

八甲基环四硅氧烷阴离子乳液 聚合反应的研究*

穆森昌

(中国科学院化学研究所)

摘 要

研究了八甲基环四硅氧烷 (D_4) 在十二烷基苯磺酸 (DBSA) 及其钠盐 (Na-DBSA) 作用下的阴离子乳液聚合反应, 讨论了温度、乳化剂和催化剂量对反应速度及聚合物分子量的影响。认为该聚合反应包括 D_4 的水解开环、 D_4 和羟基硅氧烷的加成及羟基硅氧烷之间的缩合三类基本反应, 乳液颗粒表面是主要反应区。

Wenyanberg 等人^[1,2] 用重量测定单体转化率、粘度法测定聚合物分子量, 研究了八甲基环四硅氧烷 (D_4) 在十二烷基苯磺酸 (DBSA) 及其钠盐 (Na-DBSA) 作用下的阴离子乳液聚合反应。讨论了反应温度、乳化剂和催化剂量对反应速度、反应温度对聚合物分子量的影响。他们认为, 该反应是通过假设为硅醇的中间体在乳液颗粒表面进行硅醇缩合完成的。其后, 专利^[3] 也报道了一些环状硅氧烷阴离子乳液聚合的工作。

本文用气相色谱法 (GC) 测定单体转化率, 凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定聚合物分子量。仍采用 DBSA 和 Na-DBSA 为催化剂和乳化剂, 研究了各种反应条件对 D_4 阴离子乳液聚合反应速度的影响和聚合物分子量的增长过程, 认为该聚合反应包括 D_4 的水解开环、 D_4 和羟基硅氧烷的加成以及羟基硅氧烷之间的缩合三类基本反应, 进一步阐明了乳液颗粒表面是进行上述反应的主要区域。

实 验 部 分

1. 原料规格

八甲基环四硅氧烷 由工业环状硅氧烷(日本信越)经分馏而得。BP₇₆₀ = 175°C, n_D^{20} = 1.3968; 十二烷基苯磺酸 淡黄色稠状液体(日本狮子油脂), 十二烷基为直碳链, 含 H₂SO₄ 为 1.7%; 十二烷基苯磺酸钠 淡黄色粉末状固体, 由 DBSA 用 NaOH 中和制得。

2. 聚合反应

先将 DBSA 和 Na-DBSA 用蒸馏水溶解, 投入带搅拌器和迴流冷凝器的三口瓶中, 开动搅拌(250 转/分), 升至反应温度(恒温 $\pm 0.3^\circ\text{C}$), 再投入 D_4 (乳液浓度为 30%), 即开

* 1982年3月30日收到。

始计算反应时间。反应过程中用注射器取样，取出样品用 10% NaCO_3 溶液中和至中性以终止反应，然后测定单体转化率及聚合物分子量。

3. 转化率的测定

用 GC 法测定单体转化率^[4]，试样破乳提取过程中除加入乙醚外，还需加入 2ml 10% 的 NaCl 溶液。

4. 聚合物分子量的测定

用 GPC 法测定聚合物分子量^[4]，聚合物的 GPC 谱图用条法归一化，并计算重均分子量和数均分子量。

结果与讨论

1. 在相同反应温度下，当加入的 (DBSA + Na-DBSA) 总量维持不变时，反应速度随 DBSA 用量增加而变快 (图 1)。当 DBSA 用量一定时，反应速度随着 Na-DBSA 用量增

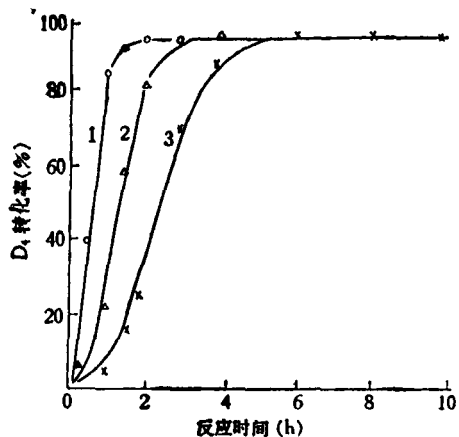


图 1 DBSA 用量对反应速度的影响
80°C; DBSA + Na-DBSA 5%; DBSA 1- 3.3%;
2- 1.68%; 3- 0.9%.

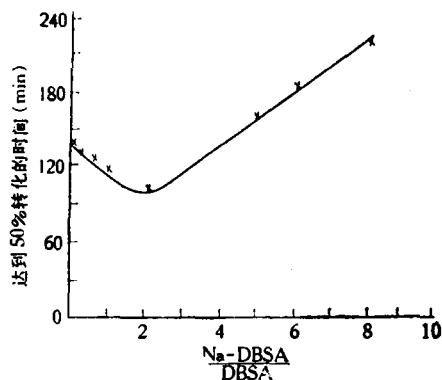


图 2 乳化剂用量对反应速度的影响
80°C; DBSA 0.8%

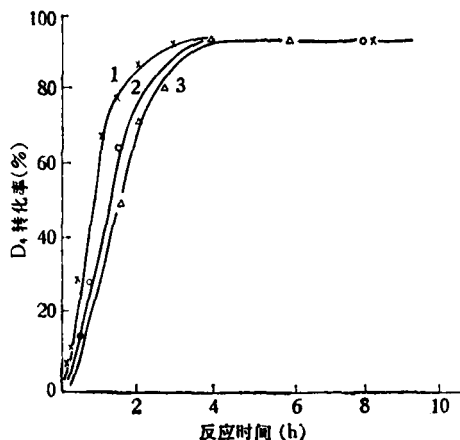


图 3 外加盐对反应速度的影响
80°C; DBSA 3.3%; NaCl 1- 0; 2- 0.6%; 3- 1.2%

加有一极大值(图 2)。当向体系中加入 NaCl 时,反应速度随外加盐用量增加变慢(图 3)。

2. 不同反应温度下单体转化率及聚合物分子量变化的情况列于表 1。图 4 是反应过程中聚合物的 GPC 谱图。从表 1 中可以看出反应速度和聚合物分子量增长速度均随温度升高而加快。

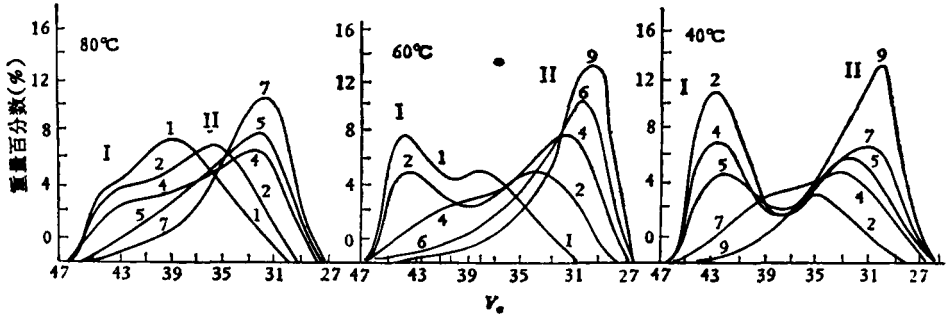


图 4 不同反应温度下聚合物的 GPC 谱图
图中编号同表 1

从图 4 看出在 40°C 反应过程中, GPC 谱图是明显的双峰, 而且峰 I (分子量小于 1×10^4) 的峰尖位置变化不大。反应开始时, 峰 I 面积较大, 而峰 II 面积较小, 随着反应进行, 峰 II 变大, 峰 I 变小, 最后当接近转化率平衡时消失, 随着反应温度升高, 峰 I 变得越来越不明显, 但仍可见。

试验中发现, 反应初期 D_4 在乳液相中的乳化量随着单体转化率提高而增大, 这是由于反应初期产生的小分子量的聚羟基硅氧烷有助乳化作用, 可以认为是一种助乳化剂。同时, 反应初期是单体消耗的加速阶段, 若以此阶段中单体消耗速率对体系中硅羟基的克分子数(是聚合物克分子数的 2 倍)作图, 可得一直线关系(图 5)。因此, 硅羟基

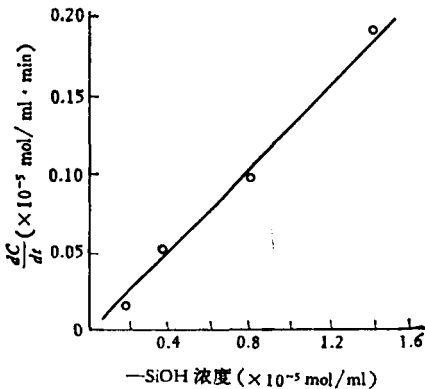
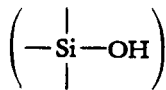


图 5 反应速率和硅羟基克分子数关系(40°C)

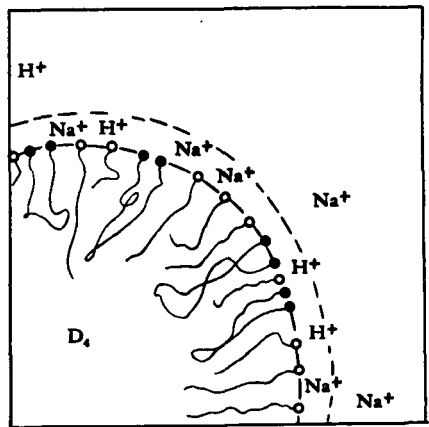


图 6 乳液颗粒表面结构

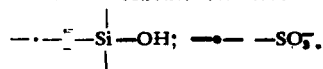


表 1 反应温度对乳液聚合的影响
(DBSA 3.3%; Na-DBSA 1.65%)

反应温度	编号	反应时间 (h)	D ₄ 转化率 (%)	聚合物分子量 ($\times 10^4$)			聚合物克分子数 ($\text{mol} \times 10^{-3}/\text{ml}$)	峰形*
				\bar{M}_w	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$		
80(°C)	1	1/4	26.8	2.75	1.35	2.04	0.6	D
	2	1/2	32.0	2.81	1.21	2.32	0.74	D
	3	3/4	60.0	3.30	1.40	2.36	1.29	D
	4	1.0	78.9	3.87	1.53	2.53	1.55	D
	5	1½	89.7	4.53	1.98	2.29	1.36	S
	6	2.0	91.8	5.31	2.29	2.32	1.20	S
	7	4.0	93.9	6.75	3.26	2.08	0.86	S
	8	6.0	93.9	7.39	3.96	1.87	0.71	S
	9	8.0	93.9	8.57	5.00	1.71	0.38	S
60(°C)	1	1.0	6.2	2.10	1.03	2.57	0.15	D
	2	2.0	22.2	3.28	1.11	2.96	0.30	D
	3	3.0	45.5	4.49	1.54	2.93	0.89	D
	4	4.0	86.6	5.46	2.21	2.47	1.18	D
	5	5.0	93.7	5.82	2.57	2.26	1.09	S
	6	8.0	93.7	8.04	3.76	2.14	0.75	S
	7	11.0	93.7	8.96	4.02	2.23	0.70	S
	8	14.0	93.7	9.05	5.26	1.71	0.53	S
	9	18.0	93.7	10.46	6.12	1.71	0.46	S
40(°C)	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	5.0	2.2	2.08	0.71	2.92	0.09	D
	3	7.0	6.0	2.69	0.94	2.90	0.19	D
	4	9.0	14.5	3.69	1.06	3.48	0.41	D
	5	11.0	35.0	4.61	1.51	3.05	0.69	D
	6	13.0	59.8	5.00	1.79	2.84	1.00	D
	7	15.0	92.4	5.89	2.32	2.54	1.19	D
	8	18.0	92.4	7.39	3.02	2.54	0.92	S
	9	20.0	92.4	9.17	5.39	1.70	0.51	S

* D双峰; S单峰.

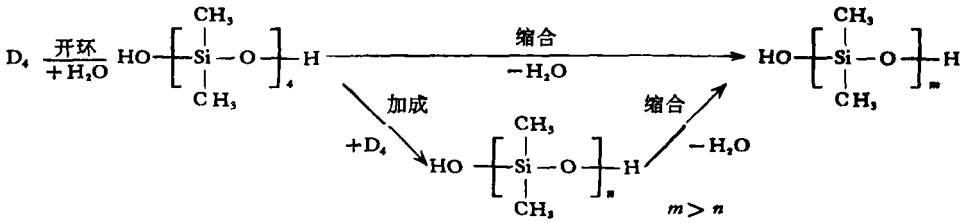
除了起助乳化作用外,又是反应的活性中心.

由此,可以假设阴离子乳液颗粒表面结构如图 6. 即这种颗粒表面上有 $-\text{SO}_3\text{H}^+$;

$-\text{SO}_3\text{Na}^+$ 和 $-\text{Si}-\text{OH}$. 三种类型的端基, $-\text{Si}-\text{OH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 和 $-\text{SO}_3\text{Na}^+$ 一

起占据颗粒表面起助乳化作用,又由于 $-\text{Si}-\text{OH}$ 也是反应的活性中心,因此聚合反应就是在或者接近乳液颗粒表面上进行的.而且在酸催化下,聚合反应依下列方式进行是合

理的.即当 D₄ 水解开环生成 $-\text{Si}-\text{OH}$ 后,有两条可能的途径使聚合物分子量增长——



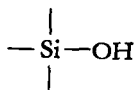
硅羟基直接缩合或先和 D_4 加成后再彼此缩合成高聚物。

依上述乳液颗粒模型，颗粒中的 D_4 要扩散到其表面和 $\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$ 进行加成，又因为在体系中大多数乳液颗粒大小基本上是一样的，这样每个颗粒表面上 $\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$ 的数目和内部能容纳的 D_4 的量或二甲基硅氧烷链段的数目大体也是一样的。由于每个聚合物分子都有两个硅羟基以及当一个乳液颗粒内部的 D_4 以加成反应方式几乎完全消耗后，加成反应即停止了。这样，无论乳液颗粒是什么时候形成的，其所有颗粒内部的聚合物几乎有相同的分子量，分子量分布因而也是窄的。这就能解释了为什么 GPC 谱图中有一个分子量小于 1×10^4 的分布窄的峰。反应初期体系中聚合物克分子数的增加(表 1)是由于新的乳液颗粒不断产生所致。

缩合反应发生在乳液颗粒表面上的硅羟基之间，在反应过程中始终存在。因此 GPC 谱图上存在着分子量不断变大的峰 II。随着反应进行，体系中 D_4 越来越少，不再产生新的乳液颗粒，缩合反应逐渐占了较大优势，当体系中的 D_4 大部分消耗后，加成反应停止了，只有缩合反应继续进行，因此反应后期的 GPC 谱图是一个单峰。

按照上述反应机理，可以看出反应中存在加成反应和缩合反应的竞争，反应温度升高时，GPC 谱图中的峰 I 变得不显了，这可能是由于在较高温度下，缩合反应速度较快，使代表加成反应的峰 I 不显了，比较谱图中不同反应温度下转化率相近时的谱图形状(例如 $80^\circ C, 1^{\#}-60^\circ C, 2^{\#}$; $80^\circ C, 5^{\#}-60^\circ C, 4^{\#}$; $80^\circ C, 2^{\#}-40^\circ C, 5^{\#}$)可以发现，总是反应温度低时峰 I 明显。另外， $40^\circ C$ 反应时，此峰延续到转化率 92% 仍存在，但 $80^\circ C$ 反应时，此峰仅延续到转化率 78%， $60^\circ C$ 反应过程中的峰形变化介于上述两者之间，此峰延续到转化率 86%，这些试验结果都是由于以上同一原因。

依上述反应机理可以预期，在体系中增加 Na-DBSA 用量时，因为 Na-DBSA 仅是反应的乳化剂，不起催化作用，因此，处于乳液颗粒表面上的端基 $-SO_3^- Na^+$ 会对表面上的



起“稀释作用”(即 $-SO_3^- Na^+$ 把 $\begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \end{array}$ 隔

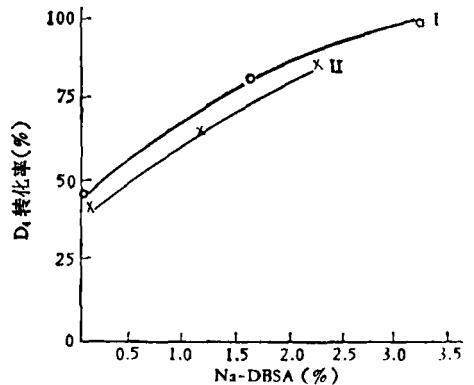


图 7 Na-DBSA 用量对反应过程的影响($80^\circ C$)
I-DBSA 3.3%; II/DBSA + Na-DBSA 3.3%

离)。由于缩合反应是硅羟基之间的反应，而加成反应是硅羟基和 D_4 之间的反应，因而增

加 Na-DBSA 用量将减缓表面上硅羟基的缩合作用,而加成反应较少受到这种“稀释作用”的影响,这样,当增加 Na-DBSA 用量时,会使 GPC 谱图上代表加成反应的峰 I 延续到较高的转化率。

图 7 的试验结果证明这种推理是对的。图 7 中横坐标是反应中的 Na-DBSA 用量,纵坐标是 GPC 谱图中峰 I 消失时的单体转化率。可以看出,当 DBSA 用量保持不变时,随着 Na-DBSA 用量增加,此峰延续到更高的转化率(曲线 I)。同样,当 (DBSA + Na-DBSA) 总量不变时,此峰也随 Na-DBSA 用量增加而延续到较高转化率才消失。

此外,外加盐使反应速度变慢(图 3)是由于加入 NaCl 时,由于水相中 Na^+ 和乳液颗粒表面上 H^+ 的交换作用,使颗粒表面上起催化作用的 H^+ 浓度降低,因而反应速度变慢。而图 2 中反应速度随 Na-DBSA 用量增加有一极大值则是由两个互相竞争的因素造成的。一方面,增加 Na-DBSA 用量时,增加了体系的乳化能力,使反应速度变快,这相当于曲线的前半部分;另一方面,Na-DBSA 用量的增加也增加了乳液颗粒表面上不起催化作用的 Na^+ 的浓度,因而使 H^+ 和活性中心 —Si—OH 接触的机会大大减少了,这又会使反应速度变慢,这相当于曲线的后半部分。

综上所述, D_4 的阴离子乳液聚合反应包括在酸催化下的 D_4 的水解开环、 D_4 和羟基硅氧烷的加成及羟基硅氧烷之间的缩合三类基本反应,聚合过程中存在着加成反应和缩合反应的竞争,反应主要发生在被乳化剂端基及硅羟基包围着的乳液颗粒表面。

致谢 本工作是在林一教授指导下完成的,张兴华同志对本工作提出了许多宝贵意见,化学所五室四组给予了大力支持,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Wenyenberg, D. E., Findlay, D. E., Cekeda, J. and Bey, A. E., *J. Polym. Sci. Part C*, **1969**, 27, 27.
- [2] Bey, A. E., Wenyenberg, D. E. and Seibles, L., *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Polym. Chem.*, **1970**, 11(2), 995.
- [3] Shin Etsu Chemica (Industry Co Ltd. Brit. 1,228,527 1971, Apr, 15.
- [4] 张兴华、杨亚君、刘淑芬, *高分子通讯*, **1982**, (4), 266.

STUDIES OF ANIONIC EMULSION POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Mu Senchang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The anionic emulsion polymerization of octamethylcyclo-tetrasiloxane (D_4) has been studied in the presence of dodecylbenzensulfonic acid (DBSA) and its sodium salt. (Na-DBSA) The effects of temperature and amounts of emulsifier and catalyst on the reaction-rate and M. W. of the polymer were discussed. It is assumed that the anionic emulsion polymerization contains three kinds of elementary reaction: the opening reaction of D_4 , the addition reaction of D_4 to HO-ended siloxane and the condensation reaction between HO-ended siloxane and that the surface of emulsion particles is the main site of the reaction.