

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.005

高性能有机硅泡沫塑料的研制

锡秀花,陈晓理,隋建讯,张学东,郭慧,修文飞

(山东北方现代化学工业有限公司,济南 250033)

摘要:利用自制有机硅聚合物,在催化剂、固化剂、发泡剂的作用下,经加热固化制得一种泡沫材料。探讨了工艺条件、单体配比、固化剂与催化剂组合以及补强剂用量对有机硅泡沫塑料性能的影响,并通过傅里叶转变红外光谱(FTIR)仪和TG分析测试了有机硅泡沫材料的耐温性能。该泡沫材料具有抗压强度高、耐高低温性优异、绝缘性和耐化学品性优良、耐老化性强以及防火阻燃等特点,应用前景广阔。

关键词:有机硅泡沫塑料;催化成型温度;耐温性

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0021-03

The Preparation of High Performance Silicon Foam

Xi Xiuhua, Chen Xiaoli, Sui Jianxun, Zhang Xuedong, Guo Hui, Xiu Wenfei

(Shandong North Morden Chemistry Industry Co., Ltd., Jinan 250033, China)

Abstract: Silicone polymer foam was obtained from selfmade silicon polymer cured by heating under the action of the catalyst, curing agent and foaming agent. The influence of process conditions, monomer ratio, curing agent and catalyst combination, as well as the amount of reinforcing agent on performance of silicone foam was investigated. The temperature performance of silicone foam was tested and analysed by Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR) and TG test. The foam had high compressive strength, good high and low temperature resistance, excellent insulation properties and chemical resistance, aging resistance and fire retardant characteristics, so had broad application prospects.

Keywords: organic silicon foam; catalytic molding temperature; temperature resistance

有机硅材料是以 Si—O—Si 键交替组成其主链,以有机基团为侧链的半无机高分子聚合物,因此具有优异的耐候性、耐高低温性、耐化学品性,优良的电绝缘性及良好的阻燃性。有机硅泡沫塑料还具有良好的保温隔热性。近年来因操作不慎造成的由保温材料引发的火灾触目惊心,有机硅保温泡沫塑料能有效避免此类事件的发生。

20 世纪 50 年代美国道康宁公司首先研制出有机硅泡沫塑料。进入 80 年代,有较多的研究机构对有机硅泡沫进行研究,自此进入快速发展时期^[1]。目前研究最多的是软质有机硅泡沫塑料,而硬质有机硅泡沫塑料少有报道^[2]。笔者利用自制有机硅聚合物,在催化剂、固化剂、发泡剂的作用下,经加热固化制得一种耐候性好、硬度高、保温性能好、防火阻燃的硬质泡沫材料。

1 实验部分

1.1 原材料

一甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷:工业品,纯度≥98%,浙江合盛化工有限公司;

甲基苯基二氯硅烷:工业品,纯度≥98%,蚌埠和众硅氟新材料有限公司;

一苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷:工业品,纯度≥99.5%,蚌埠和众硅氟新材料有限公司;

催化剂、固化剂:自制;

含氢硅油:工业品,含氢量 12%,北京化二股份有限公司;

环烷酸钴:工业品,固含量≥16%,无锡德宇化工有限公司;

AC 发泡剂:北京信诺伟业化工科技有限公司;

气相二氧化硅补强剂:工业品,北京博预告科新材料技术有限公司;

耐温填料:市售。

1.2 设备及仪器

变频防爆搪玻璃反应釜:1000 L,淄博搪联化工装备有限公司;

双轴分散机:SWFS-30 型,上海索维机电设备有限公司

联系人:锡秀花,高级工程师,主要从事有机硅树脂研究工作
收稿日期:2012-08-17

有限公司;

三辊机: SW-S65 型, 上海索维机电设备有限公司;

导热油炉: 80 kW, 自制;

水环真空泵: SZ-3 型, 山东淄博真空设备厂;

制冷压缩冷凝机组: SL-4F10A 型, 宁波冷冻机厂;

压缩强度测试仪: WES-20 型, 长春第二试验机厂;

热失重分析仪: DZH8-DZ3339 型, 南京大展机电技术研究所;

热阻计: TIE300 型, 上海德邻仪器设备有限公司;

红外光谱仪: FTIR-650 型, 天津港东科技发展有限公司;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂。

1.3 实验步骤

(1) 有机硅聚合物的制备

在预先降温的甲苯介质中, 顺序加入规定比例的一甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷、一苯基三氯硅烷、二苯基二氯硅烷, 充分混合得到单体相, 再将该单体相缓慢加入预先降温的水相中水解, 水解完成后, 用水洗去水解产生的盐酸, 得到硅醇的甲苯溶液, 再在真空状态下蒸去甲苯, 加入催化剂, 加热使硅醇缩合, 去掉缩合产生的水, 待黏度达到要求后, 降温即制得有机硅聚合物^[3-4]。

(2) 固化剂的制备

在配料缸内加入少量乙醇, 在搅拌状态下, 顺序加入自制固化剂混合物^[5], 配制有效成份在 75% 左右的混合溶液, 即得固化剂。

(3) 有机硅泡沫塑料的制备

将自制有机硅聚合物、含氢硅油^[6]、发泡剂、补强剂等, 按一定比例充分混合, 再经三辊机研磨制得预混合物。使用前将预混合物与催化剂、固化剂按一定比例充分混合, 倒入模具中, 于 $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ 条件下, 加热 10~15 min 即固化成型, 得到一种硬质有机硅泡沫塑料。

2 结果与讨论

2.1 水解和缩合温度对有机硅泡沫产率的影响

水解温度对有机硅聚合物性能的影响: 水解过程是放热过程, 温度过高会造成渣料过多, 渣料成分复杂, 多为环状小分子和局部爆聚产生的固体物质。

环状小分子的存在直接影响树脂分子链的增长, 使缩合时间延长, 严重时造成产品不合格, 同时渣料影响产率^[7]。水解过程需缓慢进行, 降温系统和搅拌速度都能及时向外传递水解热, 总之, 水解温度须严格控制, 这是能否制得合格聚合物的重要工艺条件。

有机硅聚合物的 FTIR 谱图见图 1。

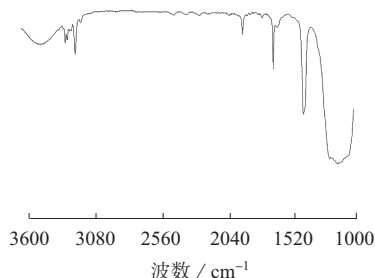


图1 有机硅聚合物的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, 以 1105 cm^{-1} 处 Si—O 伸缩振动为主的分子链结构, 提供了有机硅聚合物很好的耐温性, 可在 400°C 下长期使用, 同时也提供了泡沫塑料很好的阻燃性, 不使用任何阻燃剂, 聚合物自身的氧指数大于 28%, 在火焰中无烟无毒, 离火自熄; 而 3400 cm^{-1} 处的 Si—OH 振动吸收峰, 表示有机硅聚合物分子链中具有可交联的活性基团 Si—OH, 为有机硅树脂与固化剂的反应提供了可能。

缩合温度对有机硅聚合物及泡沫性能的影响: 缩合温度一般应控制在 $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。温度过高, 反应速度加快, 分子量不好控制, 分子量越大则分子链越长, 有机硅聚合物的黏度越大, 不利于制得硬质泡沫塑料。温度过低则反应速度慢, 剩余的活性基团含量太多, 不利于泡沫塑料的固化成型。

2.2 单体的配比对有机硅泡沫塑料性能的影响

单体的配比直接决定了有机硅聚合物的性能, 通过合理调节甲基/苯基比 (Me / Ph)、烷基/硅基比 (R / Si), 制得支链化大小 (受 Me / Ph 影响)、网状程度 (受 R / Si 影响) 都符合要求的有机硅聚合物, 该配比决定了有机硅泡沫塑料的耐温性、阻燃性和压缩强度。

不同 Me / Ph 的有机硅泡沫的性能见表 1。

表1 不同的 Me / Ph 对应的有机硅泡沫塑料的性能

Me / Ph	有机硅泡沫塑料性能		
	耐温性/ $^\circ\text{C}$ (5h)	氧指数/%	压缩强度/MPa
3.0	200	28	2.2
2.5	300	30	2.7
2.0	450	30	1.9
1.5	460	30	1.6

结合有机硅泡沫塑料制备的工艺稳定性, 选择

Me / Ph 为 2.0。

2.3 固化剂与催化剂复配对有机硅泡沫塑料成型温度的影响

通常低氨味的发泡剂分解温度在 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$, 无味发泡剂分解温度在 $195 \sim 210^\circ\text{C}$, 前者有味不环保, 后者发泡温度高, 直接使用时, 发泡温度与聚合物的成型温度不一致, 易出现破泡、火山口、发泡不均等现象。笔者使用固化剂与催化剂复配使用, 不仅降低了有机硅聚合物的固化温度与固化时间, 还降低了无味发泡剂的发泡温度, 由之前的 200°C 降低到了 130°C , 大大降低了有机硅泡沫塑料的成型温度, 节约了能源。制得的有机硅泡沫塑料发泡倍率高、硬度高、闭孔率高, 保温性能好。采用不同助剂组合的有机硅泡沫塑料的固化时间见表 2。

表 2 采用不同助剂组合的有机硅泡沫塑料的固化时间 h

助剂类型	固化温度 / $^\circ\text{C}$				
	25	80	130	160	200
无助剂	不固化	不固化	6	2	0.5
仅使用固化剂	8	6	1	0.5	--
固化剂 + 催化剂	4	2	0.25	0.1	--

由表 2 可见, 使用自制固化剂与催化剂组合, 在 130°C 时仅 15 min, 泡沫塑料即可固化成型。

2.4 补强剂用量对有机硅泡沫塑料强度的影响

补强剂用量对有机硅泡沫压缩强度的影响见表 3。

表 3 补强剂用量对有机硅泡沫塑料压缩强度的影响

项目	补强剂用量 / %			
	0	2.0	3.0	5.0
压缩强度 / MPa	0.34	0.46	1.95	0.53

由表 3 可见, 补强剂用量在 3% 左右时, 压缩强度为 1.95 MPa, 远远高出 GB10800-89《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》中 II 型标准, 压缩强度不小于 0.15 MPa 的要求 (I 型标准, 压缩强度不小于 0.1 MPa), 特别适用于外墙保温。

2.5 有机硅泡沫塑料的耐温性

有机硅泡沫塑料的热分解温度 (T_d) 能够反映其耐温性, TG 图见图 2。

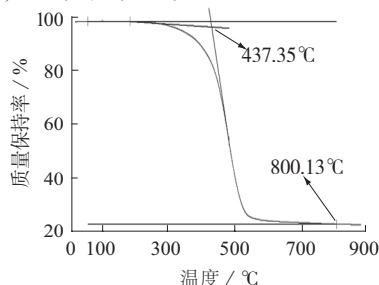


图 2 有机硅泡沫塑料的 TG 图

由图 2 可以看出, 初始 T_d 在 $435 \sim 437^\circ\text{C}$, 说明该泡沫塑料在 400°C 以内具有较好的稳定性, 是一种耐温性很好的保温材料。

3 有机硅泡沫塑料的主要性能与应用

有机硅泡沫塑料的主要性能测试结果见表 4。

表 4 有机硅泡沫塑料的主要性能

性能	检测值
密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	30
压缩强度 / MPa	1.95
导热系数 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{k})^{-1}$	0.03
尺寸稳定性 / %	0.5
吸水率 / %	0.5
氧指数 / %	30

该有机硅泡沫塑料不仅抗压强度高、保温性能好, 还具有优异的耐高低温性能、绝缘性和耐化学药品性以及良好的耐老化性。同时产品具有无毒、防火阻燃、防潮、抗紫外线等功能, 在金属基材表面使用具有很好的防腐蚀性, 可用作航天器、火箭等的轻质、耐高温及抗湿材料, 也可作为推进器、机翼、机舱的填充材料及绝热材料。因此, 有机硅泡沫材料作为一种高耐热的泡沫材料必将在航空航天等重要领域受到关注。如果能够降低成本, 将其应用于建筑保温, 其前景将更加广阔。

4 结论

(1) 通过合理的氯硅烷单体配比与合成工艺, 制得有机硅聚合物;

(2) 通过研制专用固化剂, 配合催化剂实现了有机硅聚合物在较低温时的固化成型;

(3) 通过使用补强剂提高了产品的抗压强度。

参考文献

- [1] 解德良, 姜标. 有机硅泡沫材料的研究进展(上) [J]. 上海化工, 1999 (1): 18-21.
- [2] 解德良, 姜标. 有机硅泡沫材料的研究进展(下) [J]. 上海化工, 1999 (2): 23-25.
- [3] 辛松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 717-759.
- [4] 高大海, 贾梦秋, 吴超波, 等. 甲基苯基硅树脂合成新工艺 [J]. 热固性树脂, 2009, 24 (1): 1-4.
- [5] 王宏刚, 毛绍兰, 高金堂. 耐热有机硅树脂的研究进展 [J]. 粘接, 2000, 21 (3): 29-33.
- [6] 李颖, 张亮, 李会录, 等. 硅泡沫材料的制备与表征 [J]. 宇航材料工艺, 2008, 38 (4): 22-27.
- [7] 鲁开文. 涂料工艺(上册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 871-914.