

正硅酸乙酯法乙烯基 MQ 硅树脂的结构及热性能研究^{*}

辛 帅, 孙 超, 马凤国^{**}

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东青岛 266042)

摘要: 以正硅酸乙酯, 六甲基二硅氧烷和乙烯基二甲氧基硅烷为原料, 通过水解缩聚反应制备了乙烯基 MQ 硅树脂, 采用 FT-IR、¹H NMR、²⁹Si NMR 和热失重方法研究了产物结构, 并利用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 和 Coats-Redfern 热分析方法求得了乙烯基 MQ 硅树脂在最大失重区的热分解动力学方程。

关键词: 正硅酸乙酯, MQ 硅树脂, 热分解, 动力学, 活化能, 机理函数

中图分类号: TQ264.1⁺7 文献标识码: A doi: 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.001

MQ 硅树脂是一种由单官能链节 ($R_3SiO_{0.5}$, M) 和四官能链节 (SiO_2 , Q) 组成的较为特殊的聚有机硅氧烷产品^[1], 一般认为其为双层三维结构的紧密球状体, 球心部分为以 Si-O 链相连的、具有较高密度、聚合度为 15~50 的笼状 SiO_2 结构, 球壳部分则为密度较低的 $R_3SiO_{1.5}$ ^[2]。MQ 硅树脂性质介于普通无机、有机高分子化合物之间, 具有普通树脂难以达到的耐高温、憎水和耐化学品等性能, 此外还有优异的电绝缘性能、机械性能、耐热性、柔韧性、成膜性和粘接性, 具有很高的工业应用价值, 从而被广泛应用于液体硅橡胶的补强填料、增粘剂、压敏胶、表面处理剂、个人护理品添加剂等领域^[3-4]。表面引入乙烯基后的 MQ 硅树脂对液体硅橡胶有更好的补强效果, 尤其对撕裂强度的提高效果明显。因此, 在封装材料的补强领域具有很好的发展前景和应用价值。MQ 硅树脂主要采用水玻璃法和正硅酸法合成。水玻璃虽然价低易得, 为大批企业所青睐, 但其在反应中易出现凝胶, 产率较低, 并会产生大量的废水^[5]。采用正硅酸乙酯法合成的 MQ 硅树脂, 平均摩尔质量可控并可以有效避免凝胶, 产率高。因此, 尽管成本较高, 仍有不少企业采用。本实验采用正硅酸乙酯法制备乙烯基 MQ 硅树脂, 并研究了其结构和热性能。

1 实验

1.1 主要原料及试剂

正硅酸乙酯 (TEOS): CP, 天津博迪化工股份有限公司; 六甲基二硅氧烷 (MM): 工业级; 乙烯基二甲氧基硅烷: 工业级; 异丙醇: AR, 天津博迪化工股份有限公司; 浓盐酸: AR, 烟台三和化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

1.2 MQ 硅树脂的合成

将一定量的去离子水、异丙醇、浓盐酸、正硅酸乙酯加入烧瓶中, 室温下搅拌一定时间后, 加入 MM 和乙烯基二甲氧基硅烷的混合物。升至一定温度, 继续反应一定时间后, 加入 MM 萃取, 静置分出水层, 产物水洗至 pH 值为 6~7。将其置于培养皿中, 在通风橱中静置一段时间。然后真空干燥, 最终得到白色粉末状的乙烯基 MQ 硅树脂。

1.3 测试与表征

红外光谱 (FT-IR): 采用 BRUKER 公司

收稿日期: 2015-11-06。

作者简介: 辛帅 (1992—), 男, 硕士, 主要从事硅树脂和硅橡胶研究工作。

* 基金项目: 四川省科技支撑计划, 大功率发光二极管封装液体硅橡胶关键技术研究与应用 (2015GZ0359)。

** 联系人, E-mail: fgma@qust.edu.cn。

的傅立叶红外光谱仪测定; ^1H NMR 和 ^{29}Si NMR 谱: 采用 BRUKER 公司的核磁共振波谱仪, 溶剂为氘代氯仿; TG 和 DTG 曲线: 采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司的热失重分析仪, 测试室温至 900°C , 在不同升温速率下 (5、10、15、20、30 K/min), N_2 氛围流速为 60 mL/min; 平均摩尔质量: 采用日本东曹公司 HLC-8320 型凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, 分析系统采用岛津 Prominence GPC, 淋洗剂为四氢呋喃, 流量 0.35 mL/min, 池温 40°C 。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

2.1.1 乙烯基 MQ 硅树脂结构的表征

图 1 是乙烯基 MQ 硅树脂的红外光谱图。

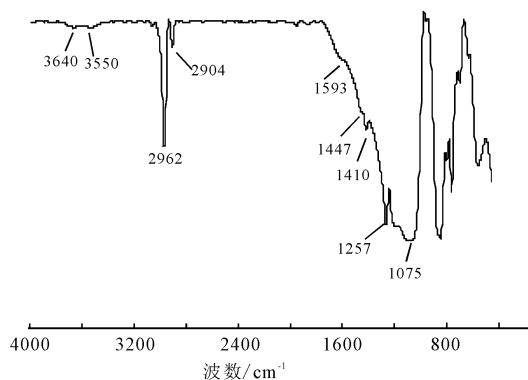


图 1 乙烯基 MQ 硅树脂的红外光谱图

由图 1 可知, 2962 cm^{-1} 处为甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 3059 cm^{-1} 处为乙烯基上 C—H 伸缩振动吸收峰, 1593 cm^{-1} 为乙烯基上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1257 cm^{-1} 处为 Si—C 键的振动吸收峰, $1130 \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si—O—Si 的特征吸收峰, 3550 cm^{-1} 处为羟基的吸收峰, 表明该工艺合成的乙烯基 MQ 硅树脂有极少量的羟基存在。

图 2、图 3 分别是乙烯基 MQ 硅树脂的核磁共振谱 (^{29}Si NMR) 和氢谱 (^1H NMR)。

由图 2 可知, 化学位移 $\delta = 8.122$ 、 11.578 处的峰归属于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}_{1/2}$ 结构; $\delta = -109.251$ 处归属于 SiO_2 结构; $\delta = 0.441$ 处归属于 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{ViO}_{1/2}$ 结构。

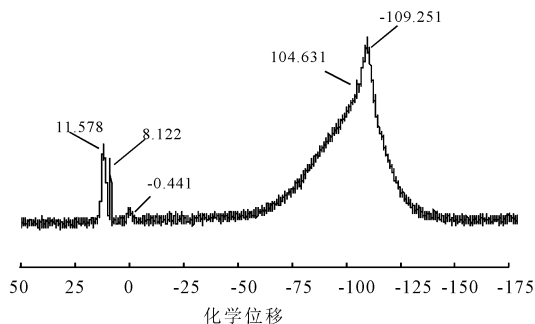


图 2 乙烯基 MQ 硅树脂的 ^{29}Si NMR 谱图

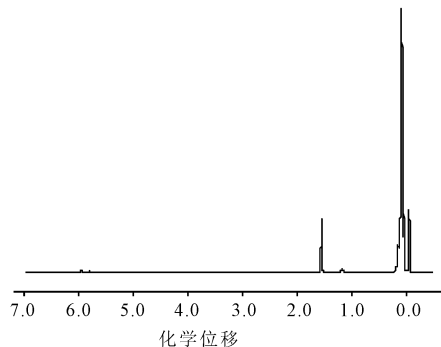


图 3 乙烯基 MQ 硅树脂的 ^1H NMR 谱图

由图 3 可知, 除少量的溶剂峰外, 其余峰均为硅树脂响应而产生。 $\delta = 0 \sim 0.20$ 处的峰归属于为 M 链节, 即 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}_{1/2}$ 上甲基的 H 号, $\delta = 1.56$ 处归属于 CDCl_3 中的水, $\delta = 5.70 \sim 6.20$ 处 3 个峰归属于乙烯基链节上的氢; $\delta = 1.20$ 处归属于残余乙氧基的甲基氢, $\delta = 3.80$ 处归属于乙氧基亚甲基氢。通过谱图面积, 算得 OEt 与 M 的量之比为 0.024。

2.1.2 乙烯基 MQ 硅树脂的热失重分析

根据氢谱峰的位置及面积, 计算出乙烯基 MQ 树脂中乙烯基封头与甲基封头的量之比 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}:\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5} = 9.4:1$ 。

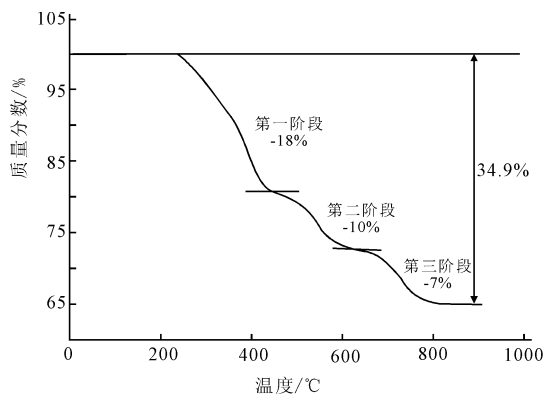


图 4 乙烯基 MQ 硅树脂的 TG 曲线

选取 15 K/min 升温速率时的数据 (见图 4), 根据热重法计算 M 与 Q 的量之比 (按式 1) 为 1.198。

$$M \text{ 与 } Q \text{ 的量之比} = \frac{\frac{(a+1)m_{\text{loss}}}{57+45a}}{\left[\frac{m_{\text{residual}} - \frac{36(a+1)m_{\text{loss}}}{57+45a}}{60} \right]} \quad (1)$$

式中, m_{loss} 为树脂损失的质量; m_{residual} 为树脂残存质量; a 为三甲基封头与含乙烯基封头的量之比, 此处 $a=9.4$; 36 为 M 和 M^{Vi} 中无机组分的摩尔质量; 45 为 M 中有机基团的摩尔质量; 57 为 M^{Vi} 中有机基团的摩尔质量。

综合分析得出乙烯基 MQ 硅树脂的结构: $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 、 SiO_2 的量之比为 1: 9.4: 8.68, 乙烯基质量分数为 1.5%。

2.1.3 GPC 分析

表 1 是产物的 GPC 分析结果。

表 1 乙烯基 MQ 硅树脂的 GPC 结果

项目	结果
$\bar{M}_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	3 811
$\bar{M}_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	6 657
$\bar{M}_z / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	12 470
\bar{M}_w / \bar{M}_n	1.747
\bar{M}_z / \bar{M}_w	1.873

由表 1 可知, 合成的乙烯基 MQ 硅树脂 \bar{M}_n 为 3 811 g/mol, \bar{M}_w 为 6 657 g/mol, 多分散指数为 1.747。

2.2 乙烯基 MQ 硅树脂的热稳定性研究

2.2.1 乙烯基 MQ 硅树脂的热分解过程

采用 TGA 评价乙烯基 MQ 硅树脂在 N_2 氛围下的热稳定性, 其在不同升温速率 (5、10、15、20、30 K/min) 下的 TG 曲线和 DTG 曲线分别见图 5、图 6。

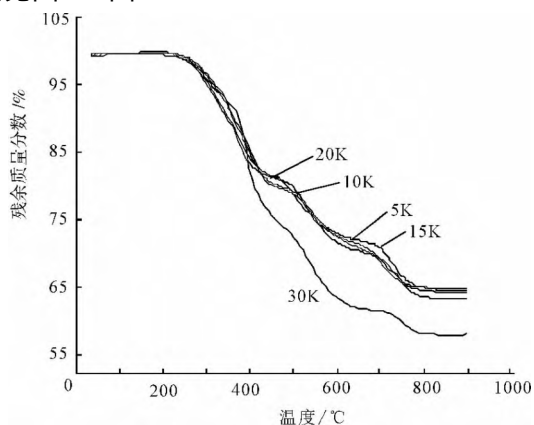


图 5 乙烯基 MQ 硅树脂的 TG 曲线

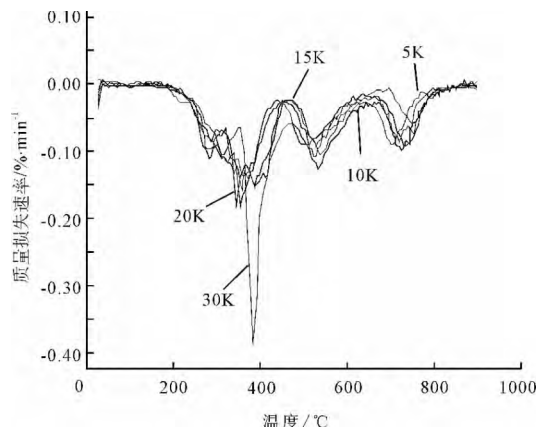


图 6 乙烯基 MQ 硅树脂的 DTG 曲线

由图 5、图 6 可知, 本实验所制备的硅树脂在 230°C 以下几乎无质量损失, 表明正硅酸乙酯法合成的乙烯基 MQ 硅树脂具有较好的初始热稳定性。由 DTG 曲线可知, 乙烯基 MQ 硅树脂的热分解分为 3 个阶段。在不同升温速率下的初始分解温度约 230°C, 是失重阶段的起点, 随温度不断升高, DTG 曲线中在 230 ~ 450°C 有 1 个最大的热分解峰, 硅树脂的质量损失 (约 18%) 主要发生在此; 第 2 个失重区在 450 ~ 650°C, 质量损失约 10%; 第 3 个失重区在 650 ~ 800°C, 质量损失约 7%。

2.2.2 乙烯基 MQ 硅树脂的热分解动力学分析

非均相体系在非等温条件下常用的热分解动力学方程式为式 2。

$$\frac{d\alpha}{dt} = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (2)$$

式中, α 为 t 时刻物质已反应的分数 %; β 为线性升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; A 为表观指前因子, S^{-1} ; E 为反应活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $f(\alpha)$ 为机理函数的微分形式。

基于式 2, 并结合 TG-DTG 曲线, 采用 Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 及 Coats-Redfern^[6] 等方法, 主要研究了乙烯基 MQ 硅树脂最大失重区 (第 1 阶段) 的热分解动力学。其中, 采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法, 能够在不考虑反应机理函数的条件下直接求解热分解活化能, 避免因为反应机理函数不同而产生的误差, 因此可用这 2 种方法检验其它方法的合理性^[7]。

Kissinger 方法是一种微分处理方法, 利用多个升温速率下 DTG 曲线峰值所对应的不同温度来计算活化能, 方程式见式 3, 式中, T_p 为加热速率为 β 时样品的峰值温度 (K), $i=1, 2, 3, \dots$ 。

$$\ln(\beta_i/T_{pi}^2) = \ln(A_k R/E_k) - E_k/RT_{pi} \quad (3)$$

该方法按照 T_p 与升温速率 β 之间的关系,用不同升温速率下 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,得到一条

斜率为 $-E/R$ 的直线,算得反应活化能 E ,再由截距 $\ln(AR/E)$ 算得指前因子 A 。相关数据见表 2。

表 2 乙烯基 MQ 硅树脂 (第 1 阶段) 热分解动力学数据

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	T_p/K	$(1/T_p) / (10^{-3} \cdot \text{K}^{-1})$	Kissinger 法 $\ln(\beta/T_p^2) / (\text{K}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	FWO 法 $\lg\beta$
5	630	1.5873	-11.2820	0.6990
10	635	1.5748	-10.6047	1.0000
15	645	1.5503	-10.2305	1.1761
20	649	1.5408	-9.9551	1.3010
30	658	1.5197	-9.5772	1.4771

根据 Kissinger 法,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,用最小二乘法得到拟合曲线,求得的乙烯基 MQ 硅树脂热分解活化能 E_1 为 196.902 kJ/mol,指前因子 A_1 为 $7.58 \times 10^{12}/\text{s}$,相关系数为 0.98。

Flynn - Wall - Ozawa 则是一种积分处理方法,将式 2 积分变换并采用 Doyle 近似,得式 4。

$$\lg\beta = \lg\{AE/[RG(\alpha)]\} - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (4)$$

根据 FWO 法,以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图,用最小二乘法得到线性拟合曲线,算得乙烯基 MQ 硅树脂热分解活化能 E_2 为 197 kJ/mol。2 种分析方法算得的活化能基本一致,可认为选用的热分解动力学方法较合理。

而 Coats - Redfern 是研究化合物热分解动力学机理及其模型的有效方法,通过对式 2 温度的积分,并对方程两边取对数可得到式 5。

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT \quad (5)$$

该方法是在不同升温速率条件下的 TG 曲线上取点,找出不同温度时样品所对应的剩余质量分数,算得其反应度 α ,将其代入 40 种热分解机理函数^[6,8-9] $G(\alpha)$ 中处理。根据 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 的直线关系,得到 E 值和 A 值,并与 Kissinger、FWO 法的结果比较,找出最接近的 E 值和 A 值,所对应的机理函数即为样品热分解机理函数。

根据热分解机理函数 $G(\alpha)$,选取乙烯基 MQ 硅树脂在 15 K/min 升温速率下第 1 分解阶段的数

据,经过计算发现机理函数 20 所得活化能 E_3 为 190.045 kJ·mol⁻¹,指前因子 A_3 为 $3.24 \times 10^{12}/\text{s}$,相关系数为 0.995。

表 3 不同分析方法的活化能数据

分析方法	$E_i/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(E_i - E_1)/E_i$
Kissinger	196.902	
FWO	197	0.00049
Coats - Redfern	190.045	0.0348

由表 3 可知,Coats - Redfern 法所得活化能与其它 2 种方法相近,可认为 Coats - Redfern 法的机理函数 20 是符合条件的,由此得乙烯基 MQ 硅树脂最大失重区的热分解动力学函数为 20 号函数 $G(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$,机理为三维扩散,反应级数为 1 级,将所得热分解机理函数 $f(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$,得到乙烯基 MQ 硅树脂最大失重区的热分解动力学方程 (式 6)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3.24 \times 10^{12}}{\beta} [-\ln(1 - \alpha)]^{-1} \exp\left(-\frac{2.286 \times 10^5}{T}\right) \quad (6)$$

3 结论

本实验制备的乙烯基 MQ 硅树脂结构为 $\text{Vi}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 和 SiO_2 的量之比为 1:9.4:8.68,乙烯基质量分数为 1.5%, \bar{M}_n 为 3 811 g/mol; 其热分解分 3 个阶段,初始分解温度为 230℃,分解结束温度为 800℃,总质量损

失率为 35%，最大分解区为 230 ~ 450℃，该温度区间内质量损失率为 18%；并采用 Kissinger、Flynn – Wall – Ozawa 和 Coats – Redfern 热分析方法求得了乙烯基 MQ 硅树脂最大失重区的热分解动力学方程。

参考文献

- [1] 赵陈超, 章基凯. 有机硅树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 697 – 700.
- [2] FUKUSHIMAM, A. Electroconductive silicone pressure – sensitive adhesive composition: US, 6991751 [P]. 2003 – 09 – 02.
- [3] 李茹, 张保坦, 陈修宁, 等. MQ 硅树脂合成及应用研究进展 [J]. 有机硅材料, 2010, 24(2): 107 – 112.
- [4] 黄文润. 液体硅橡胶 [M]. 成都: 四川科学技术出版

社, 2009: 270 – 271.

- [5] 黄伟. MQ 硅树脂的合成及含有 MQ 硅树脂的高分子多相体系 [D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 1998.
- [6] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 19 – 26, 126 – 131.
- [7] 刘涛. 乙烯基苯基聚倍半硅氧烷的制备及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
- [8] 卢林刚, 杨守生, 张燕, 等. 新型磷系阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂-2-氧代己内磷酰基-2-氧)苯的合成及热分解动力学研究 [J]. 化学学报, 2009, 67(14): 1696 – 1699.
- [9] 任元林, 程博闻, 张金树, 等. *N,N'*-二(5,5-二甲基-2-磷杂-2-硫代-1,3-二噁烷-2-基)乙二胺在空气中的热分解动力学研究 [J]. 化学学报, 2008, 66(9): 1123 – 1128.

Research on Structure and Thermal Properties of Vinyl-ended MQ Resin by Tetraethyl Orthosilicate

XIN Shuai, SUN Chao, MA Feng-guo

(Key Laboratory of Rubber-plastics Materials and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong)

Abstract: The vinyl-ended MQ silicone resin was synthesized by tetraethyl orthosilicate, hexamethyldisiloxane and dimethylvinylethoxysilane via hydrolysis and condensation. The structure of vinyl-ended MQ silicone resin was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ²⁹Si-NMR and TGA. The thermal decomposition kinetics was derived by thermal analysis of Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Coats-Redfern, and thermal decomposition kinetics equation of vinyl-ended MQ silicone resin in maximum degradation area was defined.

Keywords: tetraethyl orthosilicate, MQ silicone resin, thermal decomposition, dynamics, activation energy, mechanism of function

行业动态

2023 年全球硅橡胶市值将增至 128 亿美元

根据全球市场洞察力 (Global Market Insights) 公司 2016 年 4 月 28 日发布的研究报告, 全球有机硅弹性体市场规模预计将达到 2023 年 128 亿美元。相对于其它弹性体, 由于拥有优越的机械和化学性质, 应用市场积极的增长前景可能会推动有机硅弹性体市场规模到 2023 年达超过 150 万吨。

延长的寿命和宽的操作温度范围、低的毒

性、低可燃性、低烟密度、对化学品和溶剂的惰性、对石油和燃料的抗拒性和高的生产率是有助于行业渗透的某些关键属性。强劲的研发重点针对应用开发, 创建了增长机会。高温硫化 (HTV) 硅橡胶弹性体市场规模预计从 2016 年到 2023 年的年均增长率为 5.2%。室温硫化 (RTV) 行业营业收入预计到 2023 年将超过 13 亿美元。有机硅弹性体市场份额占整体有机硅行业超过 45%。有机硅可以转变成多款产品, 其中包括粘合剂、涂料、密封胶、润滑油和树脂。

(钱伯章)