

线型二甲基硅氧烷低聚物的制备

曹都^a 夏勇^a 姚洪涛^a 祁争健^{a*} 孙宇^b 李丰富^b

(^a 东南大学化学化工学院 南京 211189; ^b 江苏美思德化学股份有限公司 南京 210046)

摘要 以八甲基环四硅氧烷(D₄)、六甲基二硅氧烷(MM)为原料,采用固体超强酸(SA)TiO₂/SO₄²⁻为催化剂合成线型二甲基硅氧烷四聚体(MD₄M),通过均匀设计实验和单因素实验分别研究了反应时间、反应温度、相对分子质量调节剂MM量和催化剂添加量对反应转化率和MD₄M含量的影响,结果表明,当D₄与MM的摩尔配比为0.75:1,反应温度为100℃,反应时间为7h,催化剂(SA)用量为反应物总质量的2%时,D₄开环聚合制备线型二甲基硅氧烷低聚物的反应转化率为87%,其中MD₄M的收率为16.8%,较硫酸催化体系提高了1.6%,催化剂SA循环套用3次以上,催化活性基本不变,采用准均相体系建立了固体超强酸非均相催化D₄开环聚合的宏观动力学模型。

关键词 固体超强酸;二甲基硅氧烷低聚物;动力学

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)05-0527-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.05.140326

二甲基硅油因其具有卓越的耐高/低温、抗氧化、抗剪切、粘温系数低、表面张力低、憎水、消泡、脱模和电绝缘及生理惰性等性能,广泛应用于机械、电气、纺织、涂料、医学等国民经济各部门^[1]。目前,已商业化的二甲基硅油多为二甲基硅氧烷高聚物,其相对分子质量为1000~10000,聚合度 n 多为10~126,憎水亲油,难于在水及亲水性体系中溶解或分散。而具线型结构的二甲基硅氧烷低聚物,如二、三、四聚体,由于其聚合度低、分子链短,则既可在油性体系溶解,也可以在甲醇、丙酮和聚醚中溶解或分散,这为线型二甲基硅氧烷低聚物带来了新的、特殊应用性能^[2]。传统的二甲基硅油的合成方法是以八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷为原料,以液体酸(如浓硫酸、三氟甲磺酸)和固体酸(如酸性白土、金属氧化物等)为催化剂合成的^[3]。但合成的目标物多以二甲基硅氧烷高聚物为主,对线型二甲基硅氧烷低聚物的合成和制备尚未见文献报道。本文以固体超强酸(SA,钛系超强酸TiO₂/SO₄²⁻)为催化剂,八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷为原料,通过均匀实验设计和单因素实验,优化反应条件,以期开发出一种新型、环保型线型二甲基硅氧烷低聚物(如MD₄M)的制备工艺。探索固体超强酸非均相催化D₄开环聚合的反应动力学,建立宏观动力学模型,为固体超强酸可控制备二甲基硅氧烷低聚物建立研究基础和依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

八甲基环四硅氧烷(D₄),百灵威化学技术有限公司,六甲基二硅氧烷(MM),百灵威化学技术有限公司,无水甲醇,国药试剂有限公司,以上试剂均为分析纯;固体超强酸,工业级,南京捷纳斯化学有限公司)。

GC9890A型气相色谱仪(南京仁华色谱科技应用开发中心);FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司);伯克AV400型核磁共振仪(²⁹Si NMR,荷兰飞利浦电子有限公司)。

2014-09-19 收稿,2014-12-04 修回,2015-01-28 接受

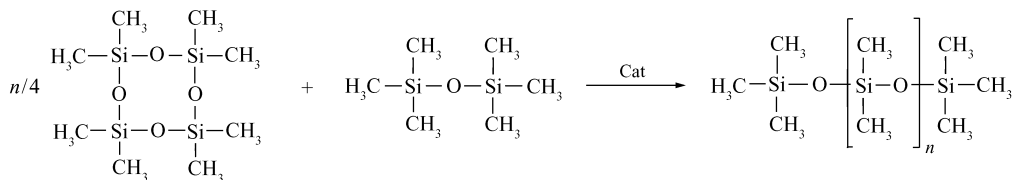
江苏省科技支撑项目(工业支撑 BE 2012810);2013 年普通高校研究生科研创新计划项目基金(CXLX13_106)

通讯联系人:祁争健,教授;Tel:025-52091097;E-mail:qizhengjian@seu.edu.cn;研究方向:功能有机硅高分子材料

1.2 二甲基硅氧烷低聚物的合成

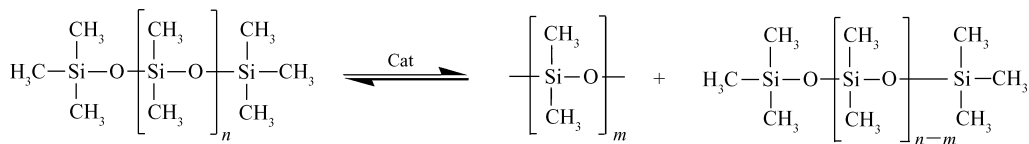
以固体超强酸为催化剂,八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷为原料,经聚合、平衡化反应^[4-5]合成二甲基硅油,这两步反应是平行进行的。

1. 聚合反应



Scheme 1 Polymerization

2. 平衡反应



Scheme 2 Equilibrium reaction

将化学计量的八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷加入到 250 mL 的三口烧瓶中,搅拌下加热升温至一定温度,加入固体催化剂,保温反应。反应毕,离心、抽滤,分离出的固体催化剂置于干燥洁净的广口瓶中,待回收重复利用,滤液真空脱低得无色透明液体,检测显示:FTIR (liquid film), σ/cm^{-1} : 2962, 2904, 1412, 1257, 1076, 1010, 863, 787, 700, 661 (见图 1); ^{29}Si NMR ($\text{CHCl}_3\text{-d}$), δ : 7.05, 21.66, 22.26 (见图 2)。

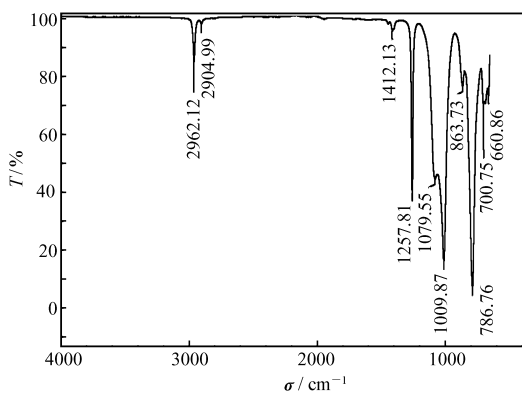


图 1 产物的 FTIR 图
Fig. 1 FTIR of the product

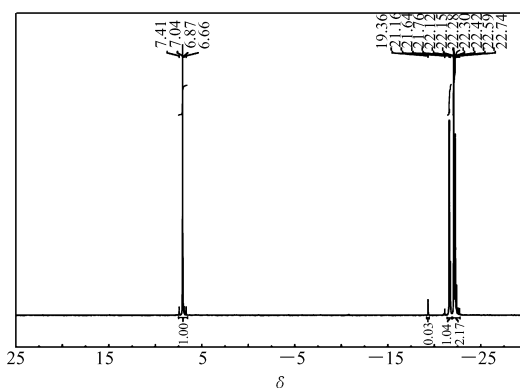


图 2 产物的 ^{29}Si NMR 图
Fig. 2 ^{29}Si NMR spectrum of the product

2 结果与讨论

以固体超强酸(SA)为催化剂,采用均匀设计实验方案考察反应温度、反应时间等因素对反应的影响,用单因素优化方法研究了原料投料比、催化剂用量对反应的影响,借助气相色谱(GC)对目标产物进行分析和表征,筛选出了较佳的聚二甲基硅氧烷 MD₄M 合成工艺条件。

2.1 反应温度和反应时间的选择

在反应物摩尔比为 $n(\text{D}_4):n(\text{MM}) = 1.0:1.0$ 、SA 用量为总质量的 2.0% 下,采用均匀设计实验方案(见表 1)选择最佳反应温度和反应时间。

表1 均匀设计实验方案表
Table 1 Uniform design experimental scheme

Level	Reaction temperature/℃	Reaction time/h	Level	Reaction temperature/℃	Reaction time/h
1	70	5	4	100	7
2	80	8	5	110	3
3	90	4	6	120	6

* The acid value of solid super acid is 14 ± 0.5 , The particle size is 200 μm .

采用 GC 外标法实时检测未脱低反应产物中各组分的含量,并以原料 D_4 的消耗率为反应的转化率,考察各因素对反应转化率的影响作用如图 3 所示。

由图 3 可见,原料 D_4 的转化率随着温度的升高表现出先升后降的变化趋势。当反应温度低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, D_4 的转化率呈单调上升趋势;当反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, D_4 的转化率可达 85% 左右,即为曲线的最高点,继续升高温度, D_4 的转化率呈缓慢下降的趋势,这是因为随着反应温度升高,反咬成环速率也会增加,导致 D_4 转化率降低。

采用均匀设计 3.00 软件的后退法对 D_4 转化率 (Y), 反应温度 (X_1) 和反应时间 (X_2) 进行多元线性回归分析,获得线性回归方程为:

$$Y=0.271 + 3.55X_1 + 12.82X_2$$

影响因素的显著性分析^[6]显示:因素 1 即反应温度的显著性影响因子 T_1 值为 2.250, 因素 2 即反应时间的显著性影响因子 T_2 为 0.308, T 值越大,表示该因素对反应影响越大,故在固体超强酸 SA 催化制备线型二甲基硅氧烷低聚物的反应中,反应温度对反应转化率的影响有显著贡献^[7],最佳反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 GC 法在线实时跟踪反应进程以确定最佳反应时间。反应条件为:反应物摩尔比为 $n(\text{D}_4):n(\text{MM})=1.0:1.0$ 、固体超强酸 SA 用量占总质量的 2.0%、反应温度 100 $^{\circ}\text{C}$;分别于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下未加 SA、加入 SA 后 1、2、3、4、5、6、7 和 8 h 时取样并进行 GC 分析,以 D_4 转化率为反应转化率,研究反应时间对反应转化率的影响作用, D_4 转化率随反应时间的变化趋势如图 4 所示。

由图 4 可见,在聚合反应开始的 1 h 内, D_4 转化率快速增加,这可能是 D_4 在固体超强酸催化下迅速开环,形成线性链段活性中心^[8],随着反应的不断进行,转化率的增加变得缓慢,这是由于活性中心的分子内反咬脱环形成新的环体和活性中心,当反应 7h 后转化率不再增加,表明此时断链成环和开环聚合达到了平衡状态,最佳反应时间为 7 h。

2.2 相对分子质量调节剂 MM 对低聚物聚合度的影响

在线型二甲基硅氧烷低聚物的合成中,由于 D_4 开环聚合、平衡反应^[4-5]和反咬闭环反应共存,且均为可逆反应,反应产物多为混合物,主要有线性低聚物 MD_nM ($n=1\sim10$)、小环体 D_m ($m=3\sim7$)、未反应的 D_4 和 MM 等,在上述反应体系中,相对分子质量调节剂 MM 一方面充当链转移剂的作用,使得聚合链的增长受到抑制,降低体系相对分子质量;另一方面其本身也可直接参与链引发,从而影响 D_4 的开环

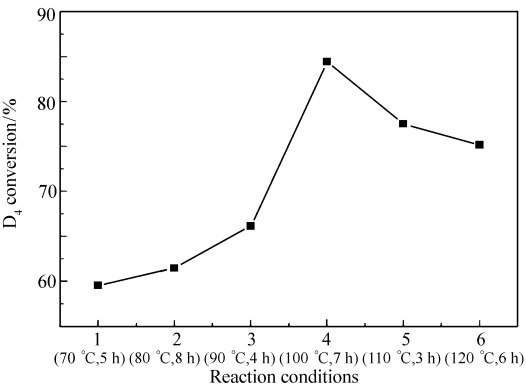


图3 均匀设计实验方案与结果
Fig.3 Uniform design experiment scheme and results

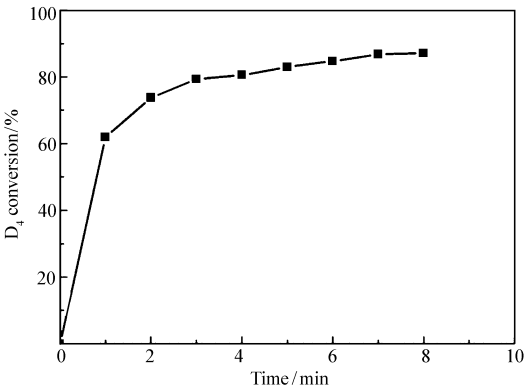


图4 D_4 转化率随反应时间的变化曲线图
Fig.4 The conversion of D_4 along with the reaction time

聚合速率和聚合物的聚合度。其反应机理为^[9]：

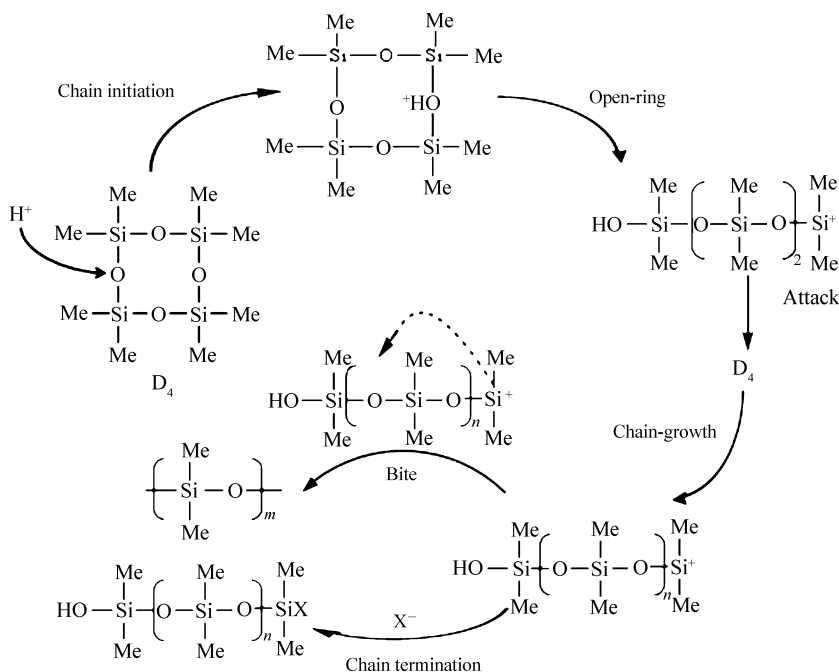


图 5 阳离子开环聚合机理

Fig. 5 Cationic ring-opening polymerization mechanism

为此,分别以固体超强酸(SA)和浓硫酸为催化剂,考察其不同 MM 用量对二甲基硅氧烷四聚体(MD₄M)收率的影响,结果如图 6 所示,其中,浓硫酸催化制备二甲基硅氧烷低聚物的合成工艺条件参考已有的文献报道^[10]。

由图 3 可见,相对分子质量调节剂 MM 用量对 MD₄M 收率起着十分关键的作用。在 SA 催化体系中,当反应物 D₄ 和 MM 的投料摩尔比 $n(D_4):n(MM) = 0.75:1.0$ 时, MD₄M 的收率最大(16.8%);当 $n(D_4):n(MM) < 0.75:1.0$ 时,随着 MM 量的增加, MD₄M 的收率呈增加趋势;而当 $n(D_4):n(MM) > 0.75:1.0$ 时, MD₄M 产率随 MM 增加而降低^[11]。可见当制备 MD₄M 时,虽然其理论投料比 $n(D_4)/n(MM)$ 为 1.0,但由于最佳反应的温度与 MM 的沸点较为接近,使得 MM 部分挥发,导致反应体系中实际参与反应的 MM 有所降低。在浓硫酸催化体系中,由于反应温度(80℃)低于 MM 的沸点,投料比为 $n(D_4):n(MM) = 1.0:1.0$ 时 MD₄M 产率最高,为 15.2%。以 SA 为催化剂,其 MD₄M 的最大收率较浓硫酸催化体系提高了约 1.6%,可以替代浓硫酸用作 D₄ 开环聚合制备二甲基硅氧烷低聚物的酸催化剂。

2.3 催化剂用量对反应的影响

催化剂用量对聚合反应有很大的影响,用量过少,聚合不完全且速率过慢,用量过多会生成更多的高聚物^[12]。为寻求最适催化剂用量,以目标产物 MD₄M 为例,考察了 $n(D_4):n(MM) = 0.75:1.0$ 、反应

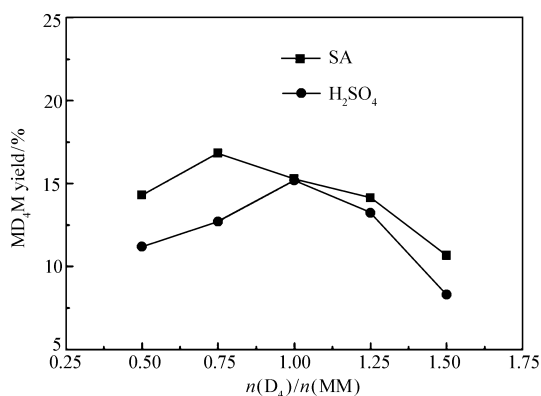


图 6 不同 MM 用量对 MD₄M 产率的影响

Fig. 6 Influence of different MM's dosage on the yield of MD₄M

温度为 100 ℃、反应时间为 7 h 的条件下,不同催化剂用量与 MD₄M 收率的关系,其相关曲线图如图 7 所示。

图 4 表明,催化剂用量从 1.0% 增加到 5.0% 的过程中,MD₄M 产率表现为先增加后降低,当用量为 2.0% 时产率达到最大。这是因为催化剂用量少时反应活性中心也少,不利于 D₄ 的本体开环聚合,当用量不断增大后,活性中心增加使得聚合速率迅速加快^[13],聚合度增大,导致目标产物产率减小,故选择最佳催化剂用量为 2.0%。

2.4 催化剂的重复利用

固体超强酸作为合成二甲基硅油的催化剂的优势明显,考虑到工业上的连续催化、节能降耗等因素,在上述最佳实验条件进行了催化剂的重复催化实验,结果如表 2 所示。

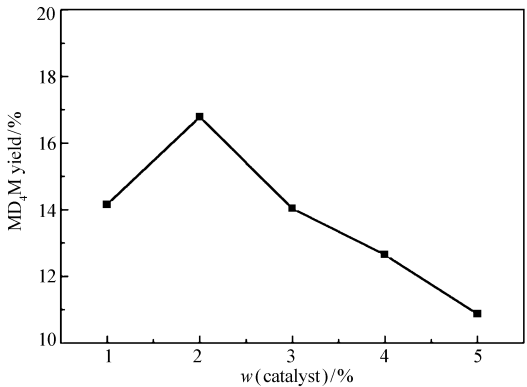


图 7 催化剂用量对 MD₄M 产率的影响

Fig. 7 Influence of catalyst dosage on the yield of MD₄M

表 2 催化剂的使用次数对 D₄转化率的影响

Table 2 Influence of catalyst using times to D₄'s conversion rate

Catalyst using times	1	2	3	4
D ₄ 's conversion rate/%	86.8	82.9	75.5	66.6

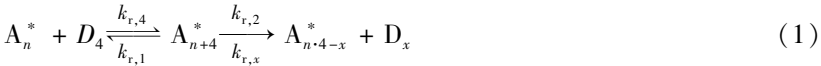
由表 2 可见,随着催化剂使用次数的增加,催化活性逐渐减弱,使用 4 次后催化 D₄ 开环的效果显著降低,这是因为随着催化剂的重复使用,催化剂表面吸附有机质逐渐增多,催化活性中心逐渐被遮盖,从而使得催化剂的催化活性下降。

2.5 D₄本体聚合动力学的建立

为探索固体超强酸非均相催化 D₄ 开环聚合的反应动力学,选择在最佳反应条件下进行实验,对固体超强酸催化 D₄ 的开环反应进行了探究,利用一定时间间隔对反应体系进行取样,采用 GC 外标法对反应过程进行聚合反应产物的实时在线跟踪监测,研究其反应动力学^[14]。

由于非均相 D₄ 本体聚合中的动力学行为与均相中的微观动力学研究有较大的不同,因此本文的固液催化可以看做是准均相体系,结合实验结果,参考相关文献^[14-15],拟采用准均相体系对 D₄ 本体聚合的动力学方程进行推导,建立宏观动力学模型。

微观动力学表明^[16]:D₄ 本体聚合过程中产生的环体组分是连续分布的,且以环体尺寸 < D₈ 的组分为主,生成速率具有相似的动力学特征^[17]。因此,可以将 D₄ 的聚合机理表示为式(1)的形式,式中 D_x 表示非 D₄ 的各种环体。



假设各环体副产物的生成速率相同,反应中活性中心浓度不变^[15],以 [D₄] 和 [D_x] 分别表示体系中 D₄ 和环体副产物的物质的量浓度, [A*] 表示活性中心浓度。则有:

$$r_4 = - \frac{d[D_4]}{dt} = - k_{r,4} [A^*] [D_4] + k_{r,1} [A^*]$$

(2)

$$r_x = \frac{d[D_x]}{dt} = k_{r,2} [A^*] - k_{r,x} [A^*] - k_{r,x} [A^*] [D]_x$$

(3)

平衡时 $r_4 = r_x = 0$ 。则有:

$$k_{A,1} = k_{A,4} [D_4]_{eq}, \quad k_{A,2} = k_{A,x} [D_x]_{eq}$$

(4)

代入式(2)、(3)并积分得:

$$[D_4]_t = [D_4]_{eq} + ([D_4]_0 - [D_4]_{eq}) \exp(k_{A,4}[A^*]t)$$

(5)

$$[D_x]_t = [D_x]_{eq} - [D_x]_{eq} \exp(-k_{A,x}[A^*]t)$$

(6)

式中, $[D_4]_0$ 、 $[D_4]_{eq}$ 和 $[D_4]_t$ 分别表示 D_4 的初始浓度、平衡浓度和 t 时刻的浓度, $[D_x]_{eq}$ 和 $[D_x]_t$ 分别表示环体副产物的平衡浓度和 t 时刻的浓度。若设体系中的环体总浓度为 $[D_{sum}]_t$, 则其变化曲线应如式(7)所示^[18]:

$$[D_{sum}]_t = [D_{sum}]_{eq} + ([D_4]_0 - [D_4]_{eq}) \exp(k_{A,4}[A^*]t) - [D_x]_{eq} \exp(-k_{A,x}[A^*]t)$$

(7)

式中, $k_{A,4}$ 、 $k_{A,x}$ 和 $[A^*]$ 在所选实验条件条件下难以单独测定, 这里将其合并为:

$$k_4 = k_{A,4}[A^*], k_x = k_{A,x}[A^*]$$

(8)

故式(7)可化简为:

$$[D_{sum}]_t - [D_{sum}]_{eq} = ([D_4]_0 - [D_4]_{eq}) \exp(k_4 t) - [D_x]_{eq} \exp(-k_x t)$$

(9)

在此模型的基础上, 采用 GC 外标法对反应过程进行实时在线跟踪分析, 测试结果如表 3 所示。

表 3 D_4 含量随聚合时间变化统计表

Table 3 Table of D_4 's content versus polymerization time

Time/min	$D_4/\%$	Time/min	$D_4/\%$
0	64.540 4	240	12.552 9
10	46.737 1	270	11.758 5
30	31.899 2	300	10.995 9
40	29.298 1	330	9.398 3
50	27.369 7	360	9.872
60	24.584 4	390	8.723 1
90	19.242 3	420	8.529 6
120	16.936 7	$[D_4]_{eq}$	8.320 6
150	15.730 5	$[D_x]_{eq}$	0.123 6
180	13.346 3		

对上述实验数据进行非线性回归得到动力学参数: $k_4 = 2.10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_x = 2.11 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。得到的动力学拟合曲线如图 8 所示。

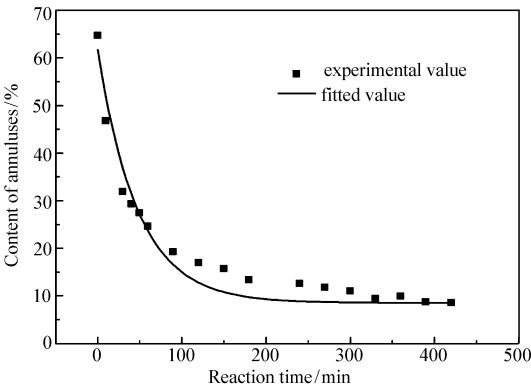


图 8 实验数据动力学拟合曲线

Fig. 8 Kinetics of the experimental data curve fitting

3 结 论

以八甲基环四硅氧烷(D_4)、六甲基二硅氧烷(MM)为原料, 固体超强酸(SA)为催化剂, 通过聚合、平衡等反应合成了二甲基硅氧烷低聚物, 并重点对 MD_4M 的合成工艺进行研究, 得到其最佳合成条件

为: D_4 与 MM 的最佳投料摩尔比为 0.75:1、催化剂用量为总质量的 2%、反应温度为 100 ℃、反应时间为 7 h。以合成体系的宏观动力学作为研究重点,辅之以有效的表征手段,建立了 D_4 本体聚合的宏观动力学模型,为进一步开展有机硅低聚物的可控制备建立了研究工作基础。

参 考 文 献

- [1] WU Senji. Organic Silicon and Its Application[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1990: 3-40 (in Chinese).
吴森纪. 有机硅及其应用[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990: 3-40 (in Chinese).
- [2] HUANG Wenrun. Organic Silicon Materials Market and Product Development(6)[J]. *Silicone Mater Appl*, 1993, (5): 1-18 (in Chinese).
黄文润. 有机硅材料的市场与产品开发(续六)[J]. 有机硅材料及应用, 1993, (5): 1-18.
- [3] Gruning B, Korner G. Silicone Surfactants[J]. *Tenside Surfact Deterg*, 1989, **26**(5): 312-317.
- [4] Grubb W T, Osthoff R C. Kinetics of the Polymerization of a Cyclic Dimethylsiloxane[J]. *J Am Chem Soc*, 1955, **77**(6): 1405-1421.
- [5] Wilczek L, Rubinsztajn S, Chojnowski J. Comparison of the Cationic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane and Hexamethyleylotrisiloxane[J]. *Makromol Chem*, 1986, **187**: 39-51.
- [6] LIU Yanjun, ZHOU Cun, JIANG Hong. Application of Polydimethylsiloxane and Its Surfactants in Fiber Production[J]. *J Synth Fiber Ind*, 2002, **25**(1): 40-42 (in Chinese).
刘燕军, 周存, 姜虹. 二甲基硅油及其表面活性剂在化纤生产中的应用[J]. 合成纤维工业, 2002, **25**(1): 40-42.
- [7] ZHAO Jianhong, ZHAO Mingxing, WANG Liucheng, et al. Solid Superacid SO_4^{2-}/TiO_2 Catalytic Synthesis of Dimethyl Dilicone Oil[J]. *Fine Spec Chem*, 2006, **14**(18): 21-24 (in Chinese).
赵建宏, 赵明星, 王留成, 等. 固体超强酸 TiO_2/SO_4^{2-} 催化合成二甲基硅油[J]. 精细与专用化学品, 2006, **14**(18): 21-24.
- [8] ZHANG Yujin. New Type of Solid Catalyst Preparation of Low Molecular Weight Polysiloxane Technology Research[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005 (in Chinese).
张玉瑾. 新型固相催化剂制备低分子量聚硅氧烷工艺的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [9] XIA Yong, CAO Du, QI Zhengjian, et al. The Research Progress on Mechanism and Kinetics for Ring Opening Polymerization Reaction of Octamethylcyclotetrasiloxane[J]. *J Polyurethane Ind*, 2014, **29**(2): 9-12 (in Chinese).
夏勇, 曹都, 祁争健, 等. 八甲基环四硅氧烷开环聚合反应机理及动力学研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2014, **29**(2): 9-12.
- [10] Kobayashi Kazuo, Yamamoto Yokichi. Production of Organopolysiloxane; Japan, JP4268333[P], 199.
- [11] WANG Huajin, PENG Jinxin, TAN Jun, et al. Solid super Acid Catalyst Preparation of Small Molecular Hydroxyl Silicone Oil Technology research[J]. *J Shandong Chem Ind*, 2011, **40**(9): 4-7 (in Chinese).
王华金, 彭金鑫, 谭军, 等. 固体超强酸催化制备小分子羟基硅油工艺研究[J]. 山东化工, 2011, **40**(9): 4-7.
- [12] SU Kefeng. The Synthesis of Si-C Polyurethane Foam Agent and Kinetics for Ring Opening Polymerization Reaction of D_4 [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002 (in Chinese).
苏科峰. Si-C 型聚氨酯匀泡剂的合成及 D_4 本体聚合动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [13] Lebrun J J, Sauvet G, Sigwalt P. Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Initiated by a Superacid[J]. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, **3**: 757-763.
- [14] Lech W, Stawomir R, Julian C. Comparison of the Cationic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane and Hexamethylcyclotrisiloxane[J]. *Makromol Chem*, 1986, **187**: 39-51.
- [15] Hurd D T. On the Mechanism of the Acid-Catalyzed Rearrangement of Siloxane Linkages in Organopolysiloxanes[J]. *J Am Chem Soc*, 1955, **77**: 2998-3001.
- [16] Gupta S P, Moreau M, Masure M, et al. Cationic Polymerization of 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane Initiated by Trifluoromethanesulphonic Acid[J]. *Eur Phys J, C*, 1993, **29**(1): 15-22.
- [17] Austin P E. Improved Process for the Preparation of Organopolysiloxane Surfactants; EP, 297614[P], 1989-01-04.
- [18] Chen B, Zhan X L, Yi L M, et al. Cationic Ring Opening Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Initiated by Acid Treated Bentonite[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2007, **15**(5): 661-665.

Synthesis of Linear Oligomer of Dimethyltetrasiloxane

CAO Du^a, XIA Yong^a, YAO Hongtao^a, QI Zhengjian^{a*}, SUN Yu^b, LI Fengfu^b

(^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

^b Jiangsu Maysta Chemical Co. Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract Linear dimethyltetrasiloxane (MD₄M) was synthesized using octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and hexamethyldisiloxane (MM) as raw materials and solid super acid (SA) TiO₂/SO₄²⁻ as catalyst. The influence of reaction time, reaction temperature, amount of relative molecular mass modifier (MM) and catalyst dosage on the degree of polymerization and the content of the product was studied by uniform design experiments and single factor experiments. Experiment results showed that the optimum reaction conditions are as follows: the molar ratio of octamethylcyclotetrasiloxane to hexamethyldisiloxane is 0.75:1, the catalyst loading is 2% (mass fraction) of the total reactants, the reaction temperature is 100 °C and the reaction time is 7 h. The reaction conversion is 87% and the yield of MD₄M is 16.8% which is 1.6% more than the sulfuric acid system. The catalyst (SA) can be recycled more than 3 times without the loss of its catalytic activity. The macro-kinetics model of the ring-opening polymerization of D₄ with solid super acid as the heterogeneous catalyst was also created using the quasi-homogeneous system.

Keywords solid super acid; dimethyltetrasiloxane; dynamics

Received 2014-09-19; Revised 2014-12-04; Accepted 2015-01-28

Supported by Jiangsu Province Science and Technology Support Program (No. BE 2012810), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. CXLX13_106)

Corresponding author: QI Zhengjian, professor; Tel: 025-52091097; E-mail: qizhengjian@seu.edu.cn; Research interests: functional silicone polymer materials