

丙烯酸甲酯改性硅油的合成与性能研究

杨雪峰¹, 严海琳², 姚 成¹

(1. 南京工业大学理学院, 江苏 南京 210009)

(2. 南京师范大学学报编辑部, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以丙烯酸甲酯 (MA) 和含氢硅油 (PHMS) 为原料, 制得兼有二者性能的丙烯酸甲酯改性硅油 (MA - g - PMMS)。对合成产物的结构进行了红外表征, 测定了合成产物的粘度指数 (VI)、粘温系数 (VTC) 和表面张力 (ST), 讨论了 PHMS 含氢量和粘度对产物性能的影响。用回归分析方法进一步研究了 PHMS 含氢量和粘度与产物性能的关系。结果表明: PHMS 含氢量对 MA - g - PMMS 性能影响比其粘度显著, 且 PHMS 含氢量和粘度越小, MA - g - PMMS 的性能越佳, 其 VI 为 420, VTC 为 0.60, ST 为 22.0 mN/m; 二元回归方程很好地预测了 MA - g - PMMS 的 VTC 和 ST, 误差绝对值分别控制在 0.005 8 和 0.069 1 内。

[关键词] 丙烯酸甲酯, 改性硅油, 粘度指数, 粘温系数, 表面张力, 回归分析

[中图分类号] O627.41 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2007)02-0054-04

Synthesis and Properties of Poly(methylsiloxane) Modified by Methyl Acrylate

Yang Xuefeng¹, Yan Hailin², Yao Cheng¹

(1. College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(2. Editorial Board of Journal of Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Poly(methylsiloxane) modified by methyl acrylate, which combines the properties of methyl acrylate and poly(methylsiloxane), was prepared from methyl acrylate and poly(methylhydrosiloxane). The product structure was characterized by IR spectrum. Viscosity index, viscosity-temperature coefficient and surface tension of the product were tested. The influence of viscosity and hydrogen content of poly(methylhydrosiloxane) on the properties of product was discussed, and the relation between viscosity and hydrogen content of poly(methylhydrosiloxane) and viscosity index, viscosity-temperature coefficient and surface tension of methyl acrylate modified siloxane was analyzed by regular regression and multiple regression with two variables. The results indicate that the hydrogen content of poly(methylhydrosiloxane) have more important effect than its viscosity on methyl acrylate modified siloxane. The smaller the viscosity and hydrogen content of poly(methylhydrosiloxane) are, the better the product properties. The viscosity index was 420, the viscosity-temperature coefficient was 0.60 and the surface tension was 22.0 mN/m. The regression equations were effective and accurate, and the absolute values of standard error of viscosity-temperature coefficient and surface tension were within the limit of 0.005 8 and 0.069 1 respectively.

Key words: methyl acrylate modified siloxane, viscosity index, viscosity-temperature coefficient, surface tension, regression analysis

0 引言

目前改性硅油的品种及应用发展很快, 它们在开发高性能及多功能新材料应用方面正受到人们的青睐^[1-2], 如聚醚改性硅油、环氧基改性硅油、氨基改性硅油等, 但国内外文献对丙烯酸酯接枝改性硅油 (MA - g - PMMS) 报道不多^[3-4]。硅油 (PMMS) 具有突出的耐高、低温性能, 良好的透气性, 低表面张力和优

收稿日期: 2006-09-01. 修回日期: 2007-01-20.

作者简介: 杨雪峰 (1981—), 硕士研究生, 主要从事精细有机合成的学习与研究. E-mail: yxfbieley2006@sohu.com

通讯联系人: 姚 成 (1961—), 教授, 博士生导师, 主要从事现代分析和精细有机合成的教学与研究. E-mail: yaocheng@njut.edu.cn

越的耐候性,但其成本高,与有机溶剂及有机聚合物的相容性或溶解性差^[5-7];而丙烯酸甲酯(MA)具有价格低,耐酸碱性和与有机溶剂及有机聚合物的相容性好等优点^[8-12]。本文以自制的含氢硅油(PHMS)与MA通过氢硅化反应制备了多种不同结构的聚合物,用红外光谱表征了产物的结构,测定了它们的粘度指数(VI)、粘温系数(VTC)和表面张力(ST),讨论了PHMS含氢量和粘度对产物性能的影响,用回归分析方法进一步分析了PHMS含氢量和粘度与产物性能之间的关系,同时建立了PHMS含氢量和粘度与产物性能的二元回归方程。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

PHMS:粘度 $17 \sim 60 \text{ mm}^2/\text{s}$,活性氢质量分数(H%) $0.01 \sim 0.20$,自制;氯铂酸异丙醇溶液:质量分数 0.5% ;丙烯酸甲酯(MA):分析纯。

RFX-65傅立叶红外光谱转换光谱仪,美国Analect公司;NDJ-79型旋转粘度计,同济大学机电厂;JZHY-180型界面张力仪,承德材料实验机厂。

1.2 合成方法

在配有通氮装置、搅拌器、温度计、温度控制仪及回流冷凝装置的 500 mL 的四口烧瓶中,加入物质的量之比为 $1.1:1.0$ ($\text{C}=\text{C}:\text{Si}-\text{H}$)的MA和PHMS,缓慢升温到 110°C ,加入 0.0035% 质量分数为 0.5% 的 H_2PtCl_6 溶液作催化剂,控制温度在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$,反应 2 h 后,减压蒸去低沸物得产物。

1.3 性能测试

粘度指数(VI)测定:按GB/T 1995-88中规定的方法测定。

粘温系数(VTC)测定:按HG/T 2363中规定的方法进行测定。

表面张力(ST)测定:按GB/T 1990-5549中规定的方法测定。

2 结果与讨论

2.1 产物的IR分析

产物的红外谱图如图1。

从图1可见,合成产物在 $1093 \sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ (s, $\nu_{\text{Si}-\text{O}}$), 1261 cm^{-1} (s, $\text{C}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{CH}_3$)和 801 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$)三处出现了聚硅氧烷的特征吸收峰;在 2165 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{Si}-\text{H}}$)处的 $\text{Si}-\text{H}$ 特征吸收峰消失,在 1734 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$)处出现了酯基特征峰;表明产物中含有聚硅氧烷和丙烯酸酯结构,且两者是以 $\text{Si}-\text{C}$ 键连接。

2.2 PHMS含氢量对产物性能的影响

PHMS粘度: $40 \text{ mm}^2/\text{s}$,含氢量H%: $0.016 \sim 0.190$,与MA反应得到的MA-g-PHMS的VI、VTC和ST见表1。由表1可知,PHMS含氢量越低,MA-g-PHMS的粘温性能越好,其ST越小。这是由于MA单体的减少减弱了其屏蔽效应,从而导致大量 $-\text{CH}_3$ 围绕 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 主链自由旋转,使MA-g-PHMS的结构逐步接近硅油的螺旋结构,最终MA-g-PHMS的性能几乎等同硅油的性能。

2.3 PHMS粘度对产物性能的影响

PHMS含氢量H%: 0.130 ,粘度: $17 \sim 60 \text{ mm}^2/\text{s}$,与MA反应得到MA-g-PHMS的VI、VTC和ST见表2。由表2可知,随着PHMS粘度增大,MA-g-PHMS的粘温性能变差,其ST是先增大后减小。这是由于PHMS粘度的变大增大了MA-g-PHMS的分子间作用力,从而导致MA-g-PHMS的粘温性能变差。ST的变化是由于MA-g-PHMS的分子间作用力变大导致表面张力先增大,但PHMS粘度的继续变大减小

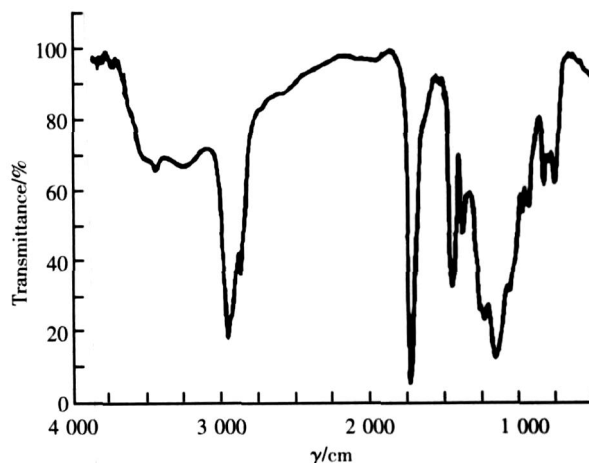


图1 产物的红外谱图

Fig.1 IR spectrum of products

弱了 MA 的屏蔽效应 ,从而有利于 - CH₃ 围绕 Si - O - Si主链自由旋转 ,最终又降低了 MA - g - PMMS 的表面张力.

表 1 PHMS含氢量与产物性能的关系

Table 1 Relaton between hydrogen amount of PHMS and properties of products

PHMS H%	VI	VTC	ST/(mN/m)
0.190	375	0.65	25.7
0.130	380	0.64	24.6
0.104	384	0.63	23.1
0.059	393	0.62	22.5
0.016	400	0.61	22.0

表 2 PHMS粘度与产物性能的关系

Table 2 Relaton between viscosity of PHMS and properties of products

PHMS viscosity/(mm ² /s) 25	VI	VTC	ST/(mN/m)
17	420	0.60	23.4
28	391	0.62	23.5
37	381	0.64	24.1
52	376	0.67	23.9
60	371	0.70	23.5

2.4 用回归分析法分析 PHMS含氢量和粘度对产物性能的影响

以一定含氢量和粘度的 PHMS制得的 MA - g - PMMS的物化参数见表 3.

表 3 PHMS含氢量和粘度与产物性能的关系

Table 3 Relaton between hydrogen amount and viscosity of PHMS and properties of products

H%	Viscosity/(mm ² /s) 25	VI	VTC	ST/(mN/m)
0.131 9	17.1	420	0.678 0	23.2
0.130 1	27.9	391	0.598 1	23.4
0.127 1	36.8	381	0.624 8	23.5
0.123 7	51.7	376	0.640 8	24.1
0.124 3	59.8	371	0.668 1	23.9
0.190 0	35.0	375	0.703 4	25.7
0.127 1	36.8	380	0.649 5	24.6
0.104 1	36.8	384	0.631 4	23.6
0.059 3	37.0	393	0.621 3	22.5
0.016 1	37.5	400	0.616 5	22.0

采用二元回归分析法分析表 3中 PHMS含氢量和粘度对 MA - g - PMMS粘度指数、粘温系数和表面张力的影响 ,分别得到了含氢硅油含氢量和粘度对 MA - g - PMMS粘度指数、粘温系数和表面张力的显著性水平和回归系数 ,见表 4.

由表 4,可知 MA - g - PMMS的粘温性能受 PHMS含氢量 (X₁)和其粘度 (X₂)影响很大 ,但其 ST受 PHMS含氢量 (X₁)影响很大 ,而几乎不受 PHMS粘度 (X₂)的影响.此外 ,PHMS含氢量 (X₁)对 MA - g - PMMS的 VI VTC和 ST影响比其粘度 (X₂)显著.

表 4 PHMS含氢量、粘度对产物性能的显著水平与回归系数

Table 4 Remarkable level and regression coefficient of hydrogen content of PHMS and viscosity of PHMS for the properties of products

Variables	Remarkable level			Regression coefficient		
	VI	VTC	ST	VI	VTC	ST
X ₁	0.982 2	0.995 2	0.966 3	6 141.728 8	7.420 2	50.536 8
X ₂	0.904 3	0.993 8	0.285 3	18.736 8	0.026 4	0.104 5

采用二元回归分析法分析表 3中 PHMS含氢量和粘度与产品粘度指数、粘温系数和表面张力的关系 ,分别得到了产品的粘度指数 (Y_{VI})、粘温系数 (Y_{VTC})和表面张力 (Y_{ST})与 PHMS含氢量 (X₁)和 PHMS粘度 (X₂)的二元回归方程 ,见表 5.

表 5 产物性能 (Y)对 PHMS含氢量 (X₁)和其粘度 (X₂)的二元回归方程

Table 5 Regression equations about effect of hydrogen content of PHMS and viscosity of PHMS for the properties of products

Properties	Regression equations	R	Std error
VI	$Y_{VI} = 317.6033 - 6141.7288X_1 - 18.7368X_2 + 184.395X_1^2 + 161.8129X_1X_2 + 0.0102X_2^2$	0.886	11.0270
VTC	$Y_{VTC} = 1.5292 - 7.4202X_1 - 0.0264X_2 - 2.5913X_1^2 + 0.1952X_1X_2 - 4.9648E-5X_2^2$	0.992	0.0058
ST	$Y_{ST} = 27.1628 - 50.5368X_1 - 0.1045X_2 - 82.8032X_1^2 + 1.5168X_1X_2 - 0.0001X_2^2$	0.913	0.0691

由表 5可知 ,VTC和 ST的回归方程复相关系数表明回归方程十分显著 ,而且回归方程的标准误差分别小于各自的精确度 ,证明回归方程有意义. VI的回归方程复相关系数表明回归方程显著性不好 ,且标准误差很大 ,证明回归方程无意义 ,这可能是由于 VI不适合表示粘度随温度变化较小的油品.

3 结论

(1) MA与 PHMS在 130 左右 ,以氯铂酸作催化剂进行反应 ,制得的产物 ,经过红外光谱分析 ,证明是 MA - g - PMMS

(2) PHMS含氢量相同时 ,PHMS粘度越小 ,MA - g - PMMS粘温性能越好 ,表面张力也越小 ;PHMS粘度相同时 ,含氢硅油含氢量越小 ,MA - g - PMMS性能越佳 ,其粘度指数 (VI)为 420,粘温系数 (VTC)为

0.60,表面张力(ST)为 22.0 mN/m.

(3) 回归分析结果表明:PHMS含氢量与 MA-g-PHMS性能相关性比其粘度显著,且二元回归方程很好地预测了 MA-g-PHMS的粘温性能和表面张力,其 VTC和 ST误差绝对值分别控制在 0.005 8和 0.069 1内.

[参考文献]

- [1] Park H S, Kim S R. Preparation and characterization of weather resistant silicone/acrylic resin coatings [J]. Journal of Coatings Technology, 2003, 75: 55-64.
- [2] Tong J D, Moineau G. Morphology and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) [J]. Macromolecules, 2000, 33 (2): 470-479.
- [3] Kricheldorf H R. Silicon in Polymer Synthesis[M]. New York: Springer-Verlag, 2002: 299-301.
- [4] Swiderski K W, Khudyakov I V. Synthesis and properties of urethane acrylate oligomers[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43 (20): 6 281-6 284.
- [5] Sa W ai. Polyalkoxysiloxane and process for its production[J]. Macromolecules, 2002, 43 (2): 178-180.
- [6] Yilgor I, Eberle J, Shaaban A, et al. Siloxane-urea segmented copolymers[J]. Structural Variations in the Polysiloxane Oligomers, 1983, 24 (1): 167-169.
- [7] 幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000:391-410.
- [8] Park M J, Rhee H K. Control of copolymer properties in a semibatch methylmethacrylate/methyl acrylate copolymerization reactor by using a learning-based nonlinear model predictive controller [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43 (11): 2 736-2 746.
- [9] Cuadrado I, Casado C M. Preparation and redox properties of novel polymerizable pyrrole and allyl-functionalized cobaltocenium monomers and siloxane-based cobaltocenium polymers [J]. Organometallics, 1999, 18 (24): 4 960-4 969.
- [10] Yoshihiro O, Yoshiki H. Urethane/acrylic composite polymer emulsions[J]. Progress in Organic Coating, 1996, 29 (2): 175-182.
- [11] 陆辟疆.丙烯酸酯在纺织及其它方面的应用[M].北京:化学工业出版社,1999:11-13.
- [12] Wu Li, Li Dan. Synthesis and characterization of urethane/acrylic composite latex[J]. Progress in Organic Coating, 2002, 84 (8): 1 620-1 623.

[责任编辑:丁 蓉]

台湾清华大学化学系郑建鸿教授来我校进行学术交流

应我校材料科学重点实验室、化学与环境科学学院的邀请,台湾清华大学化学系郑建鸿教授于 2007 年 4 月 23 至 26 日来我校进行学术交流.

郑建鸿教授 1978 年于美国罗契斯特大学获博士学位,并在该校作博士后研究,1984 年起任台湾清华大学教授,曾担任台湾清华大学化学系系主任、化学研究所所长.1984~1985 年在普林斯顿大学化学系做访问学者.研究领域为金属有机化学和有机光电材料,在过渡金属催化的碳碳键形成反应、有机光电功能材料和发光元件的制作等方面成果卓著.在《J. Am. Chem. Soc.》、《Angew. Chem.》、《Chem. Commun.》、《Adv. Mater.》等高水平国际杂志发表论文数百篇,其成果得到国际学术界高度关注.

在我校交流期间,我校领导陈凌孚教授与郑建鸿教授进行了亲切交谈.郑建鸿教授与材料实验室、化科院有关研究团队进行了学术研讨,对我校在金属有机化学与光电功能材料领域的研究给予了积极评价并提出了具体建议.同时,为师生作了题为《应用于有机电致发光二极管的主客体材料》的学术演讲.郑教授在演讲中,结合其课题组近年来的研究成果,深入浅出地介绍了有机电致发光材料的分子设计、发光元件中主体材料的选择、蓝光磷光材料的设计、前线轨道能量与发光性能的关系等,并与师生进行了热烈的讨论,使大家受益匪浅.

(材料科学重点实验室)