

硅漆的常溫干燥問題

I 常溫干燥甲基硅漆的合成及其性能*

林尚安 楊維增 黃世英

張遠和 余康 馮允公

(化学系)

我国华南地区由于气温高、湿度大,精密仪器往往受潮失真损坏,防潮絕緣及防霉問題尤显突出。有机硅漆具有較好的耐热、防潮絕緣性能,但一般需要在150—200°C下長時間烘干,不但增加涂膜工艺的困难,且使許多不耐烘烤的器件在使用硅漆涂膜上受到限制。虽有經別种树脂改性后能在較低温度(60°C)下烘干的品种,但其热弹性不够理想^[2]。在催化干燥方面,美国1950年有一专利^[1]提到有机硅漆可在60°C以上烘干,所用干燥催化剂的組分之一是二丁基二乙酸錫,其硅漆之配制及性能不明。1954年有用催化剂使硅橡胶室溫熟化問題的簡單报导^[3],1958年苏联文献^[4]提到用催化剂(二丁基二乙酸錫等)与熟化剂(正硅酸乙酯等)能使硅橡胶室溫熟化,对其优良的抗热老化和介电性能基本上无影响,并提出硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$)与硅烷氧基($\text{Si}-\text{OR}$)在催化作用下脫醇交联的熟化机理。我們认为硅漆也可利用这种途径来解决常溫干燥的問題,拟定合成大分子中具有一定交联度且含有一定数量的羟基和烷氧基的硅漆,如漆溶液本身存放稳定期約一年左右而不产生凝胶作用,在临涂膜时先加入少量干燥催化剂(二烷基二酰氧基錫),則漆膜能在常溫或較仪器工作温度为低的温度下脫醇交联使漆膜干燥而对硅漆原有优良性能无影响的話,是具有很大实际意义的。

本文报导对常溫干燥甲基硅漆的合成及其性能的研究,所用催化剂是二丁基二乙酸錫,乃按文献^{[5][6]}方法加以改进,以一步法合成而得。

一、甲基硅漆的合成

1.概述:以直接法所得之混合甲基单体,經20个理論板值的分馏柱分馏,取65—71°C分,作含氯量分析,再以四氯化硅(沸点56—58°C,也进行含氯量分析)配合得各种不同的总含氯量的配方,然后以甲苯作溶剂,先后进行丁醇解,水解及热縮合,所得甲基硅漆溶液,加入不同含量(0.75—3.0%,按树脂計算)的二丁基二乙酸錫后,用紫

* 本文于1962年11月中国科学院第四次高分子学术會議(成都)上报告。

銅片为底材进行浸涂, 观察漆膜在常温 (20—30°C) 干燥时间及测定各种性能。

2. 单体的配合

我們参考有关文献^{[7][8]}, 选用不同含氯量 (59—67%) 的混合甲基单体和四氯化硅配成不同总含氯量 (66—70%) (相当于 $\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} \approx 1.1 \sim 1.3$) 配方进行試驗, 在相似条件下合成所得硅漆性能比較如下:

表 1、单体含氯量对硅漆性能影响

实 驗 編 号	混合甲基单 体含氯量%	总含氯量 %	粘 附 性	漆膜常温干燥 时间 (催化剂 用量1.5%)	热 弹 性	无催化剂时 存放稳定期 (月)
M19*	66.3	67.0	較 差	< 2 天	較 差	> 11
M18*	61.0					9
M17	66.3	68.0	較 差	~ 2 天	好	> 12
M525	61.0					8
M528	63.3					13
M16	61.0					18
M527	60.1					9
M29	66.3					10
M27	62.9	68.5	好	~ 2 天	好	8
M22	61.0					> 10
M25	60.1					> 10
M20, M28	66.3					> 10, 8
M26, M30	62.9	69.0	較 好	~ 2 天	好	8, 10
M21, M11	61.0					> 10
P7**	62.6					※
M7	62.6	69.5	較 好	1—2 天	好	已 > 5
M6	64.5					已 > 5
M13	66.3					10
M10	61.0	70.0	最 好	< 1 天	較 差 (120°C 30—40 小时)	10

*M19, M18, 合成时适当加大原料浓度和酸度, 若按其他編号的合成条件, 則总含氯量66.5—67.5%时粘附性更差, 常温干燥时间过长。

**P7 用純的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 CH_3SiCl_3 配成。

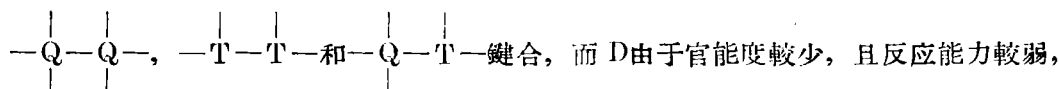
※P7 刚合成不久, 根据其树脂分析和干燥时间与M7 相近, 估計其存放稳定期与

M 7 类似。

由表 1 可知：总含氯量以 69—69.5% 为宜，混合甲基单体含氯量容许较大幅度的变化，其中以 $62.5 \pm 1\%$ 为宜。

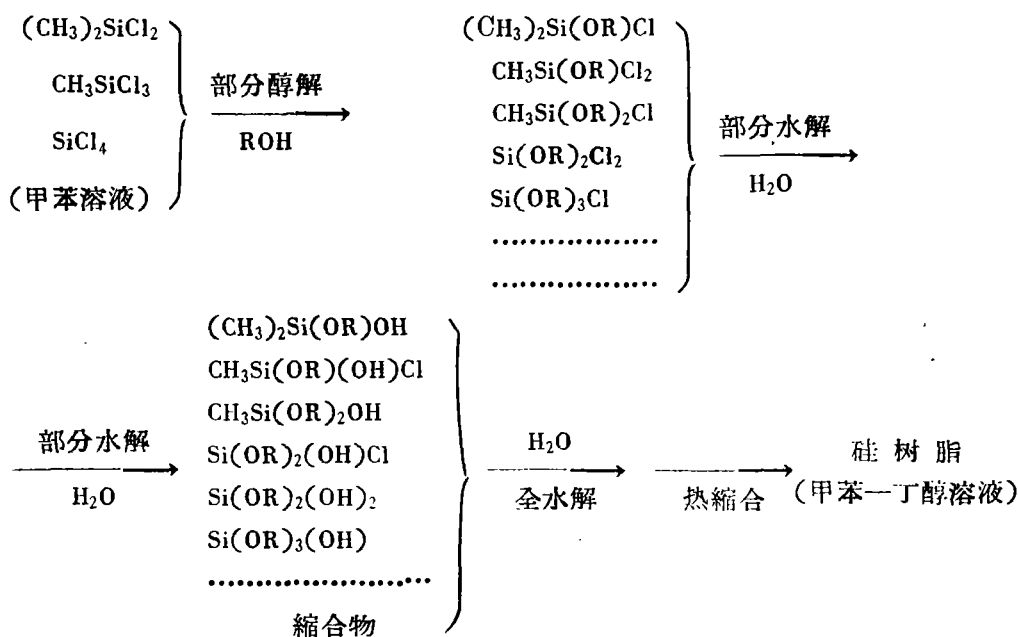
3. 部分丁醇解及二步水解

由直接法所得混合甲基单体馏份中，主要只含二甲基二氯硅烷及甲基三氯硅烷，此两单体或其键节分别以 D 与 T 代表之。并将四氯化硅单体或键节以 Q 表示。在实验过程中我们发现如果全部单体氯原子直接一次水解或先全部醇解酯化后，再进行一次全部水解，硅漆性能均不理想，这可能由于 T、Q 官能度较大，容易在一次全部水解时较多的生成



D 较难与 Q、T 键合而自己缩合或环化成小分子，于是造成树脂结构不均匀，并由于局部键段交联度过大而胶化，或使漆膜热弹性下降。

若采取部分丁醇解（即酯化）及二步水解的方法，使各单体先只进行部分酯化，三种单体上的氯原子由于醇解反应能力不同，二甲基二氯硅烷多生成一氯脂，而 T、Q 酯化较快但仍保持有少量的氯原子，则系统中氯原子在各种单体中分配较均匀，然后分步水解，第一步的水量为只能部分水解未酯化之氯原子，由于硅氯键（Si—Cl）的水解速度远快于硅酯键（Si—OR），故能使三种单体的氯原子水解而相互匀称地键合，然后才第二步加入过量的水（逐步加入）将硅酯键进行全水解及热缩合，所得大分子的硅漆性能就很好。



进行部分丁醇酯化时酯化度的选择既要保证单体酯化适宜，使 D 有机会与 Q、T 键合，又要保证所析出的盐酸在过量水解时能提供一定的酸度，使水解产物初具有适当的

环化和有一定交联度的环状——綫型結構骨架。我們根据单体含氯量換算成的D、T、Q比例及其醇解能力(見表2及表3),并經試驗結果,选定部分丁醇解所需之丁醇用量为使計算酯化度在75—85%之幅度內改变,随实验编号不同而异。过量水解后酸度 ≈ 4.5 N HCl。

表2、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷
与四氯化硅的醇解速度比較

醇	解	醇解能力 大小順序	乙醇解速度 〔g〕常数比
(1) $\text{SiCl}_4 + \text{ROH} \longrightarrow \text{Si}(\text{OR})\text{Cl}_3$		最大 ↓ 最小	
(2) $\text{SiCl}_3(\text{OR}) + \text{ROH} \longrightarrow \text{Si}(\text{OR})_2\text{Cl}_2$			
(3) $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{ROH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}_2$			137
(4) $\text{SiCl}_2(\text{OR})_2 + \text{ROH} \longrightarrow \text{SiCl}(\text{OR})_3$			
(5) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}_2 + \text{ROH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_2\text{Cl}$			61.4
(6) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + \text{ROH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})\text{Cl}$			8.6
(7) $\text{Si}(\text{OR})_3\text{Cl} + \text{ROH} \longrightarrow \text{Si}(\text{OR})_4$			
(8) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_2\text{Cl} + \text{ROH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OR})_3$			4.6
(9) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})\text{Cl} + \text{ROH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OR})_2$			1

表3 三种单体混合后不同含氯量和酯化度的关系

总含氯量%	混合单体 (D+T)含 氯量 %	D:T:Q (克分子比)	全部只生成 一氯酯④⑤⑥ 所达酯化度%	反应至⑤⑥⑦ 时所达酯化度 %	反应至⑥⑦⑧ 时所达酯化度 %
69.5	59.1	4.97:1.42:1	59.71	65.25	73.24
	62.1	1.57:1.04:1	64.82	74.57	84.70
	66.1	0.61:1.14:1	68.17	79.75	92.94

4. 热縮合:

水解后的树脂的甲苯——丁醇溶液用水洗至中性,把溶剂蒸去一部分后,保持在 -115°C 进行回流热縮合(可不断蒸去水)。用胶化速度(分/ $200^\circ\pm 1^\circ\text{C}$)判断縮合終点,同时附以粘附性的观察。此回流加热法的特点是縮聚較和緩,不会有受热胶化的危險,終点容易控制。

在某些实验中,当酯化度100%或水洗量較少以致造成溶剂中丁醇含量大于30%时,胶化時間随热縮合時間增长而有所增加,且随丁醇含量增加而增加。溶液弱酸性($\text{PH}=5-6$),一般都不能发生硅氧鍵的丁醇裂解,因它要在碱催化下才能进行^[10]。所以可能是硅羟基被丁醇酯化,由于硅羟基酯化能力較弱,所以当丁醇浓度低时,不酯化或极少酯化。

二、催化剂对漆膜干燥时间及其性能影响

我们发现单独二丁基二乙酸锡对上述合成的甲基硅漆就有常温催干能力,不必象熟化硅橡胶时尙需加入熟化剂如正硅酸乙酯^[4]等(若同时加入正硅酸乙酯时,则硅漆干燥时间稍有缩短)。这是由于我们合成所得的硅树脂本身具有一定数量的羟基和丁氧基,可被催化缩合交联所致。所用干燥催化剂二丁基二乙酸锡规格见表6。

表 6 二 丁 基 二 乙 酸 锡 的 规 格^c

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$	沸 点	n_D^{25}	外 观	$\text{Sn}\%[\text{11}]$		C %	H %
实 验 值	149.3—151.3°C (9.9—10.2mm)	1.4733	无色透 明液体	实 验 值	33.44 ± 0.07	40.73 ± 0.5	7.06 ± 0.05
文 献 ^[12] 值	142—145°C/10mm	1.482	同 上	理 论 值	33.83	41.06	6.89

1. 催化剂含量的影响及漆膜性能:

催化剂含量对漆膜的干燥时间、电性能、热弹性、热损耗的影响见于表7及8。

表 7—1 催化剂对甲基硅漆膜干燥时间及其电热性能影响

编 号	树脂 浓度 %	催 化 剂 用 量 %	干 燥 温 度 °C	干 燥 时 间 (小时)	热弹性(小时) 通过 3 m/m 圆棒		表面电阻系 数 ρ_s 欧姆		体积电阻系 数 ρ_v 欧姆·厘米		电击穿强度 E_{np} (千伏/毫米) 浸水24小时
					120°C	180°C	常态	浸水 24小时	常态	浸 水 24小时	
P 7	40	0	120	46	> 200	65—80	10^{14}	10^{13}	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	52
		1.5	120	< 1	> 200	50—65	10^{14}	10^{13}	10^{16}	10^{14}	38
			室温	36	130—140	50—60	10^{14}	10^{13}	10^{15}	10^{14}	33
S 2	40	0	120	36	> 200	> 120	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$> 10^{16}$	10^{16}	54
		1.5	120	< 1	> 200	55—70	10^{14}	10^{13}	10^{16}	10^{14}	40
			室温	36	130—140	50—60	10^{14}	10^{13}	10^{14}	10^{13}	45

表7-2 催化剂量及干燥温度对甲基硅漆漆膜干燥时间及其热弹性影响

編 号	硅树脂 浓度%	催 化 剂 用量 * %	漆 膜 干 燥		漆 膜 热 弹 性
			温度℃	实际干燥時間**(小时)	天/120℃(通过3m/m圓棒)
*** M2	40	0	120	13天	> 20
		1.5	120	2.5	> 20
			70	20	> 20
			室 溫	110	> 20
		3.0	120	< 1	4
			70	8	3.5
室 溫	60		0.8		
M7	40	0	120	40	> 22
		0.75	室 溫	> 4月	—
			120	4	> 10
			70	8	10
		室 溫	65	9	
		1.5	120	0.7	—
70	5.5		8		
室 溫	38		4		
M6	40	0	120	48	> 22
		0.75	室 溫	> 4月	—
			120	4	6.5
			70	9	3.5
		室 溫	90	3.0	
		1.5	120	0.5	5.5
70	6		—		
室 溫	38		3.5		

注: * 用量按硅树脂重量百分数计算。

** 按部颁标准, 压棉球法测定。

*** 合成条件特殊, 热弹性较好, 但干燥时间较长。

表8-1 常温干燥甲基硅漆漆膜的热损耗

编号	树脂 浓度 %	催化剂 含量%	漆膜干燥 温度 °C	受 热 温 度 °C	漆膜热损耗* %				
					1小时	25小时	53小时	76小时	122小时
P7	40	1.5	室温	120	3.47	6.66	7.02	7.28	7.51
			(36小时干)	180	6.56	10.62	10.94	11.39	12.30
S2	40	1.5	室温	120	5.07	8.53	8.96	9.17	9.37
			(36小时干)	180	8.85	11.69	12.27	12.44	12.53

* 注: 以室温下刚干燥漆膜重为基数。

表 8-2 不加催化剂烘干漆膜的热损耗

编号	树脂浓度 %	催化剂含量 %	漆膜干燥温度 °C	受热温度 %	热 损 耗 ** %			
					57小时	82小时	110小时	156小时
P7	40	0	120	120	5.04	5.97	6.51	7.49
S2	40	0	120	120	5.27	6.06	5.54	7.45

** 注: 以树脂溶液在120°C烘1.5小时(漆膜未干燥)为基数。

由表 7-1 可知, 催化剂对甲基硅漆的热弹性和防潮绝缘性有一定影响, 但仍具有: 热弹性 (180°C) 在50小时以上, 浸水后电阻 $>10^{13}$, 浸水后电击穿强度 >33 千伏/毫米等优良性能。

由表 7-2 可知, 二丁基二乙酸锡对作者所合成的甲基硅漆在各种不同温度下 (包括室温) 均有显著的催干能力。以催化剂含量1.5%为例, 硅漆溶液可使用时间 (即硅漆溶液从加入催化剂至接近胶凝时间) 为1—2天, 漆膜 (加入催化剂后1小时浸涂所得) 在常温 (20—30°C) 干燥时间为1—2天, 若不加催化剂则漆膜长期 (四个月以上) 不干。催化剂用量愈多, 则干燥时间愈短, 但热弹性则稍差, 一般以不超过3%为宜。提高干燥温度能显著缩短干燥时间, 并能提高其热弹性及耐甲苯溶剂性能。

硅漆溶液 (溶剂为甲苯—丁醇) 中丁醇含量较多时, 漆膜干燥时间较长, 但对其热弹性能几无影响, 本文在实验编号 P7 和 M7 的硅树脂溶液中丁醇含量占溶剂的14% (体积百分数)。

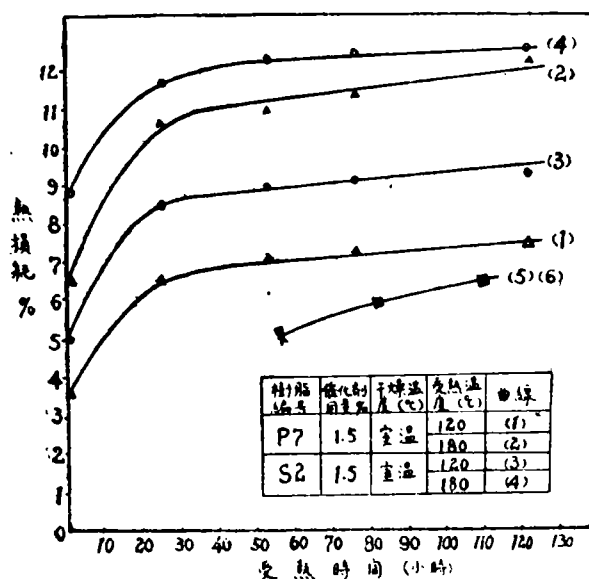


图1. 催化剂对漆膜热损耗的影响

图 1 说明:

硅树脂编号	催化剂用量%	干燥温度°C	受热温度°C	曲 线
P 7	1.5	室 温	120	(1)
			180	(2)
S 2	1.5	室 温	120	(3)
			180	(4)
P 7	0	120	120	(5)
S 2	0	120	180	(6)

由表 8-1 (图 1) 可知, 常温催化甲基硅漆刚干燥的漆膜在 120° 和 180°C 下受热的最初 25 小时内热损耗 (失重) 较显著, 以后趋于平稳, 受热 5 天后, 趋于 12.5% (180°C 受热) 及 9.3% (120°C 受热), 在受热初期的失重中估计主要是漆膜内尚含有残余溶剂及低分子挥发物逸去所致, 并非全属于大分子的热损耗失重。由表 8-2 可看出当不加催化剂时, 同样的硅漆树脂溶液在涂膜后立即受热 (120°C), 以烘 1.5 小时后为基数 (漆膜未干), 则可观察到在 5 天后热损耗为 7.5% (120°C 受热), 这是由于干燥交联机理及干燥温度不同, 基数不同所致, 尚难与表 8-1 情况直接作比较。

三、干燥机理的探讨

为了观察二丁基二乙酸锡对含有羟基、烷氧基或四环体(D₄)的有机硅化合物; 以及二丁基二乙酸锡对硅树脂等的作用, 我们采用了粘度法。即把含有或不含有二丁基二乙酸锡的各有机硅化合物无水苯溶液或硅树脂的丁醇—甲苯溶液 10ml, 分别盛于乌氏粘度计中, 然后将粘度计放入温度为 30°±0.05°C 的恒温水槽中让其作用, 测定经不同反应时间后的流出时间, 得出各实验(相对)粘度比值 η'_r ($\eta'_r = \frac{\text{反应时间 } t \text{ 时的溶液粘度}}{\text{起始时的溶液粘度}}$) 与反应时间的动力学曲线。各有机硅化合物的无水苯溶液的成份及浓度等有关数据和实验结果列如表 9, 其动力学曲线见图 2; 各硅树脂的丁醇—甲苯溶液的成份及浓度等有关数据和实验结果如表 10, 其动力学曲线见图 3。

从图 2 及图 3 中可以得到如下几点关系:

1. 对称四甲基二羟基二硅氧烷在二丁基二乙酸锡的作用下可以进行缩合反应, 反应初期粘度变化较快, 25 小时后粘度的增长以恒速进行, 如图 2 的曲线 (3)。

2. 对称四甲基二羟基二硅氧烷和二甲基二乙氧基硅烷相混合, 在二丁基二乙酸锡的作用下, 其 25 小时前的缩合反应曲线 (见图 2 的曲线 (2)) 与曲线 (3) 的相应部分重合, 25 小时后粘度的增长也以恒速进行, 但直线斜率比曲线 (3) 大得多, 即 25 小时后粘度的增长速率较纯对称四甲基二羟基二硅氧烷时为大。

酸锡存在下的反应情况(溶剂为无水苯)

算克/100毫升)		-OH-OEt与Bu ₂ Sn (OAc) ₂ 之克分子比值			反 应 情 况		
 Si(OEt) ₂	Bu ₂ Sn (OAc) ₂	OH	OEt	Bu ₂ Sn (OAc) ₂	反 应 时 间 (小时)	(相对)粘度比值 $\eta'_r = \frac{\eta_{\text{溶液,终}}}{\eta_{\text{溶液,始}}}$	相 对 粘 度 η_r $\left(= \frac{\eta_{\text{溶液}}}{\eta_{\text{溶剂}}} \right)$ 之 变化($\eta_{r\text{终}} - \eta_{r\text{始}}$)
	0.82	1.65		1	108	$\frac{132.7''}{120.3''} = 1.104$	1.138 - 1.031 = 0.107
	0	12.65		0	108		无 变 化
	0.82		58.12	1	118	$\frac{95''}{93.2''} = 1.020$	0.9906 - 0.9718 = 0.0188
	0		58.12	0	118		无 变 化
	0.82	12.65	29.06	1	106	$\frac{120.3''}{106.7''} = 1.127$	1.128 - 1.009 = 0.119
	0	12.65	29.06	0	108		无 变 化
4.56	0.82	12.65	14.4	1	56	$\frac{63.8''}{68.2''} = 1.096$	1.164 - 1.062 = 0.102
	0.82	12.65		1	103	$\frac{80.1''}{73.7''} = 1.086$	1.155 - 1.064 = 0.091
	0.82		29.06	1	103	$\frac{75.7''}{15.0''} = 1.009$	1.027 - 1.017 = 0.010
	0.82			—	103		无 变 化
	0			0	56		无 变 化
	1.02		153.8	1	56	$\frac{90''}{88.1''} = 1.021$	1.113 - 1.087 = 0.024
	1.02	9.83	153.8	1	67	$\frac{77.8''}{74.2''} = 1.049$	1.168 - 1.114 = 0.054

表10. 含羧基及烷基的硅树脂在二丁基乙酸锡及低分子化合物存在下的反应情况

实 验 编 号	反 应 物	反 应 物 浓 度		反应系统中 OH, OR 及Bu ₂ Sn (OAc) ₂ 之 克分子比值			反应32小时后情况		注
		硅树脂 (对溶 剂计算 克/100 毫升)	低分子硅 化合物 (按对 溶剂和 树脂的 重量百 分比计 算, 100 毫升)	-HO	-OR	Bu ₂ Sn (OAc) ₂	(相对)粘度 比 $\eta' = (\frac{\eta_{\text{终}}}{\eta_{\text{始}}})$	(相对)粘度 比值之变化 $\eta_{\text{终}} - \eta_{\text{始}}$	
14	P 7 (硅树脂、丁醇、甲苯溶液)	19.98	0	28.4	33.8	0	$\frac{28.6''}{28.3''} = 1.02$	无变化 (0.02)	见图3, 曲线(1)
15	P 7 + Bu ₂ Sn(OAc) ₂	19.98	0	28.4	33.8	1	$\frac{18.6''}{14.9''} = 1.25$	0.25	见图3, 曲线(4)
16	Me Me ↑ ↑ P 7 + HO-Si-O-Si-OH+Bu₂Sn(OAc)₂ ↑ ↑ Me Me	19.98	1.69	53.0	33.8	1	$\frac{110.8''}{77.6''} = 1.43$	0.43	见图3, 曲线(5)
17	P 7 + Me ₂ Si(OEt) ₂ + Bu ₂ Sn(OAc) ₂	19.98	10.03	28.4	197.3	1	$\frac{52.7''}{55.0''} = 1.14$	0.14	见图3, 曲线(2)
18	P 7 + Si(OEt) ₄ + Bu ₂ Sn(OAc) ₂	19.98	9.95	28.4	250.6	1	$\frac{54.5''}{25.3''} = 2.15$	1.15	见图3, 曲线(6)
19	P 7 + Si(OEt)₄ + Bu₂Sn(OAc)₂ ↑ 	19.98	8.45	28.4	108.7	1	$\frac{24.6''}{20.3''} = 1.21$	0.21	见图3, 曲线(3)

(注): (1) P7含OH: 2.07%, 含OC₄H₉: 10.59%。

(2) 溶剂为丁醇——甲苯 (4.7:95.3)。

(3) 反应温度: 30±0.05°C。

3. 二甲基二乙氧基硅烷在二丁基二乙酸锡的存在下, 可以进行缩合反应, 但存在一个较长的诱导期(如图2的曲线(6)), 反应28小时后粘度才开始变化, 其增长的速率比起曲线(2)和曲线(3)要小得多。但是值得注意的是: 曲线(2)和曲线(3)的面积之差几乎与曲线(6)的面积大约相等。又正硅酸乙酯在二丁基二乙酸锡的作用下也有类似情况, 但诱导期较短而且粘度增长速率较二甲基二乙氧基硅烷略大, 不过仍比曲线(2)和曲线(3)要小得多(见曲线(5))。另外, 八甲基环四硅氧烷和二甲基二乙氧基硅烷混合, 在二丁基二乙酸锡的作用下, 其诱导期与曲线(6)相同, 但粘度增长速率却低于曲线(6), 这可能是八甲基环四硅氧烷改良了介质的作用而影响了二甲基二乙氧基硅烷与二丁基二乙酸锡的络合机会所致。用同样的理由也可以解释曲线(4)粘度增长速率低于曲线(3)的原因。

4. 二苯基二乙氧基硅烷和对称四甲基二羟基二硅氧烷混合, 在二丁基二乙酸锡的作用下, 其缩合反应曲线的斜率不仅大于曲线(3), 而且还大于曲线(2)这说明在此种条件下二苯基二乙氧基硅烷与二丁基二乙酸锡的作用能力大于二甲基二乙氧基硅烷。

5. 在含有二丁基二乙酸锡的硅树脂中, 分别加入二甲基二乙氧基硅烷、对称四甲基二羟基二硅氧烷、二苯基二乙氧基硅烷、正硅酸乙酯, 各者对硅树脂丁醇-一甲苯溶液粘度增长速率的影响是不同的, 根据粘度增长速率的大小其次序如下(见图3)。

正硅酸乙酯(曲线6) > 对称四甲基二羟基二硅氧烷(曲线5) > P 7 硅树脂加二丁基二乙酸锡(曲线4) > 二苯基二乙氧基硅烷(曲线3) > 二甲基二乙氧基硅烷(曲线2)。

这个次序是可以理解的, 如加二苯基二乙氧基硅烷或二甲基二乙氧基硅烷后(图3曲线3及2), 在催化剂存在下小分子的乙氧基能与大分子的羟基脱醇缩合; 而小分子乙氧基不易与大分子的丁氧基缩合, 这就无形中减少了大分子间羟基与大分子间丁氧基脱醇缩合的机会, 故反映为粘度增长最慢, 还不及仅含有催化剂的硅树脂的粘度增长速率(曲线4)。相反的由于对称四甲基二羟基二硅氧烷的反应能力较大, 故可与硅树脂中的羟基或丁氧基反应而使分子量增大及产生交联结构。故曲线5粘度增长速率大于曲线4。至于正硅酸乙酯的作用(曲线6), 可能由于它是多官能团化合物, 容易产生交联; 故粘度增长速率最快。

6. 在不加二丁基二乙酸锡催化剂的情况下, 所有上述的反应物在完全平行的空白试验下粘度都表现为长期停留在起始值(始终无变化)。又, 上述各试验过程中, 硅烷氧基尚有可能吸收微量水份, 进行缓慢的部分水解反应, 故使反应机理增加了复杂性, 这有待进一步加以研究。

7. 根据以上实验事实, 可见二丁基二乙酸锡不但能使硅羟基与硅烷氧基之间脱醇缩合, 还能使两个硅羟基脱水缩合, 由于我们合成的硅树脂含有羟基和烷氧基, 而二丁基二乙酸锡催化羟基之间脱水缩合较羟基与烷氧基之间脱醇缩合为快, 故初期主要是羟基之间的脱水交联反应。随着反应的进行硅树脂中的烷氧基与羟基也可以脱醇反应, 从而进一步交联, 这就是硅漆常温干燥的可能的机理。

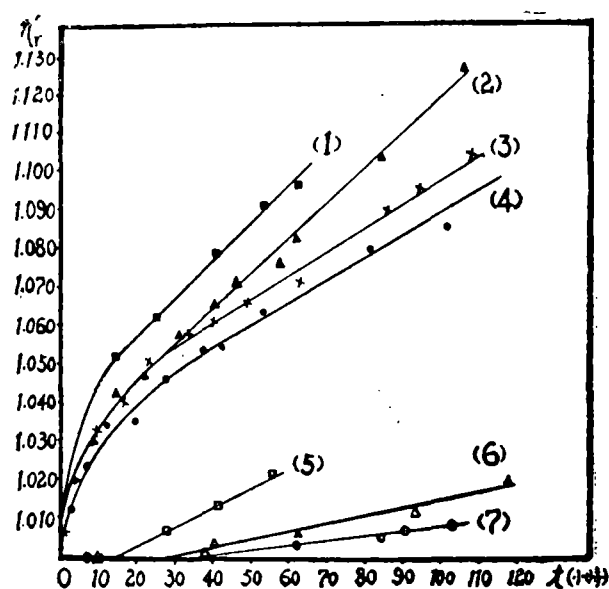
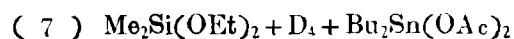
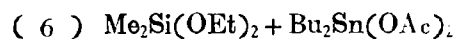
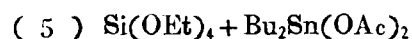
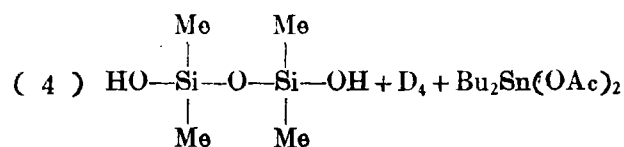
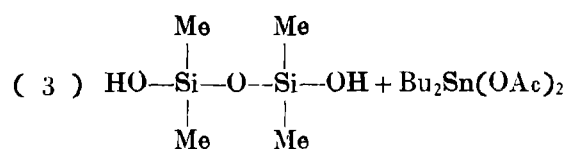
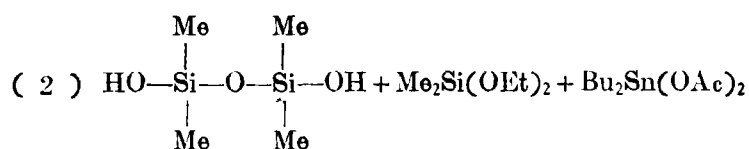
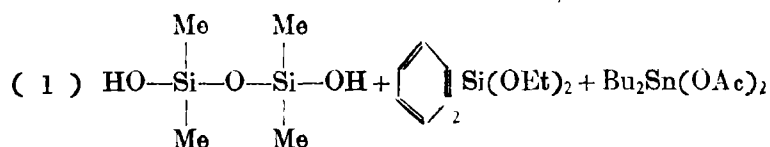


图2.低分子有机硅化合物缩合动力学曲线

图2说明:



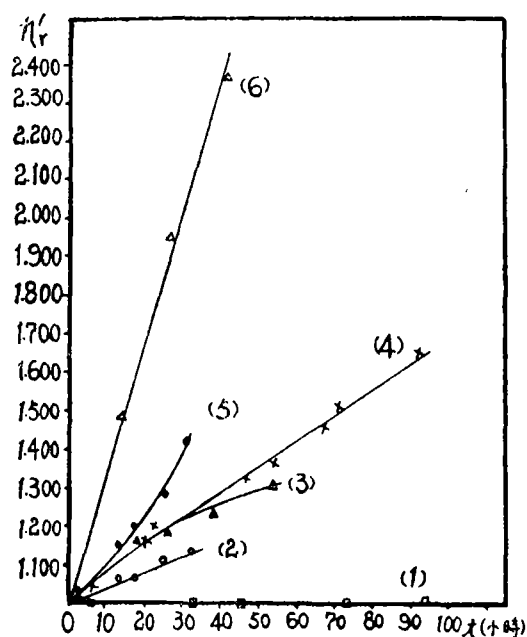


图3. 硅树脂缩合交联动力学曲线

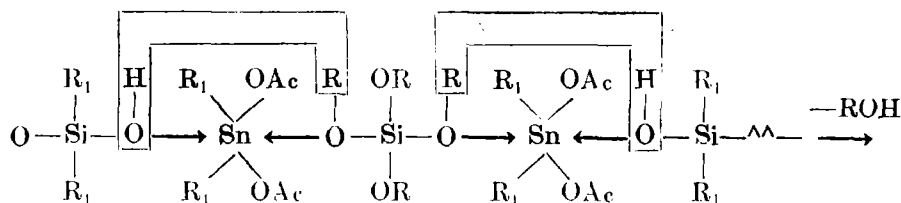
图3说明:

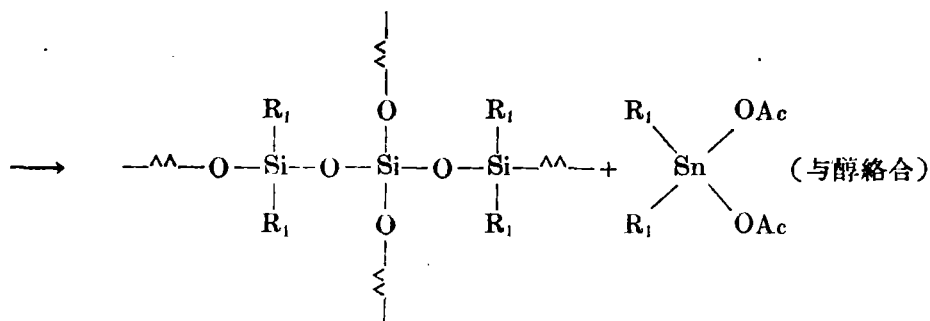
(1) P7 (硅树脂的甲苯—丁醇(953:4.7)溶液), 不加 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (2) P7 + $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2 + \text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (3) P7 +  $\text{Si}(\text{OEt})_2 + \text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (4) P7 + $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (5) P7 + $\text{HO}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{OH} + \text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (6) P7 + $\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$

8. 文献中关于用二烷基二酰氧基锡 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOR})_2$ 为催化剂, 以正硅酸酯为熟化剂, 使硅橡胶常温熟化时认为有如下催化机理:

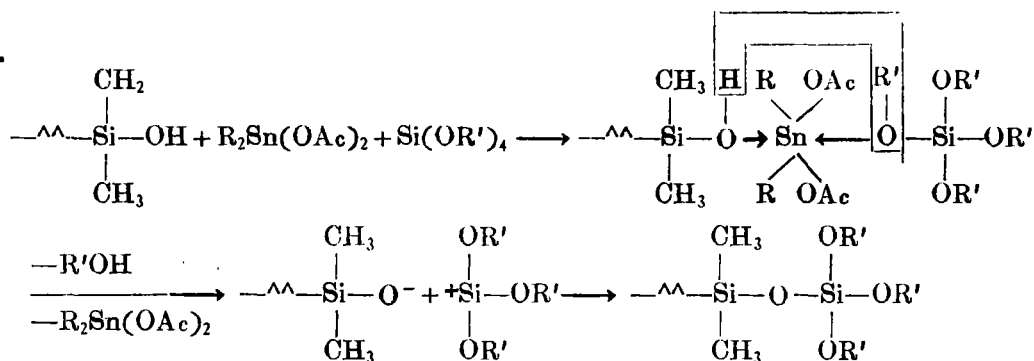
(1) Берлин 与 Барановская 等: [13]

A.

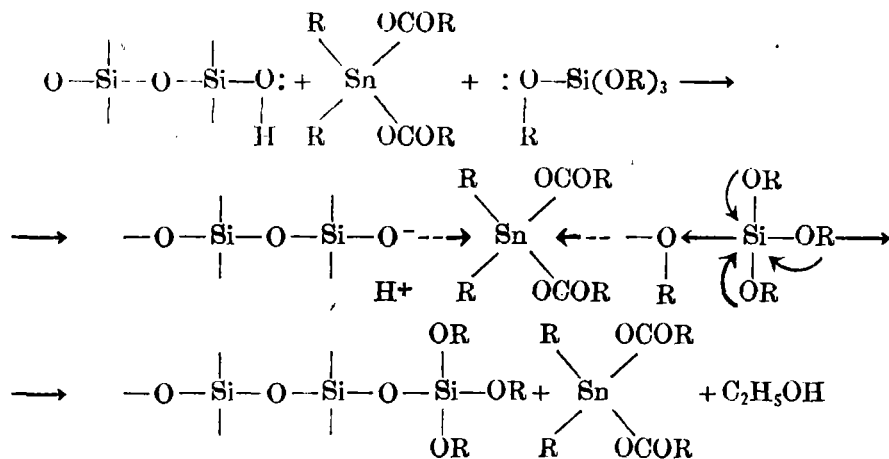




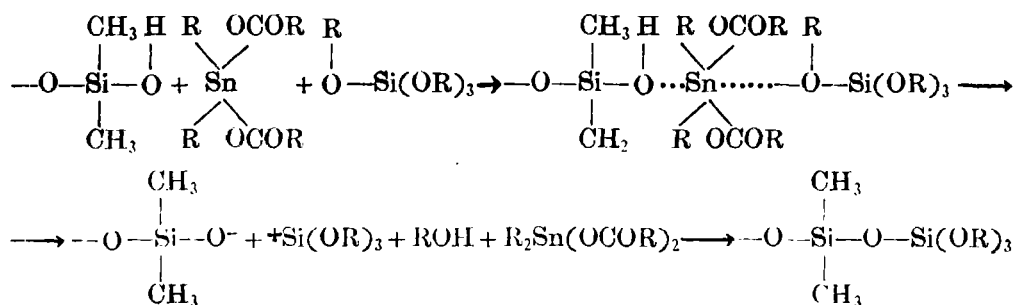
B.



(2) Нудельман [14]

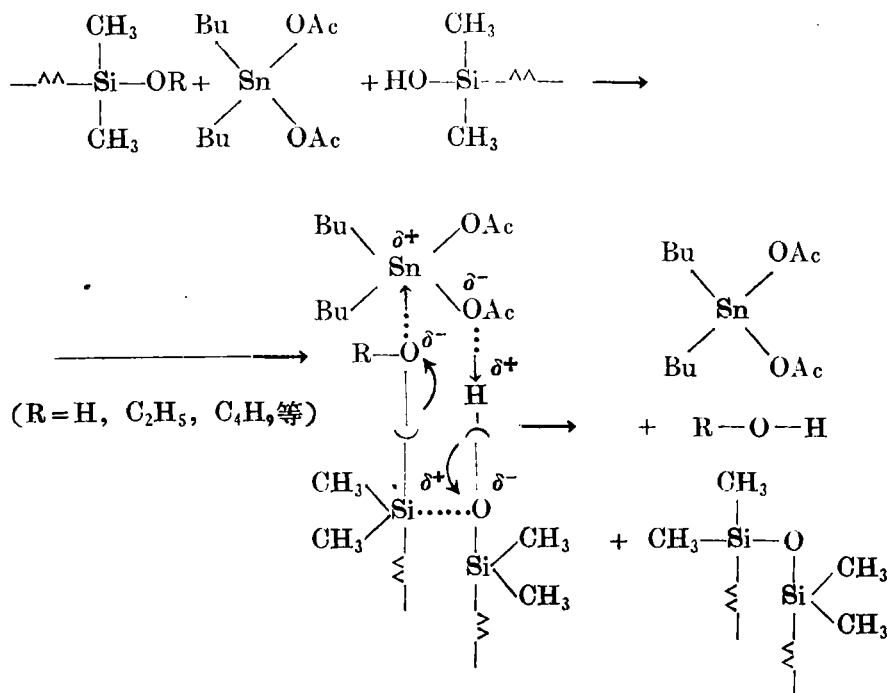


(3) Новиков 与 Нудельман 等 [15]



上列文献的机理都认为硅原子上的羟基及烷氧基与二烷基二酰氧基锡进行络合，再分别离解为硅氧负离子—Si—O⁻及硅正离子—Si⁺，然后再键合为Si—O—Si键。

我们认为在非极性介质中，上述之离解为游离的正负离子是不容易的；我们初步设想以环状络合的机理来理解催化机理，即二丁基二乙酸锡和含羟基或烷氧基的硅有机化合物通过氢键及络合而形成六员环，然后在过渡状态下电子云极化转移促使环断裂和新的Si—O—Si键的形成，同时析出醇ROH（或水），而达到分子量的增大或进行交联，其机理可表示如下：



上述催化机理的设想有待实验事实加以证明。

摘 要

本文所合成的甲基硅漆，能在少量二丁基二乙酸锡的催化作用下进行常温干燥。漆膜的耐热性、热弹性及防潮绝缘性能良好，在无催化剂时，硅漆溶液（甲苯—丁醇溶液）的存放稳定期在一年左右（或更长）。

本文报导分为：一、甲基硅漆的合成；二、催化剂作用及对漆膜性能的影响；三、干燥机理的探讨三部分。

致谢：本文中漆膜之电性能数据承广州电器科学研究所刘桂兰同志代测。催化剂的合成还有本系黄少慧同志和1960年余中心同学等参加，谨致感谢。

参 考 文 献

- [1] U.S. Pat. 2,504, 388 (1950); C.A. 6196 f (1950).
- [2] 杨冬麟、杨大海: 有机硅高聚物的特性及其应用, 第64页, 1958年, 化学工业出版社出版.
- [3] Mat. a. Meth., **39**, 233 (1954); Rubb. World, **130**, 112 (1954).
- [4] Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизикин, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **122**, № 4, 603-606 (1958).
- [5] 滕名达, 化学世界, **1958** (11), 534.
- [6] C. A. **51**, 12842 (1957).
- [7] E.G. Rochow, W.F. Gilliam, J. Amer. chem. Soc., **63**, 798 (1941).
- [8] 沈阳化工研究院208車間: 有机硅防潮絕緣漆操作规程.
- [9] 江英彦、林一, 化学学报, **25**, 197(1959); 曹蓓, 高分子通訊, **4**, 99(1960).
- [10] 王淮云、林一, 科学通报, **1959** (3), 92.
- [11] 分析方法参照文献:
- (1) C、H分析: 笠安、陈慧娥, 化学通报, **1960** (2), 18.
- (2) Si的分析: 中华人民共和国第一机械工业部电工专业标准(草案试行), H級絕緣材料(漆及树脂部分), 1961年, 机械工业出版社出版.
- (3) -OH基分析: F. O. Guenther, Anal. chem., **30**, 1118 (1958).
- (4) -OC₂H₅基分析:
- (a) B.M. Shaw, J. Soc. Chem. Ind. **66**, 147-149 (1947).
- (b) A.A. Houghton, H.A.B. Wilson, The analyst, **19**, 363 (1944).
- (c) Г. Д. Нессонова, Е. К. Погосянц, Зав. лаб. **24**, 953 (1958).
- (5) Sn分析: 见文献[5].
- [12] Encyclopedia of Chem. Techn., **9**, 612 (1956).
- [13] (1) Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизикин, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **112**, № 4, 603 (1958).
- (2) Н. Б. Барановская, А. А. Берлин, М. З. Захарова, А. И. Мизикин, Химия и Практическое Применение Кремнеорг. соедин., Труды Конф. Вып. 6, стр. 203-209, АН СССР (Ленинград 1961).
- [14] З. Н. Нудельман, 同上书 стр. 210-213.
- [15] (1) А. С. Новиков, Б. Ф. Калуженина, З. Н. Нудельман, Каучук и Резина, № 5, 16 (1959).
- (2) А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, 同上, № 12, 3 (1960).