



中空介孔硅负载 Karstedt 催化剂对无溶剂有机硅树脂固化性能的影响

裘珂俊¹, 戚栋明^{1,2}, 孙阳艺¹

(1.浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心,杭州 310018;

2.浙江省现代纺织技术创新中心,浙江绍兴 312000)

摘要: 利用微乳液法制备具有介孔结构和高比表面积的乙烷基中空介孔硅微球(Ethane hollow mesoporous silica sphere, EHMSs), 并以其为基体负载 Karstedt 催化剂制备 EHMSs-Karstedt 催化剂, 将 EHMSs-Karstedt 催化剂加入无溶剂有机硅树脂固化体系中, 考察该负载型催化剂在无溶剂有机硅树脂体系中的储存稳定性、催化潜伏性和固化后有机硅树脂的绝缘性能, 并分析固化温度、催化剂用量对有机硅树脂固化产物固化速率的影响。结果表明: EHMSs 对 Karstedt 催化剂具有良好的负载性; 在 55 °C 和 85 °C 热处理后, EHMSs-Karstedt 催化剂能保持较好的催化活性, 具有良好的储存稳定性, 其在树脂基体中分散良好, 且重新升温至 130 °C 仍可快速固化, 展现出良好的催化潜伏性; EHMSs-Karstedt 催化剂固化后所得树脂组分不变, 具有良好的绝缘性能; 通过改变 EHMSs-Karstedt 催化剂固化温度和催化剂用量, 可以调控有机硅树脂固化体系的速率, 满足有机硅树脂不同操作时间的需求。该研究可为提升催化剂在无溶剂有机硅体系中的应用提供一定的参考。

关键词: Karstedt 催化剂; 中空介孔硅; 固化; 无溶剂; 有机硅树脂

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 07-0516-09

引文格式: 裘珂俊, 戚栋明, 孙阳艺. 中空介孔硅负载 Karstedt 催化剂对无溶剂有机硅树脂固化性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2023, 49(4): 516-524.

Reference Format: QIU Kejun, QI Dongming, SUN Yangyi. Effect of hollow mesoporous silica loaded Karstedt catalyst on the curing properties of solvent-free silicone resin[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(4): 516-524.

Effect of hollow mesoporous silica loaded Karstedt catalyst on the curing properties of solvent-free silicone resin

QIU Kejun¹, QI Dongming^{1,2}, SUN Yangyi¹

(1.Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Ethane hollow mesoporous silica spheres (EHMSs) with mesoporous structure and high specific surface area were prepared by the microemulsion method, and the EHMSs-Karstedt catalyst was prepared by using them as a matrix. The EHMSs-Karstedt catalyst was added to the solvent-free silicone resin curing system, and the storage stability, catalytic latent property and insulation performance of the cured resin were investigated, and the effects of the curing temperature and catalyst amount on the curing rate of the cured silicone resin were investigated. The results show that EHMSs have good loading capacity for Karsted catalyst. After heat treatment at 55 °C and 85 °C, the EHMSs-Karstedt catalyst still maintains good storage stability, good catalytic activity, and well dispersion in the resin matrix. And when the temperature is raised to 130 °C, it could be cured rapidly, showing good catalytic latent properties. Besides, the obtained resin have excellent insulation performance. By adjusting the curing temperature and

收稿日期: 2022-12-02 网络出版日期: 2023-03-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51703203); 浙江省“尖兵”“领雁”攻关计划项目(2023C01200)

作者简介: 裘珂俊(1994—), 男, 杭州人, 硕士研究生, 主要从事生态纺织化学品方面的研究。

通信作者: 孙阳艺, E-mail: yangyisun@zstu.edu.cn

the amount of catalyst, the curing rate of silicone resin can be adjusted to meet the requirements of different operation times of silicone resin. This study can provide a new solution for improving the application of catalysts in solvent-free silicone systems.

Key words: Karstedt catalyst; hollow mesoporous silica; curing; solvent-free; silicone resin

0 引言

无溶剂有机硅树脂是以含乙烯基的聚二甲基硅氧烷作为基础树脂,含氢硅油作为交联剂,铂金属化合物作为催化剂的有机硅树脂体系^[1]。由于在配置时不使用有机溶剂,固化时不会产生气孔,所以制备的涂层具有优良的绝缘、耐热耐候和光学性能,因此无溶剂有机硅树脂作为绝缘漆,被广泛应用于航空航天、生物医学及新能源等领域^[2-6]。

通常,催化剂在无溶剂树脂固化过程中起着非常重要的作用。常规的铂催化剂活性较高,在较低的温度下就能引发加成固化反应,但储存稳定性差。以乙烯基硅氧烷与铂配位形成的 Karstedt 催化剂^[7-9],虽具有一定的储存稳定性,但随着固化反应的进行,有机硅树脂的黏度逐渐增大,降低了该类催化剂与基底的相容性,使得催化剂在反应介质中析出,形成不溶胶体^[10],从而丧失催化活性。因此,提升 Karstedt 催化剂类催化剂的相容性是无溶剂有机硅树脂用催化剂研究的重点。

不同于均相催化直接将催化剂与反应物结合形成不稳定的中间物,将 Karstedt 催化剂以浸渍、共沉淀和离子交换等方法负载在载体上得到负载型异相催化剂,并选择体系相容性好的载体,可显著提升传统 Karstedt 催化剂的相容性^[11]。目前无机催化剂载体主要有 Al_2O_3 ^[12]、 SiO_2 ^[13]、 MgO ^[14]、活性炭^[15]和氧化石墨^[16]等; SiO_2 介孔材料因其丰富的孔道结构,强大的负载能力和优异的化学稳定性,是最为广泛的催化剂载体,已被应用到溶剂型有机硅树脂体系中^[17]。然而,对于无溶剂型有机硅树脂体系,随着反应体系黏度增大,催化剂载体材料在树脂中的分散性和相容性也会变差,该问题仍是限制无溶剂有机硅树脂催化剂载体发展的主要原因。

本文针对无溶剂有机硅树脂催化剂储存稳定性的问题,以乙烷基中空介孔硅微球(Ethane hollow mesoporous silica sphere, EHMSs)为载体,负载 Karstedt 催化剂后得到 EHMSs-Karstedt 催化剂,研究了 EHMSs-Karstedt 催化剂在不同储存温度下的储存稳定性及其对无溶剂有机硅树脂固化体系的催化活性,测试了无溶剂有机硅树脂固化后的组分

变化及绝缘性能,并探究了无溶剂有机硅树脂固化速率随固化温度和催化剂用量变化的相关规律。该研究可为介孔硅负载 Karstedt 催化剂在无溶剂有机硅树脂体系中的应用提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

1,2-二(三乙氧基硅基)乙烷(BTEE,分析纯)、正硅酸乙酯(TEOS,分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯)、三乙胺(TEA,分析纯),购自阿拉丁试剂有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分析纯)和二氯甲烷(分析纯),购自无锡市展望化工试剂有限公司;稀醋酸(HAc,分析纯)、盐酸(HCl,分析纯)和无水乙醇(EtOH,分析纯),购自杭州高晶化学试剂有限公司;Karstedt 催化剂、聚甲基苯基乙烯基硅氧烷(TJ1173A,18 °C下黏度 27194.0 mPa·s)、聚甲基苯基硅氧烷(TJ1173B,18 °C下黏度 1692.0 mPa·s),购自于浙江博菲电气股份有限公司;所有实验均使用实验室自制的去离子水。

1.1.1 EHMSs 的制备

以 TEOS 和 BTEE 为硅源,CTAB 作为孔道模板,采用微乳液法制备 EHMSs^[18]。具体步骤为:量取 50.00 mL 去离子水于单口烧瓶中,加入 0.20 mL 的三乙胺,在 80 °C 水浴下磁力搅拌 30 min,然后加入 0.06 g CTAB 继续搅拌 60 min,将其作为反应液 A。取 3.75 mL 无水乙醇与 1.25 mL 稀醋酸液(pH 约 4)混合后,加入 0.45 mL TEOS 与 0.45 mL BTEE 的混合液,作为水解液 B,并将其置于 40 °C 水浴下搅拌 10 min 进行预水解。待水解液 B 到时间后,将水解液 B 快速加入到反应液 A 中,继续反应 12 h 后,产物用去离子水、无水乙醇交替洗涤 3 次。然后分散在 $V_{\text{HCl}}:V_{\text{EtOH}}$ 为 1:100 的混合溶液中,于 60 °C 磁力搅拌 5 h。重复上述过程两次,以除去表面活性剂。产物用去离子水、无水乙醇交替洗涤 3 次后,置于冻干机中干燥,最终得到产物。

1.1.2 EHMSs-Karstedt 负载型催化剂的制备

将 0.02 g 膏状的 Karstedt 催化剂分散在 20.00 mL 二氯甲烷中,加入 0.04 g 中空介孔硅球,经过 10 min 超声分散均匀后,在室温下搅拌 1 h。

随后通过旋转蒸发仪蒸除溶剂,将剩余产物真空干燥,最终得到 EHMSs-Karstedt 催化剂。

1.1.3 无溶剂有机硅树脂的固化

将一定量的 EHMSs-Karstedt 催化剂加入到 10.00 mL 基础树脂聚甲基苯基乙基硅氧烷中,

通过均质机分散均匀后,加入 12.00 mL 交联剂聚甲基苯基氢硅氧烷,继续均质分散 10 min,使两者混合均匀。将混合树脂放入一定温度的烘箱中,间隔一定时间取出立即测量其黏度,直至树脂完全固化。

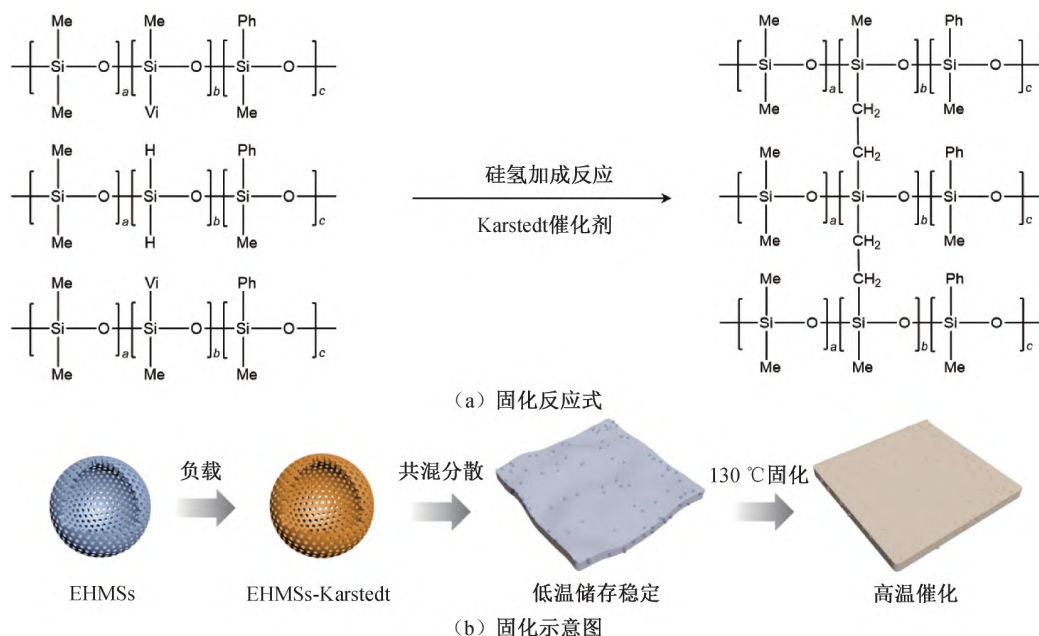


图1 EHMSs-Karstedt 催化剂催化有机硅树脂固化过程的反应方程式及示意图

注: a, b, c 表示不同聚合度; Me 表示甲基; Vi 表示乙基; Ph 表示苯基。

1.2 测试与表征

1.2.1 EHMSs 的形貌表征

将一定量的 EHMSs 分散在乙醇中,分别滴加到铜网和铝片上,室温放置干燥后分别采用透射电子显微镜(TEM, JEM-1230 型)和场发射扫描电镜(ZEISS GeminiSEM 500)观测 EHMSs 的内部结构和表面形貌。

1.2.2 EHMSs 的粒径测试

将 1.2.1 中配制的粒子分散液进一步稀释后,采用纳米激光粒度仪(DLS, Nano ZS, Malvern 公司)进行测试,测 3 次取最接近平均值的数据。

1.2.3 EHMSs 的比表面积和孔径表征

将 EHMSs 在真空条件下于 120 °C 脱气 12 h。比表面积采用全自动比表面及孔隙度分析仪(ASAP-2020-HD-88)测试,取吸附段相对压力 0.05 到 0.15 之间的数据;采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)方法计算微球的孔径;取等温线的吸附分支,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型计算微球的孔径分布。

1.2.4 EHMSs 的组分表征

将微球进行真空干燥后,与溴化钾混合进行压片。使用傅立叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 4700,

USA)对微球进行红外光谱测试,表征微球的组分;使用 SEM-EDS 能谱仪表征元素分布及其含量。

1.2.5 树脂的性能测试

使用聚四氟乙烯模具固化有机硅树脂,脱模后计算树脂的质量损失。将树脂样品裁剪成规格为 2.0 cm × 2.5 cm 的小块,使用固纬 LCR-819 高精度 LCR 测量仪测量样品在不同电流频率下的电容,计算得到相对介电常数 ϵ 。电容用式(1)计算:

$$C = \frac{\epsilon S}{4\pi k d} \quad (1)$$

其中: C 为电容, F; S 为电容极板面积(树脂块面积), m^2 ; k 为静电力常量, 8.987551×10^9 N; d 为电容极板间距(树脂厚度), m。

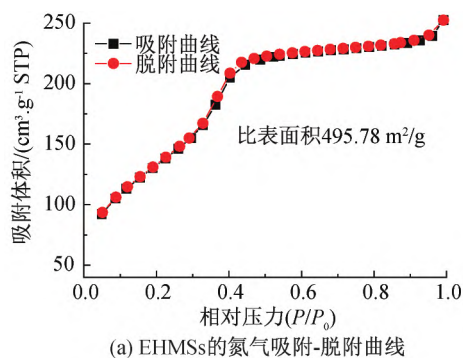
2 结果与讨论

2.1 EHMSs 的形貌及孔结构分析

图 2(a)~(d)为 EHMSs 的 TEM、SEM 和 DLS 图。从图 2(a)的 SEM 图可以看出,粒子整体都呈球形,表面较光滑;从图 2(b)的 TEM 图中可以看到粒子存在明显的壳层(灰度较深)和内部腔室(灰度较浅),壳层厚度约 20.00 nm,从壳层上可以看到清晰的垂直孔道结构;图 2(c)中存在部分破损的球,

从中可以明显看出粒子为中空结构;图 2(d)的 DLS 测试结果显示, EHMSs 的水合粒径约为 170.50 nm, 单分散系数 PDI 为 0.042, 表明粒径均匀, 表明合成的 EHMSs 具有良好的单分散性^[19]。

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为稳定剂和制孔剂^[20], 得到的中空结构纳米微球具有一定的介孔结构。通过全自动比表面及孔隙度分析仪表征 EHMSs 的比表面积及孔道情况。EHMSs 的氮气吸附-脱附曲线如图 3(a)所示, 从图中可以看出, 吸附-脱附曲线呈典型的 IV 型曲线, 当达到一定相对压力时, 由于孔道的毛细凝聚, 吸附量上升, 等所有孔道的毛细凝聚完成后, 曲线便会出现平台, 观察到等温线的滞后现象^[21]。测试结果显示, EHMS 的比表面积为 495.78 m²/g, 壳层中存在孔径为 3.15 nm、孔容为 0.39 cm³/g 的介孔孔道(图 3(b))。高的比表面积和丰富的孔道结构, 为 EHMSs 吸附催化剂提供了大量结合位点, 从而保证其具有优异的负载性能。



(a) EHMSs 的氮气吸附-脱附曲线

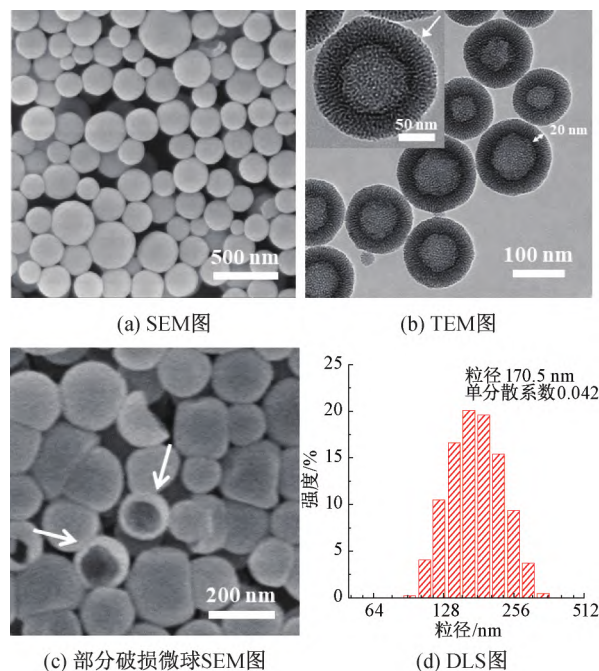
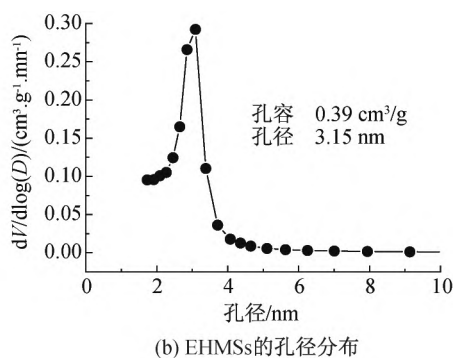


图 2 EHMSs 微球的 TEM、SEM 图及 DLS 图



(b) EHMSs 的孔径分布

图 3 EHMSs 的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布

2.2 EHMSs-Karstedt 催化剂的性能分析

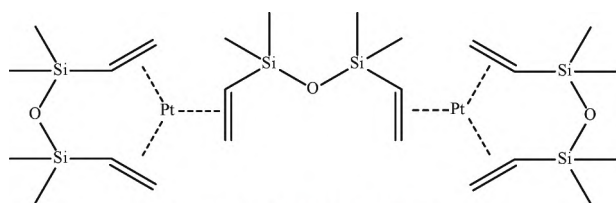
2.2.1 催化剂的分子结构

Karstedt 催化剂是硅氢加成反应中一类极为重要的催化剂。Karstedt 催化剂的分子结构如图 4(a)所示, 是由 3 个 1,3-二乙基四甲基二硅氧烷分子的碳碳双键与两个零价铂原子配位形成络合物, 通常呈膏状(图 4(b))。为了将 Karstedt 催化剂均匀负载至 EHMSs 上, 用二氯甲烷将其稀释配成溶液(图 4(c)), 将一定量的 EHMSs 加入稀释后的 Karstedt 催化剂二氯甲烷溶液中, 室温振荡混合一段时间后, 旋蒸、干燥、研磨后, 得到 EHMSs-Karstedt 催化剂。

2.2.2 催化剂组成及其元素分布

以红外光谱表征和元素能谱分析了 EHMSs-Karstedt 催化剂的组成及其元素分布。EHMSs 和 EHMSs-Karstedt 催化剂的红外光谱如图 5(a)所

示, 从图中可以看出, EHMSs 在 1050 cm⁻¹ 处出现明显的 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 在 1166 cm⁻¹ 处出现了 Si—C 键的弯曲振动峰^[22], 在 1272 cm⁻¹ 处对应 CH₂—CH₂ 的伸缩振动峰, 主要来自于 BTEE, 这表明所形成的 EHMSs 中 TEOS 和 BTEE 发生了共水解缩合, 形成有机-无机杂化的介孔硅框架结构^[19]。而 EHMSs-Karstedt 催化剂, 除了上述峰还在 1410 cm⁻¹ 处出现了 C=C 的伸缩振动峰, 主要来自于 Karstedt 催化剂中与 Pt 配位的 —CH=CH₂ 基团, 这表明 Karstedt 催化剂成功负载在 EHMSs 上^[23]。元素 Mapping 图如图 5(b)所示, 图中清晰地显示微球表面含有大量 C、Si、O 和 Pt 元素, 其中: C 的摩尔分数为 44.32%, O 为 35.54%, Si 为 22.17%, Pt 为 0.97%, 进一步表明 Karstedt 催化剂成功负载于 EHMSs 上。

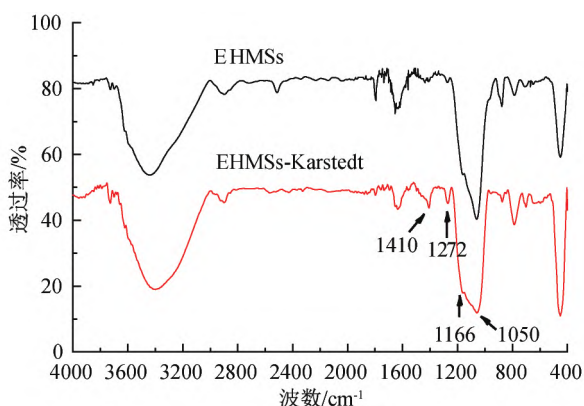


(a) Karstedt 催化剂的分子结构式

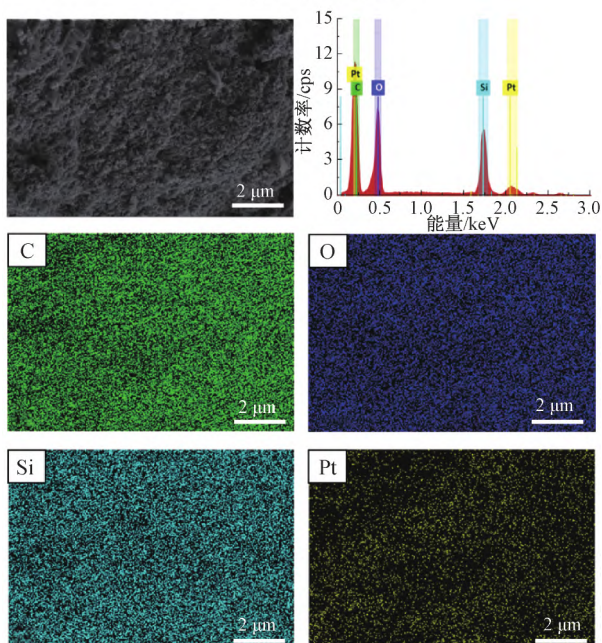


(b) Karstedt 催化剂原液照片 (c) Karstedt 催化剂二氯甲烷溶液照片

图 4 催化剂的分子结构式及外观形态



(a) FT-IR 光谱图



(b) 元素 Mapping 图

图 5 EHMSs-Karstedt 催化剂的 FT-IR 光谱图和元素 Mapping 图

2.2.3 储存稳定性

无溶剂有机硅树脂通常具有双组分, 催化剂与其中一种组分按比例配制好, 使用时将两种组分混合后进行固化使用^[24]。因此, 催化剂在组分中的储存稳定性是无溶剂有机硅树脂的关键。当前中国货物主要由棚车和铁路集装箱运输, 其中棚车内部温度可达 55 ℃, 而铁路集装箱内部的温度甚至可达 85 ℃^[25]。因此, 本文将 55 ℃ 及 85 ℃ 作为无溶剂有机硅树脂的热处理温度来进行 EHMSs-Karstedt 催化剂的储存稳定性研究。

通过不同储存温度下树脂的黏度变化来表征 EHMSs-Karstedt 催化剂的储存稳定性^[26], 无溶剂有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线如图 6 所示。当储存温度为 55 ℃ 时, 从图 6(a) 可以看出, 未加催化剂空白组、Karstedt 催化剂组、EHMSs-Karstedt 组的树脂黏度均处于 1200~1400 mPa·s, 其平均黏度分别为 1305、1276 mPa·s 和 1265 mPa·s。3 组的黏度差距较小, 表明 Karstedt 催化剂在 55 ℃ 下可以保持较低的催化活性, 经 EHMSs 负载后依然保持较低的催化活性^[27]。

将储存温度进一步提升至 85 ℃, 其黏度变化如图 6(b) 所示, 图中可以看出, 未加催化剂空白组的黏度从 270 mPa·s 增加至 342 mPa·s, 平均黏度为 297 mPa·s; Karstedt 组的黏度从 318 mPa·s 增加至 408 mPa·s, 平均黏度为 366 mPa·s, 且黏度具有一定程度的增加; 而 EHMSs-Karstedt 组的黏度仅从 258 mPa·s 增加至 318 mPa·s, 平均黏度为 292 mPa·s, 与未加催化剂空白组保持一致。3 组之间的黏度差异表明, 当体系温度增加到 85 ℃ 后, Karstedt 组的储存稳定性有所下降, 而 EHMSs-Karstedt 组依然保持很好的储存稳定性。

经密闭储存热处理后各样品宏观性状如图 7 (a)~(c) 及表 1 所示, 从中可以看出, 在 55 ℃ 和 85 ℃ 下储存 8 d 后, 未加催化剂空白组 (a)、Karstedt 组 (b) 和 EHMSs-Karstedt 组 (c) 均保持了较好的透明度, 背景上的文字清晰可见, 表明其在有机硅树脂体系中经过长时间的密闭储存后, 依然能够保持优异的相容性及分散性。

2.2.4 催化剂潜伏性

为了考察无溶剂有机硅树脂体系经高温密闭储存后, 是否仍保持活性, 将 2.2.3 中经热处理后的有机硅树脂置于 130 ℃ 烘箱中, 每隔 1 h 测定其固化过程中的表观黏度变化。3 组样品的黏度变化曲线如图 8 所示, 从图中可以看出: 随着固化时间增加,

未加催化剂空白组黏度一直保持在 $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下,无上升趋势;Karstedt 组在 5 h 左右黏度迅速上升;EHMSs-Karstedt 组在 10 h 左右黏度增速急剧上升。实验结果表明:经热处理后,未加催化剂空白组不会固化,说明催化剂是有机硅树脂固化的必要条件,而 Karstedt 组和 EHMSs-Karstedt 组能够正

常固化,但是 Karstedt 组低黏度的持续时较短,具有快速的催化活性;而 EHMSs-Karstedt 催化剂的固化速率略低于 Karstedt 催化剂,并且在出现拐点前一直处于低黏度的平台期,说明其具有优异的低温低活性、高温高活性的潜伏性。

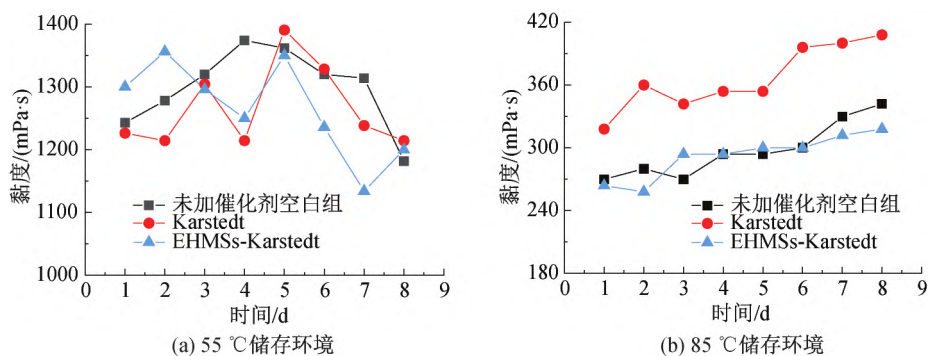


图 6 不同储存温度下无溶剂有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线

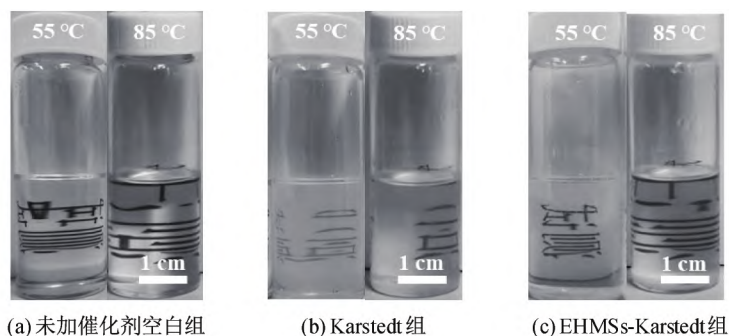


图 7 不同温度热处理后无溶剂有机硅树脂体系的图片

表 1 样品负载型催化剂性状观测统计

样品编号	催化剂类型	催化剂用量/%	固化温度/℃	观测性状	
				55 °C 储存温度	85 °C 储存温度
a	未加催化剂		130	澄清透明	澄清透明
b	Karstedt	2	130	较透明	较透明
c	EHMSs-Karstedt	2	130	澄清透明	澄清透明

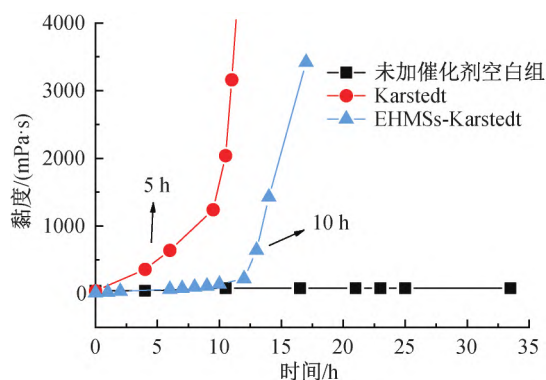


图 8 经热处理后无溶剂有机硅树脂 130 °C 固化过程表观黏度变化曲线

2.3 无溶剂有机硅树脂固化后的结构组分及绝缘性能分析

无溶剂有机硅树脂固化过程中,主要是烯烃硅烷中位于 1407 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键与基础树脂中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键,在催化剂作用下发生硅氢加成反应生成 $\text{Si}-\text{C}$ 键^[28-29]。用红外光谱分析了 Karstedt 组和 EHMSs-Karstedt 组固化后有机硅树脂的组分。两组固化后树脂的 FT-IR 光谱图如图 9 所示,从图中可以看出:经固化反应后,未找到烯烃硅烷中位于 1407 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}$ 双键,同时在 2160 cm^{-1} 和 896 cm^{-1} 处仅出现少量未反应的 $\text{Si}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰和变形振动峰,而在 1130 cm^{-1} 出现了高强度的

Si—C 的弯曲振动峰,表明硅氢加成反应的成功进行。通过对 Karstedt 组和 EHMSs-Karstedt 组固化有机硅树脂的红外峰积分,峰面积 $S_{\text{Si—C}}$ 与 $S_{\text{Si—H}}$

的比分别 3.26 和 9.35,表明 EHMSs-Karstedt 组固化的有机硅树脂残留的 Si—H 键含量更少,硅氢加成反应更完全。

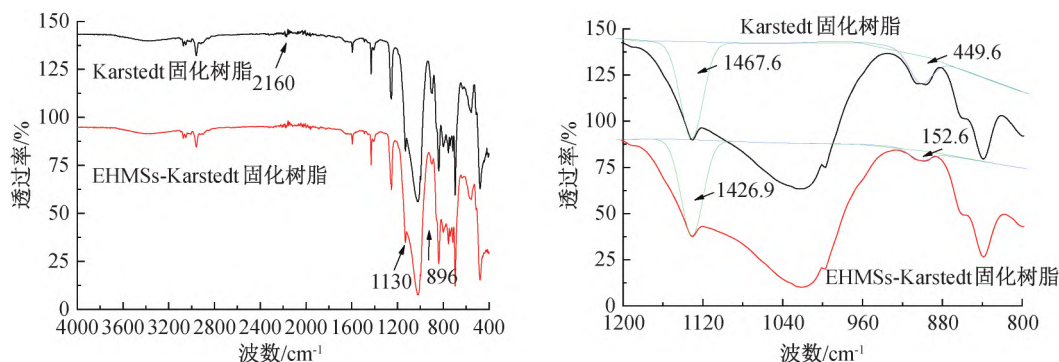


图 9 无溶剂有机硅树脂经固化反应后的 FT-IR 光谱图

无溶剂有机硅树脂的电绝缘性是其最为重要的性能。参考 GB/T 1409—2006《测量电气绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波波长在内)下电容率和介质损耗因数的推荐方法》的推荐方法,测试了固化后树脂的电容率,通过式(1)计算得到介电常数。无溶剂有机硅树脂固化后的电阻及性能测试结果如图 10 及表 2 所示,从中可知:Karstedt 组和 EHMSs-Karstedt 组固化得到的有机硅树脂,在室温下电阻

均大于 60 MΩ,展现出优异的绝缘性能;在 1~100 kHz 的条件下,Karstedt 组的介电常数在 2.07~2.25,EHMSs-Karstedt 组在 2.49~2.69,二者的介电常数均大于 2.00,说明其不但使用频率范围广,而且在高频电流环境下依然具有较好的绝缘性。上述的实验结果表明 EHMSs-Karstedt 催化剂的固化作用,对有机硅树脂的性能影响不大。



图 10 无溶剂有机硅树脂固化后的电阻测试照片

表 2 无溶剂有机硅树脂完全固化后的指标

指标名称	实验条件	Karstedt 组	EHMSs-Karstedt 组
密度/(g·cm ⁻³)	25 ℃	1.33	1.42
质量损失/%	130 ℃	-11.25	-8.27
电阻/MΩ	25 ℃	>60	>60
介电常数 ε	25 ℃, 1 kHz	2.10	2.54
	25 ℃, 5 kHz	2.08	2.50
	25 ℃, 25 kHz	2.07	2.49
	25 ℃, 50 kHz	2.09	2.51
	25 ℃, 100 kHz	2.25	2.69

2.4 无溶剂有机硅树脂固化过程中的影响因素优化

EHMSs 作为载体使得 Karstedt 催化剂具有很好的储存稳定性,同时具有低温下保持低催化活性、高温下快速催化的潜伏性。无溶剂有机硅树脂在固化时,往往要求其流动性好,黏度低,可操作时间稍

长。固化过程主要受反应温度和催化剂用量的影响,温度能够增加活化分子数量、催化剂能够降低反应活化能。因此,进一步研究了固化温度和催化剂用量对无溶剂有机硅树脂固化过程的影响。

2.4.1 固化温度

EHMSs-Karstedt 催化剂的有机硅树脂在

85 ℃条件下可储存长达 8 d 而保持低黏度状态,而在 130 ℃条件下仅 10 h 便出现拐点,黏度急剧上升。因此,本文在 85~130 ℃设置了 90、110 ℃和 120 ℃等不同温度梯次,以研究不同反应温度对无溶剂有机硅树脂固化过程的影响。催化剂的用量为体系总质量的 2‰(以质量分数计,下同)。

图 9 是不同固化温度下 EHMSs-Karstedt 催化剂有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线。当固化温度为 90 ℃时,黏度曲线即使在反应 88 h 后仍未出现拐点,黏度从初始的 120 mPa·s 仅增加至 891 mPa·s;当固化温度升到 110 ℃时,有机硅树脂的黏度迅速增大,曲线在 35 h 出现拐点,产生凝胶;而当固化温度继续升至 120、130 ℃时,黏度曲线更早出现拐点,分别为 24 h 和 10 h。由此可见,随着固化温度的升高,树脂的固化速率加快,黏度增加越明显,拐点出现更早,这表明固化温度对无溶剂有机硅树脂固化过程的速率影响极大^[28]。

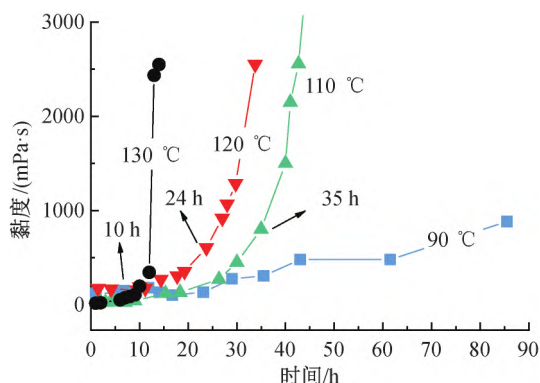


图 11 不同固化温度下 EHMSs-Karstedt 催化剂有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线

2.4.2 催化剂用量

除了固化温度,催化剂用量也是影响有机硅树脂固化过程的另一重要因素^[30]。因此,本文在 130 ℃条件下,考察了催化剂用量对无溶剂有机硅树脂固化过程的影响。图 12 是不同用量下 EHMSs-Karstedt 催化有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线。当不加催化剂时,有机硅树脂的黏度几乎不发生变化。随着催化剂的用量增加至 1‰,曲线在 25 h 出现明显的拐点;当催化剂用量进一步提升至 2‰,固化速率明显加快,拐点出现时间缩短至 11 h;然而当催化剂的用量继续增加到 4‰时,有机硅树脂的固化速率反而降低,拐点出现时间延后至 13 h。出现该结果可能是由于随着催化剂用量的增加,带入体系中的 Si—Vi 基团也增多,由于催化剂中 Si—Vi 基团含量较高,使得固化体系中

Si—H/Si—Vi 摩尔比小于 1,此时体系中可能存在乙烯基和乙烯基之间的反应,与乙烯基和硅氢基加成的反应形成竞争,副反应的增多影响正常反应进行,最终导致催化速率下降,同时过高的催化剂用量会大幅提高产品成本,削弱产品竞争力^[31]。

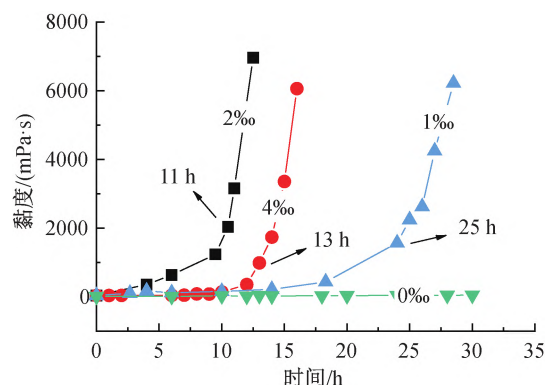


图 12 不同催化剂用量下 EHMSs-Karstedt 催化剂有机硅树脂固化过程表观黏度变化曲线

3 结 论

本文以微乳液法合成了具有高比表面积和介孔结构的 EHMSs,通过负载 Karstedt 催化剂制备 EHMSs-Karstedt 催化剂,并将其加入无溶剂有机硅树脂体系中,通过测量无溶剂有机硅树脂体系黏度变化反应催化剂的催化性能,研究 EHMSs-Karstedt 催化剂在不同环境温度下的储存稳定性及潜伏性,并系统探究固化温度和催化剂用量对 EHMSs-Karstedt 催化无溶剂有机硅树脂体系固化过程的影响,所得主要结论如下:

a)采用微乳液法成功制备了 EHMSs,其粒径约为 170.50 nm,比表面积为 495.78 m²/g,壳层中存在孔径为 3.15 nm、孔容为 0.39 cm³/g 的介孔孔道,对 Karstedt 催化剂具有良好的负载性,形成 EHMSs-Karstedt 催化剂。

b)EHMSs-Karstedt 催化剂在 55、85 ℃下具有良好的储存稳定性,并且经一定时间高温储存后,在 130 ℃下仍然能快速固化,保持较好的催化活性,表明其具有低温低活性高温高活性的催化潜伏性。

c)EHMSs-Karstedt 催化剂不影响无溶剂有机硅树脂的固化产物的组成及性能,所得产物具有优异的绝缘性能,在高频(1~100 kHz)范围内,其介电常数在 2.49~2.69。

d)调控无溶剂有机硅树脂固化温度和催化剂用量,可调控有机硅树脂固化体系固化速率,满足无溶剂有机硅树脂在不同使用场景下不同操作时间的需求。

参考文献:

- [1] 李美江, 侯新瑞, 吴化军. 无溶剂绝缘有机硅浸渍树脂研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(3): 191-196.
- [2] 王文旭, 黄冰玉, 谈利承, 等. 加成型液体硅橡胶的研究进展[J]. 应用化学, 2018, 35(9): 1005-1012.
- [3] 胡丹, 黄潇, 王静, 等. 加成型透明液体硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2018, 32(5): 393-396.
- [4] 韩小兵, 王子文, 李珍珍, 等. 有机硅封装胶的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(7): 21-25.
- [5] 袁霄, 周长伟, 王岩, 等. 有机硅压敏胶的研究与应用进展[J]. 中国胶粘剂, 2022, 31(8): 56-61.
- [6] 胡娟, 李文强, 张晓莲, 等. 2020 年国内有机硅进展[J]. 有机硅材料, 2021, 35(3): 63-86.
- [7] 黄利平. 加成型混炼硅橡胶用铂配合物催化剂的研制[J]. 有机硅材料, 2021, 35(2): 41-46.
- [8] 袁敬和, 姜其斌, 黎勇, 等. 无溶剂有机硅浸渍漆用铂催化剂[J]. 有机硅材料, 2008, 22(5): 300-302.
- [9] Karstedt B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopoly siloxanes; US 3775452 [P]. 1973-11-27.
- [10] 谢云飞, 饶秋华, 李瑜, 等. Karstedt 催化剂及其抑制剂的进展[J]. 工业催化, 2018, 26(9): 11-15.
- [11] 柯其宁, 代志鹏, 陈琛, 等. 铂催化硅氢加成反应研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(3): 992-999.
- [12] Fort Y, Silvestri A, Graindorge H. Unprecedented effects of solvent and temperature of preparation on hydrosilylation properties of alumina-supported platinum catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1996, 112(2): 311-316.
- [13] Miao Q J, Fang Z P, Cai G P. Silica-supported Karstedt-type catalyst for hydrosilylation reactions[J]. Catalysis Communications, 2003, 4(12): 637-639.
- [14] Jiménez R, López J M, Cervantes J. Metal supported catalysts obtained by Sol-gel in the hydrosilylation of phenylacetylene with R_3SiH organosilanes ($R_3 = Ph_3$, Ph_2Me , and $PhMe_2$) [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2000, 78(11): 1491-1495.
- [15] Marciniak B, Maciejewski H, Duczmal W, et al. Kinetics and mechanism of the reaction of allyl chloride with trichlorosilane catalyzed by carbon-supported platinum [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2003, 17(2): 127-134.
- [16] Rao F Y, Deng S J, Chen C, et al. Graphite oxide-supported Karstedt catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane[J]. Catalysis Communications, 2014, 46: 1-5.
- [17] 陈伟, 闫婉婉, 胡庆华. SBA-15 微球负载 Karstedt 催化剂制备及对硅氢加成反应动力学[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 419-424.
- [18] Sun Y Y, Mao Y J, Di N Y, et al. Core-template-free synthesis of molecularly ethane-bridged hollow mesoporous silica spheres from acid-hydrolyzed precursor [J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(33): 13997-14004.
- [19] 李嘉, 杨继福, 张潇天, 等. 基于中空草莓状微球的超疏水隔热涂层织物制备及性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 47(5): 649-657.
- [20] 许伟, 欧阳申坤, 王驹, 等. 具有微孔、介孔结构 SiO_2 空心球的制备[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 22-28.
- [21] 曾小龙, 孙志中, 丁冰. 二氧化硅微球负载 Karstedt 催化剂制备及催化 1-十八烯硅氢加成反应的研究[J]. 江西化工, 2020, 36(6): 17-21.
- [22] 毛贻静, 潘栋宇, 张潇天, 等. 原位成核生长法制备草莓状多级结构聚合物-有机硅复合微球[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(2): 174-181.
- [23] Croissant J, Cattoën X, Wong Chi Man M, et al. One-pot construction of multipodal hybrid periodic mesoporous organosilica nanoparticles with crystal-like architectures[J]. Advanced Materials, 2015, 27(1): 145-149.
- [24] 李冰, 彭丹, 牟秋红, 等. 无溶剂绝缘浸渍硅树脂的应用研究进展[J]. 山东科学, 2016, 29(4): 44-49.
- [25] 卫妍. 危险货物集装箱温度场的数值模拟[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2015: 19.
- [26] 方建国, 闫伟嘉, 陈昊, 等. 220 级环保型无溶剂有机硅树脂的研究[J]. 大电机技术, 2021(5): 69-73.
- [27] 周光红, 姜其斌, 李鸿岩, 等. 国产无溶剂有机硅浸渍漆 TJ1173 与进口漆的性能比较[J]. 绝缘材料, 2010, 43(1): 42-44.
- [28] 侯新瑞, 宋华锋, 刘美辰, 等. 无溶剂有机硅浸渍树脂合成及性能研究[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2020, 19(1): 21-27.
- [29] 谢志凯, 陈秀莹, 胡文斌, 等. 功能化金属有机骨架负载铂高效催化硅氢加成反应[J]. 分子催化, 2018, 32(6): 520-529.
- [30] 蒋大伟. 无溶剂有机硅浸渍树脂的制备及其性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2010: 19-22.
- [31] 李娟, 黄旭, 宋丽贤, 等. 有机硅灌封树脂用铂催化剂制备研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(7): 126-128.

(责任编辑:刘国金)