

技术专论

聚硅氧烷添加剂的合成研究

汪洋¹, 黄春雨², 刘秀生¹, 刘兰轩¹

(1. 武汉材料保护研究所, 武汉 430030; 2. 铁道部驻武汉车辆验收室, 武汉 430212)

摘要: 聚烷氧基硅氧烷一般是由正硅酸甲酯或正硅酸乙酯水解缩聚制得。选择了反应活性小, 水解速度较易控制的正硅酸乙酯, 制备了稳定的聚乙氧基硅氧烷。简要介绍了正硅酸乙酯水解缩聚的反应机理, 分析了水用量和催化剂用量对合成反应以及产物的影响。

关键词: 正硅酸乙酯; 水解; 缩聚; 聚烷氧基硅氧烷

中图分类号: O621.25*2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)01-0078-04

Synthesis of Polysiloxane Additives

WANG Yang¹, HUANG Chun-yu², LIU Xiu-sheng¹, LIU Lan-xuan¹

(1. Wuhan Research Institute of Material Protection, Wuhan 430030, China;

2. Wuhan Vehicle Acceptance Office of the Ministry of Railway, Wuhan 430030, China)

Abstract: Polyalkoxysiloxane is usually synthesized through hydrolyzation and polymerization reaction by using TMOS or TEOS as raw materials. TEOS was selected to synthesize the stabilized polyethoxysiloxane for low activity and hydrolysis rate can easily control. The reaction mechanism was introduced. Effects of the usages of water and catalyst on synthesis reaction and products were analyzed.

Key words: tetraethoxysilane; hydrolysis; polycondensate; polyalkoxysiloxane

聚烷氧基硅氧烷是烷氧基硅化合物部分水解缩合的产物, 其中含有大量的硅烷氧基, 赋予它许多特殊的功能。近几年来, 聚烷氧基硅氧烷在许多领域得到了研究和应用, 它可以作为硅橡胶的新型室温增强交联剂^[1]; 将其添加到涂料中, 能明显改善有机涂层的耐磨损性、抗沾污性、抗划伤性及附着

力等性能^[2]。

聚烷氧基硅氧烷一般是由正硅酸甲酯或正硅酸乙酯水解缩聚制得, 正硅酸甲酯的水解缩合反应快, 较难控制, 反应重复性差, 易发生凝胶。笔者选择了反应活性小, 水解速度较易控制的正硅酸乙酯制备了稳定的聚乙氧基硅氧烷。简要介绍了正硅酸乙酯水

收稿日期: 2010-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(50775163)

作者简介: 汪洋(1984—), 男, 湖北人, 硕士研究生, 主要研究方向为涂料与涂装。

解缩聚的反应机理,分析了正硅酸乙酯用量、水用量、催化剂用量对合成反应以及产物稳定性的影响情况。

1 实验

1.1 主要试剂

1) 正硅酸乙酯:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

2) 无水乙醇:分析纯,上海振兴化工一厂。

3) 盐酸:分析纯,武汉华松精细化工有限公司。

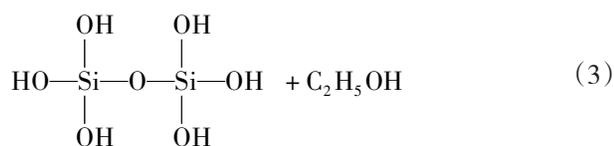
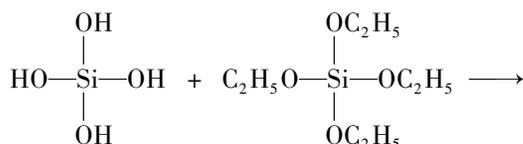
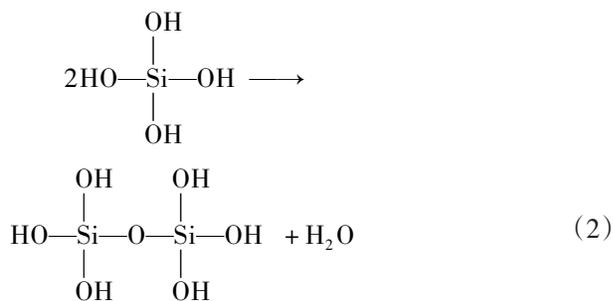
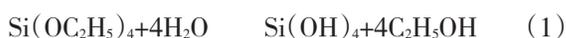
1.2 聚乙氧基硅氧烷的合成

在装配有搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中加入正硅酸乙酯和适量无水乙醇,搅拌均匀后,逐渐滴加适量盐酸和去离子水的混合溶液并搅拌。滴加完成后,常温下搅拌1 h后加热至60 ℃,保温3 h。升温至120 ℃蒸乙醇,蒸至无液体滴出后于150 ℃保温2 h,得到澄清透明液体产物。

2 结果与讨论

2.1 正硅酸乙酯的部分水解缩聚反应

一般1 mol的正硅酸乙酯完全水解需要4 mol的水,见式(1)。水解得到的硅酸之间或者硅酸与正硅酸乙酯之间发生缩合反应,形成Si—O—Si键,见式(2), (3),然后形成的低聚物进一步聚合,形成三维网状结构^[3]。



通过控制水与正硅酸乙酯的物质的量的比在1左右,使正硅酸乙酯部分水解缩聚形成高分子量的线型聚合物。在水量较少时,水不能保证正硅酸乙酯充分水解,因此在经过第1阶段的水解后,速度会明显放慢,需依靠硅醇盐脱水聚合产生的水继续水解,聚合以脱醇聚合为主,反应受水解控制。由于空间位阻效应的作用,水解过程一般容易在硅氧键的末端进行。因此通过不断地水解和缩合,逐步形成长链的硅氧键线型聚合物^[4]。

2.2 催化剂及用量对水解缩聚反应的影响

正硅酸乙酯水解和缩合可以在酸或碱催化下进行。水解过程较复杂,在2种不同的催化剂作用下,反应机理大不同。在酸性条件下, H^+ 首先进攻正硅酸乙酯分子中的一个—OR基团并使之质子化,造成电子云向该—OR基团偏移,使硅原子核的另一侧面空隙加大并呈亲电性,负电性较强的阴离子因此得以进攻硅原子,使正硅酸乙酯水解^[5]。

笔者选用了常用的盐酸作催化剂,用盐酸调节水的pH值,在不同的酸度情况下进行了实验,得到了不同状态的产物。不同盐酸用量下所得合成产物的状态见表1。

表1 不同pH值下产物状态

Table 1 The appearance of products under different pH

pH值	1	2	3	4
产物状态	黄色浑浊液体	黄色浑浊液体	黄色透明液体	无色澄清透明液体

根据反应产物状态看出,在pH=4的情况下,能得到比较稳定的部分水解缩聚产物。因为正硅酸乙酯与水的反应涉及到水解和缩合两步,在强酸性条件下,水解反应随酸度的增加而降低,而缩合反应则随酸度的增加而完全,此时水解慢、缩聚快,极易生成不相容的聚合物。在低酸条件下,水解快而缩聚慢。

2.3 聚乙氧基硅氧烷的红外光谱分析

图1是正硅酸乙酯和反应产物聚乙氧基硅氧烷

的红外光谱。在聚乙氧基硅氧烷的红外谱线中, 1 080 cm^{-1} 处的峰相比反应物正硅酸乙酯明显变宽, 这是由于反应生成 Si—O—Si 键, 在 1 080 cm^{-1} 处 Si—O—Si 和 Si—O—C 伸缩振动吸收峰发生叠加, 从而使此处的峰变宽。因此红外光谱图证实正硅酸乙酯的水解缩合产物聚乙氧基硅氧烷的分子结构中含有 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-]_n$ 重复单元。3 600 ~ 3 400 cm^{-1} 是羟基的伸缩振动吸收峰的位置, 在 3 415 cm^{-1} 处有明显的峰存在, 且此处峰较宽, 而硅羟基的吸收峰一般在 3 600 cm^{-1} 左右, 这说明样品中含有醇羟基或少量硅羟基存在, 产物中残余的硅羟基在存放过程中进一步缩聚产生了乙醇。

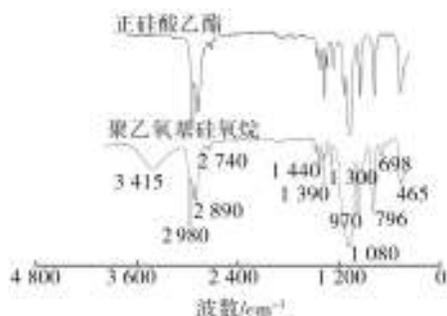


图1 正硅酸乙酯和聚乙氧基硅氧烷的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrograms of tetraethoxysilane and polyethoxysilane

2.4 水硅比对产物 SiO₂ 含量的影响

水硅比不仅直接影响正硅酸乙酯的水解缩聚速率, 同时对水解产物的结构和稳定性有很大的影响。为得到稳定合适的聚乙氧基硅氧烷, 控制水硅比在 1:1 左右, 选择了 5 个不同水硅比进行了研究, 分别为 0.8, 0.9, 1, 1.1 和 1.2。

在正硅酸乙酯水解缩聚过程中, 如果不考虑聚乙氧基硅氧烷分子中存在少量残余的硅羟基, 则产物中 SiO₂ 质量分数的理论值可以按照下式计算:

$$\omega_{\text{理}} = \frac{60}{208 - 74r} \times 100\%$$

式中: r 代表水硅比。

实际 SiO₂ 质量分数的测定: 准确称量样品的质量 (m_0), 将其放入陶瓷坩埚中, 加入一定量的氨水; 将坩埚放入马弗炉中, 加热至 900 $^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h; 得到白色 SiO₂ 粉末, 准确称取其质量 (m_1), 则样品的 SiO₂ 质量分数为:

$$\omega_{\text{SiO}_2} = m_1 / m_0 \times 100\%$$

图 2 为水硅比与产物中 SiO₂ 质量分数理论值和实测值的关系曲线, 水硅比在 0.8 到 1.2 之间时, 随着水硅比的增大, SiO₂ 质量分数的理论值逐渐增大, 呈线性增长。对 SiO₂ 质量分数实测值来说, 随着水硅比的增大, SiO₂ 质量分数也逐渐增大, 但变化幅度越来越小。实测值与理论值间存在一定的差值, 且差值越来越大。这主要是由于产物中存在残余的硅羟基, 每 1 个残余的硅羟基消耗了 1 个水分子, 使实际参与缩聚的水量减少, 产物中的 SiO₂ 质量分数降低, 使实测值低于理论值。随着水硅比的增加, 水解缩聚反应逐渐变得不完全, 产物中未缩合的硅羟基量也逐渐增多, 所以 SiO₂ 质量分数的实测值与理论值间的差值越来越大。

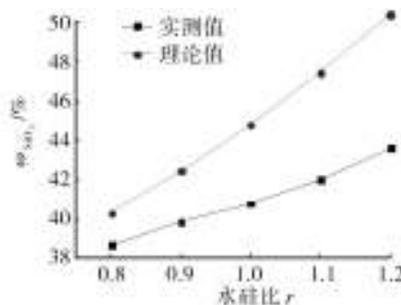


图2 产物中 SiO₂ 质量分数随 r 的变化情况

Fig. 2 Variations of SiO₂ contents with r

2.5 水硅比对转化率的影响

在正硅酸乙酯的水解缩聚反应中, 理论上每个水分子参与反应会生成 2 个乙醇分子。因此, 理论上乙醇的量可计算得到, 根据实验过程中测得的乙醇的量, 计算出反应转化率 w :

$$w = \frac{m_1 \times 18}{m_{\text{水}} \times 46 \times 2} \times 100\%$$

式中: w 代表转化率; m_1 代表实测乙醇的质量; $m_{\text{水}}$ 代表水的质量。

图 3 为反应转化率与水硅比的关系曲线。随着水硅比的增加, 反应转化率逐渐减小, 在水硅比小于等于 1 时, 变化较缓; 水硅比大于 1 后, 转化率下降明显变快。在较小水硅比时, 转化率能达到 80% 以上。这说明水硅比较小时, 水解产生的硅羟基的缩聚反应还比较充分, 产生的乙醇与理论值较接近, 随着水硅比的增大, 水解未缩聚的硅羟基增多, 转化率

降低。另外,水硅比较小时,聚合度较小,聚合度较小时分子较多,分子量较小的产物闪点低,在蒸馏过程中容易随乙醇蒸出,也会使计算得到的转化率变大。随着水硅比的增大,聚合度较小的部分逐渐减少,计算得到的转化率也逐渐变小。

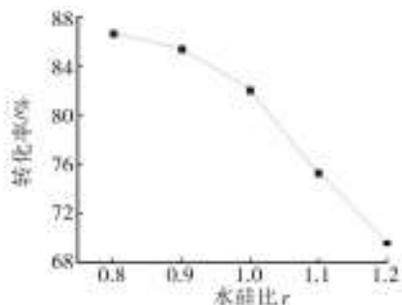


图3 反应转化率随水硅比的变化情况

Fig. 3 Variation of conversion ratios with r

2.6 水硅比对产物稳定性的影响

产物的稳定性通过产物在 50 °C 下的凝胶时间来表征,不同配比下产物的凝胶时间见表 2。

表2 不同水硅比下产物稳定性

Table 2 Stabilities of products under different r

水硅比	0.8	0.9	1	1.1	1.2
产物状态	无色透明	无色透明	无色透明	微黄色透明	微黄色透明
50 °C凝胶时间/d	16	13	13	9	2

(上接第 65 页)

4 结论

笔者对试验室环境剖面等效自然贮存环境剖面的方法进行了研究。通过分析自然贮存外场温度的周期性和随机性,应用容差估计、小波理论及加速模型等,进行了数据分离、归纳和损伤等效的处理。笔者对以往温度环境数据平均处理归纳方法进行改进,特别是利用加速方程进行损伤等效平均,为恒定温度应力剖面归纳处理提供了理论依据。引入小波理论到温度环境数据的处理中,为数据中随机量分离提供了有效的处理方法,在一定理论依据的基础上归纳处理了某自然贮存试验场的自然因素环境数据,获得试验应力剖面。由于在温度循环等效时采

由表 2 可见,当水硅比大于 1 后,产物由无色透明变成微黄色透明状态。由 50 °C 下的凝胶时间看,水硅比大于 1 后,产物聚烷氧基硅氧烷的稳定性逐渐变差,水硅比为 1.2 时 2 d 就凝胶。这主要是由于水硅比较大时,水解产生的硅羟基未缩聚的较多,而产物的储存稳定性与羟基含量有很大的关系,因此水硅比大于 1 的产物的储存稳定性较差。

3 结论

利用正硅酸乙酯的部分水解缩聚反应合成聚乙氧基硅氧烷时,控制水硅比为 1,用盐酸调节水的 pH 至 4 左右,能得到合适且较稳定的产物。

参考文献:

- [1] 韩雁明,朱宝菊. 新型聚甲基甲氧基硅氧烷交联剂对硅橡胶性能的影响[J]. 化工新型材料,2008,36(6):30—31.
- [2] SAWAI Takeshi, KATO Hanako, TANAKA Seiichiro, et al. Polyalkoxysiloxane and Process for its Production:US,625-8969[P]. 2001-10-7.
- [3] 陈同来,陈铮. 催化方式和水硅比对正硅酸乙酯的溶胶凝胶过程的影响[J]. 华东船舶工业学院学报(自然科学版),2003,17(3):62—65.
- [4] 隋学叶,刘世权,程新. 正硅酸乙酯的水解缩聚反应及多孔 SiO₂ 粉体的制备[J]. 中国粉体技术,2006,(3):35—39.
- [5] 曲绪平,王兆伦. 正硅酸乙酯水解-聚合的工艺参数研究及纳米 SiO₂ 的合成[J]. 玻璃与搪瓷,2005,33(3):20—22.

用正弦载荷等效,载荷因子取 5,实际循环等效效果需要通过试验修正。本剖面可为制定试验室试验剖面或加速贮存寿命试验的寿命评估剖面提供参考。

参考文献:

- [1] 徐明. 随机振动环境测量数据归纳的统计容差方法[C]// 2001 年中国航空学会环境工程学术年会. 北京,2001.
- [2] 杨福生. 小波变换的工程分析和应用[M]. 北京:科学出版社,1992.
- [3] 茆诗松,王玲玲. 加速寿命试验[M]. 北京:科学出版社,1995.
- [4] CHAN H A,PAUL J E. Accelerated Stress Testing Handbook—Guide of Achieving Quality Products[M]. IEEE Press, 2001:71—82.
- [5] 李楠,周波. 信号处理中各种频率以及小波此度的关系[J]. 电气电子教学学报,2008,30(6):15.
- [6] 王建平. 基于小波变换的信号去噪处理[J]. 贵州师范大学学报,2007,25(4):89—91.