

二苯基硅二醇改性环氧树脂耐热性的研究

吴万尧,余谋发,林国良*

(厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005)

摘要: 为改善双酚 A 型环氧树脂的耐热性,采用二苯基硅二醇单体与环氧树脂 E-44 直接开环加成聚合的方法,以辛酸亚锡作催化剂、4,4'-二氨基二苯基砵(DDS)为固化剂,研究了反应条件和 E-44 与二苯基硅二醇的物质的量比对改性产物耐热性能的影响。通过傅立叶红外光谱仪(FT-IR)、动态热机械仪(DMTA)、热失重分析仪(TGA)进行分析,得出最佳反应条件是 150 /2h,配比为 3 :1 时,改性环氧树脂的玻璃化转变温度(T_g)为 147.45 ,分解温度(T_d)达到 490.5 (热失重 50%)。实验结果表明:二苯基硅二醇改性可以提高环氧树脂的耐热性能。

关键词: 双酚 A 型环氧树脂;二苯基硅二醇;耐热性能

中图分类号: TQ 43

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)02-0251-04

有机硅树脂具有柔韧性好、低表面能、耐热、耐候、憎水、介电强度高优点,用有机硅改性环氧树脂是近年来发展起来的既能降低环氧树脂内应力又能增加环氧树脂韧性、耐热性等性能的有效途径^[1]。徐健等人^[2]用二苯基硅二醇在催化剂和 KH-560 偶联剂的作用下改性双酚 A 型环氧树脂 E-44,同时加入一定量的双酚 A 进行反应,得到一种可在 250 左右长期使用的改性树脂,其中探讨了催化剂种类和有机硅用量的影响。侯其德等人^[3]采用二苯基二氯硅烷和二甲基二氯硅烷先与硼酸反应生成有机硅树脂,再用该有机硅树脂与环氧树脂 E-20 的侧 -OH 进行缩合(比例为 40 :60),以实现环氧树脂的改性,得到具有良好机械性能和耐高温性能的树脂。Ramasamy 等人^[4]采用环氧基封端的聚二甲基硅氧烷改性双酚 A 型环氧树脂,使树脂的冲击性能和分解温度提高,而拉伸强度、抗挠曲强度和玻璃化转变温度下降。

在本文中,采用二苯基硅二醇单体在催化剂下直接与环氧树脂 E-44 反应,使用辛酸亚锡作催化剂,同时详细考察了反应条件和反应物配比对改性树脂耐热性能的影响,以及二苯基硅二醇用量对改性树脂玻璃化转变温度的影响,得出最佳反应条件和反应物配比。结果表明本方法在未采用偶联剂的条件下得到的改性树脂耐热性能比未改性环氧树脂有明显提高。

1 实验部分

1.1 实验原料

收稿日期:2008-08-28

*通讯作者:clglin@sina.com

二苯基二氯硅烷(工业品,纯度大于 98%,安徽省蚌埠新瑞有机硅厂生产);双酚 A 型环氧树脂 6101E-44(江苏三木集团生产);辛酸亚锡(石油醚溶液);4,4'-二氨基二苯基砵(DDS,AR);碳酸钠、浓盐酸、氢氧化钠、丙酮(AR);0.1%酚酞指示剂。每种原料都是直接使用。

1.2 仪器和设备

红外光谱仪(FT-IR,Nicolet Avatar 360),动态热机械分析仪(DMTA-IV,Rheometric Scientific),热失重仪(TG,Q-500)。

1.3 样品制备

1.3.1 二苯基硅二醇的制备

按一定比例,将二苯基二氯硅烷缓慢滴入碳酸钠溶液中,并同时搅拌,水解时应注意降温。水解静置后,产物沉淀,当无漂浮物时,过滤,水洗至中性,过滤,将产物低压冷冻干燥,得白色粉末。

1.3.2 二苯基硅二醇与环氧树脂缩合产物的制备

称取一定量的环氧树脂装入三颈瓶中,在 120 下抽真空 0.5 h,除去所含溶剂和水份。然后加入按比例设计称取的二苯基硅二醇,辛酸亚锡催化剂,在一定温度下反应一段时间后倒出产物。

1.3.3 固化样品的制备

按所测得的环氧值计算 DDS 的用量(过量 10%)^[5]。将 DDS 粉末与环氧树脂硅醇缩聚物的混合物加热到 130 ,搅拌使固化剂溶解在树脂体系中^[6],成均相溶液后浇铸到模具中经抽真空 3 h 后进行固化,固化条件为 130 /2h + 200 /2h^[5]。

1.4 测试方法

红外分析 采用溴化钾液膜法制样。

热失重分析 在空气气氛下,升温速率 10 / min,温度范围为 25 ~ 900 .

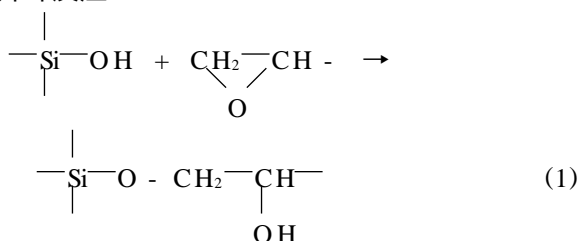
动态热机械分析 样品尺寸 30 mm × 10 mm × 1 mm,单悬臂梁测试,升温速率 2 / min,温度范围 25 ~ 200 .

2 结果与讨论

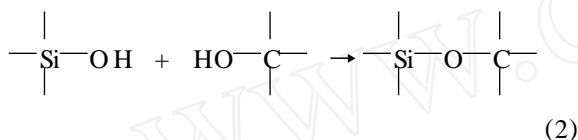
2.1 改性环氧树脂的核磁分析与红外分析

二苯基硅二醇与环氧树脂的反应中,各种基本反应式如下^[1]:

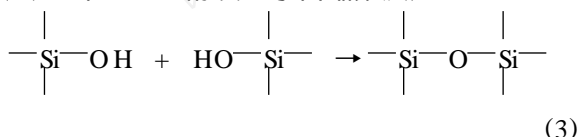
(i) 二苯基硅二醇中的羟基与环氧树脂中的环氧基起开环反应.



(ii) 二苯基硅二醇中的羟基与环氧树脂中的仲羟基反应.



(iii) 二苯基硅二醇发生了自缩聚反应.



为使改性的方式按照反应式(1)进行,本文中,采用辛酸亚锡作催化剂,考察体系中反应的方式,并对纯环氧树脂和改性环氧树脂进行红外分析,如图1.

从图1可以看到改性后环氧树脂上环氧基的吸收峰 915 cm^{-1} 明显减弱,羟基吸收峰 3448 cm^{-1} 明显增强,同时出现 Si - O - C 的吸收峰 1127 cm^{-1} ,由此可断定 Si - OH 与环氧基发生了开环加成反应.

2.2 催化剂用量对产物耐热性的影响

在固定环氧树脂与二苯基硅二醇的物质的量配比为 4 : 1,反应条件为 $140 / 2\text{h}$ 的情况下,探讨了催化剂用量对改性产物耐热性能的影响.由于改性后体系的粘度较大,过多的催化剂用量会导致固化产物中出现气泡,因此选择催化剂用量在 0.5 % ~ 2 % 质量分数之间.对不同催化剂用量的样品固化后做热失重测试得到表1数据.

从表1中可以看出,随催化剂用量的增大固化样品热失重5%时的温度在下降,这可能是由于残留的

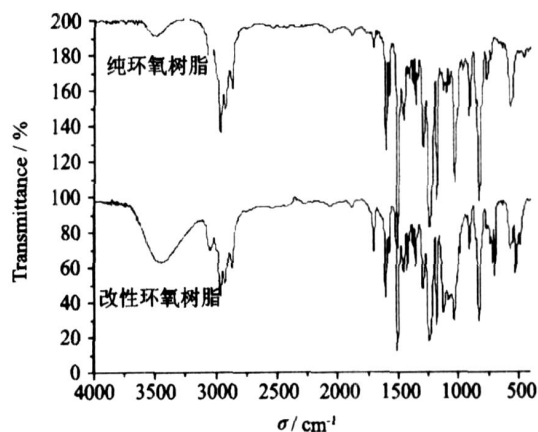


图1 纯环氧树脂和改性后环氧树脂的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of pure epoxy resin and modified epoxy resin

表1 改性环氧树脂的耐热性

Tab. 1 Heat resistance of the modified epoxy resin

催化剂用量 质量分数/ %	热失重 5 % 时 的温度/	热失重 10 % 时 的温度/	热失重 50 % 时 的温度/
0.5	304.1	327.5	477.4
1.0	303.4	327.6	481.5
1.5	298.6	325.5	481.9
2.0	289.3	332.7	465.3

催化剂降低了产物的耐热性,因此催化剂用量要尽量少.另外热失重 50 % 时的温度在催化剂用量 1 % ~ 1.5 % 时达到最大,所以选择催化剂用量为 1 % 质量分数时比较适宜.

2.3 共聚反应温度对产物耐热性的影响

一方面由于二苯基硅二醇的熔点在 $136 \sim 138$,为形成均相反应体系应控制温度不低于 130 ;另一方面实验发现反应温度越高,改性产物颜色越深,超过 160 以后容易形成固态,甚至变黑,这可能是环氧树脂发生了自脱水或者开始降解等副反应.所以拟定实验的温度范围在 $130 \sim 160$ 之间.分别在 $130, 135, 140, 145, 150, 155, 160$ 条件下进行实验(固定时间为 2 h),将产物固化后做热失重测试得到表2结果.

表2的结果显示,随温度的升高,热失重 5 % 和 10 % 时温度在升高,反应温度到 150 后趋于平缓.但是反应温度为 145 时热失重 50 % 时的温度最高,可能是在低于这个反应温度的情况下二苯基硅二醇与环氧树脂反应的速率比较低,而温度过高时,二苯基硅二醇以自聚为主或者发生了其他副反应.综合热失重 5 %、10 % 和 50 % 时的温度,认为反应温度为 150 比较好,其固化后样品的耐热性比较好,热失重 5 % 时的温度为 315.3 ,热失重 10 % 时的温度为 333.3 ,热

表 2 改性环氧树脂的耐热性

Tab.2 Heat resistance of the modified epoxy resin ()

反应温度	热失重 5 % 时的温度	热失重 10 % 时的温度	热失重 50 % 时的温度
130	309.4	330.4	485.5
135	310.8	331.1	484.8
140	303.4	327.6	481.5
145	313.2	332.6	492.6
150	315.3	333.3	490.9
155	309.6	331.2	479.9
160	315.1	333.4	482.3

表 4 改性环氧树脂的耐热性

Tab.4 Heat resistance of the modified epoxy resin ()

树脂与硅醇 摩尔比	热失重 5 % 时的温度	热失重 10 % 时的温度	热失重 50 % 时的温度
2 1	314.7	334.0	493.5
2.5 1	305.3	330.7	491.3
3 1	316.3	334.3	490.5
3.5 1	314.6	332.5	485.0
4 1	315.4	333.4	490.9
1 0(纯环氧)	315.5	333.7	466.6

失重 50 % 时的温度 490.9 .

2.4 共聚反应时间对产物耐热性的影响

随着反应时间延长,反应程度会提高.但时间延长可能造成树脂降解或引起其他副反应.因此选定反应时间在 1~3 h 之间,对不同反应时间得到的产物经固化后做热失重分析(TG)测试得到表 3 数据.

表 3 的结果显示,随反应时间的延长,耐热性都是先升后降,在 2 h 的时候达到极值(热失重 5 % 时的温度为 315.3 ,热失重 10 % 时的温度为 333.3 ,热失重 50 % 时的温度为 490.9).这可能是由于反应时间过短时,反应程度较低,导致耐热性改善不明显,而反应时间过长则发生了其他的副反应.

表 3 改性环氧树脂的耐热性

Tab.3 Heat resistance of the modified epoxy resin

反应时间/h	热失重 5 % 时的温度/	热失重 10 % 时的温度/	热失重 50 % 时的温度/
1.0	303.1	326.0	471.5
1.5	306.6	328.0	479.8
2.0	315.3	333.3	490.9
2.5	314.3	332.9	479.3
3.0	309.4	329.7	472.9

2.5 反应物配比对耐热性及动态力学性能的影响

体系中二苯基硅二醇可能会发生两种反应:一是二苯基硅二醇与环氧树脂反应,二是发生自聚反应.如果二苯基硅二醇发生自聚后再嵌入环氧树脂骨架中,这会造成接入环氧树脂骨架中的二苯基硅嵌段数下降,达不到改善耐热性的目的,因而也要考虑配比的变化所带来的影响.按不同物质的量配比得到的产物经固化后的热失重测试如表 4.

从表 4 可以看出随二苯基硅二醇含量的增加,热失重 50 % 时的温度缓慢的上升,但其它两个分解温度的变化趋势不明显.固化产物的动态热机械分析(DMTA),见表 5.

从表 5 可以看出,随二苯基硅二醇含量的增加,改性树脂的玻璃化转变温度 T_g 下降,模量也呈下降趋势,这是因为接入到环氧树脂骨架上的 Si - O 键较柔顺.如图 2 所示,改性环氧树脂的 T_g 为 147.45 明显低于纯环氧树脂的 T_g 158.23 .

表 5 改性树脂的动态力学性能

Tab.5 Dynamic mechanical properties(DMTA) of modified epoxy

树脂与硅醇 摩尔比	储能模量 E' / $(10^8 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2})$	损耗模量 E'' / $(10^8 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2})$	玻璃化转变 温度 T_g /
2 1	5.08	4.07	147.05
2.5 1	5.08	4.24	147.43
3 1	5.63	4.86	147.45
3.5 1	5.33	4.27	148.39
4 1	4.27	4.37	134.55
1 0	8.69	7.02	158.23

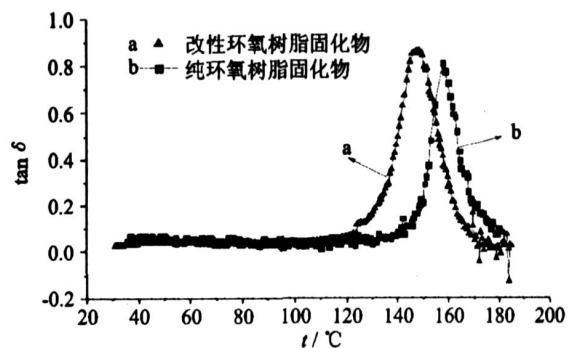


图 2 纯环氧树脂固化物和改性环氧树脂固化物的动态力学性能

Fig.2 Dynamic mechanical properties(DMTA) of pure epoxy resin and modified epoxy resin

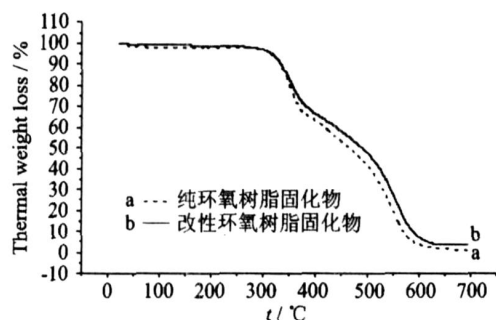


图3 纯环氧树脂固化物和改性环氧树脂固化物的热失重谱图

Fig. 3 Thermogravimetric analyzer spectra of pure epoxy resin and modified epoxy resin

为保持样品有一定的尺寸稳定性,因此二苯基硅二醇的含量也不宜太多,综合总体情况,配比为3:1时,产物固化后的耐热性较好,其热失重5%时的温度为316.3,热失重10%时的温度为334.3,热失重50%时的温度为490.5。而纯环氧树脂固化物热失重5%、10%和50%时的温度分别为315.5、333.7、466.6。显然,经二苯基硅二醇改性后的树脂的耐热性比未改性前的环氧树脂有明显的提高,如图3所示。Ging-Ho Hsiue等人^[7]认为含硅聚合物高温时降解形成热稳定的二氧化硅,二氧化硅的表面能低,容易迁移到表层起保护层作用,从而阻止了聚合物在高温下的进一步分解或降解。

3 结论

本文采用二苯基硅二醇单体与环氧树脂E-44直接开环加成反应的方法,以4,4-二氨基二苯基砜(DDS)为固化剂,辛酸亚锡作催化剂,当催化剂用量为1%(by mass),反应条件150/2h,环氧树脂与二苯基硅二醇的物质的量配比为3:1时,固化产物的耐热性比纯环氧树脂固化物有明显的提高,热失重50%时的温度为490.5,比纯环氧树脂固化物提高了近24,但玻璃化温度有所下降。

参考文献:

- [1] 储九荣. 有机硅高聚物改性环氧树脂的方法与机理[J]. 高分子通报, 1999(2): 66 - 72.
- [2] 徐健, 孙长高, 王微山. 有机硅改性环氧树脂的研究[J]. 山东科学, 1997, 10(4): 57 - 60, 62.
- [3] 侯其德, 杨福廷, 白贻忠. 钻机刹车片用粘合剂的研究[J]. 精细化工, 1997(14): 40 - 42.
- [4] Ramasamy S K, Muthukaruppan A. Studies on the synthesis and characterization of diglycidylether-terminated polydimethyl siloxanemodified epoxy-bismaleimide matrices[J]. High Performance Polymers, 2007, 19: 3.
- [5] 王德中, 主编. 环氧树脂生产与应用[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 石凤, 段跃新, 曾秀妮, 等. 双酚A型环氧树脂/DDS固化剂体系的流变特性及其粘度模型研究[J]. 航空学报, 2005, 26(5): 610 - 616.
- [7] Hsiue G H, Liu Y L, Jun Tsiao. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(1): 1 - 7.

Investigation on Heat Resistance of Epoxy Resin Modified with Diphenylsilandiol

WU Wan-yao, YU Mou-fa, LIN Guo-liang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to enhance the heat resistance of diglycidyl ethers of bisphenol A type epoxy resin, in this paper, epoxy resin (E-44) was modified with diphenylsilandiol monomer through direct ring-opening addition. With stannous octanoate as the catalyst and 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) as the curing agent, we studied the influence of reaction conditions and the molar ratio of resin and diphenylsilandiol on the heat resistance of modified products. Through fourier transform infrared spectroscopy analysis (FT-IR), dynamic thermal mechanical analysis (DMTA) and thermogravimetric analyzer (TGA), the best reaction conditions and molar ratio were obtained to be 150/2 h and 3:1, respectively. Glass transition temperature (T_g) is 147.45, and temperature at 50% loss is 490.5. The results reveal modification by diphenylsilandiol can enhance the heat resistance of epoxy resin.

Key words: bisphenol A epoxy resin; diphenylsilandiol; heat resistance