

科研与开发

利用硅氢加成反应合成水溶性聚醚硅蜡

张建雨¹, 康晓丽¹, 冯跃跃², 杨顺立², 冯强², 阚冬梅²

(1. 华东理工大学能源化工系, 上海 200237; 2. 上海焦耳蜡业有限公司, 上海 201717)

摘要:以不饱和聚醚和低含氢硅油为原料, 氯铂酸为催化剂, 利用硅氢加成反应合成聚醚硅蜡。研究了原料配比、催化剂用量、反应时间、反应温度对硅氢键转化率和产品性能的影响, 确定最佳反应条件为: 双键与硅氢键摩尔比 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.2:1.0$, 烯丙醇聚氧烷基醚(F6)与烯丙基醇聚氧乙烯醚(APEG)的摩尔比 $n(\text{F6}):n(\text{APEG})=2.5:1.0$, 催化剂与双键摩尔比 $n(\text{Pt}):n(\text{C}=\text{C})=1.726:10^6$, 反应温度 115°C , 反应时间 7 h。并对合成产物进行了红外表征, 结果表明聚醚已被接枝到聚硅氧烷主链上。

关键词:硅氢反应; 聚醚硅蜡; 水溶性; 含氢硅油; 铂配合物催化剂

中图分类号: TQ645.9+3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0034-03

Preparation of water-soluble polyether-silicone wax by hydrosilylation

ZHANG Jian-yu¹, KANG Xiao-li¹, FENG Yue-yue², YANG Shun-li², FENG Qing², KAN Dong-mei²

(1. Department of Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Joule Wax Industry Co., Ltd., Shanghai 200237, China)

Abstract: Polyether waxes are hydrosilylated from polyhydrosiloxane and polyether in the presence of chlorine platinum acid as catalyst. The effects of factors, such as molar ratio of reactants, dosage of the catalyst, reaction time and temperature on Si—H conversion rate and performance of products are investigated as well. The optimal experimental conditions are as follows: the molar ratio of $\text{C}=\text{C}$ to Si—H is 1.25:1.00, the molar ratio of F6 to APEG is 2.5:1.0, the molar ratio of Pt to $\text{C}=\text{C}$ is 1.726:10⁶, reaction temperature is 115°C , reaction time is 7 hours. The structure of the product is determined by FT-IR and the results indicate that the polyether grafts in the chain of polysiloxane.

Key words: hydrosilylation; polyether silicone wax; water solubility; polyhydrosiloxane; platinum catalyst

聚醚硅蜡兼具水溶、油溶性, 它既具有传统硅氧烷类产品的各项优异性能, 如耐高低温、抗老化等, 同时又具有聚醚链段提供的润滑作用、良好的铺展性等特殊性质, 因而得到了广泛应用^[1], 可用作纺织助剂、消泡剂、亲水整理剂及化妆品添加剂等^[2-4]。聚醚硅蜡是一种聚醚(分子质量 1 500 ~ 2 500)改性有机硅油, 其利用聚硅氧烷中的 Si—H 键与聚醚中的 $\text{C}=\text{C}$ 键发生硅氢加成反应, 可以将聚醚引入到聚硅氧烷链上^[5]。笔者采用含氢硅油和不饱和聚醚为原料, 在氯铂酸为催化剂的作用下合成聚醚硅蜡。此工艺副反应少, 反应条件温和, 易于控制。

1 实验部分

1.1 主要原料

含氢硅油(202)、八甲基环四硅氧烷(D₄)、六甲基二硅氧烷(MM), 均购自江西星火有机硅厂; 酸性阳离子树脂催化剂(A-15), 罗门哈斯公司; F6 和 APEG 均购自江苏省海安石油化工厂; 氯铂酸催化剂。

1.2 分析仪器及分析方法

采用 SYD-270A 润脂滴点试验器测定产品的滴点; 采用 Nicolet Magna-IR550 型红外色谱仪测定产品的红外谱图; 采用质量分数为 1% 的聚醚蜡水溶液测定浊点^[6]; 采用化学滴定法测定并计算 Si—H 转化率^[7]。

1.3 合成步骤

1.3.1 低含氢硅油的制备

向 250 mL 四口烧瓶里加入含氢硅油、D₄、MM 和 A-15, 在 70 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 下反应 8 h, 再过滤除去 A-15, 减压蒸馏脱除低沸物, 得到低含氢硅油。

1.3.2 水溶性聚醚硅蜡的合成

在装有搅拌器、温控装置和冷凝器的四口烧瓶里计量投入含氢硅油、不饱和聚醚, 缓慢升温至原料全部融化后加入催化剂, 并缓慢升温至 115°C , 恒温反应 7 h。升温减压蒸馏除去未反应原料, 得到产物水溶性聚醚硅蜡。

2 结果与讨论

2.1 产品结构表征

图 1 为产品聚醚蜡的红外光谱图。由图 1 可以

看出主要吸收峰的归属:2 870 ~ 2 970 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的逆对称振动吸收峰;3 504 cm^{-1} 为O—H的振动吸收峰;1 466 cm^{-1} 为甲基和亚甲基的逆对称变形振动吸收峰;1 355 ~ 1 375 cm^{-1} 为甲基的对称变形振动吸收峰;1 245 ~ 1 280 cm^{-1} 为Si—CH₃伸缩振动吸收峰;1 115 cm^{-1} 处出现的宽峰为C—O—C的伸缩振动峰。表明产品中存在醚键和聚硅氧烷链,而谱图中Si—H键的特征吸收峰2 164 cm^{-1} 和C=C键的特征吸收峰1 642 cm^{-1} 均不明显,可以说明聚醚硅蜡的合成反应已基本完成。

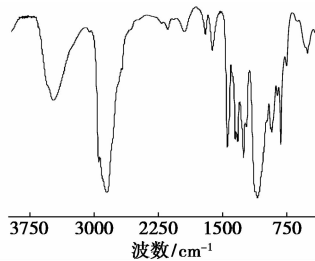


图1 产品的红外光谱图

2.2 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})$ 对产品的影响

在反应时间为6 h,反应温度115 $^{\circ}\text{C}$,含氢硅油的含氢质量分数为1.36%, $n(\text{Pt}):n(\text{C}=\text{C})=1.726:10^6$, $n(\text{F6}):n(\text{APEG})=2.5:1.0$, $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})$ 对产品滴点、浊点和Si—H键转化率的影响见图2。由图2可以看出增大碳碳双键与活性氢的摩尔比可提高产品的滴点、浊点和硅氢键的转化率,当碳碳双键与活性氢的摩尔比超过1.2:1.0时,继续增大碳碳双键与活性氢的摩尔比不能提高产品的滴点、浊点和硅氢键的转化率。理论上,碳碳双键与含氢硅油中的活性氢以1.0:1.0的摩尔比参加反应,当碳碳双键与含氢硅油中的活性氢的摩尔比小于1.0:1.0进行反应时,硅氢键处于过量状态,而硅氢键在升温过程中在铂配合物催化剂的存在下容易自交联形成弹性体,因此在合成聚醚硅蜡的过程中,为

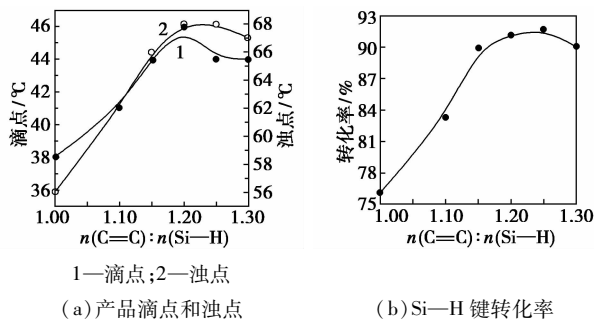


图2 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})$ 对产品滴点、浊点和Si—H键转化率的影响

保证反应完全,碳碳双键与活性氢的摩尔比应大于1.0:1.0,反应结束后未反应的聚醚可通过减压蒸馏分离。由图2可以得出烯键与硅氢键的最佳摩尔比为1.2:1.0。

2.3 $n(\text{F6}):n(\text{APEG})$ 对产品的影响

固定其他反应条件不变,考察2种聚醚摩尔比不同对产品的滴点、浊点和硅氢键转化率的影响,结果见图3。由图3可以看出,随着F6与APEG摩尔比的增大,产品的滴点、浊点和硅氢键转化率呈上升趋势。当F6与APEG的摩尔比超过2.5:1.0时,产品的滴点略有下降趋势,浊点变化不明显,硅氢键转化率也略有下降。实验中分别取F6和APEG进行单独反应,由F6制得的聚醚硅蜡颜色白,黏度小,但其滴熔点低,室温下呈半液体状;由APEG制得的聚醚硅蜡滴熔点高,室温下呈固体状,但其黏度大,颜色黄。因此,为了使聚醚硅蜡有更优异的外观和性质,实验中选取2种聚醚混合投料,且F6与APEG的最佳摩尔比为2.5:1.0。

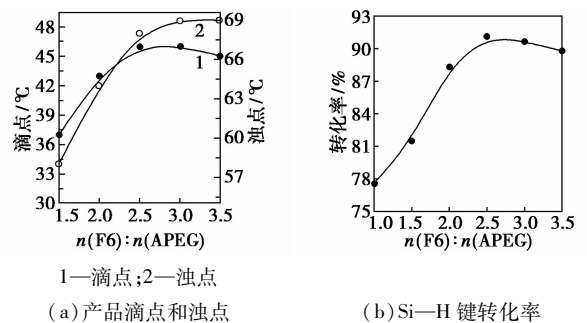


图3 $n(\text{F6}):n(\text{APEG})$ 对产品滴点、浊点和Si—H键转化率的影响

2.4 催化剂用量的影响

固定其他反应条件不变,考察催化剂用量对产品滴点、浊点和硅氢键转化率的影响,结果见图4。由图4可以看出,当催化剂与碳碳双键摩尔比低于1.726:10⁶时,随着催化剂用量的增加,产品的

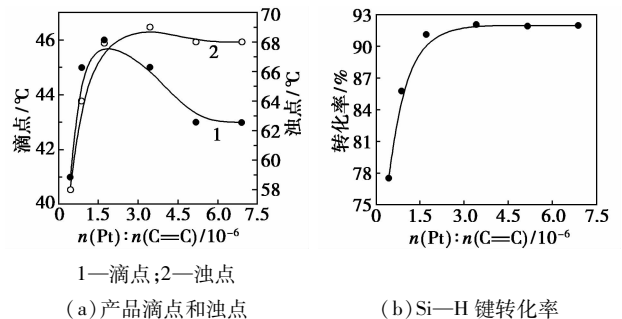


图4 $n(\text{Pt}):n(\text{C}=\text{C})$ 对产品滴点、浊点和Si—H键转化率的影响

滴点、浊点和硅氢键转化率都呈大幅上升趋势。当催化剂与碳碳双键的摩尔比超过 $1.726:10^6$ 时,产品的滴点呈下降趋势,浊点和硅氢键转化率变化不大。因为在较高浓度的催化剂作用下,含氢硅油能够自交联形成弹性体,合成反应的副反应增多,影响产品的质量,此外,在催化剂浓度较高的情况下,反应后期体系还原产生的大量铂黑易导致产品的颜色加深,因此催化剂与碳碳双键的摩尔比为 $1.726:10^6$ 为最佳催化剂用量。

2.5 反应温度对产品的影响

其他反应条件不变,考察反应温度对产品的滴点、浊点和硅氢键转化率的影响,结果见图5。由图5可以看出,当反应温度低于 115°C 时,产品的滴点、浊点和硅氢键转化率随着反应温度的升高有明显增大。由于铂催化剂硅氢加成反应为强放热反应,当反应温度超过 115°C 时,反应剧烈,不易控制,且高温引发的热氧化还原反应以及硅氢键自交联反应会使体系颜色加深,产物复杂化,黏度增大,从而影响产品的质量。因此,综合以上因素考虑,合成聚醚硅蜡的最佳温度为 115°C 。

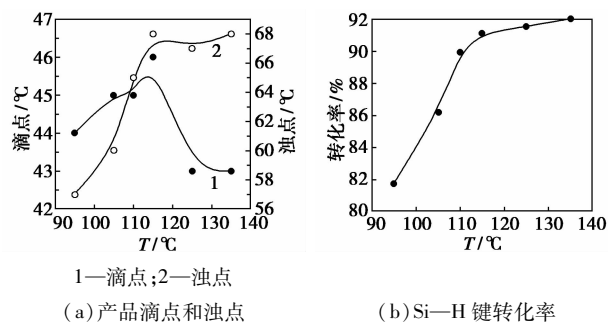


图5 反应温度对产品滴点、浊点和 Si—H 键转化率的影响

2.6 反应时间对产品的影响

固定其他反应条件不变,考察反应时间对产品滴点、浊点和硅氢键转化率的影响,结果见图6。由图6可以看出,随着反应时间的增加,产品的滴点、浊点和硅氢键的转化率均增大,当反应超过7 h后,产品浊点变化不大,滴点反而有下降趋势,而硅氢键

转化率变化也不明显,表面反应已基本进行完全。因此,合成聚醚硅蜡的最佳反应时间为7 h。

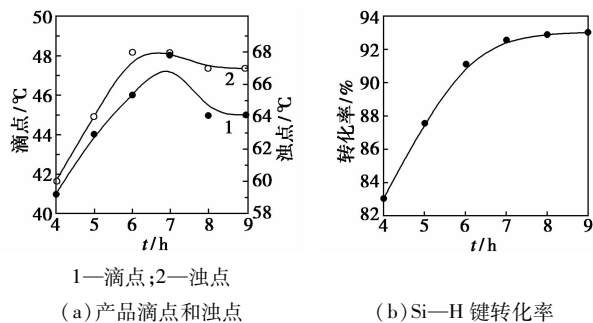


图6 反应时间对产品滴点、浊点和 Si—H 键转化率的影响

3 结语

采用氯铂酸作为催化剂合成聚醚硅蜡,其工艺有如下优点:反应时间短,副产物少,条件温和,反应易于控制,产品颜色可通过实验条件控制等。通过实验,得到合成聚醚硅蜡的最佳反应条件为: $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.2:1.0$, $n(\text{F6}):n(\text{APEG})=2.5:1.0$, $n(\text{Pt}):n(\text{C}=\text{C})=1.726:10^6$, $T=115^\circ\text{C}$, $t=7\text{ h}$ 。

参考文献

- [1] 陈晓红. 聚硅氧烷表面活性剂的研究进展及应用[J]. 应用化学产品科学, 1997, 20(5): 4-7.
- [2] 张华. 聚硅氧烷系表面活性剂在化纤助剂中应用[J]. 表面活性剂工业, 1991(2): 46-48.
- [3] 董永春. 聚硅氧烷类纺织助剂及应用[J]. 辽宁化工, 1993, 22(4): 11-16.
- [4] 胡耿源, 冯锡澄. 高效消泡剂含硅聚醚的合成及其在印染中的应用[J]. 精细石油化工, 1988(6): 16-20.
- [5] 克诺特·韦尔弗里德, 波特·托马斯. 具有 Si—H 基团有机硅化合物与具有烯烃双键的化合物进行加成反应的方法: 中国, 200410085592. 8[P]. 2005-05-25.
- [6] 李小霞. 环氧乙烷环氧丙烷共聚醚大单体的合成及其与有机硅的接枝[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [7] 冯圣玉, 张洁. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 395-396. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。