

用聚鋁苯基硅氧烷加速硅树脂固化及 固化树脂的热氧化稳定性*

丁有容 沈碧霞 肖宝鈞**

(华东化工学院塑料研究室)

引 言

近年来对聚金属有机硅氧烷的合成工作进行了广泛的研究,目前正寻求其实际用途。文献中提到聚鋁乙基硅氧烷可加速硅树脂的固化^[1],但关于聚鋁苯基硅氧烷的催化作用却没有报导。本文以聚鋁苯基硅氧烷作催化剂,研究它对聚甲基苯基硅树脂从甲阶向乙阶转变时的催化作用,为实际应用提供数据。

作为实际应用的固化催化剂,还必须研究催化固化所获树脂的性能是否优良。文献中^[4]虽曾提到聚鋁有机硅氧烷可提高硅树脂的热氧化稳定性,但其中没有聚甲基苯基硅树脂被催化后的数据。故本工作以聚鋁苯基硅氧烷作固化催化剂,测定最终所获聚甲基苯基硅树脂的热氧化稳定性,并探讨了热氧化稳定性变化的原因。

实 驗 部 分

聚鋁苯基硅氧烷的合成

采用交换分解法^[2]进行合成,并改用甲苯与丁醇混合溶剂代替文献^[2]中的芳烃,使反应更易于进行。所得聚鋁苯基硅氧烷为无色透明树脂,冻点降低法测定分子量为 2200,硅鋁比为 5:1,易溶于各种溶剂。

聚甲基苯基硅树脂的合成

将甲基三氯硅烷与苯基三氯硅烷(克分子比为 1.5:1.0)溶于等重量的甲苯,在三口瓶中于二倍量水及等重量丁醇混合液中进行水解,温度维持 20°C,加料完毕维持半小时,用水洗至对刚果红呈中性反应,以无水硫酸钠干燥后,蒸去溶剂,并在 130—150°C 油浴中减压下进行缩合反应,所得树脂以等重量甲苯稀释之。该溶液 200±2°C 凝胶化时间为 25 分。

聚苯基硅树脂的合成

用苯基三氯硅烷按交换分解法^[3]制备,溶于甲苯即得。

聚甲基硅树脂的合成

以甲基三氯硅烷溶于等重量甲苯,在等量丁醇存在下于二倍水中水解后洗至中性,减压除尽溶剂。该树脂不易保存。

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

** 参加工作的还有何伟良、汤珍玉、徐雪娟、施美英。

热氧化稳定性評定

将催化剂引入硅树脂溶液中, 攪勻, 于 110° 下蒸发除溶剂, 再在 150° 下固化 144 小时(聚苯基硅树脂在 120° 下固化 144 小时), 粉碎, 取 50 毫克 120—140 篩孔/平方厘米試样, 于讀数式热天平中測定, 升温速度 100° /小时, 所获曲綫有良好重現性。

热天平准确度为 0.1 毫克, 用草酸鈉基准試剂进行校正。使用性能良好。

凝胶化时间的測定

50% 的硅树脂甲苯溶液, 加入不同含量的聚鋁苯基硅氧烷(以干硅树脂为基准), 仔細攪勻后, 于 $150 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下按文献^[1]的方法, 进行五次实验取平均值。其他温度亦然。

实 驗 結 果

不同含量聚鋁苯基硅氧烷在不同温度下对聚甲基苯基硅树脂聚合速度的影响見图 1, 以树脂从甲阶向乙阶转变的凝胶化时间作为衡量反应速度的动力学指标。

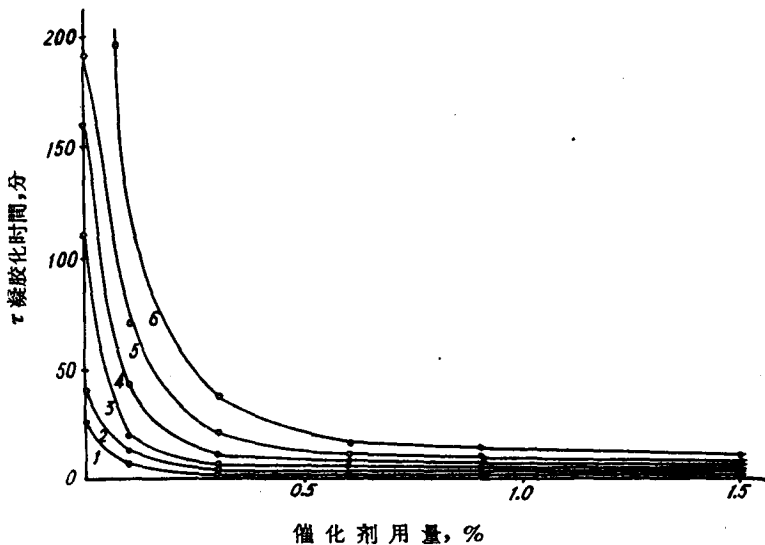


图 1 聚鋁苯基硅氧烷对聚甲基苯基硅树脂聚合速度的影响
不同温度下凝胶化时间与催化剂用量的关系:

1. 200°C ; 2. 190°C ; 3. 180°C ; 4. 170°C ; 5. 160°C ; 6. 150°C .

由图 1 可見, 在硅树脂中引入很少量聚鋁苯基硅氧烷, 硅树脂聚合速度大大增加; 当用量达到一定含量后, 繼續增加它的含量, 对反应速度的增加影响很小, 此时, 可确定催化剂最低适宜用量, 随着固化温度的升高, 所需催化剂的最低适宜用量减少。

图 2 是将图 1 的数据按照 Arrhenius 方程式进行处理的^[2]。由图 2 可見, 硅树脂从甲阶向乙阶转变时, 其凝胶化时间的对数与绝对温度的倒数呈直线关系。当催化剂用量在 0.1% 与 1.5% 之間改变时, 直线的斜率改变很小。由图 2 可求得聚合反应表观活化能与表观频率因子的数据, 即不加催化剂时, 反应表观活化能約为 26 千卡/克分子; 加入催化剂后稍稍降低, 約为 20 千卡/克分子。改变催化剂的含量, 反应表观活化能改变較小, 而表观频率因子在加入催化剂以后, 約增加一个数量級。

我們进一步研究了聚鋁苯基硅氧烷催化固化及热固化硅树脂的热氧化稳定性。在評

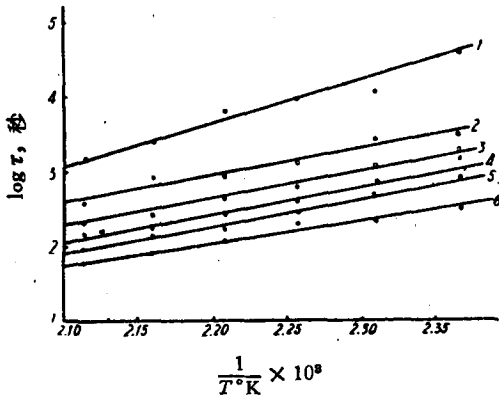


图2 聚鋁苯基硅氧烷对聚甲基苯基硅树脂的催化作用

凝胶化时间的对数与绝对温度倒数的关系：

- 1. 含 0% 催化剂；
- 2. 含 0.1% 催化剂；
- 3. 含 0.3% 催化剂；
- 4. 含 0.6% 催化剂；
- 5. 含 0.9% 催化剂；
- 6. 含 1.5% 催化剂。

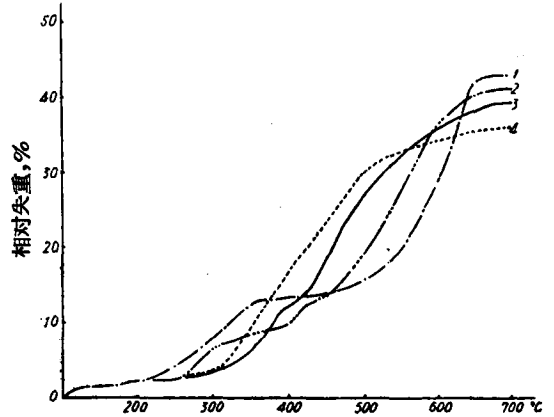


图3 含不同量聚鋁苯基硅氧烷催化固化的聚甲基苯基硅树脂热分解曲线

- 1. 热固化(不含催化剂)；
- 2. 含 0.55% 催化剂；
- 3. 含 5.3% 催化剂；
- 4. 含 24% 催化剂。

定热氧化稳定性时,采用热天平测定硅树脂在空气中等速升温时的失重,作为热氧化稳定性的相对比较指标。

由图3可见,不加催化剂时(曲线1),硅树脂的破坏分为二个阶段,第一个阶段在250—260°C开始分解,第二个阶段在500—510°C开始分解。第一阶段失重百分率,略高于甲基破坏损失百分率;第二阶段失重完全符合苯基破坏的损失百分率。为进一步验证,将二个阶段的分解产物进行色层分析,第一阶段主要是CO₂, CO, H₂O;第二阶段除上述产物外还有大量苯,这就证明第一阶段主要是甲基破坏(包括未彻底固化之残基),第二阶段是苯基破坏。当引入0.55%催化剂时(曲线2)稍为提高了甲基的分解温度,同时却降低了苯基的分解温度,曲线仍然显示出树脂中侧基破坏的阶段性的。当引入5.3%聚鋁苯基硅氧烷时(曲线3)硅树脂中甲基分解温度提高到310—320°C,苯基分解温度降为420—430°C,此时二个阶段渐趋接近。若再继续提高聚鋁苯基硅氧烷的含量,则不再提高甲基的分解温度,而苯基的分解温度却继续降低。此时,硅树脂中苯基破坏温度与甲基破坏温度几乎相同,曲线不再呈现阶段性(曲线4)。

为了找寻聚鋁苯基硅氧烷对硅树脂中不同侧基发生的影响,我们将聚鋁苯基硅氧烷引入纯粹的聚苯基硅树脂及聚甲基硅树脂,图4是聚鋁苯基硅氧烷对聚苯基硅树脂的影响。

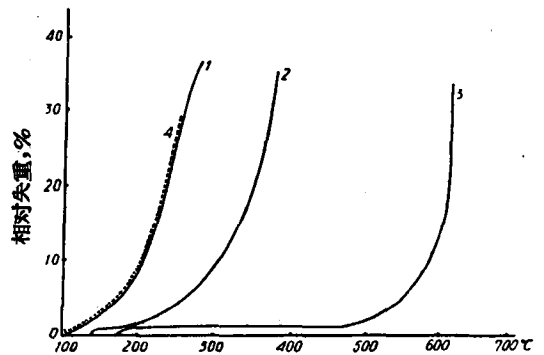


图4 含不同量聚鋁苯基硅氧烷的聚苯基树脂的热分解曲线

- 1. 100%；
 - 2. 含 16.7%；
 - 3. 含 0%；
 - 4. 含 16.7%，
- 以其中催化剂重量作为相对失重的基准。

曲线3表明,不含催化剂时,聚苯基硅树脂中苯基在490—500°C开始分解。曲线1是聚鋁苯基硅氧烷本身的热解曲线,其开

始分解温度仅为 150°C 。曲线 2 表明引入 16.7% 聚铝苯基硅氧烷后,聚苯基硅树脂中苯基分解温度降为 $190\text{--}200^{\circ}\text{C}$,我们将曲线 2 的数据,按其中聚铝苯基硅氧烷作基准计算,得曲线 4,其结果正好与聚铝苯基硅氧烷热重量分解曲线 1 重合。由此可见,侧基分解是从聚铝苯基硅氧烷开始的,然后才引起了聚苯基硅树脂中侧基的分解。可以说,聚铝苯基硅氧烷能促进硅树脂的固化,也能在高温下促进硅树脂中苯基的分解。

当引入聚铝苯基硅氧烷于聚甲基硅树脂时结果见图 5。不加催化剂时(曲线 1)甲基在 260° 开始分解,引入 15.8% 聚铝苯基硅氧烷后,甲基起始分解温度提高至 290° 左右(曲线 2)。很值得注意:曲线 2 在 300° 以前未发现聚铝苯基硅氧烷中苯基的分解现象,在 390° 出现了第二个阶段。由此可见,当引入聚铝苯基硅氧烷于聚甲基树脂时,既提高了甲基的分解温度,也提高了本身苯基的分解温度。这两方都提高的原因有待于进一步研究。我们认为,甲基体积较小,树脂容易敛集,树脂的固化完全,增加了聚合物的交联密度,空气在其中扩散更困难,是热氧化分解温度提高的原因之一。

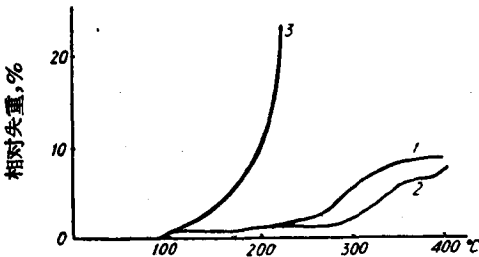


图 5 含不同量聚铝苯基硅氧烷的聚甲基硅树脂的热分解曲线

1. 含 0%; 2. 含 15.8%; 3. 含 100%。

结 论

(1) 聚铝苯基硅氧烷对聚甲基苯基硅树脂的聚合过程,有极显著的催化作用,当聚甲基苯基硅树脂由甲阶向乙阶转变时,引入 0.1—1.5% 聚铝苯基硅氧烷后,聚合反应表观活化能约由 26 千卡/克分子降为 20 千卡/克分子,表观频率因子约增加一个数量级。

(2) 本文提出用热天平作硅树脂热氧化稳定性的评定;热固化的聚甲基苯基硅树脂热氧化破坏时,其侧基具有不同的稳定性,甲基先被破坏,苯基后被破坏。

(3) 在该硅树脂中引入聚铝苯基硅氧烷作固化催化剂时,对其中苯基的破坏起促进作用,显著降低苯基的起始分解温度,同时稍稍提高甲基的起始分解温度,随催化剂用量的增加,二种侧基的起始分解温度趋于一致,两种侧基破坏的阶段性的,随之消失。

(4) 选取适当含量的催化剂,可适当提高聚甲基苯基硅树脂中甲基的分解温度,同时,降低苯基分解温度,由于甲基破坏温度比苯基低。在某种意义上说,等于改善了该树脂的热氧化稳定性。故聚铝苯基硅氧烷是硅树脂的有效而适当的固化催化剂。

摘 要

当引入 0.1—1.5% 聚铝苯基硅氧烷作为聚甲基苯基硅树脂固化催化剂时,后者由甲阶向乙阶转变时的聚合速度显著地增加;聚合反应表观活化能约由无催化剂存在时的 26 千卡/克分子降为 20 千卡/克分子,改变催化剂的含量对表观活化能影响很小。表观频率因子随催化剂用量增加而增加,催化剂用量为 0.6% 时约增加一个数量级。

热固化的聚甲基苯基硅树脂的侧基显示出不同的热氧化稳定性。在空气中增高温度时其侧基破坏分为二个阶段,即甲基比苯基先破坏。当引入聚铝苯基硅氧烷作为硅树脂

固化催化剂,可提高其甲基的起始分解温度,同时降低苯基的起始分解温度。随催化剂用量的增加,使二种侧基起始分解温度趋于一致,逐渐消失其侧基破坏的阶段性的。

致謝: 承李世璋教授、赵德仁副教授的帮助,又承方綺云同志代作热裂产物的色层分析。謹致謝意。

参 考 文 献

- [1] K. A. Андрианов, А. А. Жданов, Высокомол. соед. **2**, 1071 (1960).
 [2] K. A. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР ОХН **1959**, 1760.
 [3] L. J. Gough, I. T. Smith, J. Appl. polymer Sci. **3**, 362 (1960).
 [4] K. A. Андрианов, Пласт. Массы. № 12, 23 (1960).
 [5] А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомол. соед. **4**, 216 (1962).

报告会上的討論

黃志鏗: (1) 不同制备方法所得的聚鋁苯基硅氧烷对有机硅树脂的固化速度有无影响?

(2) 在 300—350° 以前的失重,若完全解释为甲基恐不妥当,因这阶段的失重較理論上甲基完全氧化要大得多,因此是否是样品在測定过程发生再縮聚或原来即含有其他小分子在化合物中等原因。

丁有容: (1) 我們曾用二种方法(共水解法与交換分解法)合成了聚鋁苯基硅氧烷,所得二种聚合物的平均分子量及其中硅鋁比均不相同。用它們作固化催化剂,硅树脂的固化速度均随二种聚合物中硅鋁比的减小而加快;但当二种聚合物硅鋁比相接近(平均分子量不同)时,所引起硅树脂固化速度的增加值并不相同。

(2) 黃志鏗同志的意見是正确的, 300—350° 以前的失重是甲基破坏或发生再縮聚或残存小分子损失的总結果,但由色层分析証明,这时苯基沒有破坏,故后阶段的失重总是与理論上苯基完全破坏相符,因而树脂中甲基与苯基具有不同的稳定性的事实,仍然在实验結果中反映出来。

POLYPHENYLALUMINOSILOXANE AS CATALYST FOR THE CURING OF SILICONE RESIN AND THE THERMO-OXIDATIVE STABILITY OF THE CURED RESIN

DING YOU-YONG, SEN BI-SHIA AND SHAW BAU-JUNG
 (Huadong Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

With 0.1—1.5% polyaluminumophenylsiloxane as catalyst, the rate of curing of polymethylphenylsiloxane resin increases. The apparent energy of activation of curing falls from 26 kcal/mole in the absence of the catalyst to 20 kcal/mole in its presence, being little affected by the amount of catalyst used. However, the apparent frequency factor of curing increases with the increase of the catalyst, being one order of magnitude higher with 0.6% catalyst than without.

There are two stages in the thermal oxidative degradation of the thermally cured polymethylphenylsiloxane resin. The methyl groups decompose at a much lower temperature than the phenyl groups. The addition of the polyaluminumophenylsiloxane during the curing of the resin raises the initial temperature of decomposition of the methyl group and lowers that of the phenyl group. With increasing amount of the catalyst used, the difference in the temperature of decomposition gradually diminishes.