

环氧松香封端有机硅聚合物的合成及性能研究

游胜勇^{1,3} 戴润英^{2*} 董晓娜^{1,3} 李 玲¹ 湛开红¹ 陈衍华¹

(1.江西省科学院应用化学研究所,南昌 330096;2.江西农业大学理学院,南昌 330045;
3.江西省天树科技有限公司,南昌 330096)

摘 要 以松香为原料先制备了环氧松香酰氯,然后以二甲基甲酰胺为溶剂,与羟基硅油通过酰化反应合成了环氧松香封端有机硅聚合物。研究了反应温度和物料配合比对合成反应的影响,并对产物进行了红外光谱(FT-IR)分析和热失重分析。实验结果表明:环氧松香酰氯与羟基硅油的质量配合比为 2.2:1,吡啶用量为松香酰氯的 10% (wt,质量分数),反应温度 40℃,反应 3h 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率达到 90.1%,黏度达到 158.2mPa·s,环氧值达到 0.156mol/100g。红外光谱(FT-IR)和环氧值分析测试表明在环氧松香引入了聚硅氧烷结构,热失重表明环氧松香封端有机硅聚合物具有较好的热稳定性。

关键词 环氧松香,有机硅聚合物,酰化反应

Study on synthesis and property of epoxy rosin-terminated silicone polymer

You Shengyong^{1,3} Dai Runying² Dong Xiaona^{1,3} Li Ling¹ Chen Kaihong¹ Chen Yanhua¹

(1.Institute of Applied Chemistry,Jiangxi Academy of Sciences,Nanchang 330096;
2.College of Science,Jiangxi Agricultural University,Nanchang 330045;
3.Jiangxi Tianshu Limited,Nanchang 330096)

Abstract Epoxy rosin-terminated silicone polymer was prepared by acylation reaction of hydroxyl silicone oil and epoxy rosin chloride which was synthesized with rosin as raw material and used dimethylformamide as solvent. The effects of reaction temperature and material molar ratio on the reaction were studied, and the structure of product was characterized by FT-IR and thermogravimetry (TGA). The experimental results showed that when the epoxy rosin chloride and hydroxyl silicone oil mass ratio was 2.2:1, the amount of pyridine was 10% of rosin chloride (wt, the mass fraction), the yield of silicone polymer was 90.1%, the viscosity was 158.2mPa·s and the epoxy value reached 0.156mol/100g, under the reaction condition of 3 hours at 40℃. The Infrared spectroscopy (FT-IR) and epoxy value analysis showed that the epoxy rosin was introduced in polysiloxane structure, TGA indicated that the epoxy rosin terminated silicone polymers had good thermal stability.

Key words epoxy rosin, silicone polymer, acylation reaction

近年来,硅油由于具有优异的物理化学性能,其改性研究受到了广泛的关注^[1-3]。环氧改性硅油是众多改性硅油中的一种,环氧改性硅油是二甲基硅油分子中部分甲基(含侧基和端位)被环氧基取代后的产物^[4-5]。环氧基的引入又赋予其特殊的反应性、吸附性和交联性,使得改性硅油在树脂改性、涂料和整理剂等领域有较为广泛的应用^[6-8]。硅氢化加成是一类制备环氧改性硅油的常用方法,此法简便直接,但反应条件苛刻,成本较高^[9-10]。

松香作为一种廉价的可再生林产资源,是一类

具有三环菲骨架的含有二个烯键的一元羧酸,利用这两个活性基团进行改性研究,从而赋予松香具有所希望的性能,达到化学改性的目的。本研究以松香为原料,先氧化再酰氯化反应得到环氧松香酰氯,然后与羟基硅油反应生成环氧松香改性聚硅氧烷聚合物,由于在链中引入稠环结构,其固化产物的耐热性、力学性能以及耐化学腐蚀性能得到提高,可以作为塑料添加剂广泛使用,也扩大了松香这一可再生资源产品的应用领域,对提高松香产品的附加值等具有积极的意义。

基金项目:江西省科学院杰出青年基金项目(2016-JCQN-02);江西省专利产业化项目(20171BEM26002)

作者简介:游胜勇(1981-),男,硕士,副研究员,主要从事有机硅新材料研究。

联系人:戴润英(1983-),女,博士,讲师,主要从事精细化学品研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

松香(工业纯,酸值为 170),上饶市思楠树脂有限公司;对苯二酚(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;羟基硅油(工业纯,羟基含量 $\geq 8.5\%$,低黏度),实验室自制;冰乙酸、双氧水、三氯甲烷、甲苯、无水乙醇、草酰氯、三乙胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

精密电子称(JA21002 型),上海舜宇恒平科学仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(101-1AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),河南郑州科创仪器有限公司;旋转蒸发器(RE-52C 型),上海予华仪器设备有限公司;循环水多用真空泵(SHZ-DIII 型),郑州华特仪器设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700 型),美国尼高力公司;旋转黏度计(NDJ-5S 型),上海右一仪器有限公司;热重分析仪(Netschsta 449C 型),德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 环氧松香的制备

在 250mL 的三口烧瓶中加入冰乙酸,然后加入纯化的松香,加热溶解,然后用恒压滴液漏斗缓慢滴加双氧水,滴加完后升温回流 2h,温度控制在 120~130℃,实验结束后用三氯甲烷萃取分液,干燥,除去溶剂即制得环氧松香。

1.2.2 环氧松香改性羟基硅油的合成

向附有温度计、机械搅拌器及分水器(上接球形冷凝管)的 250mL 三口烧瓶中加入环氧松香和溶剂甲苯,加热溶解后,加入草酰氯,反应 2~3h 后再加入三乙胺、自制羟基硅油,升高温度至 60℃反应 2~3h,过滤掉沉淀物,所得滤液采用旋转蒸发器(RE-52C 型,上海予华仪器设备有限公司)真空旋转除去溶剂和低沸物,即制得环氧松香封端有机硅聚合物。

1.3 样品的测试

按照 GB 6 743—1986 标准对样品的酸值进行测定。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet-6700 型,美国尼高力公司)对样品进行测试,在红外灯照射下,将纯化样品均匀涂抹于溴化钾晶片上。采用盐酸-丙酮法^[11]测定样品中的环氧值,盐酸与丙酮的体积配合比为 1:40,用 0.2mol/L 的氢氧化钠标准液标定。采用旋转黏度计(NDJ-5S 型,上海右一仪器有限公司)对样品的黏度进行测试,1000r/min 转速,每个样品测试 3 次,取平均值。

耐热残留量测定:在 240℃加热 2h 条件下,测定环氧松香封端有机硅聚合物的失重率^[12]。环氧松香封端有机硅聚合物经固化处理后,采用热重分析仪(Netschsta 449C 型,德国耐驰仪器制造有限公司)对样品进行综合热性能分析, N_2 气氛,升温速率 10℃/min,测试温度范围 45~800℃,样品测试前先固化处理。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

松香树脂和松香封端有机硅聚合物的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,谱线(b)在 3030 cm^{-1} 处附近出现了环氧基的特征吸收峰,在 1050 cm^{-1} 处附近出现了 Si—O—Si 特征吸收峰,并且羰基峰也发生了位移现象,羰基所接的基团发生了变化,说明松香树脂与羟基硅油进行了反应。

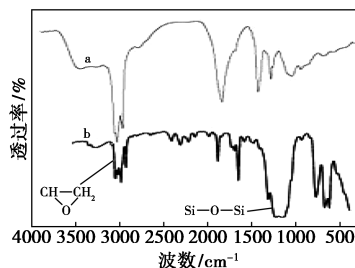


图 1 松香树脂(a)和松香封端有机硅聚合物(b)的 FT-IR 谱图

2.2 热稳定性分析

环氧松香封端有机硅聚合物固化后的 TGA 曲线见图 2。从图可以看出,固化物的起始分解温度为 350℃,失重率约 88%,最大分解温度约 550℃,表明聚合物固化的耐热和耐氧化性能优异。主要是由于经环氧松香改性后,其固化体系的交联密度增加,高键能的—O—桥接基团和环状结构的引入提高了环氧松香封端有机硅聚合物的热稳定性。

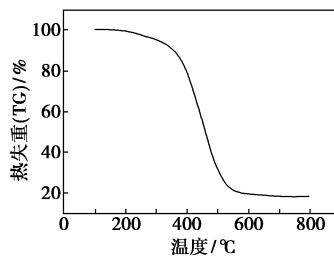


图 2 环氧松香封端有机硅聚合物固化后的 TGA 曲线图

2.3 反应温度对样品产率、黏度和环氧值的影响

在松香酰氯:羟基硅油的质量配合比为 2.2:1,吡啶用量为松香酰氯的 10%(wt,质量分数,下同),

不同温度反应 3h 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值见表 1。从表 1 可知,随着温度的升高,松香封端有机硅聚合物的产率呈升高态势,环氧值呈降低态势,黏度则呈升高态势;当温度升至 40℃ 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率达到 90.1%,黏度达到 158.2mPa·s,环氧值为 0.156mol/100g;若继续升高反应温度,则产率的变化幅度较小,表明松香酰氯与羟基硅油的酰化反应已趋于完全,这可能是由于在高温下,环氧酰氯的副反应发生,造成环氧值的降低。由此可知,酰化反应的适宜温度为 40℃,此时的黏度也适合。

表 1 不同反应温度松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值

反应温度/℃	产率/%	黏度/(mPa·s)	环氧值/(mol·100g ⁻¹)
10	70.2	86.4	0.160
20	80.3	96.5	0.162
30	86.7	106.4	0.155
40	90.1	158.2	0.156
50	90.0	160.0	0.138
60	90.3	162.3	0.121
70	90.3	163.5	0.120

2.4 原料配合比对样品产率、黏度和环氧值的影响

在反应温度 40℃,吡啶用量为松香酰氯的 10%,松香酰氯与羟基硅油不同配合比,反应 3h 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值见表 2。从表 2 可知,当松香酰氯:羟基硅油配合比为 1.0:1 时,松香封端有机硅聚合物的产率较低,环氧值也低;随着松香酰氯用量的增加,产率呈增加态势,环氧值进一步升高;当松香酰氯:羟基硅油的配合比为 2.2:1 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率达到 90.1%,黏度达到 158.2mPa·s,环氧值为 0.156mol/100g;在松香酰氯:羟基硅油 > 2.2:1 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率升高不明显,这是由于反应中的松香酰氯过多时有可能发生其他的副反应,对反应没有明显的贡献。

表 2 不同原料配合比松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值

原料配合比 (松香酰氯:羟基硅油)	产率/ %	黏度/ (mPa·s)	环氧值/ (mol·100g ⁻¹)
1.0:1	50.6	102.6	0.138
2.0:1	70.3	146.5	0.143
2.2:1	90.1	158.3	0.156
2.3:1	90.3	160.6	0.154
2.5:1	90.6	160.1	0.157

2.5 反应时间对样品产率、黏度和环氧值的影响

在松香酰氯:羟基硅油的配合比为 2.2:1,吡啶用量为松香酰氯的 10%,反应温度为 40℃,不同反应时间条件下,松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值见表 3。从表 3 可知,在既定的反应条件下,反应时间对酰化反应有影响,当反应时间小于 3h 时,转化率随反应时间的延长而逐渐提高,环氧值在增加,黏度在增加;在反应时间为 3h 条件下,松香封端有机硅聚合物的产率达到 90.1%,黏度达到 158.2mPa·s,环氧值为 0.156mol/100g;当反应时间超过 3h 时,转化率变化不大,但环氧值出现了波动变化。因为短时间内,酰氯与硅羟基的酰化反应不完全,延长反应时间,酰化反应进行完全,但是延长反应时间后,可能发生环氧的开环等副反应,影响其环氧值。考虑对产物的综合技术指标的要求,反应时间控制在 3h 左右。

表 3 不同反应时间松香封端有机硅聚合物的产率、黏度和环氧值

反应时间/h	产率/%	黏度/(mPa·s)	环氧值/(mol·100g ⁻¹)
1	45.6	82.6	0.108
2	66.3	126.5	0.113
3	90.1	158.3	0.156
4	89.7	157.9	0.149
5	89.5	158.1	0.152

3 结论

(1)在松香酰氯:羟基硅油的配合比为 2.2:1,吡啶用量为松香酰氯的 10%,40℃ 反应 3h 条件下,制得的环氧松香封端有机硅聚合物的产率为 90.1%,黏度为 158.2mPa·s,环氧值为 0.156mol/100g,升高反应温度和提高原料配合比,其产率变化不大,环氧值升降幅度大。

(2)环氧值测定表明,松香酰氯与羟基硅油发生了酰化反应;FT-IR 分析表明,松香酰氯已经连接到羟基硅油的两端上;热重分析证实,环氧松香封端有机硅聚合物经固化处理后产物耐温性和抗氧化性能好。

参考文献

- [1] 田巍伟,贾秀平,刘振东.纺织品用有机硅的合成和应用[J].精细与专用化学品,2005,13(2):4-8.
- [2] 齐帆,李美江.硅油制备工艺与应用[J].化工生产与技术,2009,16(6):37-39.

(下转第 73 页)