

环四硅氧烷乳液聚合制备弹性粒子及其反应 动力学的研究*

何卫东 白如科 冯 宁 曹春涛 潘才元

(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 用八甲基环四硅氧烷(Me-D4)与四甲基四乙烯基环四硅氧烷(Vi-D4)乳液聚合得到了聚硅氧烷乳液,通过乙烯基的自由基聚合反应得到交联的乳胶粒子从而制备出有机硅弹性粒子。对乳液聚合的动力学和共聚物组成进行了研究,同时讨论了 Me-D4 和 Vi-D4 残基在聚合链上的分布。

关键词 环四硅氧烷(D4),乳液聚合,有机硅弹性粒子,动力学,气相色谱

有机硅弹性体,以其良好的热稳定性等优异性能,而被广泛应用于环氧树脂的增韧上^[1,2]。采用有机硅弹性粒子来增韧环氧树脂,首先要制备粒径合适、大小均匀以及有合适交联度的有机硅弹性粒子。

通常将一定比例的含氢硅油与含乙烯基硅油用匀浆泵制成稳定的乳液,然后在铂催化剂作用下,生成交联的粒子。为了使乳液稳定,通常使用过量的乳化剂^[3]。为了使有机硅弹性粒子能在树脂基体中均匀地分散并增强界面间的相互作用,对其进行表面改性是非常必要的,方法之一是采用种子乳液聚合得到具有核-壳结构的有机硅弹性粒子^[3]。在乳化剂过量较多的种子乳液中进行种子乳液聚合,单体较易形成自身的聚合物粒子。

本文试图从有机硅单体出发直接制备有机硅弹性体。文献报道将八甲基环四硅氧烷(Me-D4)进行乳液聚合,可以得到乳胶粒子^[3]。我们将其经⁶⁰Co 辐照使聚硅氧烷交联,但是其交联反应受众多因素影响,难以合成有预定交联程度的有机硅弹性粒子。为此,我们使用八甲基环四硅氧烷(Me-D4)与四甲基四乙烯基环四硅氧烷(Vi-D4)进行乳液聚合,得到乳胶粒子,然后用自由基引发剂使聚硅氧烷交联,从而制备有预定交联度的有机硅弹性体。这样,粒子的弹性显然与共聚物中 Vi-D4 的含量以及在共聚物链上的分布有关,因此有必要通过对其动力学的研究来了解链节分布情况。

本文用不同投料比的 Me-D4 与 Vi-D4 混合物,在十二烷基苯磺酸钠和硫酸存在下,通过乳液共聚合反应和交联反应,得到了具有不同交联程度的有机硅弹性粒子,并对乳液聚合反应的动力学进行了研究。

* 1994-11-05 收稿; 1995-01-22 修稿

1 实验

1.1 原料

Me-D4 和 Vi-D4 从蚌埠有机硅厂购得, 十二烷基苯磺酸钠为南京金陵石化公司的产品, 使用前未进行任何提纯.

1.2 有机硅弹性粒子的制备

在 1000 ml 三颈瓶中, 加入 500 ml 蒸馏水、1 ml 98% 硫酸和 2 g 十二烷基苯磺酸钠 (Na-DBSA), 升温至 80 °C. 在机械搅拌下, 加入总重为 150 g 的 Me-D4 与 Vi-D4 混合物. 反应 6 小时以后, 加入饱和碳酸钠溶液终止反应. 在乳液中加入过硫酸钾, 于 80 °C 搅拌 12 h, 破乳、洗涤、干燥, 得到有机硅弹性粒子.

1.3 Me-D4 与 Vi-D4 乳液聚合动力学

聚合反应的操作条件及反应物配比同上. 从聚合反应开始, 每隔一定时间从反应混合液中均匀取出 15 ml 液体, 加入饱和碳酸钠溶液以终止反应. 用氯化钠破乳后, 加入 100 ml 乙醚. 用分液漏斗分出水层, 继续用蒸馏水洗涤至乙醚层透明. 乙醚层用无水硫酸钠干燥后, 于真空下抽去全部溶剂, 得到的中间产物与未反应单体的混合物.

使用纯的 Me-D4 和 Vi-D4 进行气相色谱分析, 由色谱峰的面积与相应的单体重量作出标准曲线. 用气相色谱分析经不同反应时间取得的样品, 由色谱峰的面积和标准曲线确定样品混合物中的单体含量, 从而可求得不同单体的转化率以及单体残基在共聚物中的含量. 气相色谱仪的工作条件皆相同, 气化室温度为 250 °C, 层析室温度为 220 °C, 载气流量为 12 ml/min, 柱前压为 2.837×10^5 Pa, 走纸速率为 10 cm/min, 体积为 5 μ l.

2 结果与讨论

2.1 Me-D4 与 Vi-D4 乳液聚合动力学

Me-D4 与 Vi-D4 共聚反应的投料比如表 1 所示.

Tab. 1 Monomer ratios in the feed and the composition of the copolymers

Sample		EC20	EC40	EC75
Feed ratio (mol%)	Me-D4	0.88	0.76	0.54
	Vi-D4	0.12	0.24	0.46
Composition of the copolymers (mol%)*	Me-D4	0.89	0.75	0.60
	Vi-D4	0.11	0.25	0.40
Composition of the copolymers (mol%)**	Me-D4	0.90	0.79	0.51
	Vi-D4	0.11	0.21	0.39

*: 根据核磁共振的计算结果

**: 根据气相色谱的计算结果

用气相色谱跟踪 Me-D4 和 Vi-D4 的乳液共聚反应, 我们发现在所选择的色谱工作条件下, Me-D4 和 Vi-D4 的色谱峰可以较好地分开, 它们的保留时间分别为 2.4 min 和 6.3 min, 如图 1 所示.

由图可知, 随着反应时间的推移 Me-D4 和 Vi-D4 的峰面积逐渐减小, 表明单体

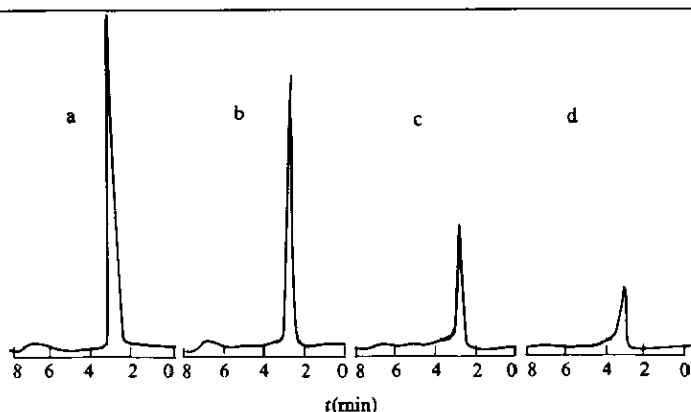


Fig.1 Gas chromatograph of EC20 at different reaction times

a: 0.25h; b: 1.25h; c: 3.00h; d: 5.00h

转化率逐渐增加. 为了确定样品中单体的含量, 我们将纯单体的进样量与相应色谱峰的面积作图, 得到了它们之间的标准曲线, 如图 2 所示. 由图 2 可知, 单体的进样量与相应色谱峰的面积有较好的线性关系.

将不同时间取出的样品进行气相色谱分析, 根据色谱峰的面积在相应的标准曲线上查出 Me-D4 和 Vi-D4 的体积进样量, 乘以各自的比重后, 就可求得单体转化率以及共聚物的组成. 由此可得到单体转化率以及共聚物的组成随时间的变化曲线, 分别如图 3 和图 4 所示. 由图可知, 随着反应的进行单体转化率逐渐增加, 共聚物的组成随时间也有变化.

由共聚物的组成对单体的总转化率(即 D4 的转化率)作图, 可以比较确切地了解得到共聚物中两种链节残基的分布情况, 如图 5 所示. 由图 5 可知, EC20 和 EC40 随转化率的增加共聚物的组成变化不大. 而当进料液中 Vi-D4 的摩尔含量大于 46% 时, 则共聚物的组成随转化率的增加其中的 Me-D4 的摩尔含量呈线性变化, 这说明与 Vi-D4 相比, Me-D4 具有较高的开环反应活性, 同时表明 EC75 共聚物的链节分布不均匀.

由图 5 可知, EC75 共聚物的组成随单体总转化率的变化有明显的不同, 显示出链节分布的不均匀, 即反应后期, 在 EC75 共聚物中出现链段(I)的几率明显增加. 对于这种链段, 在加入自由基引发剂使乙烯基加成聚合而交联时, 若同一主链的乙烯基发生加成聚合, 则对交联程度并无影响. 为了判断这种反应对交联反应的影响程度, 我们在自由基交联反应结束后, 用乙醚萃取未交联的聚硅氧烷, 经进一步的处理后, 作其核磁共振氢谱图, 如图 6 所示. 假定乙烯基未发生分子内的聚合反应, 则由甲基峰和乙烯基峰的积分高度可求得在共聚物中两种残基的相对含量, 见表 1 所示. 根据气相色谱和核磁

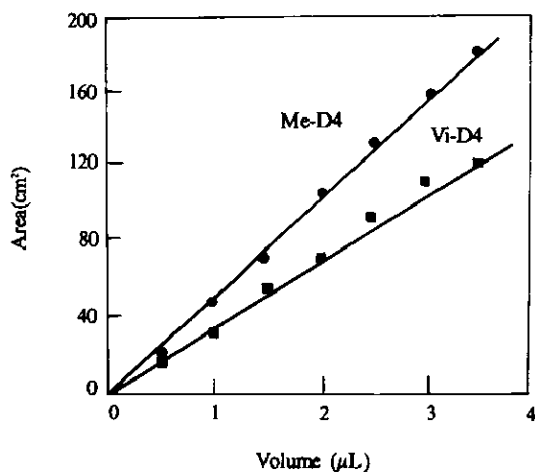


Fig.2 Calibration curve of two monomers

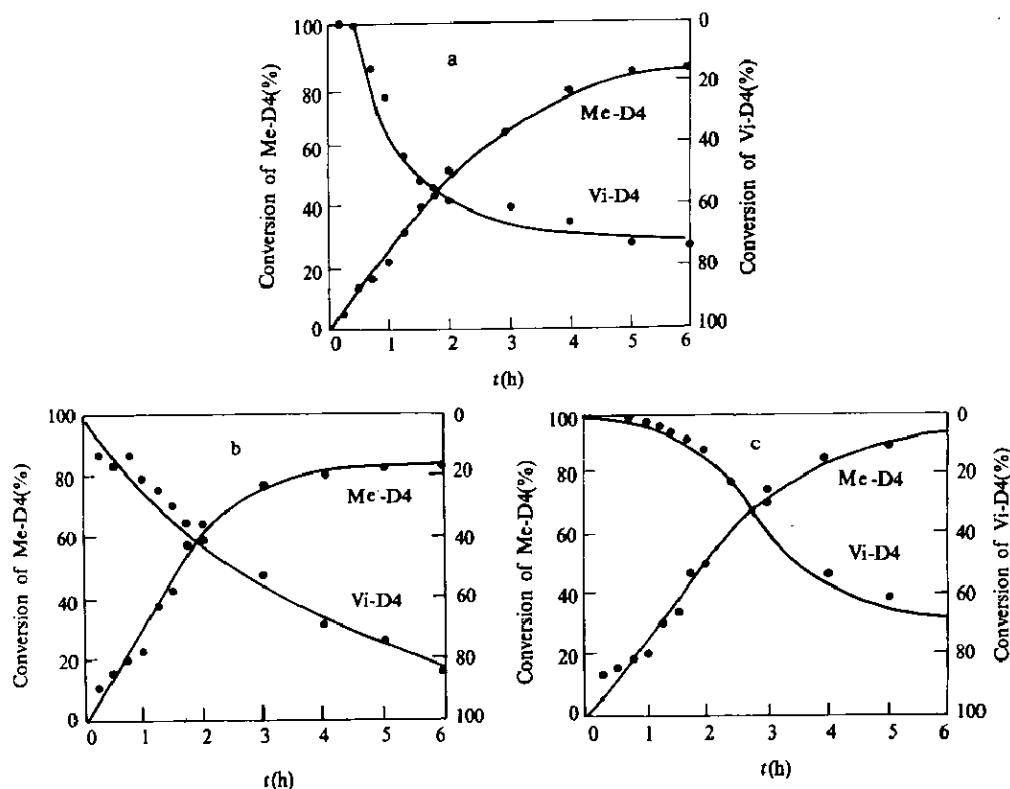


Fig.3 Change of monomer conversion with time

a: EC20; b: EC40; c: EC75

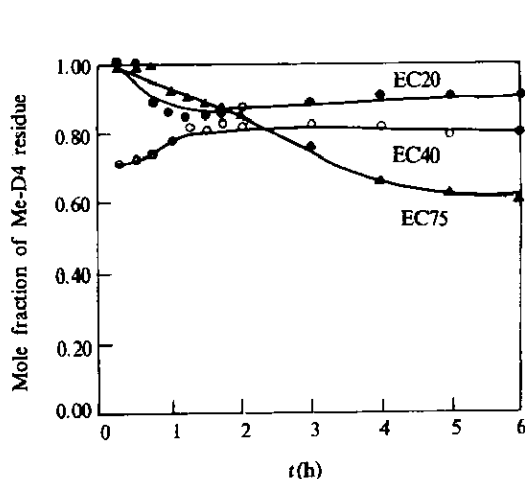


Fig.4 Change of copolymer composition with time

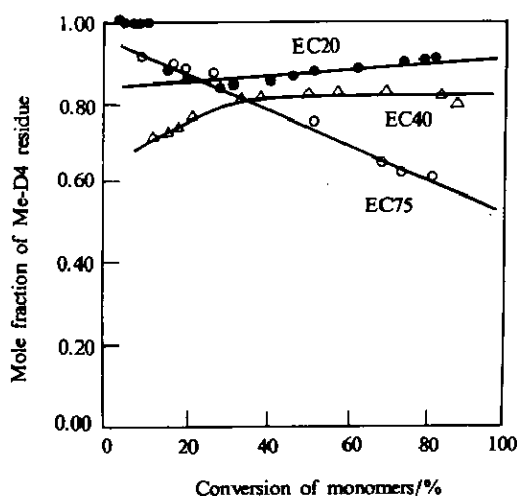


Fig.5 Change of copolymer composition with the conversion of two monomers

共振氢谱的数据, 计算得到的共聚物组成分别代表自由基反应前后的聚合的组成, 可发现这两组值相差不大, 说明大分子内乙烯基聚合较少, 即乙烯基聚合主要用于增加交联程

度.

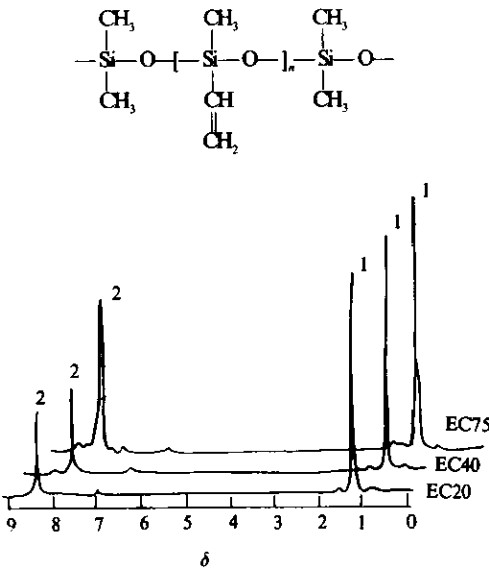


Fig.6 ¹H-NMR spectra of uncrosslinked polysiloxane
1: peak of -CH₃, 2: peak of -CH=CH₂

我们知道，从粒子的溶胀度可以估计其交联程度，为此将三种乳胶粒子在苯中充分溶胀，根据下式求得溶胀度(*D*)。

$$D=(W-W_0)/W_0\times\% \tag{1}$$

其中，*W*为溶胀后的样品重量，*W*₀为样品原重量。结果列入表2，由表中数据可知，EC75 的交联程度最大。

Tab.2 Swelling degree of latex particles

Sample	EC20	EC40	EC75
Swelling degree (%)	461.55	390.12	239.03

参 考 文 献

[1] Yorkgitis E M, Eiss Jr N S, Tran C, *et al. Adv Polym Sci, Ser 72*: 80
[2] Tong J D, Bai B R, Zhou Y F, *et al. J Appl Polym Sci*, 1994, **52**: 1773
[3] Tong J D, Bai R K, Zhou Y F, *et al. Macromolecular Reports*, 1993, **A(30)**: 407
[4] Weyenberg D R, Findlay D E, Cekada Jr J. *J Polym Sci, Chem Ed*, 1968: **27**: 27

SYNTHESIS OF POLYSILOXANE RUBBER PARTICLES BY EMULSION POLYMERIZATION OF Me-D4 AND Vi-D4 AS WELL AS STUDY OF POLYMERIZATION KINETICS

HE Weidong, BAI Ruke, FENG Ning, CAO Chuntao, PAN Caiyuan

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Stable polysiloxane latex were prepared by emulsion copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (Me-D4) and tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane (Vi-D4) using H_2SO_4 as initiator. Crosslinking reaction between vinyl groups on various prepolymers was carried out in the presence of free radical initiator. The distribution of Me-D4 and Vi-D4 residues in the copolymer chain was discussed based on the kinetics data of emulsion ring-opening copolymerization.

Key words Cyclotetrasiloxane, Emulsion polymerization, Kinetics, Rubber particles of siloxane, Gas chromatograph