

端硅烷基聚醚树脂的合成及其储存稳定性

严石静¹ 王 雷¹ 栾安博^{1,2} 麦裕良^{1,2}

(1.广东省石油与精细化工研究院,广州 510665;

2.广东省工业表面活性剂重点实验室,广州 510665)

摘 要 利用端羟基聚丙二醇与 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷在少量催化剂作用下的一步反应,成功合成端硅烷基聚醚树脂。端硅烷基聚醚树脂中较高的水分含量以及遗留在树脂中的高活性催化剂二月桂酸二丁基锡的共同作用导致其储存稳定性较差,通过加入除水剂乙烯基三甲氧基硅烷、使用中等活性催化剂和适度调增反应温度等手段,可确保合成时间较短的前提下,获得储存稳定性和硫化性能均良好的端硅烷基聚醚树脂,该树脂可作为环保型硅烷改性聚醚密封胶用基础聚合物。

关键词 端硅烷基聚醚,合成,储存稳定性,密封胶

Synthesis and storage stability of silyl-terminated polyether

Yan Shijing¹ Wang Lei¹ Luan Anbo^{1,2} Mai Yuliang^{1,2}

(1.Guangdong Research Institute of Petrochemical and Fine Chemical Engineering,
Guangzhou 510665;2.Guangdong Key Laboratory of Industrial Surfactant,Guangzhou 510665)

Abstract Silyl-terminated polyether was successfully synthesized by the one-step reaction between hydroxyl-terminated polypropylene glycol and 3-(trimethoxysilyl)propyl isocyanate in the presence of a small amount of catalyst. The storage stability of silyl-terminated polyether was not satisfying because of its relative high moisture content and the remaining highly active catalyst of dibutyltin dilaurate. Through adding water removal agent of vinyl trimethoxysilane, using catalyst with moderate activity and moderately raising reaction temperature, the synthetic reaction could be finished within a short time, and the resulting silyl-terminated polyether had both of good storage stability and vulcanization property. Therefore, this silyl-terminated polyether could be used as a base polymer of environment friendly silicone modified polyether sealant.

Key words silyl-terminated polyether, synthesis, storage stability, sealant

硅烷封端聚醚(SPE)树脂是一种以聚醚为主链结构,硅氧烷基团为端基的柔性聚合物,适合作为基础树脂制备涂料、弹性密封胶和胶黏剂^[1],尤其是密封胶。以 SPE 树脂为基础聚合物制备的密封胶集合了聚氨酯和硅酮密封胶的优势性能,呈现出环保性、可良好加工、施工性、广泛基材的粘接性、耐候性、防尘防污以及可涂饰性等优异的综合性能^[2-3],因此其在建筑、家装、交通运输及工业领域中具有广泛的应用。在日本、欧洲和美国市场,该类密封剂产品市场份额已经分别超过 55%、40% 和 25%^[4],但其在国内的发展相对滞后,市场占有率较低。

硅改性聚醚密封剂在国内发展不足的技术原因可归结为两方面,一是国内 SPE 树脂合成技术的成熟度不够;二是对密封剂配方的研制,特别是高性

能、功能性密封胶的研制不足。有关 SPE 树脂的研制,国外已有相对成熟稳定的工业化生产技术^[5-7],但国内目前仅有少数单位开展相关研究,已报道的合成方法大多采用硅氢加成法,涉及聚醚末端烯丙基化和硅氢加成,或聚醚分子链倍增和硅氢加成两个步骤^[8-10]。硅氢加成法过程繁琐,存在 SPE 树脂分子量分布指数变宽,或封端效率随聚醚分子量增大而降低、纯化困难等问题^[11-12]。针对现有合成技术的不足,本研究提出,采用高分子量的端羟基聚丙二醇与 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷在催化剂作用下的一步反应,合成得到 SPE 树脂;对树脂的储存稳定性进行评价,并探讨其中的影响因素,然后有针对性地制定改善储存稳定性的方法,使自制 SPE 满足弹性密封胶的制备和使用要求。

基金项目:广东省科学院创新驱动项目(2017GDASX-0858);广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金(20170002)

作者简介:严石静(1985-),女,博士,助理研究员,主要从事高分子合成与应用的研究。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

端羟基聚丙二醇 (PPG, 数均分子量 $M_n = 12000$, $D = 1.08$, 羟值 $= 10.0 \text{ KOHmg/g}$), 江苏巴德聚氨酯科技有限公司; 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷 (MSN, 96%), 3-氨丙基三甲氧基硅烷 (KH-540, 97%), 南京坤成化工有限公司; 二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 95%), 乙烯基三甲氧基硅烷 (A171, 98%), 上海麦克林生化科技有限公司; 二月桂酸二正辛基锡 (DOTL, 98%), 北京伊诺凯科技有限公司; 新癸酸铋 (Ⅲ) (MDL, 铋含量 20%), 天津希恩思奥普德科技有限公司; N - β -(氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷 (KH792, 97%), 广州泽昌化工有限公司。

1.2 端硅烷基聚醚 (SPE) 的合成

取 600g PPG 于 1L 三口烧瓶中, PPG 经 120°C 真空除水 2h 后通入氮气保护, 并自然冷却至 80°C , 而后强力搅拌下加入适量催化剂和 21.955g MSN, 混合物在氮气氛围和加热条件下持续搅拌数小时, 直到 MSN 中异氰酸酯基的傅里叶红吸收峰 ($\sim 2272 \text{ cm}^{-1}$) 检测不到。合成产物室温下密封保存。

1.3 表征与测试

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Tensor 27 型, 德国 Bruker 公司) 对样品进行测试; 采用超导核磁共振波谱仪 ($^1\text{H-NMR}$, Avance III HD 400 型, 德国 Bruker 公司) 测试样品结构; 储存稳定性采用加速测试方法^[13], 将密封保存的 SPE 树脂置于 70°C 恒温箱中, 观察树脂随时间的黏度变化情况, 或测试其黏度, 树脂在 70°C 中稳定储存超过 7d, 可认为树脂常温下能稳定储存 6m 以上; 采用卡尔费休测定仪 (KF-1A 型, 姜堰市银河仪器厂) 进行水分含量测定; 根据 GB/T 13477.5—2002 中手指接触表面的方法来测定样品的表干时间, 试样表面黏性消失所需时间即为表干时间; 采用旋转黏度计 (NDJ-8S 型, 上海精密科学仪器有限公司) 进行黏度测试。

2 结果与讨论

2.1 SPE 树脂的合成与表征

高分子量 ($M_n \geq 8000$) 的 SPE 树脂是制备综合性能良好的环保型硅改性聚醚密封胶的前提。本实验选用高分子量的 PPG 为起始原料, MSN 为封端剂, 0.2% (wt, 质量分数, 下同) DBTDL 为催化剂, 三者于 80°C 和氮气氛围下混合反应, 合成 SPE 树脂。SPE 树脂、PPG 和 MSN 的 FT-IR 谱图见图 1。

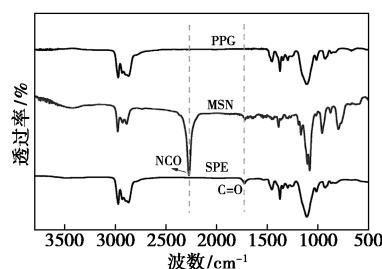


图 1 SPE 树脂、PPG 和 MSN 的 FT-IR 谱图

由图可见, 反应持续 4h 后, SPE 树脂无封端剂 MSN 的异氰酸酯 (NCO, 2272 cm^{-1}) 峰, 同时, SPE 树脂结构中出现了氨基甲酸酯中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的吸收峰, 位于 1725 cm^{-1} 处。相比原料 PPG 和 MSN, SPE 树脂的 FT-IR 谱图变化证实了异氰酸酯官能团与 PPG 末端羟基已完全反应。

SPE 树脂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。由图可见, 封端前后的聚醚树脂 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, SPE 树脂的主峰 (主链结构中的甲基、亚甲基和次甲基) 与 PPG 相差无异, 且末端 SiOCH_3 与主链上的质子峰发生了重叠, 在 $2.8 \sim 5.5$ 区间, SPE 树脂出现了氨基甲酸酯中 NH (4.89) 和临近氨基甲酸酯的亚甲基 (NCH_2) 的质子峰, 同时羟基峰 (3.94) 基本消失, 而在 $0.4 \sim 2.0$ 区域, SPE 树脂结构中 SiCH_2CH_2 上的两个亚甲基质子峰依次出现在 0.63 和 1.62 。上述结果证实反应按照预定路线成功合成了 SPE 树脂, 与 FT-IR 结果一致。

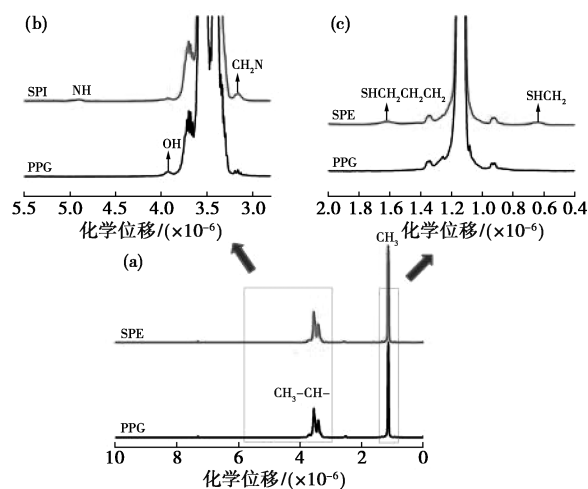


图 2 SPE 树脂与 PPG 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

(图 b 和图 c 为图 a 局部放大图)

2.2 SPE 树脂的储存稳定性及其改善方法

以 DBTDL 为催化剂合成得到的 SPE 树脂在 70°C 下密闭保存 2d 就已失去流动性, 储存稳定性较差。导致 SPE 树脂失去流动性的根本原因是 SPE 末端的甲氧基硅烷发生水解缩合形成交联网络, 而

SPE 树脂中的水分以及遗留的催化剂 DBTDL 均会促进硅氧烷的水解缩合。

为了明确水分含量对 SPE 树脂储存稳定性能的影响程度,测定了 SPE 树脂加入除水剂 A171 前后的水分含量及其储存稳定性。结果显示,加入 3 份 A171 的 SPE 树脂其水含量可由 0.21% 降至 0.12%^[14],同时 SPE 树脂在 70℃ 下稳定储存时间可由 2d 延长至 4d,但有明显增稠现象。加入除水剂可一定程度降低 SPE 树脂的水含量,从而减缓 SPE 末端硅烷的水解缩合反应,延长其储存稳定性,但其对 SPE 储存稳定性能的改善仍未达到实际使用要求。

遗留在树脂中的 DBTDL 与 SPE 树脂相容性好,很难从 SPE 树脂中除去,因此其残留于树脂中亦会恶化树脂的储存稳定性。为了进一步改善 SPE 树脂的储存稳定性,从改变反应体系中的催化剂组分着手,并考察不同催化剂组分对反应及其 SPE 树脂硫化和储存稳定性能的影响,结果见表 1。由表可见,反应体系无催化剂或含低活性 MDL 均不能在设定的 12h 内使封端反应完全,相应的 SPE 树脂虽然储存稳定性良好但表干时间过长,不适用作密封胶的基础树脂。使用中等活性催化剂 DOTL 或组合催化剂 MDL/DOTL(摩尔比为 1/1)虽然可以有效促进封端反应,也使 SPE 树脂具有较好的硫化性能,但在 70℃ 储存稳定性仍待提高。采用 MDL/DOTL(摩尔比为 2/1)作为催化体系,可使 SPE 树脂在 70℃ 下稳定储存超过 7d,并具有合适的表干时间,但合成反应到达终点的时间较长。

表 1 不同催化剂体系对 SPE 树脂合成反应终点、储存稳定性和表干时间的影响

聚合物 编号 ^①	催化剂 体系	反应 终点/h	70℃ 稳定储存 时间/d	表干时间/ min ^③
1	无	>12h ^②	>7,无明显增稠现象	>120
2	DBTDL	2	2	15
3	DOTL	4	7,有明显的增稠现象	19
4	MDL	>12h ^②	>7,无明显增稠现象	>120
5	MDL/DOTL=1/1	6	>7,有明显增稠现象	23
6	MDL/DOTL=2/1	12	>7,无明显增稠现象	25

注:①为所有 SPE 树脂中均加入 3% 含量的 A-171;②为反应时间设定为 12h,FT-IR 检测仍有明显的 NCO 特征吸收峰;③为 SPE 与 10% KH792、3% KH792 以及 1% DBTDL 组成胶料,测试该胶料的表干时间。

为了获得各方面性能都比较均衡的 SPE 树脂,继续对 SPE 合成反应条件进行微调。首先在聚合物 6 合成反应条件的基础上,升高反应温度到

90℃、100℃ 和 120℃,相应到达反应终点的时间分别为 8h、4h 和 2h,各反应温度下合成所得 SPE 与 KH792、KH540 和 DBTDL 组成胶料,室温硫化的表干时间分别为 20min、23min 和 60min。相比较而言,90℃ 对应的反应终点时间仍较长,而 120℃ 的反应温度虽然可以较大程度地缩短反应终点时间,但较高的温度易引起 SPE 树脂氧化降解,进而延长树脂的表干时间。因此,树脂的合成反应条件最终确定为:以 MDL/DOTL(2/1)为催化剂、反应温度和时间分别为 100℃ 和 4h。

在上述优化条件合成得到的 SPE 树脂加入 3 份 A171 后,在 70℃ 恒温环境中储存 7d,未发现有明显地增稠现象。为了进一步量化评价树脂的储存稳定性,对储存不同时间的 SPE 树脂进行黏度测试,结果见图 3。由图可知,SPE 树脂的初始黏度为 12.92Pa·s,随着 70℃ 恒温储存时间的延长,SPE 树脂黏度在前 4d 略微增加,对应的黏度为 14.33Pa·s,增幅为 10.9%,继续延长储存时间,SPE 树脂黏度变化趋于平衡,储存 7d 后对应的黏度为 14.36Pa·s,相比初始黏度增幅仅为 11.1%。SPE 树脂黏度在开始的 4d 内呈现小幅增加趋势,这可能是其中仍含有的少量水分以及催化剂一定程度上共同促进了硅氧烷端基的缩合,随时间继续延长,体系中水分含量减少,硅氧烷缩合受到抑制,SPE 树脂黏度变化随储存时间延长趋于平衡。另外,70℃ 恒温储存 7d 的 SPE 树脂黏度与同类商品化树脂的黏度数值^[14-15]相当,说明自制的 SPE 树脂储存稳定性和加工性能良好,能满足实际密封胶的制备和使用要求。

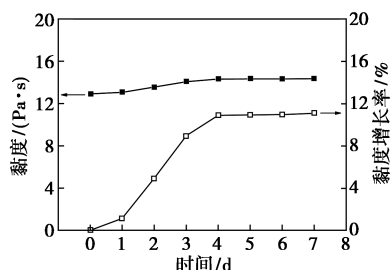


图 3 反应时间对 SPE 树脂黏度及黏度增长率的影响 (70℃ 下恒温储存)

3 结论

采用无溶剂的一步法成功合成了硅改性聚醚密封胶用基础聚合物 SPE 树脂,并由 FT-IR 和 ¹H-NMR 分析明确了合成产物的结构。SPE 树脂储存稳定性能受其水分含量及遗留在树脂内催化剂活性大小影响显著,SPE 树脂中加入 3% 的除水剂

A171, 以及替换高反应活性催化剂 DBTDL 为中等活性催化剂组合物 MDL/DOTL(2/1), 并在此基础上微调反应温度为 100℃, 可在较短反应时间(4h)内获得储存稳定性能、表干时间等各性能较为均衡的 SPE 树脂, SPE 树脂的黏度适中, 且随储存时间的延长变化较小, 确保了硅改性聚醚密封胶的加工性和施工性能, 满足实际应用要求。

参考文献

- [1] 尤克尔 B, 伯克哈特 U, 普芬宁格尔 U. 具有良好的粘附性的含有机硅烷的聚合物的湿固化组合物: CN, CN1014053[P]. 2007-04-08.
- [2] 黄应昌, 吕正芸. 弹性密封胶与胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 435-457.
- [3] 张同标, 倪雅, 李建军, 等. 硅烷改性聚醚密封剂的制备及应用. 中国建材科技, 2011, 20(1): 24-26.
- [4] 李正梅, 钱志国, 翟剑峰, 等. 硅烷改性聚醚密封剂的应用和制备进展[C]. 北京: 北京粘接学会第二十三届学术年会暨粘接剂、密封剂技术发展研讨会, 2014.
- [5] 于剑昆. 国外硅改性聚醚密封剂的技术进展[J]. 化学推进剂与

高分子材料, 2004, 2(4): 7-10.

- [6] 单时. 旭硝子改性聚醚硅产品的性能及应用[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 245-246.
- [7] Helmut M. Adhesion promoters[J]. Adhesives Age, 2000, 43(8): 28-33.
- [8] 李小童. 聚醚端烯丙基化及其硅烷化技术研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2005.
- [9] 孙全吉, 赵艳芬, 黄艳华, 等. 端烷氧基有机硅改性聚醚的初步研究[J]. 粘接, 2010, 31(3): 30-32.
- [10] 蒋海成, 张文龙, 于昊宇, 等. 硅烷封端聚合物树脂研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 7-9.
- [11] 屈增录. 硅改性聚醚的制法及在密封胶、胶粘剂中的应用[J]. 黎明化工, 1994(4): 1-3.
- [12] 谢桂容. 聚氨酯改性端硅烷聚醚密封胶的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [13] 薛纪东, 李吉明. 单组分硅烷改性聚醚密封胶的研制及应用[J]. 化学与粘合, 2015, 37(5): 355-358.
- [14] 许雨晴, 胡孝勇, 柯勇, 等. 单组分有机硅改性聚醚密封材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11): 27-30.
- [15] 杨静, 毛旭华, 陈世龙, 等. 单组分透明型有机硅改性聚醚密封胶的制备[J]. 中国建筑防水, 2011(10): 18-21.

收稿日期: 2018-01-05

修稿日期: 2018-02-28

(上接第 76 页)

- [7] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 902-907.
- [8] Zhang J, Wang J F, Lin T, et al. Magnetic and mechanical properties of polyninyl alcohol nanocomposites with hybrid nanofillers-graphene oxide tethered with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles[J]. J Chem Engin, 2014, 237(1): 462-468.
- [9] Yadav S K, Cho J W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites[J]. Applied Surface Sciene, 2013, 266: 360-367.
- [10] 甄卫军, 王文涛, 李进. 聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 152-157.
- [11] Gudarzi M M, Sharif F. Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: a new route to the fabrication of graphene based composites[J]. Soft Matter, 2011, 7: 3432-3440.
- [12] 赵鹏飞, 罗勇悦, 何东宁. 乳液模板自组装法制备石墨烯/聚苯乙烯导电复合材料[J]. 功能材料, 2013, 44(19): 2888-2891.
- [13] 刘欣, 管永, 邵晓瑜, 等. 氧化石墨烯/三元共聚尼龙纳米复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 165-174.
- [14] Fernndez-Merino M J, Guardia L, Paredes J I, et al. Vitamin C

is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(14): 6426-6432.

- [15] 宋洪科, 杨程, 刘大博. 石墨烯/环氧树脂复合材料的介电性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(9): 1185-1188.
- [16] 王鸣玉, 王亚, 李衡峰. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017, 22(1): 62-69.
- [17] 王明, 张盼盼, 白晓玉. 聚氯乙烯/氧化石墨烯薄膜的力学性能和热稳定性能[J]. 材料研究学报, 2012, 26(4): 390-395.
- [18] 谢卫刚, 赵东林, 景磊, 等. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9): 129-132.
- [19] Zaman I, Phan T T, Kuan H C, et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength[J]. Polymer, 2011, 52(7): 1603-1611.
- [20] 黄伟九, 赵远, 王选伦. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的力学和摩擦学性能[J]. 功能材料, 2012, 43(24): 3484-3488.
- [21] 马朗, 王国建, 戴进峰. 原位聚合法与溶液混合法制备石墨烯/聚酰亚胺复合材料及其性能[J]. 新型炭材料, 2016, 31(2): 130-134.
- [22] 王亚平, 李英芝, 张清华. 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(12): 144-147.

收稿日期: 2018-12-21

(上接第 80 页)

- [14] Huang X, Shen C Y, Chen J C, et al. A library of L-tyrosine-derived biodegradable polyarylates for potential biomaterial applications, part I: synthesis, characterization and accelerated hydrolytic degradation[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2009, 20(7/8): 935-955.
- [15] Yu J, Chen F, Wang X, et al. Synthesis and characterization of MMP degradable and maleimide cross-linked PEG hydrogels for tissue engineering scaffolds[J]. Polymer Degradation &

Stability, 2016, 133: 312-320.

- [16] Liang C, Hu Y, Wang H, et al. Biomimetic cardiovascular stents for in vivo re-endothelialization[J]. Biomaterials, 2016, 103: 170-182.
- [17] Hao Chang, He Zhang, Mi Hu, et al. Stiffness of polyelectrolyte multilayer film influences endothelial function of endothelial cell monolayer[J]. Colloids and Surfaces B(Biointerfacs), 2017, 149: 379-387.

收稿日期: 2018-01-18

修稿日期: 2019-02-16