

用于递模塑料的有机硅树脂*

张兴华 鲁雁英 杨亚君 王天用

刘香鸾 朴爱植 贝建中 陈步时**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文指出提高水解温度,或使用丙酮和甲苯混合溶剂,有利于甲基三氯硅烷与苯基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷的共水解缩聚反应,而不易产生凝胶现象。并以此合成了适于递模塑料的 R/Si 较小、 C_6H_5/R 较低、羟基含量较高的羟基缩合型无溶剂树脂,简化了步骤,大大缩短了操作时间,树脂质量稳定。此外还讨论了树脂的结构与递模塑料性能的关系,选择了较好的固化剂以及通用的补强剂,使塑料具有优异的性能。

用于递模塑料的有机硅树脂主要有羟基缩合型和乙烯基加成型两种^[1-3]。本文只讨论羟基缩合型硅树脂。

作为递模塑料必须具有较高的机械强度,在递模成型时具有良好的流动性,而且需快速固化。所以,要求有机硅树脂的有机取代基 R ($R=CH_3-$ + C_6H_5-) 与硅原子数的比值(即 R/Si)较小,分子量较低,而且是无溶剂的。由于有机硅递模塑料主要用在电子和电器工业^[4-7],必须具有优异的抗电弧和抗滴漏性能,因此又要求硅树脂中含苯基的比例(即 $\frac{C_6H_5}{R}$) 值越低越好。于是在原料配比中必须增加甲基三氯硅烷的用量。而甲基三氯硅烷在水解缩合时极易发生自缩聚反应,生成高度交联的聚合物,呈沉淀析出,致使树脂的组成与原料配比不能完全相符,同时产生乳化和凝胶现象,不易分层和水洗。为此,有人曾采用使甲基三氯硅烷醇解后再进行水解,或者在醇介质中进行水解的办法^[8a,9],但工艺较繁,而且最终树脂中含有一定量的烷氧基,影响固化速度。

本文采用提高水解缩合反应温度以及使用甲苯-丙酮混合溶剂的方法,合成了一系列可以用于递模塑料的羟基缩合型硅树脂,讨论了树脂的结构特点及其对递模塑料性能的影响,比较和选择了树脂的固化剂,并初步摸索了填料对该树脂的增强作用。

实 验 部 分

一、有机硅树脂的合成

* 1978年7月8日收到。

** 本工作是在吴观丽、张榕本、谢祖璋、李定才、郭忠诚、周砚珠、何纪纲、杨柳青、叶莉梅等同志开始工作的基础上完成的。

原料:

1. 甲基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷系北京化工二厂产品, 苯基三氯硅烷为晨光化工二厂产品。经蒸馏, 沸程分别为 65—66℃, 70℃, 201—205℃, 以气体色谱鉴定纯度分别为 98%, ~100%, 98%。

2. 甲苯和丙酮均为分析纯试剂(北京化工厂产品)。

合成方法:

1. 在装有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝管和温度计的 10 立升的三口瓶中, 加入水 4020 毫升和甲苯 1005 毫升。在滴液漏斗中装入甲苯 1005 毫升, 苯基三氯硅烷 495 克, 甲基三氯硅烷 278 克和二甲基二氯硅烷 232 克, 在快速搅拌下滴加到三口瓶中, 起始温度 50℃。开始滴加速度较慢, 然后加快, 控制反应温度不超过 70℃, 约 1 小时滴加完毕。继续搅拌 15 分钟, 静置分去水层, 溶剂层用 60℃ 左右的水洗至中性。在 60—80℃ 温度下减压蒸出甲苯, 然后升温到 150—160℃ 继续减压 (20mmHg) 缩合, 即得到无色透明固体状树脂。产率为 98%。其组成为 $R/Si = 1.30$, $C_6H_5/R = 0.30$, $OH\% = 4—5\%$ (重量)。

$R/Si = 1.40$ 与 1.50 树脂的合成方法与此相同。

2. 在装有搅拌器、滴液漏斗、回流冷凝管和温度计的 3 立升的三口瓶中, 加入甲苯 410 毫升、丙酮 230 毫升和热水 1440 毫升, 使体系温度为 50℃ 左右。在滴液漏斗中装入甲苯 410 毫升和甲基三氯硅烷 122.3 克, 苯基三氯硅烷 211.5 克及二甲基二氯硅烷 26.1 克, 在快速搅拌下, 开始时缓慢地滴加, 逐渐加快, 控制反应温度不超过 70℃。约 40 分钟滴加完毕, 继续搅拌 15 分钟。静置分层, 分去水层。在 60—80℃ 下减压蒸出溶剂, 然后升温到 130—140℃, 继续减压 (20mmHg) 缩合。即得无色透明固体状树脂, 产率 98%, 其组成为 $R/Si = 1.10$, $C_6H_5/R = 0.45$, $OH\% = 6 \sim 7\%$ (重量)。

$R/Si = 1.20$ 树脂的合成方法与此相同。

二、树脂参数的测试方法

1. 羟基含量: 以氢化铝锂-气相色谱法测定^[10]。

2. 粘度: 树脂含量为 50% 的甲苯溶液, 用乌氏粘度计测定(25℃)。

3. 分子量: 冰点下降法测定。

三、塑料的制备

将一定比例的树脂、填料和微量的催化剂、染色剂及脱模剂, 在辊筒上(70℃ 左右)混炼成模塑料。再在 160—180℃, 10—100 公斤/厘米² 压力下逆模注压成型, 模压时间 1—3 分钟。

结 果 和 讨 论

一、有机硅树脂的合成

甲基三氯硅烷与其它氯硅烷共水解时, 容易生成絮状凝胶沉淀, 这是由于在酸性介质中, 水解速度^[8b]



尤其是水解生成的硅醇的羟基缩合速度相差甚大^[8c, 11]。



因而在浓度足够高的情况下, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ 极易发生分子间的自缩合反应, 生成高度交联的聚合物。显然这不仅与原料配比, 而且与水解条件, 如溶剂的种类及用量、介质的酸碱度、反应温度、搅拌效果及滴加速度等, 都有很大关系。这里只扼要讨论温度与介质酸度以及溶剂的影响。

1. 水解温度与介质酸度 实验发现, 沉淀现象经常发生在氯硅烷开始滴加的时候, 而且开始滴加速度越快, 搅拌速度越慢, 越容易出现凝胶。但如果在滴加一定时间以后, 滴加越快(体系温度升高), 反而越不容易出现沉淀。这除了开始滴加时由于滴速太快, 搅拌效果不好, 造成硅醇局部浓度集中以外, 还与介质的酸度及反应温度有关。文献指出, 盐酸浓度增大, 氯硅烷的水解速度下降^[12], 同时酸的浓度越大, 反应温度越高, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 的共缩合产物的产率越高^[13]。我们也发现, 一开始就在水中加入一定浓度的盐酸(如 5% 左右), 的确不容易出现凝胶现象。但反应后期, 介质酸度过大, 并且仍不能合成 $\text{R/Si} = 1.25$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5/\text{R} = 0.30$ 的树脂。水解温度的影响见表 1, 它说明在通常的单体: 甲苯: 水 = 1:2:4 (重量比) 条件下, 把起始水解温度提高到 50℃ (反应过程中最高温度达 70℃), 就可以合成 $\text{R/Si} = 1.25$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5/\text{R} = 0.30$ 的树脂, 而不再出现凝胶和乳白现象。树脂产率高达 98%, 羟基含量 5% 左右, 挥发份与低温水解的相同。

表 1 水解温度与生成凝胶的关系

原 料 配 比		水 解 温 度 (°C)		凝 胶 现 象	树脂产率(%)
R/Si	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{R}$	开 始 时	最 高 时		
1.30	0.30	0	5	有	—
1.30	0.30	20	30	有	—
1.30	0.50	20	30	无	95—98
1.30	0.30	50	70	无	95—98
1.25	0.30	50	70	无	98
1.20	0.30	50	70	有	—

2. 溶剂 水解时溶剂的作用是使氯硅烷和可溶于有机溶剂中的硅醇稀释, 防止其本身缩合, 同时硅醇溶于溶剂中, 与含酸的水相分开, 避免进一步缩聚。甲苯的极性很小, 不能溶解甲基三氯硅烷水解生成的羟基含量较高的硅醇, 因此立即从水中沉淀出来, 此时硅醇浓度极高, 很容易发生分子间的自缩聚反应, 生成高度交联的凝胶。使用丙酮-甲苯混合溶剂时, 由于丙酮既溶于甲苯又溶于水(等比例分配), 而且其极性较大, 能溶解由甲基三氯硅烷水解生成的高羟基含量的硅醇。同时丙酮也增加了苯基三氯硅烷和二甲基二氯硅烷水解生成的硅醇的溶解度, 这三种硅醇处于同一相中, 丙酮又与水互溶, 因此在盐酸的作用下, 使它们更容易发生共缩聚反应。待分子量长大到一定程度以后, 转入到甲苯-丙酮相中。实验结果示于表 2。从表 2 中看出, 水解时加入丙酮确实不易出现凝胶, 而且丙酮用量增加, 凝胶越不易出现。但是硅醇浓度降低, 分子内缩合(环化)几率增加^[14], 也不经济。在单体: 甲苯: 丙酮: 水 = 1:2:0.5:4 (重量比), 50—70℃ 条件下水解, 可以合成

$R/Si = 1.10$, $C_6H_5/R = 0.45$, 羟基含量高达 6—7.5% 的树脂, 产率为 98%, 挥发份与普通硅树脂相同。经凝胶色谱测定, 在丙酮-甲苯-水体系中得到的树脂的分子量分布比在甲苯-水体系中得到的窄(R/Si 都为 1.30), 与文献^[15]中关于 $C_6H_5SiCl_3$ 与 $(CH_3)_2SiCl_2$ 共水解缩聚的结果相符。

实验中还发现, 丙酮必须放在三口瓶中, 如果放在滴液漏斗中与氯硅烷混合, 则溶液变为红色, 这可能是丙酮发生缩聚的结果^[16]。

总之, 采用上述两种方法, 不仅可以合成适用于递模塑料的 R/Si 较小、 C_6H_5/R 较

表 2 丙酮用量与凝胶现象的关系

原 料 配 比		水 解 体 系 丙酮:甲苯:水*	凝 胶 现 象	树脂产率(%)
R/Si	C_6H_5/R			
1.20	0.50	0:2:4	有	—
1.20	0.50	0.5:2:4	无	98
1.20	0.30	0.5:2:4	无	98
1.10	0.30	0.5:2:4	有	—
1.10	0.40	0.5:2:4	有	—
1.10	0.45	0.5:2:4	无	98
1.10	0.40	1:2:4	无	98

* 单体重量为 1, 水解温度为 50—70℃。

低、羟基含量较高的无溶剂树脂, 而且树脂性能稳定(表 3)。同时还大大缩短了滴加时间, 尤其使用丙酮后, 简化了工艺, 为利用工业生产中过剩的甲基三氯硅烷提供了两条可供选择的途径, 对目前硅化的生产工艺也有参考价值。

表 3 硅树脂的稳定性(北京气候条件)

树 脂 组 成		起 始 粘 度 (厘泊)	一 年 后 粘 度 (厘泊)	二 年 半 后 粘 度 (厘泊)
R/Si	C_6H_5/R			
1.30	0.30	11.7	12.5	13.0
1.30	0.30	8.3	9.2	10.0*
1.30	0.30	8.5	8.3	8.7*
1.10	0.45	8.9	10.9	12.0
1.10	0.45	8.2	8.5	9.4
1.10	0.45	7.6	8.1	9.0

* 为存放二年的数据。

二、树脂的组成及其与塑料性能的关系

按上述方法合成的树脂都能加工做成模塑料, 但由于树脂本身结构不同, 模塑料的性能也有较大的差异。

1. R/Si 值 R/Si 值为有机硅树脂的交联度的表征。树脂的 R/Si 由 1 向 2 增大时, 塑

料的柔韧性增高,强度降低(表 4),对溶剂(图 1 与图 2)和沸水(图 3)的稳定性下降,树脂的固化速度亦随之下降(表 5)。同时 $R/Si > 1.30$ 时,不能制成模塑粉。

表 4 树脂的 R/Si 对塑料的柔量和强度的影响

树脂的 R/Si	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50
柔量*(10^{-4} 厘米 ³ /公斤)	8.1	10.6	14.7	21.7	28.6
抗弯强度(公斤/厘米 ²)	730	690	638	—	425

* 振簧法^[17],室温值,频率约 200 赫兹(下同)。

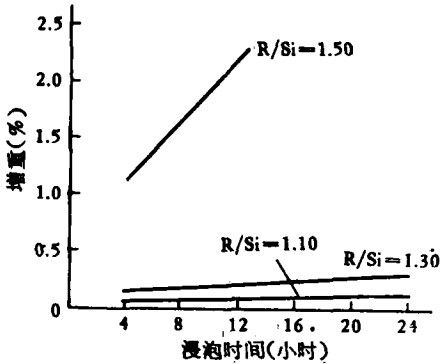


图 1 有机硅塑料经甲苯浸泡(25°C)后增重曲线

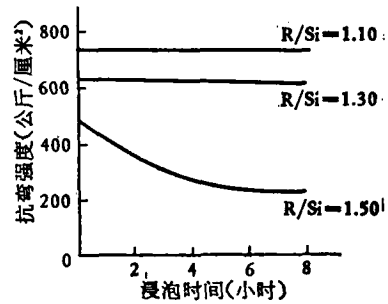


图 2 有机硅塑料经甲苯浸泡(25°C)后强度变化曲线

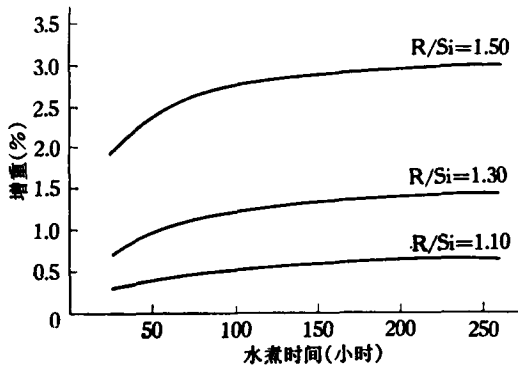


图 3 塑料对沸水的稳定性

2. 羟基含量 树脂的羟基含量高,分子量小,熔点低,有利于模塑料的加工、贮存和成型。但固化成型后,塑料的成型收缩率增高(表 6),内应力增大。树脂的羟基含量选择 4—7% 比较合适。表 7 指出了 $R/Si = 1.30$ 的树脂的羟基含量与分子量及粘度的关系。

三、固化剂的选择和填料对树脂的增强作用

1. 固化剂的选择 在选择固化剂时必须考虑到,用于浇模塑料的有机硅树脂是无溶剂的,当树脂在混炼(70—80°C)加工成模塑料以及贮存过程中,树脂都不应发生固化,而在模压成型时(160—180°C),则需迅速固化。更重要的是固化剂不能影响有机硅塑料优

表 5 R/Si 不同的树脂的固化条件

R/Si	凝胶化时间* (分)	固化剂用量(重量%)		固化成型** 时 间 (分)
		碱 式 碳 酸 铅	苯 甲 酸	
1.10	1	0.04	0.04	1
1.20	1.5	0.07	0.07	2
1.30	3	0.10	0.10	4
1.40	5	0.20	0.20	7
1.50	20	0.35	0.35	13

* 秤 1 克树脂在 200℃ 电热盘上测试。

** 固化温度 180℃, 压力 50 公斤/厘米²。

表 6 树脂的羟基含量与塑料收缩率的关系

树 脂 的 OH%	成型收缩率 (厘米/厘米)	200℃ 老化后 收 缩 率 (厘米/厘米)				
		2 小 时	24 小 时	200 小 时	600 小 时	1000 小 时
3.71	0.0060	0.0000	0.0006	0.0009	0.0015	0.0015
4.23	0.0066	-0.0003	0.0002	0.0005	0.0014	0.0014
4.82	0.0076	-0.0005	0.0003	0.0004	0.0012	0.0012

表 7 树脂的羟基含量与粘度、分子量的关系

OH%	5.27	5.07	4.84	4.27	3.86	3.36
η (厘泊)	6.2	7.9	8.7	10.9	11.5	18.6
$\bar{M}_n$	1000	—	1500	—	1900	3100

表 8 不同固化剂的比较

催 化 剂		允许混炼时间	模塑料贮存期	螺旋线流动性*	固化成型时间**
种 类	用量(%)	(分)	(室温)	(厘米)	(分)
γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	0.4	10	3 天	—	1
苯甲酸	5.0	—	—	—	不固化
碱式碳酸铅 硬脂酸铵	0.4 0.4	25	半年	27	2
红色氧化铅 硬脂酸铵	0.4 0.4	60	一年	48	4
碱式碳酸铅 苯甲酸	0.4 0.4	45	半年以上	35	2
碱式碳酸铅 苯甲酸酐	0.4 0.4	45	一年	45	2

* 测试条件: 175℃, 压速 1.1 毫米/秒, 压力 50 公斤/厘米²。** 成型温度 175℃, 压力 50 公斤/厘米²。

异的电绝缘性能和耐老化性能。曾经试验了数十种固化剂, 典型例子示于表 8。从中可以看出, 使用碱性固化剂(如偶联剂 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)时, 树脂固化速度非常快, 以致在混炼时, 就有固化现象发生。但用酸性催化剂时(如苯甲酸、苯甲酸酐等), 即使用量

大到百分之几,树脂也不固化。这显然与树脂的羟基对酸和碱的催化具有不同的活性有关,因为在酸性介质中,和带甲基硅原子相连的羟基比在带苯基硅原子上的羟基活泼得多,容易缩合;而在碱性介质中,羟基的活性则相反^[8c],即:



本文所述的树脂是在酸中水解缩合的,因此树脂中最后保留下来的羟基大多数应在带苯基的硅原子上,对酸催化反应活性较低。

金属铅的有机酸盐是羟基缩合的强催化剂,如硬脂酸铅^[18]、醋酸铅等在混炼温度下,就可以使树脂较快发生缩合反应。如果使用双组份催化剂,它们在 70—80℃ 不易使树脂羟基缩合,而在模压成型温度下能生成上述有机酸铅化合物,则可满足用于模塑料的硅树

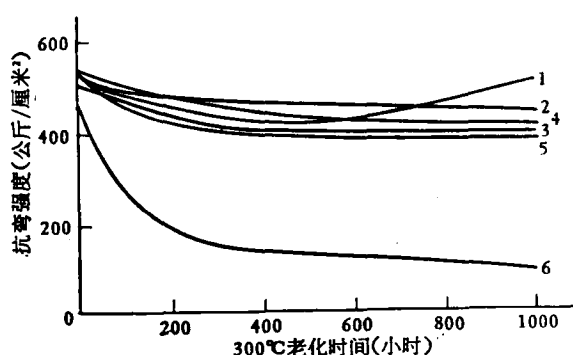


图 4 不同固化剂的塑料的热稳定性

曲线: 1——红色氧化铅 0.4, 硬脂酸铵 0.4; 2——碱式碳酸铅 0.4, 硬脂酸铵 0.4;
3——碱式碳酸铅 0.4, 苯甲酸酐 0.4; 4——碱式碳酸铅 0.2, 苯甲酸 0.2;
5——碱式碳酸铅 0.4, 苯甲酸 0.4; 6——碱式碳酸铅 1.0, 苯甲酸 1.0。
(催化剂用量皆为树脂的重量百分数)。

表 9 热老化对塑料体积电阻率的影响

300℃ 老化时间 (小时)		0	250	500	750	1000
体积电阻率 (欧姆—厘米)	干 燥	1.0×10^{14}	1.6×10^{14}	1.2×10^{15}	4.8×10^{14}	1.7×10^{15}
	潮 湿*	4.0×10^{13}	4.0×10^{13}	2.5×10^{14}	2.7×10^{14}	1.4×10^{14}

* 蒸馏水 23℃ 浸 24 小时后测(下同)。

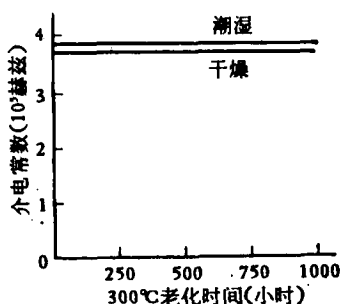


图 5 热老化对塑料介电常数的影响

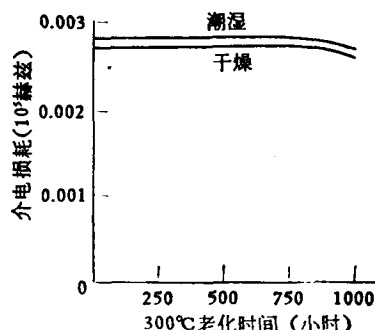


图 6 热老化对塑料介电损耗的影响

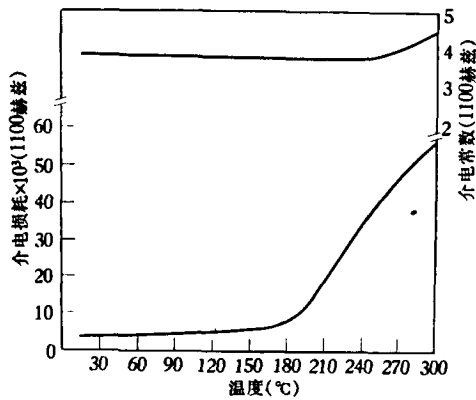


图7 有机硅模塑料的介电损耗与介电常数温度谱

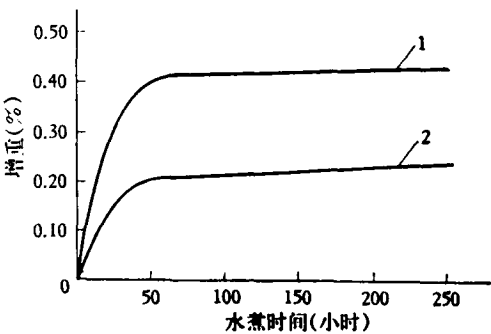


图8 填料对塑料耐水性的影响
1. 100份玻璃纤维+200份石英粉。 2. 300份石英粉。

表 10 填料对树脂的力学性能的影响

填料用量*	石 英 粉	100	200	300	400	200
	玻璃纤维	0	0	0	0	100
弹性模量 (10 ⁴ 公斤/厘米 ²)		2.1	5.0	6.8	11.0	7.4
内耗 θ^{-1}		0.038	0.034	0.031	0.020	0.025
抗弯强度 (公斤/厘米 ²)		361	429	524	572	638
热膨胀系数 (10 ⁻⁶ /°C)		58	31	21	14	25

* 重量份数,树脂以 100 份计。

表 11 塑料性能

性 能		测 试 方 法	性 能 指 标
抗弯曲强度(公斤/厘米 ²)		HG*2-164-65	638
压缩强度(公斤/厘米 ²)		HG2-150-65	1080
弹性模量(公斤/厘米 ²)		振簧法 ^[12]	1.2×10 ⁵
抗冲击强度(公斤—厘米/厘米 ²)		HG-2-153-65 (无缺口)	4.5
硬 度		回弹法(邵氏)	49
热膨胀系数(°C ⁻¹)		文献 ^[20] 方法	2.1×10 ⁻⁵
吸水率(%)		ASTM D570	0.08
介电强度(千伏/毫米)		ASTM D150 (油中, 23°C)	13.5
介 电 常 数 (10 ⁶ 赫兹)	干 燥	ASTM D150	3.7
	潮 湿	ASTM D150	3.9
介 电 损 耗 (10 ⁶ 赫兹)	干 燥	ASTM D150	0.0027
	潮 湿	ASTM D150	0.0029
体 积 电 阻 (欧姆—厘米)	干 燥	ASTM D257	1.0×10 ¹⁴
	潮 湿	ASTM D257	4.0×10 ¹³
抗弧力(秒)		连 续	>180

* HG 中华人民共和国化学工业部 1965 年颁布的《塑料测试方法》。

脂对固化剂的特殊要求。表 8 中列出的四组双组份催化剂,特别是后两组更为理想^[11]。使用这四组固化剂制得的塑料,具有优异的耐高温老化性能(图 4)。经 300℃ 长期老化之后,电绝缘性能基本不变(表 9、图 5 及 6),同时在较宽的温度范围内,介电常数与介电损耗稳定(图 7),这是一般塑料所不及的。

2. 填料对树脂的增强作用 纯树脂强度极低,难以成型。添加填料后大大地改善了树脂的力学性能,但由于填料种类和添加量不同,对树脂的增强作用也不同。从表 10 中看出,纤维状填料的补强作用优于颗粒状填料,但防潮性能下降(图 8);填料用量愈大,对树脂的补强作用也愈大,同时还有利于降低树脂的热膨胀系数和收缩率。但填料过多,将造成加工成型的困难,因此填料与树脂的重量比以 3:1 为宜。由 $R/Si = 1.30$ 的树脂,以此配方制得的塑料的综合性能列于表 11。

致谢:北京塑料研究所协助测试塑料性能,仅致谢意。

参 考 文 献

- [1] *Brit.*, 1,294,196 (1972).
- [2] R. C. Antonen, *Brit.*, 1,335,645 (1973).
- [3] R. C. Antonen, *U. S. Pat.*, 3,844,992 (1974).
- [4] G. J. Kookootsedes, F. J. Lockhart, *Mod. Plast.* 45 (5), 150 (1968).
- [5] Mitsuhiro Nishihawa, *Japan Plast.*, 7 (4), 20 (1973).
- [6] R. C. Austonen, F. L. Menko, *Plast. Eng.*, 30 (3), 34 (1974).
- [7] 柳原光太郎, 电子材料, 12 (3), 119 (1973).
- [8] W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones" Academic Press New York and London 1968. a). p. 194; b). p. 191; c). p. 211-213.
- [9] G. F. Roedel, *U. S. Pat.*, 3,846,358 (1974).
- [10] 中国科学院化学研究所五室四组, 分析化学, 3 (5), 372 (1975).
- [11] W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3048 (1954).
- [12] L. H. Shaffer, E. M. Flanigen, *J. Phys. Chem.*, 61, 1595 (1957).
- [13] 曹怡, 林一, 王葆仁, 化学学报 29 (5), 324 (1963).
- [14] K. A. Андрианов, и. т. д., Изв. АН СССР. Сер. Хим, 76 (1973).
- [15] A. Г. Кузнецова, К. А. Андрианов. Д. Я. Жинкин, Пласт, Массы, 11, 15 (1962).
- [16] T. Takiguchi, *J. Organ. Chem.*, 23, 1216 (1958).
- [17] 漆宗能等, 中国科学技术大学学报, 1(2), 216 (1965).
- [18] Dow Corning corp., *U. S. Pat.*, 3,208,961 (1965).
- [19] J. J. Zdaniewski, *U. S. Pat.*, 3,839,280 (1974).
- [20] 中国科学院化学研究所, "高聚物温度——形变自动测定仪(半导体化)", (未发表).

ORGANOSILICON RESINS FOR TRANSFER MOULDING COMPOUNDS

Chang Hsing-hua, Lu Yen-ying, Yang Ya-chun,
Wang Tien-yung, Liu Hsiang-luan, Piao Ai-chih,
Pei Kien-chung and Che Pu-shih
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

It has been shown that increasing the temperature of hydrolysis or using a mixed solvent composed of acetone and toluene favours the hydrolytic co-condensation of methyltrichlorosilane with phenyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane, but avoids the gel-forming phenomenon. As a result of which a solventless, hydroxyl condensation type silicone resins with lower R/Si , C_6H_5/R ratio and higher $Si-OH$ group content can be prepared, and the resins are suitable for transfer moulding compounds. By using these methods the procedure is simplified, the time of operation is greatly shortened and the quality of the resins is stable.

In addition, the relation between the structures of the resins and the properties of the transfer moulding plastics has been discussed. A proper choice of curing agent and a general purpose reinforced filler will result in excellent performance of the plastics.