

# 在阳离子乳化剂的存在下八甲基环四 硅氧烷的乳液聚合\*

刘淑芬 李平

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

研究了八甲基环四硅氧烷 ( $D_4$ ) 在十二烷基二甲基苄基卤化铵及碱存在下乳液聚合的反应机理。聚合分二步进行:  $D_4$  先开环生成具有端羟基的聚二甲基硅氧烷, 然后再缩合。反应终点有二个平衡反应; 不同分子量的羟基封头的聚二甲基硅氧烷的平衡, 以及羟基封头的线型聚硅氧烷和环硅氧烷的平衡。平衡时羟基封头的聚硅氧烷的量为87%并提出了主要反应位置是在胶束表面并逐渐转移到随后形成的聚合物颗粒表面, 单体液滴是次要反应区。

乳液聚合用于有机硅领域的时间较晚。Hyde 等发表了用长碳链季胺盐作为乳化剂的环状硅氧烷乳液聚合的专利<sup>[1]</sup>。后来 Weyenberg 等发表了八甲基环四硅氧烷(简称  $D_4$ ) 在十二烷基苯磺酸及其钠盐的存在下进行乳液聚合<sup>[2]</sup>以及反应机理<sup>[3]</sup>。但关于  $D_4$  乳液聚合的动力学数据, 至今未见详细报导。

我们使用十二烷基二甲基苄基卤化铵作为乳化剂, 碱金属氢氧化物为催化剂, 对  $D_4$  的乳液聚合机理进行了初步研究。

## 实 验 部 分

**聚合反应步骤** 把18克十二烷基二甲基苄基溴化铵溶于679.6克水中后, 倒入装有搅拌和迴流冷凝管的三口瓶中, 再加入300克  $D_4$ 。搅拌升温至80℃, 加入2.4克氢氧化钾。反应8小时后用醋酸或盐酸中和以停止反应。

**$D_4$  转化率的测定** 按文献[2]的方法。

**破乳及其分子量的测定** 在乳液中加入重量为乳液的70—100%的破乳剂(即5克20%的NaBr和95克95%的乙醇液合物)静置, 倾去上层液体, 用甲苯溶解聚合物, 再慢慢地加入四倍于甲苯量的甲醇以沉淀聚合物。以乌氏粘度计测定聚合物的粘度, 计算分子量。

## 结 果 与 讨 论

### 1. $D_4$ 乳液聚合中的主要反应

\* 曾在中国化学会1980年高分子学术会议上宣读, 1980年4月18日收到。

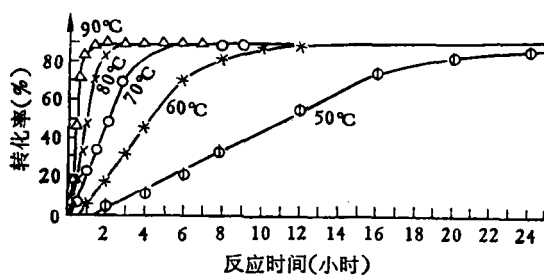


图 1 反应温度和转化率的关系

从图 1 可知,在不同反应温度下  $D_4$  聚合的速度相差虽大,但最终转化率都在 87% 左右。这与碱催化本体聚合的最终转化率是一样的。因此可以认为在乳液聚合中,同样存在着环体和线型聚合物的如下平衡:

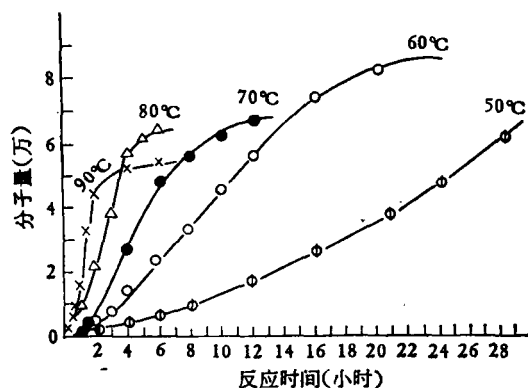
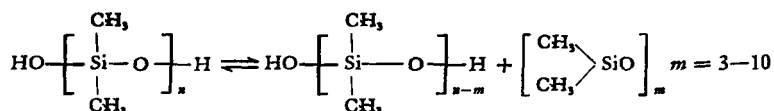


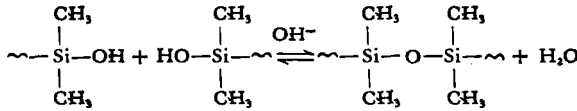
图 2 不同温度下反应时间和分子量的关系

图 2 表明反应温度越高分子量增加越快。最终也都达到平衡。反应温度高则达到平衡的时间短,平衡时的分子量低。这与文献[2]报导的情况相符。并且分子量的大小随反应温度的升降而可逆地变化着见表 1。

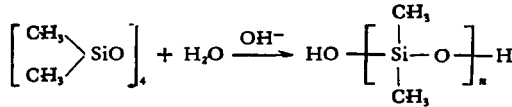
表 1 同一乳液中的聚合物分子量随反应温度的变化

乳 液	制 备 条 件	分 子 量
A	80°C 反应 72 小时	73,000
B	乳液 A 继续在 50°C 下反应 24 小时	110,000
C	乳液 B 继续在 80°C 下反应 24 小时	73,000

这可能与决定分子量的下述平衡移动有关:



合成图 1、2 为图 3 即可得到在反应过程中聚合物的分子量和转化率的关系。在反应初期  $D_4$  转化率的增长比聚合物分子量的增长快得多。在转化率达到平衡后, 分子量增长明显加快, 直到该温度下的平衡分子量为止。因此可以认为乳液聚合反应之初,  $D_4$  水解开环并立即生成端羟基直链低聚物:



然后发生缩合反应分子量迅速增大:

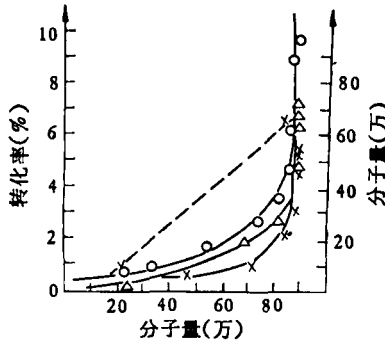
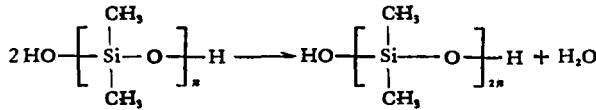
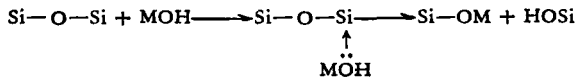


图 3 聚合物转化率与分子量的关系

## 2. 催化剂

据文献报道<sup>[4]</sup>,  $D_4$  碱催化本体聚合的机理是



因此,  $\text{MOH}$  的催化能力与它的氧原子的给电子能力, 即碱金属的离子半径成正比:



但是在阳离子表面活性剂存在下的  $D_4$  乳液聚合中, 等克分子的不同  $\text{MOH}$  的催化能力却是相同的见图 4, 这说明真正起催化作用的是季铵碱:  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2)$ .  $\text{NOH}$ , 而不是  $\text{MOH}$ . 当直接使用季铵碱作为催化剂时,  $D_4$  的聚合速度果然明显加快.

图 5 说明催化剂用量增加反应速度加快. 另外在乳液聚合中甚至还能发生  $\text{Si}-\text{CH}_3$  键被打断, 致使聚合物交联的情况见图 6. 而且催化剂用量越高, 交联越严重.

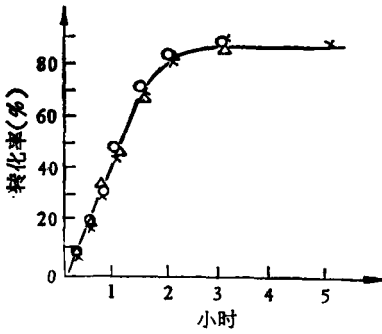


图 4 等克分子不同 MOH 对  $D_4$  乳液聚合的催化作用

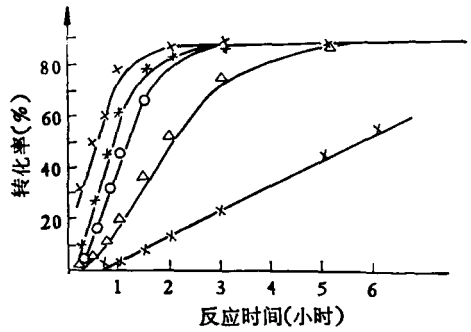


图 5 催化剂用量对乳液聚合速度的影响

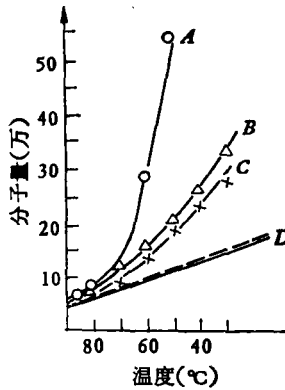


图 6 反应温度与聚合物分子量的关系

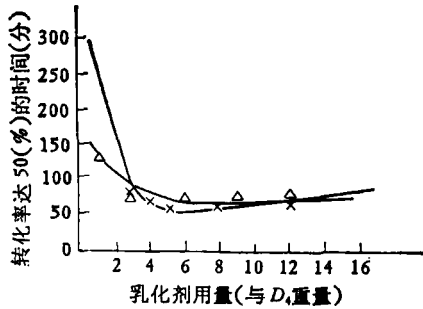
### 3. 乳化剂及反应位置

取一般配比的上述乳化剂和氢氧化钾在水中溶解(乳化剂在水中的浓度 2.7%，约为它的临界胶束浓度—CMC 的 10 倍)，放入不同直径的玻璃瓶中，再小心加入  $D_4$ ，避免与水相混合，使之成为明显的二相。在 80°C 下加热，一定时间后即可观察到水相出现蓝色乳液。 $D_4$  与水相的接触面积越大，出现乳液的时间越短。如把乳化剂的浓度降至 0.1% 即—CMC 以下，直径均为 8.2 厘米的玻璃瓶，前者 50 分钟即可出现乳液，但后者 24 小时也未见乳液出现见表 2。

表 2  $D_4$  与水相静置接触实验

容器直径(厘米)	5.6	8.2	9.7	8.2
乳化剂浓度(%)	2.7	2.7	2.7	0.1
水相出现乳液时间(分)	120	50	30	24 小时未见乳液出现

可见，在胶束存在下  $D_4$  可通过水相扩散进入胶束，并在那里发生开环聚合，从而生成乳液。油水两相的接触面积越大，则  $D_4$  的扩散速度越快。反应速度也越快。如果用低于—CMC 的乳化剂浓度，在搅拌下虽然  $D_4$  也能发生一定的反应，但速度极慢，而且始终得不到乳液。所以可以说胶束和新形成的聚合物颗粒是主要反应区， $D_4$  的乳液液滴是次

图7 乳化剂用量对 D<sub>4</sub> 乳液聚合速度的影响

要的反应区。

图7进一步指出了在搅拌条件下,当乳化剂用量不高时,反应速度随乳化剂用量而增加。但当乳化用量达到一定范围时,反应速度基本不变。这是由于随乳化剂用量增加,反应位置数目增加的结果。其后略有下降。这说明乳化剂对聚合反应还存在着抑制作用。在一定范围内,两个相反的因素的作用相等,致使反应速度维持不变。当乳化剂用量再增加时,抑制作用占主导地位,反应速度下降。而这种抑制作用来自乳化剂中的“反离子”。

#### 4. 乳化剂中的反离子的影响

乳化剂  $\left[ \text{C}_{12}\text{H}_{25} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^{\oplus} \cdot x^{\ominus}$  中  $x$  的不同, D<sub>4</sub> 乳液聚合的速度不同见图8,并按  $\text{Cl}^- >$

$\text{Br}^- > \text{I}^-$  的次序递降。这是由于不同的  $x$  与水相  $\text{OH}^-$  交换能力不同所致。虽然  $\text{Cl}^-$  的离子半径比  $\text{Br}^- \text{I}^-$  的小,但它的水合离子半径最大,与长碳链的阳离子的结合最松,最易为  $\text{OH}^-$  所交换,生长的季铵砵最多,故催化能力也最强。

由于同样原因,在乳液中加入等克分子的  $\text{Na}x$ , 不同的  $x^-$  阻聚能力与上述的次序相同(见图9)。这是由于加入的  $x^-$  排挤了胶束或乳液颗粒表面  $\text{OH}^-$  的能力不同之故。这与文献中类似的胶束催化反应相符合,即电解质的阻聚作用主要取决于其中与胶束电荷相反的离子的性质。同时也进一步说明了反应确实在胶束和乳液颗粒表面进行的。否则就难以解释这种盐的阻聚作用了<sup>[5]</sup>。

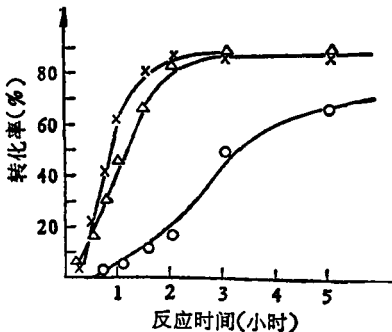


图8 阳离子乳液剂中不同反离子对反应速度的影响

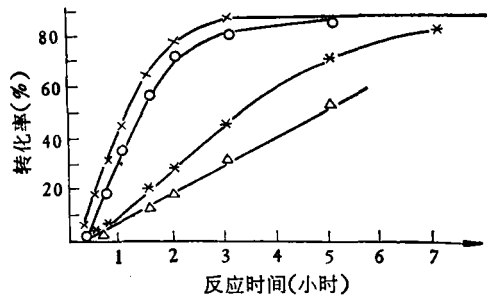


图9 NaX 对反应速度的影响

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Hyde, J. F., Wehrly, J. R., *U. S. Pat.* 2,891, 920(1959).  
[ 2 ] Wenyenberg, D. R., Findlay, D. E., Cekada, J. R., Bey, A. E., *J. Polym. Sci., Part C*, 27, 27 (1969).  
[ 3 ] Bey, A., Wenyenberg, D. R., Seibles, L., *Polym. Preprints*, 11(2), 995(1970).  
[ 4 ] 1. Grubb, W. T., Osthoff, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 77(6), 1405(1955).  
2. Lewis, F. M., *Rubber Chem. Technol.*, 35(5), 1222(1962).  
[ 5 ] Bunton, C. A., *Pure and Appl. Chem.*, 49(7), 969(1977).

## EMULSION POLYMERIZATION OF OCTAMETHYLCYCLO- TETRASILOXANE IN THE PRESENCE OF A CATIONIC EMULSIFER

Liu Shufen, Li Ping

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The emulsion polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in the presence of dodecyldimethylbenzyl ammonium halide and various alkalis were studied. The polymerization proceeds in two steps, the opening of  $D_4$  with formation of OH-ended polydimethylsiloxanes and the condensation of the latter. At the end of the reactions equilibriums are established between OH-ended-polydimethylsiloxanes of various molecular weights, and also between OH-ended polysiloxanes and cyclosiloxanes. In equilibrium the OH-ended polysiloxanes amounts to about 87%.