

透明硅树脂的合成及应用

章基凯 薛志庆

(上海树脂厂, 上海, 201105)

提要 本文概述了透明硅树脂的合成、结构、性能、特点以及在各行各业中的应用。

关键词 硅树脂、硅氧烷、涂层剂、粘结剂、涂料

一、引言

透明硅树脂是60年代末期美国首先研制成功的有机硅新品种, 是一种高度交联的有机硅树脂, 外观象玻璃, 亦称玻璃硅树脂。它由三官能度烷氧基硅烷为主要原料, 经水解、缩合而制得的树脂预聚物, 涂覆于基材再进一步交联成树脂, 所形成的树脂膜, 具有强度高、耐热、低温(-50°C)不脆化、憎水、防潮、耐老化、透明度高(在可见光区透光率达96%)、耐辐射、防霉、无毒等优点。因此广泛用作各种材料的表面涂层。此外透明硅树脂还具有优异的电气性能, 高频性能好, 特别适用作高温、高湿条件下使用或要求低温固化成膜的电子元件的绝缘材料。

透明硅树脂从60年代末问世以来, 受到许多国家的重视, 其中美国O. I. Inc. (Owers Illinois Inc.)公司发表了大量的专利, 并且研制生产牌号为Sieracin 311, O. I. Type650的产品, 前者已应用到波音747超音速飞机和洛克希德1011三星大型喷气机的风挡和窗户上。经模拟刮水器试验, 未涂玻璃硅树脂的拉伸有机玻璃经几分钟后就模糊不清, 而涂覆树脂后, 既可提高这些材料的耐磨性、耐化学侵蚀性, 又可提高其透光性

能; 后者采用浸渍或流动法涂覆于有机玻璃或透明聚碳酸酯板, 也可涂在普通玻璃以及金属表面上。涂于铝、铜等金属表面, 不仅能保持金属本色, 还可使之耐化学腐蚀、大气腐蚀, 耐磨并易于清洗。美国D. C公司研制了X9-6310又称C-硅树脂, 能在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 充分固化。20多年来透明硅树脂发展很快, 国外相继出现很多商品牌号, 其中美国、日本处于领先地位。

我国透明硅树脂研究开始于70年代。1974年晨光化工研究院首先以盐酸为催化剂进行了试制, 生产出国内第一个品种, 但存在合成中易于胶结和贮存期短的致命弱点。1975年上海树脂厂首先采用以离子交换树脂为催化剂研制成功了SAR-1透明硅树脂, 生产工艺稳定, 产品不易胶结, 80年代上海树



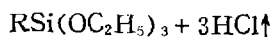
章基凯 高级工程师。1963年毕业于中山大学化学系高分子专业, 后一直在上海树脂厂从事有机硅聚合物研制及技术开发工作。曾获得多项重大科技成果奖; 获得“全国优秀科技工作者”及“国家级有突出贡献的中青年专家”称号。发表文章20多篇。

脂厂又相继研制成功不同用途的 SAR-2、SAR-3、SAR-5 透明硅树脂新品种,并在应用技术方面取得了新的突破,使透明硅树脂的产量和应用面迅速扩大,成为有机硅的一个重要新品种。

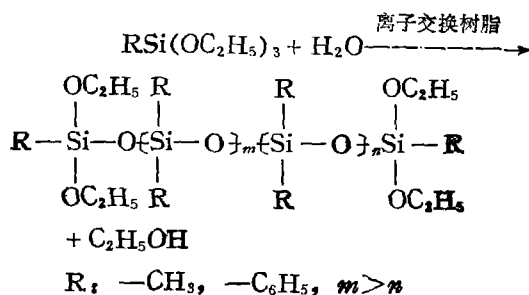
二、合 成

透明硅树脂系由一甲基三乙氧基硅烷或一苯基三乙氧基硅烷等三官能度烷氧基硅烷为主要原料,经水解、缩合制得预聚物(见图1),涂于基材再进一步熟化交联成树脂,由于三官能度烷氧基硅烷水解后很容易成为不溶、不熔、难以处理的胶化产物,因此合成树脂的关键在于避免烷氧基硅烷水解和制备预聚物时产生的胶化。烷氧基硅烷中含具有 Si—Cl 链的杂质时,水解生成的 HCl 导致水解产物胶化,所以烷氧基硅烷需预加精制,其方法往往是向烷氧基硅烷中加入氢化铝锂或乙酸钠、甲酸钠、碳酸钠等进行常压蒸馏。

烷氧基硅烷制备(醇解反应)



制备预聚物(水解缩合反应)



在合成工艺方面,国外系采用三官能度烷氧基硅烷在盐酸等酸性介质中水解,为了避免水解产物的胶化,要求水解反应在极少量 HCl 存在下进行,也可以采用 V_2O_5 , 采用钴油螯合物时水解反应较易控制,预聚物制成二甲苯或丁酸溶液。为了避免预聚物的胶化,可在预熟化时加入少量六甲基二硅氮烷控制酸度。预聚物除了可以制成溶液的形式和铸型物(再经粉碎)外,还可将预聚物的 50% 的二氯甲烷溶液喷雾干燥得粉状树脂。可见为了避免胶结需经过较复杂的工艺过程,而且由于酸度控制得不好,往往容易产生胶结,影响树脂的稳定性。我们针对国外合成工艺存在的弊病,采用较先进的水解聚

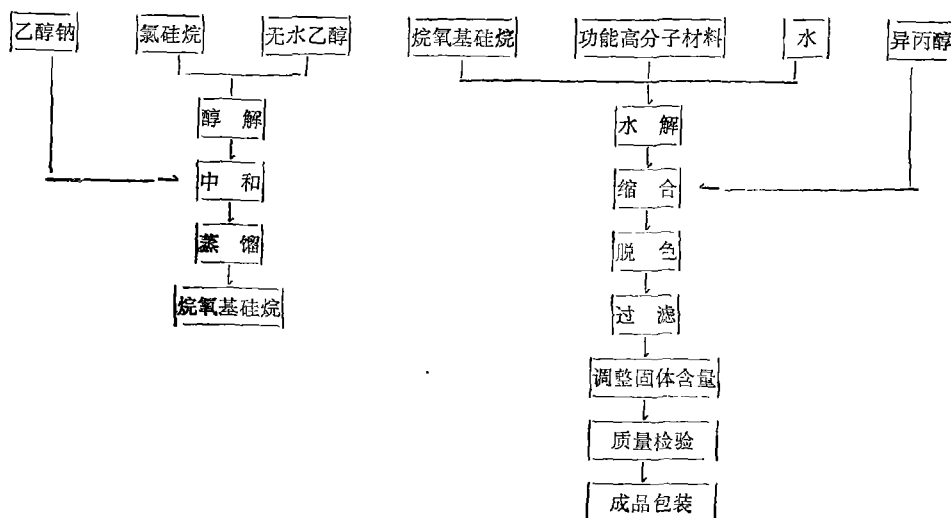


图 1 合成透明硅树脂的工艺流程图

合方法,采用功能高分子材料(离子交换树脂)为触媒经水解聚合、缩合、过滤后即为透明硅树脂预聚体,不但工艺简单,稳定性好,在生产过程中不会产生胶化现象,而且产品贮存性能稳定,有的产品长达4年尚未发现胶化现象。国内合成工艺流程见图1(以用途较为广泛的SAR-2透明树脂为例)。

三、透明硅树脂的性质

1. 性状 透明硅树脂性状见表1。

从表1中可看出SAR-2甲基硅树脂的粘度比KR-240大。

2. 烷氧基硅烷组份的选择 透明硅树脂性能在很大程度上依赖于烷氧基硅烷的性

质和组成,不同组份烷氧基硅烷经水解缩合所获得产品性能差异甚大,所以需根据不同用途的产品来选择不同组份的烷氧基硅烷。以要求有高耐磨性和平滑性的SAR-2硅树脂为例,应以试验编号2为最理想(见表2),因为由组份1及组份2组成的烷氧基硅烷,其平滑性、耐磨性最佳。

3. 水解缩合溶剂选择 溶剂选择试验结果见表3。

从表3看出,以异丙醇为溶剂性能最佳,能适合各种用途需要,特别适合混入有机树脂的需要,而混入有机树脂则是提高透明树脂对塑料结合的有效方法。

4. 涂布塑料表面后性能

(1) 与其他涂料老化后的性能比较 从图2可以看出,SAR-2透明硅树脂老化性能优于其他涂料。

表 1 透明硅树脂性状

	SAR-2 甲基硅树脂	KR-240 甲基硅树脂 (日本信越)
外观	无色至淡黄色 透明	无色至淡黄色 透明液体
固体含量, %	27.5~32.5	25
粘度(25℃)	6~15mPa·s	6mPa·s
涂膜指触干时间	(70℃) ≤20min	(180℃) 1.5h
贮存期	6个月	—
涂膜硬度(H) 负荷200g	犁起≥3, 擦伤≥2	—

表 2 烷氧基硅烷组份对产品性能的影响

试验 编号	烷氧基硅烷*			涂在有机玻璃 上测HK 0.025MPa	用尼龙刷 加100g 法 码	24h紫外光 照 射
	1*	2*	3*			
1	✓			1.79	390	涂层良好
2	✓	✓		4.08	1670	涂层良好
3	✓		✓	2.85	—	涂层变黄

* 1*: 一甲基三乙氧基硅烷; 2*: 二甲基二乙氧基硅烷; 3*: 一苯基三乙氧基硅烷。

表 3 溶剂对产品性能影响

溶剂名称	各种塑料反应				与有机树 脂相混性	与苯类溶剂 相混情况	涂金属情况
	PS	PC	ABS	613* 有机玻璃			
无水乙醇	透 明	透 明	透 明	有应力	不互溶	有分层	成膜透明
丙 酮	发 雾	发 雾	发 雾	发 雾	互 溶	互 溶	成膜透明
甲 苯	发 雾	发 雾	发 雾	发 雾	互 溶	互 溶	成膜透明
异 丙 醇	透 明	透 明	透 明	透 明	互 溶	互 溶	成膜透明

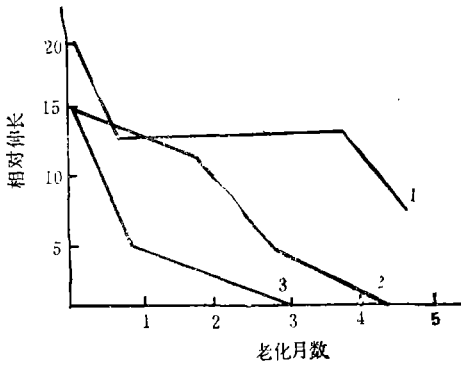


图 2 几种涂料老化性能比较

涂布对象：聚碳酸酯

1—SAR-2透明硅树脂；2—聚氨酯清漆；3—S-731有机硅涂料

(2) 老化后透光性能 将涂布于 SAR-2甲基硅树脂的聚碳酸酯灯具装于户外，从1981年9月至1982年2月，灯具内温 87℃，内壁 62℃，外壁 52℃，150W白炽灯连续点燃4320小时，点燃前后的透光率分别为 83.5%，82%；而 160W自整流汞灯连续点燃3120小时，点燃前后的透光率分别为 83.5%，79.5%。因此，透明硅树脂经受高温较长时间冲击后透光率变化甚小，这说明其老化性能很理想。

(3) 耐腐蚀性能

透明硅树脂耐腐蚀性能见表4。

表4

试 验	涂布外观	试 验	涂层外观
HF	8小时未变化	5% HNO ₃	59天未变化
5% HCl	59天未变化	5% NaOH	105天未变化
5% H ₂ SO ₄	8天未变化	5% NaCl	105天未变化

(4) 光学性及耐磨性能 透明硅树脂光学性及耐磨性能见表5和表6。

从表5、表6可看出国产透明硅树脂具有

表 5 透明硅树脂光学性和耐磨性测定

塑料涂料	落砂量 g	总透光率 %	散射 透光率 (落砂前)	散射 透光率 (落砂后)	雾度 (浊度)
聚碳酸酯 不涂	0	89.3	87.1	2.1	24
	100	89.1	66.8	22.2	25.3
	300	87.7	45.9	41.5	48.1
	500	86.8	38.1	48.6	58.3
		-45	-49	+36.5	+55.9 变化
聚碳酸酯 涂SAR- 2透明硅 树脂	0	92.2	90.7	1.5	1.7
	100	91.0	89.9	1.7	1.9
	300	91.4	89.4	2.0	2.2
	500	91.3	89.1	2.2	2.4
		-0.9	-1.6	+0.7	+0.7 变化
有机玻璃 不涂	0	91.4	89.7	1.6	1.8
	100	89.3	62.4	26.8	30.4
	300	87.5	39.9	47.4	55.0
	500	86.1	32.8	53.3	62.8
		-5.3	-56.9	+56.7	+61.0 变化
有机玻璃 涂SAR- 2透明硅 树脂	0	93	91.8	1.2	1.3
	100	93.2	92.1	1.2	1.3
	300	93.1	91.7	1.4	1.6
	500	93.1	91.7	1.4	1.6
		0	0	+0.2	+0.3 变化

十分优异的光学性和耐磨性能。

5. 涂布塑料（真空镀膜）后的性能

(1) 与其他涂料成膜性及耐磨性对比

表 6 透明硅树脂耐磨性能测定

品 名 项目	未涂 镜片	涂SAR-2甲基硅 树脂镜片	日本 镜片	涂国产其他耐 磨涂料镜片	上海眼 镜二厂 CR-39
HK0.1值 kgf/cm ²	19.7	34.67	30.7	19.39	15.5
未落砂雾度,%	1.43	0.8	0.93	0.93	1.0
落砂500g雾度 %	53.4	1.46	1.4	4.8	5.5

表 7 几种涂料成膜性对比测定

涂料名称	使用 情 况
丙烯酸水溶胶	成膜后发雾
氨基清漆	成膜后发黄, 透明度不高
光敏树脂	能成膜, 附着力不好, 使用不方便
SAR-2透明硅树脂	透明度好, 成膜快, 附着性好, 使用方便

表 8 国内外透明硅树脂性能对比测定

项 目	单 位	美国3M 公司7*	针研所 ² 2*
回复反射强度,cd		5.88	4.69
材料平磨牢度,次		43	42
材料布动摩擦牢度,次		2400	2200
材料耐气候牢度,级		7.5	7.5
材料耐水压,Pa		>13000	>13000
材料拨水性,%		70	70
材料耐洗涤性,次		26	23
材料耐汗渍牢度,级		4.5	4.5
材料可缝性		好	好
材料全天候使用性		晴雨均可	晴雨均可

• 覆涂SAR-2硅树脂。

A. 成膜性对比

a. 几种涂料成膜性对比测定

透明硅树脂成膜性见表7。

b. SAR-2成膜后与 美国3M 公司产品比较

国内外透明硅树脂涂布成膜后性能对比见表8。

c. SAR-2透明硅树脂与 KR-240透明硅树脂成膜后电性能比较

国内外透明硅树脂电性能对比见表9。

表 9 国内外透明硅树脂电性能对比测定

产品名称	日本信越KR-240 透明硅树脂	SAR-2 透明硅树脂
无击穿或飞弧: 绝缘电压(直流或交流峰值)	>1000 V	赶超指标>2000 V
稳态湿热试验: 56天(25~55℃, 相对湿度90~95%) 测量电压500 V	绝缘电阻≥100MΩ	绝缘电阻≥100MΩ 实测10 ⁵ ~10 ⁶ MΩ
气候顺序试验: 275℃, 循环湿热24小时, 25~55℃(相对湿度90~95%); 寒冷~55℃, 12小时; 低气压8.5kPa 24小时, 然后进行湿循环24小时×5天	测量电压500 V 绝缘电阻≥100MΩ	测量电压500 V 绝缘电阻≥100MΩ 实测1×10 ⁵ ~1×10 ⁶ MΩ
室温耐久性 70℃1000小时 155℃1000小时	绝缘电阻≥1GΩ	绝缘电阻≥1GΩ 实测1×10 ⁷ ~1×10 ⁸ GΩ

表 10 几种涂料耐磨性对比测定

涂料名称 次 数 分组	未加涂料	丙烯酸 树脂	SAR-1 透明 硅树脂	SAR-2 透明 硅树脂
刚出现永久性划痕次数	7	20	34	125
出现永久性划痕到刚裸露的次数	185	231	390	1670

玻璃钢镜面(表面镀膜), 用尼龙板刷加100 g 砝码。

表 11 透明硅树脂耐盐雾性能测定

材料名称	盐雾试验情况
表面未涂保护层	1周期试验表面铝膜大部分腐蚀
日本进口材料	4周期表面褪色，9周期下W处铝膜有微量脱落
表面涂SAR-2透明硅树脂	4周期不褪色，9周期试片铝膜有微量针孔腐蚀

材料系ABS真空镀铝仿金。

表 12 透明硅树脂涂布于金属表面后变色情况测定

品名	涂料名称	未涂	丙烯酸	清漆	SAR-2 甲基硅树脂
古铜色钮扣变色情况		一月内不变色	肥皂水100℃变色	变色	肥皂水100℃不变色2年内保持不变

表 13 透明硅树脂作为玻璃器皿涂层性能测定

试验项目	试验结果
附着力试验	在膜层上刻划1cm×1cm井字格，用针挑不剥落
硬度试验	用6H铅笔刻划膜层无痕迹
日晒牢度试验	14瓦紫外线灯距2cm连续照射8小时不褪色
耐酸试验	HCl 10%浸2小时膜层无反应，NaOH 10%浸2小时膜层无反应
耐水性	在水中浸泡24小时膜层无变化，在沸水中煮沸30分钟膜后硬化
耐湿度性	从沸水中速移冰水温着95℃涂层未开裂
耐溶剂	与醇类、酯类及苯类有机溶剂无反应

B. 耐磨性对比

透明硅树脂耐磨性能见表10。

从表9、表10可看出SAR-2透明硅树脂优于其他涂料。

(2) 耐盐雾性能

透明硅树脂耐盐雾性能见表11。

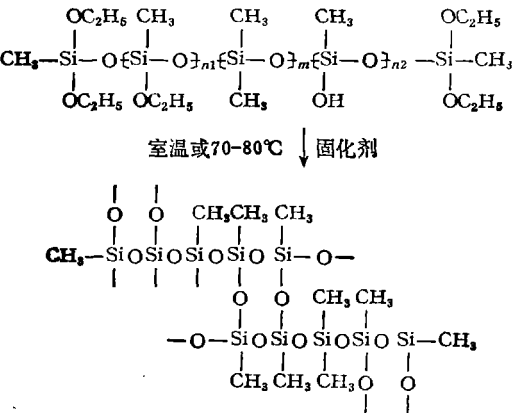
(3) 涂布金属表面后性能

透明硅树脂涂布金属表面后性能见表12。

(4) 涂布玻璃器皿后性能 透明硅树脂涂布玻璃器皿后性能见表13。

四、透明硅树脂的使用方法

1. 成膜机理



由于SAR-2透明硅树脂有少量二官能度存在，CH₃:Si稍大于1。而SAR-2透明硅树脂官能度大及甲基的空间位阻小，因而在固化剂的作用下，SAR-2透明硅树脂中的乙氧基易水解，羟基极易缩合而形成体形结构，涂在各种塑料、金属表面得到不易剥离的薄膜。一般只需加入0.1~0.2%的胺类固化剂，在室温或60~80℃从1小时到几分钟即能成膜，所以SAR-2透明硅树脂具有一般有机硅树脂所没有的低温快速固化的特点。

2. 应用配方

SAR-2 透明硅树脂	100份
固化剂	0.1~1份
添加剂	6~20份
丁醇	30~50份

固化剂可选择胺类、酸类及过氧化物。添加剂可配套使用DS-1偶联剂和塑料增塑剂或有机树脂，必要时可选用醇溶性染料作着色剂。

3. 使用方法 透明硅树脂以异丙醇作为溶剂，它可以与乙酸、醚、酮、苯等类溶剂相

混,也可与一定比例的有机树脂相混,以改善树脂的韧性和附着力。根据不同用途可分别采用刷涂、喷涂、离心涂等涂布方法。SAR-2透明硅树脂必须烘焙加热固化成膜,虽然室温下SAR-2透明硅树脂也能成膜,但不能达到它应有的性能,因而对不同的塑料、金属均采用不同的烘干温度和烘焙时间,温度和时间选择恰当,那么经它处理的塑料表面和金属表面才能达到所需的性能。

五、国内透明硅树脂应用情况

1. 高级纸张制品上光罩光 利用透明硅树脂作高级纸张复制品上光,可提高制品的强度、亮度和耐磨性、防潮性,而且经久不变黄。白度、滑爽性大为提高,弹性和亮度好,不粉化,不受机油、动植物油污染,提高了制品等级。又例如果罐头比色卡是水果罐头生产中检验和鉴定色泽的比色基准,它的罩光处理比商标画片和扑克牌等印刷品要求高。用透明硅树脂涂覆该比色卡具有透明度高、平滑耐磨、耐酸碱侵蚀和耐紫外线照射等优点。色稳定性试验表明,在一般情况下使用5年以上不褪色,使用效果好。

2. 玻璃器皿染色 上海玻璃器皿二厂生产的玻璃器皿经喷涂加入染料的SAR-2透明硅树脂,使一些原来由于色泽单调而滞销的产品成了令人喜爱的畅销品。使用SAR-2硅树脂的玻璃器皿克服了其他树脂涂覆玻璃器皿后涂层易剥离的现象,产品性能稳定。新工艺还具有花钱少、获利高、操作方便的特点。该技术已成功用于灯具染色并将为建筑玻璃和玻璃装饰品着色开辟了新途径。

3. 金属防腐 金属制品是生产和生活中广泛使用的材料,但大部分常用的金属制品在空气中,尤其在潮湿环境中易氧化变色。目前用透明硅树脂可涂覆紫铜、黄铜和仿金制品、铝制品、铁制品、镀锌、镀铝和镀铬等镀件,其涂层光亮透明,憎水防潮,平滑耐磨,不易老化和氧化变色,而且涂装工艺

简便,有明显的耐候、防腐效果。

例如上海六一四厂在研制有机玻璃封压硬币的过程中,为解决铜币变色问题,先后采用了钝化、电抛光、化学抛光反应及在硬币表面保护层等方法。试用过十几种涂料,发现有的不起作用或作用不大;有的附着力不强易剥落;有的涂料效果虽然好,但本身有颜色,直到选用了SAR-2透明硅树脂才得到满意结果,经SAR-2硅树脂处理的铜币在常温下4年内未见变色,150℃也基本不变色。

4. 塑料表面金属化的保护

塑料表面金属化产品作为家用电器,代表零部件和日用装饰品具有质轻、易成型加工等优点,然而光泽华丽的金属表面在空气中易氧化变色失去光泽。透明硅树脂可克服这一弊病,赋予塑料金属镀层抗氧化不变色性能,提高金属电镀塑料的使用价值。例如上海远东钮扣厂在镀金、镀铬、镀古铜色钮扣的生产中采用SAR-2硅树脂作为防氧化封闭漆取得很好效果,产品色彩鲜艳深受欢迎。

5. 塑料耐磨涂层 玻璃硅树脂用作聚碳酸酯、聚砜、不饱和聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物等塑料表面涂层可提高表面硬度、耐磨性、耐腐蚀性、耐溶剂性、耐老化性等。

6. 电子电器元件涂层的粘结 有些电子电器元件易受潮,受潮后电气性能下降,影响和妨碍使用效果,严重的还会造成事故,因此需要采用防潮措施。用SAR-2硅树脂涂覆硅碳膜电阻、高频无损电阻、光敏电阻、非标电阻,使电阻特性提高,经测试不少指标(如负荷下长期工作时,电阻变化值、电阻的温度系数、高温下电阻变化值、耐最大脉冲变化值、耐高频性等)都超过部颁标准。另外用SAR-5硅树脂代替清漆作通用电阻的预保护涂层和显相管阳极帽防潮涂层可保证加工时电阻值不发生变化,防止油污、尘埃及湿气,大大提高电阻和阳极的可靠性,提

高工效及一级品率。SAR-5透明硅树脂作为酚醛树脂骨架电感线圈和聚苯乙烯骨架电感线圈等涂层,均有良好的防潮效果。涂覆铝壳电容器除有防潮防腐作用外,还有遮光效果。以SAR-2硅树脂作电阻器件封装粘结剂,以取代日本信越化学工业公司的KR-240硅酮树脂,粘结强度完全满足其产品要求,具有良好的热固性及很高的绝缘电阻、耐电压、耐热、防潮湿性,并使生产成本大幅度下降,经济效益明显提高。

7. 化妆品行业的应用 上海日用化学行业在最新研制发蜡中选用SAR-2硅树脂,该发蜡经有关专家和消费者试用后认为:普通发蜡靠粘性固定头发,有较强的油腻感,易粘灰,污染枕巾。加入SAR-2硅树脂的发蜡经吹风热固后,除能固定发型外,还具有油光自然逼真、不易粘灰、对头发附着力强、成膜性好、易梳理等特点,同时经固定后的发型不易松散,经二次水洗后仍有一定效果。

8. 其他方面的应用

室温硫化硅橡胶对钢、铝、银等金属表面的粘接性较差,需采用有机硅表面处理剂,但有的表面处理会放出一些低分子副产物,对金属有一定的腐蚀性。我们用10%的透明硅树脂溶液涂于洗净的元件表面,待乙醇挥发后,灌注室温硫化硅橡胶将金属表面保护起来不再受腐蚀,收到很好效果。外用透明硅树脂涂覆丁苯玻璃钢,可增加表面光泽

并有良好的憎水和耐盐雾性。涂有透明硅树脂涂层耐三氯化铁水溶液腐蚀较好,在某些需要使用三氯化铁水溶液腐蚀的工艺中用作暂时性的保护层,保护那些需要保留的部位,腐蚀操作结束后,用乙酸洗去该保护层即可。在汽车后窗、火车车厢玻璃、旅馆、学校和其他公共建筑的安全门窗上,以有机玻璃或聚碳酸酯取代普通玻璃,涂上透明硅树脂后,即可提高这些材料的耐磨性、耐化学侵蚀性,又可提高其透光性能。

其他方面的应用,如量具刃具防锈涂层、石质文物的防风化涂层、皮革上光等,随着应用技术不断开拓,应用透明硅树脂后,即可提高这些材料的耐磨性、耐化学侵蚀性,又可提高其透光性能。

参考文献

- [1] *Chem. Eng. News*, 1969, 47(30), 10~11.
- [2] *Materials Engineering*, 1979, 6, p. 20.
- [3] Burzyaski, A. J., et al., (O. I. Ine.), USP, 1968, 3389114.
- [4] Ger. offen., 2,042, 952, 1972; C. A., 77, 76022.
- [5] O. I. Ine., *Neth. Appl.*, 1968, 6511859.
- [6] O. I. Ine., *Neth. Appl.*, 1968, 6511859.
- [7] Burzyaski, A. J., et al., (O. I. Ine.), BP, ul, 1969, 5052.
- [8] O. I. Ine., *Neth. Appl.*, 1969, 6506824.
- [9] Thomas, I. M. (O. I. Ine.), USP, 1969, 3433758.
- [10] Fr. P. 2,076,593, 1971; CA, 77, 36006.
- [11] 章基凯, 有机硅材料应用概况, 化学世界, 1985, 第10~12期; 1986, 第1~5期。

Synthesis and Application of Transparent Silicone Resin

Zhang Jikai and Xue Zhiqing

(Shanghai Resin Factory, Shanghai)

Summary This paper briefly describes the synthesis, structure, properties and characteristics of transparent silicone resin and its various uses in diverse industries.

Key word Silicone resin, Siloxane, Coat agent, Adhesive, paint material