

硅氧烷乳液聚合的研究

II. 八甲基环四硅氧烷阳离子乳液聚合机理

张兴华 杨亚君 刘淑芬

(中国科学院化学研究所)

摘 要

根据八甲基环四硅氧烷 (D_4) 在阳离子乳液聚合过程中, 聚合物的分子量及数目的变化等特点, 提出并证明了 D_4 在乳液粒子表面进行聚合的机理的假设。

前一篇文章^[1]讨论了环硅氧烷在阳离子乳化剂存在下的乳化过程及聚合速度, 认为生成的聚合物 $\text{HO}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n\text{H}$ 本身就是乳化剂, 其末端羟基位于乳液粒子的表面。本文进一步说明聚合反应发生在乳液粒子的表面, 以及反应是如何进行的。这里所采用的方法及得到的结果, 均未见文献报道^[2-4]。

实 验 部 分

D₄ 乳液聚合

将 D_4 (为乳液总重的 30%)、蒸馏水和乳化剂 (十二烷基二甲基苄基卤化铵) 加入具有搅拌器和回流冷凝管的三口瓶中, 于 50℃ 搅拌半小时后, 升温到 80 或 90℃, 加入 MOH ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), 开始聚合反应。反应过程中不断取样, 以酸中和, 待测。

D₄ 转化率的测定

将乳液以乙醚破乳、萃取, 用气相色谱测定 D_4 转化率^[1]。

聚合物分子量及其分布的测定

以凝胶渗透色谱 (GPC) 测定^[5]。色谱柱由分别装有 NDG—1L、NDG—2L 和 NDG—3L (平均孔径分别为 65、160、360 Å) 多孔硅胶的三根柱子串联而成, 柱效为 7000 理论塔板。

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

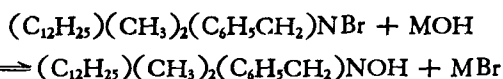
D₄ 阳离子乳液聚合的特点

1. 催化剂及其所在的位置

众所周知, 在本体聚合中使用不同种类的碱做催化剂时, D_4 的聚合速度按下列顺序递降 $\text{R}_4\text{NOH} > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$, 但图 1 表明, 使用等克分子的 KOH, NaOH 或

* 1981年7月22日收到。

LiOH , D_4 的乳液聚合速度相同。若以相转移剂三丁苄基氯化铵代替十二烷基二甲基苄基溴化铵, 或只用十二烷基二甲基苄基溴化铵而不加 MOH 时, D_4 均不发生聚合反应。说明不是相转移而是胶束催化, 即真正的催化剂不是 KOH 、 NaOH , 或 LiOH , 而是由它们与乳化剂生成的季铵碱



式中 $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$ 。为证明这种季铵碱是催化剂, 直接使用十二烷基二甲基苄基氢氧化铵做催化剂, D_4 果然发生聚合反应。实际上这种季铵碱即是催化剂又是乳化剂, 其端基 NOH^+ 位于乳液粒子的表面, 并在此使 D_4 开环发生聚合反应。

2. 聚合物的分子量及其分布

在 D_4 乳液聚合过程中, 聚合物的分子量分布及数目的变化, 也与本体聚合的不同, 其典型示例如表 1。如将聚合物分子量、分子量分散度以及聚合物链浓度对 D_4 转化率作图,

表 1 聚合过程中聚合物分子量及链数目的变化*

反应时间 (分)	D_4 转化率 (%)	聚合物分子量**	聚合物浓度 (10^{-3} 克分子/毫升)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
6	12	4,400	0.46	1.09
12	23	4,800	0.65	1.13
17	32	5,400	0.80	1.20
30	58	7,000	1.30	1.26
45	79	9,300	1.71	1.40
60	93	14,500	1.49	1.58
90	95	34,000	1.05	1.65
120	95	49,500	0.60	1.76
180	95	62,000	0.55	1.98
300	95	62,000	0.55	1.98

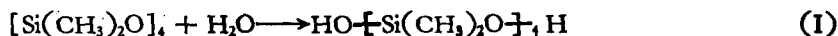
* 十二烷基二甲基苄基溴化铵 4.6×10^{-3} 克分子/毫升, NaOH 3.8×10^{-3} 克分子/毫升, 90°C 。

** 以 GPC 的峰值 V_e 计。

则得图 2。由上表及图 2 可知, 反应开始后, D_4 转化率迅速增加, 但聚合物分子量变化不大, 且分布较窄。聚合物数目亦急剧增加, 并有一最大值。然后, 聚合物数目很快降低, 分子量迅速增大, 分布变宽, 最后趋于平衡。

3. 反应过程

图 2 及上表数据说明, 反应可能是按下列方式进行的, 即在增溶胶束的表面上 D_4 首先开环



然后, D_4 再与 $\text{HO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{H}$ 聚合, 反应依次进行

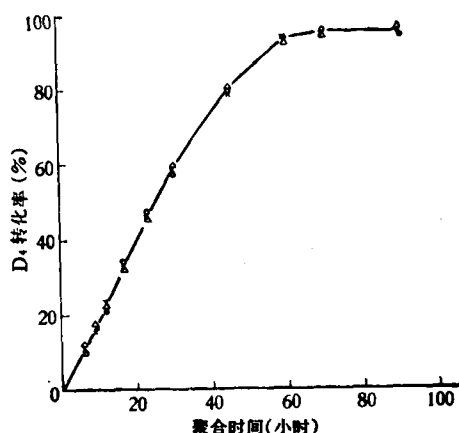
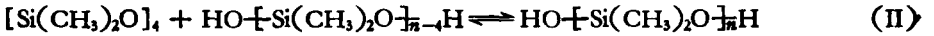


图 1 MOH 与聚合速度的关系
— $\times$ — KOH ; — $\circ$ — NaOH ; — $\triangle$ — LiOH



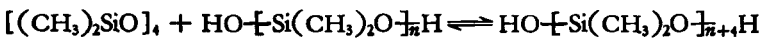
由于 D_4 是逐渐扩散到水相^[1]开环聚合的, 因此生成聚合物的数目随反应时间的延长而增加. 当聚合物达到一定浓度以后, 则发生分子间的缩合反应



因此聚合物数目急剧减少, 分子量迅速增大, 分布变宽. 但是, 既然在反应过程中生成聚合物的数目逐渐增多, 先生成的聚合物的分子量与后生成的相差较大, 分子量分布应该宽. 可是当 D_4 转化率小于 60% 时, 聚合物分子量分布却较窄, 同时在反应初期, 聚合物的分子量变化不大.

乳液粒子模型的假设

为了解释上述问题, 提出乳液粒子模型, 如图 3. 当 D_4 在位于增溶胶束表面上的季铵碱催化下, 水解开环后, 形成活性中心. 位于其附近的 D_4 , 很快发生聚合反应 (II), 生成分子量为 4,500 左右 ($n \approx 60$, 相当于 15 个 D_4 分子) 的聚合物. 由于生成的聚合物的两个端基 $\equiv\text{SiOH}$ 被锁在乳液粒子的表面上, 不能随意活动. 而且在其附近的 D_4 已消耗殆尽, 再发生聚合只能是远处的 D_4 扩散到粒子表面与聚合物端基接触. 因此下述及其后的聚合反应



的速度与反应 (I)、(II) 相比慢得多. 同时由于聚合物链的端基 $\equiv\text{SiOH}$ 被乳化剂的端基 $\equiv\text{NX}$ 隔离开, 不易发生缩合反应 (III). 因此分子量增长不大, 分布也较窄, 随着聚合物数目的增加, 乳化剂的分子不足以将聚合物的端基完全隔开, 因此邻近的两个聚合物的端基 $\equiv\text{SiOH}$ 发生缩合反应 (III), 致使分子量剧增, 分布变宽.

假若如此, 可预期: 若将乳液粒子表面上的聚合物端羟基的浓度稀释, 如, 以乳化剂的端基 $\equiv\text{NX}$ 将 $\equiv\text{SiOH}$ 隔开, 则可推迟缩合反应的发生. 即随着 D_4 转化率的增加, 分子量增长速度变慢, 窄分布的范围变宽, 聚合物数目的最大值增大, 并在转化率较高时出现.

假设模型的验证

1. 乳化剂用量与缩合反应的关系

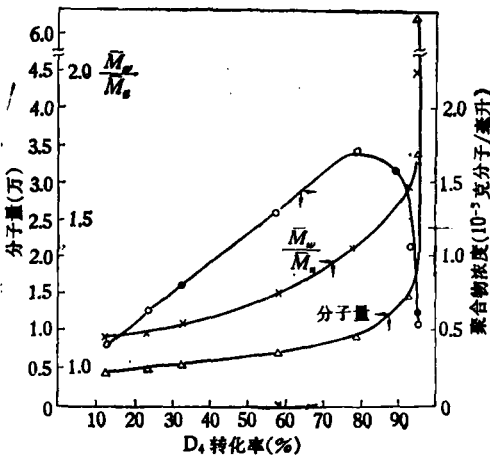


图 2 聚合物的分子量、链浓度与 D_4 转化率的关系

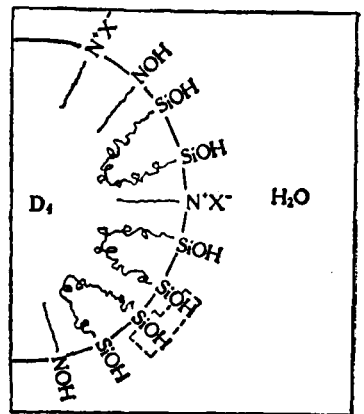


图 3 乳液粒子模型

在催化剂量固定的条件下, 增加乳化剂(十二烷基二甲基苄基溴化铵)的用量, 不仅可使乳液粒子数目增多, 同时也使粒子表面上的 $\equiv\text{NBr}$ 的浓度增高。二者皆有利于对粒子

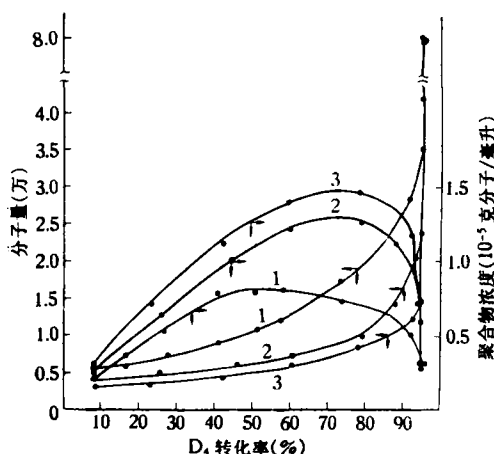


图4 乳化剂浓度对分子量及聚合物数目的影响。乳化剂浓度, (图5与此相同) 10^{-5} 克分子/毫升。1—2.3; 2—4.6; 3—6.9。

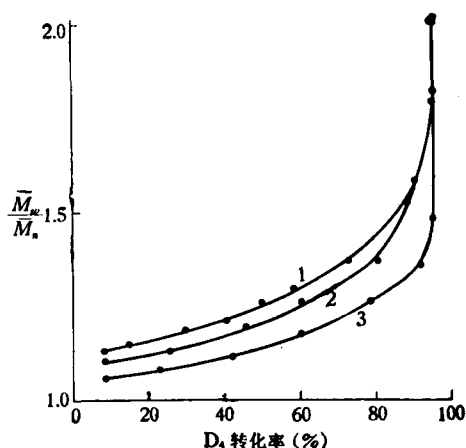


图5 乳化剂浓度与分子量分布的关系

表面上的聚合物端基的稀释, 而使缩合反应(III)推迟发生。图4和图5说明, 随着乳化剂浓度的提高, 分子量增长速度变慢, 分布变窄, 聚合物浓度的最大值增大, 而且在 D_4 转化率较高时出现, 此结果与上述预料相符。

2. 催化剂浓度对缩合反应的影响

在乳化剂浓度不变的条件下, 降低催化剂的浓度, 即相对提高粒子表面上的乳化剂端基 $\equiv\text{NX}$ 的浓度, 可使乳液粒子表面上的聚合物端基 $\equiv\text{SiOH}$ 更充分地被隔开, 因而推迟缩合反应的发生。为使乳化剂浓度相同而催化剂浓度不同, 采用等克分子 (4.7×10^{-5} 克分子/毫升) 的不同乳化剂 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NX}$ (X 分别为 F, Cl, Br, I) 与固定量 (3.8×10^{-5} 克分子/毫升) 的 NaOH 。由于乳化剂中的 X^- 离子被 NaOH 中的 OH^- 置换的能力按下列顺序降低 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 因此生成的催化剂 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NOH}$ 量不同。图6指出, 它们的反应速度依次递降 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 说明催化剂浓度是按上面顺序降低的。

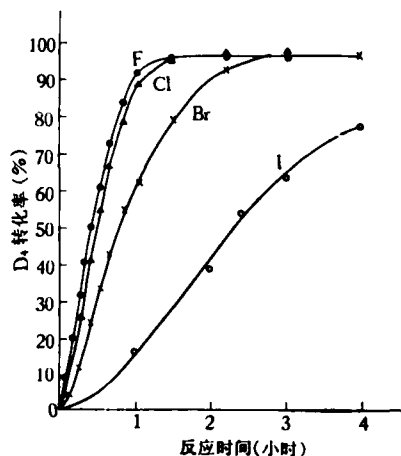


图6 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NX}$ (X = F, Cl, Br, I) 对反应速度的影响。

与上述预测也完全一致。图7和图8说明, 在乳化剂浓度相同时, 降低催化剂浓度, 聚合物分子量增长速度变慢, 分布变窄, 聚合物浓度的最大值增大, 而且在 D_4 转化率较高时出现。

综上所述, 关于 D_4 在阳离子乳化剂存在下的聚合机理的假设与实验事实相符。

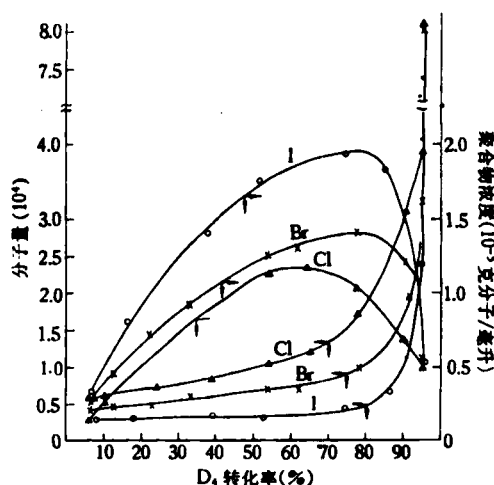


图7 $(C_{12}H_{25})(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)NX$ 对聚合物的分子量及数目的影响

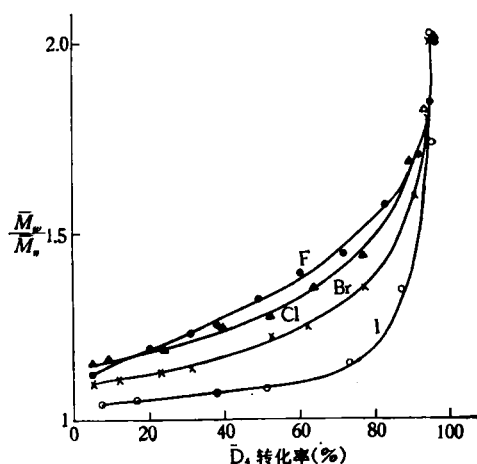


图8 $(C_{12}H_{25})(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)NX$ 与聚合物分子量分布的关系

参 考 文 献

- [1] 张兴华, 刘香鸾、戴道荣、高分子通讯, 1982(2), 154.
- [2] Hyde, J. F., and Wehrly, J. R., *U. S. Pat.*, 2,891,920 (1959).
- [3] Weyenberg, D. R., Findlay, D. E., Cekada, J. Jr. and Bey, A. E., *J. Polym. Sci., Part C*, 27, 27 (1969).
- [4] Bey, A. E., Weyenberg, D. R. and Seibles, L. *Polymer Preprints* 11(2), 995 (1970).
- [5] 杨亚君、贝建中、张兴华, 高分子通讯, 1980(6), 346.

STUDIES ON EMULSION POLYMERIZATION OF POLYSILOXANES

II. MECHANISM OF CATIONIC EMULSION POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Zhang Xinghua, Yang Yajun and Liu Shufen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Assumption has been made on the mechanism of the cationic emulsion polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D_4). The ring opening of D_4 , the addition polymerization and the condensation reaction take place on the surface of emulsion particle. The molecular weight, the molecular weight distribution and the number of polymer molecules are dependant on the ratio of addition reaction to condensation, the ratio is controlled by the concentration of the emulsifier on the emulsion particle.