

NKC-9 催化 D_4 开环聚合制备高粘度二甲基硅油^{*}蔡天瑜^{1,2}, 邓建国², 周元林¹, 马春彦², 纪兰香², 白小峰²

(1.西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2.中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 报道了采用高活性、低腐蚀性的强酸性阳离子交换树脂(NKC-9)催化八甲基环四硅氧烷(D_4)开环聚合,六甲基二硅氧烷(MM)封端,制备高粘度二甲基硅油的方法。探讨了聚合温度、聚合时间、催化剂量、封端剂用量等因素对聚合反应的影响。研究表明,当 $n(D_4):n(MM)=75$ 、催化剂量为 7%(质量分数)、聚合温度 80 ℃、聚合时间 3.5 h 时,获得的二甲基硅油产率为 88.51%,粘度为 23 520 mPa·s。

关键词: 强酸性阳离子交换树脂;高粘度;二甲基硅油;开环聚合

中图分类号: TQ314

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2018.07.029

0 引言

二甲基硅油化学性质稳定,沸点高,凝固点低,表面张力低,还具有耐热、耐酸、润滑性好、抗剪切性、疏水性、电绝缘性等优良特性^[1-2]。可作为脱模剂、导热油、消泡剂、涂料助剂等广泛应用于建筑、制药、化工、食品等多个领域^[3-4]。

二甲基硅油制备方法主要有酸催化聚合和碱催化聚合两种方式^[5-6]。传统酸催化主要以浓硫酸做催化剂,需要中和、水洗等繁琐的后处理过程,且硫酸严重腐蚀设备,生产成本低。碱性催化剂一般选用四甲基氢氧化铵等暂时性催化剂^[7-8],加热到 135 ℃ 以上催化剂自动分解,省去了中和、水洗等后处理,但制得耐热性、透明性好的二甲基硅油,要严格控制氯和碱金属的含量,而这一点较难控制。固体酸催化剂以制备方便、耐高温、可回收重复利用、绿色环保等优点广泛应用^[9-10]。

常用的固体酸催化剂有酸性白土、 SO_4^{2-}/M_XO_Y 型固体超强酸等^[11-13]。酸性白土、 SO_4^{2-}/M_XO_Y 型固体超强酸因细度小,制备高粘度二甲基硅油,催化剂不易过滤干净。目前强酸性阳离子交换树脂大多用来制备低粘度二甲基硅油^[14]。本文用大孔型强酸性阳离

子交换树脂(NKC-9)催化八甲基环四硅氧烷(D_4)开环聚合,六甲基二硅氧烷(MM)封端制备高粘度二甲基硅油,优化聚合温度、聚合时间、催化剂量、封端剂用量等反应条件获得高粘度二甲基硅油,为解决使用传统酸性白土等催化剂带来难于分离的难题,提高阳离子交换树脂的循环使用效率。

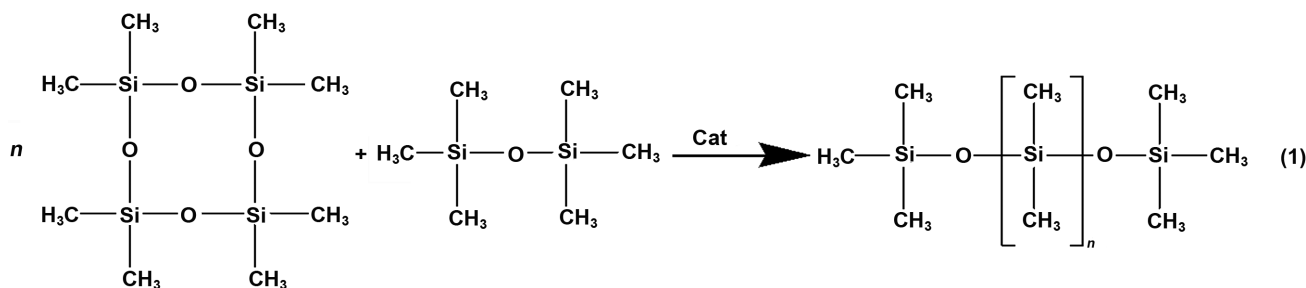
1 实验

1.1 主要原料

八甲基环四硅氧烷(D_4),道康宁(张家港)有限公司,直接使用;六甲基二硅氧烷(MM),吉林新亚强生物化工有限公司,直接使用;强酸性阳离子交换树脂(NKC-9),天津南开和成科技有限公司,强酸活化后使用。

1.2 二甲基硅油的制备

100 mL 三口烧瓶中加入 50 g D_4 , 3.5 g 经活化处理后的 NKC-9,在 80 ℃ 聚合 3.5 h,再加 0.365 g MM 继续反应 1.5 h;然后加环己烷溶解,过滤除去催化剂,将清液在 180 ℃/0.09 MPa 下脱低沸物 3 h,得到高粘度二甲基硅油,二甲基硅油合成过程分子结构变化见式(1)。



^{*} 基金项目:中国工程物理研究院应用技术开发基金资助项目(JM201606)

收到初稿日期:2017-12-18

收到修改稿日期:2018-02-05

通讯作者:邓建国, E-mail: d13258430956@126.com

作者简介:蔡天瑜 (1994—),男,浙江金华人,在读硕士,师承邓建国研究员,从事高分子材料的研究。

1.3 性能测试

核磁共振(^1H NMR)用 AVANCE AV400MHz (瑞士 Bruker 公司)核磁共振仪检测,以 TMS 作内标,氘代氯仿作溶剂;凝胶渗透色谱(SEC)用 Waters150-C (美国 Waters 公司)测定,以四氢呋喃做流动性,25 $^{\circ}\text{C}$,流动速度 1.0 mL/min,聚苯乙烯做标样;热重分析(TGA)用 TGA-400(Perkin Elmer 公司)热重分析仪测试,温度范围 50~600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;红外光谱(FT-IR)用 Spectrum-65 (Perkin Elmer 公司)红外光谱仪测试;动力粘度用 HBDV-2T+CP(德国 Bruker 公司)粘度计测定。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的基本结构及基本性能

聚合物的红外谱图如图 1 所示。

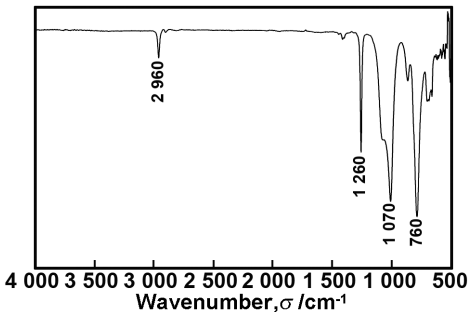


图 1 聚合物的红外谱图

Fig 1 FT-IR spectrum for the polymer

由图 1 可知,760 和 1 260 cm^{-1} 处为 Si—C 的伸缩振动吸收峰,1 070 cm^{-1} 处为 Si—O 的伸缩振动吸收峰,2 960 cm^{-1} 处为—CH₃ 的伸缩振动吸收峰,无明显杂质吸收峰。红外表明,聚合物中含有甲基、硅氧键、硅碳键。聚合物的核磁共振氢谱如图 2 所示。

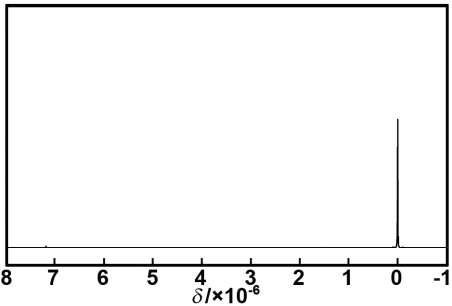


图 2 聚合物的核磁共振氢谱

Fig 2 ^1H NMR spectrum for the polymer

由图 2 可知,只在 0 处出现峰,对应的是甲基上的氢。核磁共振表明,聚合物中含氢基团只有甲基。综合红外和核磁共振分析可知,聚合物即为二甲基硅油。聚合物的凝胶渗透色谱谱图如图 3 所示。由图 3 可知,只出现一个峰,表明所合成的二甲基硅油分子量分布窄,开环聚合过程可控性好。热降解温度是聚合物热稳定性的重要指标。聚合物的热重分析图如图 4 所示,当温度达到 370 $^{\circ}\text{C}$ 左右,聚合物才明显降解,表明二甲基硅油的热稳定性优良。

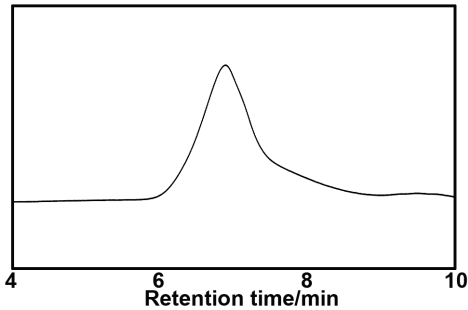


图 3 聚合物的凝胶渗透色谱图

Fig 3 SEC curve of the polymer

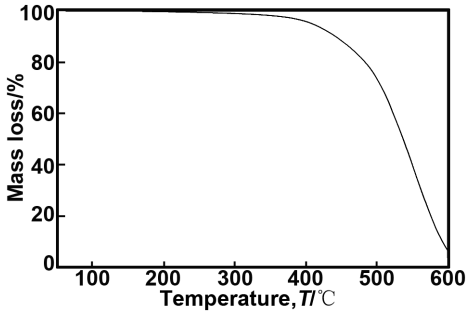


图 4 聚合物的热重分析图

Fig 4 TGA results for thermal degradation curve of the polymer

2.2 聚合反应条件对开环聚合反应的影响

2.2.1 聚合反应时间对开环聚合产率和粘度的影响

由表 1 可知,聚合物在 1.5 h 内即可达到很高的产率,而后产率基本不再变化。随着聚合时间的逐渐延长,聚合物粘度逐渐增大,在聚合时间为 3.5 h 时,粘度最大,聚合时间继续增加,粘度降低明显,表明聚合反应过程中,存在链解聚现象,是一种明显的平衡反应。

表 1 聚合时间对聚合反应的影响

Table 1 Influence of polymerization time on the polymerization

序号	时间/h	产率/%	粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$
1	1.5	82.93	12 820
2	2.0	85.66	14 100
3	2.5	89.38	13 100
4	3.0	87.18	16 910
5	3.5	88.51	23 520
6	4.5	85.65	14 410
7	5.5	83.68	13 900

注:反应条件为 D_4 50 g;催化剂量为单体质量的 7%;反应温度 80 $^{\circ}\text{C}$,在不同聚合时间下反应;封端剂用量 $n(D_4):n(\text{MM})=75$ 。

2.2.2 聚合温度对开环聚合产率和粘度的影响

由表 2 可知,聚合温度在 50~90 $^{\circ}\text{C}$ 中,聚合物产率都很高,且差异很小。聚合物粘度随聚合温度的升高而增大,聚合温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,粘度最大,聚合温度继续升高,粘度迅速降低,这有可能是过高的反应温度下存在链转移。

表 2 聚合温度对聚合反应的影响

Table 2 Influence of polymerization temperature on the polymerization

序号	温度/℃	产率/%	粘度/mPa·s
1	50	83.49	11 350
2	60	86.56	13 840
3	70	87.50	16 630
4	80	88.51	23 520
5	90	87.39	10 890

条件:其它条件与表 1 序 5 一致。

2.2.3 封端剂用量对开环聚合产率和粘度的影响

由表 3 可知当 $n(D_4):n(MM)$ 控制在 25~75 时,聚合物产率很高,而继续减少封端剂用量,聚合物产率相对较小。二甲基硅油的制备过程中,单体与封端剂的摩尔比对聚合物的粘度有很大的影响。随着封端剂用量的减少,聚合物粘度逐渐增大。

表 3 封端剂用量对聚合反应的影响

Table 3 Influence of end-capped reagent on the polymerization

序号	$n(D_4):n(MM)$	产率/%	粘度/mPa·s
1	25	87.32	13 460
2	50	88.56	16 870
3	75	88.51	23 520
4	100	77.59	24 390
5	125	75.28	24 880

条件:其它条件与表 1 序 5 一致。

2.2.4 催化剂量对开环聚合产率和粘度的影响

由表 4 可知,催化剂质量控制在单体质量的 3%~8%时,聚合物产率都很高,催化剂量对聚合物产率的影响很小。而随着催化剂量的提高,聚合物粘度也逐渐增大,催化剂质量为单体质量的 7%时,粘度最大,催化剂量继续增加,粘度降低。

表 4 催化剂量对聚合反应的影响

Table 4 Influence of catalyst dosage on the polymerization

序号	催化剂量/%	产率/%	粘度/mPa·s
1	3	85.24	10 560
2	4	82.87	13 380
3	5	81.79	17 560
4	6	87.31	18 530
5	7	88.51	23 520
6	8	81.87	15 870

条件:其它条件与表 1 序 5 一致。

2.2.5 催化剂重复利用次数

强酸性阳离子交换树脂的优点之一就是可以重复利用。由表 5 可知,当催化剂重复使用次数对聚合物产率影响不大。重复使用 3 次,聚合物粘度降低幅度小,使用 4 次时,聚合物粘度下降明显。为了获得高粘度二甲基硅油和保证各批次样品的重复稳定性,该催化剂重复利用 3 次就需要活化。

表 5 催化剂重复次数对聚合反应的影响

Table 5 Influence of reusability of catalyst on the polymerization

序号	次数	产率/%	粘度/mPa·s
1	1	88.51	23 520
2	2	87.72	22 230
3	3	87.75	21 320
4	4	84.80	14 260

条件:其它条件与表 1 序 5 一致。

3 结 论

采用强酸性阳离子交换树脂 NKC-9 催化 D_4 开环聚合制备了高粘度二甲基硅油,聚合反应温度、时间、催化剂量、封端剂用量等因素对聚合反应的产率和粘度有不同程度的影响,在优化的实验条件下获得了粘度为 23 520 mPa·s 的二甲基硅油。NKC-9 强酸性阳离子交换树脂对 D_4 开环聚合反映有很高的催化活性且可多次重复使用。

参考文献:

[1] Pouget E, Tonnar J, Lucas P, et al. Well-architected poly(dimethylsiloxane)-containing copolymers obtained by radical chemistry[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(3): 1233-1277.

[2] Zheng Y, Thurecht K J, Wang W. Polysiloxanes polymers with hyperbranched structure and multivinyl functionality[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50(4):629-637.

[3] Furukawa Y, Kotera M. Synthesis of fluorosilicone having highly fluorinated alkyl side chains based on the hydrosilylation of fluorinated olefins with polyhydromethylsiloxane[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40(18):3120-3128.

[4] Liu Jia, Shao Qian, Yang Xiongfa, et al. Preparation of methyl hydrogen silicone fluids via ring-opening copolymerization of D_4 with D_4^H catalyzed with rare earth solid super acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(4): 11-16(in Chinese).

刘 佳,邵 倩,扬雄发,等. 稀土固体超强酸催化 D_4 和 D_4^H 开环共聚合制备二甲基含氢硅油[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 11-16.

[5] Yashiro T, Kricheldorf H R, Schwarz G. Polymerization of cyclosiloxanes by means of triflic acid and metal triflates[J].Macromol Chem Phys, 2010, 211(12):1311-1321.

[6] Teng C J, Weber W P, Cai G P. Anionic and cationic ring-opening polymerization of 2,2,4,4,6,6-hexamethyl-8,8-divinylcyclotetrasiloxane[J]. Macromolecules, 2003, 36(14):5126-5130.

[7] Pibre G, Chaumont P, Fleury E, et al. Ring-opening polymerization of decamethylcyclopentasiloxane initiated by a superbases: kinetics and rheology[J]. Polymer, 2008, 49:

- [8] Mohorić I, Šebenić U. Anionic ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in emulsion above critical micelle concentration[J]. Polymer, 2011, 52: 1234-1240.
- [9] Reddy B M, Reddy G K, Rao K N, et al. Influence of alumina and titania on the structure and catalytic properties of sulfated zirconia: Beckmann rearrangement[J]. J Mol Catal Chem, 2009, 306:62-68.
- [10] Yang X F, Shao Q, Yang L L, et al. Preparation and properties of fluorine containing polysiloxanes obtained via ring-opening copolymerization of trifluoropropyltrimethylcyclotrisiloxane catalyzed by rare earth solid super acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2/\text{Ln}^{3+}$ [J]. Polym Int, 2012, 61: 1627-1633.
- [11] Yang X F, Yang Y N, Shao Q, et al. Hydrolysis of

- [12] Chen B, Zhan X L, Yi L M, et al. Cationic ring opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane initiated by acid treated bentonite[J]. Chin J Chem Eng, 2007, 15(5): 661-665.
- [13] Yang X F, Shao Q, Fang Q, et al. Synthesis of vinyl end-capped polydimethylsiloxane through ring opening polymerization of D₄ catalyzed by rare earth solid super acid SO₄²⁻/TiO₂/Ln³⁺ [J]. Polym Int, 2014, 63:347-351.
- [14] Yang X F, Shao Q, Yang L L, et al. Preparation and performance of high refractive index silicone resin-type materials for the packaging of light-emitting diodes[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127(3):1717-1724.

CAI Tianyu^{1,2}, DENG Jianguo², ZHOU Yuanlin¹, MA Chunyan², JI Lanxiang², BAI Xiaofeng²

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China)

Key words: strong acidic cation exchange resin; high viscosity; dimethicone; ring-opening polymerization

(上接第 07165 页)

QIN Haiming¹, WU Kunze¹, LI Junrong¹, QIAN Liying^{1,2}

(1.School of Light Industry and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China
University of Technology, Guangzhou 510640,China)

Key words: cellulose fabric; silver; washing resistance