

# 有机硅树脂的种类、性能及应用

吴宏博, 丁新静, 于敬晖, 刘在阳

(哈尔滨玻璃钢研究院, 哈尔滨 150036)

**摘要** 综述了有机硅树脂和改性有机硅树脂的种类, 介绍了他们的性能和应用。

**关键词** 有机硅树脂; 改性有机硅树脂; 种类; 性能; 应用

## Varieties, Properties and Application of Organic Silicone Resin

WU Hong-bo, DING Xin-jing, YU Jing-hui, LIU Zai-yang

(Harbin FRP Institute, Harbin, 150036)

**ABSTRACT** In this paper, we introduce the varieties of organic silicone resin and the modified organic silicone resin and their properties and applications are also briefly introduced.

**KEYWORDS** organic silicone resins; modified organic silicone resin; varieties; property; application

### 1 前言

有机硅树脂(Organic Silicone Resin)(也称为聚硅氧烷)是一类由硅原子和氧原子交替连结组成骨架,不同的有机基团再与硅原子连结的聚合物的统称。有机硅树脂结构中既含有“有机基团”,又含有“无机结构”,这种特殊的组成和分子结构使它集有机物特性与无机物功能于一身。

有机硅树脂最突出的性能之一是优异的热氧化稳定性。在250℃条件下加热24小时后,有机硅失重仅为2%~8%,聚碳酸酯为55.5%,聚苯乙烯为65.6%,环氧树脂为22.7%;在350℃条件下加热24小时后,一般有机树脂失重为70%~99%,而有机硅树脂失重低于20%。

有机硅树脂另一突出的性能是优异的电绝缘性能,在宽的温度和频率范围内能保持良好的绝缘性能。一般有机硅树脂的电击穿强度为50kV/mm、体积电阻率为 $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、介电常数为3、介电损耗角正切值在 $10^{-3}$ 左右。

有机硅树脂还具有突出的耐候性,即使在紫外线强烈照射下也耐泛黄,是任何一种有机树脂所望尘莫及的。此外,有机硅树脂还具防水、防盐雾、防霉菌等特性。

由于有机硅聚合物表现出的优异特性,20世纪60年代以来,美、德、日、法、英、俄等工业发达国家积极发展有机硅工业,有机硅产品的开发研究、工业生产及推广应用进入全面发展阶段。国外已有近3000

多种牌号,产量最大的有美国道康宁公司、通用电气公司、联合碳化物,法国的罗纳-普朗克公司,德国的华克公司、拜耳公司,日本信越株式会社等公司。我国有机硅产品的研制起始于20世纪50年代中期,经过几十年的发展,产品生产牌号已达500多个。从事有机硅基础研究及应用研究的主要单位有中国科学院化学所、山东大学、南京大学、武汉大学及南开大学等,硅单体生产厂家有江西星火有机硅厂、吉林化学工业公司电石厂、北京化工二厂、浙江新安化工集团等。近几年来,国内有机硅工业保持了较好的增长势头,年均增长率在20%左右。

### 2 有机硅树脂种类及性能

有机硅树脂按硅氧链节中硅原子上有机取代基的不同,基本上可以划分为聚烷基有机硅树脂、聚芳基有机硅树脂与聚烷基芳基有机硅树脂三大类。

#### 2.1 聚烷基有机硅树脂

##### 2.1.1 聚甲基硅树脂

聚甲基硅树脂一般是由 $\text{SiO}_{3/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 等硅氧烷链节组成的共聚物。采用每一个硅原子上只连有两个以下甲基的原料(如甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷),可制得网状结构的聚甲基硅树脂,加热时能够转变为不溶不熔产物。聚甲基硅树脂耐热性高、抗氧化性强。将甲基硅树脂制成片状试样,在真空中加热550℃或在氢气流中加热至500℃也不会遭到破坏,并在长期

内保持不熔;制成的云母压片加热至 600~700℃几乎不发烟。树脂塑片在 200℃条件下加热一年未引起破坏,在温度超过 300℃时,其表面才缓缓地被空气中的氧所氧化。在超过最高工作温度时,树脂不会裂解成碳,其表面被氧化成硅酸酐。树脂还具有很高的电气性能,在 60Hz 时和不同温度的介电性能见表 1。其对水亦不敏感,在 100℃的水中煮 30 min 后性能变化不大,结果见表 2。

表 1 不同温度下的介电性能

项目	26℃条件下	56℃条件下
介电系数	3.7	3.6
$\tan\delta$	0.008	0.0045

表 2 聚甲基硅树脂的耐水性

试验项目	水煮前	水煮后
弯曲强度(MPa)	300~350	250~350
体积电阻率( $\Omega\cdot m$ )	$1 \times 10$	$8 \times 10$

### 2.1.2 聚乙基硅树脂

聚乙基硅树脂是硅氧烷链中含有乙基的共聚物。聚乙基硅树脂的聚合速度比聚甲基硅树脂较缓,但硅氧烷链中硅原子相连的乙基能够增大树脂的可溶性并降低其硬度。为制得不溶不熔的聚乙基硅树脂,聚合物中乙基数与硅原子数之比最佳为 0.5~1.5。此值低于 0.5 时,制成的树脂聚合过速,在缩合过程中产生大量的水,使树脂变得脆而不坚固,在高温下容易开裂;此值在 0.5~1 时,缩合产物的柔韧性和弹性都增高了;当此值约为 1 时,形成的产物具有良好弹性,能够形成具有附着能力的漆膜;此值继续增大至 1.5 后,聚合物中低分子产物的含量增多,较难缩合成固体;此值为 2 时的缩合产物已是典型的弹性体。聚乙基硅树脂比聚甲基硅树脂更易与聚酯、聚缩醛和其他有机聚合物互混和共聚。

### 2.2 聚芳基有机硅树脂

聚芳基硅树脂是硅氧烷链中仅含有苯基的共聚物,具有耐热性高、抗氧化性强等优异性能。将聚芳基硅树脂塑片在空气中加热至 400℃或 500℃,经数小时苯基也不会从硅上脱落下来;在 400℃下加热更长的时间或将聚合物置于封焊的密封管内与稀酸或溴水共热,苯基才能脱落下来。采用三官能团的有机硅单体(苯基三氯硅烷),经水解重排后形成梯形聚合物——全苯基硅树脂(反应式见图 1),具有比一般树脂更高的耐热性能(耐热性能见表 3)。这是因为树脂的一条链上的化学键断裂后,另一条链上是完整的,因而整个聚合物还能保持其主要的力

万方数据

学、热力学性能。

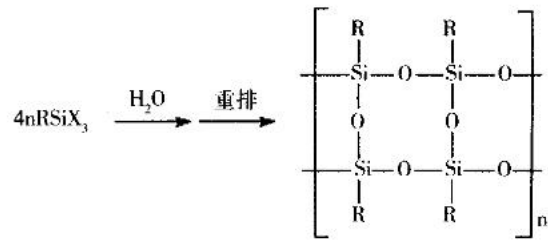


图 1

表 3 聚芳基有机硅树脂的耐热性

温度(℃)	热失重(%)
100	0.552
500	1.365
550	2.379
600	5.105

### 2.3 聚烷基芳基有机硅树脂

聚烷基有机硅树脂和聚芳基有机硅树脂两类树脂的性质可以在一类树脂中加入另一类树脂加以改变,形成聚烷基芳基有机硅树脂。实际上不是简单的混合,而是在合成时把烷基和芳基直接连接到同一硅原子上,或者是以烷基和芳基氯硅烷水解和共缩合的方法生成共聚体。聚烷基芳基有机硅树脂比纯粹的烷基或芳基有机硅树脂具有更好的机械性能和硬度。

#### 2.3.1 聚甲基苯基有机硅树脂

聚甲基苯基有机硅树脂一般是由  $CH_3SiO_{3/2}$ 、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 、 $C_6H_5SiO_{3/2}$  等硅氧烷链节组成的共聚物,树脂中苯基硅氧链节的引入,使其在热弹性、力学性能、与无机填料的配伍性方面明显优于聚甲基硅树脂,因而广泛应用于耐高温电绝缘涂料、耐高温涂料、耐高温胶粘剂、耐高温模塑封装材料等。聚甲基苯基有机硅树脂一般是由多种甲基氯硅烷与苯基氯硅烷在甲苯或二甲苯中经共水解缩聚制得,其耐热性能见表 4,介电性能见表 5 和图 2~图 5。

表 4 聚甲基苯基有机硅树脂的耐热性能

温度(℃)	失重率(%)
400	开始分解
500	8.93
600	15.32

表 5 聚甲基苯基有机硅树脂的介电性能

加热温度(℃)	加热时间(h)	介电强度(Kv/mm)
300	300	40
300	340	20
300	640	击穿空气电压值

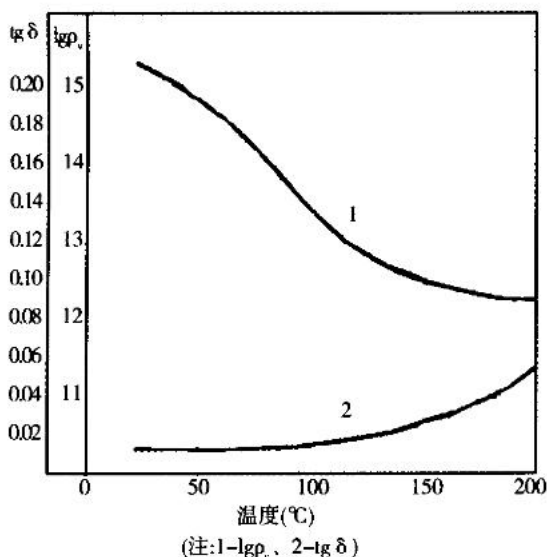


图2 涂在玻璃布上的聚甲基苯基有机硅树脂  $\lg\delta, \rho_v$  与温度的关系

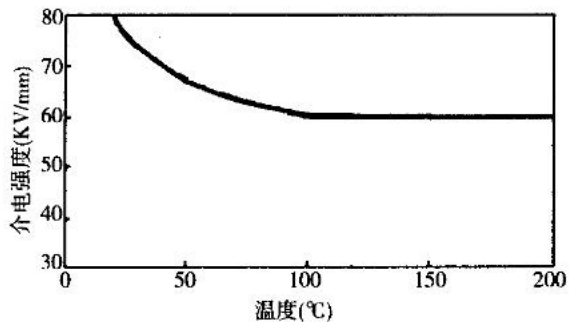


图3 聚甲基苯基有机硅树脂介电强度与温度的关系

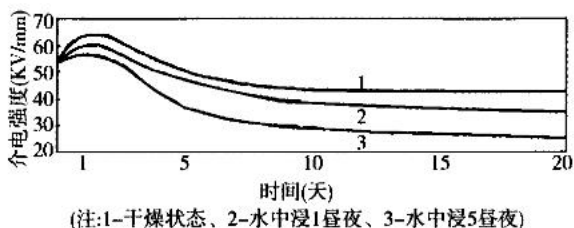


图4 涂在玻璃布上的聚甲基苯基有机硅树脂在 200°C 下的老化时间与介电强度的关系

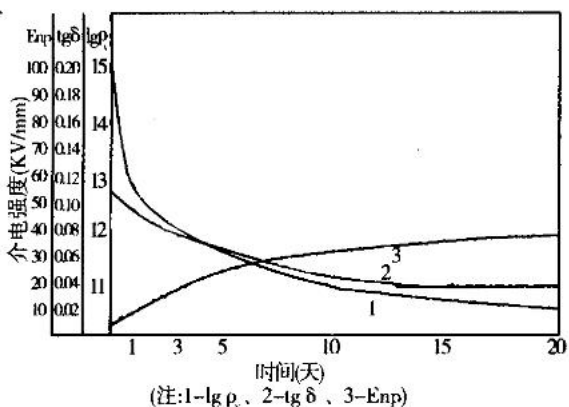
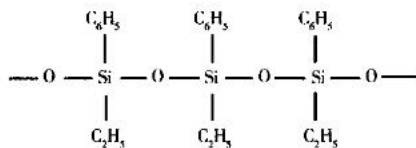


图5 聚甲基苯基有机硅树脂的介电强度、 $\lg\delta, \rho_v$  与在 200°C 下老化时间的关系

### 2.3.2 聚乙基苯基有机硅树脂

聚乙基苯基有机硅树脂一般是硅氧烷链节中含有乙基和苯基的共聚物,分子中的原子链节的结构具有两种情况(见图6)。两种组成结构的树脂性质有显著差别,在相同的分子量和硅原子上具有相同数量的苯基和乙基时,结构一比结构二树脂具有更好的弹性。但是,这两种形式的共聚体都比只含有苯基的产物具有更好的弹性。聚乙基苯基有机硅树脂也具有良好的介电性能和机械强度,但因为乙基在高温下容易氧化,故其在空气中的最高工作温度要低于聚甲基苯基有机硅树脂。

结构一:



结构二:

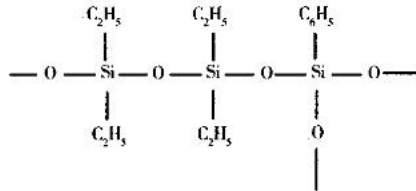


图6 聚乙基苯基有机硅树脂的分子结构图

## 3 改性有机硅树脂

由于纯有机硅树脂存在高温烘干、固化时间长、大面积施工不便、附着力和耐有机溶剂性能差、温度较高时漆膜力学强度差等缺点,因此常用有机硅树脂和其他有机树脂共同制备改性有机硅树脂以弥补其缺点,形成一种兼具两者优良性能的改性树脂,从而提高性能,拓展应用。

### 3.1 环氧改性有机硅树脂。

环氧基作为功能基团进入聚硅氧烷侧链或封端能提高聚合物的表面活性和低温柔顺性,改性后的有机硅树脂粘接性能、耐介质、耐水、耐大气老化性能良好,并且可以使用胺类固化剂固化,甚至可以室温固化,大大降低了有机硅树脂的固化温度。改性后的树脂可以在 -60 ~ 200°C 范围内长期使用。

美国 Ameron 国际公司研制的 PSX700 高性能环氧-有机硅涂料已获得美国专利;西安航空发动机公司环氧-有机硅为基料的涂料耐海水热循环、耐 600°C 高温、耐高温润滑油的性能优异;武汉材料保护研究所采用环氧树脂与有机硅缩聚,提高了耐热性,具有良好的防腐性能;天津大学采用羟基封端的聚甲基苯基硅氧烷与环氧树脂反应得到接枝聚合

物,具有良好的耐热性和耐水性。

### 3.2 聚酯改性有机硅树脂

聚酯改性有机硅树脂可分为 Si—C 型和 Si—O—C 型两种。前者可以由含羧基的有机硅烷(或硅氧烷)与多元醇反应制得,后者通过聚酯分子中的羟基与有机硅氧烷分子的烷氧基发生酯交换反应,从而达到改性的目的。此类改性树脂固化温度低(甚至可以室温固化)、介电性能优异、粘附性能良好、防水防潮。

美国道康宁公司制得的聚酯—有机硅共聚物,耐磨性良好;欧洲专利报道聚酯—硅氧烷共聚物为基料的涂料可在 150℃ 低温固化形成坚硬的耐磨涂层;我国涂料工业研究设计院研制的以聚酯—有机硅为基料可常温固化的涂料,应用于大型民用客机及汽车涂装。

### 3.3 聚氨酯改性有机硅树脂

聚有机硅氧烷分子中的烷氧基与聚氨酯预聚物中的部分羟基进行酯交换反应可制得聚氨酯改性有机硅树脂。将聚氨酯引入有机硅中,不仅可以在常温下干燥,还可以显著提高有机硅的附着力、耐磨性、耐油及耐化学介质性。

晨光化工研究院在聚氨酯乳液中引入铵盐作亲水基,与有机硅进行共聚合成皮革涂饰剂,提高了皮革的耐湿擦性、耐寒性及贮存期,同时省去了制革中甲醛固定工艺;中科院成都有机化学研究所采用盐乳化法将聚氨酯—有机硅共聚物制成皮革涂饰剂,提高了胶膜的力学性能和耐溶剂性能,处理过的皮革有更高的耐湿擦性能;安徽大学研制成聚氨酯—有机硅嵌段共聚物;西安交通大学以丙三醇和蓖麻油聚氨酯改性有机硅,改善了有机硅抗冲击性能。

### 3.4 聚酰亚胺改性有机硅树脂

聚酰亚胺(PI)树脂是目前耐热性较好的高性能树脂,可在 500℃ 温度下短期内保持其物理性能,长期使用温度高达 300℃ 以上。但大多数聚酰亚胺为热固性树脂,因为它本身结构上的刚性,导致了它在加工成型及应用于某些特定场合时的困难。有机硅树脂具有优良的柔性、高弹性。

国内卢神州等在聚酰亚胺的主链结构中引入有机硅氧烷链节,合成了一类有机硅嵌段共聚物  $\alpha, \omega$ -双( $\gamma$ -氨基)聚二甲基二苯基硅氧烷(APMPS),并以此为软段与聚酰亚胺(PI)硬段进行嵌段共聚,得到一种新型的生物相容性聚酰亚胺材料。在嵌段含量为 16% 时,耐热性已趋近于纯聚酰亚胺,热分解温度达 543℃;软段含量为 50% 时,热分解温度也可达到 486℃。聚酰亚胺改性有机硅树脂兼具硅氧烷

的柔性、耐久性和聚酰亚胺的刚性,可以满足许多应用要求。

### 3.5 酚醛改性有机硅树脂

酚醛树脂具有良好的耐热性能、刚性、稳定性、低成本等优点,但脆性大,在高温下容易开裂,应用受到较大限制。用有机硅改性不仅可以改善其脆裂性及使用可靠性,而且可以制成耐热涂料及其复合材料。

## 4 有机硅树脂在耐高温涂料中的应用

由于有机硅树脂固化后表现出优异的耐高温性能,近年来国内外在有机硅树脂的科研、生产和应用上有了很大发展,产品的品种和产量成倍增加。有机硅树脂主要用途之一是高温防护涂料。

美国道康宁公司在有机硅树脂中填加铝粉研制成功的 DC-805 涂料,耐高温 650℃,应用于飞机热交换器;美国 Tempil Division 公司研制的牌号为 Pyromark Series 2500 的有机硅涂料耐热温度可高达 1400℃,在高温下玻璃化而形成粘接力强的耐火涂层,能经受从环境温度到 1100℃ 的冷热循环 20 次,主要应用于航天飞机耐火涂层。法国宇航公司采用硅树脂和中空二氧化硅颗粒,制成导热系数 0.1~0.15W/(m·K)、密度 0.6g/cm 的可喷涂涂层,应用于战略导弹气动热防护。日本免田化学工业公司在纯有机硅树脂中加入无机填料和玻璃料,制成耐温 500~600℃ 的耐高温涂料;日本国立材料化工研究所用环氧乙烷混合物与 1,3-双苯基乙烯基苯共聚合成有机硅聚合物,耐温高达 1000℃。

我国已在 20 世纪 90 年代初研制开发了耐温 500~800℃ 的耐温涂料,在有机硅树脂中加入陶瓷物料或铁粉,能够制得耐温 800℃ 以上的涂料,应用于烟囱、锅炉、消音器、燃烧室、热转换器、喷射发动机零件、排热管等高温设备的热防护。我国某化工研究院以甲基、苯基聚硅氧烷为基料,以云母、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硼酸、TiO<sub>2</sub>、滑石粉为添加剂制成隔热烧蚀涂料,在 2300℃ 条件下使用 30s 后,背面的非金属材料仍然保持完好。

## 5 结 论

有机硅树脂及改性有机硅树脂制品以其优异的热氧化稳定性、电绝缘性能、耐候性、防水、防盐雾、防霉菌、生物相容性等特性,广泛应用于国防军工、电气工业、皮革工业、轻工产品、橡胶塑料、食品卫生等行业,发挥着不可替代的作用。我国有机硅工业从 20 世纪 50 年代初发展至今,在材料性能、机理和



应用等方面都取得了很大的发展。与先进国家相比,我国在技术上的差距相对较小,但在应用上的差距比较大。随着耐高温材料需求的不断提高,有机硅聚合物作为一类特色突出的材料,可以和有机树脂、无机材料进行改性和匹配,实现结构功能一体化,在高新技术产业和尖端领域应用前景十分广阔。

### 参 考 文 献

- 1 周其凤,范星河,谢晓峰.耐高温聚合物及其复合材料[M].北京:化学工业出版社,2004
- 2 郭亚林,梁国正,丘哲明等.一种新型热防护涂料研究[J].宇航学报,2005(5):635~639
- 3 王百亚,王秀云,张 炜.一种航天器用外热防护涂层材料研究[J].固体火箭技术,2005(3):216~218
- 4 袁海根,曾金芳,杨 杰等.防热抗烧蚀复合材料研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,1:21~25
- 5 罗河胜.塑料材料手册[M].广东:广东科技出版社,1988
- 6 吴森纪著.有机硅及其应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990
- 7 董均果.实用材料手册[M].北京:冶金工业出版社,2000
- 8 [俄]安德里阿诺夫著,汤永年译.耐热硅有机绝缘材料[M].北京:机械工业出版社,1960
- 9 [英]J. A. 布赖德森著,张玉崑,肖振华,苗润生等译.塑料材料[M].北京:化学工业出版社,1990

## 美国功能纤维公司加快业务拓展

美国工业纤维生产商功能纤维公司(Performance Fiber)和功能纤维亚洲公司(PFA)是太阳投资伙伴公司的子公司,功能纤维公司是世界领先的高韧性聚酯的领先生产商和全球其他人造工业纤维与织物的生产商。

功能纤维公司生产高韧性聚酯纤维和其他材料,应用于汽车轮胎增强、工程材料增强以及编织品和绳索。该公司已完成内部业务运作现代化整合,包括采用了 SAP 公司 ERP 系统完成企业资源计划(ERP)体系。

功能纤维公司 2004 年销售额为 4 亿美元,今后 3 年内该公司将致力使销售额增长到 10 亿美元。

该公司业绩增长也以功能纤维优先,研发投入占销售额约 3%,并拟增加至占 5%,大大高于聚酯纤维工业的平均研发投入占有率。功能纤维公司在全球仅有两家与其相抗衡的竞争者:英威达公司(科克工业公司于 2004 年从杜邦公司收购而来)和韩国晓星(Hyosung)公司。

功能纤维公司于 2004 年后完成几项业务收购提升了竞争力,2004 年 12 月从 Sun 投资公司收购霍尼威尔公司 4 亿美元/年相关业务。还于 2005 年 8 月收购了 Diolen 工业纤维公司北美业务,增强了该公司工业纤维生产能力。同年 10 月又收购了与在中国广东开平的合资企业功能纤维亚洲公司 30% 股份,实现了完全控股。通过这项收购,以及扩展功能纤维开平公司(PFK)的业务和收购 Diolen 公司的北美纤维和织物业务,使功能纤维公司进一步增强了其在工业纤维行业的地位。

功能纤维公司也在扩建开平生产装置,到 2006 年初其聚酯纤维和织物生产能力将提高 300%。中国需求年增长率约为 20%。

功能纤维公司将增设大量研发设施,尤其在北美和欧洲以外的地区。固特异公司是其最大的客户之一。创新将成为该公司开发新产品的重要决策。研发材料之一是用聚酯替代轿车轮胎中的人造丝,这种材料将于 2006 年上半年推向市场。其他研发活动包括开发聚酯替代座位系用带和气囊中的尼龙,另一种聚酯可替代海洋石油钻架用钢。该公司最近已推出称为 Beltec 纤维的聚酯纤维,可替代尼龙 6,6 作为轮胎外罩。

该公司一些原材料生产将为市场带来效益,主要原材料有 PTA、乙二醇和环氧乙烷,以及对二甲苯。

(上海擎督金秋石化科技传播工作室 钱伯章)

# 有机硅树脂的种类、性能及应用

作者: [吴宏博](#), [丁新静](#), [于敬晖](#), [刘在阳](#), [WU Hong-bo](#), [DING Xin-jing](#), [YU Jing-hui](#),  
[LIU Zai-yang](#)  
作者单位: [哈尔滨玻璃钢研究院, 哈尔滨, 150036](#)  
刊名: [纤维复合材料](#)  
英文刊名: [FIBER COMPOSITES](#)  
年, 卷(期): [2006, 23 \(2\)](#)  
被引用次数: 10次

## 参考文献(9条)

1. [J A 布赖德森](#); [张玉崑](#); [肖振华](#); [苗润生](#) [塑料材料](#) 1990
2. [安德里阿诺夫](#); [汤永年](#) [耐热硅有机绝缘材料](#) 1960
3. [董均果](#) [实用材料手册](#) 2000
4. [吴森纪](#) [有机硅及其应用](#) 1990
5. [罗河胜](#) [塑料材料手册](#) 1988
6. [袁海根](#); [曾金芳](#); [杨杰](#) [防热抗烧蚀复合材料研究进展\[期刊论文\]-化学推进剂与高分子材料](#) 2006 (01)
7. [王百亚](#); [王秀云](#); [张伟](#) [一种航天器用外热防护涂层材料研究\[期刊论文\]-固体火箭技术](#) 2005 (03)
8. [郭亚林](#); [梁国正](#); [丘哲明](#) [一种新型热防护涂料研究\[期刊论文\]-宇航学报](#) 2005 (05)
9. [周其凤](#); [范星河](#); [谢晓峰](#) [耐高温聚合物及其复合材料](#) 2004

## 引证文献(11条)

1. [董亚巍](#), [黄荣华](#), [张先亮](#), [廖俊](#) [氨基-环氧基新型有机硅固化体系\[期刊论文\]-有机硅材料](#) 2010 (5)
2. [李宏静](#), [刘伟区](#), [魏振杰](#) [有机硅增韧改性双酚A型环氧树脂\[期刊论文\]-石油化工](#) 2010 (10)
3. [孔德忠](#) [环氧树脂增韧改性研究的新进展\[期刊论文\]-绝缘材料](#) 2010 (6)
4. [陆夏初](#), [赵刚](#), [郭昌沛](#) [耐高温高硬度饱和聚酯树脂在不粘锅涂料中的应用\[期刊论文\]-涂料技术与文摘](#) 2009 (9)
5. [王雪镛](#), [郝志峰](#), [余坚](#), [黄卓亮](#), [陈林渺](#) [环氧树脂化学改性有机硅树脂的方法综述\[期刊论文\]-化学试剂](#) 2009 (11)
6. [王熙](#), [郑水蓉](#), [王汝敏](#) [有机硅增韧环氧树脂的研究进展\[期刊论文\]-材料导报](#) 2009 (15)
7. [卿玉长](#), [周万城](#), [罗发](#), [朱冬梅](#) [羰基铁/环氧有机硅树脂涂层的吸波性能和力学性能研究\[期刊论文\]-材料导报](#) 2009 (6)
8. [赵维](#), [齐暑华](#), [郭锦歌](#) [耐高温硅树脂的合成\[期刊论文\]-有机硅材料](#) 2008 (5)
9. [张秋霞](#), [王北京](#) [石膏表面硬化剂对超硬石膏模型表面硬度和抗磨损性的影响\[期刊论文\]-郑州大学学报\(医学版\)](#) 2008 (3)
10. [刘克祥](#), [刘敏](#), [侯丽华](#), [张书香](#) [有机硅改性环氧树脂的研究进展\[期刊论文\]-山东化工](#) 2007 (6)
11. [孔德忠](#) [环氧树脂增韧改性研究的新进展\[期刊论文\]-绝缘材料](#) 2010 (6)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_xwfhcl200602017.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_xwfhcl200602017.aspx)