

Synthesis and Performance of Methyl Carboxyethyl Dipolyoxyethylene Silicane

Yu Fu, Shanshan Jiang, Haimin Shen, Hongke Wu, Hongxin Shi*

College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang
Email: shihxin@zjut.edu.cn

Received: Aug. 1st, 2015; accepted: Aug. 16th, 2015; published: Aug. 20th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Synthesis and performance of methyl carboxyethyl dipolyoxyethylene silicane (I) were investigated. Methyl carboxyethyl dipolyoxyethylene silicane (I) was synthesized by addition of Si-H from methyldichlorosilane(II) and acrylic acid(III), and then by alcoholysis with polyoxy-ethylene-600. The final product I was characterized by means of FT-IR. The effects of ratio of II and III, temperature and time on the conversion of Si-H addition were investigated respectively. In the optimal process conditions: n(II):n(III) = 1:1.2, 0.125 mL 0.002 g/L H₂PtCl₆/i-PrOH solution, 0.02 mol II reacted at 55°C for 20 h, and the conversion of Si-H addition was 75.3%. The surface tension of 0.1% aqueous solution of I is 37.0 mN/m. I was used in preparation of 45% paraffin emulsion and promoted effectively its dispersivity and centrifugal stability.

Keywords

Silicone Surfactant, Methyl Carboxyethyl Dipolyoxyethylene Silicane, Paraffin Emulsion, Dispersivity, Centrifugal Stability

甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷的合成与性能

傅宇, 江珊珊, 沈海民, 武宏科, 史鸿鑫*

浙江工业大学化工学院, 浙江 杭州
Email: shihxin@zjut.edu.cn

收稿日期: 2015年8月1日; 录用日期: 2015年8月16日; 发布日期: 2015年8月20日

*通讯作者。

摘要

研究了甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷(I)的合成方法和乳化性能。甲基二氯硅烷(II)和丙烯酸(III)发生硅氢加成反应后,不经分离,直接以聚氧乙烯600醇解反应得到I,其化学结构经红外光谱分析表征。考察了原料配比、温度和时间对硅氢加成反应转化率的影响。在优化工艺条件下: $n(\text{II}):n(\text{III}) = 1:1.2$, 0.002 g/mL 氯铂酸异丙醇溶液 0.125 mL , 60 mL THF , 0.02 mol II 在 55°C 反应 20 h , 硅氢加成反应转化率达到 75.3% 。 0.1% I 水溶液的表面张力为 37.0 mN/m , I 用于 45% 石蜡乳液的制备,可有效提高乳液的分散性和离心稳定性。

关键词

有机硅表面活性剂, 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷, 石蜡乳液, 分散性, 离心稳定性

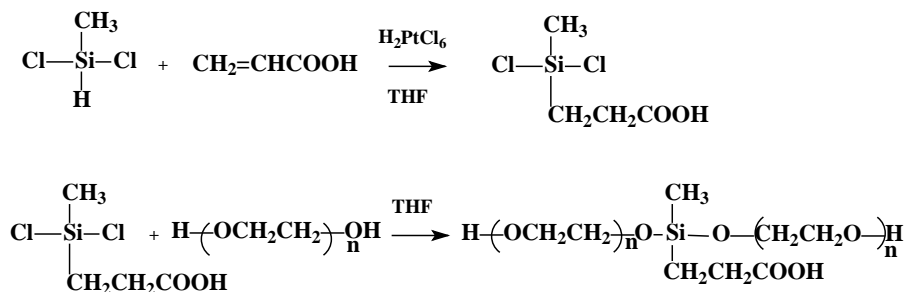
1. 引言

有机硅表面活性剂是继普通碳氢表面活性剂后发展起来的功能性表面活性剂,其水溶液的表面张力最低可达 21 mN/m ,远低于碳氢表面活性剂的 30 mN/m [1],显示出很高的表面活性,因而在日用化工、农药、纺织、塑料和涂料等领域有广泛的应用[2]-[4]。有机硅表面活性剂的亲水基团与普通碳氢表面活性剂的亲水基团相似,也可以分为离子型的和非离子型的。常见的疏水基团是聚二甲基硅氧烷[5],例如聚醚接枝的聚二甲基硅氧烷非离子型表面活性剂,可用于硅油的乳化[6],氨丙基或氨乙基氨丙基改性的聚二甲基硅氧烷可用于织物的柔软整理[7]。三硅氧烷是一种新型的有机硅表面活性剂,以七甲基三硅氧烷为原料,通过硅氢加成反应,接枝聚醚等得到,主要用作农药助剂,提高草甘膦等除草剂在植物蜡质叶面的铺展和吸收[8]。四取代硅烷一般用作硅烷偶联剂,如 RSiX_3 ,其中 R 代表氨基、巯基、乙烯基、环氧基、氰基及甲基丙乙烯酰氧基等基团;X 代表能够水解的基团,如卤素、烷氧基等,主要能起到把有机材料与无机物进行化学结合的媒介作用[9]。四取代硅烷用作有机硅表面活性剂鲜有报道。本文合成了甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷,测试了表面张力,优化了合成工艺条件。另外把它用于高固含量石蜡乳液的制备,发现其能提高石蜡乳液的分散性和离心稳定性。合成反应式: Scheme 1。

2. 实验部分

2.1. 试剂与实验仪器

氯铂酸, AR, 上海久岭化工有限公司; 丙烯酸和聚乙二醇 600, AR, 阿拉丁试剂有限公司; 甲基二



Scheme 1. The synthetic route of methyl carboxyethyl dipolyoxyethylene silicane
合成反应式 1. 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷的合成路线

氯硅烷, 工业级, 浙江新安化工集团; 四氢呋喃, AR, 华东医药股份有限公司。液体石蜡, 密度 0.835~0.855 g/mL, AR, 无锡硕生生物有限公司; Span80 和 Tween80, 阿拉丁试剂有限公司; 乳化剂 F, 非离子型表面活性剂, 长江石油化工厂。

AVATAR370 红外光谱仪, 溴化钾压片, 美国 Nicolet 公司; DCA-315 表面张力测定仪, 美国 Thermo chan 公司; Zetatrac 激光粒度分析仪, 美国麦奇克有限公司; TDL-50B 低速离心机, 上海安亭公司。

2.2. 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷的合成

在 50 mL 四口瓶中, 加入 1.44 g (0.02 mol) 丙烯酸、0.1 mL 0.002 g/mL 氯铂酸异丙醇溶液和 60 mL 四氢呋喃, 搅拌均匀。常温下缓慢滴加 2.3 g (0.02 mol) 甲基二氯硅烷, 30 min 滴加完毕, 升温至 60°C 反应 26 h。得到的中间体不经过处理, 直接加入 24 g 聚乙二醇-600, 60°C 搅拌 3 h。将所得的反应混合物于 50°C 下减压旋转蒸发除去溶剂等挥发性物质, 得到有机硅表面活性剂甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷。

2.3. 表面张力测定方法

表面张力的测定通常有多种方法, 如毛细上升法、最大气泡压法、白金板法、吊片法、滴重法、表面波法等。本文采用吊片法[10]测量表面张力。首先将产物配制成一定质量浓度的水溶液, 静置 24 h, 然后采用 DCA-315 表面张力仪测试溶液的表面张力。

2.4. 石蜡的乳化

在 250 mL 四颈烧瓶中, 加入一定量的石蜡和乳化剂, 240 r/min 混合均匀。在一定温度和搅拌速度下缓慢滴加蒸馏水, 控制滴加速度 1 mL/min。滴加完蒸馏水后继续乳化一段时间, 最后冷却得到石蜡乳液。

2.5. 乳液的分散性测定

取 60 mL 水放入 100 mL 烧杯中, 然后用一次性滴管吸取乳液样品, 滴若干滴到烧杯中, 观察其现象, 再按照农乳分散性的评判标准评定分散性等级[11], 按照表 1 的标准打分。

2.6. 乳液的稳定性测定

取 3 mL 的待测乳液装入离心管中, 然后用以 3000 r/min 的转速离心 30 min, 观察离心后乳液的出油率, 再根据乳液离心稳定的评判标准评定乳液的离心稳定性等级和打分[12]。

3. 结果与讨论

3.1. 甲基羧丙基二聚氧乙烯基硅烷的红外光谱(IR)分析

原料甲基二氯硅烷在空气中会与水汽作用, 反应放出 HCl, 腐蚀性很强, 不能直接用于 IR 分析。甲基二氯硅烷以乙醇发生醇解反应后生成甲基二乙氧基硅烷, 其 Si-H 键依然存在, 可以作 IR 分析, 确定 Si-H 键的位置。甲基二乙氧基硅烷的 IR 谱图如图 1 所示, 2146 cm^{-1} 为 Si-H 伸缩振动吸收峰, 2884 cm^{-1} 为 C-H 的伸缩振动峰; 1107 cm^{-1} 为 C-O-C 伸缩振动峰。甲基二氯硅烷与丙烯酸发生硅氢加成反应, 接着不经分离, 直接与聚氧乙烯醚发生醇解反应, 得到甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷, 其 FT-IR 谱图如图 2 所示。反应后 2146 cm^{-1} 处的 Si-H 伸缩振动吸收峰, 已经消失; 3395 cm^{-1} 出现了 O-H 红外吸收特征峰; 2873 cm^{-1} 为 C-H 的伸缩振动峰, 由于聚氧乙烯基的引入而明显加强; 1735 cm^{-1} 出现了 C=O 红外吸收特征峰; 1106 cm^{-1} 为 Si-O-C 红外吸收特征峰。

Table 1. The dispersivity standard of the emulsion
表 1. 乳液分散性打分标准

分散性等级	1	2	3	4	5
分散性打分	5	4	3	2	1

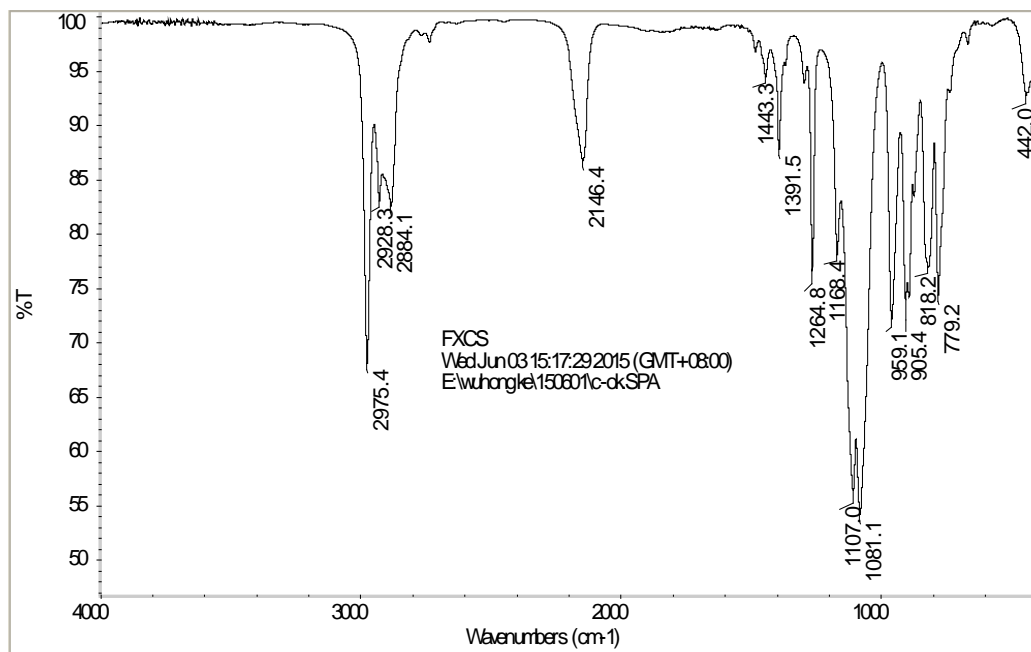


Figure 1. FTIR spectra of methyl diethoxyl siliane
图 1. 甲基二乙氧基硅烷的 IR 谱图

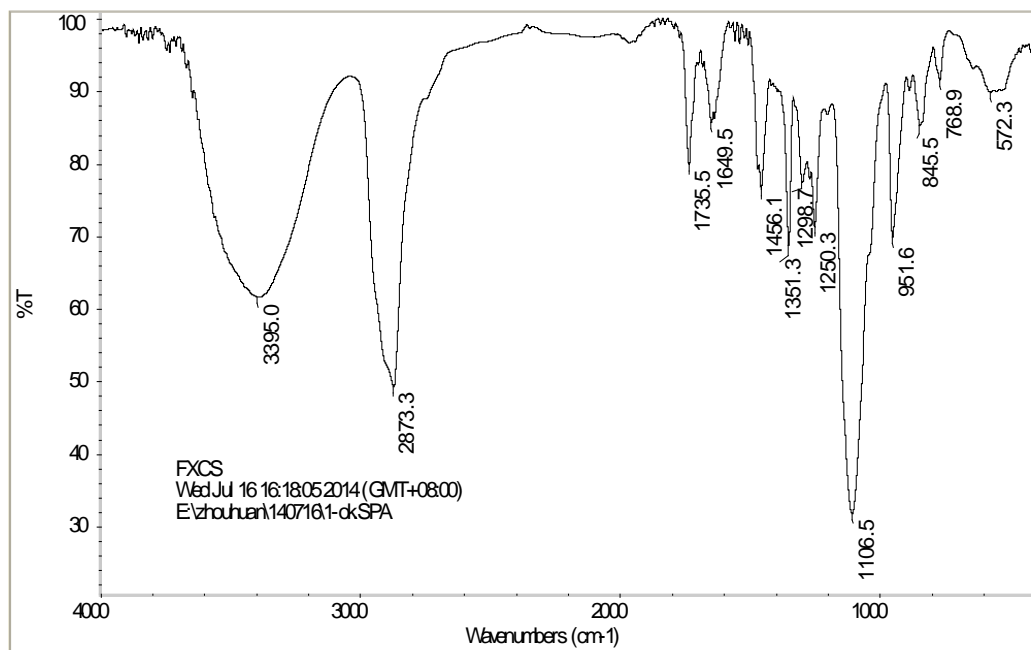


Figure 2. FTIR spectrum of methyl carboxyethyl dipolyoxyethylene siliane
图 2. 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷的 IR 图

3.2. 甲基二氯硅烷的硅氢加成反应

将丙烯酸和甲基二氯硅烷，在氯铂酸催化下进行硅氢加成反应，反应用红外光谱检测。当 Si-H 特征峰消失时，中间体不经分离，继续与聚乙二醇进行醇解反应得目标产物。由于原料甲基二氯硅烷和中间体甲基羧乙基二氯硅烷极易与水作用，发生水解反应，所以实验仪器和试剂必须干燥无水。甲基羧乙基二氯硅烷的 Si-Cl 键很活泼，容易发生醇解反应，控制生成产物反应速度和收率的关键步骤是甲基二氯硅烷与丙烯酸之间的硅氢加成反应。

3.2.1. 反应温度对硅氢加成反应的影响

采用控制变量法，甲基二氯硅烷与丙烯酸的投料比为 1:1，催化剂的量为 0.125 mL，溶剂 THF 为 60 mL，反应时间 20 h 均不变，改变反应温度，硅氢加成反应转化率如表 2。由表 2 数据可见，当反应温度较低，如 25℃ 时，硅氢加成反应转化率很低，只有 48.7%。随着反应温度的升高，反应转化率逐渐升高，并在 55℃ 达到最大值，但在 55℃ 以后转化率却缓缓下降。硅氢加成反应中所用的甲基二氯硅烷的沸点是 41.9℃，溶剂四氢呋喃的沸点是 65℃~66℃，估计在四氢呋喃回流的情况下，原料中活泼的碳碳双键在高温下发生聚合，收率会有所降低。

3.2.2. 反应时间对硅氢加成反应的影响

反应时间对硅氢加成转化率的影响如表 3 所示。表 3 数据表明反应时间对转化率影响较大，反应 12 h，转化率很低，仅为 40.4%。随着反应时间的延长，转化率逐渐上升，当反应时间达到 20 h 时，转化率达到了 69.2%。继续延长反应时间，对转化率的影响不显著，所以较佳的反应时间为 20 h。

3.2.3. 反应投料比对硅氢加成反应的影响

原料比对硅氢加成反应转化率的影响如表 4 所示。由表 4 数据可见，等摩尔聚乙二醇丙烯酸酯和甲基二氯硅烷反应时，反应转化率为 70.5%。如果减少丙烯酸的用量，反应转化率明显下降。而丙烯酸用量的增加，反应转化率缓慢上升。当丙烯酸过量 20%，即投料比为 1.2:1 时，转化率达到最大值 75.3%；当继续增加丙烯酸的用量时，转化率变化不大。所以原料配比采用 $n(\text{CH}_2=\text{CHCOOH}):n(\text{CH}_3\text{SiHCl}_2) = 1.2:1$ 较佳。

3.3. 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷的表面性能

取 0.100 g 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷，溶于 100 mL 水中。采用吊片法测定水溶液的表面张力为 37.0 mN/m。

把甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷(I)作为乳化助剂，用于 45% 石蜡乳液的制备。三元乳化剂体系 Span80-Tween80-乳化剂 F 的质量比为 $W_{\text{Span80}}:W_{\text{Tween80}}:W_{\text{乳化剂 F}} = 0.200:0.29:0.505$ ，乳化剂用量为乳液的 9%，85℃ 下以 800 r/min 的转速搅拌 60 min，制得的 45% 石蜡乳液的离心稳定性和分散性如表 5 所示。

由表 5 的数据可见，Span80-Tween80-乳化剂 F 三元乳化剂体系得到的 45% 石蜡乳液分散性一般，离心稳定性较高，达到 9。添加 0.2% 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷后，乳液分散性和离心稳定性得到提高，乳液粒径有所下降。当乳化剂用量增加到 0.4% 时，分散性和离心稳定性均达到最高值，这时乳液粒径减小到最低值 253 nm。继续添加乳化剂的用量，虽然乳液的离心稳定性仍然为 10，但是由于乳液粒径的增加，使得乳液的分散性有所下降。显然添加 0.4% 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷，可以使 45% 石蜡乳液的性能达到最佳。

4. 结论

丙烯酸和甲基二氯硅烷在氯铂酸存在下进行硅氢加成反应，不经分离直接与聚氧乙烯发生醇解反应，

Table 2. Effect of temperature on Si-H addition conversion

表 2. 反应温度对硅氢化反应的影响

№	反应温度/°C	转化率/%
1	25	48.7
2	35	55.6
3	45	66.5
4	55	69.8
5	65	64.7

*n(CH₂=CHCOOH):n(CH₃SiHCl₂) = 1:1, 0.125 mL cat. 60 mL THF, 20 h.

Table 3. Effect of reaction time on Si-H addition conversion

表 3. 反应时间对硅氢加成反应的影响

№	反应时间/h	转化率/%
1	12	40.4
2	14	48.3
3	16	52.1
4	18	60.3
5	19	66.4
6	20	69.2
7	21	70.5

*n(CH₂=CHCOOH):n(CH₃SiHCl₂) = 1:1, 0.125 mL cat. 60 mL THF, 55°C.

Table 4. Effect of ratio of methyl dichlorosilane to acrylic acid on Si-H addition conversion

表 4. 聚乙二醇丙烯酸酯和甲基二氯硅烷对比对硅氢加成反应的影响

№	n(CH ₂ =CHCOOH):n(CH ₃ SiHCl ₂)	转化率/%
1	0.6:1	48.2
2	0.8:1	62.4
3	1.0:1	70.5
4	1.2:1	75.3
5	1.4:1	74.8
6	1.6:1	76.4

*0.125 mL cat. 60 mL THF, 55°C, 20 h.

Table 5. Effect of methyl carboxyethyl dipolyoxyethylene silicane (I) on emulsification

表 5. 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷(I)的乳化效果

№	I/%	分散性	离心稳定性	乳液粒径/nm
1	0	3	9	342
2	0.2	4	10	318
3	0.4	5	10	253
4	0.6	4	10	314
5	0.8	4	10	340
6	1	4	10	336

得到甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷。在硅氢加成反应的优化工艺条件下： $n(\text{CH}_3\text{SiHCl}_2):n(\text{CH}_2=\text{CHCOOH}) = 1:1.2$ ，0.002 g/mL 氯铂酸异丙醇溶液 0.125 mL，60 mL THF，0.02 mol $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 在 55°C 反应 20 h，硅氢加成反应转化率达到 75.3%。0.1% 甲基羧乙基二聚氧乙烯基硅烷水溶液的表面张力为 37.0 mN/m，它用于 45% 石蜡乳液的制备，可有效提高乳液的分散性和离心稳定性。

参考文献 (References)

- [1] 冯耀平, 黄亚茹, 葛赞, 周大鹏 (2011) 有机硅表面活性剂研究进展. *中国洗涤用品工业*, **1**, 69-72.
- [2] 程建华, 汪晓军, 胡勇友, 等 (2003) 聚醚改性有机硅季铵盐在香波中的应用研究. *香料香精化学品*, **12**, 14-16.
- [3] 张宇, 张利萍, 郑成 (2008) 农药助剂用有机硅表面活性剂的特性及用途. *材料研究与应用*, **12**, 424-427.
- [4] 宫巍, 王海江 (2007) 有机硅表面活性剂合成及其在纺织工业中的应用. *国外丝绸*, **1**, 38-40.
- [5] 张先亮, 蔡乾德, 钟文德, 廖俊 (1999) 有机硅表面活性剂的结构和应用. *有机硅材料及应用*, **3**, 13-17.
- [6] 夏俊维, 陈洪龄, 刘姝 (2010) 有机硅表面活性剂的制备及乳化性能. *有机硅材料*, **2**, 75-79.
- [7] 汪多仁 (1999) 有机硅表面活性剂的合成与应用. *表面活性剂工业*, **3**, 20-26.
- [8] 黄良仙, 郝丽芬, 袁俊敏, 刘岳, 安秋凤 (2010) 农用有机硅表面活性剂的制备及应用研究新进展. *有机硅材料*, **1**, 59-64.
- [9] 沈玺, 高雅男, 徐政 (2006) 硅烷偶联剂的研究与应用. *上海生物医学工程*, **1**, 14-17.
- [10] 吴美宁, 程海军, 史鸿鑫, 刘秋平, 项菊萍, 等 (2011) 聚乙二醇-双-全氟 2-[(2-丙氧基)-丙氧基]丙酸酯的合成与性能. *高校化学工程学报*, **2**, 347-350.
- [11] 全红平, 黄志宇, 刘畅 (2007) 高含蜡石蜡乳液的研制及影响因素探讨. *精细石油化工进展*, **4**, 43-46.
- [12] Shi, H.X., Jiang, S.S., Shen, H.M. and Wu, H.K. (2014) Strategy in optimization of silicone oil emulsion by D-optimal mixture design. *Advanced Materials Research*, **881-883**, 3-8.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.3>