

研究简报

硅氧烷乳液聚合的研究

I. 环硅氧烷在阳离子乳化剂存在下的乳化与聚合*

张兴华 刘香鸾 戴道荣

(中国科学院化学研究所)

有机硅乳液早已得到广泛应用,但关于有机硅乳液聚合以及反应机理的文献却很少^[1-3]。我们对此做了较为系统的研究。本文首先讨论了单体转化率的测定方法,探讨了乳液的形成过程,比较了不同的环硅氧烷向水相扩散及聚合的速度。

实 验 部 分

1. 原料规格 十二烷基二甲基苄基溴化铵:上海第十七制药厂产品;D₃、D₄、D₅:自制,以SP-2305型(柱长2米,填料为阿皮松-L,柱温120℃,H₂流速80-100毫升/分)气相色谱鉴定;氢氧化钠及醋酸均为分析纯。

2. 聚合及分层试验 将4.8克十二烷基二甲基苄基溴化铵、133.7克蒸馏水和60克D₄装入带有搅拌器和回流冷凝管的三口瓶中。搅拌,加热半小时,温度升至90±0.1℃,加入氢氧化钠水溶液1.25毫升(含氢氧化钠0.3000克)。在反应过程中不断取样,以醋酸中和。放在带有刻度的试管中静置分层,上层为油层,下层为水层,以气相色谱分别测定其中单体的组成。

3. 转化率及乳液单体组成的测定 将10毫升乙醚加入到2毫升的乳液样品中,摇动片刻,静置分层。取2微升乙醚提取液注入气相色谱中,在上述条件下测定有机硅环体的含量。

结 果 与 讨 论

1. 转化率的测定方法

文献^[2]测定单体转化率是将一定量的乳液样品在150℃焙烘1小时,残留物的重量即为单体转化为聚合物的量。我们发现在焙烘过程中聚合物有损失,因此采用以乙醚萃取乳液,气相色谱分析萃取液中单体的含量。实验证明以乳液2.5倍量(体积)的乙醚经一次提取,即可将乳液中的有机硅化合物萃取出来。为了消除聚合物对单体检测的干扰,须在较稀的浓度下测定。图1表明,在此浓度下乳液样品的测定结果与以D₄配制的标准样相符。

图2指出,本实验采用的色谱法与文献方法所得到的聚合速度曲线,二者相差10%

* 1981年4月11日收到。

以上,反应初期差异更大。气相色谱法同时还可以测定乳液中生成的 D_5 、 D_6 等环体,有助于对反应机理的了解。

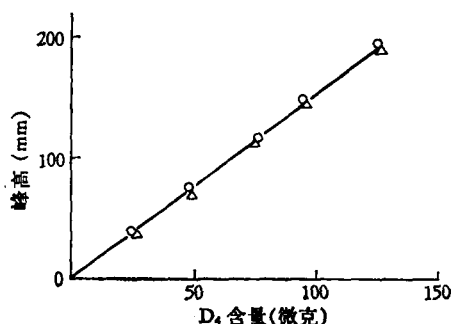


图1 标定曲线

○ D_4 标准样 △ 乳液经乙醚提取样

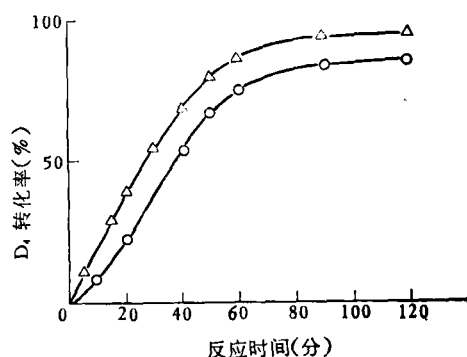


图2 色谱法与文献方法对比曲线

△ 色谱法 ○ 文献方法

2. 乳液组成分析结果

D_4 聚合过程中乳液组成*的变化

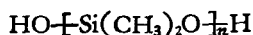
反应时间 (分)	水(乳液)层			油 层***	
	D_4 (克)	D_5 (克)	聚合物** (克)	D_4 (克)	D_5 (克)
0	2.5	0	0	97.5	0
5	11.6	痕迹量	3.9	83.7	0.8
10	17.5	痕迹量	15.0	66.7	0.8
20	30.1	2.0	33.6	33.3	1.0
25	49.5	3.0	47.5	0	0
30	36.8	3.5	59.7		
40	22.1	4.7	73.2		
50	14.5	4.2	81.3		
90	4.3	3.5	92.2		
120	2.7	3.5	93.8		
180	2.8	3.5	93.7		

* 有机硅化合物的重量均以 D_4 用量 100 克计。

** 计算值(包括痕迹量 D_6 等)。

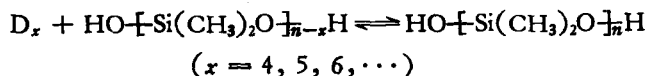
*** 油层中含少量聚合物。

上表指出: (1) 在未加催化剂时,由于乳化剂的增溶作用,只有 2.5% D_4 进入水相。但是随着反应生成的聚合物增多,油层中的 D_4 逐渐扩散到乳液中。反应 25 分钟后, D_4 全部进入水相,此时乳液中未转化的 D_4 高达 50%。这说明生成的聚合物



本身又是助乳化剂,其亲水的端羟基位于乳液颗粒的表面。聚合物数目增多,不仅它本身有助于 D_4 的溶解,而且乳液颗粒也增多,因此容纳 D_4 的量大大增加。(2) D_4 一旦发生聚合反应,就有 D_5 和 D_6 出现。这说明在发生聚合反应的同时,在聚合物链端就发生了环化

降解反应



(3) D_4 转化率达 70% 左右时, 生成 D_5 的量达到最大值, 然后下降, 趋于平衡。

3. $\text{HO}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{H}$ 的助乳化作用的进一步证明

图 3 说明, D_5 在本实验条件下聚合速度很慢, 始终存在着油层, 得不到均匀乳液。但如果先加入少量的 D_4 聚合 30 分钟, 生成部分聚合物



以后, 再加入 D_5 , 则 D_5 聚合速度明显加快。而且油层很快消失, D_5 全部进入乳液中, 得到稳定的乳液。

4. 不同环体的扩散与聚合速度

图 4 与图 5 分别指出等克分子比的 D_3 、 D_4 、 D_5 混合物的扩散与聚合速度, 均按下列顺序递降:



这里还包含有生成的聚合物的助乳化作用, 因此实际上 D_5 的扩散与聚合速度还要慢得多。

可见环硅氧烷的乳液聚合速度与它们向水相的扩散速度有密切关系。扩散速度与单体的分子量有关, 分子量越大扩散速度越慢。聚合产物 $\text{HO}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{H}$ 有助于单体向水中的扩散, 实际上它本身是助乳化剂。

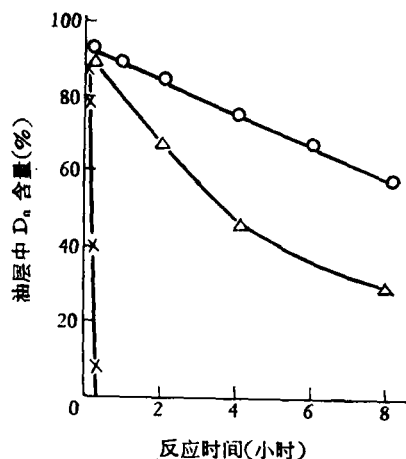


图 4 D_n 的扩散速度曲线

$\times$ - D_3 $\triangle$ - D_4 $\circ$ - D_5

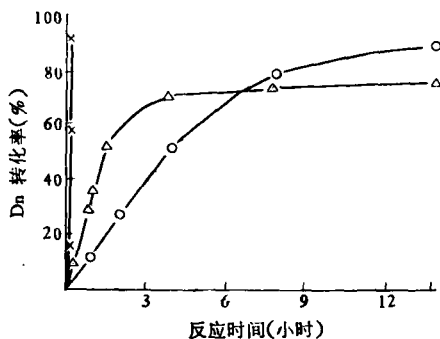


图 5 D_n 的聚合速度

$\times$ - D_3 $\triangle$ - D_4 $\circ$ - D_5

参 考 文 献

- [1] Hyde, J. F., Wehrly, J. R., *U. S. Pat.*, 2, 891, 920(1959).
- [2] Weyenberg, D. R., Findlay, D. E., Cekada, J. Jr., and Bey, A. E. J., *Polym. Sci., Part. C*,

27, 27(1969).

[3] Bey, A. E. J., Weyenbery, D. R. and Seibles, L., *Polym. Preprints*, 11(2), 995(1970).

[4] 刘淑芬、李平, 高分子通讯, 1981(4), 257.

[5] 戴道荣, 合成橡胶工业, 1981(8), 248.

STUDIES ON EMULSION POLYMERIZATION OF SILOXANES

I. EMULSIFYING AND POLYMERIZATION OF CYCLOSILOXANES IN THE PRESENCE OF A CATIONIC EMULSIFIER

Zhang Xinghua, Liu Xianglan and Dai Daorong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A method for determining the content of cyclosiloxanes in silicone emulsion by gas chromatography was established. The rates of diffusion and polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (D_3), octamethylcyclotetra-siloxane (D_4) and decamethylcyclopentasiloxane (D_5) in the presence of dodecyldimethylbenzylammonium bromide were investigated. As the amount of polymer produced increases, D_i increases accordingly in the water layer. It can be assumed that the OH-ended polydimethylsiloxane may serve as a sort of co-emulsifier.