

# 有机硅乳液的合成最优化研究

朱春风,朱海滨

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

**摘要:**通过研究加料方式、乳化剂类型及用量、搅拌方式、聚合温度、终止反应方法等因素对产品性能的影响,并用正交试验进一步优化工艺条件;得出八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )后加,采用的较好的乳化剂 B,反应前期高温、搅拌剧烈,后期低温、搅拌温和,低温时终止反应的合成工艺,制得有机硅乳液的分子量高、单体转化率高、无“漂油”现象,耐寒、耐热、机械稳定性均好。

**关键词:**有机硅;乳液;聚合物;合成

**中图分类号:** TQ314.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-7680(2002)02-0032-04

硅是地壳中储量最丰富的元素之一,有机硅聚合物是特种高分子材料,具有耐高低温,高度的疏水性,良好的透气性,优越的耐寒性和防潮绝缘及生理惰性。近年来,随着聚合物乳液理论和技术的发展,有机硅乳液的研究受到了国内外学者的重视。乳液聚合是制备高分子化合物的一种传统方法<sup>[1]</sup>,然而这种方法用于制备有机硅高聚物方面仅有 30 多年的历史。1959 年 Hyde 首次提出阳离子型聚硅氧烷乳液的制备方法<sup>[2]</sup>,1969 年 Wegenbery 提出阴离子型聚硅氧烷乳液的制备方法。1976 年美国道康宁公司正式有商品出售,其分子量可达 100000~200000。此后该公司又进行了氨基改性聚硅氧烷乳液等方面的研究<sup>[3]</sup>。随着有机硅技术的发展,国内多家单位进行了这方面的研究,如晨光化工研究院,湖南轻工研究所,中国纺织大学,南京大学等。硅微乳技术<sup>[4]</sup>,多基改性技术,复合乳液技术在国内得以开发和应用,近年来国内还进行了聚硅氧烷的聚氨酯改性<sup>[5]</sup>,有机硅乳液及其改性后的产品开始广泛的应用于纺织,涂料等领域。本文着重讨论了影响乳液聚合反应、乳液稳定性及聚合物分子量的因素,提出合成的最优条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

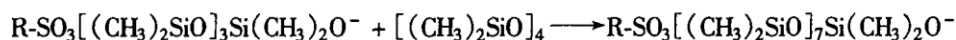
八甲基环四硅氧烷( $D_4$ ):工业品;十二烷基苯磺酸(DBSA):工业品;乳化剂 A:工业品;乳化剂 B:工业品;OP-10:工业品。

收稿日期:2002-01-23

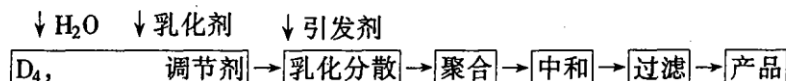
基金项目:浙江省科技厅 2002 年科研计划项目(2002C31006)

作者简介:朱春风(1966-),浙江义乌人,浙江科技学院生物与化学工程学系高级工程师,硕士,长期从事皮化材料的合成及其应用工艺研究。

## 1.2 合成反应



## 1.3 合成工艺



## 1.4 D<sub>4</sub> 转化率的测定

用重量法测定 D<sub>4</sub> 转化率<sup>[4]</sup>.

## 1.5 乳液稳定性的测试

离心测试: 4000 r/min 转速下离心 40 min;

耐冷测试: 将乳液在 0-2 ℃ 冷藏一周, 在 -10 ℃ 下冷冻一周;

耐热测试: 在 120 ℃ 加热 30 min.

## 1.6 聚硅氧烷特性粘度测定<sup>[6]</sup>

由乌氏粘度剂测定 30 ℃ 下共聚物-甲苯溶液的增比粘度, 粘度法测定聚合物的分子量基于 Mark-Houwink 经验公式:  $[\eta] = kM^a$

# 2 结果及讨论

## 2.1 加料方式的选择

不同的加料方式对乳液聚合有一定的影响, 选择合适的加料方式对提高乳液稳定性和聚合物分子量是十分必要的, 加料方式对合成产品性能的影响列于表 1.

表 1 加料方式对产品性能的影响

加料方式	粘度(cP)	乳液稳定性	特性粘度	聚合物分子量
D <sub>4</sub> 先加	4.0	差	18.57	27001
D <sub>4</sub> 后加	3.1	较好	18.41	26225

由表 1 可知, 加料方式对体系粘度影响较大, 对聚合物分子量影响不大, 采取 D<sub>4</sub> 后加则可提高乳液稳定性.

## 2.2 搅拌方式的选择

在实验中发现, 由于搅拌器搅拌速率不均匀, 反应后期搅拌强度突然加大而导致多组试验失败, 所得乳液稳定性极差, 出现漂油、挂壁甚至沉淀现象. 因为聚合时, 高分子链增长在乳胶粒中进行, 剧烈搅拌破坏了乳胶粒, 不利于单体聚集, 影响聚合反应, 单体转化率降低, 产生“漂油”现象. 在降低了反应后期的搅拌强度后, 乳液稳定性得到明显的改善, 基本无漂油现象发生. 经过实验研究表明, 较缓和的搅拌, 不仅维持了良好的传热和混合, 而且减小了机械剪切作用对乳液稳定性的影响.

## 2.3 乳化剂类型及浓度选择

八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)选择合适的乳化剂是乳液聚合的一个重要方面. 表 2 为不同乳化剂对产品性能的影响, 从表 2 可得出选用乳化剂 B 可提高聚合物分子量. 表 3 是不同乳化剂浓度对产品性能的影响, 实验结果表明乳化剂浓度过高会影响聚合物分子量增长.

表 2 不同乳化剂对产品性能的影响

乳化剂	粘度(mPa.s)	乳液稳定性	特性粘度	聚合物分子量
A	3.1	较好	18.41	26225
B	2.95	较好	23.38	38908

## 2.4 终止反应方式的选择

在实验表明终止反应的方法直接影响产品的性能,其结果见表 4.由此可知,在较高温度下终止反应会降低乳液稳定性和聚合物分子量,而在较低温度下终止反应,不仅乳液稳定性好,且聚合物分子量高.

表 3 不同乳化剂浓度对产品性能的影响

乳化剂浓度%	乳液稳定性	特性粘度	分子量
2	较好	33.99	70467
3	较好	30.50	59333

表 4 不同终止反应方式对产品性能的影响

条件	稳定性	特性粘度	聚合物分子量
80℃终止反应	差,久置有漂油	23.38	38908
室温下终止反应	较好,无漂油	30.50	59333

## 2.5 正交实验及结果分析

在对单因素进行考察后,选取了反应温度、乳化剂用量和固含量三因素进行正交实验,选用  $L_9(3^4)$  安排试验,正交实验及结果分析如表 5~表 8.

表 5 因素水平表

因素	水平		
	1	2	3
温度℃(A)	70	80	90
乳化剂%(B)	2	3	4
固含量%(C)	30	19	19

表 6 正交试验表

试验号	1(A)	2(B)	3(C)	转化率/%
1	1	1	1	86.80
2	1	2	2	86.88
3	1	3	3	88.66
4	2	1	2	87.50
5	2	2	3	88.89
6	2	3	1	88.16
7	3	1	3	86.92
8	3	2	1	88.62
9	3	3	2	88.55

表 7 转化率试验结果直观分析表

	A	B	C
$K_1$	260.34	264.55	264.19
$K_2$	264.55	264.39	262.92
$K_3$	264.09	265.37	264.45
$k_1$	86.75	88.15	88.03
$k_2$	88.18	88.13	87.64
$k_3$	88.03	88.46	88.15
R	0.58	1.39	0.51

由表 7 和图 1 所得的结果看出乳化剂浓度对转化率影响较高,温度的影响次之,固含量的影响最小.聚合温度为 80℃,乳化剂含量为 4% 时,固含量 19% 时平均转化率最高.综合起来,由于加大乳化剂用量会影响乳液的性质,要想得

到粒度分布较窄的乳液,应当控制乳化剂浓度高于 CMC(临界胶束浓度),在不加大乳化剂用量的情况下,可以通过升高聚合温度或降低固含量的办法提高转化率.实验证明,  $A_2B_3C_3$ 、 $A_2B_2C_3$ 、 $A_3B_2C_3$  都是比较好的工艺条件,其中  $A_3B_2C_3$  条件下制得的乳液最佳.

经离心后的聚合物乳液基本无漂油及分层情况,证明采用本工艺制得的乳液机械稳定性好.对 1-9 号试验的产品进行耐热测试,在 120℃ 下 30 min 内均不破乳、不分层、无漂油,证明乳液的

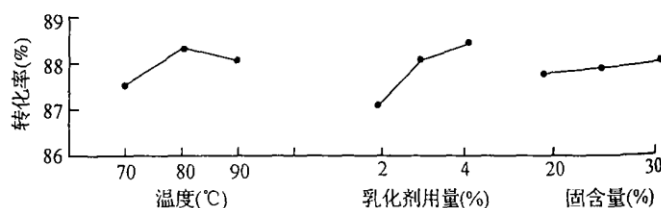


图 1 各因素 K 值影响图

热稳定性好。

综合比较,70℃聚合所得的乳液防冻性能好,乳化剂含量越高防冻性能越好,固含量低时防冻性能较好。采用A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>条件所制得的乳液防冻性最好。

在-10℃条件下乳液均发生冻结,说明聚合物乳液遇到低温条件时会发生冻结,冻结和消融会影响乳液的稳定性。冻结的胶乳消融后,造成乳液的凝聚,产生分层现象。冻结之所以会影响乳液的稳定性,是因为水结冰后要发生膨胀,对聚集在冰晶之间的乳胶粒产生巨大的压力,迫使其相互接近甚至使之凝聚。最常用的防冻措施是向乳液中加入防冻剂,最常用的防冻剂有甲醇、乙二醇、甘油等,这些物质可降低聚合物乳液的冻结温度。

表8 正交试验乳液耐冷测试结果

### 3 结 论

综上所述,在不降低乳液稳定性的前提下,可以适当降低初始水油比,连续加入反应单体;采用HLB(HLB值是表面活性剂的亲水—亲油性的平衡值)值为10~11的复合乳化剂B,用量为3%,聚合反应初期高温(90℃)、剧烈搅拌,反应后期低温、缓和搅拌,低温终止反应,可制得较高分子量,高单体转化率,产品无“漂油”现象,机械稳定性与耐热、耐寒稳定性均好的有机硅乳液。

试验号	温度(℃)	
	2	-10
1	不破乳、不分层	冻结、分层体积占1/3
2	不破乳、极少量分层	冻结、分层体积占1/3
3	不破乳不分层(最佳)	冻结、分层体积占1/3
4	不破乳、极少量分层	冻结、分层体积占1/3
5	不破乳、极少量分层	冻结、分层体积占1/3
6	不破乳、极少量分层	冻结、分层体积占3/5
7	不破乳、不分层	冻结、分层体积占1/3
8	不破乳、极少量分层	冻结、分层体积占1/3
9	不破乳、不分层	冻结、分层体积占1/3

#### 参考文献:

- [1] 胡金生,曹同玉,刘庆普.乳液聚合[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [2] Hyde J F, Wehrly J R. Polymerization of Organopolysiloxanes[P]. US 2891920, 1959-02-06.
- [3] Daniel Joseph Halloran, Dawn Marie Hoffman. Water Soluble Ammonium Siloxane Compositions and Their Use as Fiber Treatment Agents[P]. US 5707435, 1998-01-13.
- [4] 刘建平,纪俊玲.多基改性有机硅微乳液 LSE 的合成与应用[J].印染助剂,1999,(6):15.
- [5] 蔡书元.阴离子型聚硅氧烷乳液的研制[J].北京化工,1990,20(3):10.
- [6] 张美珍.聚合物研究方法[M].北京:中国轻工业出版社,2000.

## Study on the best synthetic method of organo-silicone emulsion

ZHU Chun-feng, ZHU Hai-bing

(Dept. of Biological and Chemical Engineer, Zhejiang University of Science and Techonology, Hangzhou 310012, China)

**Abstract:** It is searched that the fact of adding method, emulsifying agent, stirring method, polymerizing temperature and the way to holding polymerizing reaction affects on the properties of the product, then obtains the best syntheses technology. It is obtained that the properties of the product including emulsion stability, viscosity average molecular weight and degree of conversion of monomer is good, under first adding catalyst, emulsifying agent and water, then adding monomer D<sub>4</sub>, employing emulsifying agent B, moreover polymerizing at high temperature and violent stirring in initial stage, polymerizing at low temperature and mild stirring in latter stage.

**Key words:** organo-silicone; emulsion; polymerize; synthesize