

胶层厚度对端羟基聚硅氧烷水解缩合反应的影响

韩雁明, 王文超, 张军营

材料科学与工程学院, 北京化工大学, 北京 100029

关键词: 端羟基聚硅氧烷 水解 缩合 胶层厚度

多年以来, 端羟基聚二甲基硅氧烷组成的常温湿固化单组份体系, 工艺简单, 且具有热稳定性好、耐老化、玻璃化温度低、透气性高、介电性优良、生物相容性好和表面能低等特点, 在粘合剂、涂料、生物材料、隔离剂、耐高低温等领域获得了广泛的应用^[1]。本文设计了一种封闭充气固化装置, 考察端羟基聚硅氧烷胶层厚度对其固化速度的影响, 描述了固化模式, 认为湿气的扩散是反应的促进因素, 氧气的扩散是反应的阻碍因素, 不同胶层厚度下这两种因素的强弱也不同, 而固化速度的快慢正是这两种因素综合作用的结果。

实验选用双官能度端羟基聚硅氧烷 $\text{HO}(\text{SiMe}_2\text{O})_{440}\text{OH}$, 固化剂分别使用辛酸亚锡 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$, 二月桂酸二丁基锡 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}]_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$, 正硅酸乙酯 TEOS, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 WD-50。

固化反应在自制的封闭充气固化装置内进行, 其结构见图 1, 为上下可开玻璃器皿, 接合部为玻璃磨口, 内置水源, 保证湿度恒定, 两侧接口用于抽气与充气, 固化过程中接口封闭, 装置内可保持氮气环境或氧气环境。

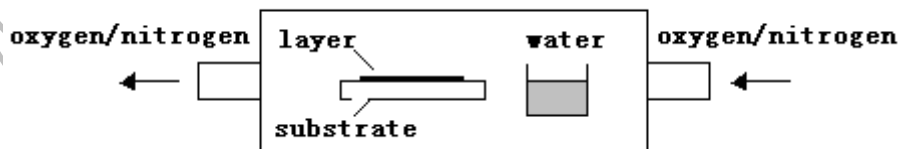


Fig.1 structure of cure equipment

膜层固化速度以表干时间衡量, 表干时间按 GB1728 进行测试, 在膜层表面放置脱脂棉球, 棉球上放置干燥试验器, 20 秒后移开棉球和干燥试验器, 5 分钟后

观察膜层有无棉球痕迹及失光现象。膜层上若留有 1~2 根棉丝，用棉球能轻轻掸掉，均认为膜层为固化。

固化剂使用 TEOS，WD-50 和辛酸亚锡，在一定湿度下空气气氛中，涂不同厚度的膜层，测试其表干时间，结果见图 2。

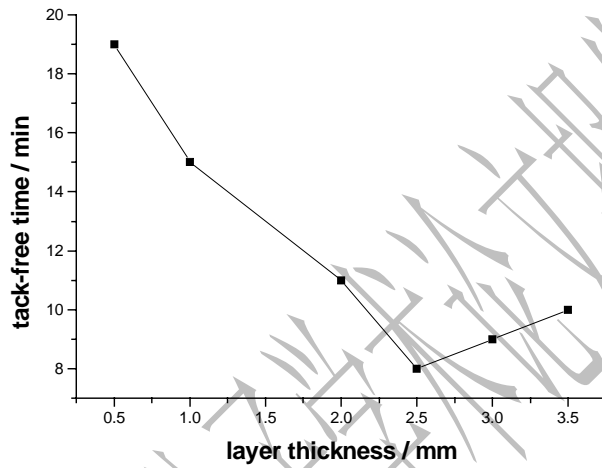


Fig.2 relationship between layer thickness and tack-free time

固化剂使用正硅酸乙酯，WD-50，二月桂酸二丁基锡，在相同湿度与膜层厚度下，分别使用氧气气氛与氮气气氛，测试其表干时间，结果见图 3。

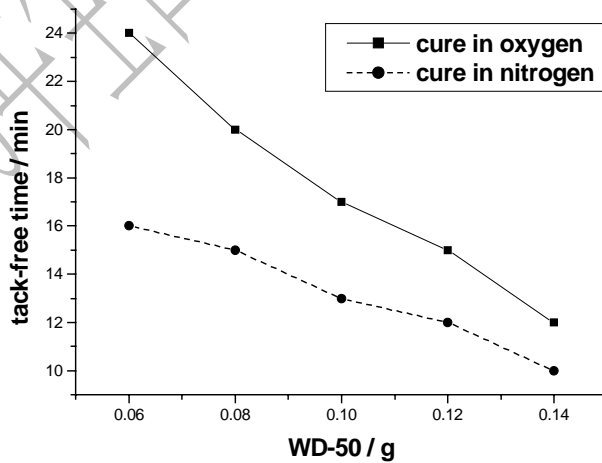
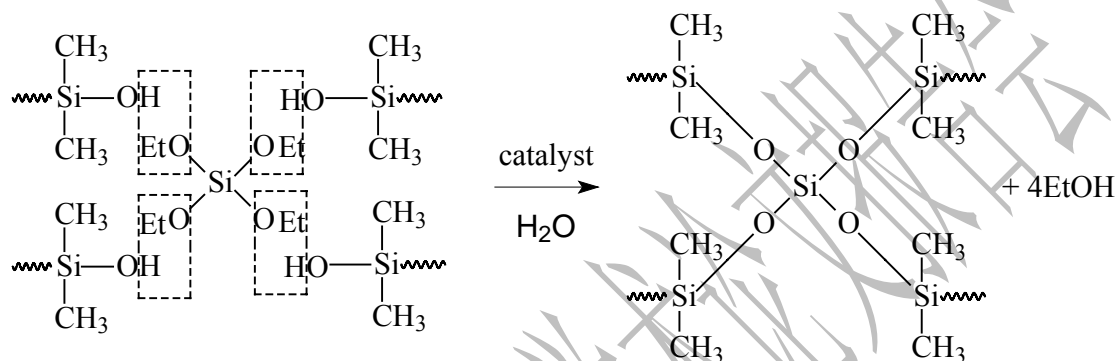


Fig.3 tack-free time in different ambiances, using WD-50 as curing reagent

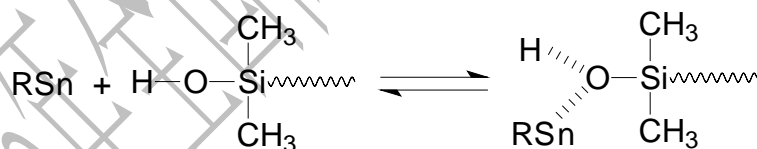
由图 2 可看出膜层的表干时间随膜层的厚度发生有规律的变化。膜层逐渐变薄时，固化速度首先增快；在某一厚度下，表干时间最小，固化速度达到最大值；膜层继续变薄时，固化速度则减慢；当小于某一厚度时膜层不固化。

端羟基聚硅氧烷的水解缩合机理如下式：



从式中可得， H_2O 是固化反应的必要条件，而膜层厚度则会影响 H_2O 分子的扩散进程，减小膜层厚度时 H_2O 分子易于扩散，因而使固化速度加快。

在反应中催化剂有重要的作用，在含锡物质如辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡作用下，聚硅氧烷端羟基中的氧可与锡形成复合键，造成羟基氧上的电子云密度下降，从而使羟基氢变得十分活泼，易于发生缩合反应，如下式所示：



但是在 O_2 的作用下，含锡物质的催化效果会被减弱。如图 3 所示，在氧气气氛中的表干时间要比在氮气气氛中的长， O_2 对固化会有阻碍作用。

因此，在端羟基聚硅氧烷水解缩合进程中， H_2O 分子的扩散是反应的促进因素，而 O_2 分子的扩散是反应的阻碍因素。膜层厚度对反应有很大影响，膜层厚度不但作用于 H_2O 分子扩散，会影响反应的推动力，而且作用于 O_2 分子扩散，也会影响反应的阻碍力，膜层的固化速度则表现为这两种正反因素综合作用的结果。当膜层

较厚时，膜层对 H₂O 分子的阻碍成为主要因素；当膜层较薄时，膜层对 O₂ 分子的透过成为主要因素；而当这两种因素达到平衡时，固化速度最快。在使用过程中以此为指导有助于确定最佳膜层厚度。

参考文献：

[1]幸松民,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 化学工业出版社. 2000:1

Influence of layer thickness to the hydrolysis and condensation of hydroxy terminated polymethylsiloxane

Junying Zhang, Yanming Han, Wenchao Wang

College of material science and engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029

Abstract: The tack-free time of hydroxy terminated polymethylsiloxane layer was measured in a new cure equipment, and the influence mechanism of layer thickness to the hydrolysis and condensation speed was described. The transfer of H₂O accelerates the reaction, whereas the transfer of O₂ blocks it. The reaction speed is the result of these two factors. Both of the transfers are greatly determined by layer thickness. In a thick layer, the lack of H₂O makes the reaction slow, and in a thin layer, the fill of O₂ also slow down the reaction. This helps us make a proper layer thickness based on the application requirement.

Keywords: polymethylsiloxane hydrolysis condensation layer thickness