

# 甲基硅羟基封端硅树脂的合成 及固化性能\*

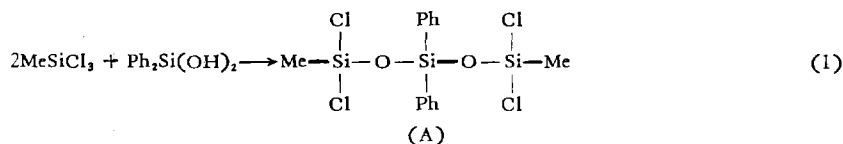
张榕本 贝建中 陈步时 叶莉梅

(中国科学院化学研究所,北京) (中山大学化学系,广州)

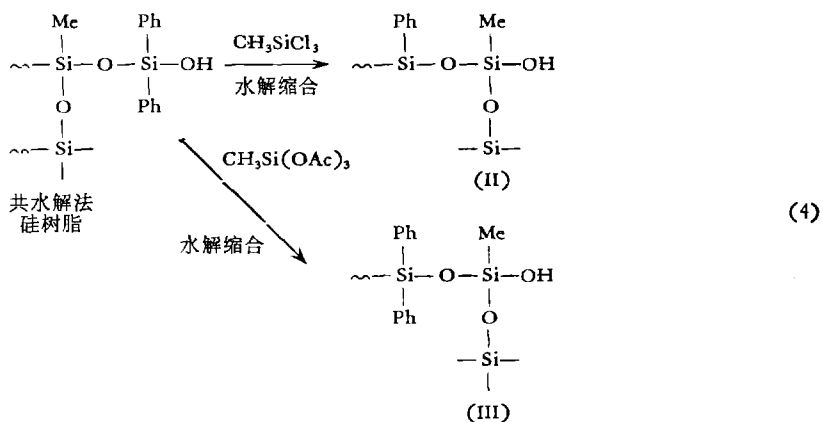
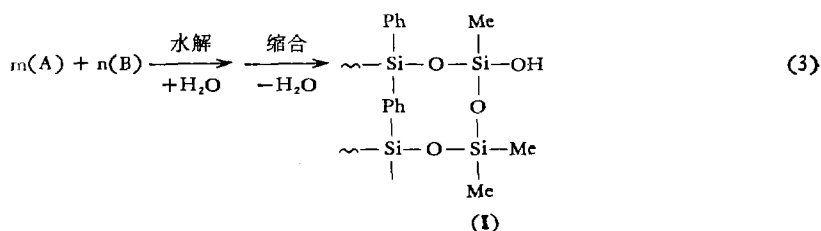
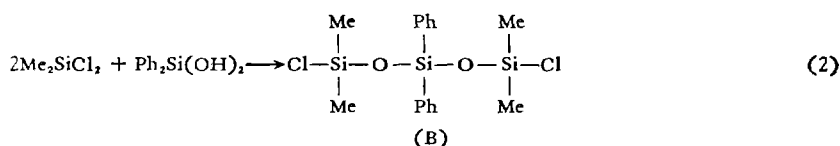
## 摘 要

将甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷分别与二苯基二羟基硅烷反应得到 1, 1, 5, 5-四氯-1, 5-二甲基-3, 3-二苯基三硅氧烷 (A) 和 1, 1, 5, 5-四甲基-1, 5-二氯-3, 3-二苯基三硅氧烷 (B)。按一定比例将 (A) 和 (B) 水解缩合得到完全是甲基硅羟基封端树脂 (I)。将甲基三氯硅烷和甲基三乙酰氧基硅烷分别处理一般共水解法硅封端树脂可得到另外两种甲基硅羟基封端树脂 (II) 和 (III)。将树脂 I、II、III 与一般共水解法得到的具有相同 R/Si 和 Ph/R (R 代表甲基和苯基) 的树脂 (IV、V、VI) 进行固化试验,结果表明,甲基-硅羟基封端树脂(I—III)的固化速度为共水解法制得的以苯基硅羟基封端树脂 (IV—VI) 固化速度的两倍以上。

硅漆是具有优良热老化和电性能的绝缘材料,其缺点之一是固化温度高( $\geq 200^\circ\text{C}$ )。其固化过程十分复杂,在初期以硅羟基缩合为主,后期包括有机基团氧化和脱烷等反应<sup>[1]</sup>。这些反应的速度受到硅羟基活性、树脂结构和催化剂的影响<sup>[1-3]</sup>。普通共水解法硅漆是以惰性的苯基硅羟基封端,在使用路易斯酸型金属羧酸盐为固化剂时需要很高温度。国外曾报道关于甲基硅羟基封端硅漆的工作<sup>[4-6]</sup>来探讨降低固化温度,但是这些树脂或因 R/Si 太低或因无干燥速度的数据不能说明其固化性能。本文报道三种甲基硅羟基封端硅树脂模型。第一种是按一定比例将单体 1, 1, 5, 5-四氯-1, 5-二甲-3, 3-二苯基三硅氧烷 (A) 和 1, 1, 5, 5-四甲-1, 5-二氯-3, 3-二苯基三硅氧烷 (B) 进行水解缩合而得到的完全以甲基硅羟基封端树脂 (I)。用一甲基三氯硅烷(一甲)和甲基三乙酰氧基硅烷分别处理一般共水解法树脂可得到树脂 (II) 和 (III)。反应过程如(1)一(4)方程所示:



\* 1983年5月31日收到。



作为对比,用一般共水解法合成了同样 R/Si 及 Ph/R 的树脂 (IV) 和 (V), 并选取国产硅漆上树 1152\* (上海树脂厂产, R/Si 1.60、Ph/R45%, 内含 0.03% 辛酸锌), 编号为 (VI)。将树脂 (I—VI) 进行固化试验并观察其湿热及储存性。

## 实 验 部 分

### 1. 试剂

市售氯硅烷和有机溶剂经分馏提纯,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  经重结晶 mp138—139°C。

### 2. 甲基硅羟基封端硅树脂 I 的合成

(1) 1, 1, 5, 5-四氯-1, 5-二甲-3, 3-二苯基三硅氧烷 (A) 制备 将 500 ml 苯 63 g (0.42 mol) “一甲”和 26.3 g (0.33 mol) 吡啶置于三口瓶中, 在  $\text{N}_2$  保护及冰水冷却下于 2.5 h 内逐步加入 36 g (0.167 mol)  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 。缓慢升至室温再继续搅拌 4 h, 在  $\text{N}_2$  下过滤, 用苯洗沉淀。将滤液减压分馏, 收集 144—160°C/0.3 mmHg 产品 36.3 g, 产率 49.2%。元素分析: 计算值 %, C: 38.00; H: 3.62; Cl: 32.13。分析值 %, C: 39.50; H: 4.00; Cl: 31.85。元素分析误差可能因样品略有水解。(2) 1, 1, 5, 5-四甲-1, 5-二氯-3, 3-二苯基三硅氧烷 (B) 制备 按文献 [7] 将 43 g (0.33 mol) “二甲”, 26.3 g (0.33 mol) 吡啶及 500 ml 苯置于三口瓶中, 如上方法于 1 h 内逐步加 36 g (0.167 mol)  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , 后缓慢升温到室温继续搅拌 12 h, 再升至 45°C 搅拌 12 h。在  $\text{N}_2$  下过滤, 用苯洗沉淀、干燥, 得 34.9 g 吡啶盐。滤液减压蒸馏除苯后收集馏分 169—175°C/5 mmHg 34 g, 产率 51%。

含氯量分析: 计算值 17.70%, 分析值 17.60%。(3)树脂 I 的合成 按 R/Si 1.60 和 Ph/R 45% 树脂计算。将单体 A 14.3 g (0.032 mol) 与 B 9 g (0.022 mol) 和 25 ml 甲苯混合均匀, 在室温搅拌下滴加到 100 ml 水和 15 ml 丙酮中, 半小时后升温到 50℃ 继续搅拌 9 h, 停止反应用水洗至中性, 蒸除溶剂得到透明树脂 17.1 g, 产率 93%。

### 3. 甲基硅羟基封端树脂 II 的合成

(1) 待处理树脂(待-1)的合成 按 R/Si 1.60 和 Ph/R 为 45% 树脂计算, 将(一甲) 15 g (0.1 mol)、(二甲) 64.5 g (0.5 mol)、(一苯) 84.6 g (0.4 mol) 和(二苯) 63.3 g (0.25 mol) 与 150 ml 甲苯混合均匀后, 于 2 h 内滴加到 150 ml 甲苯中和 1000 ml 水中, 温度维持在 40℃, 搅拌 2 h 后停止, 分去水层, 油层用水洗至中性, 干燥, 蒸去甲苯得树脂 135 g, 产率 91.8%。(2) 树脂 II 的合成 取 5 g (待-1) 树脂溶于 3 ml 1, 2-二氯乙烷中, 室温下搅拌于 15 分钟内滴加 3 g (一甲) 和 3 g 吡啶混合物, 此时立刻有白色吡啶盐生成。然后升温到 130℃, 搅拌 2 h, 再加入 10 ml 二氯乙烷, 进行减压蒸馏, 收集到未反应(一甲) 1.12 g, 即参加反应的(一甲)为 1.88 g (0.0126 mol)。然后在冰水冷却和充分搅拌下将 10 ml 水滴加到上述树脂溶液中, 搅拌 1 h 后加入 5 ml 甲苯, 用水洗至中性, 蒸除溶剂得到树脂 5 g, 产率 91%。

### 4. 甲基硅羟基封端树脂 III 的合成

按制备树脂 R/Si 为 1.50, Ph/R 为 39% 计算, 将(待-1) 树脂 25 g 溶于 75 ml 甲苯, 得到树脂 III 加入 14.3 g  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  在隔绝空气下加热回流 2 h, 后倒入装有 100 ml 甲苯和 300 ml 水中, 继续在 70—80℃ 搅拌 2 h, 静置, 热水洗 8 次, 得到树脂 31.8 g, 产率 93%。

(待-1) 树脂用氯化铝锂-气相色谱法分析<sup>[8]</sup> Si—OH 含量为 4%, 与  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  反应后其硅羟基含量降为 0.25%, 表明约 94% 硅羟基已转化为硅乙酰氧基—Si(OAc), 仍有 6% 硅羟基未与  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  反应。测定树脂 III 的硅羟基含量为 4.1%。

### 5. 苯基硅羟基封端树脂 IV 的合成

按制备树脂 R/Si 为 1.50, Ph/R 39% 计算, 将(一甲) 30 g (0.2 mol), (二甲) 38.2 g (0.3 mol), (一苯) 44.4 g (0.11 mol), (二苯) 37.4 g (0.15 mol) 与 200 ml 甲苯混合后滴加到 600 ml 水和 200 ml 甲苯中, 操作如前述(待-1) 树脂合成相同, 得到树脂 73.2 g, 产率 40%。

### 6. 苯基硅羟基封端树脂 V 的合成

按制备树脂 R/Si 为 1.60, Ph/R 为 45% 计算, 但单体中只用(一甲、二甲和二苯)而不用(一苯), 以便与树脂 I 比较。将(一甲) 22 g (0.15 mol), (二甲) 6.5 g (0.05 mol), (二苯) 25.3 g (0.1 mol) 与 60 ml 甲苯混合均匀, 在加热回流下滴加到 55 ml 丙酮, 55 ml 甲苯和 220 ml 水的混合物, 搅拌 3 h 后除去水层, 加入氢氧化钠水溶液, 使溶液 pH 值为 14, 继续回流 5 h, 停止反应, 用热水洗 5 次, 减压蒸除溶剂, 得到树脂 28 g, 产率 90%。

### 7. 热固化性能试验

(1) 凝胶时间 (GT) 测定 取 0.2 g 树脂置于 200℃ 电热盘中搅拌, 记录开始出现凝胶时间。凝胶时间反映固化过程初期硅醇缩合的速度。(2) 干燥时间 (DT) 测定 由

于所选取国产硅漆 1152<sup>#</sup> 内 Zn 含量为万分之三的辛酸锌, 且调到 GT 为 2—3 min/200°C, 为便于对比将树脂 (I—V) 分别加入 Zn 含量万分之三辛酸锌进行缩合, 调到 GT 为 2—3 min/200°C 时加入甲苯使其粘度与 1152<sup>#</sup> 树脂相似。DT 测定按化工部绝缘漆测试标准。在紫铜片上涂厚度为 0.045—0.050mm 漆膜, 置于 150°C 恒温箱内干燥, 然后在 150°C 分别用滤纸法和棉球法测 DT。即用漆膜干燥测试器 200 g/mm<sup>2</sup> 放在盖有滤纸的漆膜上, 记录不粘纸时间。又以棉球代替滤纸, 记录在压 30 秒以后如果所有棉毛用毛笔轻轻扫掉, 表示干燥完全。结果见表 1。

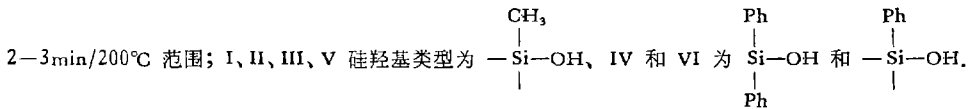
### 8. 湿热性能测试

考虑到硅漆在固化后有时出现“回粘”现象, 将已经固化过的样品放入温度为 40°C, 相对湿度为 95% 的恒温恒湿箱中, 用漆膜干燥测试器在盖有滤纸的漆膜上压 72 h, 观察有无粘纸现象。结果示于表 1

表 1 不同结构硅羟基封端树脂的固化性能\*

编 号	制 法	R/Si	Ph/R	200(°C) 凝胶化时间 (min)	150(°C) 干燥时间 (h)	
					滤纸法	棉球法
I	单体 A 与单体 B 共水解	1.60	45	62	20	35
II	将 CH <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub> 处理苯基硅羟基封端树脂 R/Si = 1.6; Ph/R = 45%	1.5	40	2.5	3	3.5
III	将 CH <sub>3</sub> Si(OAc) <sub>3</sub> 处理苯基硅羟基封端树脂 R/Si = 1.60; Ph/R = 45%	1.52	39	6	1	3
IV	将一甲、二甲、一苯和二苯共水解得到苯基硅羟基封端树脂	1.52	39	55'	8	14
V	将一甲、二甲、二苯共水解得到苯基硅羟基封端树脂	1.52	44	>600	>64	>126
VI	上海树脂厂 1152 <sup>#</sup> 硅漆, 含 Zn <sup>#</sup> 万分之三	1.60	45	2.5	40	90

\* 树脂 I—V 在测凝胶化时间均未加入催化剂; 在测干燥时间时, 加入了万分之三 Zn<sup>#</sup>, 使树脂凝胶化时间在



### 9. 储存期测试

将树脂在无溶剂情况下, 于室温放置, 记录出现凝胶时间。树脂 I—III 在两个月后开始有凝胶, 树脂 IV—VI 未见此现象。

## 结 果 与 讨 论

从表 1 可见, 三种甲基硅羟基封端树脂 I—III 的固化速度是具有相应的 R/Si 及 Ph/R 共水解法得到苯基硅羟基封端树脂的固化速度的两倍以上。其中树脂 I 较树脂 II

和 III 更严格地反映不同结构的硅羟基树脂固化性能的影响。因为在合成树脂 I 和 II 时, 须先合成 R/Si 和 Ph/R 更高的树脂, 如使处理后树脂 R/Si 为 1.60、Ph/R 为 45%, 则待处理树脂要求有大约 R/Si 为 1.70、Ph/R 为 50%, 这在合成时会有较多环体生成, 不仅降低树脂产率而且会改变树脂实际组成。另一方面, 在用 (一甲) 或  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  处理时还存在能否将苯基硅羟基全部转化为甲基硅羟基问题。并且实验发现树脂 III 在制备时即使用热水洗 8 次仍有微量 SiOAc 不能水解成 SiOH, 其数值为树脂中 SiOAc 总量 0.15%。为排除残存 SiOAc 对 III 固化影响, 将对树脂 VI 中加入相当于树脂 III 中 SiOAc 总量 0.3% 的  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OAc})_3$  和 0.3% HOAc, 结果发现此时 GT 为  $200^\circ\text{C} \times 35 \text{ min}$  而树脂 III GT 为  $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ min}$ , 说明树脂 III 固化快, 主要是因为甲基硅羟基活性高, 而不是树脂 III 中残存微量 SiOAc 影响。

从固化性上看, 一般树脂 R/Si 和 Ph/R 值越高, 固化越慢。比较树脂 I 和 VI, 两者有相同 R/Si 和 Ph/R, 而且 VI 配方中(二苯)用量少而(一苯)量多, 已知  $\text{PhSi}(\text{OH})_3$  活性要比  $\text{PhSi}(\text{OH})_2$  更高, 但树脂 I 固化速度仍是 VI 的两倍。若对比树脂 I 和 V 结果更明显, 两者所用原料都是(一甲)、(二甲)和(二苯), 且树脂 I 的 R/Si 和 Ph/R 值都比树脂 V 高, 可是前者固化速度是后者三倍以上, 这充分说明甲基硅羟基封端树脂有更高的固化速度。

在树脂 II 合成中, 为使(一甲)与树脂反应完全, 将文献<sup>[5]</sup>加以改进, 采用沸点和极性更高的 1, 2-二氯乙烷(介电常数  $\epsilon = 10.7$ , BP =  $84^\circ\text{C}$ ) 代替二氯甲烷 ( $\epsilon = 9$ , BP =  $34^\circ\text{C}$ )。

湿热试验表明凡是固化完全的树脂都未出现“回粘”现象, 而树脂 V 经  $150^\circ\text{C} \times 126 \text{ h}$  处理以后, 在  $150^\circ\text{C}$  仍发粘, 即固化不完全。

实验发现树脂 I—III 储存期为两个月左右, 即有凝胶发生, 这是由于甲基硅羟基活性较高所致。

总之, 合成甲基硅羟基封端硅树脂可以作为改进硅漆固化性能的可能途径之一, 但要从事综合性能考虑, 仍需从树脂结构和选择适当的催化剂及添加剂(如贮存稳定剂)<sup>[9]</sup>等方面进一步研究。

致谢 林一教授对本工作曾给以指导, 李玉福、刘香鸾和陈慧娥同志协助分析, 谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Noll, W., "Chemistry and Technology of silicones", New York, 1968, 211, 415.
- [2] Eabarn, C., "Organosilicon Compounds", London, 1960, 246.
- [3] 中岛功, 有我欣司编著, "シナイ素树脂"日刊工业新闻社, 1970, 143.
- [4] Larson, W. D., US. Pat., 3661833, 1972.
- [5] Robert, A., US. Pat., 3661845, 1972.
- [6] Robert, A., US. Pat., 3632794, 1972.
- [7] Murry, J. G. and Griffith, R. G., J. Org. Chem., 1964, 1215.
- [8] 中国科学院化学研究所五室四组, 分析化学, 1975, 3(5), 372.
- [9] 朴爱植、刘子中、孙树门, 绝缘材料通讯, 1983, 2, 8.

## SYNTHESIS OF METHYLSILANOL-TERMINATED SILICONE RESINS AND THEIR THERMOSETTING PROPERTIES

ZHANG Rongben, BEI Jianzhong, CHEN Bushi and YE Limei  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*) (*Zhong Shan University, Guangzhou*)

### ABSTRACT

1, 1, 5, 5-tetrachloro-1, 5-dimethyl-3, 3-diphenyltrisiloxane(A) and 1, 1, 5, 5-tetramethyl-1, 5-dichloro-3, 3-diphenyltrisiloxane(B) Were obtained by the reactions of methyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane with diphenyldichlorosilane, respectively. The wholly methylsilanol-terminated silicone resin(I) was prepared from (A) and (B) in proper proportion. Also, two another kinds of methylsilanol-terminated silicone resins (II) and (III) were produced by the reactions of methyltrichlorosilane and methyltriacetoxyisilane, respectively, with the phenylsilanolterminated silicone resins prepared by the usual cohydrolysis method. The methylsilanol-terminated silicone resins(I, II, III) can be cured more than two times faster than the phenylsilanol-terminated silicone resins prepared by the usual cohydrolysis method.