

硅油制备工艺与应用

齐帆 李美江

(杭州师范大学,有机硅化学及材料技术教育部重点实验室,杭州 310012)

摘要 概述了线型硅油的水解缩聚和平衡聚合制备工艺以及聚醚改性硅油、氨基改性硅油和环氧改性硅油的制备工艺进展,同时介绍了线型硅油和改性硅油在应用领域中的最近进展。国内硅油消费量远大于产量,发展空间巨大;国产含氢硅油产品以低端为主,故应形成规模化生产,增强竞争力,增加技术投入,提高产品质量,增加品种,逐步地占领高端产品市场。

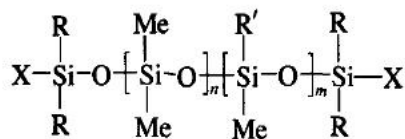
关键词 硅油;线型;改性;制备;应用

中图分类号 TQ324.2*1

文献标识码 A

文章编号 1006-6829(2009)06-0037-03

硅油通常是指室温下保持液体状态的线型有机硅高分子材料,是最重要的有机硅产品之一,结构式如下:



其中,R为烷基、芳基,R'为烷基、芳基、氢、碳官能基及聚醚链等,X为烷基、芳基、链烯基、氢、羟基、烷氧基、乙酰氧基、氯、碳官能基及聚醚链等;n,m=0,1,2,3……。根据硅原子连接有机基团的不同,又分为线型硅油和改性硅油。

以Si—O—Si为主链的线型硅油,由于分子间作用力小,分子呈螺旋状结构,有机基团可自由旋转,因而具有一系列特性,如无色透明液体,黏度范围宽、温黏系数小,膨胀系数大,低蒸汽压、高闪点,耐高温、耐低温、耐候、耐辐照,低表面张力,对材料无腐蚀及有生理惰性等,具有广泛的用途。

改性硅油由于分子中引入了碳官能基或特定结构的有机基,相对线型硅油带来了新的物理及化学性能,如提高了对有机溶剂及有机聚合物的相容性及溶解性;可以和有机化合物反应,并形成稳定的化学键结构;进一步提高润滑性、光亮性、柔软性、憎水性、憎油性、防污性及脱模性等,同样具有重要的应用价值。

近10 a来,随世界经济的高速发展,硅油的新

品种不断涌现,生产新技术不断被发明,新的应用领域不断被开发,本文就近年来硅油的开发与应用领域新进展做一简要介绍。

1 线型硅油的制备工艺

对于线型硅油,制备工艺主要有水解缩聚和平衡聚合方法。在水解缩聚方法中,研究的重点在于低粘度羟基硅油的制备。如文献[1]中在常温常压下以 Me_2SiCl_2 和NaOH溶液为原料,以NaCl水溶液为循环液,进行水解、缩合、中和后分层得到二甲基羟基硅油。粘度为19.3 mPas(25℃),羟基的质量分数为9.8%~11.2%,收率为98.5%。在文献[2]中,以氨水为中和剂,维持体系温度小于30℃,滴加 Me_2SiCl_2 至pH为8~10,将反应液沉降、洗涤、过滤、干燥,得到无色透明的羟基硅油。得到羟基硅油粘度13 mPas(25℃),羟基的质量分数为11.3%。

也可由烷氧基硅烷 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR})_2$ (R为Me、Et)出发,进行水解反应,得到良好收率的低聚合度 $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ 。在文献[3]中,采用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ 和水为原料,通过盐酸调节体系pH为1~5。水解反应结束后,向体系中加入 $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 水溶液调节体系pH为5~7。减压蒸除醇和水后,过滤,得到羟基封端硅油。

在平衡聚合方法制备线型硅油工艺中,研究的重点在于探寻新型的催化体系和优化聚合工艺。如赵建宏等人以八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷

为原料,采用固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成了二甲基硅油^[4]。

固体超强酸是近年来开发的一种新型催化剂,克服了液体酸催化剂的许多弊端,具有很高的催化活性。固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 是一种酸性比 100% 硫酸还强的 Lewis 酸,反应结束后只需过滤操作便可实现与反应产物分离,过程简便、无污染,且具有不怕水、耐高温、制备方便等许多优点,是一种最有应用前景的“绿色”工业催化剂。易玲敏等人采用硅醇锂为催化剂,得到了相对分子质量分布窄(1.03~1.08)的含氯苄端基的聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷],聚合物得率在 93% 以上^[5]。

在平衡聚合工艺方面,龚家全经研究后认为,以二甲基混合环硅氧烷(DMC)为原料,采用碱法生产硅油时,在生产中采用程序控温的方法,即在不同的温度下使 DMC 中各组分达到最佳活化状态,分别开环聚合,提高了转化率,从而大大提高了生产效率^[6]。在文献[7]中,采用微波辐照的方法,替代传统的加热合成聚硅氧烷的方法,将单体、催化剂和水一次性加入到反应器中,通过微波功率或频率的调节,可制备羟基硅油。

2 改性硅油的制备工艺

2.1 聚醚改性硅油

对于聚醚改性硅油的开发研究,重点在于采用不同的分子链段对聚醚改性硅油再改性,从而获取更佳的使用效果。如沈一丁等用含氢硅油与烯丙基聚醚的硅氢加成反应制得聚醚改性硅油,然后又用乙醇胺改性,制成氨基改性聚醚硅油,作为纸张柔软剂^[8]。许晓华等以六甲基三硅氧烷、烯丙基缩水甘油醚、乙醇胺和聚氧乙烯丙醚为原料,合成出氨基改性聚醚硅油,具有较低的表面张力、较强的延展性,能够大幅度降低农药的表面张力,增强了农药如草甘膦等对杂草的控制效果^[9]。

Gomes 等用端羟基聚醚聚硅氧烷、二异氰酸酯、2,2-二羟基丙酸制得聚氨酯聚醚改性聚硅氧烷膜,结果表明,这种膜对混合气体的选择性比单一气体的要高得多,可以用于多种气体的分离^[10];Liu 等用马来酸酐、端羟基聚醚以及羟基硅油的高温缩合反应,制得了羧基化聚醚聚硅氧烷^[11];Walkowiak 等利用硅氢化加成法合成了一种聚醚改性硅油,并使之与 LiPF_6 络合,可作为全固态高能量密度锂电池中的电解质材料^[12]。

2.2 氨基改性硅油

氨基改性硅油可由氨基硅烷与环硅氧烷在碱催化平衡反应制得,如卿宁等通过八甲基环四硅氧烷(D_4)、 N - β -氨基- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等原料在氢氧化钾碱胶催化和二甲亚砜促进剂作用下,低温开环共聚得到一系列不同氮值不同粘度的氨基改性硅油^[13]。也可通过硅氢化反应来制备,如以 H_2PtCl_6 为催化剂,以丙烯胺与含氢硅油加成,合成了氮值在 0.8~1.5 的侧基型氨基硅油,并且在硅油分子中引入了烷氧基^[14]。

2.3 环氧改性硅油

环氧羟基硅油的主要制法有 3 种,即氢硅化加成法、异官能缩合法和开环加成法,并以氢硅化加成法最为重要。杜小鹏等人在 Karstedt's 催化剂的催化下,通过含氢硅油与 4-乙基-1,2-环氧环己烷的硅氢加成反应,制得了环氧改性硅油。热转印碳带的背面涂布采用在此条件下合成的环氧基改性硅油配成的紫外光固化涂料时,打印效果最好^[15]。

3 最新应用

3.1 医疗助剂

二甲基硅油对人类及牲畜机体的反应性很小,血液凝固性也小,同时具有消泡性、憎水性及抗黏性,因而在医疗中具有巨大的应用空间。可作为防雾剂涂在电子鼻咽喉镜前端部的物镜,形成一层保护膜,起到防雾作用。含硅油的软膏及保护脂能在皮肤上形成一层均匀的憎水保护膜不影响皮肤呼吸,有舒适润滑感,能有效防止皮肤干裂。硅油在治疗烫伤及烧伤也有良好效果,例如使用硅油软膏和硅油纱布包扎重烧伤患者,可加速疼痛及浮肿消退,促进肉芽生长。还可通过憎水作用,防止伤口感染。

吕炜等人采用医用二甲基硅油为溶剂,并加入质量分数为 0.5% 的甲硝唑制成冲洗液,进行预防肠粘连,取得较好效果,并且还可预防厌氧菌感染^[16]。玻璃体切割眼内硅油充填已成为复杂性视网膜脱离主要的治疗手段。颜华等人研究了硅油对单纯疱疹病毒 1 型(HSV-1)的抑制实验研究,结果表明,硅油对 HSV-1 有明显抑制作用^[17]。

3.2 涂料、橡胶及塑料添加剂

在涂料及油墨中只需加入很少量(质量分数 0.000 1%~0.5%)低黏度二甲基硅油,即可有效降低其表面张力,提高涂布性及扩展性,获得无橘皮、外观均一的涂层。在合成橡胶或天然橡胶中加入适量的二甲基硅油,可延长橡胶制品的老化及防止制品

的粘连,对提高耐磨性很有好处。硅油(包括乳液、溶液、脂膏、气雾剂)涂于模具表面,可使塑料制品易于脱模。如将硅油掺入热塑性树脂中,不但可起内脱模剂的作用,还可改善树脂的流动状况,提高制品表面的润滑性。

3.3 织物整理剂

程建华等人采用硅氢加成方法制备了环氧改性聚醚硅油,使其具有环氧基的反应活性,主要表现在能与纤维中的羟基、氨基或羧基等官能基形成共价键,与纤维牢固结合,从而提高整理效果的耐久性;且处理后的织物高温不泛黄、纤维膨松;同时,聚醚链段又可改善硅油的亲水性和抗静电性,将其用在纺织后整理上具有许多优点^[10]。

三乙胺催化 $\text{HO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{H}$ 与 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 的酯交换反应,制得侧基含有甲氧基、端基为羟基、氨基分布均匀的反应性氨基聚硅氧烷,并将其乳化成透明的微乳液,用于织物整理既可提高织物的柔软性、滑爽性和回弹性,又能提高织物的耐洗性,对织物的白度影响也较小。

3.4 日化用品

我国的日用化工行业有了长足的发展,国际上知名的日化跨国公司基本上都已在我国建立了合资或独资的工厂,使我国日化产品的生产水平基本与发达国家持平。尽管人均消费水平远远低于发达国家,但由于人口的因素,我国现已成为全球日化产品的生产和消费大国。目前,日化领域每年消费的硅油数量近35 kt,主要用于护肤品和护发产品中。

4 结束语

线型硅油和改性硅油应用广泛,由于生产技术相对简单,所以生产单位较多,但产量都不大,利润也较低。目前,全国硅油消费量估计约100 kt/a,而产量估计只有30~40 kt/a,还有巨大的发展空间。

近年来,随着热硫化硅橡胶的高速发展,羟基硅油产量上升很快。受原料纯度和生产技术水平的限制,国内所生产的含氢硅油与进口含氢硅油相比质量较差,所以主要用于比较低端的市场,如瓷砖的防污处理等,大部分高端市场还是由进口的含氢硅油占领,如改性硅油的原料、加成型硅橡胶的交联剂、硅橡胶的抗黄剂等;由于大陆化妆品生产企业主要为合资企业,均采用进口硅油,国产硅油在化妆品中的应用非常有限。同时,甲基硅油还需大量进口,用于聚氨脂泡沫匀泡剂和涂料流平剂的聚醚硅油也基本上依靠进口。

因此,国内硅油的发展趋势一方面是形成规模化生产,增强竞争力;另一方面就是增加技术投入,提高硅油的产品质量,增加品种,逐步地占领高端产品市场。

参考文献

- [1] 姜景勋. 一种二甲基羟基硅油的生产方法: 中国,101037505 [P]. 2007-09-19.
- [2] 朱恩俊,朱德洪,王琴芳,等. 一种小分子羟基硅油的制备方法: 中国,101367940A[P]. 2009-02-18.
- [3] Igarashi M, Shibata K. Preparation of silanol-containing organosilicon compounds: US,6337382[P]. 2002-01-08.
- [4] 赵建宏,赵明星,王留成,等. 固体超强酸 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成二甲基硅油[J]. 精细与专用化学品, 2006,14(18):21-24.
- [5] 易玲敏,詹晓力,陈丰秋. 窄分子量分布的聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷]的合成与表征[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(2): 299-303.
- [6] 龚家全. 甲基硅油生产工艺改进及异味去除[J]. 有机硅材料, 2001,15(6): 17-18.
- [7] 王跃林,何慧,刘莉,等. 一种聚硅氧烷的合成方法: 中国, 1837262A, 2006-09-27.
- [8] 沈一丁,刘建平,沈大冬,等. 纸张用氨基改性聚醚硅油柔软剂的合成[J]. 有机硅材料, 2002,16(3): 16-19.
- [9] 许晓华,矫庆泽,张强,等. 氨基聚醚改性有机硅助剂的合成及性能[J]. 农药, 2007,46(4): 235-238.
- [10] Gomes D. Gas transport properties of segmented poly(ethersiloxaneurethaneurea) membr-anes [J]. Journal of Membrane Science, 2006,281: 747-753.
- [11] Liu H J, Lin L H, Chen K M. Synthesis and surface activity of polyethylene glycolmaleic anhydride polydimethyl siloxane polyestersurfactants[J]. Colloids and Surfaces, A: Physicochem Eng Aspects, 2003,215(1): 213-219.
- [12] Walkowiak M, Schroeder G, Gierczyk B, et al. New lithium ionconducting polymer electro-lytes based on polysiloxane grafted with Si-tripodand centers[J]. Electrochemistry Communications, 2007,9(7): 1 558-1 562.
- [13] 卿宁,田禾,张晓镭,等. 氨基聚硅氧烷的合成[J]. 功能高分子学报, 2000,13(4): 385-388.
- [14] 郑帆,刘燕军,葛启. 加成法合成氨基硅油[J]. 纺织学报, 2005,26(1): 73-75.
- [15] 杜小鹏,沈江南,裘俊红. 环氧基改性聚甲基硅氧烷的合成及其在热转印色带中的应用研究[J]. 有机硅材料, 2008, 22(1): 32-33.
- [16] 吕炜,聂鑫,张孝良,等. 预防肠粘连腹腔冲洗液的实验研究[J]. 卫生职业教育, 2005,23(10): 103-104.
- [17] 颜华,李军. 硅油抑制单纯疱疹病毒1型的体外实验研究 [J]. 眼外伤职业眼病杂志, 2007,29(10): 751-754.
- [18] 程建华,胡勇有,汪晓军. 环氧改性水溶性硅油的合成[J]. 有机硅材料, 2003,17(6): 15-17.

作者: 齐帆, 李美江, Qi Fan, Li Meijiang
作者单位: 杭州师范大学, 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 杭州, 310012
刊名: 化工生产与技术
英文刊名: CHEMICAL PRODUCTION AND TECHNOLOGY
年, 卷(期): 2009, 16(6)

参考文献(18条)

1. 郑帼;刘燕军;葛启 加成法合成氨基硅油[期刊论文]-纺织学报 2005(01)
2. 卿宁;田禾;张晓镭 氨基聚硅氧烷的合成[期刊论文]-功能高分子学报 2000(04)
3. Walkowiak M;Schroeder G;Gierczyk B New lithium ionconducting polymer electro-lytes based on polysiloxane grafted with Si-tripodand centers[外文期刊] 2007(07)
4. 许晓华;矫庆泽;张强 氨基聚醚改性有机硅助剂的合成及性能[期刊论文]-农药 2007(04)
5. 沈一丁;刘建平;沈大冬 纸张用氨基改性聚醚硅油柔软剂的合成[期刊论文]-有机硅材料 2002(03)
6. 王跃林;何慧;刘莉 一种聚硅氧烷的合成方法 2006
7. 龚家全 甲基硅油生产工艺改进及异味去除[期刊论文]-有机硅材料 2001(06)
8. 易玲敏;詹晓力;陈丰秋 窄分子量分布的聚[甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷]的合成与表征[期刊论文]-高校化学工程学报 2008(02)
9. 赵建宏;赵明星;王留成 固体超强酸TiO₂/SO₄²⁻催化合成二甲基硅油[期刊论文]-精细与专用化学品 2006(18)
10. Igarashi M;Shibata K Preparation of silanol-containing organosilicon compounds 2002
11. 朱恩俊;朱德洪;王琴芳 一种小分子羟基硅油的制备方法 2009
12. 程建华;胡勇有;汪晓军 环氧改性水溶性硅油的合成[期刊论文]-有机硅材料 2003(06)
13. 颜华;李军 硅油抑制单纯疱疹病毒1型的体外实验研究[期刊论文]-眼外伤职业眼病杂志 2007(10)
14. 吕炜;聂鑫;张孝良 预防肠粘连腹腔冲洗液的实验研究[期刊论文]-卫生职业教育 2005(10)
15. 杜小鹏;沈江南;裘俊红 环氧改性聚甲基硅氧烷的合成及其在热转印色带中的应用研究[期刊论文]-有机硅材料 2008(01)
16. Liu H J;Lin L H;Chen K M Synthesis and surface activity of polyethylene glycolmaleic anhydride polydimethyl siloxane polyestersurfactants[外文期刊] 2003(01)
17. Gomes D Gas transport properties of segmented poly(ethersiloxaneurethaneurea)membranes[外文期刊] 2006(1/2)
18. 姜景勋 一种二甲基羟基硅油的生产方法 2007

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hgscyjs200906012.aspx