

丙烯酸十八酯改性硅油的合成研究

孙德业

(青岛科技大学, 山东青岛 266000)

摘要: 以含氢硅油和丙烯酸十八酯为原料、氯铂酸为催化剂, 通过硅氢加成反应合成了丙烯酸十八酯改性硅油。研究了催化剂用量、反应温度、反应时间和物料比等因素对反应的影响。通过正交实验和对相关因素的研究确定出反应的最佳条件: 温度 75℃, $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.1:1$, 铂用量为反应物质量的 0.008%, 反应时间 4 h, 溶剂用量是反应物质量的 30%; 由红外表征证实, 产物接枝上了丙烯酸十八酯。

关键词: 硅氢加成, 丙烯酸十八酯, 含氢硅油, 改性, 氯铂酸

中图分类号: TQ264.1+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2012) 03-0153-04

长链烷基改性硅油赋予硅油两类新的特性: 一是增强硅油的亲油性, 二是增强硅油的润滑性。长链烷基改性硅油优良的润滑性、憎水性、防污性、耐磨耗性以及有机材料的亲和性, 使其广泛应用于润滑剂、化妆品、消泡抑泡剂、脱膜剂、软化剂、表面活性剂、涂料添加剂、表面养护制剂及树脂改性等领域。随着烷基碳数的增加, 长链烷基硅油的熔点逐渐增高 (熔点范围 25 ~ 90℃)^[1]。C₈ ~ C₄₀ 的长链烷基能显著改善聚硅氧烷的物理和化学性质^[2]。基于聚硅氧烷链中的 Si—H 键与不饱和烯烃的硅氢加成反应可以将长链烷基引入到聚硅氧烷侧链^[3-5]。

本实验率先采用丙烯酸十八酯与含氢硅油进行硅氢加成反应, 合成了长链烷基改性硅油, 并探讨了合成反应的最佳条件。

1 实验

1.1 主要原料及仪器

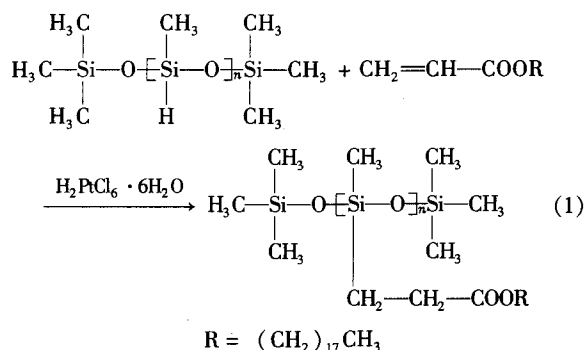
含氢硅油: 活性氢质量分数 1.6%, 黏度 50 mPa·s, 山东大易化工有限公司; 甲苯: AR, 烟台三和化学试剂有限公司; 丙烯酸十八酯: 酯化率 ≥ 98%, 济南太化化工有限公司; 氯铂酸: AR, 上海博景化工有限公司; 异丙醇: AR, 天津博迪化工有限公司。

恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 巩义英裕华中仪器厂; 量气管: 500 mL, 华东分析仪器厂; 循环水式真空泵: SH₂-D III, 巩义予华仪器有限责任公司; 傅立叶变换红外光谱仪:

TENSOR27, 德国 Bruker 公司。

1.2 丙烯酸十八酯改性硅油的制备

合成反应见式 1。



在配有通 N₂ 装置、搅拌器、温度计、温度控制仪及回流冷凝装置的 250 mL 四口烧瓶中, 加入一定量的甲苯、丙烯酸十八酯和含氢硅油, 缓慢升温至反应温度; 加入一定量的氯铂酸异丙醇溶液, 反应一定时间后, 减压蒸去甲苯, 得产物。

1.3 测试与表征

Si—H 键转化率 (R): Si—H 键能与碱性水溶液反应, 生成硅醇, 放出氢气 (化学反应见式 2); 采用量气管准确测量析出氢气的体积, 即可计算出 Si—H 键的含量。通过测定硅氢加成反应前后析出氢气的体积, 按式 3 即可计算出

收稿日期: 2011-11-25。

作者简介: 孙德业 (1986—), 男, 研究生, 主要从事精细化工方面的研究。E-mail: yinshumei@163.com。

Si—H 键的转化率。



$$R = \frac{n_0 - n}{n_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, n_0 、 n 分别为硅氢加成反应前后含氢硅油产生的氢气的量, mol。

红外光谱 (IR) 分析: 根据溶解性的不同, 以乙醇作溶剂, 加入反应产物中, 搅拌混合, 再用离心机将产物与剩余的单体沉淀分离; 提纯后, 做红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 合成丙烯酸十八酯改性硅油的正交实验

根据初步实验结果, 采用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验考察了物料比、催化剂用量、反应温度、反应时间和溶剂用量 5 个因素对 Si—H 键转化率的影响, 分别以 A、B、C、D、E 代表, 每个因素各选取 4 个水平 (见表 1)。

表 1 正交实验因素水平表¹⁾

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
物料比 (A)	0.9:1	1.0:1	1.1:1	1.2:1
催化剂用量 (B)/%	0.003	0.005	0.007	0.009
反应温 (C)度/℃	30	50	70	90
反应时间 (D)/h	2	3	4	5
溶剂用量 (E)/%	30	50	70	90

注: 1) 物料比是 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})$; 催化剂用量是指铂在反应物中的质量分数; 溶剂用量是相对于反应物的质量分数。

表 2 是正交设计与实验结果。从表 2 的极差分析结果可知, 各因素影响大小的顺序为: $C > B > A > D > E$; 较好的反应条件为 A2B4C3D2E1。

2.2 各因素对 Si—H 转化率的影响

在正交实验结果的基础上, 进一步研究各单因素对反应的影响, 以得到更合理的反应条件。由于因素 E (溶剂用量) 的影响较小, 因而未进一步研究。

2.2.1 反应温度对 Si—H 的转化率的影响

保持反应时间为 4 h、 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1:1$ 、铂用量为反应物质量的 0.008%、溶剂质量分数为 30%, 考察反应温度对转化率的影响, 结果如图 1 所示。

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交设计与实验结果

序号	A	B	C	D	E	转化率/%
1	1	1	1	1	1	29
2	1	2	2	2	2	57
3	1	3	3	3	3	77
4	1	4	4	4	4	73
5	2	1	2	3	4	47
6	2	2	1	4	3	55
7	2	3	4	1	2	82
8	2	4	3	2	1	92
9	3	1	3	4	2	69
10	3	2	4	3	1	81
11	3	3	1	2	4	57
12	3	4	2	1	3	60
13	4	1	4	2	3	62
14	4	2	3	1	4	78
15	4	3	2	4	1	69
16	4	4	1	3	2	61
均值 1	59.0	51.8	50.5	62.2	67.8	
均值 2	69.0	67.8	58.2	67.0	67.2	
均值 3	66.8	71.2	79.0	66.5	63.6	
均值 4	67.5	71.5	74.5	66.5	63.8	
极差	10.0	19.8	28.6	4.8	4.2	

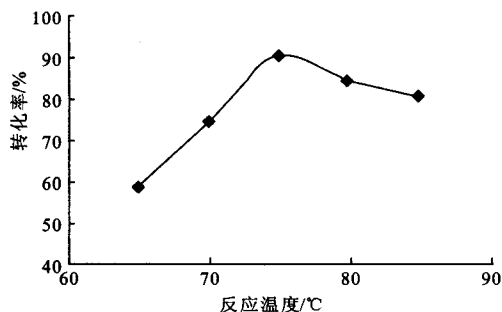


图 1 反应温度对 Si—H 转化率的影响

由图 1 可以看出, 在其它条件不变的情况下, 随着反应温度的提高, Si—H 的转化率逐渐提高; 但温度过高, 则不利于反应进行。这是由于硅氢加成反应是放热反应, 反应温度过高易使反应剧烈, 出现暴聚; 另外, 反应温度过高时丙烯酸酯的双键容易自聚。所以反应温度以 75℃ 为宜。

2.2.2 物料比对 Si—H 转化率的影响

保持反应时间为 4 h、反应温度为 75℃、铂用量为反应物质量的 0.008%、溶剂质量分数为 30%, 考察物料比对转化率的影响, 结果如图 2 所示。

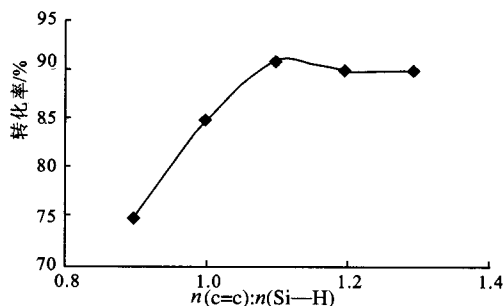


图2 物料比对 Si-H 转化率的影响

由图2可以看出,增大烯烃键与活性氢的量之比可以提高 Si-H 的转化率,但量之比超过 1.1:1 后 Si-H 的转化率变化不大;若两者的量之比小于 1:1 时, Si-H 键反应不完全,在减压蒸馏过程中易在催化剂的作用下自交联形成弹性体。因此, C=C 键与 Si-H 键的量之比选择 1.1:1。

2.2.3 催化剂用量对 Si-H 转化率的影响

保持反应温度为 75 °C、反应时间为 3 h、 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1:1$ 、溶剂质量分数为 30%,考察催化剂用量对转化率的影响,结果如图3所示。

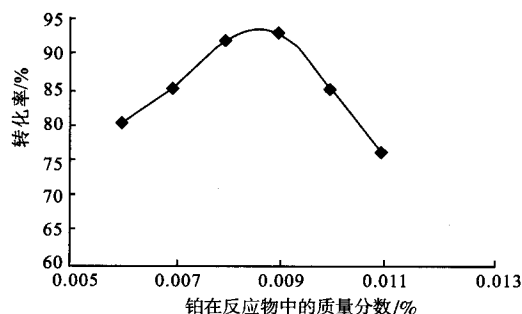


图3 催化剂用量对 Si-H 转化率的影响

从图3可以看出, Si-H 转化率随催化剂用量的增加先增后降,在铂用量为反应物质量的 0.008% ~ 0.009% 时达到最大。且催化剂用量过多时,易使反应体系暴聚,导致反应失败;增加催化剂用量在提高反应速率的同时,会使产物色泽加深,因此催化剂用量不宜过多。本实验中,铂用量控制在反应物质量的 0.008% 左右。

2.2.4 反应时间对 Si-H 的转化率的影响

保持 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1:1$ 、铂用量为反应物质量的 0.008%、反应温度为 75 °C、溶剂质量分数为 30%,考察反应时间对 Si-H 转化率的影响,结果如图4所示。

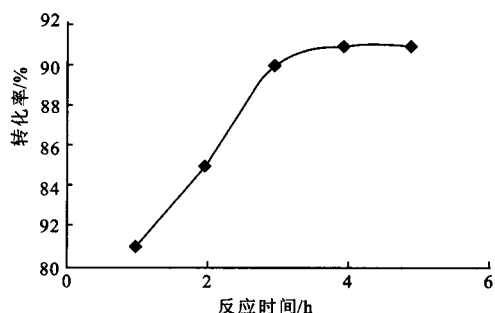


图4 反应时间对 Si-H 转化率的影响

从图4中可以看出,随着反应时间的延长, Si-H 转化率增大;反应超过 4 h 后, Si-H 转化率基本不变。因此,反应时间确定为 4 h。

2.3 产物的红外光谱表征

图5是产物及丙烯酸十八酯和含氢硅油的 IR 谱图。

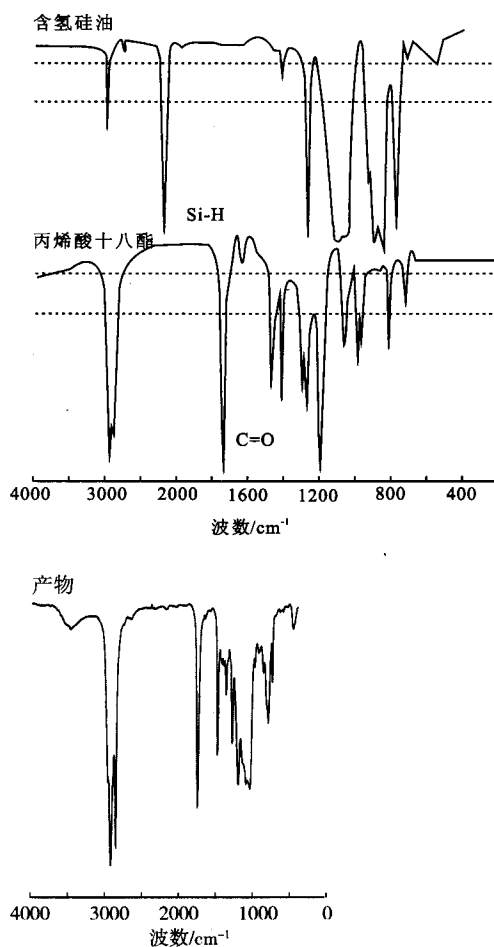


图5 含氢硅油、丙烯酸十八酯、产物的 IR 谱图

图5中,对比原料含氢硅油和丙烯酸十八酯的 IR 图谱,产物的 IR 图谱中在 2174 cm⁻¹ 附近的 Si-H 键特征吸收峰已消失,可见大部分 Si-H 已

参加了反应; $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰已很弱; 在 $1\,742\text{ cm}^{-1}$ 处出现很强的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰, 由此证明产物接枝上了长链烷基酯。

3 结论

以含氢硅油和丙烯酸十八酯为原料、氯铂酸为催化剂, 通过硅氢加成反应合成了丙烯酸十八酯改性硅油。通过正交实验和对相关因素的研究确定出反应的最佳条件: 温度 75°C , $n(\text{C}=\text{C})$: $n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1:1$, 铂用量为反应物质量的 0.008% , 反应时间 4 h , 溶剂用量是反应物质量的 30% ; 通过红外表征证实, 产物接枝上了丙烯酸十八酯。

参考文献

[1] 朱淮军, 廖洪流, 李凤仪. 长链烷基改性硅油的合成

及应用[J]. 化工新型材料, 2006, 34 (8): 26-28.

[2] HIERONIM M, AGATA W, MICHAL D. Silicone waxes - synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems[J]. J Mol Catal. A: Chem, 2006 (1-2): 141-148.

[3] 戴延凤, 李凤仪. 配位体在Ⅷ族金属催化硅氢加成反应中的作用[J]. 江西科学, 2004, 22 (4): 305-310.

[4] YU Q, YIN H. Kinetics of hydrosilylation of polyhydrosiloxane and polyether[J]. Chin J Chem Eng, 2006, 14 (4): 555-558.

[5] BOGDAN M. Catalysis by transition metal complexes of alkene silylation - recent progress and mechanistic implications[J]. Coord Chem Rev, 2005, 249 (21-22): 2374-2390.

Synthesis of Octadecyl Acrylate-modified Hydrogen-containing Silicone Oil

SUN De-ye

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, Shandong)

Abstract: Octadecyl acrylate-modified hydrogen silicone oil was synthesized by hydrosilylation of hydrogen-containing silicone oil and octadecyl acrylate using chloroplatinic acid as the catalyst. The effect of factors such as the amount of the catalyst, reaction time and temperature, and molar ratio of reactants on $\text{Si}-\text{H}$ conversion rate was investigated and the optimum reaction conditions were obtained as follows: the temperature at 75°C , $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1:1$, Pt catalyst amount at 0.008% , the reaction time of 4 h and the solvent amount of 30% . The product grafted with octadecyl acrylate was confirmed by the IR.

Keywords: hydrosilylation, octadecyl acrylate, hydrogen-containing silicone oil, modify

研发动态

XIAMETER®品牌新增液体硅橡胶、硅油产品

为帮助橡胶制品厂商缩短整体处理周期并优化生产效益, 道康宁公司旗下的 XIAMETER®品牌推出了 XIAMETER® RBL-9200 液体硅橡胶, 这是一系列低黏度的产品, 不仅能在低压状态下流入精密的模具腔内, 并可能减少模压设备工艺调整的需要。XIAMETER RBL-9200 LSR 系列产品可用于电气绝缘、键盘、索垫、垫圈和密封件等用途; 由于可直接与食品接触, 因此也可用于生产刀铲、锅盆的把手, 以及可能代替婴儿奶瓶的奶嘴和橡皮奶嘴等乳胶制品 (可析出测

试待定)。

为更好地满足头发护理类解决方案日益增长的需求, 道康宁公司的 XIAMETER®品牌推出 XIAMETER® PMX-1502 硅油。XIAMETER® PMX-1502 硅油是质量分数约 25% 的超高黏度聚二甲基硅氧烷醇胶溶于挥发性碳氢化合物和低摩尔质量聚二甲基硅氧烷载液而形成的混合物。当它用于无水护发精华素 (毛鳞片油) 时, 具有良好的配方灵活性和极佳的光泽度; 而当它用于水溶性免洗护发素配方时, 可提高卷度控制, 加强并改善功效。目前, 全球的护发产品中, 大约有 60% 含有一种以上有机硅成分, 这在护发素、护理剂和染发剂中尤为常见。 (沈佳霓)