

利用二甲基二氯硅烷、三甲基一氯硅烷 共水解制备低黏度硅油

李晓光, 冯 波

(吉林医药学院药理学系, 吉林 吉林 132013)

摘要: 利用二甲基二氯硅烷(M_2)、三甲基一氯硅烷(M_3)通过水解、脱水、调聚、脱除低分子反应制备低黏度硅油, 介绍了该工艺的流程, 试验确定了低黏度硅油的最佳工艺。可根据要求, 通过该工艺生产出黏度为 $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ 中的不同黏度值的低黏度硅油。

关键词: 硅油; 水解; 调聚; 二甲基二氯硅烷; 三甲基一氯硅烷

中图分类号: TQ170.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)07-0058-03

Producing silicon oil of low viscosity with cohydrolysis of dimethyl dichlorosilane and trimethyl chlorosilane

LI Xiao-guang, FENG Bo

(Department of Pharmacology, Jilin College of Medical & Pharmacy, Jilin 132013, China)

Abstract: Silicon oil of low viscosity is produced mainly through hydrolysis, dehydrolysis, polymerization and deprivation of low molecular reaction with dimethyl dichlorosilane and trimethylchlorosilane, The technological process is introduced. And the optimal thechnological process for silicon oil of low viscosity is obtained through experiments. According to the need, different viscosity of $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ of silicon oil of low viscosity could be produced by the technology.

Key words: siliconoil; hydrolyze; polymerize; dimethyldichlorosilane; trimethylchlorosilane

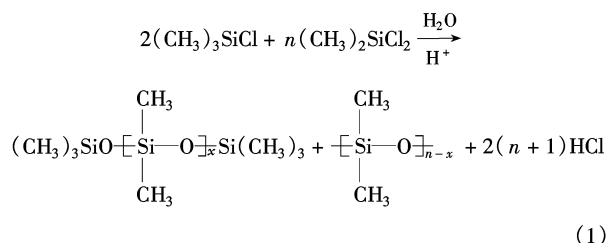
低黏度二甲基聚硅氧烷俗称低黏度二甲硅油, 是无色透明、无味、无臭的液体, 状态可从水状变为饴糖状, 黏度为 $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$, 可根据使用要求制成不同黏度, 具有良好的耐热性、耐低温性, 其表面张力小, 疏水性、电器绝缘性、溶解性好, 并具有润滑性、抗氧化稳定性和生理惰性^[1-3]。国内目前主要采用环体加封头剂调聚、脱除低分子路线制得, 此路线成本高, 黏度不易控制^[3-6]。笔者通过采用二甲基二氯硅烷(M_2)、三甲基一氯硅烷(M_3)共水解, 然后脱水、调聚、脱除低分子反应而制得低黏度硅油, 该工艺易于控制, 产品黏度分布范围窄, 成本低、效益高。此项成果首创国内工业化, 产品广泛用于机械工业、电子工业、日用化工、医疗等众多领域。

1 试验方法及原料

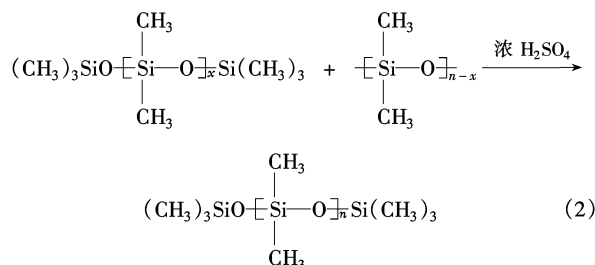
1.1 基本原理

M_2 和 M_3 共水解, 采用浓硫酸脱除水, 再用浓硫酸调聚, 真空脱除低分子物质后制得系列低黏度硅油, 黏度的大小由 M_2 和 M_3 的不同配比进行调配, 反应方程式如下^[1-2]:

水解反应



调聚反应



1.2 试验方法

1.2.1 水解试验

在装有回流冷凝器、搅拌器、温度计、滴液瓶的水解反应釜中加入适量水, 并在滴液瓶中加入适量的 M_2 和 M_3 单体, 然后升温加热水解反应釜, 并开

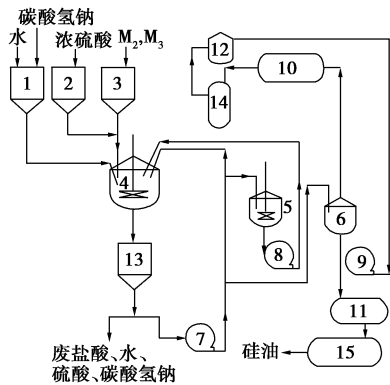
始搅拌,在温度为 34℃ 时开始滴加 M₂ 和 M₃ 混合液体,水解温度控制在 (34 ± 1)℃ 为宜,滴加完混合液体后,恒温搅拌 0.5 h,油水分离除去盐酸,再将水解产物用碳酸氢钠碱洗、水洗至中性。

1.2.2 调聚试验

将水解产物一次性加入调聚釜并开始搅拌,加入适量浓硫酸,升温至 (49 ± 1)℃,恒温 0.5 h 分离除水后,再次加入至调聚釜中,搅拌并加入适量浓硫酸,升温至 80℃,恒温 1 h 后再升温至 100 ~ 120℃,恒温 2 h 后降温至室温,用碳酸氢钠、水,碱洗、水洗至中性。

1.2.3 脱低试验

试验工艺流程如图 1 所示。



1—碳酸氢钠、水贮罐;2—浓硫酸贮罐;3—M₂、M₃ 单体罐;
4—水解、中和、脱水、调聚综合利用釜;5—调聚釜;6—脱低釜;
7,8—物料输送泵;9—真空泵;10,11—冷却器;12—缓冲罐;
13—分层器;14—低分子罐;15—成品罐

图 1 利用 M₂、M₃ 共水解制备低黏度硅油
工艺流程简图

将调聚产物一次全加入脱低釜,升温至 40℃,开动真空泵,减压脱除低分子物质。真空度为 0.05 ~ 0.09 MPa,当温度升至 170 ~ 200℃ 时恒温至无流出物为止,然后降温至室温,得到低黏度硅油产品。脱除的低分子物加入调聚釜循环利用。

1.3 试验原料

试验所用原料规格及来源如表 1 所示。

表 1 试验用原料及规格

名称	规格	生产单位
M ₂	≥99% (质量分数)	中国石油吉化公司 103 厂
M ₃	≥98% (质量分数)	中国石油吉化公司 103 厂
水	工业级	中国石油吉化公司 103 厂
碳酸氢钠	工业级	中国石油吉化公司联合化工厂
浓硫酸	工业级	中国石油吉化公司 101 厂

2 试验结果及分析

2.1 试验结果

产品质量指标如表 2 所示,试验记录如表 3 所示。

表 2 产品质量标准

指标	标准
外观	无色、透明油状液体
运动黏度/mm ² ·s ⁻¹	10 ~ 100
相对密度(25℃)	0.90 ~ 0.96
折光率(25℃)	1.39 ~ 1.40
闪点(开口杯法)/℃	≥150

表 3 M₂ 和 M₃ 单体共水解制备低黏度硅油的试验数据

水解试验		调聚试验			脱低试验		产品硅油 质量/g	黏度/ mm ² ·s ⁻¹	水解方式
V(M ₂): V(M ₃)	V(单体混合物): V(水)	调聚温度/ ℃	调聚产物 质量/g	调聚时间/ h	脱低真空度/ MPa	脱低温度/ ℃			
2:1	1:2	98 ± 1	45.3	2	0.05	99	37.5	4.05	正水解
4:1	1:2	98 ± 2	68.1	3	0.09	170	65.3	10.04	正水解
4:1	1:2	98 ± 2	67.5	3	0.09	170	63.5	10.31	正水解
4:1	1:2	98 ± 2	68.3	2	0.09	170	65.4	8.50	正水解
4:1	1:2	98 ± 2	68.1	2	0.09	170	64.9	8.70	正水解
4:1	1:2	98 ± 2	68.4	2	0.09	150	66.7	7.90	正水解
5:1	1:2	98 ± 1	53.5	3	0.09	99	56.3	12.53	逆水解
5:1	1:2	98 ± 1	53.4	3	0.05	206	46.5	13.05	逆水解
5:1	1:2	98 ± 1	53.8	3	0.09	150	47.5	9.43	正水解

续表

水解试验		调聚试验			脱低试验		产品硅油 质量/g	黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	水解方式
$V(M_2):$ $V(M_3)$	$V(\text{单体混合物}):$ $V(\text{水})$	调聚温度/ $^{\circ}\text{C}$	调聚产物 质量/g	调聚时间/ h	脱低真空度/ MPa	脱低温度/ $^{\circ}\text{C}$			
10:1	1:2	98 ± 2	60.5	3	0.05	230	58.3	21.15	正水解
10:1	1:2	98 ± 2	60.1	3	0.05	200	60.3	19.91	正水解
10:1	1:2	98 ± 2	59.8	3	0.09	170	59.4	18.85	正水解
11:1	1:2	98 ± 1	61.1	3	0.05	178	53.6	45.95	正水解
11:1	水过量	98 ± 1	54.9	3	0.09	150	47.9	20.68	逆水解
11:1	1:2	123 ± 2	61.2	3	0.05	242	50.1	54.86	正水解
12:1	1:2	98 ± 1	62.8	3	0.05	196	59.5	50.77	正水解
12:1	1:2	123 ± 2	61.7	3	0.09	170	57.8	48.30	正水解
12:1	1:2	113 ± 2	62.5	3	0.09	170	59.1	49.50	正水解
13:1	1:2	123 ± 2	67.8	3	0.09	154	63.3	85.78	正水解

注:①水解试验温度为 $(34 \pm 1)^{\circ}\text{C}$;②脱水反应中 $m(\text{水解物}):m(\text{浓硫酸}) = 2\ 500:1$,脱水温度 $(49 \pm 1)^{\circ}\text{C}$,脱水真空度 0.09 MPa;③ $m(\text{调聚试验脱水产物}):m(\text{浓硫酸}) = 1\ 250:1$,调聚反应压力为微压。

2.2 数据分析

2.2.1 影响低黏度硅油黏度及收率的因素

(1)在适宜的水解、脱水、调聚、脱除低分子操作条件下,单体 M_2 与 M_3 的体积比值越大,产品黏度越高。

(2)水解温度过低,水解不充分,产品收率低;水解温度过高,水解产物黏度大,产品收率也低且后处理困难,有碍进一步生产;最佳水解温度以 $(34 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 为宜。

(3)调聚温度对产品黏度影响较大,温度过低,聚合效果差且黏度低;温度过高产品收率低,浓硫酸易发生碳化现象,且产品黏度不稳定。最佳调聚温度为 $95 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 。

(4)调聚时间短,产物聚合效果差,产品收率低,调聚时间过长又浪费能源,造成成本过高,最佳调聚时间以 3 h 为宜。

(5)脱低真空度越大,脱低温度相对降低,产品闪点、产品黏度与脱低真空度、脱低温度成正比。

(6)逆水解比正水解产品黏度高,但正水解比逆水解反应易于控制温度,为此水解方式应该采用正水解方式。

2.2.2 最适宜操作条件

单体 M_2 与 M_3 体积比值可根据用户所需黏度要求适当调配,单体混合物与水体积比 1:2 为宜;水解最佳温度为 $(34 \pm 1)^{\circ}\text{C}$;脱水剂浓硫酸占水解物

0.04% ~ 0.05%;脱水温度 $(49 \pm 1)^{\circ}\text{C}$;脱水真空度 0.09 MPa;聚合催化剂浓硫酸占聚合物 0.08% ~ 0.10%;黏度为 10、20 mm^2/s 硅油聚合温度为 $(98 \pm 2)^{\circ}\text{C}$,黏度为 50 mm^2/s 硅油的聚合温度为 $(113 \pm 2)^{\circ}\text{C}$;聚合时间 3 h 为宜;脱低真空度 0.09 MPa;脱低温度根据用户对闪点要求控制在 150 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结语

经过初试、正交试验、复试、中试生产,按最佳工艺条件进行操作,可通过本工艺生产出黏度为 10 ~ 100 mm^2/s 不同黏度值的低黏度硅油。该产品已销往全国各地,产品质量完全符合各领域用户需求。从经济效益分析,二甲基二氯硅烷单体与三甲基氯硅烷单体共水解路线比八甲基环四硅氧烷路线流程短、成本低、效益高、黏度分布范围窄、易于控制,可操作性强,适宜工业化生产。

参考文献

- [1] 诺尔 W. 硅烷化学与工艺学[M]. 中国科学院兰州化学物理研究所,译.北京:科学出版社,1978.
- [2] 杜作栋. 有机硅化学[M]. 北京:高等教育出版社,1990.
- [3] 幸综民. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京:科学出版社,2000.
- [5] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京:科学出版社,1998.
- [6] 晨光化工研究院. 有机硅单体及聚合物[M]. 北京:化学工业出版社,1986. ■