

八甲基环四硅氧烷正离子细乳液开环聚合动力学*

沈俊毅 单国荣**

(化学工程国家重点实验室(浙江大学) 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为乳化剂,硫酸或盐酸为催化剂,八甲基环四硅氧烷(D_4)为单体,十六烷为共稳定剂,超声预乳化,制备了聚硅氧烷细乳液,研究了超声时间、催化剂用量、乳化剂用量和温度对聚合动力学的影响.结果表明,在一定酸度范围内,聚合速度与硫酸浓度 0.81 次方、与盐酸浓度 1.02 次方、与乳化剂浓度 -0.66 次方成正比,反应的表现活化能为 40.56 kJ/mol.

关键词 八甲基环四硅氧烷,细乳液,正离子聚合,动力学

聚硅氧烷由于其良好的耐热性、耐寒性、耐候性和防水性,在涂料、染料以及化妆品等多方面有着广泛的应用.聚硅氧烷可以用不同的原料,通过不同的途径制备,如采用八甲基环四硅氧烷(D_4)为单体,酸或碱作为催化剂,乳液聚合得到聚二甲基硅氧烷.1958年,Hyde和Wehrly^[1]首先披露了采用乳液聚合得到聚硅氧烷的方法,随后不同学者对有机硅单体的负离子乳液聚合^[2-4]和正离子乳液聚合^[5,6]分别进行了研究.细乳液聚合是通过一定的均质化方式,减小单体液滴的尺寸,使得单体液滴成核占据了主要地位,可以用较少量的乳化剂获得稳定的乳液,适合高疏水性单体的乳液聚合^[7,8],制备功能性微球^[9].

以 D_4 为单体,硫酸或盐酸作为催化剂,十二烷基苯磺酸钠为乳化剂,十六烷为共稳定剂,在超声预乳化条件下,合成聚二甲基硅氧烷细乳液,研究了不同反应条件对聚合动力学的影响.

1 实验部分

1.1 实验药品

八甲基环四硅氧烷,浙江新安化工集团股份有限公司,工业级;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),广西西陇化工厂,化学纯;硫酸,上海试剂总厂,分析纯;NaHCO₃,上海虹光化工厂,分析纯;十六烷(HD),ACROS,99%;盐酸,杭州化学试剂有限公司,36%~38%.

1.2 实验过程

将一定量SDBS溶于100 mL去离子水中,与一定质量的 D_4 、HD混合,在400 W的超声功率下

进行超声分散,冰水浴冷却,得到稳定的乳液.在500 mL玻璃夹套釜中将乳液升至聚合温度,加入催化剂,反应6~8 h,出料,用NaHCO₃调至pH=7,得到聚硅氧烷细乳液.

1.3 分析测试

从加入催化剂开始反应,每隔一段时间取4 mL左右的乳液样品,用NaHCO₃溶液中和.样品在140℃真空烘箱中干燥4 h,称重,测定转化率^[10].

$$\text{转化率}\% = \frac{Q_1 - A}{Q_0} \times 100\%$$

其中 Q_1 为乳液样品烘干后的残留物的质量, A 为乳液样品中乳化剂、催化剂等不挥发物的质量, Q_0 为乳液样品中单体的质量.

用Malvern Zeta-Sizer 3000粒径分析仪测定乳液样品的平均粒径及其分布.

2 结果与讨论

2.1 超声时间对转化率的影响

如图1所示,当超声时间为1 min,细乳液聚合有较明显的诱导期,然后反应速率迅速增加,达到平衡转化率的时间较短,但细乳液最终转化率较低;同时在聚合过程中发现细乳液有较严重的漂油.随着超声时间的增加,聚合反应的诱导期减少,且前期的聚合速率变大;在反应后期,转化率有明显提高,在聚合过程中细乳液没有漂油.随着超声时间的增加,初期反应速率也随之提高.这是由于较长的超声时间所获得的细液滴粒径较小,细乳液中有更多的液滴成核,所以在反应初期聚

合反应速率较快.

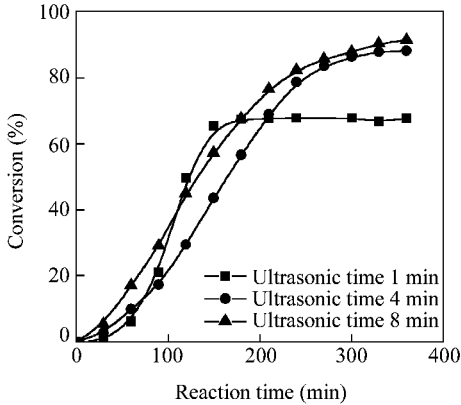


Fig. 1 Effect of ultrasonic time on conversion

[H_2SO_4] = 0.0298 mol/L [SDBS] = 0.0356 mol/L [D_4] = 1 mol/L, HD = 4% D_4 , Temperature = 80°C

在反应中期,有一个恒速阶段,如图2所示.由细乳液聚合机理可知,细乳液聚合不存在常规乳液聚合的恒速阶段.但由于 D_4 的高疏水性以及十六烷共稳定剂的存在,使得单体在水相中的扩散变得十分困难.刘淑芬^[11]和穆森昌^[6]在对 D_4 负离子和正离子乳液聚合的研究中认为 D_4 开环和增长反应主要发生在胶束表面.虽然在细乳液中成核的场所从增溶胶束转移到单体液滴,但单体的开环以及增长仍然只能发生在油水界面,在液滴内部的单体只有扩散到油水界面才能参与反应,所以可以维持油水界面上单体浓度的恒定,从而保持聚合速率的稳定,出现恒速阶段.如图2所示,通过直线方程的拟合,求得反应速率,发现超声时间为4 min和8 min的中期聚合速率接近.

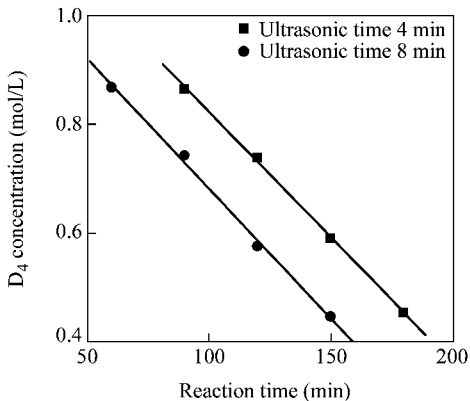


Fig. 2 Change of D_4 concentration with time during polymerization

[H_2SO_4] = 0.0298 mol/L [SDBS] = 0.0356 mol/L [D_4] = 1 mol/L, HD = 4% D_4 , Temperature = 80°C

反应结束以后测定细乳液粒径,如图3所示,随着超声时间的增加,细乳液粒径变小.超声只有1 min,细乳液的粒径较大且分布较宽.细乳液粒子在较小的粒径处有分布说明超声1 min的细乳液中存在着胶束成核.随着超声时间的增加,输入进入细乳液中的能量也越多,所以超声时间的增加使得细乳液的粒径变小.根据细乳液的粒径和聚合物的体积可以计算不同超声时间得到的乳液粒子的表面积,如表1所示,超声4 min和8 min细乳液粒子表面积接近.由于单体在油水界面开环、增长,所以油水界面的面积将影响聚合反应的速率.这和超声4 min和8 min的中期聚合速率相近的结果吻合.

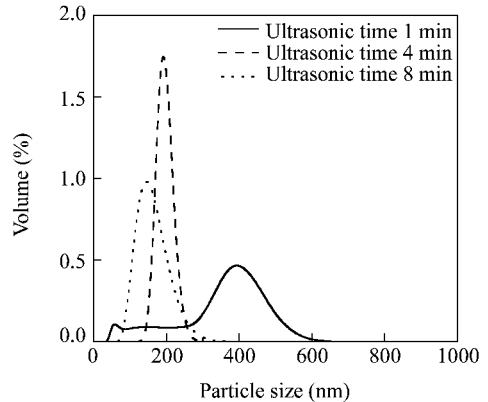


Fig. 3 Effect of ultrasonic time on particle size and its distribution

[H_2SO_4] = 0.0298 mol/L [SDBS] = 0.0356 mol/L [D_4] = 1 mol/L, HD = 4% D_4 , Temperature = 80°C

Table 1 Change of total surface area in miniemulsion with ultrasonic time

Ultrasonic time (min)	Total surface area per mL in miniemulsion (nm^2/mL)
4	0.96×10^{19}
8	1.11×10^{19}

2.2 催化剂浓度对转化率的影响

如图4所示,随着加入硫酸量增加,反应速度也随着提高,但是当硫酸的浓度进一步提高到0.078 mol/L,聚合的反应速度下降.由于开环和增长反应发生在油水界面,单体液滴比表面也是反应速率限制因素之一.当在油水界面的酸浓度达到饱和以后,反应速率不能继续提高.酸用量过高会导致细乳液稳定性下降,出现漂油,反应速率下降.对 $\ln R_p$ 与 $\ln [\text{H}_2\text{SO}_4]$ 作图,如图5所示,得到硫酸的表观反应级数为0.81.

而采用盐酸作为催化剂,如图6所示,随着盐

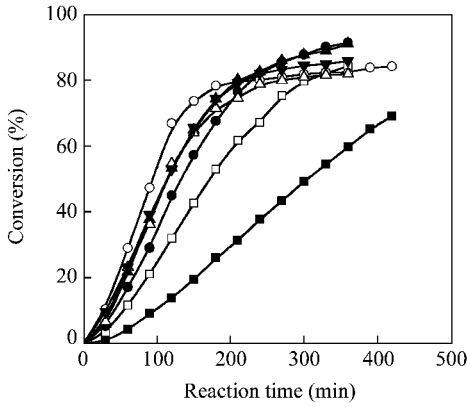


图 4 硫酸浓度的影响

[SDBS] = 0.0356 mol/L [D₄] = 1 mol/L HD = 4% D₄ , Temperature = 80 °C ; [H₂SO₄] : ■ 0.00993 mol/L □ 0.0218 mol/L ● 0.0298 mol/L ○ 0.0496 mol/L ▲ 0.0786 mol/L △ 0.0917 mol/L ▽ 0.1 mol/L

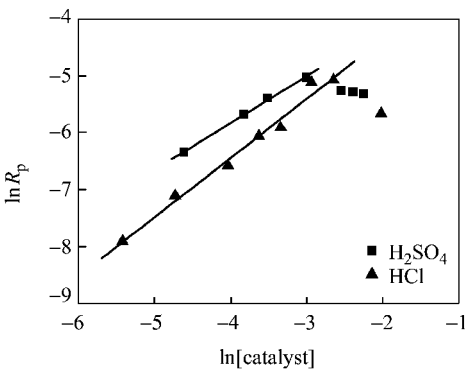


图 5 $\ln R_p$ 与 \ln [Catalyst] 的关系

[SDBS] = 0.0356 mol/L [D₄] = 1 mol/L HD = 4% D₄ , Temperature = 80 °C

酸用量的提高,反应速率也相应提高,但当盐酸浓度提高到 0.133 mol/L,细乳液的稳定性下降,反应速率有所下降.同样求取反应恒速阶段的反应速率,对 $\ln R_p$ 与 \ln [HCl] 作图,如图 5 所示,得到盐酸的表观级数为 1.02. 由于硫酸是二元酸,亚硫酸根离子也可以部分解离出氢离子,使得硫酸的表观级数减小.

2.3 乳化剂浓度对转化率的影响

如图 7 所示,反应速度随着乳化剂用量的提高而降低.因为在乳胶粒表面真正参与反应的是十二烷基苯磺酸(DBSA),SDBS 不参与反应,所以提高 SDBS 的用量,会降低乳胶粒表面 DBSA 的比例,降低反应的速率.虽然降低乳化剂的用量可以提高反应的速度,但是过少的乳化剂将会导致乳液的稳定性降低,出现漂油现象.如图 7 所示,当

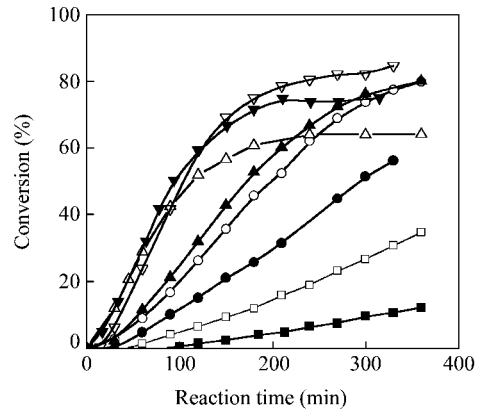


图 6 HCl 浓度的影响

[SDBS] = 0.0356 mol/L [D₄] = 1 mol/L HD = 4% D₄ , Temperature = 80 °C ; [HCl] : ■ 0.0044 mol/L □ 0.0088 mol/L ● 0.018 mol/L ○ 0.026 mol/L ▲ 0.035 mol/L ▽ 0.053 mol/L ▼ 0.07 mol/L △ 0.133 mol/L

乳化剂浓度只有 0.0178 mol/L (单体的 2%) 时,反应的最终转化率较低.

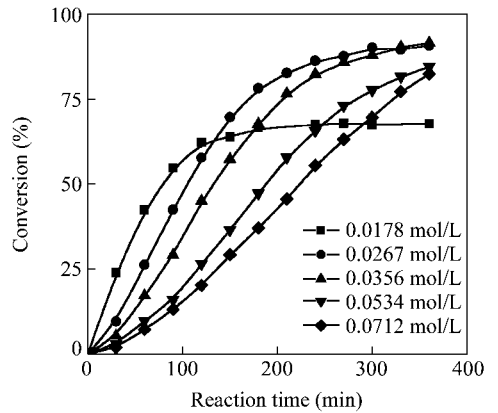


图 7 SDBS 浓度的影响

[H₂SO₄] = 0.0298 mol/L [D₄] = 1 mol/L HD = 4% D₄ , Temperature = 80 °C

求得不同乳化剂浓度下反应恒速阶段的反应速度,对 \ln [SDBS] 与 $\ln R_p$ 作图,如图 8 求得 SDBS 的表观反应级数为 -0.66. 这说明部分 SDBS 与水相中的氢离子交换,形成 DBSA 参与反应,而部分 SDBS 仍然起到乳化剂保护作用.

2.4 温度对转化率的影响

如图 9 所示,随着温度的增加,反应速度增加.在较低温度下,反应的恒速阶段变长.同样对反应中期的恒速阶段求取反应速率.通过对 $\ln R_p$ 与 $1/T$ 做图 10,根据 Arrhenius 方程 $R_p = A \exp(-E_a/RT)$ 可以求得反应的表观活化能 40.56 kJ/mol.

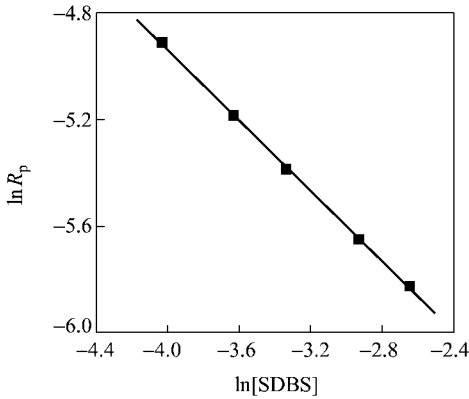


Fig. 8 Relationship between $\ln R_p$ and $\ln[SDBS]$

$[H_2SO_4] = 0.0298 \text{ mol/L}$, $[D_4] = 1 \text{ mol/L}$, HD = 4% D_4 ,
Temperature = 80 °C

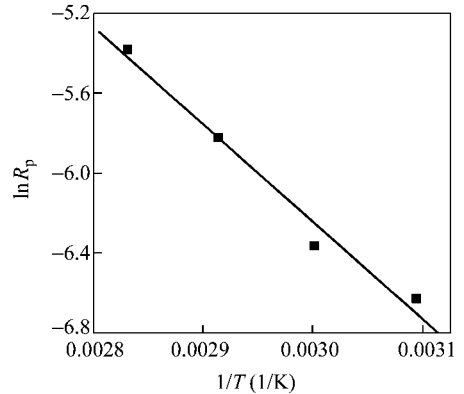


Fig. 10 Relationship between $\ln R_p$ and $1/T$

$[H_2SO_4] = 0.0298 \text{ mol/L}$, $[SDBS] = 0.0356 \text{ mol/L}$, $[D_4] = 1 \text{ mol/L}$, HD = 4% D_4

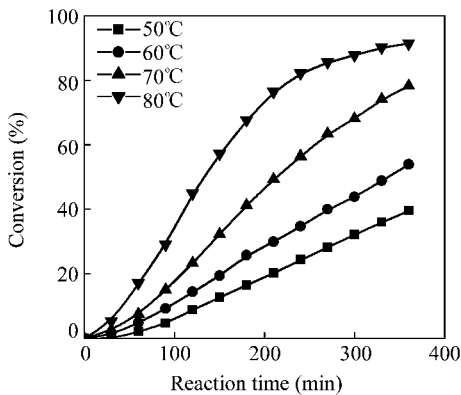


Fig. 9 Effect of reaction temperature on conversion

$[H_2SO_4] = 0.0298 \text{ mol/L}$, $[SDBS] = 0.0356 \text{ mol/L}$, $[D_4] = 1 \text{ mol/L}$, HD = 4% D_4

综上所述,采用超声预乳化的方法,以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂、酸为催化剂、十六烷为共稳定剂、八甲基环四硅氧烷为单体,可以制备稳定的聚硅氧烷细乳液。超声时间太短会影响聚合动力学和细乳液粒径,聚合速度与硫酸浓度 0.81 次方、与盐酸浓度 1.02 次方、与乳化剂浓度 -0.66 次方成正比,反应的表现活化能为 40.56 kJ/mol。

REFERENCES

- Hyde J F, Wehrly J R, US patent, C08g, 2891920, 1959-06-23
- Zhang Xinghua(张兴华), Liu Xiangluat(刘香鸾), Dai Daorong(戴道荣). Polym Commun(高分子通讯), 1982(2):154~157
- De Gunzbourg A, Favier J C, Hemery P. Polym Int, 1994, 35(2):179~188
- Barrere M, Ganachaud F, Bendejacq D, Dourges M A, Maitre C, Hemery P. Polymer, 2001, 42:7239~7246
- Weyenberg D R, Findlay D E, Cekada Jr J, Bey A E. J Polym Sci, Part C, 1969(27):27~34
- Mu Senchang(穆森昌). Polym Commun(高分子通讯), 1983(3):213~219
- Schork F J, Luo Y W, Smulders W, Russum J P, Butte A, Fontenot K. Advances in Polymer Science, 2005, 175:129~255
- Guo Ruiwei(郭睿威), Qi Guicun(戚桂村), Jin Qiming(金启明), Zhang Jianhua(张建华). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2005, 24(2):159~164
- Xie Gang(谢钢), Zhang Hepeng(张和鹏), Zhang Qiuyi(张秋禹), Li Tiehu(李铁虎). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003(5):626~630
- Lu Shijun(陆世浚), Shan Guorong(单国荣), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixu(翁志学). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2005, 28(4):248~252
- Liu Shufen(刘淑芬), Li Ping(李平). Polym Commun(高分子通讯), 1981(4):257~262

KINETICS OF CATIONIC MINIEMULSION RING-OPENING POLYMERIZATION FOR OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

SHEN Junyi , SHAN Guorong

(*State Key Laboratory of Chemical Engineering , Department of Chemical Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027*)

Abstract Polydimethylsiloxane emulsions are widely used in coatings ,personal care products ,because of their low toxicity ,high chain flexibility and low surface energy . It has various good properties ,such as thermal stability ,low temperature performance and lubricity . It has been applied to different areas of industry . A polydimethylsiloxane miniemulsion was prepared with sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) as emulsifier ,sulfuric acid or hydrochloric acid as catalyst , octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) as monomer , hexadecane (HD) as costabilizer and ultrasonication as pre-emulsification method . By reducing the monomer droplet size using pre-emulsifying method , and using hydrophobic substance as costabilizer to retard monomer transfer in aqueous phase ,the monomer droplets become independent mini-reactors in miniemulsions . The effects of ultrasonic time ,amount of catalyst and emulsifier , and temperature on kinetics of miniemulsion polymerization were investigated . Short ultrasonication time is not sufficient for obtaining the stable miniemulsion and high conversion of D_4 . When or after a suitable ultrasonication time ,a constant reaction rate period during polymerization was found . Unlike conventional emulsion polymerization , the interfacial polymerization of D_4 occurs on the oil-water interface during miniemulsion polymerization . It also showed that in a certain range of catalyst concentration the polymerization rate increased with increasing the concentration of catalyst , and the apparent reaction order for sulfuric acid and hydrochloric acid was 0.81 and 1.02 , respectively . However a slight decrease of polymerization rate was observed at high catalyst concentrations . The apparent reaction order of emulsifier was -0.66 which indicated partial participation of emulsifier in the polymerization . The overall apparent polymerization activation energy was 40.56 kJ/mol for D_4 miniemulsion polymerization .

Keywords Octamethylcyclotetrasiloxane , Miniemulsion , Cationic polymerization , Kinetics