

聚硼硅氧烷的制备及应用研究进展

吴艳金, 吴明军, 李美江*

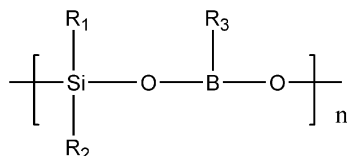
(杭州师范大学有机硅化学与材料技术教育部重点实验室, 杭州 310012)

摘要: 聚硼硅氧烷作为元素改性聚硅氧烷中的一类新型有机高分子材料, 它是将硼元素引入聚硅氧烷的硅氧骨架中而得到聚合物, 较普通的有机聚硅氧烷有更优异的耐高温性和粘接性能, 因而具有更为广阔的应用前景。本文就近几十年来聚硼硅氧烷的合成方法进行了综述, 并简单介绍了聚硼硅氧烷的性能及其作为耐高温胶粘剂、耐热阻燃剂、耐热涂料、硅硼碳氧陶瓷前驱体等材料方面的应用状况。

关键词: 聚硼硅氧烷; 合成; 应用

引言

聚硼硅氧烷(PBS)是指聚硅氧烷的硅氧骨架中的一些硅原子被硼原子取代而得到的聚合物^[1], 其结构简式可表示为:



其中, R_1, R_2 为氧、氢、烷基、芳基等; R_3 为氧、芳基等。

聚硼硅氧烷分子中的 B—O 键和 Si—O 键均为高键能化学键, 键能分别为 537.6 kJ/mol、422.5 kJ/mol, 结构中又存在 p- π 、d- π 共轭, 均使得聚硼硅氧烷较普通的有机聚硅氧烷有更优异的耐高温性。同时, 聚硼硅氧烷较聚二甲基硅氧烷在高温下显示出优异的粘接性能, 如在 600℃ 以上使用时, 聚二甲基硅氧烷粘接剂受热后遗留下来的残留物对基体的粘结力太差而导致脱落, 失去对基体的保护性能, 如果应用聚硼硅氧烷为粘接剂, 就会达到满意的效果。随着科技不断发展和进步, 聚硼硅氧烷作为耐热涂料、阻燃剂、硅硼碳氧陶瓷前驱体等材料方面, 显示出广阔的应用前景, 成为研究热点之一, 从而引起了研究者的广泛兴趣。本文就近年来聚硼硅氧烷的合成方法及应用领域的研究进行综述。

1 合成方法的概述

根据聚硼硅氧烷的合成反应机理, 其制备方法主要分为两种: 一是硼酸(或硼酸酯)与烷氧基(或氯)硅烷的缩聚反应, 称之为非水解法; 二是硼酸酯与烷氧基(酰氧基)硅烷的共水解缩合反应, 称之为共水解缩聚法。

1.1 非水解法

硼酸或硼酸酯与硅烷单体之间直接脱去小分子(如醇、 H_2O 、 HCl 等)而缩聚成聚硼硅氧烷。根据所采用的原料不同, 可以分为以下五种方法。

1.1.1 硼酸与烷氧基硅烷发生脱醇缩合反应

Soraru 等^[2]采用烷氧基硅烷与硼酸直接发生缩聚反应制得聚硼硅氧烷溶胶凝胶。如采用 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 、

收稿: 2011-05-25; 修回: 2011-07-08;

基金项目: 浙江省重点科技创新团队项目(2009R50016);

作者简介: 吴艳金(1988—), 女, 硕士在读, 主要从事改性聚硅氧烷的研究;

通讯联系人: Email: limeijiang@hznu.edu.cn.

$\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ 及 $\text{EtSi}(\text{OEt})_3$, 分别与硼酸发生脱醇缩合反应, 硼酸完全溶解于烷氧基硅烷中后, 所得透明溶液于开放塑料试管中进行凝胶化, 并将湿胶于 60°C 下烘干。经红外光谱分析, 在所得干胶结构中都存在 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 并且以 $\text{EtSi}(\text{OEt})_3$ 制得的凝胶在 $890\sim 880\text{cm}^{-1}$ 处 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键的吸收强度较高。此外他们还通过 ^{11}B MAS-NMR 谱图分析进一步证明已将硼原子成功引入硅氧烷链中, 形成了 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键。此方法和用烷氧基硅烷与硼酸酯共水解法相比, 所得到的聚合物中 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键含量要高。但如果采用正硅酸甲酯或正硅酸乙酯与硼酸直接缩合反应, 通过红外表征反应产物结构中没有 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键。这可能是由于未受有机基团保护的 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键的易水解性所导致的结果。

Devapal 等^[3]采用 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 或 $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 与硼酸为原料, 以二甘醇二甲醚为溶剂, 在 HCl 催化的条件下进行反应, 制备了含硼聚硅氧烷。硼酸与 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 或 $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 摩尔比为 $1:2$, 在 $150\sim 160^\circ\text{C}$ 下反应 3h , 可得无色透明的固体产物。产物经红外光谱表征, 显示在 $696\sim 882\text{cm}^{-1}$ 处有 $\text{B}-\text{O}-\text{Si}$ 键的吸收峰出现。GPC 测试结果显示, 以 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 为原料所制得的聚硼硅氧烷其分子量要大于 $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 为原料所制得的聚硼硅氧烷, 这是由于 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 活性比 $\text{PhSi}(\text{OEt})_3$ 高, 且在 900°C 下, 前者陶瓷残留物可达 72% , 而后者只有 65% 。

Takeuchi 等^[4]先用 $36.1\text{gMe}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 和 $6.18\text{gH}_3\text{BO}_3$ 在 80°C 下反应 3h , 接着再向反应瓶中加入 $13.6\text{gPhSi}(\text{OMe})_3$ 和 $6.18\text{gH}_3\text{BO}_3$, 回流 3h , 除去副产物, 然后升温至 200°C 搅拌 3h 即可得到聚硼硅氧烷。将产物溶于乙醇中, 涂在无锈的基板上并于 200°C 下烘干, 10min 后得到一种高弹性、耐温耐潮的绝缘膜。

1.1.2 硼酸与氯硅烷发生脱 HCl 缩合反应

Bois 等^[5]采用四氯硅烷与硼酸发生脱 HCl 缩聚反应制备聚硼硅氧烷。在氩气保护下, 将硼酸与二丁基醚混合加热至 90°C 。然后缓慢滴加氯硅烷, 约 1h 内滴完后, 继续反应 74h , 得到白色粉末状固体。通过元素分析结果得知, 该产物中含 B 13.15% 、 Si 20.30% , 与理论计算值很接近。TGA 测试结果显示, 在 950°C 的高温下, 残留物仍有 89.6% , 这说明合成的聚硼硅氧烷耐热性良好。

寿崇琦等^[6]用二苯基二氯硅烷和硼酸以 $3:2$ 的摩尔比在甲苯中回流反应 24h , 蒸除溶剂, 将产物升温至 300°C , 且保温 1h , 得到淡黄色透明玻璃态固体, 测得其软化点 76°C 。TGA 测试结果显示, 所得聚硼硅氧烷在空气中 400°C 左右才开始失重, 800°C 时残余率达 70% 。

1.1.3 硼酸与硅醇发生脱水缩合反应

Kobayashi^[7]采用硼酸与二苯基硅二醇在 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 、无溶剂存在下发生脱水反应, 将硼原子引入硅醇单体中, 制备聚硼硅氧烷预聚体。继续升温至 $140\sim 400^\circ\text{C}$, 脱水缩聚成聚二苯基硼硅氧烷。硼酸与硅醇的摩尔比应控制在 $1/3$ 至 $2/3$ 。若摩尔比低于 $1/3$, 过多的硅醇会在升温时形成环硅氧烷; 若高于 $2/3$, 硼酸过多, 所形成的聚硼硅氧烷易潮解。

宋健等^[8]利用硅树脂预聚体的羟基与硼酸发生缩聚反应制备聚硼硅氧烷。首先用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 以及 $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ 的混合物在过量水及少量乙酸中进行水解反应生成硅树脂预聚体, 再加入硼酸进行脱水缩聚反应生成聚硼硅氧烷。

1.1.4 硼酸酯与乙酰氧基硅烷反应

Kasgoz 等^[9]采用乙酰氧基硅烷(TAS)和硼酸丁酯(BTB)为原料, 以四氢呋喃为溶剂, 在无水无氧的条件下进行缩聚反应制得聚硼硅氧烷透明凝胶。作者探究了在不同温度、不同投料比以及不同催化剂下所制得凝胶的性质。结果发现, 按 TAS/BTB 投料比为 $3/4$, 并通入干燥 HCl 气体作催化剂, 在室温下就能得到透明的凝胶, 制成的硅胶板没有任何裂纹出现。

1.1.5 硼酸酯与卤代硅烷发生脱卤代烃缩合反应

Pillot 等^[10]采用 HMeSiCl_2 、 Me_2SiCl_2 、 MeViSiCl_2 、 Ph_2SiCl_2 分别与硼酸酯进行缩聚反应合成聚硼硅氧烷, 并通过 IR、NMR 对产物结构进行表征。通过 TGA 对产物热性能进行表征, 发现以 Ph_2SiCl_2 为原料时, 得到的聚二苯基硼硅氧烷热性能较好, 其残留物可达 90% 。用其作为陶瓷前躯体, 在 1000°C 下, 所得陶瓷产率 82% 。

1.2 共水解缩聚法

B—O—Si 键的极性比 Si—O—Si 键要强,这增加了进行离子反应的倾向,对水解敏感得多。因此,在采用共水解缩聚法合成聚硼硅氧烷的过程中,提高其水解稳定性是十分必要的。

Andrianov 等^[11]通过实验研究了具有不同化学组分和结构的聚硼硅氧烷的水解稳定性,结果发现硼原子在链中的分布情况以及硅原子上连有的有机基团对聚硼硅氧烷的水解稳定性有很大影响。并且发现硅原子上连有供电子基团的聚硼硅氧烷,其水解稳定性较高。

Boisver 等^[12]将 45.0gHSi(OEt)₃、280.0g(BuO)₂Si(OAc)₂ 及 14.2gB(OMe)₃ 混匀于 440.6g 四氢呋喃溶剂中,再将 53.4g 水在 14min 内滴入混合液中并在室温下搅拌反应 1h。然后将混合物溶于甲苯中,并于 33℃、减压旋蒸下进一步发生共水解缩合反应生成聚硼硅氧烷。

1.3 其它合成方法

Mosurkal 等^[13]用一种简单又环保的方法合成了一类新型含硼聚硅氧烷。首先将苯基硼酸(PBA)、氧化双邻苯二甲酸酐(Oxy)和氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷(A12-PDMS)混匀于三口瓶中,在 N₂ 保护下加入 10% 的酶作催化剂,并于真空下搅拌反应 8h,反应温度控制在 80℃。反应完后,加入丙酮溶剂,使聚合物萃取于丙酮中,再过滤除去催化剂酶。最后用旋转蒸发仪除去低沸物。即可得到聚硼硅氧烷。

Bai 等^[14]用溶胶凝胶法制得聚硼硅氧烷。采用聚甲基氢硅氧烷(PMES)与硼酸为原料,以乙醇为溶剂,在 78℃ 下回流反应成粘稠液后放置于室温下进行凝胶成聚硼硅氧烷。

Schiavon 等^[15]用两种不同路线合成出聚硼硅氧烷。一种方法是采用四甲基环四硅氧烷(D₄H)与硼酸在无水乙醇中脱氢反应,另一种方法是先用 ViSi(OEt)₃ 与硼酸在无溶剂存在下进行脱乙醇缩合,再加入 D₄H,在 Pt 作催化剂下进行硅氢加成反应,制得聚硼硅氧烷。

周权等^[16]发明了一种可作为先进复合材料的基体树脂、陶瓷前驱体及耐高温抗氧化涂层的新型聚硼硅氧烷。以苯硼酸、三氯乙烯、二卤硅烷及有机锂为原料,反应在 N₂ 氛围中进行。首先是苯硼酸与二卤硅烷反应,形成含有硅烷-苯硼酸-硅烷重复结构并以卤素封端的聚合物;然后是三氯乙烯和有机锂反应生成乙炔基双锂;最后再用乙炔基双锂与第一步反应形成的聚合物发生偶联反应,经水解后得到最终产物。

2 性能及其应用的研究进展

聚硼硅氧烷凭其高热稳定性及其特殊的粘附性,作为耐热胶粘剂、阻燃剂、耐热涂料等已在各行各业中尝试应用,对其性能的研究受到人们的重视。

2.1 耐高温胶粘剂

目前常用的胶粘剂主要有环氧系列、酚醛树脂、聚氨酯等,此类胶粘剂存在着耐热性差和韧性低等缺点,从而严重限制了其使用范围。而聚硼硅氧烷系胶粘剂则可在更高的温度下使用。这种胶粘剂可用于金属、玻璃、陶瓷自身的粘接,也可用于这三者间相互的粘接^[17]。

杨凤等^[18]用聚硼硅氧烷改性环氧树脂作为耐高温胶黏剂。以双酚 A 型环氧树脂为基料、聚酰胺为固化剂,通过聚硼硅氧烷与环氧树脂在 80℃ 条件下反应,研制出一种可室温固化、固化压力仅为接触压力且能在 -55~100℃ 范围内使用的双组分胶黏剂。研究结果表明,聚硼硅氧烷通过自身的羟基与环氧树脂中的环氧基发生反应,从而成功地接枝在环氧树脂分子链上。SEM 研究结果显示聚硼硅氧烷的加入改善了环氧树脂胶黏剂的脆性。热重分析结果说明改性后胶黏剂的耐热性显著提高。力学性能测试表明聚硼硅氧烷的加入显著提高了环氧树脂胶黏剂的剪切强度,尤其是较高温度下的剪切强度。该胶黏剂为高温环境下使用胶黏剂的场合提供了选择。

张斌等^[19]用聚硼硅氧烷改性酚醛树脂,合成出 BSiP 树脂,并以此为基料,以丁腈-40 橡胶为成膜剂,辅以适当填料制备出耐高温胶黏剂。用 TG、DTA 对其耐温性进行了考察,结果发现在 800℃ 的残留率仍可达 75.5%,这说明改性后的胶黏剂具有良好的耐温性,且通过力学性能测试发现这些胶黏剂具有良好的粘接强度,特别是经 300℃/12h 热老化后,粘接强度基本不变,可以用于 300℃ 下使用的非结构胶。

2.2 耐热阻燃剂

Mosurkal 等^[13]合成了一类新型环保阻燃剂—含硼聚硅氧烷,在燃烧过程中,含硼单元结构促使体系成炭从而得到更好的阻燃效果。作者对其耐热性和阻燃性进行了探讨。

Yue 等^[20]合成了一种高度交联的聚硼硅氧烷并用其作为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的阻燃剂。这种复合材料在 270~285℃的加工温度下,仍保持较高的热稳定性。在燃烧的过程中,形成的硼硅酸盐残留物覆盖在聚酯表面上,进而对其起到了阻燃效果。此外,聚硼硅氧烷作为聚酯和蒙脱土之间的粘合剂,得到的复合材料不仅有较高的热稳定性,同时其机械性能也有所提高。研究结果显示,添加 5%的聚硼硅氧烷和 2.5%的蒙脱土制成的复合材料与未添加任何阻燃剂的 PET 相比,在质量损失率相同时,复合材料的热释放率峰值减少了 60%,产烟率降低了 78%,平均消光面积也减少了 52%。这说明此复合材料具有突出的抑烟作用并且具有良好的阻燃效果。

宋健等^[8]制备了聚硼硅氧烷并用其作为 PC/ABS 合金的阻燃剂。聚硼硅氧烷对 PC/ABS 合金具有阻燃作用,添加 5%(质量分数)的聚硼硅氧烷可使 PC/ABS 合金的极限氧指数从 24%提高到 28.6%。作者还通过锥形量热仪测定此阻燃材料的燃烧性能。结果表明,添加聚硼硅氧烷作为阻燃剂后,PC/ABS 合金的许多燃烧参数均低于未添加阻燃剂的 PC/ABS 合金。阻燃 PC/ABS 合金的点燃时间明显延后,说明添加聚硼硅氧烷可以提高合金的热稳定性。此外,聚硼硅氧烷的加入可以有效降低 PC/ABS 合金燃烧过程中产生的烟、热及 CO、CO₂ 等有害气体,并且缓和整个燃烧过程,保证热量与外界及时传递,减小火灾隐患。

周文君等^[21]发明了一种有机硅硼阻燃木塑复合材料。采用的原料为含有硼硅氧烷接枝聚合物的塑料基料 30~70 重量份、植物纤维粉末 30~70 重量份、催化剂 0.05~1.0 重量份和抗氧剂 0.1~1.0 重量份;其中含有硼硅氧烷接枝聚合物的塑料基料由 20%~100%重量份的硼硅氧烷接枝聚合物和 1%~20%重量份的热塑性塑料混合制得。该阻燃木塑复合材料机械性能好,无腐蚀性且对环境无害。

2.3 耐热涂料

通常使用的聚合物系涂料其使用温度约 200℃,而聚硼硅氧烷系涂料,则可在 200℃以上使用。聚硼硅氧烷作耐热、耐腐蚀涂料可用于热交换器、锅炉、汽车部件,化工设施及其它有酸、碱等腐蚀性物质的场所。

费逸伟^[22]在聚硼硅氧烷合成过程中添加适量的对苯二酚,得到一种新型耐高温树脂有机硅硼聚对苯二酚涂料,所得涂层耐热性有较大提高。树脂玻璃化后所得涂层耐热性又有大幅度提高。通过适当地选择固化和玻璃化条件,可以得到性能大为改善的陶瓷涂层。之后,展红卫等^[23]也用对苯二酚改性聚二苯基硼硅氧烷作为涂料,并对其溶解性、热性能及其结构等作了详尽的论述。

2.4 硅硼碳氧陶瓷前驱体

聚硼硅氧烷是一种优越的硅硼碳氧陶瓷材料前驱体。Siqueira 等^[24]以聚硼硅氧烷为前驱体,经熔融纺丝及氩气氛围中 1000℃下裂解、烧结得到 Si—B—C—O 陶瓷纤维。利用 TGA、XRD、SEM 等分析方法为对 Si—B—C—O 陶瓷纤维的性能进行了表征。结果发现由于硼元素的引入(B/Si 比 0.5),使得陶瓷纤维具有很好的非晶稳定性和高温抗氧化性。在 700℃下才开始失重,至 1000℃以上残留物仍保持有 40%,高于纯碳纤维(30%)。这表明聚硼硅氧烷在对碳纤维的抗氧化保护方面是一种很有潜力的材料。此外,Schiavon 等^[15]和 Bai 等^[14]也同样将合成的聚硼硅氧烷作为前驱体应用于制备 Si—B—C—O 陶瓷纤维,研究表明该法制得的纤维有望成为耐高温领域的较佳候选材料。

3 前景展望

聚硼硅氧烷作为一类具有广阔应用前景的元素改性聚硅氧烷的有机高分子材料,近十几年来,得到人们的广泛关注,并取得了一些积极的研究进展。人们不仅制备出水解稳定性好、耐高温、粘接性能优异的聚硼硅氧烷,而且新的制备方法不断提出,对其材料性能以及应用领域进行了研究。聚硼硅氧烷的研究,也将引起人们对其它元素改性有机聚硅氧烷的更加深入探索,研制出更多新型有机高分子材料,应用

于更加广泛的领域,并积极推动科学技术的快速发展。

参考文献:

- [1] 冯圣玉,张洁,李美江,朱庆增. 有机硅高分子及其应用. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] Soraru G D, Babonneau F, Gervais C, Dallabona N. J Sol-Gel Sci Technol, 2000, 18: 11~19.
- [3] Devapal D, Packirisamy S, Sreejith K J, Ravindran P V, George B K. J Inorg Organomet Polym, 2010, 20: 666~674.
- [4] Kenzo T, Junichi N, Hiroto N. JP, 96~314654, 1998.
- [5] Bois L, Haridon P L, Laurent Y, Gouinb X, Grangeb P, Lktard J F, Birot M, Pillot J P, Dunogub J. J Alloys Comp, 1996, 232(1~2): 244~253.
- [6] 寿崇琦, 王晓轩, 吕汝举. 山东建材学院学报, 1997, 11(1): 39~42.
- [7] Kobayashi H. USP. 969006, 1980.
- [8] 宋健, 周文君, 吕群, 陈科, 陈友财. 中国塑料, 2010, 24(8): 28~31.
- [9] Kasgoz A, Kuramata M, Abe Y. J Mater Sci, 1999, 34: 6137~6141.
- [10] Pillot J P, Birot M, Dunogues J, Laurent Y. USP. 08/807953, 2001.
- [11] Andrianov K A, Ermakova M V, Ostapenko O K. Izv AN SSSR Ser Khim, 1968, 9: 1913~1919.
- [12] Boisvert R, Bujalski D, Li Z T, Su K. USP. 12375436, 2009.
- [13] Mosurkal R, Kirby R, Muller W S, Soaresa J W, Kumar J. Green Chem, 2011, 13: 659~665.
- [14] Bai H W, Wen G, Huang X X, Han Z X, Zhong B, Hu Z X, Zhang X D. J Eur Ceramic Soc, 2011, 31: 931~940.
- [15] Schiavona M A, Armelinb N A, Yoshida I V P. Mater Chem Phys, 2008, 112: 1047~1054.
- [16] 周权, 倪礼忠, 程睿. 中国, 201010175000. 7, 2010.
- [17] 杨一明. 工程塑料应用, 1990, (1): 3~6.
- [18] 杨凤, 崔英凯, 张凡琦, 赵伟, 谭淑梅. 中国胶粘剂, 2008, 17(7): 28~31.
- [19] 张斌, 孙明明, 张绪刚等. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6): 152~155.
- [20] Yue H, Qinguo F, Nicholas A D, Prabir K P. 233rd ACS National Meeting, US, 2007.
- [21] 周文君, 吕群, 陈科, 宋健, 陈友财. 中国, 201010148882, 2010.
- [22] 费逸伟. 涂料工业, 1991, (3): 8~10.
- [23] 展红卫, 曹瑾. 功能高分子学报, 1995, 8(4): 439~444.
- [24] Siqueira R L, Yoshida I V P, Pardini L C, Schiavon M A. IIBCC, 2006, 10: 186~193.

The Recent Progress on the Synthesis and Applications of Polyborosiloxanes

WU Yan-jin, WU Ming-jun, LI Mei-jiang*

(Key Lab of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Polyborosiloxanes with superior performance and wide application prospects have been extensively explored as a kind of novel organic resin materials of modified polysiloxanes. Polyborosiloxanes have better high temperature resistance and adhesive than general polysiloxanes because of introducing boron. In this paper, several methods in recent decades have been simply described for the synthesis of polyborosiloxanes. The performances and applications of polyborosiloxanes as precursor for Si—B—C—O ceramic materials, adhesive, flame retardant, coating with high temperature resistance, have also been summarized.

Key words: Polyborosiloxanes; Synthesis; Application