



三聚氰胺甲醛树脂改性羟基封端 聚二甲基硅氧烷的性能

董月本, 裴克梅

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 为了提高羟基封端的聚二甲基硅氧烷的热稳定性, 采用三聚氰胺甲醛乙阶预聚体对羟基封端的聚二甲基硅氧烷进行改性, 以热重和红外分析改性前后的聚二甲基硅氧烷, 同时考察三聚氰胺与甲醛物质的量比、pH 值、温度以及催化剂种类等因素对改性产物储存稳定性以及游离甲醛含量的影响。结果表明: 当三聚氰胺/甲醛物质的量比为 1:3、pH 值为 8.5、温度为 80.0 °C 及催化剂为乙醇胺时, 聚二甲基硅氧烷的失重率由改性前的 350.0 °C 完全失重, 降低至改性后的 370.0 °C 失重 50.00%, 且改性物的溶液稳定, 游离甲醛的含量仅为 0.68%。

关键词: 羟基封端甲基硅氧烷; 三聚氰胺甲醛树脂; 乙阶预聚体; 热稳定性; 游离甲醛含量

中图分类号: TQ323.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0532-05

Study on properties of hydroxy-terminated polydimethylsilane modified with melamine-formaldehyde

DONG Yueben, PEI Kemei

(Chemistry Department, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the thermal stability of hydroxy-terminated polydimethylsilane, hydroxy-terminated polydimethylsilane was modified with melamine formaldehyde B-stage prepolymer. Thermogravimetric and infrared analysis were conducted on polydimethylsiloxane before and after modification. The effect of molar ratio of melamine and formaldehyde, pH value, temperature and catalyst type on the storage stability and free formaldehyde content of modified products was studied. The results show that under the conditions of amount ratio of melamine/formaldehyde of 1:3, pH of 8.5, temperature of 80.0 °C, and ethanolamine as catalyst, the weight loss rate situation of polydimethylsiloxane changes from 100% weight loss at the temperature 350.0 °C before modification into 50% weight loss at the temperature 370.0 °C. Besides, the modified solution is stable and the content of free formaldehyde is only 0.68%.

Key words: hydroxy-terminated polydimethylsilane; melamine-formaldehyde resin; B-stage prepolymer; thermal stability; free formaldehyde content

0 前言

α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是 RTV 硅橡胶中重要的组成成分之一^[1], 其是以 Si—O 键

为主链且硅原子上连着甲基有机侧基的高分子化合物, 兼具无机和有机聚合物的特性。由于 Si—C 键具有共轭效应, 即使在 Si—C 键的键能 (318 kJ/mol) 要小于 C—C 键的键能的情况下, Si—C 键的稳定性仍

收稿日期: 2018-12-06 网络出版日期: 2019-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21673208); 浙江省自然科学基金项目 (LY16B070009)

作者简介: 董月本 (1993—), 男, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要从事黏剂制备与开发方面的研究。

通信作者: 裴克梅, E-mail: xiaopei027@sina.com

高于C—C键;因此,以Si—C键为主链的硅橡胶比以C—C键为主链的橡胶的热稳定性要高。但是现代科技的不断发展对硅橡胶的使用温度提出了更高要求,例如,电视机中的高压帽用硅橡胶在耐250.00℃高温以上才能使用,超音速飞机上的热空气导管要在300℃下长期使用^[2-4],这使具有耐高温阻燃性能的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷亟待开发。

目前,提高 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷耐热性能的方法已有研究报道。Zhong等^[5]将以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化物(DOPO)为主要成分的化合物与PDMS结合,因DOPO具有较高热稳定性从而可提高PDMS的热稳定性。Li等^[6]采用甲基膦酸二甲酯和季戊四醇为主要成分与PDMS反应,利用季戊四醇高热稳定性来提高PDMS的热稳定性。三聚氰胺甲醛树脂分子因其分子中三聚氰胺的分子量较高以及具有三嗪环大分子环,且含氮量大^[7],在受热时不易燃烧^[8-9]。因此,本文通过三聚氰胺甲醛树脂对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性,利用三聚氰胺甲醛树脂优异的阻燃性从而提高 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的耐热性能。

1 实验

1.1 实验材料

三聚氰胺(分析纯,杭州高晶精细化工公司); α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(工业级,江南纺织材料有限公司);甲醛(分析纯,杭州高晶精细化工公司);乙醇胺(分析纯,杭州高晶精细化工公司);氢氧化钾(分析纯,杭州高晶精细化工公司);氢氧化钠(分析纯,杭州高晶精细化工公司)。

1.2 实验仪器

DF-101S型集热式加热搅拌器(常州普天仪器制造有限公司);Nexus型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);PYRIS-1型热重分析仪(美国柏金—埃尔默公司);TG16-WS型离心机(长沙湘智离心机仪器有限公司)和SZCL-2型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

1.3 改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的合成

按计量将已称量好的甲醛、三聚氰胺和羟基封端的聚二甲基硅氧烷加入插有温度计、冷凝管和转子的250 mL三口烧瓶中,开动搅拌,加入碱性催化剂调节pH值,在水浴条件下反应至终点(即当反应液滴入清水中显云雾状时为反应终点),降温到室温后放料。

1.4 测试与表征

1.4.1 改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的FT-IR表征

采用压片法制备试样即在压制好的KBr片上,通过涂膜法对合成得到的三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行测试,用Nexus型傅里叶红外光谱仪进行表征分析,通过对红外光谱图的分析,推断出其内部结构。红外光谱扫描范围为4000~400 cm⁻¹。

1.4.2 游离甲醛含量的测定

根据GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》的规定进行测定,测定过程平行进行两次。具体操作:0℃下,将试样中游离甲醛,与半缩醛以及过量的亚硫酸钠溶液反应,消耗掉试样中游离甲醛和半缩醛;过量的亚硫酸钠则用碘溶液进行滴定;羟甲基磺酸盐采用碳酸钠溶液进行分解,再用碘溶液滴定亚硫酸钠。

1.4.3 热重分析

采用热重分析仪测定三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷样品的热重曲线。测试条件为N₂气氛下,升温速率10℃/min,升温范围25.0~800.0℃。

1.4.4 外观测定

目测,观察并记录合成产物由无色透明变为固体膏状的时间。

1.4.5 树脂混浊点测定

三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷反应,根据反应的程度,可以分为甲阶、乙阶和丙阶三个阶段。甲阶树脂就是指在凝胶点之前得到的产物;乙阶树脂是反应程度P接近凝胶点PC时的产物;丙阶树脂是高度交联后得到的不溶不熔体型缩聚物。其中通常将甲阶与乙阶树脂称为预聚物。

取1~2 mL反应到一定程度的树脂溶液加入到的装有200 mL冷水的250 mL烧杯中,若此时冷水中刚好出现白色丝状且可溶解的现象,说明反应程度略大于乙阶预聚体树脂的反应程度,此时的反应产物主要是二甲基醚产物。混浊点法能够较好的判断出反应程度的方法。此方法即简单又易操作。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对聚合物游离甲醛以及反应时间的影响

2.1.1 三聚氰胺/甲醛物质的量比对体系的影响

为了得到三聚氰胺与甲醛的较优物质的量比

($n_M:n_F$),以提高聚合物合成效率以及优化聚合物的性能,本实验在 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为20%、pH为8.5以及反应温度为80.0℃的条件下,探讨体系中三聚氰胺与甲醛的不同物质的量比下进行聚合,对聚合物性能的影响。

表1是物质的量比对合成树脂状态及游离甲醛含量的影响。从表1中可以得出:当三聚氰胺与甲醛的物质的量比为1:2时,聚合物出现分层,说明三聚氰胺没有完全参与反应,没有得到均一且稳定的液体;当三聚氰胺与甲醛的物质的量比为1:3时可以得到均一且稳定的液体,比例进一步增加时,产物溶液依然均一稳定;同时,随着甲醛用量的增加,游离甲醛的含量也不断增加。但是体系中游离甲醛的含量增加,这既不利于甲醛的充分利用也不利于后期产品的使用,同时甲醛对人体本身健康以及空气环境有较大的危害。综合考虑上述因素,本文认为采用三聚氰胺与甲醛的物质的量比为1:3较合适。

表1 不同物质的量比下合成树脂的状态及游离甲醛含量

$n_M:n_F$	温度/℃	pH值	聚合物状态	游离甲醛含量/%
1:1			分层	—
1:2			分层	0.42
1:3	80.0	9	均一	0.65
1:4			均一	1.65
1:5			均一	3.14

2.1.2 pH值对体系的影响

三聚氰胺与甲醛的物质的量比固定为1:3、 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为20%和反应温度为80.0℃的条件下,探讨了体系的酸碱度对乙阶预聚体反应终点的影响。

表2展示了不同pH值下合成反应的终点时间。从表2中可以得出(反应终点时间即混浊点):体系在不同的酸碱度下,其到达乙阶预聚体反应终点所需时间不同,且随着体系pH值越大,所需时间越长;体系pH值为弱酸性或中性时,聚合速度太快,同时在此条件下很容易形成氢键作用,使得聚合物形成凝胶化;当体系为强碱且pH值大于10时,体系中的甲醛的康尼查罗(Cannizzaro)反应(1)^[10]为主要反应:



这使得体系中参与聚合反应的甲醛减少,从而影响反应速度和效率。

另外,本文还研究了相同的 $n_M:n_F$ 和温度条件下,体系在不同pH值下游离甲醛的含量,如图1所

表2 不同pH值下合成反应的终点时间

$n_M:n_F$	温度/℃	pH值	终点时间/min
1:3	80.0	6	<10
		7	30
		8	50
		9	80
		10	>120

示。当pH值在6~9时,随着pH值的增大,体系中的游离甲醛含量减少;pH值在9~10时,随着pH值的增大,体系中的游离甲醛含量增加。结合酸碱度对反应终点时间影响,本实验反应所采用的pH值控制在8~9之间,优选出pH为8.5。

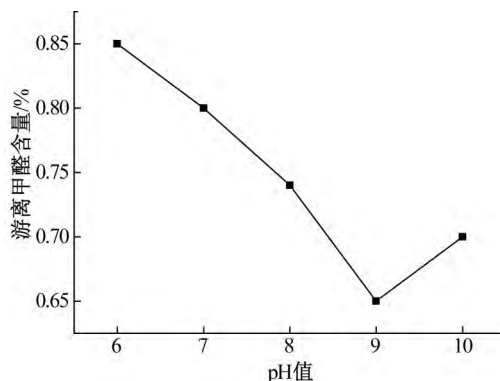


图1 不同pH值下合成树脂的游离甲醛含量

2.1.3 反应温度对体系的影响

在确定三聚氰胺与甲醛的物质的量比以及体系酸碱度后,进一步探讨了反应温度对反应终点的影响,如表3所示。从表3中可以得到,温度在50.0℃时,反应很慢,需要的反应时间大于180min,反应时间过长,反应效率低;当温度在90.0℃时,反应很快,35min就可以结束反应。

表3 不同反应温度下合成反应的终点时间

$n_M:n_F$	温度/℃	pH值	终点时间/min
1:3	50.0		>180
	60.0		120
	70.0	8.5	90
	80.0		65
	90.0		35

图2显示了相同的 $n_M:n_F$ 和酸碱度条件下,体系在不同温度下的游离甲醛含量。由图2可知,伴随着温度的升高,体系中游离甲醛的含量会出现先减少后基本不变的现象,这是因为反应温度低时,反应不完全,导致甲醛不能完全参与反应使游离甲醛含量高;当反应温度在90.0℃以及以上时,聚合反应速率过快,产物的稳定性降低。因此结合反应温度对乙阶预聚体反应终点以及体系中游离甲醛的含

量影响,综合考虑,本实验反应温度采用在 70.0~90.0℃之间,优选出反应温度为 80.0℃。

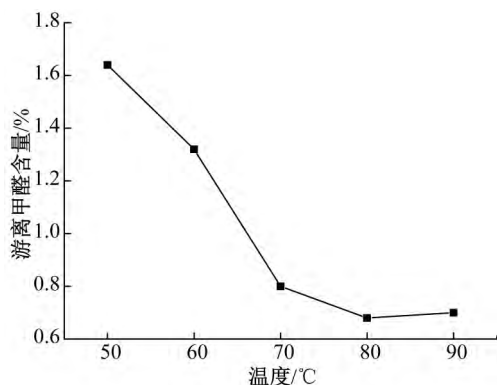


图2 不同反应温度下合成树脂的游离甲醛含量

2.1.4 催化剂种类对体系的影响

在三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3、 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20%、pH 值为 8.5 以及反应温度为 80.0℃的条件下,探讨了催化剂对反应的影响。表 4 中,从反应达到乙阶预聚体终点时间看,采用乙醇胺催化时反应稍快些,但与 NaOH 以及 KOH 两种催化剂时,反应时间差距不大,且都在适合时间内;从合成聚合物的稳定性看,催化剂采用乙醇胺时可以得到稳定的溶液,而采用氢氧化钠和氢氧化钾时得不到稳定的溶液。出现两种不同现象的原因是:碱性催化剂分为无机碱(NaOH 和 KOH)以及有机碱(醇胺类),它们在反应过程中调节 pH,无机碱能迅速的调节 pH 但随着反应的进行其 pH 值降低,导致反应后期速率加快且得到的产物稳定性大大降低;而有机碱作为反应体系的催化剂时,反应体系的 pH 值能够保持基本不变,这就使得反应得到的产物稳定性明显的延长^[11-12]。因此,为了得到稳定的聚合物产物,本实验碱性催化剂采用乙醇胺有机碱类催化剂。

表4 不同催化剂种类下合成树脂的终点时间

催化剂种类	$n_M:n_F$	温度/°C	pH 值	终点时间/min
乙醇胺				65
NaOH	1:3	80.0	8.5	68
KOH				73

从 $n_M:n_F$ 、反应温度、反应时间、pH 值以及催化剂种类影响因素方面得到制备乙阶预聚体聚合物的优化工艺条件: $n_M:n_F$ 为 1:3、反应温度为 80.0℃、反应时间为 65 min、pH 值为 8.5 以及碱性催化剂采用乙醇胺有机碱。

2.2 红外表征

图 3 是原料与改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧

烷红外光谱图。从图 3 中 a、b 和 c 的红外谱图中可得到:通过改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(c)与 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(a)以及三聚氰胺甲醛树脂(b)的红外图对比分析得到:1261 cm^{-1} 出对应于 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷中 Si—C 中 $\delta(\text{CH}_3)$ 的尖锐特征吸收峰;1361 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} 处对应于三聚氰胺甲醛中三嗪环的面内和面外伸缩振动吸收峰;1580 cm^{-1} 处为三嗪环中 $\gamma(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ 的特征吸收峰;2950 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰;1010 cm^{-1} 处为醚键($-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$)的伸缩振吸收峰,这就说明了三聚氰胺甲醛乙阶预聚体改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(c)中三聚氰胺甲醛的结构基团存在,并可以确定三聚氰胺甲醛树脂加入到了 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷这个体系中里面。

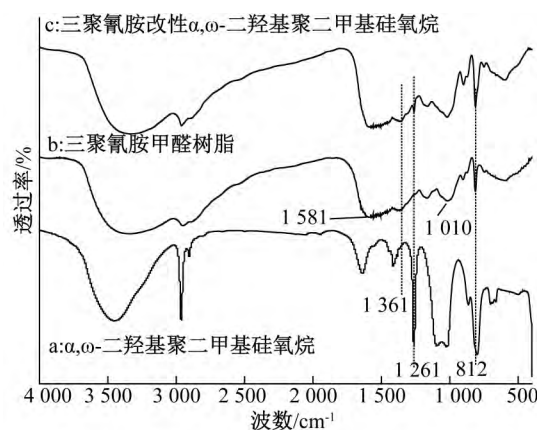


图3 原料与改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷红外光谱图

2.3 热重分析

图 4 是三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热失重谱图。从图 4 可以看出,样品的失重可大致分为 25.0~270.4℃、270.4~420.5℃、420.5~605.2℃和 605.2~800.0℃四个区域。第一区域(室温~270.4℃)共失重 24.35%,从 DTG 曲线上可以看出在 180℃左右质量损失最快,在这个温度区间内聚合物中体系中未完成反应的游离甲醛以及少量水分受热挥发或分解出来;第二区域(270.4~420.5℃)共失重 27.56%,从 DTG 曲线上可以看出在 355.0℃左右质量损失最快,出现这个极值点应该是未参与反应的未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷分解出来的甲醇、一氧化碳以及甲醛等小分子产生的^[8];第三区域(420.5~605.2℃)共失重 16.29%,从 DTG 曲线上可以看出在 485.0℃左右质量损失最快,在这个温度区域内聚合物中交联大分子大量的醚键发生断裂,释放处甲醛等小分子链段;第四区域(605.2~

800.0 °C)共失重 12.17%,在这个温度区域内聚合物中交联大分子发生炭化以及其他元素燃烧放出大量的热量。从 TG 曲线中可以得到在 370.0 °C 之前样品就失重近 50%,聚合物的最终成碳率为 19.63%。从聚合物的 TG-DTG 谱图分析中可以得到,单纯的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷分解温度在 355.0 °C,乙阶三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷在 370.0 °C 时其失重率才近 50.00%。其结果说明三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷相较于单纯的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热稳定性有所提高。

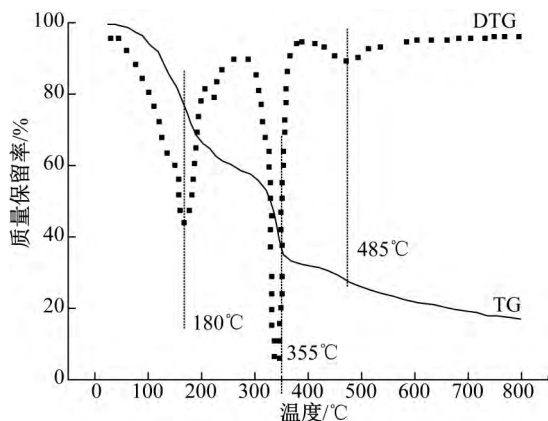


图4 三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热失重图

3 结 论

本文选取三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性,优化了改性聚合物的工艺条件,表征了改性后聚合物结构并进行分析,最后对改性聚合物进行热稳定性测试,主要得到以下结论:

a)三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性的最优化工艺条件为:三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3、 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20%、pH 值为 8.5 以及反应温度为 80.0 °C,催化剂采用乙醇胺有机碱以及乙阶预聚物反应时间为 65 min;

b)通过未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷以及三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体改性后的 FT-IR 谱图的对比,说明三聚氰胺甲醛树脂已加入到 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷这个体系中;

c)通过未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷以及三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体 TG-DTG 热稳定

性能的对比得到,未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的分解温度在 355.0 °C 而改性后的乙阶三聚氰胺甲醛 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷在 370.0 °C 时失重率才近 50%。明显提高了 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的热稳定性能。

参考文献:

- [1] 叶全明,王振波,王建红,等. 烷氧基封端硅油的合成及应用[J]. 杭州化工, 2017, 43(3): 17-21.
- [2] Baysal B M, Uyanik N, Hamurcu E E, et al. Styrene polymerization with a macroinitiator having siloxane units[J]. Journal of applied polymer science, 1996, 60(9): 1369-1378.
- [3] 曾军,胡新嵩. 太阳能组件用单组分室温硫化硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2017, 31(4): 263-267.
- [4] 魏乐愚,王程浩,游晶,等. 高性能航空 KH-CL-RTV-2 型硅橡胶胶粘剂的粘接工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(10): 5-7.
- [5] Zhong H, Wu D, Wei P, et al. Synthesis, characteristic of a novel additive-type flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(24): 10106-10112.
- [6] Li Q, Zhong H, Wei P, et al. Thermal degradation behaviors of polypropylene with novel silicon - containing intumescent flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(6): 2487-2492.
- [7] 马超,齐鲁. 改性三聚氰胺甲醛树脂增强纤维素膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 114-116.
- [8] Merline D J. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism[J]. Polymer Journal, 2012, 45(4): 413-419.
- [9] Ren Y, Yuan D, Li W, et al. Flame retardant efficiency of KH - 550 modified urea-formaldehyde resin cooperating with ammonium polyphosphate on polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151: 160-171.
- [10] 琚晓晖,齐鲁. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的性能[J]. 纤维复合材料, 2006, 1: 12-14.
- [11] 李双. 乙二醇体系下三聚氰胺-甲醛树脂的合成与表征[J]. 热固性树脂, 2017, 32(4): 6-10.
- [12] 崔举庆,谢明君,杨苏,等. 乙二醇醚增韧改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的性能[J]. 林业工程学报, 2017, 2(6): 10-14.

(责任编辑:刘国金)