

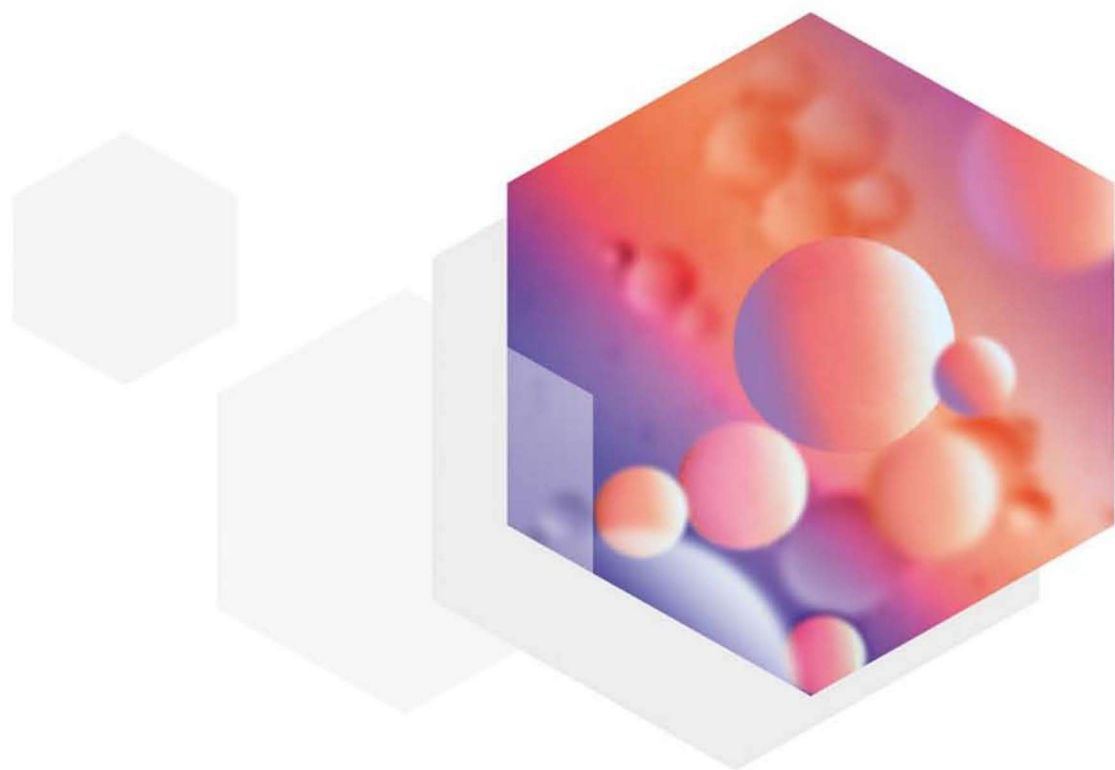
★ 有机硅材料 丛书 ★

硅油及其应用

Silicone Oil

And its Application

■ 黄文润 / 编著

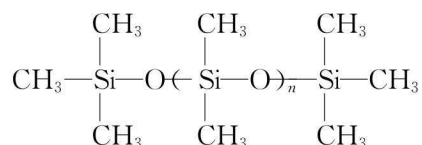


四川科学技术出版社

1 导 论

1.1 概述

硅油是分子结构中以重复硅氧键(Si—O)为主链,硅原子上连接有机基的液态线形聚有机硅氧烷的商品名称,是硅酮(Silicone)材料中数量最多、应用最广的一类。其中,聚二甲基硅氧烷(二甲基硅油)是最重要的线形聚有机硅氧烷,其分子结构可用下列式表示:



式中, n 为聚合度,从 0 开始(25 °C 时黏度为 $0.65 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)可以到 4 000(25 °C 时黏度为 $1\,000\,000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),甚至 7 000(25 °C 时黏度为 $20\,000\,000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。它的分子链非常柔软,硅氧键的键能、键角、键长都较大,因此在性能上,有许多独到之处。二甲基硅油最突出的性能是优良的耐温特性、介电性、耐候性、低表面张力和生理惰性,是研究得最多且应用广泛的硅油品种之一。

线形聚二甲基硅氧烷分子中的一部分甲基用其他有机基取代,可以获得新的特性、新的用途。例如,以苯基取代(甲基苯基硅油),可以改善耐高、低温性,耐辐照性;以氟烷基取代(氟烷基硅油),可以改善耐油、耐溶剂性;以氨基、环氧烷基取代(氨基改性硅油,环氧改性硅油),可以赋予纤维织物柔软、平滑性;以聚醚基取代(聚醚改性硅油),可以改善表面活性及赋予亲水性、抗静电性。这些特性的改变程度,取决于引入基团的量与聚有机硅氧烷本身的聚合度,构成了各种性能独特、适应各种用途的硅油品种系列。

硅油是最早被认知并生产应用的硅酮材料,为适应各种新的特殊用途的需要,许多新结构的品种仍在不断开发,已有品种的应用领域也在不断拓宽。硅油仍然是一开阔、有前途的技术开发领域。

硅油除一部分可直接作商品应用外,大部分都是通过与其他材料配合,经过特定的工艺条件配制成复合物、乳液、溶液等应用制品,又称作硅油的二次加工品。主要包括硅脂、硅油膏、复合油剂、消泡剂、脱模剂、防粘剂、纤维处理剂等。硅油二次加工品及其应用技术的开发,发掘了硅油在许多方面的应用潜力,使硅油在许多行业得到实际应用,也促进了许多行业的发展。

1.2 硅油及其二次加工品的品种系列

硅油通常分为普通硅油(straight silicone oil)及改性硅油(modified silicone oil)两大类。

前者包括二甲基硅油、甲基苯基硅油及甲基含氢硅油；后者为二甲基硅油分子中一部分甲基被苯基、氢以外的有机基取代的硅油。常见的硅油品种列于图 1-1。

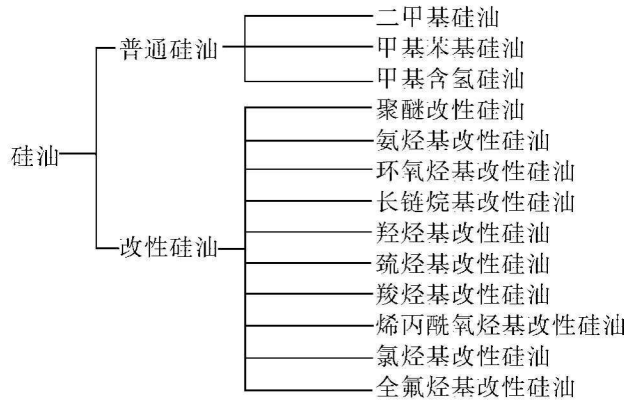


图 1-1 硅油的品种系列

作为硅油的特殊品种，商品中还有在部分分子中引入支链结构的支链硅油和环状结构的挥发性硅油。

硅油的每一个品种，又可按其黏度大小、改性基团的结构及含量划分成许多系列化、差别化的牌号。普通硅油中，二甲基硅油的有机硅特性最为突出，用量也最大，应用面最广；改性硅油中，聚醚改性硅油的用量最大，大量用作泡沫塑料的匀泡剂、纤维油剂、织物整理剂、化妆品原料、涂料流平剂、消泡剂及农药展着剂等。各种硅油的特征及用途简要列于表 1-1 及表 1-2。

表 1-1 普通硅油的特征及用途

有机基的种类	硅油品种	特征	用途
甲基	二甲基硅油	表面特征 电绝缘性 耐热性 其他特征	电绝缘材料、载热体、脱模剂、化妆品原料、光亮剂原料、消泡剂、纤维油剂等
甲基、苯基	甲基苯基硅油	耐热性	化妆品原料、载热体、聚合物添加剂
甲基、氢原子	甲基含氢硅油	耐寒性 相容性 反应性	疏水剂、改性硅油的原料等

表 1-2 改性硅油的特征及用途

改性基的种类	特征	用途
聚醚基	水溶性、水分散性、表面活性	匀泡剂、抗静电剂、消泡剂、流平剂、化妆品原料
全氟烷基	润滑性、疏油性	润滑剂、消泡剂
氯苯基	润滑性	润滑剂
长链烷基	润滑性、可涂饰脱模性	润滑剂、脱模剂、化妆品原料
氨烷基	反应性、柔软性	织物柔软剂、光亮剂、化妆品原料
环氧烷基	反应性、光滑性、柔软性	织物平滑柔软剂、塑料改性剂

续表 1-2

改性基的种类	特征	用途
巯烷基	反应性	光亮剂、防锈剂、塑料改性剂
羧烷基	相容性	塑料改性剂、化妆品原料
羟烷基	相容性	纤维油剂、塑料改性剂
烯丙酰氧烷基	润滑性、脱模性	纤维油剂、塑料改性剂

硅油应用制品主要包括：消泡剂、脱模剂、纤维处理剂、硅油膏 (silicone oil compound)、硅脂 (silicone grease)、防黏剂、有机聚合物添加剂等 (见图 1-2)，是根据需要，选用不同品种的硅油及添加剂配制而成。

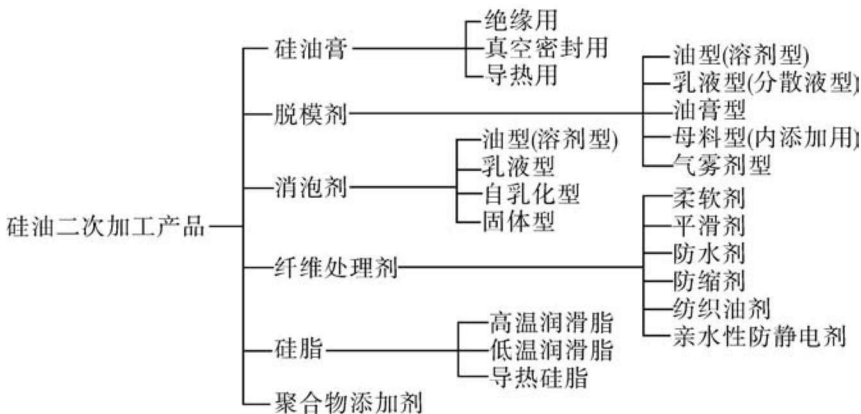


图 1-2 硅油二次加工产品系列

有机聚合物添加剂主要包括聚氨酯泡沫塑料的匀泡剂、PVC 机械发泡用匀泡剂、涂料添加剂、胶乳热敏凝固剂等 (见图 1-3)。

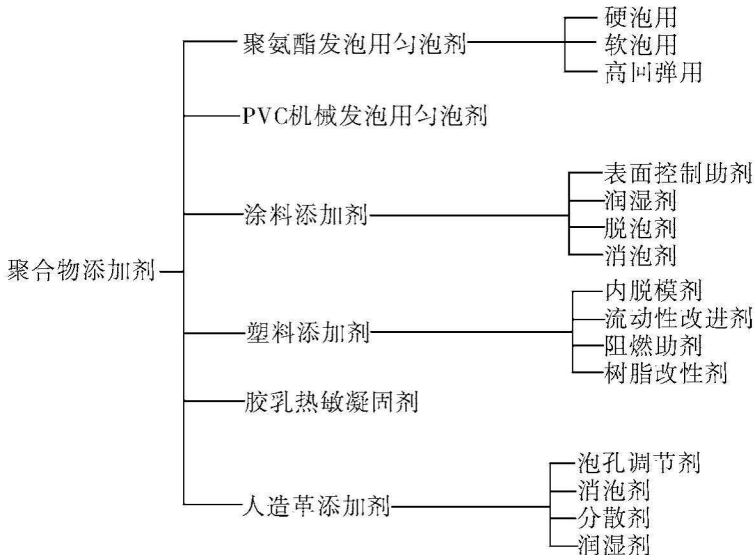


图 1-3 聚合物添加剂品种系列

防黏纸用硅酮防黏剂从使用的聚合物及固化机理看，应属于硅橡胶系列，但通常从使

用功能上将其列入硅油应用制品系列。其主要品种列于图 1-4。

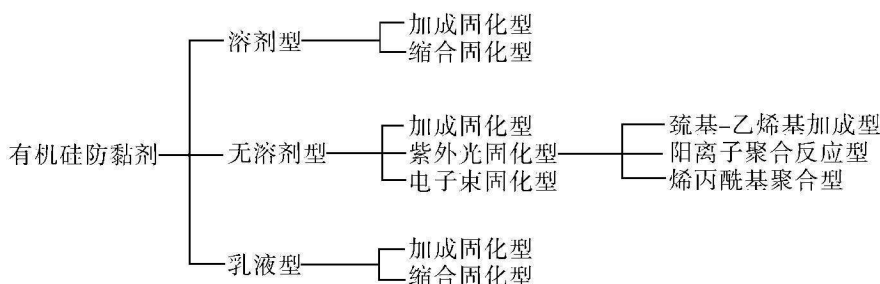


图 1-4 有机硅防粘剂品种系列

每种硅酮防黏剂又按剥离力的轻、重划分许多差别化品种。

1.3 硅油合成中使用的有机硅单体及中间体

硅油合成中常用的有机硅单体有：甲基氯硅烷、苯基氯硅烷及各种有机官能基硅烷。有机硅中间体是指上述各种有机硅单体经水解、醇解或进一步缩聚、重排制得的各种环状或线形硅氧烷低聚物及与醇反应制得的各种烷氧基硅烷。其中甲基氯硅烷及由其加工的各种中间体用量最多；其次是苯基氯硅烷及由其加工的中间体；其他品种虽然量少，但作为改性成分也是必不可少的。

1.3.1 甲基氯硅烷及其中间体

甲基氯硅烷是硅酮材料最主要的原料。直接法流化床合成甲基氯硅烷是经济规模化生产的唯一方法。甲基氯硅烷是以硅粉和氯甲烷为原料，在铜催化体系存在下，于 280~320℃ 反应得到的。产物中除二甲基二氯硅烷外，还有甲基三氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基一氯硅烷及其他副产物。将有用的产物精馏分离出来后，进行水解、裂解重排或醇解即制成各种中间体。

(1) 二甲基二氯硅烷 经水解后便成为硅氧烷低聚物，俗称水解料。水解料可以直接作为生产硅油的原料。将水解料经催化裂解重排，除掉微量的三官能度杂质，便制成二官能度大于 99.99% 的二甲基环硅氧烷混合物(俗称 DMC)；DMC 是生产硅油的原料。将 DMC 进一步分馏，可制得八甲基环四硅氧烷(D₄)、六甲基环三硅氧烷(D₃)、十甲基环五硅氧烷(D₅)及十二甲基环六硅氧烷(D₆)。D₄ 是生产硅油的原料，D₅、D₆ 作为挥发性硅油大量用于化妆品配制。

二甲基二氯硅烷与甲醇进行醇解反应，制得的二甲基二甲氧基硅烷是重要的有机硅中间体。二甲基二甲氧基硅烷可进一步水解，制成 α, ω -二羟基二甲基硅氧烷低聚物(羟基硅油)。二甲基二氯硅烷与甲醇反应直接生成线形二甲基硅氧烷低聚物(俗称线形体)及回收氯甲烷，线形体的黏度(25℃)为 70~100 mm²/s，是硅油乳液、改性硅油的原料。

以二甲基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体品种列于图 1-5。

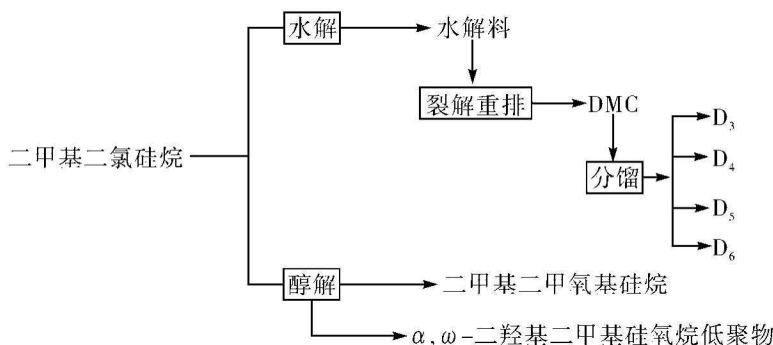


图 1-5 以二甲基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体品种系列

(2)三甲基氯硅烷 三甲基氯硅烷或其水解制得的六甲基二硅氧烷(MM)是生产硅油的封端剂。三甲基氯硅烷也是制取各种硅烷化试剂的原料。三甲基氯硅烷氨化制得的六甲基二硅氮烷是重要的有机硅中间体,可用作改性硅油生产中的硅烷化试剂。

以三甲基氯硅烷为原料制成的有机硅中间体及有机硅产品列于图 1-6。

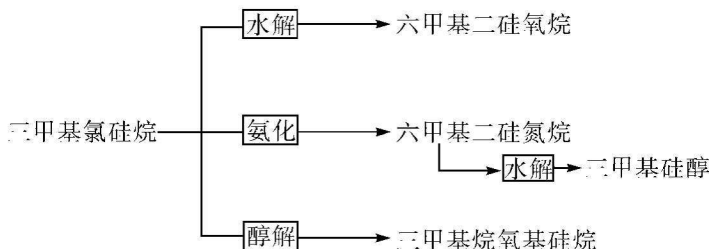


图 1-6 以三甲基氯硅烷为原料制成的有机硅中间体品种系列

(3)甲基二氯硅烷 与三甲基氯硅烷共水解缩聚制得的以 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 链节封端的聚甲基硅氧烷(甲基含氢硅油),是制取各种改性硅油的基础聚合物以及各种材料的疏水处理剂。甲基二氯硅烷水解制得的四甲基环四硅氧烷、醇解制得的甲基二甲氧基硅烷都是重要的有机硅中间体。甲基二氯硅烷与含不饱和基团的有机化合物进行硅氢加成反应,可以制得各种改性硅油的中间体。

以甲基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体及有机硅产品列于图 1-7。



图 1-7 以甲基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体及有机硅产品系列

(4)二甲基氯硅烷 可以从直接法生产的甲基氯硅烷中提取,但质量分数太少(约 0.5%)且难分离;可由 H_2SiCl_2 和甲基格氏试剂在四氢呋喃中制成 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$,而后与二甲基二氯硅烷和无水三氯化铝在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 重排得二甲基氯硅烷,收率 84%;钼/活性炭、叔胺及含苯基叔磷作催化剂,1,2-四甲基二氯二硅烷与氯化氢液相、常压,接触反应,也可高收率制取二甲基氯硅烷。二甲基氯硅烷直接水解制得的 1,1,3,3-四甲基二硅

氧烷是硅酮材料的重要中间体，分子链两末端改性硅油的原料。

1.3.2 苯基氯硅烷及其中间体

苯基氯硅烷是数量上及重要性仅次于甲基氯硅烷的有机硅单体。二苯基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷及它们的醇解产物、水解缩合产物：二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基硅二醇、八苯基环四硅氧烷及甲基苯基二氯硅烷是无水三氯化铝催化下经歧化反应制得；甲基二苯基氯硅烷，可由甲基苯基二氯硅烷与二甲基苯基氯硅烷在无水三氯化铝催化下，经歧化反应制得；二甲基苯基氯硅烷，可由二苯基二氯硅烷与三甲基氯硅烷在无水三氯化铝催化下，经歧化反应制得。

工业上，苯基氯硅烷一般采用直接法，由硅粉与氯苯在铜催化体系及四氯化硅参与下，在流化床或搅拌床中，于 450~550 °C 下反应制得；主要产物为苯基三氯硅烷和二苯基二氯硅烷。甲基苯基二氯硅烷，可由二甲基二氯硅烷与二苯基二氯硅烷在无水三氯化铝催化下经歧化反应制得；甲基二苯基氯硅烷，可由甲基苯基二氯硅烷与二甲基苯基氯硅烷在无水三氯化铝催化下，经歧化反应制得；二甲基苯基氯硅烷，可由二苯基二氯硅烷与三甲基氯硅烷在无水三氯化铝催化下，经歧化反应制得。

以二苯基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体及有机硅产品列于图 1-8。

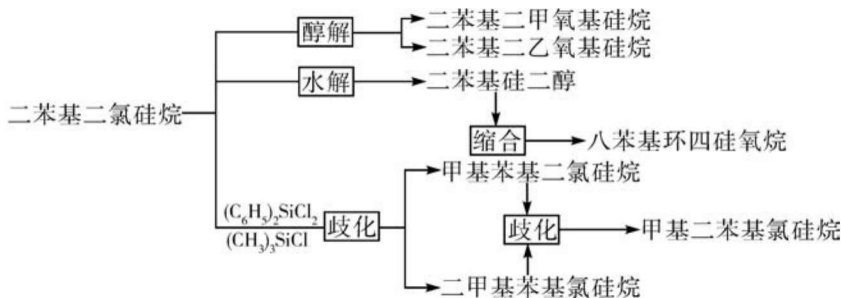
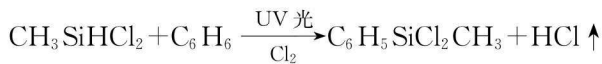


图 1-8 以二苯基二氯硅烷为原料制成的有机硅中间体及有机硅产品系列

甲基苯基二氯硅烷及甲基二苯基氯硅烷，也可以用格氏法制取：



甲基苯基二氯硅烷的收率可达 50%。甲基苯基二氯硅烷还可以从苯与甲基二氯硅烷在高压汞灯照射下通入氯气进行脱氯化氢反应制取：



收率 50% 以上；常温常压下反应，不产生难于分离的苯基三氯硅烷，易分离提纯。

1.3.3 甲基三氟丙基环三硅氧烷

2,4,6-三甲基-2,4,6-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷是生产氟烃基硅油的中间体，由 3,3,3-三氟丙烯与甲基二氯硅烷在铂催化剂存在下，经硅氢加成反应制成 3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷，再水解、碱催化裂解重排制得。3,3,3-三氟丙烯则由 1,1,1-四氯丙烷经氟化反应制取：





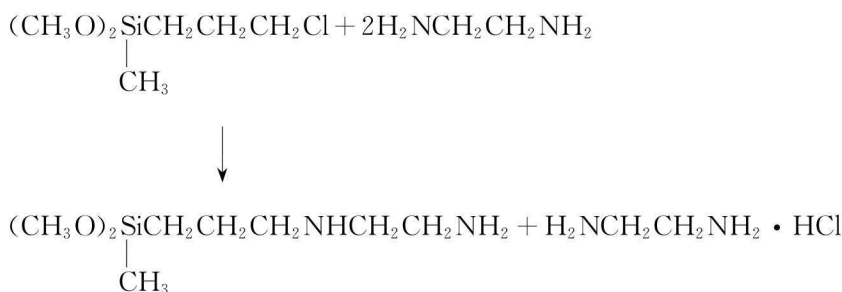
最后的硅氢加成反应在 160~170 °C, 1.3~1.8 MPa 下进行, 收率约 90%。

3,3,3-三氟丙基甲基二氯硅烷, 在 50 °C 温水中水解, 水解物收率为 98%。裂解重排在装有 5 块理论板蒸馏塔的反应釜中进行, 裂解重排反应在 180~240 °C、1.33~6.65 kPa 下进行, 2,4,6-三甲基-2,4,6-三(3,3,3-三氟丙基)环三硅氧烷的收率约为 95%。

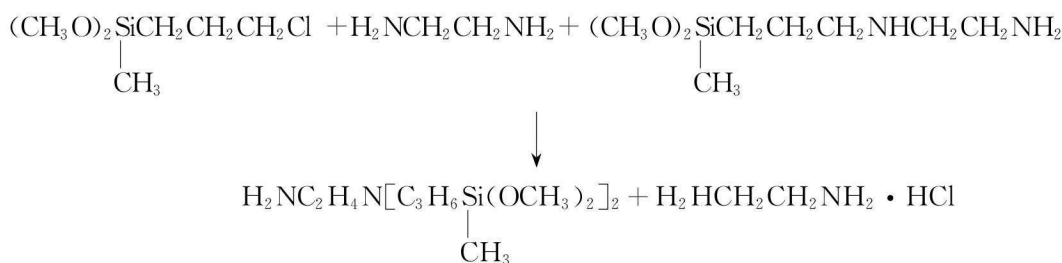
1.3.4 氨烷基烷氧基硅烷

N-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷是氨烷基改性硅油的主要中间体。其中, 前者的用量最多。

(1) *N*-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷 工业上普遍采取由 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷与乙二胺反应的合成方法, 按下列的反应式, 1 mol 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷与 2 mol 乙二胺反应, 可以制得 1 mol 的 *N*-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷, 同时生成乙二胺盐酸盐。



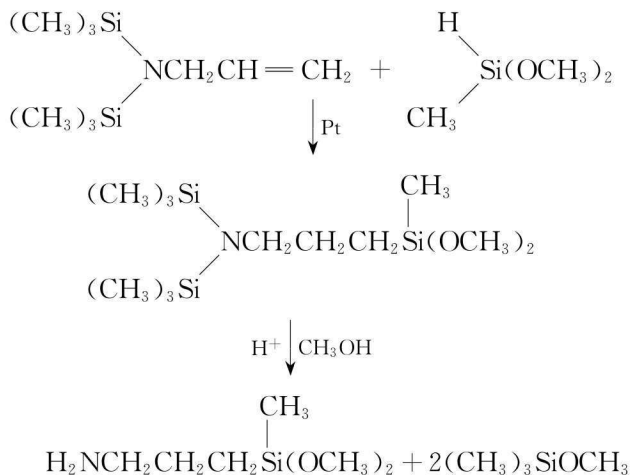
但在实际合成中, 生成的目的物 *N*-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷与原料 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷及乙二胺之间还会发生副反应, 生成“二硅体”。



由于“二硅体”的生成, 使目的物的收率下降。采用连续化合成工艺, 以 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷 1 mol 对乙二胺 3~5 mol 连续进料, 将反应物加热至乙二胺沸点以上, 蒸出的乙二胺并入未反应的乙二胺中, 再进入反应系统使实际反应中的乙二胺为 3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷的 12~20 倍摩尔量, 使“二硅体”的生成受到抑制, *N*-(2-氨乙基)-3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷的收率可达 90% 以上, 色谱分析纯度可达 99% 以上。

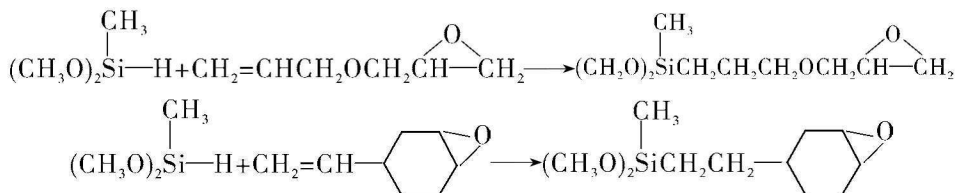
(2) 3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷 分子中的活性氢先用三甲基硅烷化保护的烯丙胺与甲基二甲氧基硅烷, 在铂催化剂存在下硅氢加成反应, 最后在甲醇中回流使三甲基硅解离, 可以高收率、高纯度地制得 3-氨丙基甲基二甲氧基硅烷。





1.3.5 环氧烷基烷氧基硅烷

环氧烷基烷氧基硅烷是生产环氧烷基改性硅油的原料，主要品种是3-缩水甘油醚氧丙基甲基二甲氧基硅烷及2-(3,4-环氧环己基)甲基二甲氧基硅烷。工业上的制法普遍采用烯丙基缩水甘油醚或1-乙烯基-3,4-环氧环己烷与甲基二甲氧基硅烷经硅氢加成反应制取。

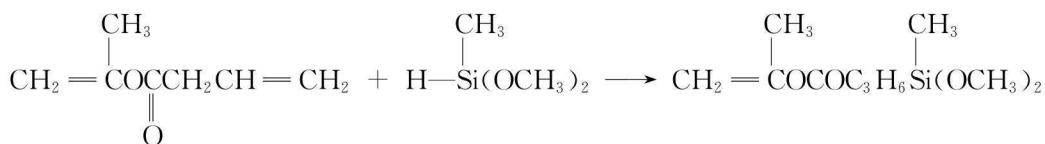


反应可以在均相或非均相的铂催化剂存在下进行；0价的Pt/C非均相催化剂，固定床硅氢化反应，有催化剂无损失、转化率高、副产物少的优点；铂配合物或氯铂酸醇溶液作均相催化剂，反应后的产物应先经活性炭处理除掉其中的铂催化剂，再蒸馏，收率可达90%。

1.3.6 丙烯酰氧丙基烷氧基硅烷

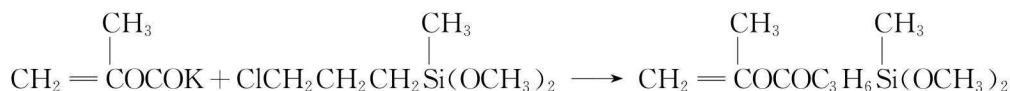
丙烯酰氧丙基烷氧基硅烷是生产丙烯酰氧基改性硅油的原料。主要品种为甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷及甲基丙烯酰氧丙基甲基二乙氧基硅烷。

甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷，可由甲基二甲氧基硅烷或甲基二乙氧基硅烷与甲基丙烯酸烯丙酯在铂催化剂存在下加成反应制取。使用的铂催化剂应选用不含卤素的2价铂，如乙酰丙酮铂(II)，并在聚合抑制剂存在下进行。烯丙酯的转化率约为94%，甲基二烷氧基硅烷的转化率在99%以上。



也可以由甲基丙烯酸钾与氯丙基甲基二甲氧基硅烷，在季磷盐相间移动催化剂存在

下, 极性-中性溶剂中脱盐反应制取。这种方法的特点是不用含 Si-H 基的烷氧基硅烷, 反应条件稳定, 收率在 90% 以上。



1.3.7 物理常数

硅油合成中使用的主要有机硅单体及中间体物理常数收集于表 1-3 至表 1-5 中。

(1) 有机氯硅烷的物理常数(表 1-3)

表 1-3 有机氯硅烷的物理常数

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
(CH ₃) ₃ SiCl	-57.7±0.2	-27	57.3(101.3 kPa)	0.858	1.388 4	75-77-4
(CH ₃) ₂ SiCl ₂	-76.1±0.2	-10	70.2(101.3 kPa)	1.067	1.405 5	75-78-5
(CH ₃) ₂ HSiCl	-111		35.4(101.3 kPa)	0.852	1.383 0	1066-35-9
(CH ₃)HSiCl ₂	-90.6±0.5	-28	40.4(101.3 kPa)	1.104 7	1.422 2	75-54-7
(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	96±1		378(101.3 kPa)			96-86-8
(C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂		157	305.2(101.3 kPa)	1.220	1.581 4	80-10-4
(C ₆ H ₅)(CH ₃)SiCl ₂	-53	82	205(101.3 kPa)	1.187	1.518 0	149-74-6
(C ₆ H ₅)HSiCl ₂		48	184(101.3 kPa)	1.211 5	1.525 7	1631-84-1
(CH ₂ =CH)(CH ₃) ₂ SiCl		-5	82(101.3 kPa)	0.884	1.413 7	1719-58-0
(CF ₃ CH ₂ CH ₂)(CH ₃)SiCl ₂		15	121~122 (98.26 kPa)	1.261 1	1.385 0	675-62-7
(CF ₃ CH ₂ CH ₂)(CH ₃) ₂ SiCl			118(101.3 kPa)	1.113	1.372 7	1481-41-0
$\text{H}_2\text{C} = \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_3\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$		93	73(0.013 3 kPa)	1.15	1.458 5(°C)	71550-63-5
$\text{H}_2\text{C} = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}}\text{CO}(\text{CH}_2)_3\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$		92	75(0.266 kPa)	1.108(25 °C)	1.455 2	18301-56-9

(2) 有机烷氧基硅烷的物理常数(表 1-4)


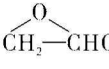
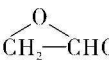
表 1-4 有机烷氧基硅烷的物理常数

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
(CH ₃) ₃ SiOCH ₃		-11	56.5~56.7 (99.59 kPa)	0.756 0	1.367 8	1825-61-2

续表 1-4

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$		-8	80~80.5 (101.3 kPa)	0.864 6	1.378 0	1112-39-6
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$		-27	75.5(101.3 kPa)	0.755(25°C)	1.373 7	1825-62-3
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		11	112~113.5 (101.3 kPa)	0.827(25°C)	1.384	78-62-6
$(\text{CH}_3)\text{HSi}(\text{OCH}_3)_2$	-136	-17	61(101.3 kPa)	0.861	1.360	16881-77-9
$(\text{CH}_3)\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		10	98~99 (101.3 kPa)	0.829	1.327 5	2031-62-1
$(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$			36(101.3 kPa)			18033-75-5
$(\text{CH}_3)_2\text{HSiOC}_2\text{H}_5$		15	54~55 (101.3 kPa)	0.757	1.368 3	14857-34-2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$		121	286(101.3 kPa)	1.077 1	1.538 5	8643-66-9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		175	109~110 (0.093 kPa)	1.032(25°C)	1.525 0	2553-19-7
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$		76	199(99.99 kPa)	0.993 4	1.469 4	3027-21-2
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		89	117~118 (4.133 kPa)	0.963	1.469 0	775-56-4
$(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5$		4	99(101.3 kPa)	0.790	1.398 3	5356-83-2
$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$			118(101.3 kPa)	1.100	1.358	358-67-8
$(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$		93	96(3.999 kPa)	1.00	1.450 2	31001-77-1
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{array} (\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$			65(0.046 6 kPa)	1.01	1.431	13732-00-8
$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCO} \end{array} (\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$		115	65(0.046 6 kPa)	1.00	1.435 5	14513-34-9
$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCO} \end{array} (\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$		136	95(0.133 3 kPa)	0.965	1.433 0	65100-04-1
$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCO} \end{array} (\text{CH}_2)_3 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			70~72 (0.080 kPa)	0.944	1.438	66753-64-8

续表 1-4

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
$\text{CH}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCO}(\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{SiOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			75~76 (0.053 3 kPa)	0.926	1.439	13731-98-1
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		73	78~79 (3.199 kPa)	0.853	1.427 6	18306-79-1
$\text{N}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$		85	85~88 (1.066 kPa)	0.916	1.427 2	3179-76-8
$\text{N}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$			84(1.733 kPa)		1.427 2	
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$			114~117 (0.133 3 kPa)	0.931 2	1.451 8	14877-35-3
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			100(0.34 kPa)	0.950	1.433 7	17963-04-1
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$			100(0.533 3 kPa)	1.02	1.431	65799-47-5
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si} \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$			122~126 (0.667 kPa)	0.978	1.431	2899-60-1

(3) 低摩尔质量的单环聚有机硅氧烷的物理常数(表 1-5)

表 1-5 低摩尔质量的单环聚有机硅氧烷物理常数

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3$	64	35	134(101.3 kPa)	1.12(25 °C)		541-05-9
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$	17.5	51	175(101.3 kPa)	0.955 8	1.396 8	556-67-2
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5$	-38	76	210(101.3 kPa)	0.959 3	1.398 2	541-02-6
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6$	-3		245(101.3 kPa)	0.967 2	1.401 5	540-97-6

续表 1-5

化合物	熔点/°C	闪点/°C	沸点/°C	相对密度 (20 °C)	折射率 (20 °C)	CAS NO.
$[(CH_3)_2SiO]_7$	-26		154(2.66 kPa)	0.973 0	1.404 0	
$[(CH_3)_2SiO]_8$	31.5		175(2.66 kPa)	1.177	1.406 0	
$[(CH_3)_2SiO]_9$			约 188(2.66 kPa)		1.407 0	
$[(C_6H_5)_2SiO]_3$	188~190		290~300 (0.133 kPa)	1.23		512-63-0
$[(C_6H_5)_2SiO]_4$	200~202		830~340 (0.133 kPa)			546-56-5
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_3$	顺式: 99.5 反式: 39.5	>200	160~190 (0.666 kPa)	1.102	1.540 2	546-45-2
$[(CH_3)(C_6H_5)SiO]_4$						77-63-4
(2 α , 4 α , 6 α , 8 α)form	64.5					4885-37-4
(2 α , 4 α , 6 α , 8 β)form	55~57					5131-04-4
(2 α , 4 α , 6 β , 8 β)form	99~100					15331-54-1
(2 α , 4 β , 6 α , 8 β)form	74					4885-39-6
$[(C_6H_5)_2SiO] [(CH_3)_2SiO]_2$	62~64					
$[(C_6H_5)_2SiO]_2 [(CH_3)_2SiO]_4$	131~132					
$[(C_6H_5)_2SiO]_3 [(CH_3)_2SiO]$	114					
$[CH_3Si(H)O]_3$			93.8~93.9 (101.3 kPa)	0.967 7	1.397 0	
$[CH_3Si(H)O]_4$	-69±3	31	134.5~134.9 (100.65 kPa)	0.991 2	1.387 0	2370-88-9
$[CH_3Si(H)O]_5$	-108±3	39	168.6~168.9 (100.65 kPa)	0.998 5	1.391 2	6166-86-5
$[CH_3Si(H)O]_6$	-79±2		92.6~93.0 (2.8 kPa)	1.006	1.394 4	
$[CH_3Si(H)O]_7$	-82		114(2.8 kPa)	1.014 2	1.398 2	
$[CH_3Si(H)O]_8$	-64		105(0.266 kPa)	1.021 8	1.401 0	
$[CH_3Si(H)O]_3 [(CH_3)_2SiO]$	-52		69(6.666 kPa)	0.971 8	1.391 3	
$[CH_3Si(H)O]_2 [(CH_3)_2SiO]_2$	-40		77.5(6.666 kPa)	0.967 4	1.393 5	
$[CH_3Si(H)O] [(CH_3)_2SiO]_3$	-27	46	84.5(6.666 kPa)	0.958 3	1.396 5	15721-05-8
$[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_3$	35	121	99(0.4 kPa)	1.240 7	1.365 8	2374-14-3
$[CF_3CH_2CH_2(CH_3)SiO]_4$			140~145 (0.4 kPa)	1.255 4	1.371 5	

1.4 线形聚有机硅氧烷的合成反应

聚有机硅氧烷的结构及化学反应, 在一些专著中已有论述。本书仅就硅油的合成中涉及的聚合反应及硅氢加成反应作如下讨论。

1.4.1 聚合反应

线形聚有机硅氧烷的聚合方法从反应类型上区分, 有环硅氧烷的开环聚合和末端羟基二甲硅氧烷低聚物的缩合聚合两大类。从反应介质来区分, 有本体聚合、乳液聚合及溶液聚合。其中, 本体聚合及乳液聚合是工业上和实验室中应用最多的方法。环硅氧烷开环聚合反应, 按其催化性质, 可分为阴离子聚合和阳离子聚合两种。

1.4.1.1 阴离子开环聚合反应

阴离子开环聚合可用来合成带有各种取代基的线形聚有机硅氧烷, 前提是取代基不能与碱性催化剂或硅醇盐活性中心反应, 所以含有能被碱从硅原子上断裂的基团(如 Si—H 或 Si—CH₂Cl)的环硅氧烷要除外。

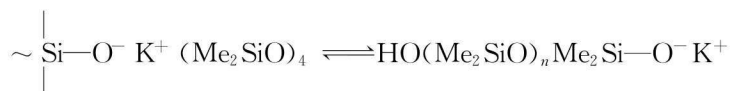
阴离子开环聚合过程是一种链增长反应, 以八甲基环四硅氧烷和 KOH 催化剂为例, 聚合过程可分为 4 个阶段。

(1) 聚合引发阶段, 形成反应活性中心



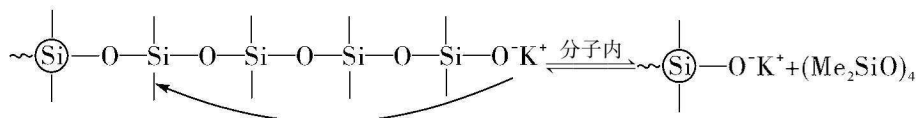
(2) 链增长

其他环硅氧烷被吸引到活性中心上, 再打开环生成新的活性中心, 新的活性中心又打开, 加上其他的环, 如此重复进行使链增长。

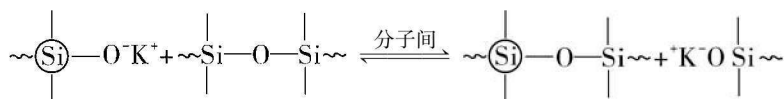


(3) 链转移

由于环上的硅氧键与链上的硅氧键并无多大区别, 键能也相差很小, 所以活性中心也能进攻链上的 Si—O 键, 导致活性中心转移。若转移在同一链上发生, 将产生环体:



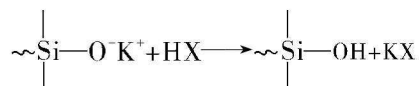
若转移发生在不同链上, 则引起重排:



即在环体开环聚合成高聚合度的线形聚合物的同时，也发生大分子环化和重排反应，直到聚有机硅氧烷的摩尔质量分布达到平衡状态。反应达到平衡时，线形聚二甲基硅氧烷在反应体系中占 85% 以上。

(4) 链终止

活性中心与酸性物质反应，使反应终止，即



环硅氧烷经开环、链增长和平衡化反应后，链的末端仍然为双官能基团，使得到的聚合物不稳定，聚合度也难控制。在聚合时加入一定量的含单官能有机硅氧烷链节的有机硅氧烷低聚物 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})\text{SiMe}_3$ 作止链剂，可以控制聚合物的聚合度。



阴离子催化开环聚合反应，通常使用的三种催化剂：氢氧化钾、四甲基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷，引发八甲基环四硅氧烷聚合的反应速度列于表 1-6。

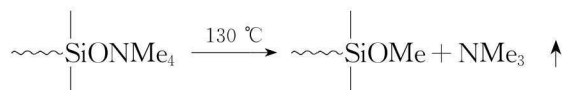
表 1-6 三种常用催化剂的反应速度比较

催化剂	KOH	TMAS ^①	TBPS ^②
反应温度/°C	135~165	65~100	70~100
反应速度/s ⁻¹	$k_{150^\circ\text{C}} 5.05 \times 10^{-3}$	$k_{80^\circ\text{C}} 1.48 \times 10^{-3}$ $k_{80^\circ\text{C}} 8.26 \times 10^{-3}$ $k_{100^\circ\text{C}} 4.237 \times 10^{-2}$	$k_{70^\circ\text{C}} 1.51 \times 10^{-3}$ $k_{80^\circ\text{C}} 3.04 \times 10^{-3}$ $k_{100^\circ\text{C}} 1.390 \times 10^{-2}$
活化能/(kcal/mol)	19	20	19
A 因子	5.94×10^6	8.82×10^9	2.90×10^9

注：①TMSA 代表 $\text{Me}_4\text{NOSiO}\sim$ ，TBPS 代表 $\text{Bu}_4\text{POSiO}\sim$ 。

由表 1-6 中的数据可见，四甲基氢氧化铵的活性最大，反应速度为 KOH 的 1/150。

KOH 催化剂，聚合后有活性末端 SiOK 残留在体系中，需用二氧化碳、有机硅磷酸酯等中和除掉。用四甲基氢氧化铵或四丁基氢氧化磷作催化剂，反应后的活性末端可用加热分解使之失去催化活性。



四丁基氢氧化磷在 130 °C 则分解生成 Bu_3PO ，因其沸点高，故残留在聚合物中非常稳定，不影响聚合物的透明度，而且无臭味。这种催化剂在常温相当稳定；四丁基氢氧化磷放置 1 个月氢氧化物的损失仅为 10%，但随着温度的上升分解速度会加快。其分解属于一级反应，反应速度常数及半衰期的试验结果如表 1-7。

表 1-7 四丁基氢氧化磷分解试验结果

温度/°C	分解反应速度常数/h ⁻¹	半衰期/h
130	4.95	0.14
110	1.06	0.65
100	0.41	1.7
90	0.17	4.1
50	8.2×10^{-3}	312
30	1.6×10^{-4}	425
20	4.0×10^{-5}	17 300

四甲基氢氧化铵在 100 °C 的半衰期为 0.34 h。

在开环聚合反应中，环硅氧烷开环聚合的速度与硅原子上取代基的性质有关。阴离子聚合是亲核试剂进攻硅原子的反应，如果取代基增加了硅原子上的正电性将使反应速度加快。例如 D₄ 上八个甲基中如果有一个为拉电子基团取代，其开环速度将有很大的不同(如表 1-8)：

表 1-8 取代基性质与开环速度的关系

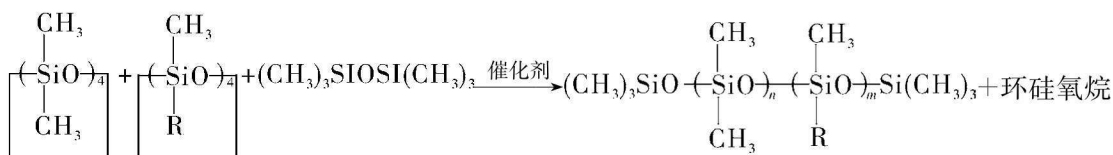
取代基	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CF ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ CN	CH ₂ CH(CH ₃)CN
相对反应速度	1	1.5	4	400	660

D₄ 硅原子上的甲基若被斥电子基团取代，如乙基、丙基、己基等，它们降低了硅原子的正电性，都可降低反应速度。大的基团还有位阻效应，两个大的基团在同一个硅原子上的位阻比在不同硅原子上的大，如 [(CH₃)₂SiO]₃ [(C₆H₅)₂SiO] 的位阻要比 [(CH₃)₂SiO]₂ [(C₆H₅)(CH₃)SiO]₂ 的大。环体大小对聚合速度也有影响。例如，用硅醇钾引发聚合有下列顺序：



在二甲基硅氧链上引入一部分其他基团取代甲基，最方便的方法是二甲基环硅氧烷和另一种环硅氧烷 [(CH₃)RSiO]_n 或 [R₂SiO]_n (n=3 或 4) 一起开环共聚。因为后一种环硅氧烷也容易从其相应的二氯硅烷或二烷氧基硅烷水解制得。所以开环共聚法，在工业上和实验室中被普遍采用。

两种环硅氧烷以一定比例混合，加入少量催化剂及止链剂，在一定温度下加热至反应平衡，即可得到共聚的聚合物，并伴有少量的环硅氧烷。



R 为 C₆H₅、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 等。

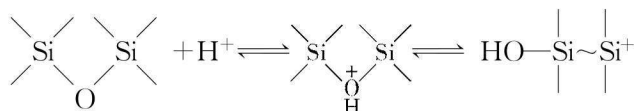
两种环硅氧烷的聚合速度往往不同，经常是一种环硅氧烷先均聚到一定程度另一种环硅氧烷才开环聚合，同时又发生重排和降解，将链的系列结构打乱，最后达到平衡。

阴离子开环聚合反应的碱催化剂用量，通常为反应物质量的 0.01%~0.001%，碱催化剂生成的活性中心很少，所以对微量杂质都很敏感。酸性物质可破坏活性中心使反应终止，水、二氧化碳等也可和活性中心配位而抑制反应。特别是水，干扰最大。在聚合前应将原料环硅氧烷、止链剂及反应系统充分干燥，聚合过程还要采取水排除措施，才能使产物达到预期的摩尔质量及转化率。

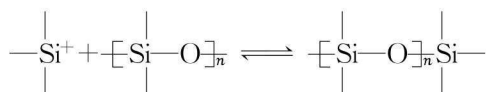
1.4.1.2 阳离子开环聚合反应

环硅氧烷在酸性催化剂存在下的开环聚合，是以阳离子为活性中心进行链增长。主要的催化剂有：硫酸、三氟甲基磺酸、硫酸活化黏土（俗称酸性白土）、磺酸离子交换树脂等。阳离子开环聚合不如阴离子那样方便有效，很少在高聚合度线形聚有机硅氧烷的合成中采用，只是在低聚合度线形聚有机硅氧烷及含 Si—H 基的聚有机硅氧烷的合成中才选择阳离子催化开环聚合。

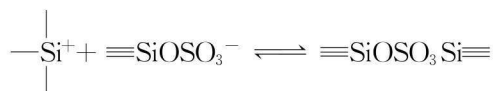
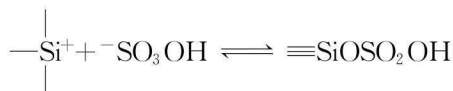
关于质子酸催化剂作用下的开环聚合机理，以硫酸催化剂八甲基环四硅氧烷开环聚合反应为例。目前普遍认为，首先是 H₂SO₄ 电离出氢离子与八甲基环四硅氧烷中的氧配位，使 Si—O 键开环断裂，生成链端含阳离子的线形硅氧烷活性中心：



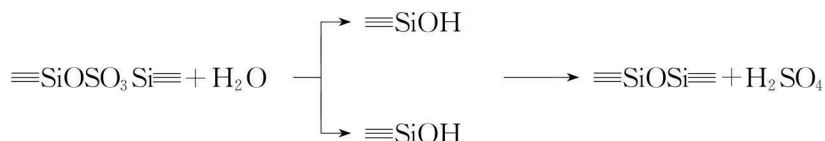
后者进一步与八甲基环四硅氧烷作用，使硅氧烷链节不断增长，成为高聚合度的聚有机硅氧烷：



链终止



如果反应体系中加水，则硫酸酯桥水解，摩尔质量先下降，随后彼此缩合变大：



在上述反应中，质子和酸的阴离子部分起止链剂作用。若用含单官能和双官能硅氧烷链节的硅氧烷低聚物，如 MDM 作止链剂，则形成由三有机基硅氧链节封端的聚合物