到的聚硅氧烷乳液是阳离子型乳液.

此前,人们对该乳液聚合机理、动力学影响因素等理论问题已进行大量地研究^[5~18],提出相应的物理模型,认为该乳液聚合胶束成核与单体珠滴成核机理并存,聚合过程类似于‘悬浮’聚合,因此可用环硅氧烷本体开环聚合理论来研究乳液聚合动力学.

de Gunzbourg 等^[10]则通过基元反应分析,建立由转化率-时间、分子量-时间、聚合物链浓度-时间三者组成的动力学模型组,能较好地反映动力学行为.但由于乳液中水的存在对活性中心的生成有着非常复杂的影响,对其研究尚鲜见文献报道,而 de Gunzbourg 的模型研究也仅考虑通过数据拟合来获得含未知活性中心浓度的各表现速率常数,致使模型缺乏直接预测能力,更无法指导进一步的机理研究.因此环硅氧烷负离子乳液聚合活性中心生成机理及浓度变化规律值得深入探讨.

本文在测定以十二烷基二甲基苄基氢氧化铵为催化剂的环硅氧烷开环聚合链增长速率常数的基础上,利用环硅氧烷开环聚合的普适动力学模型,定量计算出环硅氧烷负离子乳液聚合中活性中心浓度随反应的变化规律,并进行理论分析及实验验证.

1 原料

八甲基环四硅氧烷(D_4)由 Dow coming 公司提供, D_4 的精制处理方法参见文献[19],并用色谱联用进行表征;十二烷基二甲基苄基氢氧化铵(BDAH)自制,合成、纯化及含量测定方法见文献[10].

2 聚合

乳液聚合是将预热到反应温度的单体 D_4 、十二烷基二甲基苄基氢氧化铵、水进行混合($w_{\text{单体}}:w_{\text{BDAH}}:w_{\text{水}}=33:1:66$),再用高剪切分散机乳化 1 min (20000 r/min),获得预乳液.

再将预乳液移入带有恒温水浴循环装置的玻璃夹套反应釜,通氮排氧,恒温反应,搅拌速率 200 r/min.反应开始后,定期取出反应物,用冰醋酸中和至 pH 为 8,终止反应,再测定所需数据.

本体聚合是以十二烷基二甲基苄基氢氧化铵为催化剂, D_4 为反应单体,根据文献[16]中的方法,进行本体开环聚合,定期取样检测转化率.

3 样品测试

冰冻取出的乳液试样,解冻后试样分层,分出下层水相,上层油相用 $MgSO_4$ 干燥,过滤,测试;本体聚合试样由聚合物及未反应单体组成,可不必处理,直接测试.

用 Waters150 型凝胶色谱仪对上述样品进行转化率及分子量测定,测试条件为线性、50 nm、10 nm、3 根柱子串联,甲苯为溶剂,流速为 1 mL/min,柱温 30℃,试样浓度为 0.5%.

^{*} 2007-11-23 收稿,2008-03-04 修稿.浙江省自然科学基金(基金号 Y406306)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: z_aaa1973@163.com

GPC 测定转化率的原理及计算公式见文献 [20] .

由于上述乳液聚合产物为羟基聚硅氧烷^[10] , 根据 Barrere^[2] 提供的羟基聚硅氧烷及窄分布聚苯乙烯标准样的 MHS 参数(见表 1), 结合窄分布聚苯乙烯标准样的 GPC 标准曲线, 获得羟基聚硅氧烷的 GPC 标准曲线(见图 1), 计算公式如下:

$$\lg M_w = 127 - 13.2t_R + 0.483t_R^2 - 0.00602t_R^3$$

(1)

用于测定乳液聚合产物的分子量.

Table 1 Values of Mark-Houwink-Sakurada parameters k, α of HPTS and PS at 30°C

Sample	$k \times 10^{-3}$ (dL/g)	α	T (°C)	M_w determination method
HPTS	13.2	0.696	30	Triple detection SEC
PS	12.0	0.717	30	Triple detection SEC

HPTS 4hydroxy terminated polydimethylsiloxane $\dot{P}$ PS polystyrene standards

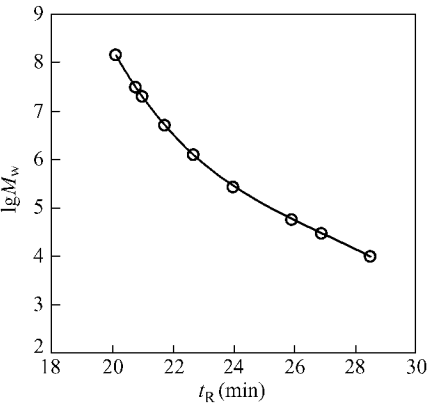


Fig. 1 GPC calibration curve for hydroxy terminated polydimethylsiloxane

此外, 根据 Barrere^[2] 研究结果可知, 环硅氧烷负离子乳液聚合生成的聚合物端羟基浓度可用转化率及数均分子量按下式求取:

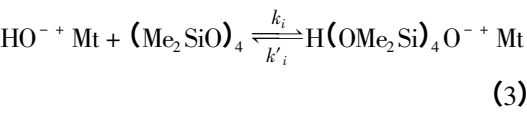
$$[OH] = ([M]_0 - [M]) \times 592/M_n$$

(2)

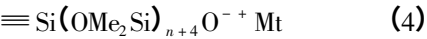
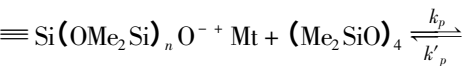
4 活性中心生成机理

以季铵碱为乳化剂兼催化剂的环硅氧烷负离子乳液聚合, 前人已有很多研究^[1~20] , 其中基元反应有如下几个.

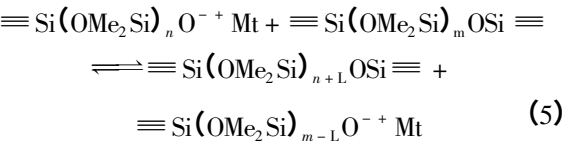
1) 链引发反应



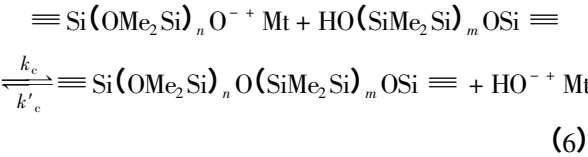
2) 链增长反应



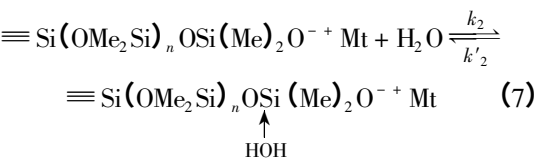
3) 交换重排反应



4) 缩聚反应

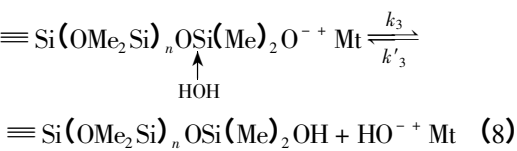


5) 络合终止反应



HOH

6) 链转移反应



根据上述基元反应可知, 由于缩聚反应(式 4)、链转移反应(式 6)重新生成的催化剂可进攻硅氧硅键再次生成活性中心, 因此聚合过程中, 引发反应(式 1)、缩聚反应、络合终止反应(式 5)及链转移反应 4 个可逆基元反应组成非常复杂的循环复合反应体系, 而该复合反应的进行并最终达到平衡, 导致活性中心及聚合物端羟基的不断生成并最终达到稳定.

此外, 根据复合反应的基本原理可知, 上述复合循环反应体系中的活性中心与聚合物端羟基的生成具有同步特征, 即两者浓度在反应过程中同步变化, 同时达到恒定.

5 活性中心浓度变化规律

5.1 活性中心浓度计算模型 由于环硅氧烷负离子乳液聚合是典型的胶束成核与单体珠滴成核并存的活性离子聚合, 类似于‘悬浮’聚合. 因此环硅氧烷本体开环聚合的普适动力学模型同样也适用于乳液聚合, 见下式^[21].

$$-\ln(([M] - [M]_e) / ([M]_0 - [M]_e)) =$$

$$k_p[P^*]t$$

(9)

其中 $[M]$ 为反应任一时刻的单体浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[M]_e$ 为单体的平衡浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[M]_0$ 为单体的初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k_p 为链增长速率常数,

$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $[\text{P}^*]$ 为活性中心浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; t 为反应时间, min .

将上式移项后,即得通过转化率求取活性中心浓度的计算式:

$$[\text{P}^*] = -\ln\left(\frac{([\text{M}] - [\text{M}]_e)}{([\text{M}]_0 - [\text{M}]_e)}\right) / k_p t \quad (10)$$

因此,只要获得环硅氧烷开环聚合链增长速率常数 k_p ,结合转化率数据,应用式(10)即可求出聚合反应平衡前的活性中心浓度.

5.2 模型参数 k_p Boileau 等^[22]的动力学实验表明,季铵碱引发的环硅氧烷反应体系,对于催化剂的浓度是一级反应,硅醇盐离子对即是活性中心.因此用十二烷基二甲苄基氢氧化铵为催化剂进行环硅氧烷本体开环聚合时,上述普适动力学模型中(式 9)的活性中心浓度 $[\text{P}^*]$ 即为催化剂起始浓度 $[\text{BDAH}]_0$.

据此原理,取催化剂浓度 $[\text{BDAH}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,分别在不同的温度下进行环硅氧烷本体开环聚合,并测得不同时间的转化率数据,代入普适模型,经线性回归,得不同温度下的模型 k_p 参数,具体见表 2.再以 $1/T$ 为横坐标, $\ln k_p$ 为纵坐标作图,得到一条相关系数为 0.9963 的直线(见图 2),由该直线的斜率和截距可得到 k_p 的 Arrhenius 公式 $k_p = 1.59 \times 10^{14} \exp(-88868/RT)$,其中活化能为 88.868 kJ/mol.

Table 2 Values of k_p at various temperature in the anionic polymerization of D₄

Temperature (K)	353	363	373	383
$k_p (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	11.3	22.7	58.9	116.1

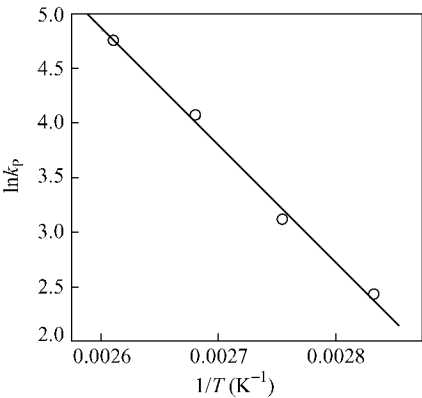


Fig. 2 $\ln k_p$ versus $1/T$ plot

5.3 活性中心浓度变化规律 在不同温度下

进行乳液聚合反应,全程取样,获取转化率-时间曲线(见图 3),图 3 中的转化率数据及相应温度的 k_p 值代入式(10),获得聚合反应平衡前活性中心浓度随时间的变化曲线(见图 4).

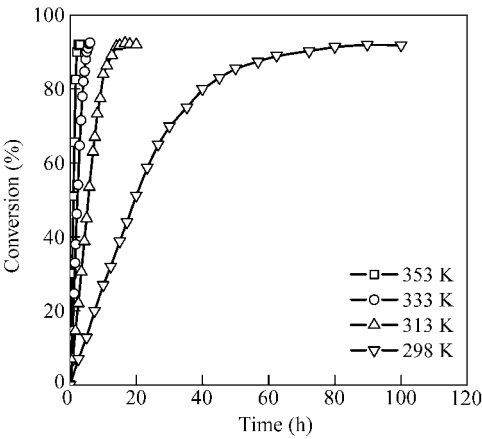


Fig. 3 Conversion as a function of time at various temperatures

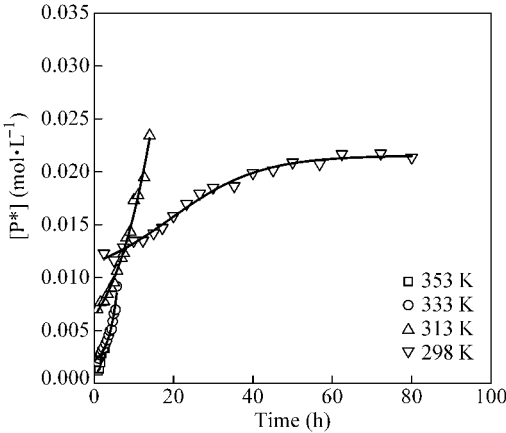


Fig. 4 Concentration of active centers as a function of time at various temperatures

从图中发现,温度增加,活性中心浓度随时间增长的速率也增加.聚合温度较低时(如 298 K),活性中心浓度随时间逐渐增加,并最终达到一恒定值,符合上述提出的活性中心生成机理.

但聚合温度较高时(如 313、333、353 K),活性中心浓度在聚合平衡前随时间仅单调递增,并未出现恒定值.分析认为,当温度较高时,聚合反应速率相对较快,聚合反应达到平衡时,生成活性中心的复合循环反应体系仍未达到平衡,因此活性中心在聚合平衡后应该继续生成,直至恒定.

为此,对温度为 333 K 下的乳液聚合,进一步测定分子量数据,通过计算(式 2),绘制聚合物端

羟基浓度-时间关系曲线,并与转化率-时间曲线在图 5 中一并列示.从图中发现,端羟基浓度在聚合反应达到平衡后仍继续变化直至恒定.根据该聚合体系中活性中心与聚合物端羟基生成具有同步的特征,可以证实,温度较高时,活性中心在乳液聚合反应平衡后将继续生成直至浓度恒定的分析结果.

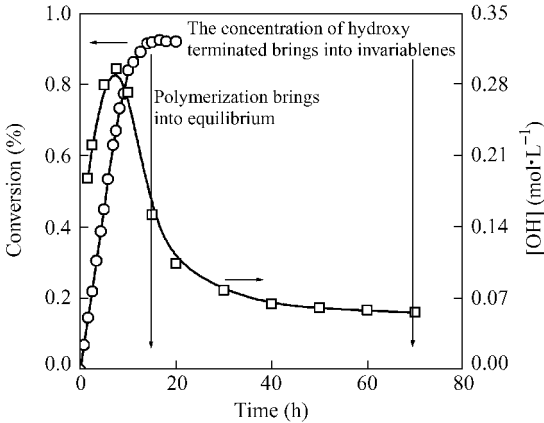


Fig. 5 Conversion (○) and concentration of teminated hydroxy group (□) versus time at 333 K

6 结论

以八甲基环四硅氧烷(D₄)为单体,十二烷基二甲基苄基氢氧化铵(BDAH)为乳化剂兼催化剂,进行环硅氧烷负离子乳液聚合,并用凝胶色谱(GPC)测定聚合产物的转化率及分子量.在此基础上,分析乳液聚合的基元反应,提出活性中心生成机理——环硅氧烷负离子乳液聚合中,引发反应、缩聚反应、络合终止反应及链转移反应 4 个可逆基元反应组成循环复合反应体系,该复合反应的进行并最终达到平衡,导致活性中心及聚合物端羟基不断生成并最终达到稳定.

此外,测定链增长速率常数 k_p , 获得 k_p 的 Arrhenius 公式 $k_p = 1.59 \times 10^{14} \exp(-88868/RT)$, 其中活化能为 88.868 kJ/mol.在此基础上,首次利用环硅氧烷开环聚合普适动力学模型,根据转化率-时间曲线,计算出环硅氧烷负离子乳液聚合平衡前的活性中心浓度变化规律.结果发现,聚合温度较低时,活性中心浓度随时间逐渐增加,最终恒定.聚合温度较高时,活性中心浓度随时间仅单调递增.上述结果与机理分析相符.

REFERENCES

- 1 Shen Junyi(沈俊毅),Shan Guorong(单国荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(1) :13 ~ 17
- 2 Barrere M,Ganachaud F,Bendejacq D. Polymer,2001,42 :7239 ~ 7246
- 3 Huang Ying(黄英),Liu Xiangluan(刘香鸾). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),1994,11 (6) :17 ~ 21
- 4 Zhang Yong(张勇),Tian Zhigao(田志高). Guangdong Chemical Industry(广东化工),2007,34(2) :19 ~ 20
- 5 Yu Pengyong(俞鹏勇),Zhou Jie(周洁),Zhan Xiaoli(詹晓力). China Surfactant Detergent & Cosmetics(日用化学工业),2004,34(1) :17 ~ 20
- 6 Qi Feifei(戚飞飞),Zhan Xiaoli(詹晓力),Chen Fengqiu(陈丰秋),Chen Jianfeng(陈建峰). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报),2003,30(6) :23 ~ 26
- 7 Ma Chengyin(马承银),Chen Hongmei(陈红梅),Wang Song(王松),Guo Linhui(郭林晖),Wang Xin(王新). Guangzhou Chemistry(广州化学),2002,27(4) :20 ~ 23
- 8 Xie Hongde(谢洪德),Ye Mei(叶梅),Wang Xinbo(王新波). Textile Auxiliaries(印染助剂),2005,22(6) :15 ~ 17
- 9 Zhang Xianliang(张先亮),Huang Dehua(黄德华),Zhang Xiaoyang(张晓阳),Zhang Xianxue(张先学),Zhong Wende(钟文德). Silicone Material(有机硅材料),2001,15(1) :20 ~ 23
- 10 De Gunzbourg A,Faver J C,Hemery P. Polym Int,1994,35 :179 ~ 188
- 11 Maisonnier S,Favier J C. Macromol Symp,2002,136 :359 ~ 264
- 12 Maitre C,Ganachaud F. Macromolecules,2000,33 :7730 ~ 7736
- 13 Landfester K,Tiarks F. Macromol Chem Phys,2000,201 :1 ~ 5
- 14 Zhang Xinghua(张兴华),Yang Yajun(杨亚君). Polymer Communications(高分子通讯),1982,(4) :266 ~ 270
- 15 Zhang Xinghua(张兴华),Yang Yajun(杨亚君). Polymer Communications(高分子通讯),1983,(2) :104 ~ 109
- 16 Zhang Xinghua(张兴华),Yang Yajun(杨亚君). Polymer Communications(高分子通讯),1982,(4) :310 ~ 313
- 17 Zhang Xianliang(张先亮),Huang Dehua(黄德华),Zhang Xiaoyang(张晓阳). Silicone Material(有机硅材料),2001,15(1) :20 ~ 23
- 18 Li Baolian(李宝莲). Silicone Material & Applications(有机硅材料及应用),1998,(5) :1 ~ 4
- 19 Kucera M. J Polym Sci,1962,58 :1263 ~ 1281
- 20 Zhou Anan(周安安),Weng Zhixue(翁志学),Shan Guorong(单国荣). Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报),2004,55(1) :48 ~ 53
- 21 Zhou Anan(周安安). Study on Mechanism and Kinetics for Ring-Opening Polymerization of Cyclosiloxane in the Presence of Water(有水条件下环硅

氧烷开环聚合机理及动力学模型研究). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文),2003
22 Boileau S. Makromol Symp,1986,6 247 ~ 252

**RULE OF ACTIVE CENTER CONCENTRATION CHANGE FOR ANIONIC
POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE
IN AQUEOUS EMULSION**

ZHOU Anan, ZHANG Liqing, CHEN Gangjin
(Department of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012)

Abstract The anionic polymerization of cyclosiloxane in aqueous emulsion was performed with octamethylcyclotetrasiloxane(D₄) as monomer and benzyldimethyldodecylammonium hydroxide (BDAH) as catalyst and emulsifying agent. The innovation of this study includes : (1) Based on the analysis of elementary reaction, the forming mechanism of concentration of active center was proposed. (2) The changing rule of the concentration of active centers with reaction was quantitatively obtained according to the generalized kinetic model of ring-opening polymerization of cyclosiloxanes. Emulsion polymerization recipe used in this study consists of octamethylcyclotetrasiloxane, benzyldimethyldodecylammonium hydroxide and water. All materials were heated up to reaction temperature ($w_{\text{monomer}} : w_{\text{BDAH}} : w_{\text{water}} = 33 : 1 : 66$). The mixture was then homogenized for 1 min to obtain emulsion. The emulsion was transferred to a glass reactor, and nitrogen was bubbled through the solution. The reaction temperature was adjusted with a constant temperature water bath. The polymerization was carried out under mechanical stirring (200 r/min). A certain amount of reactant was taken out during the course of polymerization and neutralized with glacial acetic acid to a pH near 8 in order to stop the reaction, and then used for measuring the needed data. The bulk polymerization of cyclosiloxane was performed with octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) as monomer and benzyldimethyldodecylammonium hydroxide as catalyst. And the sample was periodically taken out for conversion measurements. The anionic polymerization of cyclosiloxane in aqueous emulsion was performed. The conversion and the molecular weight of synthesized polymer were examined by gel permeation chromatography (GPC). The forming mechanism of concentration of active center was proposed, and the changing rule of the concentration of active centers with reaction was quantitatively obtained. The results show that the concentration of active center gradually increases to a steady state when the temperature is relatively low, and that the concentration of active center only increases monotonously with time when the temperature is relatively high.

Keywords Octamethylcyclotetrasiloxane, Anionic emulsion polymerization, Concentration of active center