

研究简报

温度对八甲基环四硅氧烷阳离子乳液聚合的影响*

张兴华 杨亚君 刘香鸾

(中国科学院化学研究所)

关于温度对 D_4 乳液聚合的影响, 文献报道不多^[1]. 本文比较详细地讨论了反应温度对 D_4 阳离子乳液聚合的影响.

实 验 部 分

1. D_4 乳液聚合

将 60 克 D_4 、4.8 克十二烷基苯基溴化铵和 133.9 克蒸馏水加入具有搅拌器和回流冷凝管的三口瓶中. 加热, 搅拌 30 分钟. 升到反应温度后, 加入 NaOH 水溶液 1.25 毫升 (含 NaOH 0.3000 克). 反应不同时间后取样, 以酸中和.

2. D_4 转化率的测定

将乳液样品以乙醚破乳、提取, 用气相色谱测定萃取液中 D_4 的含量^[2].

3. 聚合物分子量分布的测定

以凝胶渗透色谱 (GPC) 测定^[3].

4. 聚合物数目的计算

根据 D_4 的转化率及分子量的积分分布计算聚合物的数目.

结 果 与 讨 论

1. 对 D_4 乳化的影响

在反应初期取样, 乳液分两层: 下层是稳定的乳液, 上层静置后可析出透明的油层. 随着反应的进行, 上层逐渐减少. 上层消失的时间与反应温度有关, 温度越低, 需要的时间越长 (图 1). 但皆在 D_4 转化率为 50% 左右时, 上层消失, 成为均匀的乳液, 这是由于聚合产物 $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 的助乳化作用的结果^[2].

上层乳液的稳定程度也与温度有关, 如反应温度为 90℃ 时, 静置片刻即有 D_4 油层析出; 而 50℃, 静置 24 小时后也无明显的 D_4 层分出, 这说明低温有利于 D_4 的乳化. 因此在低温下进行乳液聚合反应, 可得到稳定的乳液.

2. 聚合速度

图 2 是 D_4 在不同温度下的聚合速度曲线. 可见温度越低, 反应速度越慢, 开始的引发阶段愈明显. 然后进行零级反应 (对 D_4 而言), 当 D_4 转化率大于 70% 以后, 反应速度

* 1981 年 8 月 24 日收到.

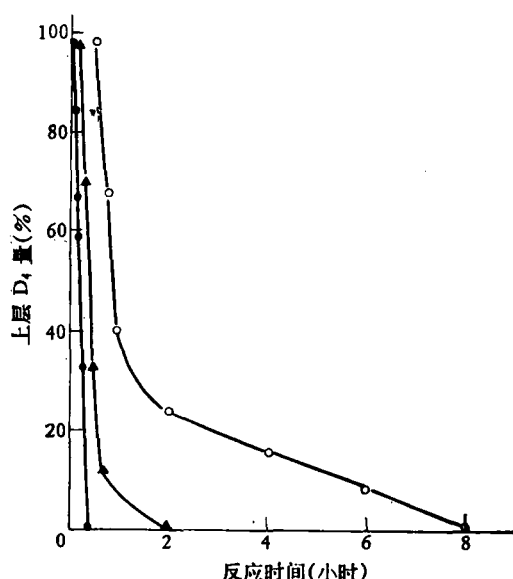


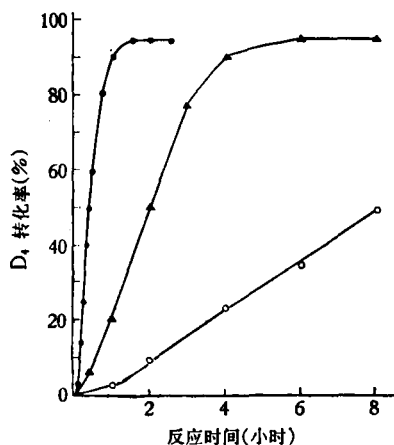
图1 温度对乳液分层的影响

—●—90℃; —▲—70℃; —○—50℃

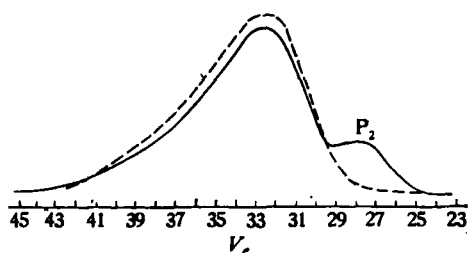
减慢,最后趋于平衡,与一般的乳液聚合规律相符。此外,温度提高 10℃,反应速度增加一倍,也和温度对反应速度影响的一般规律一致。

3. 交联反应

在本实验条件下 NaOH 浓度为 3.7×10^{-2} 克分子/升,如在 90℃ 将反应时间延长到 20 小时以上,或在 50℃ 反应超过 100 小时,均可得到部分交链的高聚物,甚至从乳液中破乳析出。该部分聚合物具有类似橡皮一样的弹性,其分子量分布如图 3,与产生交联以前(图中虚线所示)相比,在分子量高的部分出现了一个新峰(P_2)。说明 D_4 在较低的温度下进行阳离子乳液聚合时,都可以发生交联反应。这是由于反应是在乳液粒子表面上进行的^[4],而季铵碱 $(C_{12}H_{25})(CH_3)_2C_6H_5CH_2NOH$ 是一种较强的催化剂,又集中于粒子

图2 D_4 在不同温度下的聚合速度

—●—90℃; —▲—70℃; —○—50℃

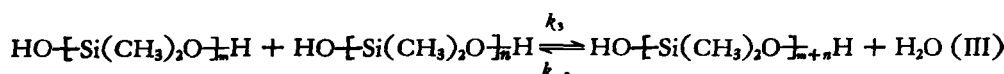
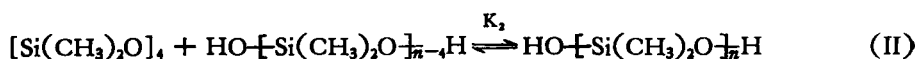
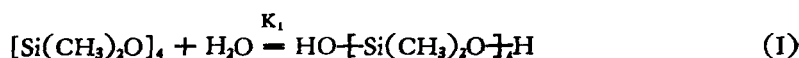
图3 D_4 阳离子乳液聚合的 GPC 图

表面的结果。

4. 聚合物的分子量及其分布

D_4 在不同温度下聚合, 聚合物分子量达到平衡时的大小及分布皆不一样(图 4), 反应温度低, 分子量增大, 分布变窄。

如前文^[4]所述, D_4 在阳离子型乳化剂存在下发生反应时, 首先是 D_4 的开环, 聚合, 然后生成的聚合物再进行缩合反应。



反应 (I) 和 (II) 决定 D_4 的转化率, 而聚合物的分子量主要取决于反应 (III)。下表指出, 反应 (I)、(II) 比反应 (III) 快得多, 在 D_4 转化率达到平衡以后, 反应 (III) 继续进行, 最后分子量达到平衡。在不同温度下, D_4 转化率达到平衡时基本相同, 而分子量最终达到平衡时却不相同。反应温度降低, 分子量增大, 主要是因为随着温度下降, 水的饱和蒸气压降低, 即在反应 (III) 中水的活度减小, 使平衡反应向右移动的缘故。即 $k_3 \gg k_{-3}$, 正如图 4 指出的一样, 随着反应温度的降低, 分子量低的聚合物减少, 因此分子量分布变窄, 聚合物的数目减少。

从表 1 还可以看出, 温度对反应 (III) 的影响与对 (I) 和 (II) 的不同。反应温度每降低 10°C , D_4 转化率达到平衡所需的时间相应增加一倍。但温度降低到 70°C 以后, 分子量达到平衡时所需的时间却不按上述比例增加。与反应 (I)、(II) 相比, 反应 (III) 的速度随温度降低下降较慢, 即 $\frac{K_3}{K_2} \left(K_3 - \frac{k_3}{k_{-3}} \right)$ 值增大, 缩合反应速度相对变快。因此如图

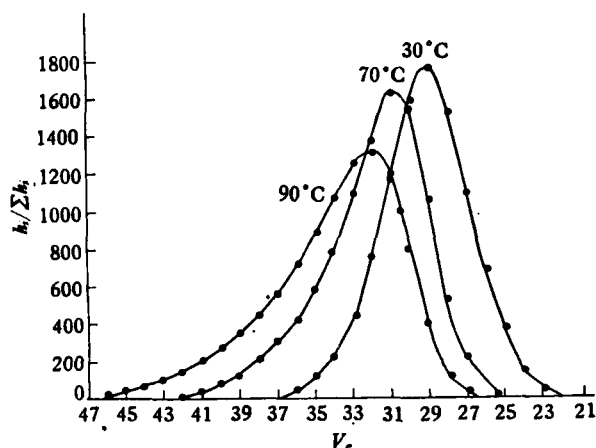


图 4 反应温度对分子量分布归一化作图的影响

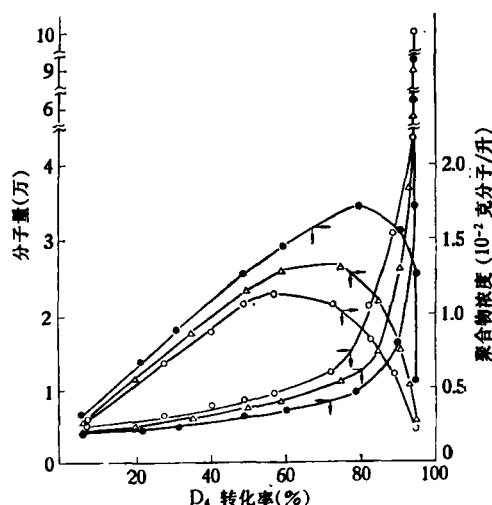


图 5 聚合物的分子量和数目与 D_4 转化率的关系
—●— 90°C ; —△— 70°C ; —○— 50°C

表 1 温度对聚合反应的影响

反应温度 (°C)	转化率达到平衡		分子量最终达到平衡			
	时间 (小时)	(%)	时间(小时)	分子量*	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	聚合物浓度 (10^{-3} 克分子/升)
90	1.5	94.0	3	63,000	1.98	0.56
80	3	93.4	6	80,000	1.87	0.33
70	6	93.6	11	90,000	1.82	0.27
50	24	94.0	36	100,000	1.45	0.23
30	—	94.2	—	130,000	1.33	0.17

* 以 GPC 峰值 V_e 计算

5 所示,在 D_4 转化率相同的情况下,随着反应温度的降低,聚合物分子量增大,数目减少,而且聚合物数目的最大值下降,并在 D_4 转化率较低时出现。

参 考 文 献

- [1] Weyenberg, D. R., Findlay, D. E., Cekada, J. Jr., and Bey, A. E., *J. Polym. Sci.*, Part. C, 27, 27 (1969).
- [2] 张兴华、刘香鸾、戴道荣, 高分子通讯, 1982(1), 80.
- [3] 杨亚君、贝建中、张兴华, 高分子通讯, 1980(6), 346.
- [4] 张兴华、杨亚君、刘淑芬, 高分子通讯, 1982(3), 193.

EFFECT OF TEMPERATURE ON CATIONIC EMULSION POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Zhang Xinghua, Yang Yajun and Liu Xionguan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of reaction temperature on the emulsification and the polymerization rate of octamethyl cyclotetrasiloxane in the presence of dodecyl benzyl ammonium bromide emulsifier was studied. The influence of temperature on the molecular weight distribution of the polymer produced by the condensation reaction of the terminal OH-groups of polydimethylsiloxane is discussed.