

硅氧烷乳液聚合的研究 III. 八甲基环四硅氧烷在阳离子乳液聚合过程中乳液颗粒的形成*

张兴华 杨亚君 刘香鸾

(中国科学院化学研究所)

摘 要

八甲基环四硅氧烷 (D_4) 在阳离子乳液聚合过程中, 首先被乳化成颗粒较大的“过渡粒子”, 在这里以 D_4 的水解开环和加聚反应为主, 然后转变为颗粒较小的稳定乳液粒子。聚合物端基 $\equiv SiOH$ 的缩合反应主要在乳液粒子中进行。

在前文^[1]的基础上, 本文进一步讨论了 D_4 在十二烷基二甲基苄基溴化铵 (QBr) 存在下进行乳液聚合时, 乳液颗粒的形成过程。

实 验 部 分

1. 原料

D_4 : 沸点 $175^\circ C$, 气相色谱检测纯度高于 99.8%。

QBr: 上海第十七制药厂产品, 呈碱性。

NaOH: 天津化学试剂三厂产品, 化学纯。

2. 乳液聚合及分层试验

将 180 克 D_4 、14.4 克 QBr、402 克蒸馏水加入到 1000 毫升带有搅拌器和回流冷凝管的三口瓶中, 搅拌 (600 转/分), 加热至所需温度。30 分钟后加入 NaOH 溶液 3.6 毫升 (含 NaOH 0.900 克)。在反应过程中不断取样 (20 毫升), 以醋酸中和, 在具塞的刻度试管中于 $20^\circ C$ 静置分层, 记录每层的体积。

3. D_4 转化率的测定

按文献方法^[1]测定。

4. 油/水比及油组成的测定

将静置 24 小时后的中层及下层乳液分别以 2.5 倍 (体积) 的乙醚破乳、萃取。在 $0-5^\circ C$ 下慢慢除去乙醚, 再以气相色谱测定油中 D_4 、 D_5 的含量。

5. 分子量分布的测定

* 1981 年 2 月 5 日收到。

采用文献[2]方法。

6. 乳液粒子大小的测定

以德国进口的 ERGAVAL 显微镜(1600 倍)观测。

结果与讨论

1. 中止反应方式的选择

为了探讨乳液颗粒的形成过程,必须找到一种合适的中止反应的方法,即在中止反应时,对乳液颗粒大小及稳定性无明显影响。表 1 指出,取样后以醋酸(HAC)立即中和至 pH = 6—7,乳液的分层情况与未中和的基本相似,即较能反映聚合过程中的实际情况。

2. 油层—过渡层—乳液层之间的转化关系

表 1 中止反应方式对乳液分层的影响

中止反应方式*	乳液 pH	静置 24 小时各层体积(%)		
		上层	中层	下层
A	强碱	7	5	88
B	强碱	7	4	89
C(HAC)	7	8	4	88
C(HAC)	6	7	5	88
D(HAC)	7	6	6	88
C(HCl)	7	4	8	88
C(H ₂ SO ₄)	7	6	6	88
C(H ₃ PO ₄)	7	11	1	88

* A: 取样后立即以 5℃ 水冷却,然后在 20℃ 静置。B: 取样后在 20℃ 静置。C: 取样后立即以酸中和,然后在 20℃ 下静置。D: 取样后立即以 5℃ 水冷却,以酸中和后在 20℃ 下静置。

表 2 D₄ 乳液聚合(90℃) 分层试验结果

反应时间 (分)	D ₄ 转化率 (%)	体 积 (%)					
		静 置 2 小 时			静 置 24 小 时		
		油层	过渡层	乳液层	油层	过渡层	乳液层
未搅拌		30	0	70*	30	0	70*
0**		1	48	51*	4	35	61*
1	2	26	8	66*	29	2	69*
10	16	8	22	70	21	1	78
20	36	5	13	82	12	2	86
30	56	1	3	96	5	3	92
60	89	2	7	91	7	2	91
90	95	3	6	91	7	3	90
180	95	3	8	89	8	3	89

* 水层。 ** 搅拌 30 分钟,未加 NaOH。

从表 2 可以看出,在通常搅拌下,D₄ 与水与乳化剂形成的乳液,静置后逐渐分成三层:上层是油层,中间层是乳白色的乳液,下层是水。加入 NaOH 后,中层(以下称为过渡层)减少,一部分变为油层,一部分进入水层,使水变混浊,并逐渐形成蓝色的乳液(以下称

为乳液层)。随着 D_4 转化率的增高,乳液层增加,当转化率达到 56% 时,乳液层增至最大值,而油层与过渡层的总和降至最小值。过渡层是不稳定的,经长时间放置,则会继续变为油层。

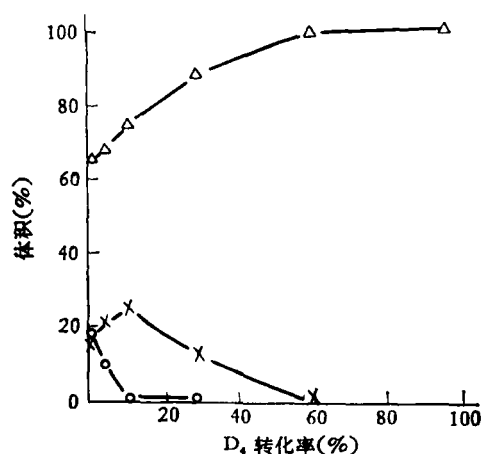


图1 油层、过渡层及乳液层的相互转化

○油层 ×过渡层 △乳液层

图1是70℃聚合反应的结果。由于反应速度适中,能清楚地说明在聚合过程中油层、过渡层及乳液层之间的相互关系。随着反应的进行,油层迅速减少,过渡层增加,而且油层下降的速度恰为过渡层与乳液层增加速度之和。

3. 乳液各层的组成及分子量分布

乳液各层的组成及聚合物分子量分布分别示于表3与图2(聚合条件同表2)。在反应初期油层基本是 D_4 , 随着反应的进行, 聚合物逐渐增加, 直到 D_4 转化率达到平衡。油层中聚合物的分子量也不断增加, 但比过渡层和乳液层的小。过渡层的油/水比高于乳

液层, 水仍是连续相。聚合物与 D_4 的比值介于油层与乳液层之间, 当 D_4 转化率为 56% 时, 就与乳液层的一致了。若以每克水含聚合物重量计算, 则高于乳液层。聚合物的分子量也介于油层与乳液层之间。乳液层的油/水比不断增加, 油中聚合物与 D_4 的比值高, 分子量大。

表3 乳液各层的组成*

反应时间 (分)	D_4 转 化率 (%)	体积(%)			油层	过渡层			乳液层		
		油层	过渡层	乳液层	聚合物/ D_4	油/水	聚合物/ D_4	聚合物, 克/克水	油/水	聚合物/ D_4	聚合物, 克/克水
10	16	21	1	78	5/95	75/25	16/84	0.48	11/89	44/56	0.05
20	36	12	2	86	11/89	72/28	51/49	1.31	19/81	51/49	0.12
30	56	5	3	92	46/54	71/29	61/39	1.49	24/76	62/38	0.20
90	95	7	3	90	95/5	70/30	95/5	2.22	23/77	95/5	0.29

* 乳化剂以水计算。微量 D_4 略而不计。

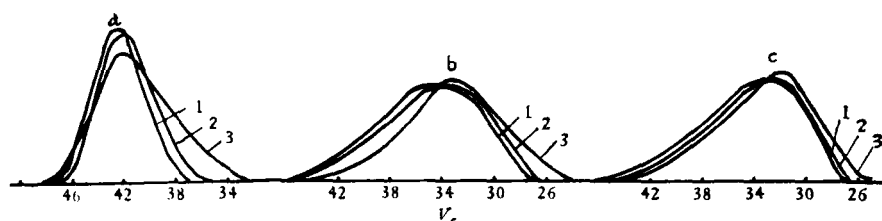


图2 乳液各层的 GPC 归一化图

反应时间, 小时 (D_4 转化率, %): a, $\frac{1}{3}$ (36); b, 1.5 (95); c, 3 (95)。曲线1, 油层; 曲线2, 过渡层; 曲线3, 乳液层。

为了弄清油层中聚合物的产生,将 D_4 、水和 NaOH 按表 2 的配方和条件反应 4 小时,结果未发生聚合。若以等克分子的季铵碱 QOH 代替 NaOH ,则 D_4 发生聚合反应,并得到较好的乳液。可见,油层中的聚合物不是由于 D_4 的本体聚合,而是来自于不稳定的过渡层。为进一步说明这个问题,将静置 2 小时后得到的过渡层分出,再静置 24 小时分层。上层的分子量接近于油层,下层的则与乳液层相似。

以上说明, D_4 在乳液聚合过程中形成不同的粒子,而不同粒子中的反应情况又不尽相同。

4. 乳液粒子的大小

将表 2 的样品静置 24 小时后,观测过渡层及乳液层粒子的大小(表 4)。在搅拌(600 转/分)下(加 NaOH 前), D_4 被乳化成较大的颗粒,而且极不均匀。在反应过程中,有两种粒子:颗粒较大又不均匀的“过渡粒子”和颗粒小而均匀的乳液粒子。“过渡粒子”是不稳定的,在静置时较大的粒子易漂出,形成油层,其余的上升为过渡层,极少数颗粒较小的掺杂在乳液粒子中。同样,在过渡层中由于少量水的存在,必然含有少部分的乳液粒子。“过渡粒子”分层析出的速度,不仅与粒子的大小有关,还决定于粒子表面 SiOH 的多少及比重等,因此随着 D_4 转化率的增加,“过渡粒子”越不易析出。但长时间静置后,发现只有颗粒较小的个别“过渡粒子”存在于乳液中,过渡层中的大颗粒也减少了,而油层却增加了。说明乳液中的“过渡粒子”如不转变成颗粒小的乳液粒子,迟早会分层析出的。

表 4 乳液中粒子的大小

反应时间 (分)	D_4 转化率 (%)	过 渡 层			乳 液 层		
		颜色	粒子直径 (μ)		颜色	粒子直径 (μ)	
			主要粒子	少数粒子		主要粒子	少数粒子
0	0	乳白	1—10	11—20			
10	16	浅红	1—5	<0.2	蓝	<0.2	0.5—1
30	56	乳白	2—8	<0.2	蓝	<0.2	0.5—2
90	95	乳白	2—10	<0.2	蓝	<0.2	0.5—3
180	95	乳白	2—15	<0.2	蓝	<0.2	0.5—3

5. 乳液粒子的形成

为了说明乳液粒子的形成,将反应速度降低,延长过渡层转变为乳液层的时间。图 3 是 50°C 聚合反应的分层试验、静置 24 小时的结果。在此条件下,反应开始有很少的油层(经测定油层中无聚合物),且很快消失,只有过渡层与乳液层。当 D_4 转化率达到 56% 时,过渡层则接近消失,有完全变为乳液层的倾向(见图 4)。反应开始时,过渡层与乳液层的分子量差别不明显(图 4a₁, a₂)。随着反应的进行,差别越来越明显。乳液层的分子量大,分布宽;但过渡层的分子量(~ 6000)及分布基本不变,直至过渡层完全消失。此时 GPC 的双峰(图 4c)更加明显,其中峰 A($V_e = 42$)是由“过渡粒子”变成乳液粒子的分子量,峰 B($V_e = 35$, $M = 35,000$)是原乳液粒子的分子量。此后无明显的新峰出现,峰 A 及 B 的分子量不断增长,最后峰 A 消失,分子量与 B 趋于平衡。

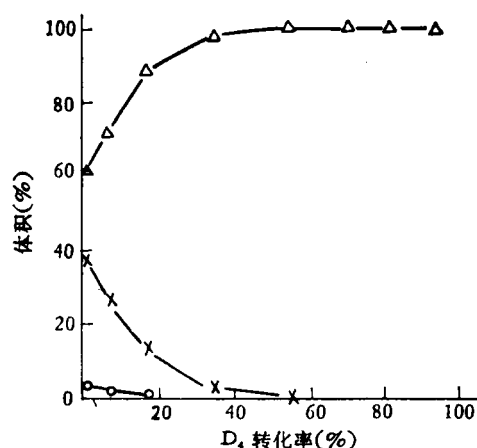


图3 聚合过程中乳液过渡层
与乳液层的转化
△乳液层 ×过渡层 ○油层

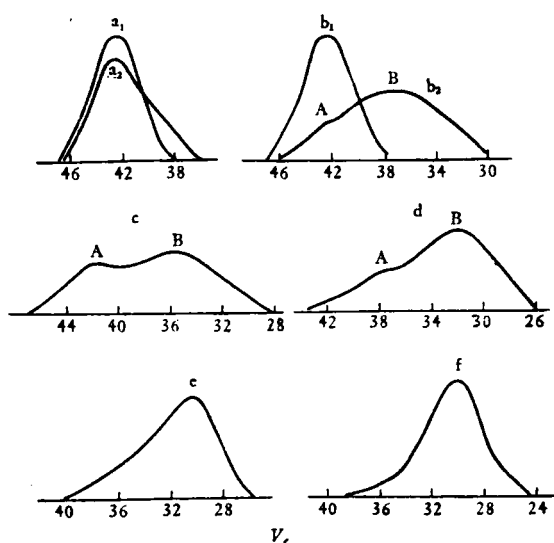


图4 乳液聚合的 GPC 谱图

a_1, b_1 : 过渡层; a_2, b_2, c, d, e, f : 乳液层. 反应时间, 小时 (D_4 转化率, %): $a, 2(7)$; $b, 4(17)$; $c, 8(56)$; $d, 16(87)$; $e, 32(95)$; $f, 38(95)$.

上述结果进一步表明, 该乳液聚合的三个主要反应^[3]是在不同粒子中进行的. D_4 在乳液聚合过程中, 首先被乳化成“过渡粒子”(只有 2.5% 被增溶至水相^[1], 存在于胶束中), 并在粒子表面发生水解开环和加成反应, 一定程度后, 在搅拌下以很小的颗粒从“过渡粒子”中分离出来, 形成稳定的乳液粒子. 由于在过渡层中测得的是在“过渡粒子”表面不断形成的新聚合物, 所以分子量基本不变. 但在乳液粒子中, 当 D_4 转化率高于 60% 后, 以聚合物的端基 OH 缩合反应为主, 分子量增长快, 而且由于是不断从“过渡粒子”分裂出来的, 先后形成时间相差较长, 所以分子量分布宽. 当 D_4 转化率为 60% 左右时, 过渡层消失或达到最小值, 这与聚合物 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 的助乳化作用^[1] 有关, 因为此时聚合物数目增加到最大值^[3].

实际上在粒子表面有三种乳化剂: QBr , QBr 与 NaOH 生成的 QOH 以及聚合物的端基 SiOH . 反应过程中(当 D_4 转化率低于 60% 时), 聚合物数目不断增加^[3](主要由于在“过渡粒子”表面发生 D_4 的开环反应), “过渡粒子”表面的 SiOH 浓度增高, 特别是当聚合物分子量适当小(如 6,000 左右)时, 更容易被乳化(图 3、4). 因此在搅拌下能够分裂成很小的乳液粒子.

从表 4 还可以看出, 在一般搅拌速度下, D_4 在聚合以前被乳化成粒子较大, 而且极不均匀. 为了更清楚地说明在聚合过程中粒子的变化, 在聚合以前, 预先以 20,000 转/分的捣碎机将 D_4 乳化成 1—2 μ 的均匀粒子, 然后再进行聚合. 表 5 指出, 尽管 D_4 预先被乳化成很小而且均匀的“过渡粒子”, 但在聚合过程中还要分裂成更小的乳液粒子. 随着反应的进行, 乳液粒子增多, 同时也形成了比原来更大的“过渡粒子”, 其聚合物的分子量同样比乳液粒子的小(同图 2). 说明这种新的大粒子是由原来的“过渡粒子”凝聚而形成的. 这可能是“过渡粒子”分出较小的乳液粒子时, 体系中的粒子表面积增大, 需要消耗乳

反剂,使“过渡粒子”中的乳化剂减少,因而在相互碰撞时容易结合在一起。当它们的粒子凝聚到足够大的时候,便破乳析出,即造成所谓的“漂油”。

表 5 在聚合 (90℃) 过程中粒子尺寸的变化

反应时间(分)	D ₄ 转化率(%)	粒 子 直 径 (μ)			
		过 渡 层		乳 液 层	
		主要粒子	少数粒子	主要粒子	个别粒子
0	0	1—2	0	无水层	
5	7	0.5—2	<0.3	<0.3	0.5
30	58	1—5	<0.3	<0.3	0.5—1
90	95	1—10	<0.3	<0.3	0.5—2
180	95	2—15	<0.3	<0.3	0.5—3

综上所述, D₄ 在乳液聚合过程中粒子的形成, 具有与自由基引发的烯烴乳液聚合不同的特点, 主要是由于反应在粒子表面进行, 而且生成的聚合物本身又起助乳化作用的结果。

参 考 文 献

- [1] 张兴华, 刘香鸾, 戴道荣, 高分子通讯, 1982, (2), 154.
- [2] 张兴华, 贝建中, 刘香鸾, 杨亚君, 高分子通讯, 1981, (4), 268.
- [3] 张兴华, 杨亚君, 刘淑芬, 高分子通讯, 1982, (4), 266.

STUDIES ON EMULSION POLYMERIZATION OF SILOXANES III. THE FORMATION OF EMULSION PARTICLES DURING THE CATIONIC EMULSION POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Zhang Xinghua, Yang Yajun and Liu Xiangluan
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the course of cationic emulsion polymerization, octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) is first emulsified into “transition particles” with bigger diameters, on the surface of which the ring-opening reaction of D₄ and the addition of D₄ to OH-ended siloxanes take place. The particles are then transformed into stable emulsion particles are transformed into stable emulsion particles with extremely small and uniform particle size. The condensation of OH-ends of the polydimethylsiloxanes proceeds predominantly in the emulsion particles.