

文章编号:1001-9731(2018)07-07166-04

NKC-9 催化 D₄ 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(D₄)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。研究结果表明, 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, 生产成本高。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、SO₄²⁻/M_XO_Y型固体超强酸等^[11-13]。酸性白土、SO₄²⁻/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(D₄)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。

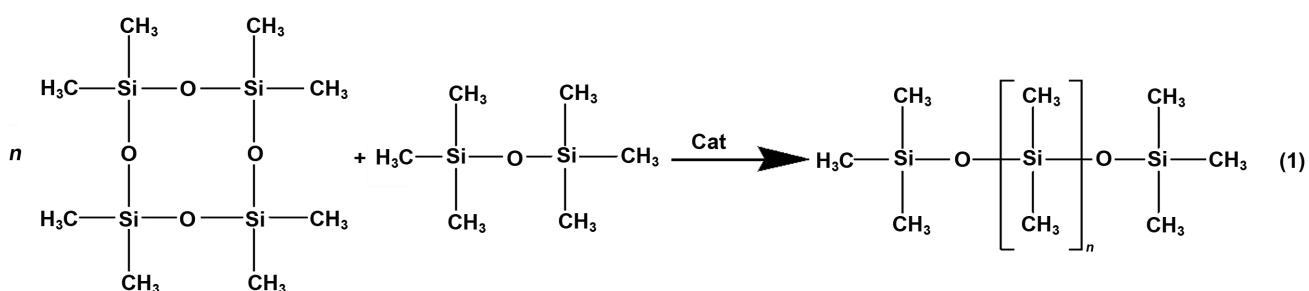
1 实验

1.1 主要原料

八甲基环四硅氧烷(D₄), 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 D₄, 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,氯代氯仿作溶剂;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 ℃,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 ℃,升温速率 10 ℃/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。

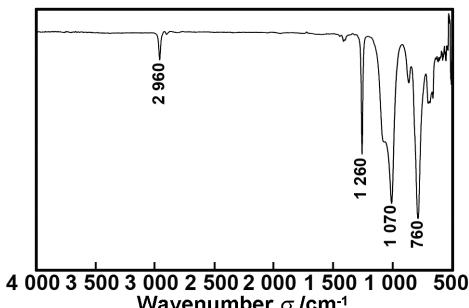


图 1 聚合物的红外谱图

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。

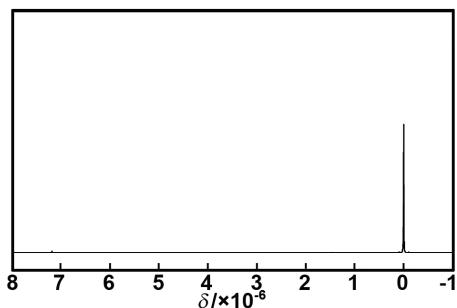


图 2 聚合物的核磁共振氢谱

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 ℃ 左右,聚合物才明显降解,表明二甲基硅油的热稳定性优良。

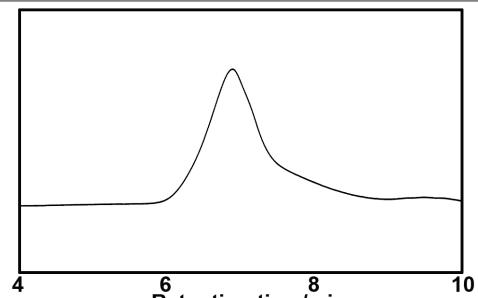


图 3 聚合物的凝胶渗透色谱图

Fig 3 SEC curve of the polymer

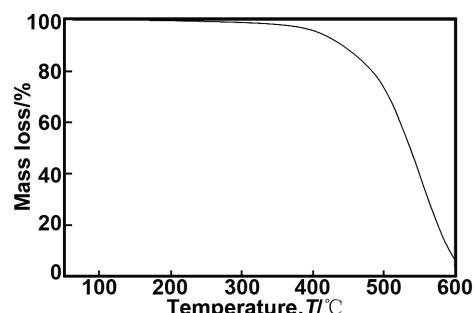


图 4 聚合物的热重分析图

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/mPa · 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 D₄ 50 g;催化剂量为单体质量的 7%;反应温度 80 ℃,在不同聚合时间下反应;封端剂用量 $n(D_4)$:
 $n(MM)=75$ 。

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 ℃ 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 ℃ 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-architectured 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,杨雄发,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] Fibre G, Chaumont P, Fleury E, et al. Ring-opening polymerization of decamethylcyclopentasiloxane initiated by a superbase: kinetics and rheology[J]. Polymer, 2008, 49:

234-240.

- [8] Mohorič I, Šebenik 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 SO₄²⁻/TiO₂/Ln³⁺ [J]. Polym Int, 2012, 61: 1627-1633.
- [11] Yang X F, Yang Y N, Shao Q, et al. Hydrolysis of

- methylphenyldioethoxysilane with rare earth superacid catalysts SO₄²⁻/TiO₂/Ln³⁺ [J]. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2012, 187:495-505.
- [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.

Preparation of high viscosity dimethicone with NKC-9 catalyzed D₄ ring-opening polymerization

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

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University

of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

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

Abstract: Here a convenient method for preparation of high viscosity dimethicone with ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and end-capped with hexamethyldisiloxane (MM) catalyzed with highly active and low corrosive strong acidic cation exchange resin(NKC-9) was explored. The influences of catalyst dosage, polymerization time, polymerization temperature and end-capped reagent on the polymerization were studied. The results exhibited that when n(D₄):n(MM)=75, catalyst dosage was 7wt% of the amount of D₄, polymerization temperature was 80 °C and its time was 3.5 h, the yield of the dimethicone obtained was 88.51% and the viscosity was 23 520 mPa · s.

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

(上接第 07165 页)

Preparation and properties of contact flexible electrode based on cellulose fiber fabric

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)

Abstract: Cellulose fiber fabric with excellent electrical conductivity was prepared by in situ silver plating method. The effects of AgNO₃ concentration, glucose content and temperature on the silver plating and conductivity of the fabric were investigated. The electrical conductivity, mechanical properties, hydrophobicity and coating combination of silver-plated cotton fabrics were analyzed by means of surface resistance test, tensile strength, contact angle and washing resistance. The surface resistance of the silver-plated cotton fabric is as low as 75 mΩ/□. The scanning electron microscope images show that the surface of the fiber is evenly covered with silver nanoparticles. After plated with silver, the hydrophilic surface of cellulose fibers is transformed into hydrophobic surfaces and the thermal stability and mechanical properties of cotton fabric are improved significantly. Conductive fabric has good washing resistance and is expected to be used as electrode material for wearable intelligent fabric.

Key words: cellulose fabric; silver; washing resistance