

正离子光固化聚硅氧烷的合成及其 环氧树脂复合固化膜的性能*

唐春怡^{1,2} 刘伟区^{1 **}

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (² 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 以含氢聚硅氧烷 (PMHS) 分别与甲基丙烯酸六氟丁酯 (HFMA) 和烯丙基缩水甘油醚 (AGE), 经氯铂酸催化硅氢加成反应将甲基丙烯酸六氟丁酯和烯丙基缩水甘油醚引入聚硅氧烷的侧链, 合成了 3 种含氟量不同的含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷 (EFPS), 用 FTIR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 进行了结构表征, 将这类聚硅氧烷与环氧树脂 E51 复合经正离子光交联反应后制得固化膜, 并研究了所得固化膜的热性能、表面性能、吸水性能. 研究表明, 侧链中引入正离子光敏性基团提高了聚硅氧烷与环氧树脂复合组分的交联程度, 氟和硅的存在使加入该含氟聚硅氧烷的环氧树脂固化膜的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别高达 337.7℃ 和 463.6℃, 600℃ 处热失重残留率提高到 25.6%, 表面能从 44.1 mJ/m² 下降到 15.3 mJ/m², 吸水率小于 0.5%. 经截面微观形貌分析, 该聚硅氧烷与环氧树脂呈现部分相容.

关键词 含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷, 环氧树脂, 正离子光固化, 复合膜

紫外正离子光固化是 20 世纪末发展起来的新型固化技术. 它具有安全无溶剂、无氧阻聚和反应不易终止等优点, 使正离子光敏性材料在某些领域比热固性材料具有更大的应用价值^[1]. 含氟硅材料由于氟、硅原子自身的特性而具有耐候、低表面能、耐水和耐污性, 因而关于含氟硅分子的设计和成为近年来材料领域的一个研究热点^[2]. 利用环氧基在正离子光交联中的反应活性^[3], 环氧官能化氟硅材料的研究也逐渐受到重视. 目前已研究报道的环氧官能化氟硅材料多为环氧官能度较小的含氟或硅的单体和预聚物^[4-7], 而同时含氟和硅的环氧化单体和预聚物则鲜有报道.

聚硅氧烷不仅含有柔韧的硅氧主链, 而且由于与硅原子连接的侧基可携带众多的官能团而赋予其多功能性, 因此非常适合用作多官能度光固化基体^[8]. 根据光固化基本理论, 多官能度物质具有引发阶段凝胶速度快和存在自由体积效应的特点^[9]. 通常, 光敏性基团位于链两端的聚硅氧烷与其它组分光固化后, 固化物交联程度低, 相容性差. 若利用聚硅氧烷能连接较多侧基的特点, 将光敏性单体引入聚硅氧烷侧链, 这很可能避免固化程度低的缺点, 也有利于提高复合材料组分间的交联度和相容性. 另外 Snyder 等经研究表明, 通过硅氢加成反应可将不饱和含氟单体引入聚硅氧烷侧链, 防止含氟单体的挥发, 从而得到兼具

氟、硅特性的功能型聚合物^[10]. 基于此, 本文设计通过硅氢加成反应将甲基丙烯酸六氟丁酯和烯丙基缩水甘油醚分别引入到聚硅氧烷分子侧链中, 制得含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷, 然后将所制得的含氟聚硅氧烷与应用较广的环氧树脂^[11]混合, 经紫外照射进行正离子开环聚合, 得到复合固化膜, 并研究了该含氟聚硅氧烷对环氧树脂复合固化膜的性能影响.

1 实验部分

1.1 原料

甲基含氢硅油, PMHS, 分子量为 2×10^4 , 含氢质量为 1.4%, 蓝星星火化工厂; 烯丙基缩水甘油醚 (AGE), 扬州晨化科技集团有限公司; 甲基丙烯酸六氟丁酯 (HFMA), 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 (E51), 星辰化工无锡树脂厂; 氯铂酸异丙醇溶液, 自制, 由试剂 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 与异丙醇配制, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 含量为 1 g/80 mL; 甲苯, 分析纯; 正离子光引发剂碘鎓盐, 商品名 Omnicat 440, 北京英力科技公司.

1.2 含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷的合成 (EFPS)

在带有高纯氮气保护、高速搅拌器、温度计和冷凝管的四口烧瓶中依次加入 100 mL 甲苯、50 g PMHS 和 70 g HFMA (碳碳双键摩尔含量为硅氢

* 2010-01-06 收稿, 2010-02-11 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: liuwq@gic.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09500

键含量的 20%) ,控制温度在 110 ~ 120℃ ,搅拌下滴加氯铂酸/异丙醇溶液,其中氯铂酸的质量分数为反应物质量之和的 0.01% ~ 0.02% ,滴加完毕后,反应 4 h,然后 80 ~ 85℃ 下,加入 128 g 的 AGE (环氧基摩尔含量为初始硅氢键含量的 80% ,即 AGE 与初始加入的 HFMA 的摩尔比为 4:1) ,

90℃ 下反应 4 h,减压除去溶剂和未反应物,经环氧值标准方法测定,约 98% 的环氧基连到了侧链上,制得含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷 (EFPS1) ,见图 1 (图中 y 可表示小数) . 采用类似的合成过程,本实验还以摩尔比为 1:1、0.6:1 的 AGE 和 HFMA 分别合成了 EFPS2 和 EFPS3.

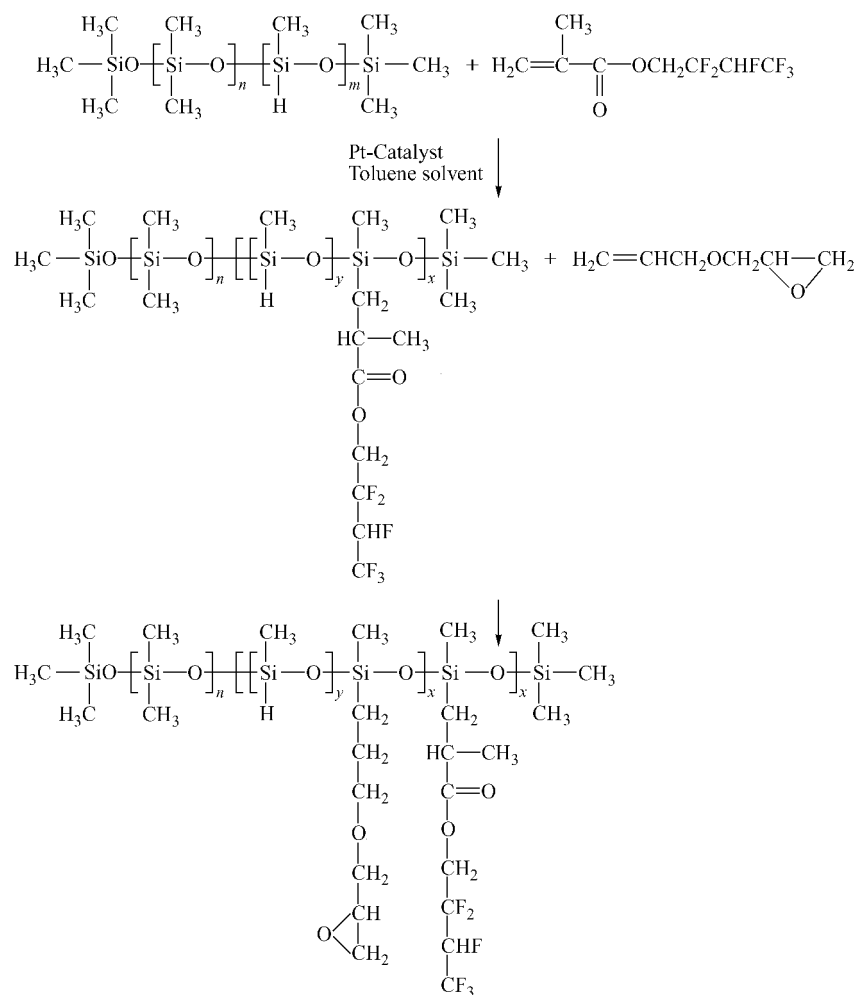


Fig. 1 Preparation of EFPS via hydrosilylation reaction

1.3 涂膜的制备

将 E51 分别与 EFPS1、EFPS2、EFPS3 按 5/1、5/2.5 和 5/5 的质量比搅拌混合,然后加入 3% 的正离子光引发剂碘鎓盐混合均匀后涂于干净的载玻片上,经 500 W 高压汞灯 (距离 20 cm) 照射 2 min,固化成膜 (按照丙酮提取法测得凝胶含量均大于 95%) ,膜厚度约为 100 μm . 这 3 类固化膜样品分别编号为 E51/EFPS1-1、E51/EFPS1-2.5、E51/EFPS1-5、E51/EFPS2-1、E51/EFPS2-2.5、E51/EFPS2-5、E51/EFPS3-1、E51/EFPS3-2.5 和 E51/EFPS3-5. 另外,为与复合膜作对比,制备了不含 EFPS 的 E51 固化膜,编号为 E51/EFPS-0.

1.4 测试

由美国 Analect 公司 RFX-65 傅立叶红外变换光谱仪测定合成产物的 FTIR 谱图;用 400 MHz Brüker 核磁仪,以 CDCl_3 作为溶剂,分别测定合成产物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图;用 Perkin-Elmer 型热重分析仪对样品进行热失重分析 (TGA) ,升温速率为 20 K/min,温度范围为 50 ~ 600℃ ,氮气保护;用接触角测定仪 (Erma Contact Anglemeter, Model G-1, 13-100-0, Japan) 测定固化膜表面的水接触角 (θ_w) 和乙二醇接触角 (θ_e) ;用固化膜在 90℃ 热水中浸泡 24 h 前后的质量计算固化膜的吸水率 (R) ,公式为 $R = [(m_w - m_d) / m_d] \times$

100%, m_d 和 m_w 分别为固化膜浸泡前后的质量; 用 Quanta 400 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察固化膜的横截面微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷 (EFPS) 的结构表征

图 2 谱线 a、b、c 分别是 EFPS1、EFPS2 和 EFPS3 的 FTIR 谱图. 由图 2 可见, 2160 cm^{-1} 处的硅氢键特征吸收峰基本消失, 而在 1720 cm^{-1} 处为羰基吸收峰, 1185 cm^{-1} 处为氟碳键吸收峰, 1260 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的振动吸收峰, $1018 \sim 1099\text{ cm}^{-1}$ 处为硅氧键吸收峰, 910 cm^{-1} 处为环氧基特征吸收峰, 表明 PMHS 已经基本转化 EFPS.

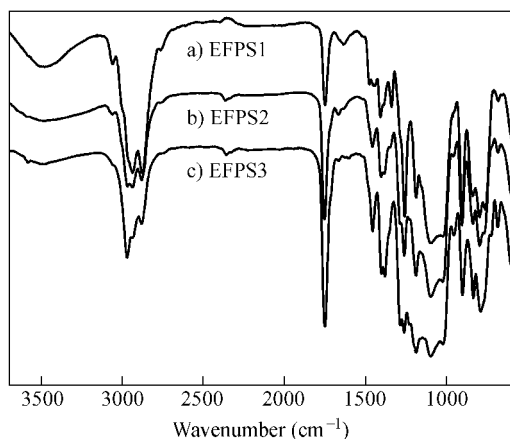


Fig. 2 FTIR spectra of EFPS

图 3 和图 4 分别是 EFPS 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图. 由 $^1\text{H-NMR}$ 进一步分析, 除了聚硅氧烷主链上明显的甲基氢吸收峰以外, 谱图中在化学位移 0.52 、 $1.56 \sim 1.60$ 、 $2.57 \sim 2.77$ 、 3.11 、 $3.33 \sim 3.59$ 处出现了 AGE 侧链的亚甲基和次甲基上的氢吸收峰, 以及化学位移为 $0.85 \sim 1.23$ 、 $4.39 \sim 4.66$ 、 $4.79 \sim 5.01$ 的 HFMA 侧链上氢吸收峰. 并且, 通过比较 AGE 和 HFMA 侧链上氢化学位移峰面积后, 结果发现 AGE 侧链与 HFMA 侧链的摩尔比与初始投料比基本相符, 见表 1. 由于合成条件和反应物空间结构等各种因素的影响, 因此极少量的 $\text{Si}-\text{H}$ 没反应, 该基团在红外和氢核磁谱图中的特征峰也不明显^[10]. 通过 $\text{Si}-\text{H}$ 在 4.61 处极其小的化学位移峰积分面积与甲含氟基和环氧基侧链上氢化学位移峰面积比较, 小于 5% 的 $\text{Si}-\text{H}$ 没有反应. 由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱线可见, 13.4 、

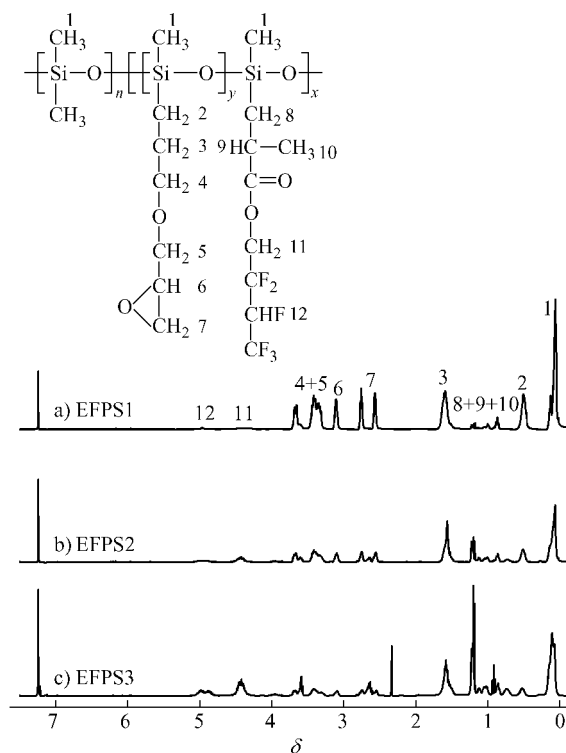


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of EFPS

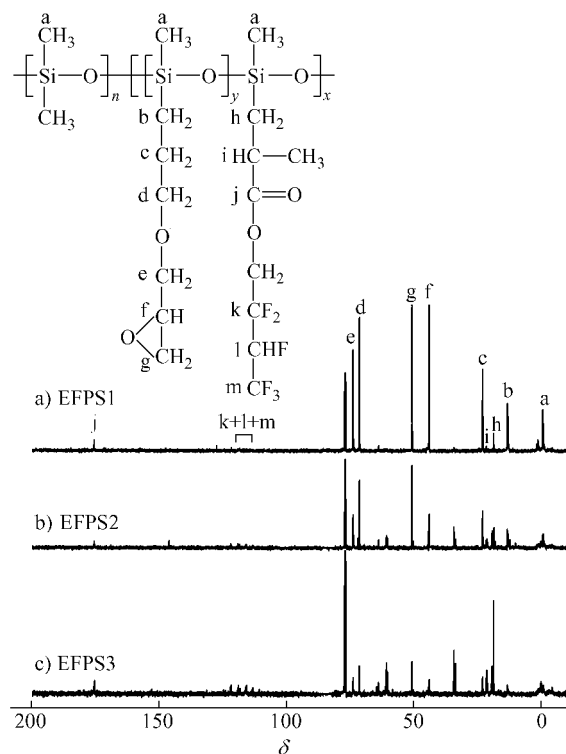


Fig. 4 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of EFPS

23.2 、 44.1 、 50.7 、 71.3 、 73.9 为 AGE 侧链上碳的化学位移峰, $18.6 \sim 21.5$ 、 $115 \sim 121$ 、 175 为 HFMA 侧链上碳的化学位移峰^[12]. 因此, 红外谱图和核磁谱图分析结果证实本实验合成了含氟代烃侧

基/环氧侧基聚硅氧烷 EFPS.

Table 1 Composition of the synthesized EFPS	
Sample	Actually calculated peak ratio of the epoxy side group and the fluorinated side group
EFPS1	4. 05: 1
EFPS2	1. 09: 1
EFPS3	0. 57: 1

2. 2 固化膜的热性能表征

如图 5 的固化膜热失重曲线所示,不含 EFPS 的 E51 涂膜(样品 E51/EFPS-0)的热分解温度比添加了 EFPS 的复合膜的热分解温度低,失重残留率较低. E51/EFPS 具有较高的热分解温度,这可能是 EFPS 与 E51 形成了交联网络,而且硅氧键的断裂能比碳碳键的断裂能高,受热时硅氧键能够在材料表面形成硅氧保护层,从而有效地提高材料的热降解温度^[3,14]. 表 2 中详细列出了固化膜失重 5% 和 50% 的温度($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), 600℃ 处失重残留率. 比较表 2 中数据可以发现,单一的 E51 固化膜降解速度快, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别为 218. 2℃ 和 433. 1℃;而复合固化膜的降解速度虽然随着 EFPS 含量的增加而变快慢,样品中的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 可分别高达 337. 7℃ 和 463. 6℃. 从数据中比较得出, E51 与 EFPS 的质量比为 5: 1 时,复合膜的热性能较好. 但是,当 EFPS3 加入 E51 后,复合膜的耐热性提高较慢,而且随着 EFPS3 含量的增加先升高再降低,这可能是因为 HFMA 侧基在 EFPS3 中的含量过大,则与 E51 组分间的相容程度减小,从而影响涂膜的热性能.

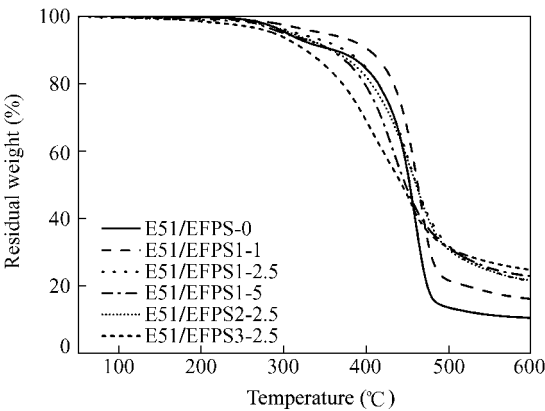


Fig. 5 TGA curves of the UV-cured films

2. 3 固化膜的表面性能表征

由表 3 可以发现,水和乙二醇在纯的 E51 固化膜表面的接触角较小. 随着复合膜中 EFPS 含量的增加和 HFMA 用量的加大,水和乙二醇在复

Table 2 Thermal property f the UV-cured films

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Residual weight (%) at 600°C
E51/EFPS-0	218. 2	433. 1	6. 1
E51/EFPS1-1	346. 6	462. 5	16. 2
E51/EFPS1-2. 5	315. 2	460. 9	22. 3
E51/EFPS1-5	299. 2	447. 6	23. 3
E51/EFPS2-1	337. 7	463. 6	17. 9
E51/EFPS2-2. 5	308. 8	460. 3	21. 7
E51/EFPS2-5	289. 0	450. 1	23. 7
E51/EFPS3-1	296. 1	448. 6	18. 5
E51/EFPS3-2. 5	287. 5	443. 1	24. 8
E51/EFPS3-5	263. 7	430. 5	25. 6

合膜表面的接触角度数分别增大到 95. 6 和 83. 0. 根据 Owens^[5] 公式 $(1 + \cos\theta) \gamma_1 = 2(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^{nd} \gamma_1^{nd})^{1/2}$, 以及水和乙二醇这两种润湿剂可以求出固化膜的表面能(γ_s)^[6]. 通过计算, E51/EFPS 复合固化膜的表面能明显低于 E51 固化膜的表面能,达 15. 3 mJ/m² (见表 3). 相对于碳碳链段,氟代烃基和硅氧链段具有较低的表面能,因此在涂层固化的过程中部分硅氧链段和含氟侧基趋于移动到涂层的表面,从而降低涂层的表面能,使涂层具有较好的疏水防水性能^[7].

Table 3 Contact angle and surface energy of the UV-cured films

Sample	θ_w (°C)	θ_e (°C)	γ_s (mJ/m ²)
E51/EFPS-0	60. 0 ± 2. 0	53. 0 ± 2. 0	44. 1 ± 1. 4
E51/EFPS1-1	84. 5 ± 2. 1	68. 8 ± 2. 1	22. 8 ± 1. 2
E51/EFPS1-2. 5	86. 9 ± 2. 1	70. 5 ± 2. 1	21. 4 ± 1. 2
E51/EFPS1-5	89. 2 ± 2. 0	74. 9 ± 2. 0	19. 3 ± 1. 2
E51/EFPS2-1	86. 8 ± 2. 0	70. 6 ± 2. 1	21. 4 ± 1. 1
E51/EFPS2-2. 5	88. 7 ± 2. 1	72. 7 ± 2. 1	20. 3 ± 1. 1
E51/EFPS2-5	93. 0 ± 2. 1	78. 6 ± 2. 0	17. 3 ± 1. 0
E51/EFPS3-1	90. 2 ± 2. 0	73. 2 ± 2. 0	19. 9 ± 1. 1
E51/EFPS3-2. 5	94. 1 ± 2. 1	82. 0 ± 2. 0	16. 0 ± 1. 1
E51/EFPS3-5	95. 6 ± 2. 1	83. 0 ± 2. 1	15. 3 ± 1. 1

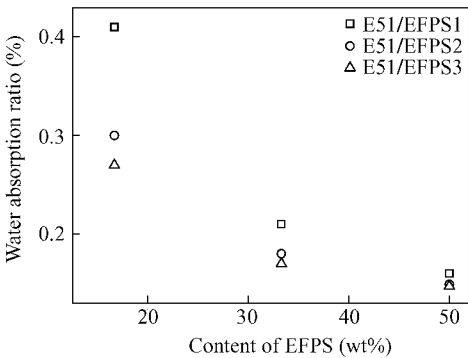


Fig. 6 Relationship between EFPS content and water absorption ration

2.4 固化膜的吸水性能表征

经吸水性能测试得知纯 E51 固化膜的吸水率约为 4%, 而由图 6 可以看出, 随着复合膜中 EFPS 含量的增加和 HFMA 用量的加大, 复合膜的吸水率下降到 0.5% 以下. 这说明氟和硅的存在, 以及 EFPS 与 E51 形成的三维网络结构使涂膜具有良好的耐水性能.

2.5 固化膜的截面微观形貌表征

图 7 为固化膜横截面的 SEM 照片. 由图 7 (a)、(b) 和 (c) 可以看出, 随着 E51 中 EFPS2 含

量的增大, 复合膜截面由两组分的均匀分布 (图 7a) 转变为界面模糊的 EFPS 相区 (图 7b, c). 这说明 EFPS 与 E51 呈部分相容. 比较图 7 (b)、(d) 和 (e), 可以看到, 随着含氟量的加大, 也出现的 EFPS 相区, 表明了 EFPS 中环氧基团相应的减少容易造成 EFPS 与 E51 组分间交联程度降低, 如上文所述, 影响复合固化涂膜热稳定性. 因此, E51 与 EFPS 的混合质量比为 5/1 和 5/2.5 时, 固化膜的性能较好.

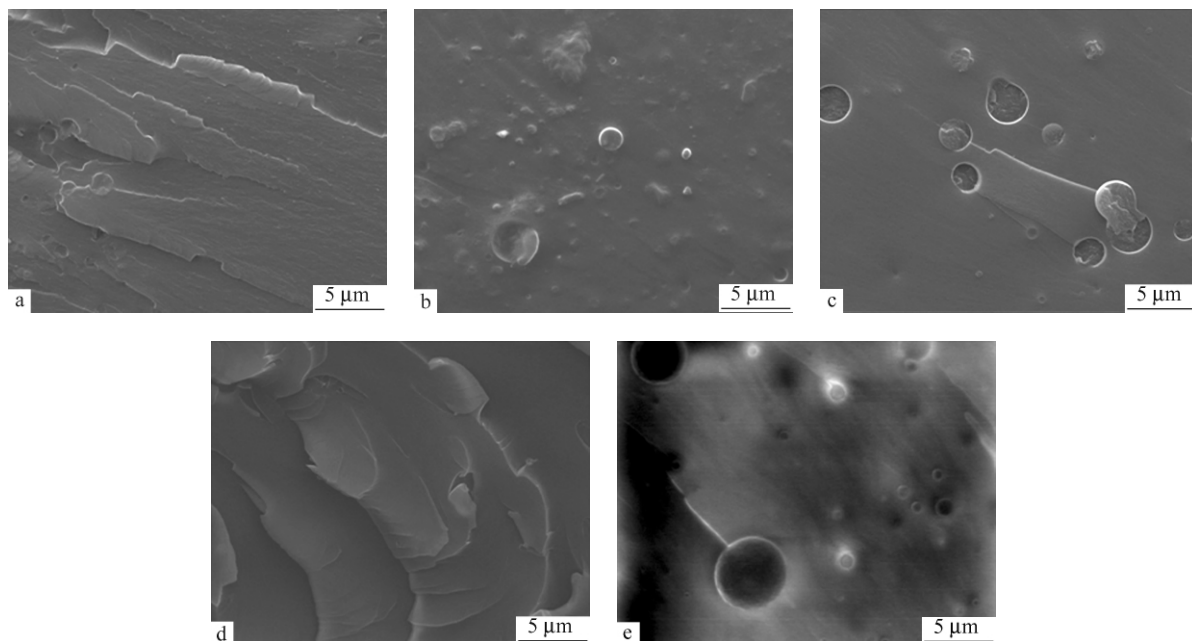


Fig. 7 Cross-section SEM images of the UV-cured films: (a) E51/EFPS2-1; (b) E51/EFPS2-2.5; (c) E51/EFPS2-5; (d) E51/EFPS1-2.5; (e) E51/EFPS3-2.5

3 结语

采用硅氢加成反应方法, 在聚硅氧烷侧链中分别引入光敏性环氧基团和含氟基团, 从而合成了 3 种含氟量不同的含氟代烃侧基/环氧侧基聚硅氧烷, 并用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 进行了结构表征. 将这类聚硅氧烷与环氧树脂混合, 经紫外光照使环氧开环交联固化, 制得复合固化膜. 通过 TGA、表面接触角和吸水率测试手段表征该含氟聚硅氧烷对环氧树脂复合固化膜的性能影响. 结

果表明, 所得含氟聚硅氧烷对环氧树脂固化膜的热降解温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 600℃ 热失重残留率的提高可分别达 337.7℃, 463.6℃ 和 25.6%; 氟、硅的存在同时提高了环氧树脂的疏水性, 根据表面接触角计算所得固化膜表面能下降到 15.3 mJ/m², 吸水率小于 0.5%. 经截面微观形貌分析, 该聚硅氧烷与环氧树脂呈部分相容. 所合成的 EFPS 在对耐热性和耐水性要求较高的涂料、电子封装、胶黏剂领域将具有潜在的应用价值.

REFERENCES

- 1 Crivello J V. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1999, 151: 8 ~ 21
- 2 Darras V, Fichet O, Perrot F, Boileau S, Teyssie D. Polymer, 2007, 48 (3): 687 ~ 695
- 3 Endruweit A, Johnson M S, Long A C. Polym Compos, 2006, 27 (2): 119 ~ 128

- 4 Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, Priola A, Pollicino A, Recca A. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(6): 1524 ~ 1529
- 5 Kahraman M V, Bayramoglu G, Boztoprak Y, Gungor A, Kayaman-Apohan N. *Prog Org Coat*, 2009, 66(1): 52 ~ 58
- 6 Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, Roppolo I, Priola A. *Prog Org Coat*, 2006, 57(1): 44 ~ 49
- 7 Soucek M D, Dworak D P, Chakraborty R. *J Coat Tech Res*, 2007, 4(3): 263 ~ 274
- 8 Zhang Guobin (张国彬), Fan Xiaodong (范晓东), Liu Yuyang (刘郁杨), Kong Jie (孔杰), Wang Shengjie (王生杰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (7): 645 ~ 651
- 9 Andrzejewska E. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 605 ~ 665
- 10 Snyder J F, Hutchison J C, Ratner M A, Shriver D F. *Chem Mat*, 2003, 15(22): 4223 ~ 4230
- 11 Yang Yongyuan (杨永源). *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2001, 16(3): 22 ~ 28
- 12 Krupers M, Moller M. *Macromol Chem Phys* 1997, 198(7): 2163 ~ 2179
- 13 Hou S S, Chung Y P, Chan C K, Kuo P L. *Polymer*, 2000, 41(9): 3263 ~ 272
- 14 Liang Junya (梁军艳), He Ling (和玲), Zheng Yuansuo (郑元锁). *Chem J Chinese Univ (高等学校化学学报)*, 2008, 29(7): 1473 ~ 1478
- 15 Owens D K, Wendt R C. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13(8): 1741
- 16 Lin Y H, Liao K H, Chou N K, Wang S S, Chu S H, Hsieh K H. *Eur Polym J*, 2008, 44(9): 2927 ~ 2937
- Tavana H, Simon F, Grundke K, Kwok D Y, Hair M L, Neumann A W. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 291(2): 497 ~ 506
- 17 Tavana H, Simon F, Grundke K, Kwok D Y, Hair M L, Neumann A W. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 291(2): 497 ~ 506

SYNTHESIS OF CATIONIC UV-CURABLE POLYSILOXANES AND PROPERTIES OF THE CURED FILMS OF THEIR COMPOSITES WITH EPOXY RESIN

TANG Chunyi^{1,2}, LIU Weiqu¹

(¹ Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract By means of a platinum-catalyzed hydrosilylation reaction, 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate (HFMA) and allyl glycidyl ether (AGE) in different proportions were used to react with polymethylhydrosiloxane (PMHS) in turn, then with different fluorine contents, three kinds of cationic UV-curable polysiloxanes containing fluorinated/epoxy side groups (EFPS) were obtained. Their chemical structures were characterized by FTIR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR. By respectively mixing the three synthesized polysiloxanes with a selected UV-curable epoxy resin (E51), a series of cured composite films were prepared via cationic photopolymerization under UV irradiation. The thermal stability, surface energy and water resistance property of these cured composite films were analyzed by means of TGA, surface contact angle test and water absorption ratio test. The results indicated that after the introduction of the cationic UV-curable epoxy groups into the side chains of PMHS, the obtained EFPS had more crosslinkable groups, leading to relatively high crosslink degree between the EFPS and the selected epoxy resin. When a quantity of the EFPS was added into epoxy resin matrix, in the presence of fluorine and silicon, the temperature values of the 5% mass loss ($T_{5\%}$) and the 50% mass loss ($T_{50\%}$) of the cured composite films increased to 337.7 °C and 463.6 °C, respectively, and their residual weight at 600 °C increased to 25.6%. The calculated surface energy values of the cured films decreased from 44.1 mJ/m² to 15.3 mJ/m², and the water absorption ratios were lower than 0.5%. By scanning electron microscopy measurements, the cross-section morphology of the cured composite films showed that the EFPS and the selected epoxy resin was compatible.

Keywords Polysiloxane containing fluorinated/epoxy side groups, Epoxy resin, Cationic UV-curing, Composite film