

含氟硅油合成研究及其应用

李战雄¹, 唐松青², 陈国强¹

(1 苏州大学材料工程学院, 苏州 215021;

2 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要:综述了具有不同含氟取代基的氟硅单体合成方法, 以及由这些单体制备氟硅油的研究成果。介绍了氟硅油不同的分子结构与其丰富多彩的性能之间的关系。

关键词:氟硅单体; 氟硅油; 性能

硅油是以 Si 和 O 相间键合形成主链, 具有较低分子量的液体有机聚硅氧烷, 其分子链上不同的侧基可赋予硅油丰富多采的性能。最为常见的硅油为二甲基聚硅氧烷, 以乙基、丙基等多碳烷基或乙烯基、苯基、氢基等取代(或部分取代)二甲基聚硅氧烷中的甲基可得到具有不同性能的硅油, 在硅油分子主链上引入氯苯基或三氟丙基可大大改善硅油的润滑性能, 后者作为一种氟硅润滑油已广泛应用于汽车、航空、航天等现代工业领域。

氟硅油是具有含氟烷基侧链的聚硅氧烷, 其独特的分子结构赋予了氟硅油优越的高低温性能、优良的抗氧化性能和耐候性等, 使得氟硅油成为润滑油中的佼佼者。由于氟原子和氢原子的原子半径接近, 氟硅油中氟原子取代甲基氢原子后具有独特的“伪拟效应”, 三氟甲基和甲基的空间位阻相同, 同时具有很强电负性的氟原子与碳原子强烈键合, 化学稳定的含氟侧基能起到对氟硅油分子中 Si—O 主链的“屏蔽作用”, 使氟硅油耐化学性能改善。侧基上氟原子对于外界化学因素的进攻存在“阻断效应”, 这一效应主要表现在电子效应导致的化学作用转移上, 通过化学作用转移起到稳定体系的作用。

此外, 具有长链含氟侧基的硅油由于氟原子很低的表面能而具有很低的表面活性, 这使得氟硅油作为表面处理材料具有非常独到的性能以及非常广阔的应用前景。本文介绍具有不同的含氟烷基取代的氟硅单体合成, 以及由这些单体制备具有不同性能的氟硅油的方法。

1 甲基三氟丙基硅油

在甲基硅油中引入氯代苯基可以显著地提高硅油的润滑性能, 但化学稳定性较差, 如以三氟丙基取代部分甲基, 则可制得用于高、低温及高压下的三氟丙基硅油, 这一氟硅油的耐油及耐溶剂性能、热氧化稳定性好, 润滑性能优于甲基硅油和氯代苯基硅油, 且闪点较高。在开放系统中其使用温度范围为-40℃~204℃, 在密闭系统中为-40℃~288℃, 表 1 列出了几种三氟丙基硅油的性能。

一般而言, 硅油中侧基碳链越长, 硅油的粘温性能越差。不仅如此, 由于硅油受氧化攻击时最不稳定的是与硅原子相邻的第二个碳原子, 故硅油中侧基碳链增长不利于其热氧化性能(如乙基硅油热稳定性比甲基硅油差)。但硅油中引入三氟丙基后, 由于 C—F 键中的氟原子作为取代基显示出强烈的吸电子性, 使得硅上的 β 碳原子(C_β)周围的电子密度下降, 且 C_β 周边受氟原子保护, 因而这一可能受氧化攻击的位置被阻断。由此可见三氟丙基硅油中氟原子的“阻断效应”有利于硅油热稳定性的提高。另外, Si—C 键与 β 碳原子的 $2p$ 空轨道产生共轭效应, 而稳定 β 碳正离子也是

三氟丙基硅油热稳定性高的原因^[2]。

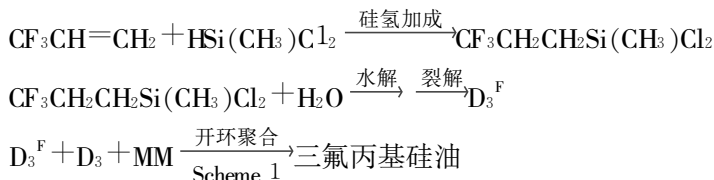
表 1 三种三氟丙基硅油的性能^[1]

Table 1 Properties of three kind of methyltrifluoropropyl-silicon oil

项目	1	2	3
粘度(25℃), cS	300	1000	10000
密度(25℃)	1.25	1.28	1.30
闪点(开口杯)/℃	260	293	316
凝固点/℃	-48	-40	-32
凝胶化时间(200℃)/h	350	350	350

1.1 合成三氟丙基硅油的单体

制备三氟丙基硅油的起始原料为三氟丙烯,由三氟丙烯与甲基二氯氢硅烷硅氢加成制得甲基三氟丙基二氯硅烷,然后经水解、裂解制得三环体 2,4,6-三甲基-2,4,6-三(3',3',3'-三氟丙基)环三硅氧烷(D₃^F,合成路线如式 1),D₃^F 是合成三氟丙基硅油的单体。



上述反应中三氟丙烯的沸点为-22℃,反应必须在高压反应釜中进行,反应过程很激烈,难以控制,为了避免高压反应,孙树门等^[3]利用甲基三甲氧基硅烷和 1,1,1-三氟-3-氯丙烷与镁屑在常压下由格氏反应制备了 3,3,3-三氟丙基甲基-二甲氧基硅烷,经水解、裂解、分馏得到 D₃^F,总得率达 56%,该工艺操作方便、安全,得到的 D₃^F 可直接用于制备氟硅油。

1.2 三氟丙基硅油制备

三氟丙基硅油一般由 D₃^F 开环聚合制得,1971 年 Pierre^[4]详细地研究了这一合成工艺,直至最近,仍有很多关于由 D₃^F 合成三氟丙基硅油的文献报道^[5~7]。

由于环三硅氧烷的环体上六个原子在同一个平面上,故这一环体作为张力环易于开环聚合,甲基环硅氧烷内与硅相连的甲基被 γ-三氟丙基取代后,氟原子的强电负性使得三氟丙基所键连的硅原子正电性更强,更易受亲核进攻,而三氟丙基比甲基的空间位阻大,使环硅氧烷张力能更大(D₃和 D₃^F 环体的张力能分别为 1.256×10⁴ kJ/mol 和 2.198×10⁴ kJ/mol)^[8]。据报道,三甲基三(γ-三氟丙基)环三硅氧烷(D₃^F)比六甲基环三硅氧烷(D₃)的阴离子聚合速度几乎快 4~5 倍,而比八甲基环四硅氧烷(D₄)快 400 倍。

1.2.1 阴离子聚合 氟硅油的分子量、分子量分布对于其粘温性能、氧化性能等性能起决定性作用,控制合成具有预定结构的含氟聚硅氧烷对于制备综合性能良好氟硅油非常关键,以 D₃^F 为单体的阴离子开环聚合工艺即具有分子量和分子量分布易于控制的优点^[9]。

可引发 D₃^F 阴离子开环聚合的引发剂为碱金属的氢氧化物(如氢氧化钾等)、烷基锂(如丁基锂等),其中以烷基锂引发开环聚合时反应体系中生成了烷基硅醇锂。

Hyde 的研究表明^[10], 环硅氧烷开环聚合时极性溶剂可提高碱催化开环聚合速度。 D_3^F 在各种溶剂中以硅醇钠盐引发阴离子开环聚合时, 比较反应速率常数可知, 极性溶剂可大大增加其聚合反应速度, 与无活性溶剂存在相比, 有硝基苯、THF、乙腈和丙酮存在时反应速率常数分别增加 2.1、10.5、34、95 倍。 D_3^F 以硅醇钠盐引发聚合反应时如加入 DMF, 一级反应速度随着引发剂和 DMF 量的增加而增加; 但如恒定 DMF 的浓度而改变催化剂浓度, 则一级反应速率常数先随催化剂浓度增加而增加, 达到一个最大值后再增加催化剂浓度反而引起聚合速度的降低^[11]。

1.2.2 阳离子聚合 有许多文献报道以强质子酸(三氟甲磺酸)或超酸引发环硅氧烷的阳离子聚合^[12]。与阴离子开环聚合相比, 以强质子酸引发的环硅氧烷阳离子开环聚合具有以下优点: (a) 反应在室温即快速进行; (b) 聚合物中的引发剂更易除去; (c) 适用于一些含有在阴离子引发剂中不稳定官能团的环硅氧烷单体(如氯甲基取代硅氧烷)的聚合。

Evans^[13]的研究表明, 在以三氟甲磺酸引发 D_3^F 开环聚合时, 一定量水分的存在可加速聚合反应, 他在反应体系中使用质子酸和水的量分别为 0.2%~2% 和 0.2%~1% (w)。Lech^[14] 在研究 D_3 开环聚合时也发现同样的结果, 他对这一现象的解释为水在聚合过程中使环体的表观活化能增加, 且保持活性中间体的浓度稳定, 此外, 水以氢键的形式在环体和质子酸之间起到了质子传递的作用。

此外, 一些非质子[如 $R_3SiH/(C_6H_5)_3C^+B(C_6H_5)_4^-$]体系也可用于引发阳离子开环聚合。在微量质子酸存在下, 其它一些缺电子体系如三甲基硅基三氟磺酸酯、苯基二甲基硅基三氟磺酸酯等均可用于引发 D_3^F 的聚合反应, 其中质子酸只是起了促进剂的作用。Jallouli 等^[15] 发现具有选择性质子捕捉性的 2,6-二特丁基吡啶(DTBP)和三甲基硅基三氟磺酸酯体系引发 D_3^F 的聚合反应特别有效, 如将引发剂体系使用前预先混合, 可克服诱导期。

2 长链含氟烷基硅油

氟原子是电负性最大(4.0)的元素, 将氟原子引入到烷烃上可得到表面能很小的化合物, 如全氟烷烃的表面能为 10mN/m。二甲基聚硅氧烷(PDMS)的表面能已经很小, 为 21~22mN/m。所以, 人们认为以含氟烷基取代甲基硅油的部分甲基后得到的含氟聚硅氧烷是世界上表面能最低的聚合物。如 Kobayashi 和 Owen 测得聚(1H, 1H, 2H, 2H-十七氟癸烷基)甲基硅氧烷薄膜材料的表面能为 7.0mN/m, 这是迄今为止报道的表面能最低的高分子材料^[16]。

最初人们认为三氟丙基硅油的表面能比甲基硅油要小, 但是, 实验结果正好相反^[17], 这说明含氟硅油的表面能还决定于含氟取代侧基的结构。将一定结构的含氟基团引入到聚硅氧烷侧链上可制得具有很低表面能的氟硅油, 其对燃料油、有机溶剂、润滑油的溶胀度变小, 能在有油的环境中使用。

一般, 将长链含氟侧基引入聚硅氧烷分子结构中可得到综合性能卓越的长链含氟硅油, 这样既保持了聚硅氧烷固有的优良的高低温性能、粘温性能等, 长链含氟侧基的引入又可使氟硅油的防水、防锈、耐油、耐溶剂性能提高, 可赋予材料独特的表面活性、化学稳定性等, 得到的材料表面能小、耐低温, 这类材料往往具有特殊的应用价值。如在生产 and 研究有机硅乳液消泡剂的过程中人们发现, 形成消泡剂乳液的亲油和亲水组分的表面能比泡沫的表面能小得越多, 消泡效果越好^[18], 这说明由含氟硅油可以制备适用于表面能更低的泡沫消泡。当然, 成本问题和乳化工艺往往制约着含氟硅油的这一应用范围。

对多氟烷基聚硅氧烷的研究表明,用于聚合的环硅氧烷单体环上的烷基可以是 $C_1 \sim C_8$ 的有机取代基(直链基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和戊基,不饱和烷基,环烷基等),多氟烷基以三氟丙基和九氟己基 $[F(CF_2)_4CH_2CH_2]$ 最可取^[19], Miyake 等^[20] 以四丁基氯化铵为相转移催化剂,用硅醇盐成功引发了三甲基三(九氟己基)环三硅氧烷的聚合得到了氟硅油。Standke^[21] 在总结氟烷基作为环硅氧烷的有机取代基情况时指出,与硅原子键连的含氟烷基 $CF_3(CF_2)_m(CH_2)_n$ 中的 m 可为 0 ~ 18 , n 一般等于 0 或 2。

由于含多氟烷基的环硅氧烷沸点高,裂解精馏难以实现,故制备含多氟烷基的环硅氧烷主要由硅氢加成制备。也有文献报道,由含多氟烷基的烯烃与氢基硅油直接硅氢加成制备含长链氟烷基的氟硅油^[22],但反应过程中含氟烯烃与氢基硅油存在异构加成的现象,得到的含氟硅油性能受到影响^[23]。

3 含氟醚侧基的氟硅油

在氟硅油分子中引入氟醚侧基,可改善氟硅油的润滑性能。

Tse 等^[24] 成功地将全氟异丙氧丙基引入甲基环三硅氧烷中,得到了分别含一、二、三个全氟异丙氧丙基取代的甲基环三硅氧烷。这一类含氟环三硅氧烷可用于合成硅橡胶和硅油。Schmidt 等^[25] 由三氟烷氧端烯和(甲基)二氯硅烷(或三氯硅烷)硅氢加成合成了三氟烷氧烷基取代的氯硅烷单体、环硅氧烷以及氟硅油。含三氟烷氧烷基的氟硅油的突出优点是生产成本低,但至今未见有关其应用报道。与之相比,Pittman 等^[26,27] 报道了由七氟异丙氧丙基(或乙基)甲基二氯硅烷制得的含氟硅油。其独特的 T 型含氟结构赋予了硅油更好的氟屏蔽效应,得到的氟硅油用于织物整理可大大改善织物的防水、耐油性能。

4 结论

在硅油分子中引入含氟取代基可得到综合性能卓越的氟硅油。氟硅油保持了硅油固有的优良的高低温性能、粘温性能等,且由于含氟侧基的引入,使得氟硅油的耐油、耐溶剂性能提高,表面能降低,所以,除了作为润滑油应用外,氟硅油还是一种性能非常优良的表面处理材料。

参考文献:

- [1] 章基凯. 有机硅材料. 北京:中国物资出版社,1987:77.
- [2] 陈金龙. 精细有机合成原理与工艺. 北京:中国轻工业出版社,1992:433.
- [3] 孙树门,李平,谢祖寿,等. 化学学报,1982,40(6):571~52.
- [4] Pierre D R. Rubb Chem Technol, 1971(44):1351~1353.
- [5] Huo P P. WO. 2,000,022,459.2000.
- [6] Razzano J S. USP, 6037,486.2000.
- [7] Jallouli A. USP, 5,696,219.1997.
- [8] 王秉昌. 有机氟工业,1992(1):21~24.
- [9] Chojnowski J. J Inorg Organomet Polym, 1991(1):199~201.
- [10] Hyde J F. USP. 2,490,357. 1949.
- [11] Saul P, Zvi R. The chemistry of organic silicon compounds(part 2). John Wiley & Sons, 1989:1298.
- [12] Sigwalt P. Polym J, 1987(19):567~560.

了用于研究敏感性高分子溶液构象、敏感性高分子水凝胶形成和相转变行为等基本性质的光物理方法,介绍了这类材料在温和高效分离、药物缓释、智能器件制备、组织培养等高新技术领域的可能应用。最后,对敏感性高分子和高分子凝胶的研究进展作了简要评述。

第6章 先驱体高分子

先驱体高分子是一类特殊的元素有机高分子,通过成型、交联和高温处理能转变为高技术无机陶瓷材料,具有非常广泛的应用。近年来国内外在此领域的发展极其迅猛。本章从化学角度阐述了可生成碳化硅、氮化硅、氮化硼等高性能陶瓷的先驱体高分子作用机理;系统描述了先驱体高分子的成型、交联、高温无机化等工艺过程;并较详细地介绍了先驱体高分子的应用,如陶瓷纤维、陶瓷涂层、陶瓷多孔材料或泡沫体、陶瓷微粉、无机材料粘结剂、陶瓷块体、陶瓷基复合材料基体等。

(上接 82 页)

- [13] Evans R E. USP, 5,514,828,1996.
- [14] Lech W, Slowomir R, Julian C. Makromol Chem, 1986,187: 39~51.
- [15] Jallouli A, Saam J C. Polym Prepr, 1998,39(1): 448~449.
- [16] Kobayashi H, Owen M J. Die Makromolekulare Chemie. 1993,194(1):259~267.
- [17] Owen M J. J Appl Polym Sci. 1988, 35(4):895~901.
- [18] Owen M J, Groh J L. J Appl Polym Sci, 1990, 40(5):789~797.
- [19] Hirai K, Tachibana K, Vehara S, et al. JP, 10,182,352,1992.
- [20] Miyake H, Shintani S, Funukawa Y. JP, 63,027,530,1992.
- [21] Standke B, Monkienica J J. EP, 1,101,787,2001.
- [22] Boutevin B, Guida-Pietrasanta F, Ratsimihety A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000. 38:3722~3728.
- [23] Furukawa Y, Kotera M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40,3120~3128.
- [24] Tse C W, Melrose M. USP, 3,876,677. 1975.
- [25] Schmidt G A, Schenectady N Y. USP, 3,132,117. 1964.
- [26] Pittman A G, Cerrito E, Wasley W L. USP, 3,422,131. 1969.
- [27] Ransch D A, Behnke W C. USP, 3,529,003.1970.

A Review on the Synthesis and Application of Fluorosilicon Oil

LI Zhan-xiong¹, TANG Song-qing², Chen Guo-qiang¹

(1. College of Material Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021;

2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Shanghai 200032, China)

Abstract: This paper deal with the research and progress of the synthesis of some fluorosilicon monomer and the corresponding fluorosilicon oil. In addition, the relations between the structures and the rich and colorful properties were reviewed.

Key words: Fluorosilicon monomer; Fluorosilicon oil; Property