

β -氰乙基甲基硅油的合成 及其电性能测定*

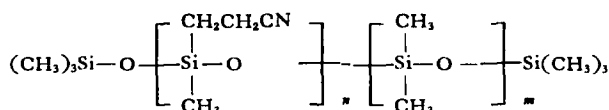
吴观丽 王夺元 江英彦

(中国科学院化学研究所)

摘 要

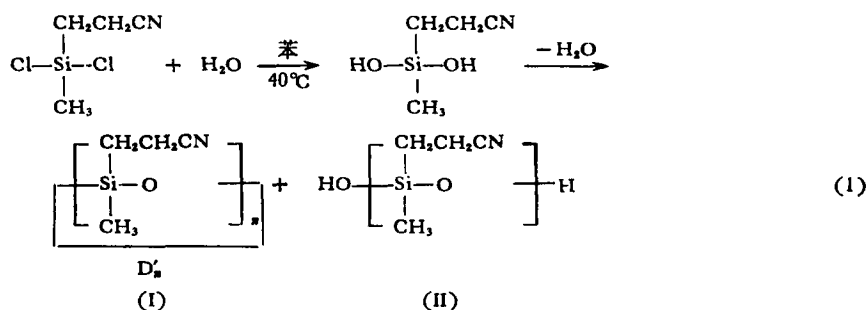
将 β -氰乙基甲基二氯硅烷水解,水解产物与 D_4 重排后再加 MD_2M 聚合,合成了 β -氰乙基甲基硅油,并讨论了影响该种硅油电性能的各种因素。

据报导^[1-2],一种含氰基的聚硅氧烷—— β -氰乙基甲基硅油,具有不寻常的介电常数,可做为高频下电容器的电介质。此外还特别提到它能做为气液色谱中的固定液^[3]。它的分子结构为:

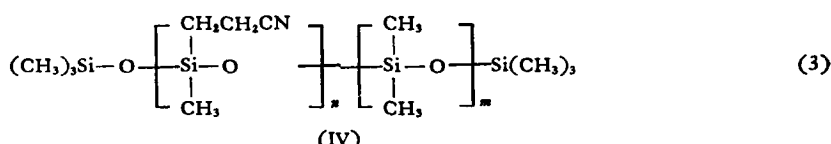
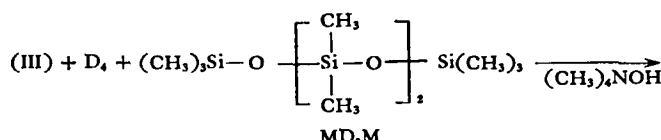
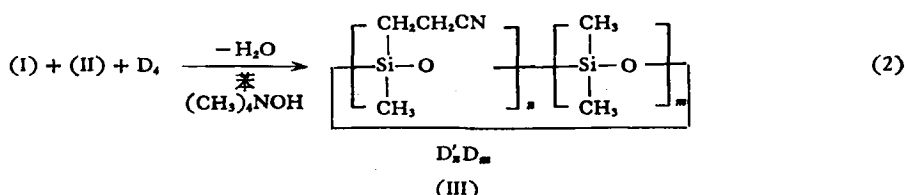


上述报导对其合成方法没有详细叙述。M. B. Соколевский 简略地谈到用硫酸法制备该种结构的低聚体^[4]。但我们认为此法合成的硅油,氰基易被打断,电性能差。

我们按下述方法制得硅油:将 β -氰乙基甲基二氯硅烷在苯中水解,其水解缩聚产物(I)和(II)(见反应式(1))不经分离,就和八甲基环四硅氧烷(D_4)在苯中用四甲基氢氧化铵硅醇盐催化重排,得含 β -氰乙基甲基硅氧链节和二甲基硅氧链节的混合环体(III)(见反应式(2))。成品硅油是将(III)加一定量 D_4 和十甲基四硅氧烷(MD_2M)为链终止剂聚合而成(见反应式(3)):



* 1978年7月25日收到。



上式中 $D' = [(\text{CH}_3)(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_n$, $D = [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m$,

$M = [(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}]_1$.

由于此类硅油中的氰基有很大极性,其电性能及粘温系数等都会与氰基含量有关,因此,我们较详细地对这些因素做了研究。此外,我们的实验结果表明,杂质对这类硅油性能有明显的影响,因此制备时反应路线的选择和后处理的办法都是很关键的。

实 验 部 分

β -氰乙基甲基二氯硅烷的合成详见文献[6—7]。下面仅就氰硅油合成中其它各步举一例子简单说明:

D' 含量为 28% 的混合环体制备 在 1000 毫升三口瓶中,加入 171 毫升水和 228 毫升苯,剧烈搅拌下于 40℃ 滴加 57 克 β -氰乙基甲基二氯硅烷和 114 毫升苯的混合液。滴加共需时 40 分钟。此后再搅拌半小时。水解结束,将产物转入分液漏斗中静置 24 小时。分去不溶于水层和苯层的油状物。用热水洗涤苯层共 10 次,待重排。往水解物中加入计算量 D_4 75 克(使 D_4 /水解物克分子比为 3/1)。再加苯 120 毫升。加热重排物至沸腾。在油水分离器中分去含水苯约 30 毫升。当冷凝管中已无水珠出现时,加入四甲基氢氧化铵硅醇盐(用量为 0.04—0.08%)。重排反应历时 2.5—3 小时。重排产物再用蒸馏水洗至中性(约 10 次)。在分馏柱中分去苯或在水泵减压下除去苯后,即得所需环体。测折光指数 n_D^{20} 为 1.4171。

D' 含量为 25% 硅油的制备 将上述 28% D' 含量之混合环体 17.8 克与 2.2 克 D_4 , 0.93 克 MD_2M ($A/B = 20$) 在滴液漏斗中混合。称取含 0.72% $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 硅醇盐 0.28 克(按 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 计算为 0.01%) 放入聚合瓶中。由滴液漏斗中放下混合液 3—5 毫升。在水泵减压下(约 100 毫米汞柱)于室温搅拌 10 分钟待其发粘,随即加入其余混合物。加热到 80℃ 时出现粘度高峰。在 80℃ 保持 6 小时,体系在此过程中逐渐由浑浊到透明。将三倍量苯溶解所得硅油,用蒸馏水洗涤直到苯层透明。过滤除去机械杂质。在水泵减压下除去苯,再用油泵(3—5 毫米汞柱, 180℃)除去低沸物。成品硅油密封保存。

氰硅油粘度是在乌氏粘度计中测定。取经校正的 100 厘泊的甲基硅油为基准。所用粘度计毛细管直径为 1.5 毫米。

氰硅油粘温系数之测定

$$\text{粘温系数} = 1 - \frac{\eta_{210}^{\circ\text{F}}}{\eta_{100}^{\circ\text{F}}}$$

在 25℃, 38℃, 50℃, 68℃, 80℃, 88℃ 下, 分别测定 100 厘泊的甲基硅油和氰基含量为 18% 的硅油在乌氏粘度计中流经刻度线内所需时间。计算出各温度下的粘度。设 25℃ 时粘度为 1, 换算出粘度变化率。以粘度变化率对 $1/T$ 作图如表 1。

表 1

温度(℃)	$\frac{1}{T} \times 10^3 (^{\circ}\text{K}^{-1})$	粘度(厘泊)	粘度变化率
25	3.36	499	1
38	3.21	372	0.745
50	3.10	282	0.564
68	2.93	198	0.398
80	2.83	163	0.324
88	2.77	150	0.300

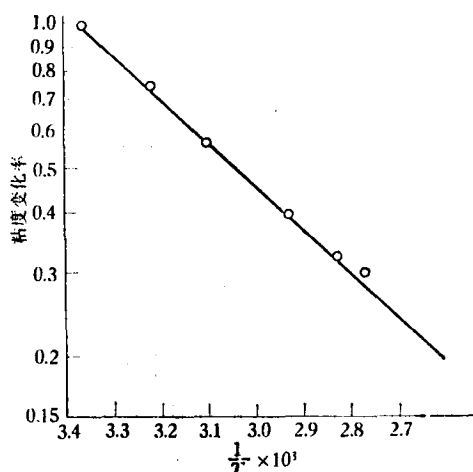


图 1 粘度变化率与温度的关系

结果及讨论

将 β -氰乙基甲基二氯硅烷单独水解, 所得产物包括环状物(I)和线型低聚体(II)。选择适当的反应条件可使(II)尽量减少。将(I)、(II)和 D_4 以一定比例混合后在苯中, 在 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 存在下, 进行重排, 得混合环体(III)。在水解和重排这两步反应中, 影响反应的因素较多, 如溶剂种类、用量、水的用量及反应温度等。我们用苯为溶剂, 使水解和重排二步可在同一溶剂中进行。苯用量多, 对生成环体(I)有利, 现采用单体六倍量。水用量多少涉及到盐酸浓度, 盐酸浓度高, 反应速度快, 水解完成后苯层与水层分离较易, 环化程度也高。我们的用水量是单体的三倍。水解温度在 20℃ 以下时, 在苯层与水层界面处有

乳化层。适当提高反应温度对分层有利。我们采用 40°C。按上述条件,水解重排就能顺利进行,总产率可保持在 90% 左右。重排完成后经减压分馏得纯 D_4 , D_3 , $D'D_3$, $D'D_4$, $D'D_2$ 和 $D'D_3$ 。这些化合物沸点较高,分馏时常由于锅底温度太高,而使所需产物裂解破坏,这种情况在分馏 $D'D_2$ 时尤为严重,因此采用纯 $D'D_2$ 、 $D'D_3$ 为聚合原料是不经济的。我们是用不同氟基含量的混合环体(III)为原料,它在蒸去溶剂苯后即可取得。K. A. Андриянов^[5] 报导,含氟基环体比普通 D_4 更易聚合。因此(III)中 D' 含量不宜太高,否则在做硅油时会因 D' 与 D_4 聚合速度相差太远而使成品不易均相。如欲制取 D' 含量 > 30% 的氟基硅油,就需延长平衡化时间。

在甲基硅油的制备时,封头剂一般用六甲基二硅氧烷(MM),我们用 MD_2M 代替 MM。其沸点比 MM 高,因而在聚合时不易被抽走,成品硅油粘度易控制。此外,从产品电性能测定中了解到,微量酸碱杂质存在可使电性能下降,所以后处理时采用苯溶解硅油再水洗的方法,以除去残留的催化剂。在聚合过程中可观察到有粘度高峰出现,这可能是含氟基环体先开环聚合,再与 D_4 平衡化。此后反应体系渐成均相。

封头剂用量与硅油粘度的关系如表 2:

表 2 A^*/B^{**} 比与粘度的关系

实验编号	A/B 比	粘度(厘泊, 20°C)
y-17	30	830
y-13	25	560
y-18	20	400
y-19	10	130

* 混合环体(III)与 D_4 总克分子数;

** 封头剂 MD_2M 克分子数。

β -氟乙基甲基硅油粘温系数的测定 此类硅油的粘温系数随氟基含量不同而稍有变化。 D' 克分子含量为 18% 时,粘温系数为 0.67。 D' 含量为 23% 时粘温系数为 0.69,比普通甲基硅油稍高。这可能是由于极性基团的存在使分子间作用力增加,但温度升高时,热运动又使分子间作用力下降,因此使高低温下粘度变化比较显著。

β -氟乙基甲基硅油电性能 一般甲基硅油 ϵ 在 2.8 左右, $\lg \delta < 1 \times 10^{-3}$, 体积电阻达 10^{14} 欧姆-厘米。含氟硅油由于极性基团的存在,可使 ϵ 大大提高,但 $\lg \delta$ 也升高,体积电阻减小。这三者互相矛盾。从表 3 可看出 D' 含量对电性能的影响。

表 3 D' 含量对电性能的影响*

实验编号	D' 含量 (克分子%)	测试温度 (°C)	介电常数 ϵ	介电损耗 $\lg \delta$
E-3	6	25	3.35	1.57×10^{-3}
E-2	12	26	3.92	2.51×10^{-2}
E-5	20	27	6.58	1.54×10^{-1}

* 在频率为 1000 赫兹下测得。电性能由四机部十一所测定。

随着频率升高,氟基硅油 $\lg \delta$ 减小,因此特别适用于高频下电容器用油。表 4 说明频率变化对电性能的影响。

实验过程中还观察到微量杂质对氟硅油电性能的影响。将氟基含量 22% 的硅油 XII

表 4 不同频率下氟硅油的电性能

实验编号	频率(赫兹)	介电常数 (ϵ)	介电损耗 $\lg \delta$
II-1	50	4.06	3.52×10^{-3}
II-2	100	4.02	1.91×10^{-1}
II-3	1000	3.92	2.51×10^{-2}
II-4	5000	3.95	4.16×10^{-3}
II-5	10,000	3.95	1.57×10^{-3}
II-6	20,000	3.95	1.70×10^{-3}

按下述方法处理:

- 取 XII 10 克, 在 $150^{\circ}\text{C}/5$ 毫米汞柱下加热 2 小时后封管保存。
- 取 XII 2 克曝露在空气中, 观察吸水后的响影。
- 取 XII 2 克, 加入 0.03% (重量%) 硫酸。
- 取 XII 2 克, 将 0.08% 硫酸加入。
- 取 XII 2 克, 将 0.02% 四甲基氢氧化铵硅醇盐加入。

表 5 杂质对氟硅油电性能的影响*

实验编号	介电常数 ϵ	介电损耗 $\lg \delta$
XIIa	6.9	2.6×10^{-3}
XIIb	4.5	5.0×10^{-3}
XIIc	4.5	2.4×10^{-3}
XII d	4.8	1.1×10^{-3}
XIIe	4.9	2.2×10^{-1}

* 在 1000 赫兹频率下测定。

从表中可看出杂质对氟硅油电性能有明显影响。因此制备时, 后处理方法很重要。用蒸馏水多次洗涤是有效的。所得成品需密封保存, 以防曝露在空气中吸水。

参 考 文 献

- [1] G. E., *Ind. Eng. Chem.*, 53(6), 36A (1961).
- [2] G. E., *Chem. Eng. New.*, 39, may 29, 46 (1961).
- [3] “气相色谱手册”, 中国科学院化学研究所色谱组, 科学出版社, 1977, 第 164—166 页。
- [4] Соболевский, М. В., Стегалкина, В. В., и др. *Пластические массы.*, 1975, (11)17.
- [5] Андрианов, К. А., Волкова, Л. М., Соколова, Н. В., *Высокомолекулярные соединения.*, 403 (1962).
- [6] Bluestein, B. A., *U. S. Pat.* 2,971,970 (1961).
- [7] 江英彦等, 未发表工作。

SYNTHESIS OF β -CYANOETHYLMETHYLPOLYSILOXANE FLUID AND ITS ELECTRICAL PROPERTIES

Wu Kuan-lee, Wan Duo-yuan and Chiang Ying-yen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The hydrolysis products of β -cyanoethylmethyldichlorosilane were rearranged with D_4 and then were followed by polymerization with MD_2M to give β -cyanoethylmethylnopolysiloxane fluids. Factors affecting the electrical properties of this silicone fluids were discussed.