

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.01.006

# 改性有机硅及其竹基材料的制备条件

周伟, 张航, 唐琳霞, 张明, 胡舜钦

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 通过试验筛选出合成有机硅树脂的较佳条件, 并且通过聚氨酯与有机硅树脂的共混得到改性有机硅树脂, 将所得改性有机硅树脂应用于竹基材料的表面涂装, 以获取最佳的改性有机硅竹基材料的制备条件。结果表明: 有机硅树脂的合成最佳条件为以苯基三甲氧基硅烷与甲基二甲氧基硅烷为合成单体, 且两单体的体积之比为 1.5, 水解温度为 55 °C, 水解时间为 2.5 h,  $w(\text{HCl}):w(\text{Si}-\text{OR})$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{Si}-\text{OR})$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{二甲苯}):w(\text{丙酮})$  分别为 0.002 00, 10:3 和 8:4:1; 改性硅树脂竹基材料的最佳制备条件为聚氨酯与硅氧烷的添加质量分数为树脂总质量的 12.5%, 固化剂用量为树脂总质量的 24.5%, 并于 80 °C 条件下烘烤 3 h; 红外光谱分析表明, 有机硅树脂在  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  有较宽的吸收峰; 耐化学腐蚀性试验结果表明, 所合成的有机硅改性树脂漆膜具有很好的耐化学腐蚀性能。

**关键词:** 聚氨酯; 有机硅; 改性; 竹基材料

中图分类号: TQ324.2<sup>+</sup>1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)01-0026-05

## The Preparation Condition of Modified Silicone and Corresponding Bamboo Base Materials

Zhou Wei, Zhang Hang, Tang Linxia, Zhang Ming, Hu Shunqin

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** The better condition for synthesizing organic silicon resin is selected through experiments. The modified silicone resin is obtained by blending polyurethane with silicone resin. The optimal condition for preparing modified silicone bamboo base materials is studied by applying the modified organic silicone resin to the surface coating of bamboo base materials. Results show that the optimal condition for the synthesis of organic silicon resin is as follows: phenyl 3 armour oxygen radicals silane and methyl dimethoxy silane for the synthesis of monomer, with the volume of the two monomer ratio of 1.5, hydrolysis temperature of 55 °C, hydrolysis time of 2.5 h,  $\text{HCl}/\text{Si}-\text{OR}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}-\text{OR}$ , water, xylene, acetone, the quality of the ratio respectively at 0.002 00, 10/3 and 8:4:1; Best preparation condition of modified silicone of bamboo base materials is the added quality score of polyurethane and siloxane accounting for 12.5% of the resin total mass, dosage of curing agent is 24.5% of the total quality of resin, and baking for 3 h at 80 °C condition; IR spectra shows that organic silicon resin has wide  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  absorption peak; Resistance to chemical corrosion test results show that the synthesis of organic silicone modified resin paint film has good resistance to chemical corrosion.

**Key words:** organosilicone resin; polyurethane; modified; bamboo base material

收稿日期: 2013-10-29

作者简介: 周伟 (1991-), 男, 江苏江阴人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为应用化学, E-mail: 1163243279@qq.com

通信作者: 胡舜钦 (1967-), 男, 湖南桃江人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事分析化学方面的教学与研究,

E-mail: 1328235513@qq.com

## 0 引言

有机硅树脂的分子主链是一条由 Si—O—Si 键交替组成的骨架,这种独特的结构使其同时具有无机化合物和有机聚合物的特性,如优良的电绝缘性,耐高低温性,化学稳定性,防水防潮性,生理惰性以及良好的生物相容性等;但是同时还存在刚硬度不高,需要高温固化(固化温度为 170~220 ℃),并且固化时间较长(为 1.5~3.0 h),不耐有机溶剂,附着率低等缺点<sup>[1]</sup>。

有机硅-聚氨酯共聚物是一类具有潜在价值的新型高分子材料<sup>[2]</sup>,近年来吸引了越来越多的人的关注。从分子结构上看,有机硅-聚氨酯共聚物既含具优异的柔韧性、介电性、透气性、耐水性及生物相容性的有机硅链段,同时又有良好的耐候性、热稳定性及耐腐蚀性的聚氨酯链段。因此,该材料既克服了聚硅氧烷机械性能差的缺点,也弥补了聚氨酯耐候性差的不足,因而在涂料、板材防护及人造生物相容材料等方面有着广泛的应用<sup>[3]</sup>。

本文拟对有机硅树脂的合成在不同条件下进行试验,根据所得树脂的性质逐一分析单体的选择与用量、水解温度、酸度、水用量和溶剂组成对树脂合成的影响,总结出树脂性质与不同试验条件的定量关系。又通过加入不同比例的聚氨酯、异氰酸酯和白炭黑等对合成的有机硅树脂进行改性,得到其最佳的改性条件。同时,以改性后的有机硅树脂涂膜于竹片表面,制备改性有机硅竹基材料,探讨其最佳制备工艺,以期对有机硅-聚氨酯共聚物的工业化生产提供一定的理论参考依据。

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

#### 1) 主要试剂

甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷,均为分析纯,杜瓦精细化工(上海)有限公司生产;

二甲苯、盐酸、乙酸乙酯,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;

丙酮,分析纯 AR,长沙延凤化学试剂厂生产;

蒸馏水,广州屈臣氏食品饮料有限公司生产;

6000 目气相白炭黑、300 目滑石粉,均为江苏省太仓市欣鸿化工有限公司生产;

聚氨酯、封闭异氰酸酯固化剂,均为江阴摩尔化工新材料有限公司生产;

流平剂,EFKA-3580,广州市斯洛柯化学有限公司生产。

#### 2) 仪器

智能恒温磁力搅拌器,郑州市亚荣仪器有限公司生产;

循环水式多用真空泵,SHB-Ⅲ型,郑州长城科工贸有限公司生产;

远红外恒温干燥箱,上海跃进医疗器械厂生产。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 有机硅树脂的合成

有机硅树脂的合成主要包括水解、缩聚、分液、减压蒸馏等步骤。具体的工艺流程为:将一定比例的苯基三甲氧基硅烷和甲基二甲氧基硅烷先后加入 250 mL 平底烧瓶中,打开恒温磁力搅拌器,使单体充分混合均匀;然后打开加热开关,当温度达 55 ℃后恒温,再将一定比例的二甲苯、丙酮、稀盐酸、蒸馏水的混合溶液,在搅拌状态下缓慢地加入反应体系中;待上述步骤完成后,接上冷凝回流装置,恒温搅拌 2.5 h;接下来将反应所得底物转入分液漏斗中,静置 1 h,取下层液,即得粗有机硅树脂;继续对所得粗产品在 55~70 ℃下逐级减压蒸馏,至粗产品澄清透明即得所需产物。

#### 1.2.2 聚氨酯改性有机硅树脂

将制备好的有机硅树脂与有机硅流平剂、白炭黑、滑石粉、乙酸乙酯等按照一定的顺序和比例共混,并且搅拌均匀;然后加入一定比例的异氰酸酯,继续搅拌,至混合物澄清,即得所需经聚氨酯改性的有机硅树脂。

#### 1.2.3 竹基的预处理和树脂的涂装与固化

将竹片放入质量分数为 1% 的氢氧化钠溶液中,加热至 100 ℃,恒温下持续加热 30 min,然后于室温下晾晒 1 d,再放入 80 ℃烘箱中烘烤 3 h,取出备用。

将改性后的有机硅树脂快速而均匀地涂膜于竹片表面,室温固化至表干,然后将其于 80 ℃恒温条件下固化 5 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机硅树脂合成条件的确定

#### 2.1.1 单体的选用

已有有机硅制备工艺中,最常用的原料是氯硅烷,但是氯硅烷的水解缩聚反应是一种剧烈而难以控制的化学反应,工业化生产时,其流程较为复杂,所得产品质量较差,生产效率不高,且有污染物产生<sup>[4]</sup>。针对以上问题,本试验选用含有苯基、甲基和甲氧基的苯基三甲氧基硅烷单体和甲基二甲氧基硅烷单体为原料制备有机硅。选用这两者为原料,既避免了生成污染物,又引入了甲基基团,使产物具

有较佳的耐热性、绝缘性和柔韧性等特点。将苯基三甲氧基硅烷单体和甲基二甲氧基硅烷单体按照不同的比例进行试验,得到了表1所示结果。

表1 有机硅单体体积比对硅树脂性能的影响

Table 1 Impact of silicone monomer volume ratio on properties of silicone resin

$\varphi$ (苯基三甲氧基硅烷): $\varphi$ (甲基二甲氧基硅烷)	干燥时间/h	硬度	柔韧性
1.1	0.5	4H	最差
1.3	1.2	3H	较差
1.5	1.5	2H	中等
1.7	2.5	1H	较好
1.8	3.5	1H	最好

由表1可以看出,当苯基三甲氧基硅烷与甲基二甲氧基硅烷的体积之比由1向2增大时,合成的有机硅树脂的固化速度减慢,硬度减小,柔韧性增强。由此可见,一定范围内的甲基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷的添加体积比对树脂的性能有着较大的影响。综合考察树脂的各性能指标,可知当苯基三甲氧基硅烷与甲基二甲氧基硅烷的体积之比为1.5时,所合成的有机硅树脂具有较好的硬度,较佳的柔韧性,以及较快的固化速度。

### 2.1.2 水解温度

硅树脂的合成过程中主要发生水解反应和缩聚反应。其中,水解反应吸热,而缩聚反应放热,因此,反应时的温度变化对反应的平衡有着很大的影响。为了筛选出合适的反应温度,固定单体苯基三甲氧基硅烷与甲基二甲氧基硅烷的体积之比为1.5,研究了35~75℃温度范围内,水解温度对合成有机硅树脂的影响,所得结果如表2所示。

表2 水解温度对改性硅树脂性能的影响

Table 2 The influence of hydrolysis temperature on modified silicone resin

水解温度/℃	35	45	55	65	75
树脂静置	无色澄清	无色澄清	分层略微浑浊	少量凝胶	凝胶

由表2可看出,当水解温度为55℃时,不仅可以合成有机硅树脂,且不会出现凝胶现象,故后续试验中选用该温度为最佳合成温度。

### 2.1.3 酸度

盐酸加入量较少时,树脂的合成反应速度较慢,分子链增长缓慢;但盐酸加入量过多时,水解和缩聚反应速率加快,会使得分子链过快连续增长,导致凝胶现象的出现。

在已确定的其他最适条件下,本试验通过改变HCl和Si—OR的加入质量之比,观察水解2.5h后生成的有机硅树脂的表观形态及放置一段时间后树脂

黏度的变化,以确定最适宜的HCl加入量,所得结果如表3所示。

表3 HCl用量对硅树脂性能的影响

Table 3 The influence of HCl dosage on properties of silicone resin

$w(\text{HCl}):w(\text{Si—OR})$	水解后静置	放置后
0.200 00	浑浊凝胶	黏度增大
0.020 00	少量凝胶	黏度增大
0.002 00	分层略浑浊	无明显变化
0.000 20	无色澄清	依然澄清
0.000 02	无色澄清	依然澄清

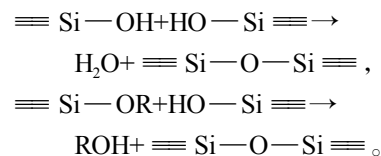
由表3可看出,当加入HCl与Si—OR的质量之比为0.002 00时,不容易出现凝胶现象。

### 2.1.4 水用量

有机硅氧烷在一定的条件下,可以发生水解反应和缩合反应,生成网络状凝胶结构,其水解反应式为



缩合反应有2种,反应式分别为



由这些反应式可以看出,在整个反应中,水既是反应物又是生成物。当水作为反应物时,会直接参与反应中,其用量的多少将决定生成的硅树脂的形态、化学结构以及分子量的大小。若加入的水量不足,硅氧烷水解不彻底,树脂中将会保留部分烷氧基,使树脂交联程度减小,且影响产品的其他性质(如储存稳定性等)。若加入的水量过多,硅氧烷能水解完全,分子链增长迅速,但容易导致凝胶。在已确定的其他最适条件下,改变 $\text{H}_2\text{O}$ 和Si—OR的质量之比,观察放置一段时间后树脂的变化,以确定最佳水加入量,所得结果如表4所示。

表4 水量对改性硅树脂性能的影响

Table 4 The influence of content of water on properties of modified silicone resin

$w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{Si—OR})$	1:3	5:3	10:3	15:3	20:3
树脂静置	无变化	无变化	分层略浑浊	浑浊	凝胶

由表4可知,当 $\text{H}_2\text{O}$ 与Si—OR的质量之比小于10:3时,有机硅树脂为透明液体,其特性黏度较低;当 $\text{H}_2\text{O}$ 与Si—OR的质量之比为10:3左右时,有机硅树脂的结构以线性为主,支化程度较低,可在室温下保存;当 $\text{H}_2\text{O}$ 与Si—OR的质量之比大于10:3时,缩聚反应时容易发生凝胶现象,难以得到稳定的硅树脂。

### 2.1.5 丙酮用量

硅醇浓度较高时,由于丙酮既溶于二甲苯又溶于水,且其极性较大,能溶解由甲基硅氧烷和苯基硅氧烷水解生成的高氨基含量的硅醇;同时,丙酮也增加了苯基三甲氧基硅烷和甲基二甲氧基硅烷水解生成的硅醇的溶解度,这2种硅醇处于同一相中,因此在盐酸的作用下,它们更容易发生共缩聚反应,待分子量增大到一定程度以后,转到二甲苯-丙酮相。经过试验发现,当 $w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{二甲苯}):w(\text{丙酮})$ 为8:4:1时,有机硅树脂的合成效果最好<sup>[6]</sup>。

### 2.2 聚氨酯改性条件的确定

为了比较改性硅树脂对竹基材料的硬度、韧性和附着力等性能的影响,本试验固定有机硅树脂的比例,改变聚氨酯加入量的比例,得到了不同聚氨酯含量的改性硅树脂,并测试了改性硅树脂对竹基材料的硬度、韧性和附着力等的影响,所得结果如表5所示。

**表5 不同量聚氨酯改性有机硅树脂的力学性能**  
Table 5 Mechanical properties of modified silicone resin clear paints with different PU contents

聚氨酯添加质量分数 / %	硬度	韧性 / (kg · cm)	附着力 / 级
5.0	4H	20	3
7.5	4H	20	3
10.0	3H	25	2
12.5	2H	35	1
15.0	1H	35	1
20.0	1H	40	1
25.0	1B	45	1

聚氨酯具有较好的黏接力和柔韧性,而有机硅树脂具有较好的硬度和机械强度。经过竹基涂装、室温表干、80℃烘烤后,随着聚氨酯在有机硅树脂中添加质量分数的增大,改性有机硅树脂的韧性和黏接力加强,但是其硬度和机械强度下降,柔韧性增强。从表5中可以看出,添加的聚氨酯质量为有机硅树脂质量的5%~25%时,竹基材料的硬度从4H下降到1B,附着力从3级下降到1级,韧性从20 kg · cm上升到45 kg · cm。

当加入聚氨酯的质量分数为12.5%时,80℃烘烤3h后,改性硅树脂竹基材料的综合性能良好,抗冲击强度达35 kg · cm,附着力为1级。

### 2.3 烘烤时间的确定

为了得出最佳的烘烤时间,对加入质量分数为12.5%的聚氨酯改性有机硅树脂涂布的竹基材料进行烘烤,一定时间条件下测定样条材料的硬度、韧性和附着力等性能参数,所得结果如表6所示。

**表6 质量分数为12.5%的PU改性树脂涂层在80℃下烘烤不同时间后的性能**

Table 6 Mechanical properties of film of modified resin with 12.5% PU content after being heated at 80℃ for different hours

时间 / h	附着力 / 级	韧性 / (kg · cm)	硬度
1	1	60	2B
2	1	40	1H
3	1	35	2H
5	1	35	2H
7	2	30	3H
10	2	25	3H

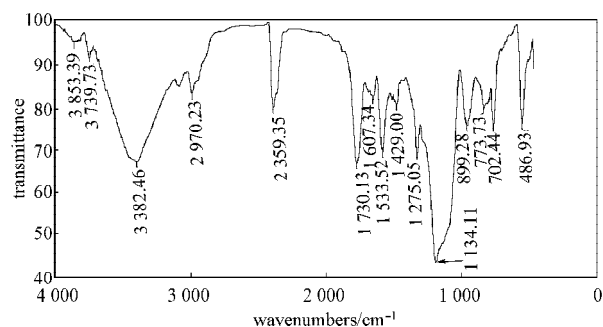
从表6中可看出,随着烘烤时间的加长,材料的附着力下降,硬度先下降后上升,抗冲击能力增强。综合考察各影响因素,发现烘烤3h后,材料的硬度、柔韧性、附着力较好。

### 2.4 固化剂对涂膜性能的影响

试验所用的固化剂为多异氰酸酯预聚物,其分子上含有2个—NCO基团,反应活性较大,易与有机硅树脂中的羟基反应。通过对涂料固化成膜后的性能测试可知,当固化剂用量较少时,涂膜的固化周期较长,并且涂膜的硬度较低,附着力也较低,无法满足耐高温要求;而当固化剂用量太多时,涂膜较脆。经综合比较,最终确定最佳固化剂用量为树脂总质量的24.5%。

### 2.5 红外表征

图1所示为聚氨酯改性有机硅树脂的傅立叶变换红外光谱图。



**图1 聚氨酯改性有机硅树脂的红外光谱图**  
Fig. 1 FTIR picture of polyurethane modified organic silicon resin

从图1中可看出,树脂的傅立叶变换红外光谱图中,在3382.46 cm<sup>-1</sup>附近出现了一NH—和一OH的特征吸收峰;在1730.13 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为一C=O羰基的特征吸收峰。由此可确定—NCO与—OH的确发生了反应,且生成了一NHCOO—基团,同时亦表明预聚物中含有一COOH基团。1134.11处的吸收峰为醚键的特征吸收峰,且有机硅中—Si—O—Si—基团的吸收峰与此重叠。

## 2.6 树脂涂膜耐化学腐蚀性能分析

硅树脂具有较好的耐化学腐蚀性能,为了研究改性树脂的耐化学腐蚀性,本试验将所制备的聚氨酯添加质量分数为12.5%的有机硅树脂制成涂层后,根据GB/T 1763—1979《漆膜耐化学试剂性测定法》中的相关要求,对涂层的耐盐酸、醋酸、苛性钠、氯化钠等化学试剂的性能进行了测定,所得试验结果如表7所示。

表7 改性硅树脂涂层耐化学性能试验结果

Table 7 The anti-corrosion properties of coating

腐蚀溶液	质量浓度/%	温度/℃	时间/d	结果
盐酸	10	25	7	无变化
醋酸	10	25	7	无变化
硫酸	10	25	7	无变化
苛性钠	15	25	7	无变化
氯化钠	35	25	7	无变化

从表7所示试验结果可看出,改性树脂的涂层在室温下能很好地抵抗质量分数为10%的盐酸、醋酸、硫酸,15%的苛性钠溶液,3.5%的氯化钠溶液的腐蚀作用。改性树脂竹基的涂层在几种溶液中浸泡7 d后,漆膜没有遭到明显的破坏,证明试验所得有机硅改性树脂涂膜具有很好的耐化学腐蚀性能。

## 3 结论

本试验以甲基二甲氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷为原料,通过水解、缩聚、分液和减压蒸馏4步合成了有机硅树脂,同时通过加入固化剂等物质对其进行了改性,然后将改性的有机硅树脂涂膜于竹基材料上,进行性能检测,可得到如下结论:

1) 以苯基三甲氧基硅烷与甲基二甲氧基硅烷为单体合成有机硅树脂的较佳条件为:两单体的体积之比为1.5,水解温度为55℃,水解时间为2.5 h, HCl与Si—OR的质量之比为0.002 00, H<sub>2</sub>O与Si—OR的质量之比为10:3,水、二甲苯以及丙酮的质量之比为8:4:1。在此条件下,有机硅树脂的合成效果最好,合成的树脂具较好的硬度、柔韧性和较快的固化速度。

2) 当聚氨酯加入量为树脂总质量的12.5%,固化剂用量为树脂总质量的24.5%,并于80℃条件下烘烤3 h,所得改性硅树脂竹基材料的综合性能良好。

3) 所合成的有机硅树脂的红外光谱分析表明,其在一Si—O—Si—有较宽的吸收峰。

4) 耐化学腐蚀性试验结果表明,较佳条件下合

成的有机硅改性树脂涂膜在几种酸性或碱性溶液中浸泡7 d后,漆膜没有遭到明显的破坏,具有很好的耐化学腐蚀性能。

将所得改性有机硅树脂应用于竹基材料的表面涂装,能使竹材具有高硬度、高刚能度、难霉变、阻燃性能强等特点。

## 参考文献:

- [1] 冯圣玉,张洁,李美江,等.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004:22-31.  
Feng Shengyu, Zhang Jie, Li Meijiang, et al. Silicone Polymer and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 22-31.
- [2] 李绍雄,刘益军.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002:56-67.  
Li Shaoxiong, Liu Yijun. Polyurethane Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 56-67.
- [3] 姜伟峰,赵士贵,张成国,等.聚氨酯改性有机硅的合成与性能[J].上海化工,2006,31(4):21-24.  
Jiang Weifeng, Zhao Shigui, Zhang Chengguo, et al. Synthesis and Properties of Polyurethane Modified Polysiloxane[J]. Shanghai Chemical Industry, 2006, 31(4): 21-24.
- [4] 杨颖霞,李永德.有机硅在聚氨酯中的应用[J].聚氨酯工业,2002,17(3):31-34.  
Yang Yingxia, Li Yongde. Application of Silicone in Polyurethane[J]. Polyurethane Industry, 2002, 17(3): 31-34.
- [5] 冯超,任碧野,王全,等.聚氨酯改性有机硅的制备方法与应用展望[J].广州化工,2010,38(8):6-7,22.  
Feng Chao, Ren Biye, Wang Quan, et al. Prospects of the Synthesis and Applications of Polyurethane Modified Organosilicones[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(8): 6-7, 22.
- [6] 郭斌,陈战利,高勇,等.常温固化有机硅/聚氨酯耐高温涂料的制备及性能研究[J].现代涂料与涂装,2009,12(8):19-20,25.  
Guo Bin, Chen Zhanli, Gao Yong, et al. Development of Ambient-Curable High-Temperature Organosilicone/Polyurethane Paint and Study on Its Performance[J]. Modern Paint and Finishing, 2009, 12(8): 19-20, 25.

(责任编辑:廖友媛)

