

# 长链烷基硅油的制备

林茵 严宝珍

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 文中以  $\alpha$ -烯烃化合物和含氢硅油为原料在铂催化剂的作用下, 用硅氢化反应合成长链烷基硅油。考查了各种反应条件的影响, 确定最佳反应条件: 反应原料  $\alpha$ -烯烃化合物与低含氢硅油的质量比为 35:52.5; 反应温度 135  $^{\circ}\text{C}$ ; 反应时间 13 h; 催化剂用量为反应原料总质量的 0.003 5%; 滴加含氢硅油所用时间 45 min。对产品结构进行了核磁和折射率的测定, 并对反应机理进行了初步的探讨。

**关键词:** 硅油; 长链烷基硅油; 含氢硅油; 硅氢化反应; 制备

**中图分类号:** TQ264

长链烷基硅油是二甲基硅油中的部分甲基被长链烷基 [ $\text{C}_a\text{H}_{2a+1}$ ;  $a = 2 \sim 17$ ,  $a$  主要为  $6 \sim 17$ ] 取代后的产物。长链烷基硅油具有优良的润滑性、憎水性、防污性、耐磨耗性、消泡性、防黏性、可涂印性及对有机材料的亲和性, 使其应用愈来愈广泛。目前有机硅产品研制与应用在发达国家已形成完整的体系, 品种繁多, 性能优良。在我国, 据统计 1993 ~ 2001 年对有机硅产品需求的平均年增长率为 27.9%, 需要大量进口。本文对长链烷基硅油的生产工艺进行了最佳优化, 考查了原料配比、反应温度、反应时间、催化剂用量和滴加低含氢硅油所用时间对反应的影响。商品油的分子结构主要有两种形式 ( $R$  为长链烷基) <sup>[1-2]</sup>:  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeRSiO})_n\text{SiMe}_3$  和  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeRSiO})_n\text{SiMe}_3$ 。

常用的长链烷基硅油制法有二<sup>[3-4]</sup>: 一是由甲基氢氯硅烷或甲基氢烷氧基硅烷与  $\alpha$ -烯烃, 通过氢硅化加成反应制成甲基长链烷基氯硅烷或烷氧基硅烷  $\text{MeRSiCl}_2$  或  $\text{MeRSi}(\text{OR})_2$ , 后者再经水解缩合, 得到相应的硅氧烷中间体, 即  $\text{HO}(\text{MeRSiO})_m\text{H}$  及  $(\text{MeRSiO})_n$ , 然后再按常规方法与  $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 、 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  等催化平衡, 制得共聚型长链烷基硅油  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeRSiO})_n\text{SiMe}_3$ ; 二是由甲基含氢硅油出发, 直接与  $\alpha$ -烯烃进行氢硅化反应而得。不管从硅烷还是从硅氧烷出发, 引入长链烷基都离不开氢硅化反应。第一种方法步骤多复杂麻烦, 本

文采取第二种方法制备长链烷基硅油。

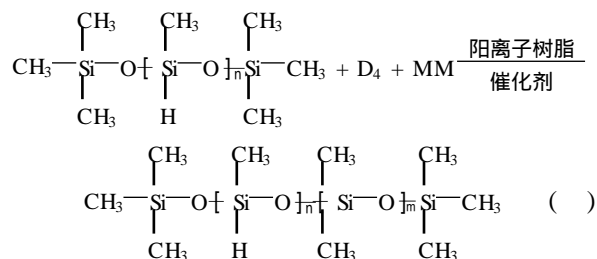
## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

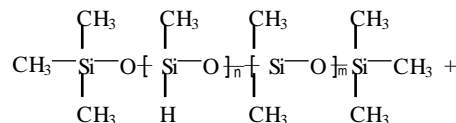
全含氢硅油, 美国进口; 八甲基环四硅氧烷  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  ( $\text{D}_4$ )、低分子封头剂  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  ( $\text{MM}$ )、 $\alpha$ -十二烯烃、阳离子树脂催化剂为工业品; 中性氧化铝, 层析用 (粒度  $0.074 \sim 0.15 \text{ nm}$ ), 上海陆都化学试剂厂; 正辛醇, 分析纯, 天津市化学试剂二厂; 氯铂酸, 分析纯, 上海化学试剂研究所; 异丙醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。德国 Bruker 公司 AC-600 型核磁共振波谱仪; 上海精密仪器仪表有限公司 2WA-J 阿贝折射仪。

### 1.2 合成工艺路线<sup>[5]</sup>

全含氢硅油、环硅氧烷 ( $\text{D}_4$ ) 和封头剂 ( $\text{MM}$ ) 在阳离子树脂催化剂下平衡调聚生成低含氢硅油, 使  $\text{Si}-\text{H}$  键在含氢硅油中的含量降低 (见反应式 )。



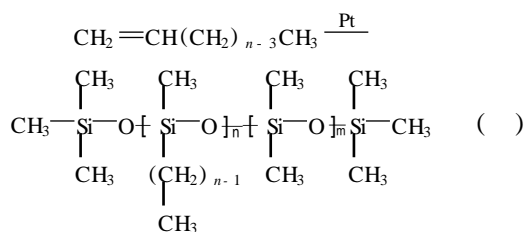
$\alpha$ -烯烃化合物和含氢硅油在铂催化剂的作用下, 发生硅氢化反应生成长链烷基硅油 (见反应式 )。



收稿日期: 2003-11-24

第一作者: 女, 1978 年生, 硕士生

E-mail: linyin6534 @163.com



### 1.3 实验步骤

**1.3.1 制备低含氢油** 向反应器计量投入环硅氧烷(D<sub>4</sub>)、全含氢硅油、封头剂(MM)和阳离子树脂催化剂,在 60~65 温度下平衡调聚 8 h,然后滤去阳离子树脂催化剂,在真空下脱除低沸物,得到产物低含氢硅油。

**1.3.2 制备催化剂** 氢硅化反应常用的催化剂是氯铂酸-异丙醇溶液,但氯铂酸浓度低时催化效果不好,而且需要很高的反应温度。按美国专利<sup>[6]</sup>制备的催化剂,提高了加成反应的产率,没有副产物生成,不需要苛刻的反应条件,在低浓度时有很好的催化效果。

**1.3.3 -烯烃化合物的预处理** 烷基化反应之前将 -烯烃化合物在惰性气体保护下通过装有无水氧化铝的玻璃柱,除去其中阻碍烷基化反应的杂质,这样不仅可以使反应进行完全,即 Si-H 键全部参

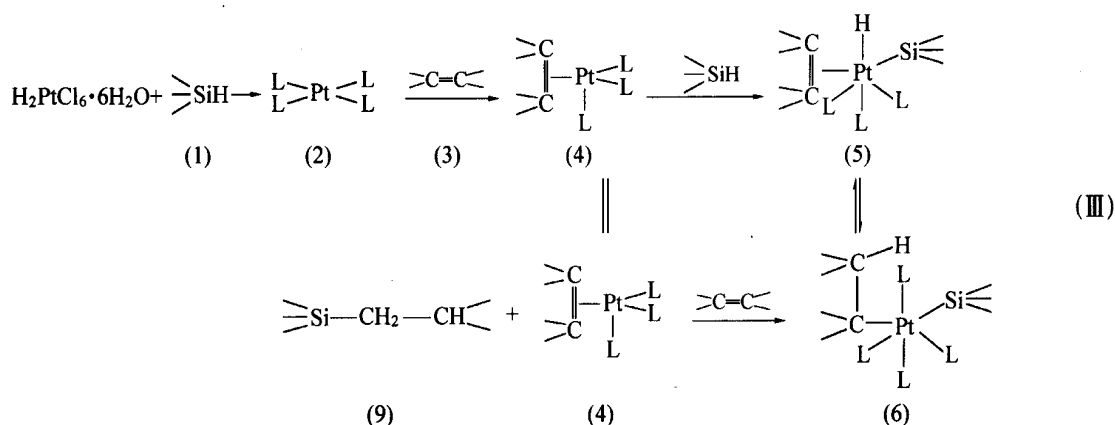
加反应,而且反应时间明显缩短。尽管还不明确杂质作用的本质,但用预处理的 -烯烃反应生成的产物有更好的热稳定性,在更大温度范围内有黏性<sup>[7]</sup>。

**1.3.4 制备长链烷基硅油** 在装有搅拌器、滴液漏斗、温度计及冷凝器的四口烧瓶中投入预处理过的烯烃化合物,在通入氮气的条件下加热到 80 时滴加低含氢硅油约 45 min,当温度达到 110 时再加入催化剂,然后加热反应混合物到 135 并持续 13 h。减压蒸馏脱去未反应烯烃化合物,得到产物长链烷基硅油。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢硅化反应机理

根据文献[8]提出的均相配位机理,铂的价层结构[4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>0</sup>],但在铂的配合物[PtL<sub>n</sub>]中失去 2 个或 4 个 d 电子而成为 2 价或 4 价离子 Pt( )或 Pt(IV),这种铂配合物是弱的 Lewis 酸,许多电子给予体如 Cl<sup>-</sup>,CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>,HC≡CH, PPh<sub>3</sub>,都很容易和它配位,Pt 的配位数目可以增加或降低,给电子性强的配位体可取代给电子性弱的配位体。配位络合物中间体的形成和构象变化所需活化能很小,所以反应容易进行。反应机理可以用 式表示。



其中结构式(6)中的  $\text{SiH}$  和  $\text{C}=\text{C}$  分别用(7)与(8)表示。L 表示配位体, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 先被(1)还原为 Pt(II)(2), 烯配位上去置换一个配体生成(4), 而后

(1)再配位生成(5), 而后 H 和(2)在 Pt 上加成生成(6), 最后在另外一个 Pt(II)(2)的推动下与 Pt 上的(7)和(8)结合生成(9), 同时生成(4)进行下一个循环。

### 2.2 原料配比

在反应温度 135℃, 反应时间 13 h, 催化剂质量

分数为反应物料总质量的 0.0035%, 滴加低含氢硅油所用时间 45 min 和低含氢硅油质量为 29 g 条件下, 考察不同烯烃化合物用量对反应的影响。从产物<sup>1</sup>H-NMR 谱图上可以看出: 当增加烯烃化合物用量时, 反应完后剩余的 Si-H 键逐渐减少, 反应进行越完全; 这样在减压蒸馏过程中未反应的 Si-H 键就越不容易在催化剂作用下自交联形成弹性体<sup>[9]</sup>。此外, 如表 1 所示随着烯烃化合物用量的增加, 产物的折光率和产物氢谱中 SiCH<sub>2</sub>\*R 吸收峰积分面积与 SiCH<sub>3</sub>\* 吸收峰(包括末端的 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO, 中间

$(\text{CH}_3^*)_2\text{SiO}_2$  和  $(\text{CH}_3^*)\text{RSiO}_2$  吸收峰) 积分面积比 ( $r$ ) 逐渐增加(可以粗略说明产物中连接到 Si 上的长链烷基含量增大)。最后发现反应原料烯烃化合物与低含氢硅油质量比为 52.5 : 35, 产物的折光率符合要求, 与 Si 相连的长链烷基的含量最大。

表 1 原料配比对反应的影响

Table 1 Effect of raw material proportion on the reaction

烯烃与低 含氢硅油的质量比	产物折光率	$r/\%$	产物质量/ g	产物颜色
19.1 : 35	1.4278	4.05	49.38	黄色
27.4 : 35	1.4304	4.56	51.04	黄色
30.2 : 35	1.4311	4.95	51.51	浅橙黄色
40.6 : 35	1.4345	6.21	53.72	橙黄色
52.5 : 35	1.4360	7.27	54.72	橙黄色

### 2.3 反应温度

在反应原料烯烃化合物与低含氢硅油质量分别为 52.5 g 和 35 g, 反应时间 13 h, 催化剂质量分数为反应物料总质量的 0.003 5 % 和滴加低含氢硅油所用时间 45 min 的条件下, 考察反应温度对反应的影响。从表 2 中可以看出随着反应温度的增高, 反应进行越完全; 同时产物折光率也逐渐增加。但是反应温度过高不利于反应的进行。其原因有三: 一是反应温度超过 135 $^{\circ}\text{C}$ , 制备出的产物黏度增大, 色泽加深(成为深橙黄色); 二是温度过高促使含氢硅油在氯铂酸作用下自交联形成弹性体; 三是此反应是放热反应。因此选择反应温度为 135 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 反应温度对反应的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the reaction

温度/ $^{\circ}\text{C}$	产物折光率	$r/\%$	产物质量/g	产物颜色
110	1.4260	3.87	48.22	浅黄色
120	1.4302	4.54	50.98	黄色
130	1.4347	6.26	53.85	橙黄色
135	1.4360	7.27	54.72	橙黄色
140	1.4357	6.98	54.67	深橙黄色

### 2.4 反应时间

其他反应条件不变, 考察反应时间对反应的影响。从表 3 可以看出随着反应时间的延长, 反应进行越完全; 同时产物折光率也逐渐增加。但是反应时间超过 13 h 后, 反应转化率并没有提高, 基本持平。因此选择反应时间为 13 h。

表 3 反应时间对反应的影响

Table 3 Effect of reaction time on the reaction

时间/h	产物折光率	$r/\%$	产物质量/g	产物颜色
10	1.4336	5.40	53.15	浅橙黄色
11	1.4345	6.21	53.75	橙黄色
12	1.4352	6.55	54.18	橙黄色
13	1.4360	7.27	54.72	橙黄色
14	1.4360	7.25	54.69	橙黄色

### 2.5 催化剂用量

其他反应条件固定, 考察催化剂用量对反应的影响。从表 4 可以看出随着催化剂质量分数增加, Si—H 键转化率逐渐增加; 同时产物的折光率也逐渐增加。但是催化剂质量分数超过 0.003 5 % 时, 产物黏度增大, 颜色变深(成为深橙黄色甚至成为深红色或深褐色), 而且另有实验证明铂催化剂能使含氢硅油自交联成弹性体, 因此铂催化剂加得太多也不好。从这些考虑选择催化剂质量分数为反应物料总质量的 0.003 5 %。

表 4 催化剂质量分数对反应的影响

Table 4 Effect of content of catalyst on the reaction

催化剂 质量分数/%	产物折光率	$r/\%$	产物质量/g	产物颜色
0.002	1.4321	5.11	52.21	浅橙黄色
0.0025	1.4336	5.38	53.12	浅橙黄色
0.003	1.4348	6.36	53.94	橙黄色
0.0035	1.4360	7.27	54.72	橙黄色
0.004	1.4360	7.24	54.71	深橙黄色

### 2.6 滴加低含氢硅油时间

其他反应条件不变, 考察滴加低含氢硅油时间对反应的影响。从表 5 可以看出随着滴加低含氢硅油所用时间的增加, 反应进行越完全; 同时产物折光率也逐渐增加。但滴定时间大于 45 min 后, 反应转化率并没有很大的提高, 基本持平。在一定范围内产品颜色与滴定时间关系不大, 因此选择滴定时间为 45 min。

表 5 滴加低含氢硅油时间对反应的影响

Table 5 Effect of dripping time of methylhydrosiloxane on the reaction

时间/min	产物折光率	$r/\%$	产物质量/ g	产物颜色
0	1.4318	5.07	51.98	浅橙黄色
15	1.4334	5.33	53.03	浅橙黄色
30	1.4346	6.24	53.81	橙黄色
45	1.4360	7.27	54.72	橙黄色
60	1.4360	7.26	54.72	橙黄色

## 2.7 产物长链烷基硅油的核磁谱图

在反应原料  $\alpha$ -烯烃化合物与低含氢硅油质量比为 52.5 : 35, 反应温度 135  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 13 h, 催化剂质量分数为反应物料总质量的 0.0035%, 滴加低含氢硅油所用时间 45 min 的条件下制得产物的  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{29}\text{Si}$ -NMR (分别是图 1 和图 2) 进一步证实了产物长链烷基硅油的结构。

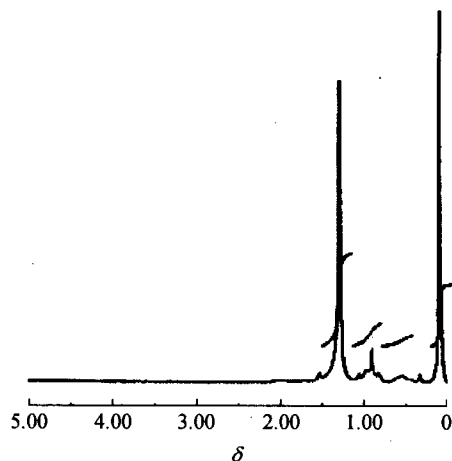


图1 长链烷基硅油的 $^1\text{H}$ -NMR

Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMR of alkyl siloxane

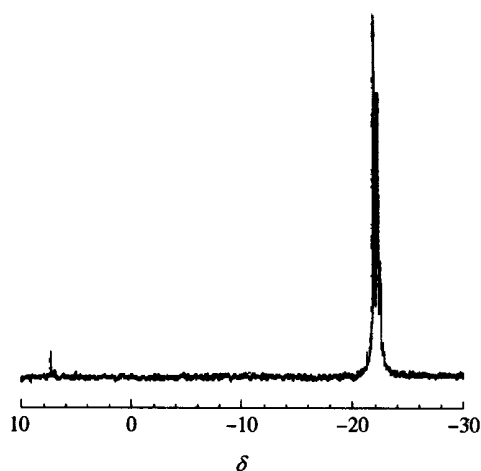


图2 长链烷基硅油的 $^{29}\text{Si}$ -NMR

Fig. 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR of alkyl siloxane

产物长链烷基硅油  $^1\text{H}$ -NMR (图 1) 中化学位移的归属:  $\delta = 0.09$  处的吸收来自于硅油中的不同的  $\text{SiCH}_3^*$  { 包括  $[(\text{CH}_3^*)_3\text{SiO}]$ ,  $[(\text{CH}_3^*)_2\text{SiO}_2]$  和  $[(\text{CH}_3^*)\text{RSiO}_2]$  };  $\delta = 0.51$  处的吸收来自于硅油中的  $\text{SiCH}_2^*\text{R}$ ;  $\delta = 0.87$  处的吸收来自于硅油中的  $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3^*$ ;  $\delta = 1.27$  处的吸收来自于硅油

中的  $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 。

产物长链烷基硅油  $^{29}\text{Si}$ -NMR (图 2) 中化学位移的归属:  $\delta = 7.29$  处吸收来自于硅油中  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^*\text{O}$ ;  $\delta = -21.3 \sim -22.2$  处的吸收峰来自于硅油中  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}^*\text{O}_2$ ;  $\delta = -22.5$  处的吸收来自于硅油中  $(\text{CH}_3)\text{RSi}^*\text{O}_2$ 。

## 3 结 论

1) 制备长链烷基硅油之前将烯烃化合物预处理, 不仅可以使反应进行完全, 即  $\text{Si}-\text{H}$  键全部参加反应, 而且反应时间明显缩短。

2) 所制备的催化剂提高了加成反应的产率, 没有副产物生成, 不需要苛刻的反应条件, 在低浓度时有很好的催化效果。

3) 制备长链烷基硅油最佳的反应条件: 反应原料  $\alpha$ -烯烃化合物与低含氢硅油质量比为 52.5 : 35, 反应温度 135  $^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 13 h, 催化剂质量分数为反应物料总质量的 0.0035%, 滴加低含氢硅油所用时间 45 min。

## 参 考 文 献

- [1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000, 448 - 449
- [2] 孟祥凤, 黄旭攸. 对我国有机硅工业现状及其发展的一些看法 [J]. 有机硅材料, 2003, 17(3): 1 - 6
- [3] Legrow Gary Edward. Pristine alkylpolysiloxanes and method for their preparation [P]. EP, 0641799. 1995-03-08
- [4] Edgar D, Brown Jr, Schenectadey N Y. Alkylpolysiloxane fluids [P]. USA, 3418353. 1968-12-24
- [5] 倪红薇, 陈冠军, 倪宗豪. 长链烷基硅油制备及其在日化中的应用 [C]. 第九届中国有机硅学术交流会论文集. 杭州: 中国氟硅有机材料工业协会, 1998, 225 - 228
- [6] Harry F Lamoreaux, Schenectadey N Y. Organosilicon process using a chloroplatinic acid reaction product as the catalyst [P]. USA, 3220972. 1965-11-30
- [7] Jame A Brennan, Cherry Hill N J. Method of preparing modified silicone polymers [P]. USA, 3440263. 1969-04-22
- [8] 李光亮. 有机硅高分子化学 [M]. 北京: 科技出版社, 1998, 27 - 28
- [9] 葛启, 刘燕军, 沈永芳. 氨基硅油的合成 [J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(4): 339 - 343

(下转第 90 页)

## 参 考 文 献

- [1] 姚骏,付敬奇,张承燕,等. 光纤流量传感器的进展[J]. 传感器技术, 2002,21(3):1-4
- [2] 姜德生. 我国光纤传感器的发展与产业化[J]. 世界仪表与自动化,2002(1):12-15
- [3] 川田裕郎,小宫勤一,山崎弘郎. 流量测量手册[M]. 北京:计量出版社,1982,303-311
- [4] 莫德举,李立平,郭红晓. 电磁法检测旋涡频率的涡街流量计[J]. 北京化工大学学报,2001,28(1):70-72
- [5] 刘卫东,刘延兵,刘建国. 检测微弱光信号的 PIN 光电检测电路的设计[J]. 电测与仪表,1999(4):28-31

## Development of an optical fiber flowmeter

Wang Bo Mo De-ju

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Based on the advantage of the wide foreground of an optical sensor, a kind of new type flowmeter — an optical fiber flowmeter which combined optical fiber technology with the traditional vortex flow measurement was designed. The measuring principle of the flowmeter, the principle of the vortex and the formulae of the optical fiber loss coefficient were presented. The improved structure of the sensor and the designs of the software and hardware were introduced. The principle schematics of amplification, filter, regulation circuit and flow chart were given. At last, based on the experiments data, the experimental results and the conclusion were discussed.

**Key words:** flowmeter; optical fiber sensor; vortex; reynolds number

(责任编辑 刘同帅)

(上接第 85 页)

## Synthesis of alkyl siloxane

Lin Yin Yan Bao-zhen

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Alkyl siloxane was prepared by hydrosilation of poly(methylhydrosiloxane) and  $\alpha$ -olefin, in the presence of platinum catalyst. The effects of various reaction conditions were investigated and the optimum reaction conditions were showed as follows: the proportion of the raw material was  $m(\text{methylhydrosiloxane}) : m(\alpha\text{-olefin}) = 35 : 52.5$ ; the reaction temperature was 135 °C; the reaction time was 13 hours; content of the catalyst used was based on the raw material weight of 0.0035% and poly(methylhydrosiloxane) was added dripwise over a period of 45 min. The structure of the product was determined by NMR and refractive index, and its reaction mechanism was studied preliminarily.

**Key words:** silicone oil; alkyl siloxane; poly(methylhydrosiloxane); hydrosilation; synthesis

(责任编辑 曾宪玉)