

有机硅改性有机合成树脂的研究状况

杨玉玮^{1,2}, 张爱波², 李 明²

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049;

2. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要:有机硅聚合物具有优异的耐候性、耐玷污性和耐高低温性, 高度的疏水性, 良好的透气性等被广泛应用。各种有机合成树脂有各自的优点和缺点, 它们的缺点正好是有机硅聚合物的优点。将有机硅引入有机合成树脂, 利用有机硅优点改进有机合成树脂的不足, 使有机硅和有机合成树脂的性能更加完善, 这对有机硅和有机合成树脂工业发展具有重大的意义。因此有机硅改性有机树脂是近年来研究的热点。本文简单综述了几种有机硅化学改性有机合成树脂的性能特点、制备方法及研究发展状况。

关键词:有机硅; 有机合成树脂; 化学改性

有机硅结构中含有 Si—O 键, 其键能高达 425kJ/mol, 远远大于 C—C 键能(345kJ/mol)和 C—O 键能(351kJ/mol), 并且硅与其它原子形成双键的可能也难以发生。这就导致了有机硅化合物具有耐高温、耐候和抗氧化等优越性能^[1]; 硅原子在化合物中处于四面体中心, 根据四面体结构, 两个甲基垂直于硅与两相邻氧原子连接的平面上, 此外, Si—C 键键长较长, 以致两个非极性的甲基上的三个氢就像撑开的伞, 使它具有很好的疏水性; 甲基上的三个氢原子因甲基的旋转占有较大空间, 增加了相邻硅氧烷分子之间的距离。根据分子间作用力原理, 范德华力与分子间距离的六次方成反比, 故硅氧烷分子间作用力比碳氢化合物要弱得多, 从而它的表面张力比相近摩尔质量的碳氢化合物小, 导致硅氧烷在界面上易展布, 硅氧烷能降低体系的表面张力(约 25mN/m), 能促进溶液经气孔渗透而进入表皮内部, 从而极大地增大了聚合体系的渗透率, 具有良好的透气性; 有机聚硅氧烷是由无机硅氧链和有机碳氢链两部分组成; 加上相对较大的 Si—O—Si 键角(145°)以及低的弯曲力, 这些特点大大促进了有机硅链的流动性, 降低其玻璃化温度^[2]。因此, 如何利用有机硅优点改进有机合成树脂的不足已成为当今研究的热点和难点。

有机硅改性合成树脂的方法有物理共混法和化学结构改性法。由于分子结构自身的特点, 许多有机树脂与有机硅的相容性差, 因而物理的混合方法达不到预想的改性效果^[3]。只有通过化学的方法才能达到很好的改性目的。化学改性法即是将有机硅引入到有机聚合物中而达到改性的目的。将硅氧键引入有机聚合物中主要利用以下两类化合物: (1) 硅烷偶联剂等硅烷化合物; (2) 含有反应性官能团的硅氧烷单体及低聚物^[4]。用有机硅与不同树脂分子发生反应可以得到性能各异的改性树脂。近年来国内外有机硅改性的树脂有: 环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸酯树脂等等。下面将简单分类介绍一下近年来的研究状况。

1 有机硅改性环氧树脂

环氧树脂具有优异的粘结性、力学强度高、化学稳定性好、热膨胀系数小、耐热性优良等特点, 已被广泛地应用^[5]。但环氧树脂因具有较高的表面自由能而容易被有玷污, 又因不可避免地带有一些羟基而易受水影响, 并且耐热性和脆性等方面仍有缺陷。与此相反, 聚有机硅氧烷具有很好的耐热性、柔性和防水防油性能。用有机硅改性环氧树脂使热稳定性、耐候性、脆性等得到改善, 同时因为低表面自由能的聚有机硅氧烷部分敷于树脂表面, 而使防水油性能得到很大改观^[6]。

基金项目:西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室开放课题;

作者简介:张爱波(1965—), 女, 山东莱州人, 副教授, 主要从事高分子合成、复合材料加工、锂电池正极材料研究, Tel: 029-88495304, E-mail: zhangaiibo-83@163.com。

由于有机硅与环氧树脂的溶解度参数相差较大,相容性差,改性树脂呈两相分离的多相结构。因此,改善相容性、降低内应力是改性树脂能否具有良好的耐热、耐水性能的关键。陈春伟等^[7]使用化学法利用聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)对环氧树脂进行改性,经化学改性后,两相边界模糊,两相间有着很好的结合力,说明PMPS分散相与基体之间以Si—O—C键相连接,在两相间形成了互穿网络,增加了两相间的相容性。这说明化学改性是改善有机硅和环氧树脂相容性的一种有效的途径。

潘春越等^[8]用端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)与E-44环氧树脂共混(共混比E-44/PDMS=1:2)制备了有机硅改性环氧树脂。用其做基料所制密封胶具有较好的弹性,粘结性较未改性有机硅密封胶大为提高。

鲁照玲等^[9]采用一种具有一定混容性及反应活性的有机硅低聚物与环氧值适中的环氧树脂进行共缩聚反应,制成了均一、稳定的有机硅改性环氧树脂。研究结果表明通过调整改变环氧树脂和有机硅低聚物的配比,可得到一定性能的共聚物。随着有机硅比例的增高,其共聚物的耐温性得以改善,但是耐油性、耐溶剂性,特别是固化成膜性却有所下降。另外环氧树脂分子量大小对共聚物性能影响也较大,分子量适宜的E-20环氧树脂较佳。若环氧树脂的分子量太高,与有机硅低聚物反应的活性不够,缩合反应常需要加入适当催化剂;分子量太低,缩合物的耐温性较差。

陈慧宗等^[10]通过缩聚反应应用有机硅对DPP环氧树脂进行改性,改性后的树脂性能更为优良,有较好的机械性能和附着力,耐热性优良,特别适用于绝缘涂料和耐温防潮涂料。

2 有机硅改性丙烯酸酯树脂

丙烯酸酯树脂是20世纪50年代发展起来的,具有优良的耐热氧化性、耐候性、耐油、耐溶剂性、粘结性等^[11]。但热塑性丙烯酸酯树脂耐温性能差,与此相反,有机硅从结构上看具有共价键能大的Si—O键,因而在性能上有许多独特之处,比如具有耐高低温、耐气候老化、憎水等优异的性能^[12]。用有机硅对丙烯酸酯树脂进行改性可以兼有两者的优点。有机硅改性丙烯酸酯树脂主要采取化学改性方法,即通过丙烯酸酯树脂中的C—OH与含Si—OH或Si—OR的有机硅进行缩合反应;也可以先合成含丙烯酸基的聚硅烷大单体,然后与不同的丙烯酸酯单体进行自由基共聚合而得到。改性后的树脂显示了优良的耐候性、保光保色性、抗粉化性、抗污性等。

田军等^[13]在甲基丙烯酸树脂的自由基聚合过程中,导入含端羟基的聚二甲基硅氧烷预聚体来替代硅氧烷单体,制成丙烯酸有机硅系树脂,克服了有机硅单体改性时所造成的反应不完全,而残存的低分子量物质引起改性树脂耐水性、耐候性下降的缺点。红外光谱研究发现改性树脂中有机硅链段在固化中更富集于表面,而丙烯酸树脂却倾向于涂层内,使改性树脂具有良好的疏水性、耐热性和柔韧性;保持了甲基丙烯酸树脂的力学性能和固化速度。

王国建^[14]通过在有机硅的分子链上接枝丙烯酸酯支链的方法制备了有机硅-丙烯酸接枝共聚树脂。对有机硅母体的制备、接枝混合单体的配比、丙烯酸酯支链与有机硅聚合物母体的比例、接枝单体加料方式、接枝率以及对树脂性能的影响等问题进行了研究。结果表明,用丙烯酸丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯混合单体接枝改性二甲基硅氧烷-乙烯基硅氧烷共聚物,可得到性能良好的可交联的有机硅树脂。该树脂既保持有机硅聚合物优良性能,又有较高机械强度和黏结力。

Smith等^[15]采用阴离子活性聚合方法合成出大分子硅单体,然后再与甲基丙烯酸甲酯进行自由基聚合。制备出既具有甲基丙烯酸甲酯优异的透光性、抗紫外吸收、水解稳定性,又兼有聚硅氧烷的低表面能、高透氧性和良好生物相容性的硅丙树脂。

3 有机硅改性聚氨酯

有机硅聚合物改性聚氨酯的结构特点是通过官能基硅烷与通常的端NCO基聚氨酯预聚体反应,使聚氨酯预聚体的端NCO基被官能基硅烷基团取代,变成一种端硅烷聚氨酯预聚体。也可以通过含异氰酸酯基的官能基硅烷与端羟基聚氨酯预聚体进行加成反应,使之成为端硅烷聚氨酯预聚体。

陈精华等^[16]以聚氧化丙烯二醇或聚氧化丙烯三醇、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、甲苯二异氰酸酯为原料在无溶剂条件下制备预聚体,利用二甲基硫甲苯二胺为固化剂合成一系列氨基硅油改性聚氨酯弹性体材料,并对材料的力学性能、耐热性、表面水接触角等性能进行了测试。结果表明,改性后的有机硅聚氨酯弹性体具有更优良的力学性能、耐热性及表面疏水性。

秦玉军等^[17]以端羟基液体聚丁二烯(HTPB)、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷(AEAPS)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为原料制备预聚体,用多元胺(MOCA)为固化剂,合成一系列氨基硅油改性的聚氨酯。测试了材料的力学性能、动态力学性能、表面水接触角,同时对材料进行了 ESCA 表面分析。结果表明:HTPB-IPDI 型聚氨酯具有优良的力学性能;改性后的聚氨酯硅氧烷在表面富集,具有较低的表面张力,而其力学性能变化不大。

朱春风等^[18]用羟基硅油对水基阳离子型聚氨酯(RK-915)进行耐溶剂性能改性后,可制得粒径分布在 0.261~1.390 μm ,中位粒径 0.724 μm ,w(固体分)=20%的浅黄色不透明的稳定乳液(GRK)。经 FTIR、¹HNMR 确认,GRK 分子结构中含有聚二甲基硅氧烷甲苯氨基甲酸酯结构单元。乳液最低成膜温度 3.8℃,所得胶膜呈米黄色不透明,耐水、耐甲苯性能明显优于 RK-915,乳液表面张力降低,更适宜于鞋面革的封底涂饰。

4 有机硅改性聚酯树脂

聚酯树脂是涂料行业中应用相当广泛的品种,具有光亮、丰满、硬度高等良好的物理机械性能以及较好的耐化学腐蚀性能,但存在耐水性差、施工性能不好等缺陷。而有机硅树脂具有优异的耐热性、耐候性、耐水性能和较低的表面张力,但耐溶剂性能不佳。将二者结合起来可以兼具二者的优点,相互弥补不足,大大提高树脂的性能,扩展其使用范围^[19]。

范宏等^[20]利用有机硅中间体合成了有机硅改性聚酯树脂。通过 IR、GPC、SEM 等分析了改性聚酯的结构与形态,用电子探针分析了改性聚酯的表面组成,考察了有机硅含量对改性树脂玻璃化温度、熔融黏度、对水的接触角及表面张力的影响。研究发现,改性聚酯中的含硅聚酯在表面富集,大大降低了聚酯树脂的表面张力,提高了其粉末涂料的涂膜耐候性。当改性聚酯含有质量分数 1%的有机硅时,涂膜的耐候性改善效果最佳且具有良好的其它涂膜性能。但当有机硅质量分数大于 5%时,改性聚酯树脂体系的相容性变差,综合性能下降。

还有专利报道,由烷氧基硅树脂中间体及含羟基聚酯出发,在酸催化下采取一步法连续化新工艺,可制得固化温度低、耐热性及机械性能好的有机硅改性聚酯树脂。

5 有机硅改性酚醛树脂

酚醛树脂是最早人工合成的聚合物,其具有良好的耐热性、刚性、尺寸稳定性及介电性等,而且成本便宜,但脆性较大,特别是高温下容易开裂,应用受到较大限制。与聚硅烷化学改性,可制成耐热涂料、复合材料、半导体封装料等。同时还可以改善酚醛树脂脆裂性及使用可靠性^[21]。

王超等^[22]采用一步合成法,利用硅树脂水解物与苯酚、甲醛制备热固性酚醛树脂改性有机硅,并利用 IR、DSC、TG 以及剪切强度和剥离强度,对其粘接性能、老化性能、固化条件进行考核。证明了这种方法制备的树脂粘接强度高,耐热性能优异,耐久性能良好,可以作为耐热结构胶粘剂在航空航天领域应用。

周重光等^[23]用自制的有机硅齐聚物与两步法酚醛树脂接枝,用热失重法研究了酚醛/有机硅树脂的热稳定性和烧蚀成碳率。用动态力学性能分析仪考察了树脂的固化条件。实验结果表明,改性后的树脂热稳定性有显著提高;在氮气中 820℃的烧蚀成碳率可超过 70%。

陈兴娟^[24]通过实验制备有机硅中间体,并对醇酸树脂进行改性,制备室温固化有机硅改性醇酸瓷漆。用有机硅树脂对醇酸树脂进行改性,改进了醇酸涂料的耐候性、耐臭氧、耐紫外线等性能,从而使该涂料可用于户外场合。

6 有机硅改性聚异丁烯

有机硅改性聚异丁烯的分子链不含极性基团和极性键,这赋予它耐化学性和耐水性;同时它的分子链中不含碳碳不饱和键及叔氢原子,这赋予它高的耐久性、热/氧化稳定性和光稳定性。此外,聚异丁烯具有较低的玻璃化温度(T_g),特别是分子链中对称排列的 $-C(CH_3)_2-$ 基,其具有极高的阻气性和防水渗透性。

于剑昆^[25]介绍了以日本钟渊化学公司的 EPIONTM 为代表的硅烷改性聚异丁烯树脂的制备及固化特性,它具有较低的 T_g 、良好的耐久稳定性和极强的阻气性。同时还介绍了以该类树脂作主组分的密封剂及其专用底涂剂的配方及使用性能。与其它密封剂相比,该类密封剂具有良好的涂布粘接性、涂装性和抗污染性。

目前国外制备硅烷改性聚异丁烯树脂主要采用两种方法:一种是传统的 Inifer 法,另一种是道康宁公司开发的嵌段共聚法。Inifer 法是在有机溶剂中用化学式为 $Cl(CH_3)_2C-C_6H_4-C(CH_3)_2Cl$ 的化合物作引发剂,用 $TiCl_4$ 作催化剂引发异丁烯单体进行阳离子聚合,得到端氯原子聚异丁烯;然后使其与乙烯基硅烷反应,制成端烯基聚异丁烯;最后在铂族金属催化剂存在下,用氢硅烷[如 $(CH_3O)_2CH_3SiH$]进行封端制成硅烷改性聚异丁烯树脂。嵌段共聚法是在有机溶剂中,用 Lewis 酸作催化剂,用某种 Lewis 碱作相对分子质量调节剂,使异丁烯单体在一种卤硅烷基苯引发剂上聚合,得到一个阳离子聚合体系;然后再与一种卤硅烷基苯乙烯单体进行嵌段聚合,制成硅烷改性聚异丁烯树脂。

目前,有机硅改性聚异丁烯树脂在国外已有商品销售,它具有优异的综合性能,特别表现在低的玻璃化温度、良好的耐水性、储存稳定性和阻气性等方面。这些优异的性能使该类树脂特别适用于现场涂布且有高阻气和阻水性要求的场合,如建筑密封剂、密封垫、密封圈等。

7 结束语

有机硅改性有机树脂除了以上树脂外,还有其它的树脂如聚醚树脂、醇酸树脂、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚等等。随着物理及化学改性方法的进步,有机硅聚合物与有机合成树脂的相互改性,使有机硅和有机合成树脂的性能更加完善,品种日益增多并形成系列化。这对有机硅及有机合成树脂工业的发展都有重要意义。

参考文献:

[1] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[2] 章基凯,朱颖先. 化学世界, 2003 年(10), 550~553.

[3] 孟季茹,梁国正,赵磊,等. 化工新型材料, 2000(9), 33~35.

[4] 陈志华,章永化,胡长存,等. 化工新型材料, 2006 年(3), 14~17.

[5] 储九荣. 高分子通报, 1999(6), 66~72.

[6] 戴李宗,傅暄,洪满水. 热固性树脂, 1996(1), 44~49.

[7] 陈春伟,陆卫东,姚康德,等. 合成树脂及塑料, 1991(4), 8~12.

[8] 潘春跃,黄可龙,胡慧萍,等. 化学与粘合, 1997(1), 1~3.

[9] 鲁照玲,刘光明,周宁. 涂料工业, 1999(4), 1~2.

[10] 陈慧宗,李希成,江西化工, 1994(3), 13~15.

[11] He W X, Shi W K, Cai P, Ye A L. PTICAL Materials, 2002(21), 507~510.

[12] 周宁琳,有机硅聚合物导论,北京: 科学出版社, 1998, 35.

[13] 田军,薛群基. 高分子材料科学与工程, 1998(4), 90~92.

[14] 王国建,现代涂料与涂装, 2002, 02, 1~6.

[15] Smith S D, De Simone J M, Huang H. Macromolecules, 1992(25), 2575~2581.

[16] 陈精华,刘伟区,宣宜宁,等. 广州化学, 2003(4), 6~11.

[17] 秦玉军,全一武,张俊生,等. 南京大学学报(自然科学), 2002(2), 205~210.

- [18] 朱春风,陈钢进. 精细化工, 2004(8), 608~611.
- [19] 幸松民,王一路. 有机硅合成工艺及产品应用, 北京: 化学工业出版社, 2000, 765~767.
- [20] 范宏,徐震宇,卜志扬,李伯耿. 现代化工, 2003, 23(6), 32~34.
- [21] 罗运军,桂红星. 合成树脂及应用丛书——有机硅树脂及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [22] 王超,黄玉东. 复合材料学报, 2004, 21(2), 50~54.
- [23] 周重光,李桂芝,巩爱军. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1), 164~165.
- [24] 陈兴娟,应用科技, 2002(8), 59~60.
- [25] 于剑昆,化学与粘合, 2004(5), 282~286.

Progress in Studies of Synthetic Resins Modified by Polysilicone

YANG Yu-wei^{1,2}, ZHANG Ai-bo², LI Ming²

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Polysilicone has been widely used in weather resistance, solution resistance, high and low temperature resistance, high hydrophobicity property and high air permeability property. Every synthetic resin has its advantages and disadvantage, some resin's disadvantage is just the advantage for polysilicone. Polysilicone is used to improve the properties of other synthetic resins. This is of great significance in both polysilicone and synthetic resins industry. So recent years more and more people do the researches about modifying synthetic with polysilicone. This paper simply summarizes the properties, preparation methods and progress in study polysilicone modifying some synthetic resins.

Key words: Polysilicone; Synthetic resins; Chemical modification