

有机硅氧烷乳液粒子粒径及其 分布的测定*

贝建中 杨亚君

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

本文采用甲基环硅氧烷与乙烯基环硅氧烷共聚合的方法,制得了硅油乳液,利用乙烯基双键使聚合物硬化,以固定乳液颗粒,并用电子显微镜观察研究了液珠的组成及分布情况。发现阴离子硅油乳液颗粒较阳离子乳液的粒子细,且粒径分布窄。在阳离子硅油乳液中添加非离子乳化剂,或采用机械后乳化的方法,能消除大粒径的液珠,使其颗粒变小、变匀,从而大大改善阳离子乳液的稳定性。

有机硅氧烷乳液系由环状硅氧烷在乳化剂、催化剂的作用下进行乳液聚合而得的。在该体系中,硅油为分散相,水为连续相,属于水包油的乳状液。所制得的硅油乳液是否稳定,很大程度上是取决于硅油分散情况。硅油分散得愈细、愈均匀,即乳液颗粒愈小,粒径分布愈窄,乳液便愈稳定^[1]。因此,研究环硅氧烷聚合过程中乳液颗粒的情况,对指导研制稳定的硅油乳液具有一定的意义。Weynberg^[2]等曾报道采用 γ -射线使乳液中聚合物交联,避免乳液粒子聚结。本文采用了在环状硅氧烷中加入含有乙烯基的环硅氧烷制备乳液,利用双键和硬化剂的作用,达到固定乳液颗粒目的,从而观察到环硅氧烷乳液聚合过程中乳液颗粒的形成,并就乳化剂、反应温度等工艺条件对乳液颗粒形成及分布的影响,进行了研究和讨论。

实 验 部 分

1. 乳液的制备

(1) 阳离子硅油乳液 将20g八甲基环四硅氧烷(D₄)和10g四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D₄ⁱ)、24g十二烷基二甲基苄基溴化铵、67g蒸馏水装入带有搅拌器和迴流冷凝管的三口瓶中,搅拌加热至反应温度,加入NaOH水溶液0.63ml(含NaOH 0.15g)进行聚合。反应结束时加醋酸中和。若以0.6g吐温-80部分代替十二烷基二甲基苄基溴化铵,操作相同,即可得阳离子——非离子硅油乳液。

* 1983年11月1日收到。

(2)阴离子硅油乳液 将 2.1 g 十二烷基苯磺酸和 68 g 蒸馏水,置于装有搅拌和迴流冷凝管的三口瓶中,搅拌升温至反应温度时,加入 20 g D_4 和 10 g D_4^i ,开始聚合,反应结束时加三乙醇胺中和。

(3) 硅油乳液的搅拌 将乳液置于组织搅碎器中,在 10,000 转/min 速度、室温下搅拌 7 min。

2. 电镜样品的制备

用微量注射器量取 10 μ l 上述方法制得的乳液,注入 25 ml 容量瓶中,用分散剂(0.01% 十二烷基苯磺酸钠水溶液)稀释到刻度,振荡 5—10min,混合均匀,用滴管将该溶液滴在载有 Formvar 支持膜的铜网(230 目)上,然后把样品置于 4% 四氧化锇溶液上,染色 8 h 以上。由于四氧化锇与硅原子上的乙烯基复合,从而在这些地区产生高的电子散射来提高反差,同时避免了油相液珠由于水蒸发掉,失去了水的支持而互相并合或变形,染色后的样品置于硅胶干燥器中,自然晾干。

3. 电镜观察

所用仪器是 JEM-100B 型电子显微镜,通常在 80kV, 24000 倍下观察比较,为了研究颗粒大小及其分布,从观察视野中选择有代表性的 5—6 个区域拍照,在照片上测量和统计粒径及其所占比例。

结果与讨论

1. 环硅氧烷乳液聚合过程中的颗粒形成

以环硅氧烷在阳离子乳化剂(十二烷基二甲基苄基溴化铵)作用下的乳液聚合为例,图 1 所示为反应过程中,不同时间取样所得到的乳液颗粒的情况。在反应开始的 20min 前,看不到乳液颗粒,随着聚合反应的进行,聚合物乳液颗粒逐渐形成,而且乳液颗粒逐渐长大,颗粒密度也随之增加。由此说明,这些乳液颗粒并非机械乳化形成,它是由环状硅氧烷开环聚合形成。在反应 1.5 h,此时单体转化率已达到平衡(94%),乳液颗粒大小,密度

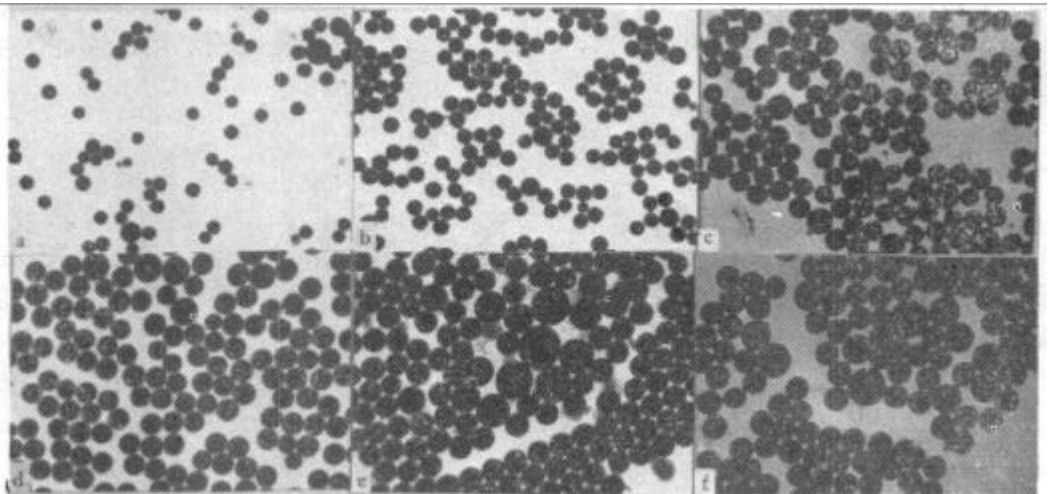


图 1 阳离子硅油乳液颗粒形成电镜图($\times 24000$)反应时间(min): 1a) 20; b) 30; c) 70; d) 90; e) 120; f) 180。

基本稳定,以后只是大半径的乳液液珠有所增加。从照片上测得阳离子硅氧烷乳液粒子粒径大约在 $800-14000 \text{ \AA}$ 范围。

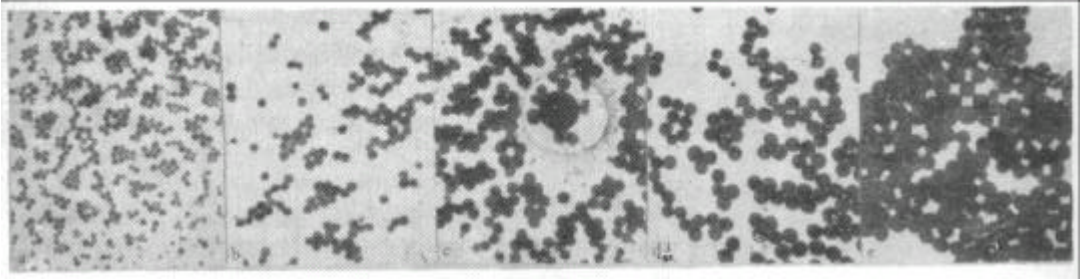


图2 阴离子硅油乳液粒子形成的电镜图($\times 24000$)反应时间
(h): a) 0; b) 10; c) 60; d) 8; e) 14.

2. 乳化剂对乳液颗粒形成的影响

当 D_1 和 D_2 分别在阳离子、阴离子乳化剂存在下聚合时,比较它们的颗粒形成情况有所不同。图2为硅氧烷在十二烷基苯磺酸作用下所形成的乳液粒子的电子显微镜图。阴离子乳液聚合从反应刚开始时就能看到乳液颗粒,而阳离子乳液则在反应 20min 后才观察到乳液粒子,这完全是由于乳化剂不同,聚合过程不同而引起的。环硅氧烷在阳离子乳化剂作用下也能形成乳液颗粒,但当催化剂氢氧化钠加入开始聚合时,由 D_1 和水形成的乳液完全破乳,乳液颗粒也就消失,只有随着乳液聚合进行而形成的聚合物颗粒,才能稳定,并被找到。相反阴离子乳化剂——十二烷基苯磺酸,它既是乳化剂,又是聚合反应的催化剂,在聚合过程中没有破乳现象,只是由环状硅氧烷形成的乳液颗粒不断地转变为聚硅氧烷的乳液颗粒。与阳离子乳液聚合相似,阴离子乳液颗粒也有逐渐长大的过程。

但是比较这两种乳液的粒径分布曲线(图3),发现有很大的不同。阳离子硅油乳液颗粒非常不均匀,极大部分的粒子粒径在 $0.1-0.3 \mu$ 范围内,但是乳液中大粒子较多,最大的粒径达 1.4μ , 粒径分布较宽,由该曲线计算测得阳离子硅油乳液粒子的平均粒径为 0.22μ 相对阴离子硅油乳液的颗粒比较均匀,它的粒径范围较集中,大致在 $0.1-0.25 \mu$, 而且曲线分布稍宽处在小粒径方面,该乳液粒子的平均粒径只有 0.15μ , 上述数据表明,阴离子

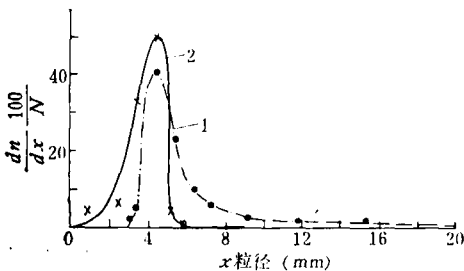


图3 有机硅氧烷乳液的粒径分布图($\times 24000$)
1—阳离子硅油乳液;
2—阴离子硅油乳液

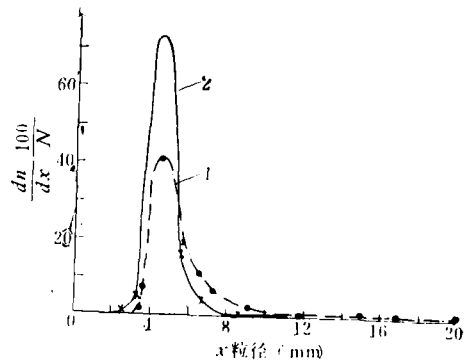


图4 阳离子——非离子硅油乳液的粒子分布
与阳离子硅油乳液粒子分布的比较($\times 24000$)
1—阳离子乳液;2—阳离子——非离子乳液

硅油乳液颗粒细,而且粒子较均匀,因此通常它要比阳离子硅油乳液稳定得多。

在制备阳离子硅油乳液时,若加入适量的非离子乳化剂,其它反应条件均不变,结果乳液颗粒的组成及分布情况发生很大变化,如图4所示。粒径分布曲线中,阳离子乳液在大粒径方向延伸很长,一旦加入非离子乳化剂后,这部分缩短了,表明乳液中大颗粒消失了,乳液颗粒大小就均匀得多了,粒径在 $0.17-0.25\mu$ (相当于图4中粒径 $4-6\text{mm}$)范围的粒子,在阳离子乳液中只占62.6%,加入非离子乳化剂后,即提高90.5%,因此乳液的稳定性大幅度地得到提高。

表1 阳离子和阳离子-非离子硅油乳液稳定性比较

乳化剂种类	乳 液 组 成* (体 积 %)		
	油层	过渡层	乳液层
阳离子乳化剂	8	3	89
阳离子-非离子乳化剂	—	1	99

* 于 90°C 聚合3h后,以醋酸中和、静置24h时观察。

表1结果表明阳离子乳液稳定性差,长时间静置后,不仅有3%的不稳定的过渡层^[4],甚至远有8%体积的硅油漂出,加入非离子乳化剂后,油层消失,过渡层体积也减少。为改善阳离子乳液的稳定性,添加非离子乳化剂是个切实有效的方法。

3. 温度对乳液粒子组成及分布的影响

已经知道^[5]反应温度对乳液聚合的速度,聚合物的分子量及其分布影响很大,同时发现反应温度对形成的乳液颗粒大小及分布也有很大的关系。计算在不同温度下反应所得到的阳离子型硅油乳液平均粒径及其分布情况如表2所示,从表中看出,反应温度降到 70°C ,制得的乳液就稳定得多,不仅油层消失,过渡层也有所下降。在 50°C 聚合得到的乳液则是非常稳定的,但比较它们的平均粒径相差不大,都在 0.2μ 左右,主要差别在粒径范围和粒径分布上。 90°C 聚合的乳液,液珠的半径大且粒径范围宽($0.12-1.4\mu$)。因此不稳定,那些大液珠极易破乳析出。 50°C 与 70°C 聚合的乳液虽然粒径范围相差不大,但粒径分布不同(图5)。前者液珠半径为 $0.16-0.25\mu$ (图中 $4-6\text{mm}$)液珠占全部液珠的

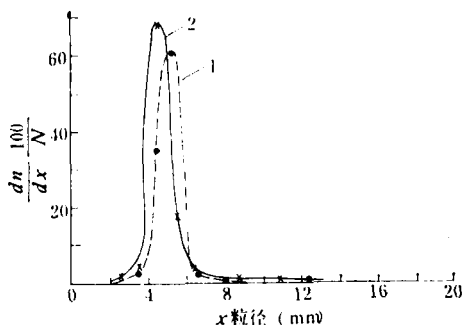


图5 聚合温度对乳液粒子分布的影响($\times 24000$)
1— 50°C ; 2— 70°C

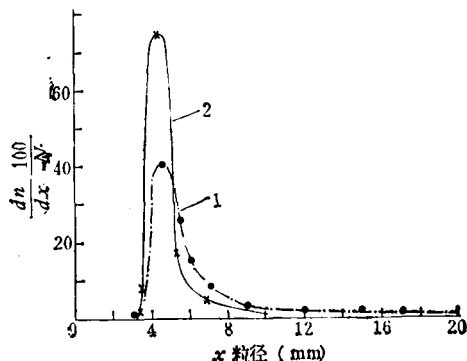


图6 机械乳化对乳液粒子分布的影响($\times 24000$)
1—未搅拌; 2—搅拌

96%, 后者只占 87%。因此决定乳液稳定性的关键是乳液液珠的均匀性。上述结果说明聚合温度愈低, 得到的乳液颗粒较细, 且均匀, 该乳液也就愈稳定。

表 2 在不同温度下聚合的阴离子硅油乳液情况

反应温度 (°C)	反应时间 (h)	乳液组成(体积%)			平均粒度 (μ)	粒径范围 (μ)
		油层	过渡层	乳液层		
50	48	0	0	100	0.21	0.08—0.46
70	12	0	1	99	0.20	0.08—0.54
90	3	8	3	89	0.22	0.12—1.40

4. 机械乳化对乳液颗粒大小及分布的影响

当得到的乳液中有大半径液珠存在时, 也可凭借机械乳化的方法改变其液珠大小, 如将上述 90°C 下聚合得到的乳液, 经高速搅拌器乳化后, 乳液液珠大小及分布即发生变化(图 6), 尤其是大半径的粒子在机械力作用下被粉碎成小颗粒, 从而避免了大粒子破乳析出, 因而大大改善了乳液的稳定性。

致谢 本工作曾得到朱丽兰同志热情指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 贝歇尔 (Becher, P.) 著, 傅鹰译, 乳状液理论与实践, 科学出版社, 1964, 41页。
- [2] Weynberg, D. R., Findlay, D. E., Cakada, J. R. and Bey, A. E., *J. Polym. Sci. Part C*, 1969, 27, 27—34.
- [3] 张兴华、杨亚君、刘香鸾, 高分子通讯, 1982, (4), 310.
- [4] 张兴华、杨亚君、刘香鸾, 高分子通讯, 1983, (2), 105.

DETERMINATION OF PARTICLE SIZE OF POLYSILOXANE EMULSION AND DISTRIBUTION

BEI Jianzhong and YANG Yajun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The polysiloxane emulsions were prepared by the copolymerization of methyl cyclosiloxanes and ethenyl cyclosiloxanes. The ethenyl groups fixed the size of the particles by complexing. The electron micrographs showed that the size of the particles of the anionic emulsion was smaller and more narrowly distributed than that of the cationic one. The stability of the cationic emulsion was improved by adding non-ionic surfactant or by mechanical emulsification.