

环氧改性有机硅树脂技术研究与发展

2010/1/7/06:00 来源: [涂料与涂装资讯网](#) 作者: 刘宝成

刘宝成

(中海油常州涂料[化工](#)研究院, 江苏常州 213016)

摘要:采用低相对分子质量的乙氧基硅烷,通过水解制备出 $m(R) : m(\text{Si}) = 1.6 \pm 0.1$, $m(\text{Ph}) : m(\text{Me}) = 1.4 \pm 0.1$ 的有机硅中间体,与 E-20 [环氧树脂](#)反应制备了环氧改性有机硅树脂。通过原子力显微镜照片分析:所制备的树脂膜平均粗糙度只有 2nm;气相色谱分析结果表明:反应过程中收集到的低沸物中含有 2.3%的[乙醇](#);凝胶渗透色谱(GPC)对树脂相对分子质量测量说明聚合物试样的多分散性是很小的,表明树脂改性接枝成功。用气相色谱分析反应过程中收集到的低沸物,并通过计算来表征环氧改性有机硅树脂改性接枝率,本研究树脂的接枝率达到 87%。

关键词:环氧;有机硅;改性;分析

0 引言

环氧改性有机硅树脂集环氧树脂和有机硅树脂优良特性为一体,因其具有良好的机械性能和优异的热稳定性、[防腐蚀](#)性、电绝缘性、耐高低温性、耐电晕、耐辐射、耐潮湿及耐化学介质等性能而得到广泛应用[1],成为[特种涂料](#)中使用最多、应用范围最广的特种树脂品种之一。有机硅聚合物的溶解度参数与环氧树脂的相差较大,根据相似相容的原则,两者的相容性比较差,通过机械搅拌混合在一起时,由于两相界面张力大,呈多相分离结构,反应的均匀性和难度较大,特别是在改性量为 30%~70%时,要制备高性能和贮存稳定的均匀树脂较困难;另外如何对改性接枝率进行表征也是难点。本研究采用环氧树脂与自制有机硅中间体反应来制备环氧改性有机硅树脂。研究了合成工艺、反应介质等对树脂合成的影响,并通过大型仪器分析对树脂结构进行表征,确证反应的终点。

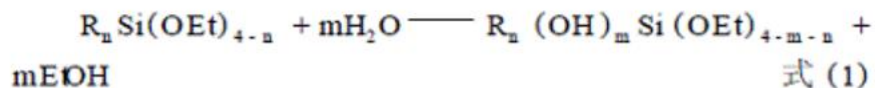
1 实验

1.1 主要设备与仪器

四口烧瓶:带有分水器和冷却系统;胶化板:自制;SPA-300HV 原子力显微镜:日本精工 SII 公司;Agilent6890 气相色谱仪:美国安捷伦科技公司;GPC-200 凝胶渗透色谱:英国质谱公司。

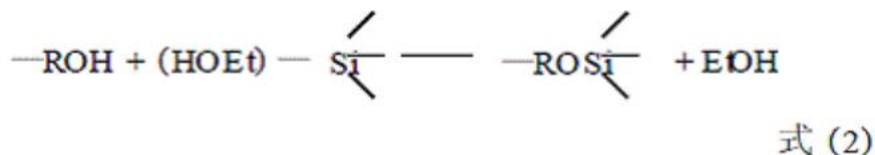
1.2 基本原理

乙氧基硅烷部分水解缩聚形成有机硅中间体。反应式如式(1)所示,其中 $0 < N \leq 4$, $M + N \leq 4$ 。 < P >



环氧改性有机硅树脂技术研究与发展

反应过程中,不断脱出副产物乙醇,控制一定的反应条件,使缩聚反应进行得较彻底,所得有机硅中间体仅含有设计量的 Si—OH 基团。有机硅中间体与环氧树脂共缩聚形成环氧改性有机硅树脂。反应式如式(2)所示。



环氧改性有机硅树脂技术研究与发展

操作工艺的关键是:控制一定的反应条件,使反应生成的乙醇尽可能脱除,从而实现有机硅中间体与环氧树脂成功的化学接枝。

1.3 实验过程

1.3.1 有机硅中间体的制备

制备有机硅中间体时用到的原料名称及规格见表 1。

序号	原料名称	规格
1	二甲基二乙氧基硅烷	≥98%
2	一甲基三乙氧基硅烷	≥98%
3	二苯基二乙氧基硅烷	≥98%
4	一苯基三乙氧基硅烷	≥98%
5	乙酸丁酯	工业
6	丁醇	工业
7	水	蒸馏水
8	一苯基三氯硅烷	≥98%

表 1 有机硅中间体的原料及规格

工艺:在带有搅拌和回流装置的洁净、干燥的反应瓶中加入 5、6 和 7 物料,在搅拌状态下由加料口逐渐加入 1、2、3、4 及 8 组成的混合液,维持 20~40℃ 之间约 1~1.5h 滴加完。然后升温至 80℃,蒸出反应中生成的乙醇。待大部分乙醇蒸出后,升温到 120~130℃,接减压系统,在 600mmHg (8kPa) 以下的真空状态脱出残留乙醇,保持 0.5~1h 即可降温,降温到 60℃ 以下,出料。得到乙氧基含量 5.2%、固体含量 54.21% 的有机硅中间体。

1.3.2 环氧改性有机硅树脂的制备

用自制的有机硅中间体制备环氧改性有机硅树脂,原料名称及规格见表2。

序号	原料名称	规格
1	E - 20环氧树脂	100%
2	乙氧基硅醇树脂	自制, 54.21%
3	环己酮	工业
4	乙酸丁酯	工业
5	催化剂	4%
6	二甲苯	工业
7	乙酸丁酯	工业

表2 环氧改性有机硅树脂的原料及规格

工艺:将1、2、3、4和5物料依次投入到带有搅拌和回流装置的洁净、干燥的反应瓶中,慢慢升温;通CO₂气体并开冷却水;升温至160℃,开始保温并不断蒸出低沸物,计量收集低沸物,在保温6h后取样测定树脂的胶化时间,250℃时胶化时间小于2min时,降温至100℃以下,加入6、7,搅拌均匀,停止通CO₂气体;降至60℃以下,出料,计量产物总质量和低沸物质量。

2 结果与讨论

2.1 硅烷单体的筛选

有机硅高聚物以Si—O键为主链,耐热性好。合成有机硅改性树脂的途径很多,现在通常用有机硅醇或有机烷氧基硅烷来制备有机硅中间体,再进行化学或物理方法的树脂改性[2-3]。本研究主要采用有机烷氧基硅烷制备有机硅中间体,对环氧树脂进行化学改性。通常,在制备有机硅树脂的单体中,三官能度单体为树脂固化提供交联点,二官能度单体增进其柔韧性。二苯基二官能度单体的引入,可以增加漆膜在高温时的坚韧性和硬度,但由于二苯基单体的反应活性差,不易全部进入树脂结构中,低分子物也易挥发,因此二苯基二官能度单体用量不宜过多。在有机硅树脂的生产中,甲基苯基单体赋予树脂柔韧性,不会像二甲基单体那样使树脂硬度降低,但价格较高。有机硅树脂中甲基含量高的树脂柔韧性、耐电弧性、憎水性、保光性好;苯基含量高的树脂热稳定性、耐氧化作用的稳定性、与普通有机树脂相容性好。有机硅中间体的R/Si和Ph/Me对缩聚反应性和漆膜机械性能有较大的影响。随着R/Si的提高,漆膜弹性提高;随着Ph/Me提高,有机硅中间体和有机树脂的混容性提高,但漆膜机械性能下降。实验采用二甲基二乙氧基硅烷、一甲基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷和一苯基三乙氧基硅烷作为合成有机硅中间体的单体,设计 $m(R) : m(Si) = 1.6 \pm 0.1$, $m(Ph) : m(Me) = 1.4 \pm 0.1$,得到的有机硅中间体获得较满意的结果。

2.2 水解介质酸度的影响

有专家曾证明痕量的酸是烷氧基硅烷水解的强有力催化剂[4], 本文所用的有机硅中间体是由烷氧基硅烷进行部分水解制得的, 一苯基三氯硅烷水解时生成 HCl, 硅烷水解时用 HCl 来催化。因此催化剂的用量是以氯含量的百分数来表示。氯含量的变化也就相应代表了 H⁺含量的变化。本研究中 Cl-含量为 0.2%~0.4%。合格 Cl-含量提供的质子 H⁺催化乙氧基水解可获得黏度合格的硅中间体, Cl-含量<0.1%时有机硅中间体黏度偏低, 过高的 Cl-含量是不必要的, 不仅造成设备腐蚀, 而且会缩短有机硅中间体的贮存期。

2.3 反应温度的影响

水解时温度过高, 反应物的分子运动剧烈, 彼此碰撞的机会增多, 有利于共聚体的生长; 温度低, 则反之。在实际水解过程中, 情况比较复杂, 影响因素很多, 又互相影响[5-7]。在本反应中, 温度不能过高, 过高的温度会导致反应物反应剧烈, 不易控制, 甚至会导致胶化。在滴加过程中, 应控制温度≤40℃。

2.4 工艺的影响

实验中发现随着常压蒸馏乙醇温度的提高, 有机硅中间体的黏度也在增加, 当常压蒸乙醇最高温度达到 160℃时, 黏度上升了近 3 倍, 为此做了一系列实验进行研究, 结果见表 3。

蒸乙醇的温度 /℃	压力	硅中间体黏度 / (mPa·s)
78	常压	6.20
80	常压	12.04
130	常压	15.53
130	余压 6.6 kPa	15.44
160	余压 6.6 kPa	21.36 ⁽¹⁾

表 3 产品黏度随蒸乙醇的温度变化

注: (1) 代表继续随时间而变化未达稳定。

由表 3 可知, 在足够的酸催化下, 有机硅中间体生成的过程即表现为链增长、黏度加大的过程。当配方中水消耗完毕, 其质子 H⁺仍可进一步向已经生成的合格有机硅中间体上的乙氧基进攻, 使有机硅中间体链节进一步增长。色谱分析 160℃/6.6kPa 收集物仍发现有水和乙醇蒸出并超过理论乙醇蒸出量。可见在酸催化下随着温度的提高, 时间的延长, 有机硅氧烷间缩聚反应能不断进行, 从而导致有机硅中间体黏度的上升。采用抽真空的方式对产品进行后期处理, 是促进反应进行、得到合格产品的常用方法。

2.5 环氧树脂的筛选

环氧树脂相对分子质量的大小对共聚物有着直接的影响[8]。在环氧/有机硅比例一定的情况下,相对分子质量大的环氧树脂与有机硅中间体混容性不好,反应活性低;相对分子质量小则形成的涂层机械性能和耐热后的性能较差。因此,考虑环氧改性有机硅树脂最终产物的羟值和制成漆膜的性能,如常态机械性能和耐介质性等,选用羟基含量和相对分子质量适中的 E-20 环氧树脂来制备综合性能优良的改性有机硅树脂。

2.6 有机硅改性比例的影响

对于环氧改性有机硅树脂而言,有机硅树脂用量的多少也是至关重要的,随着其用量的增加,改性树脂的耐热性和耐候性能提高,但与环氧树脂的相容性下降,机械性能变差;反之,则防腐性能提高。因此,根据树脂技术要求选择合适的有机硅中间体规格为: $m(\text{R}) : m(\text{Si}) = 1.2 \sim 1.6$ 、 $m(\text{Ph}) : m(\text{Me}) = 1.0 \sim 1.5$;改性用量 $m(\text{环氧}) : m(\text{有机硅}) = 10 : 90 \sim 80 : 20$ 。制备出可以满足不同用途需要的系列环氧改性有机硅树脂。本研究主要通过 $m(\text{环氧}) : m(\text{有机硅}) = 60 : 40$ 制备出的环氧改性有机硅树脂来举例说明。

2.7 溶剂的影响

有机硅聚合物的溶解度参数与环氧树脂的相差较大,两者之间呈多相分离结构,反应的均匀性和难度较大。如果只用二甲苯溶解时,反应体系明显浑浊,不利于二者之间微观分子碰撞,从而影响了它们之间的反应速度。根据溶解度参数相近的原则环己酮 $\delta = 9.9$,沸点为 156°C ,符合将反应体系溶解成为均相和共聚反应温度(160°C)的使用条件。经过对比,采用醋酸丁酯和环己酮的混合溶液($\delta = 9.3$)作为反应介质,可以得到清澈透明的反应体系。

3 结构与表征

3.1 原子力显微镜表征

采用原子力显微镜来研究树脂膜的表面结构,见图 1。涂层表面结构的主要参数是表面粗糙度(表面各微区相对于中心平面的面积的平均值)。

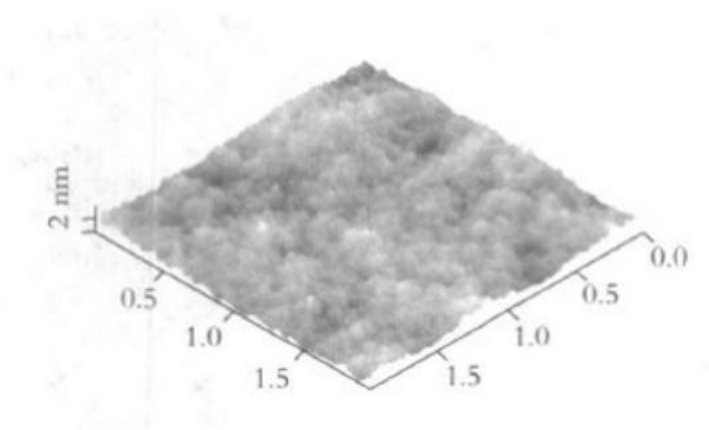


图 1 环氧改性有机硅树脂树脂原子力显微照片

由图 1 可见, 环氧改性有机硅树脂膜的平均粗糙度只有 2nm(20 μ A), 这表明本研究制备的产品中环氧树脂相与有机硅相之间几乎无相分离。

3.2 气相色谱分析表征

图 2 为环氧改性有机硅收集的低沸物的气相色谱图。

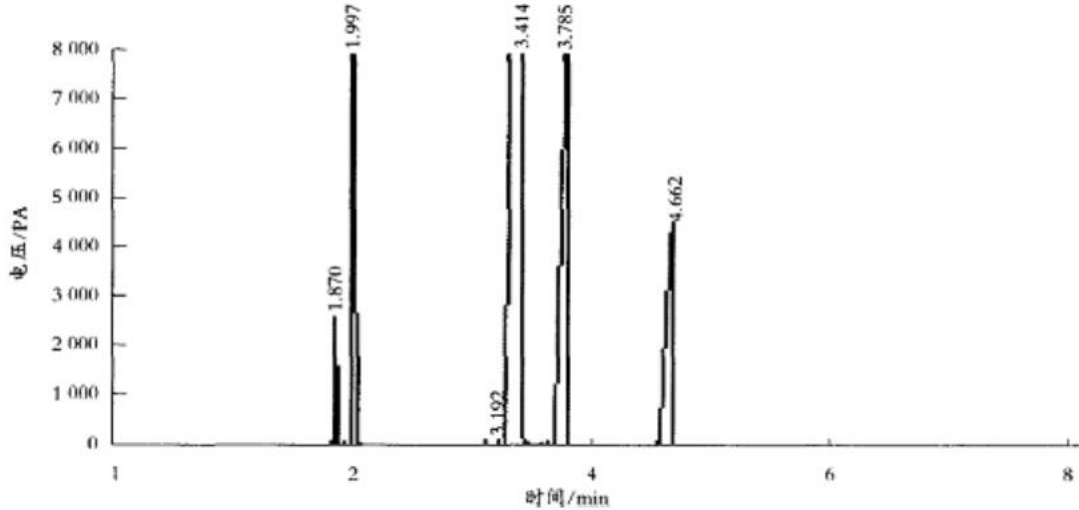


图 2 环氧改性有机硅收集的低沸物的气相色谱

从制备环氧改性有机硅收集的低沸物取样, 经过气相色谱仪定量分析可知, 低沸物中含有 2.3%的乙醇, 这只能是环氧树脂的羟基与乙氧基硅烷反应的产物。从而证明了这两种树脂之间进行了共缩聚反应。通过计算可知, 收集到的乙醇量约为理论量的 87%, 从而说明了本实验的接枝率达到 87%左右。

3.3 凝胶渗透色谱(GPC)测树脂相对分子质量

GPC 测得的环氧有机硅相对分子质量见表 4。

M_n	M_w	M_p	M_z	M_{z+1}	M_z/M_w	M_{z+1}/M_w
1 910	3 933	2 636	6 829	9 839	1.736 117	2.501 455

表 4 环氧改性有机硅相对分子质量及其分布

从表 4 可以看到, 聚合物试样的多分散性(多分散系数 $\alpha_w=M_z/M_w$)是很小的, 说明树脂聚合是成功的。聚合物相对分子质量的大小及分布对其使用性能和加工性能都有很大的影响。一般来说, 涂料的机械性能随着树脂基料相对分子质量提高而提高, 但是相对分子质量太高, 又给加工带来困难。本实验研制的树脂相对分子质量适中, 利于后期加工。

4 结语

用自制的有机硅中间体与环氧树脂反应, 制备出性能良好的环氧改性有机硅树脂, 通过仪器分析, 两者化学改性接枝是成功的。通过气相色谱分析反应过程中收集到的低沸物计算可知, 收集到的乙醇量约为理论量的 87%。本研究认为这种方法可以用来表征环氧改性有机硅树脂的接枝率。