

含硅磷杂化物环氧树脂固化物性能研究*

王政芳^{1,2} 刘伟区^{1**} 马松琪^{1,2} 胡朝辉^{1,2}

(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 首先用 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KH-560)和亚磷酸二乙酯(DEP)反应的中间产物进行水解缩合反应,合成了一种含磷低聚硅氧烷杂化物.并用FTIR, NMR, GPC 对其结构及分子量进行了表征.然后将含磷低聚硅氧烷引入到双酚 A 环氧树脂(E-54)制备硅磷杂化物环氧树脂的固化物.对这种含硅磷杂化物环氧树脂固化物的性能研究发现其极限氧指数为23~29, DSC 分析结果玻璃化转变温度(T_g)可以达到204℃,失重5%的温度(T_d)5%比纯 E-54 提高近20℃.该固化物具有阻燃性能,同时具有较好的热性能.

关键词 环氧树脂, 硅磷杂化, 热性能, 阻燃性

环氧树脂因其具有优异的物理机械性能,热性能,粘结性,耐溶剂性能,电气绝缘性能及固化收缩率低等优异的性能,被广泛应用于机械,涂料,电子电气,半导体封装等领域^[1~3].但是环氧树脂易燃性等限制了环氧树脂的应用.含溴环氧树脂可以达到阻燃的目的,但是其在燃烧过程会产生二噁英等有毒有害的物质^[4,5].目前,国内外大量关于含磷阻燃型环氧树脂的报道,主要是通过添加含磷阻燃剂或者通过合成不同的结构的含磷的环氧树脂或含磷的固化剂^[6~8].有机硅用来改性环氧树脂在国内外得到了广泛研究^[9].

根据国外相关报道^[10~13],可以借助硅磷的协同效应达到较好的阻燃效果,硅磷改性的环氧树脂,含磷部分在低温下降解形成稳定的含磷物质达到阻燃的效果,高温时,有机硅迁移至表面形成耐热保护膜.但是一般使用溶胶凝胶的方法将硅磷杂化物引入到环氧树脂中,由于少量的溶剂残留,会影响到聚合物的性能.本文首先合成了一种硅磷杂化物,然后将这种硅磷杂化物与环氧树脂进行复合制备含硅磷杂化物环氧树脂的固化物,从而将硅磷同时引入到环氧树脂交联网络中,对这种固化物性能的研究发现所制备的硅磷杂化物可以使环氧树脂的阻燃性能和热性能同时提高.

1 实验部分

1.1 主要原料

γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KH-560),湖北新蓝天新材料股份有限公司;亚磷酸二乙酯

(DEP),山东太化化工集团有限公司;三苯基磷,上海凌风化学试剂有限公司;二丁基二月桂酸锡,上海凌风化学试剂有限公司;4,4'-二胺基二苯基甲烷,上海三爱思试剂有限公司;双酚 A 型环氧树脂(环氧值0.54 mol/100 g),广州励宝精细化工有限公司.

1.2 测试

FTIR 在美国 Analect 公司 RFX-65 傅立叶红外变换光谱仪上测定.

²⁹Si-NMR 和³¹P-NMR 的谱图是在 CDCl₃ 作为溶剂,四甲基硅烷作为内标条件下,用400 MHz Bruker 核磁仪进行测定.

分子量测定用 Water 515 型凝胶色谱仪测定,四氢呋喃作流动相,流速为5 mL/min.

样品的玻璃化转变温度在氮气环境,升温速率为20 K/min 条件下用 Perkin-Elmer DSC 测试,热失重分析(TGA)在氮气或者空气环境下,以20 K/min 的升温速率在 Perkin-Elmer DSC-2C 型热重分析仪上进行测试.

元素分析用 Heraeus 公司 CHN-O-RAPID 型元素分析仪测定.

环氧值按照 HG 2-741-72 标准,用盐酸丙酮法进行测定.

1.3 硅磷杂化物——含磷低聚硅氧烷(DPS)的合成

将 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(KH-560) 236 g,亚磷酸二乙酯(DEP) 138 g 及0.5% 催化剂三苯基磷(Ph₃P)依次加入到反应瓶中,逐渐升

* 2009-06-09 收稿,2009-07-01 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: liuwq@qic.ac.cn

温至 130.0℃, 然后在 130℃ 下搅拌回流反应 4.5 h 后将温度降至 80.0℃ 后, 滴加入混合物质量 1% 的催化剂二丁基二月桂酸锡及 18 g 水, 在该温度下水解缩合反应 3 h. 得到编号为 Si-H 的

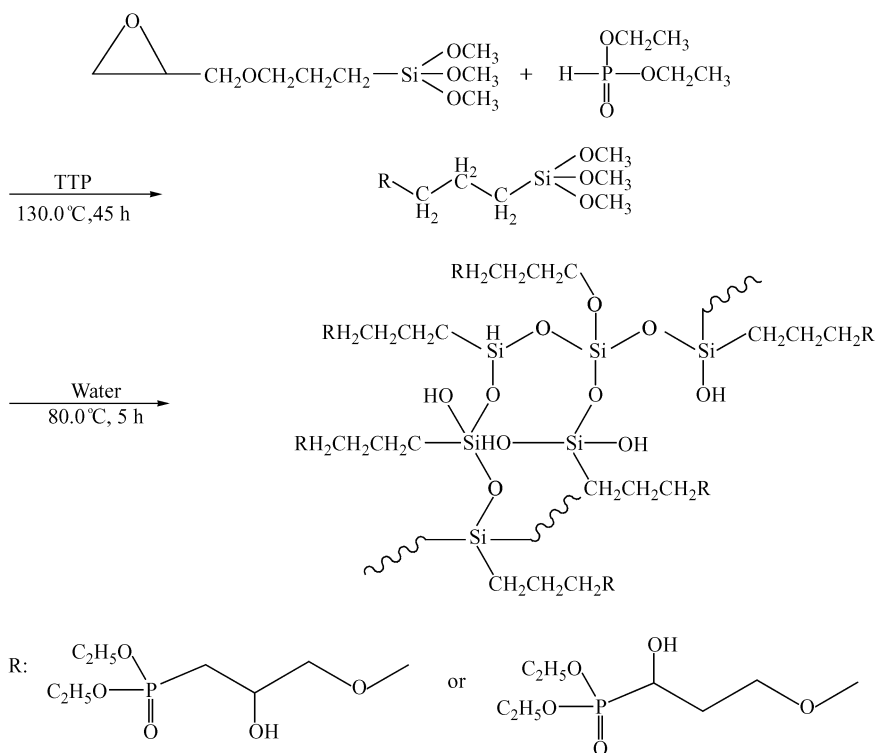


Fig. 1 Synthesis and structure of DPS

1.4 硅/磷杂化物/环氧树脂固化物的制备

将 1.3 节所制备的硅磷杂化物——含磷低聚硅氧烷 (DPS) 加入到双酚 A 环氧树脂 (E-54) 搅拌均匀后, 在 90℃ 下除去气泡及残余的小分子物质, 然后加入化学计量的固化剂 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 中进行固化 (所谓的化学计量指固化剂活泼氢当量与环氧树脂中环氧当量的摩尔比为 1:1). 固化工艺为 90.0℃ 固化 3 h, 然后在 150.0℃ 下真空中固化 3 h; 再在 180.0℃ 下真空固化 1.5 h.

2 结果与讨论

2.1 硅磷杂化物——含磷低聚硅氧烷 (DPS) 的结构分析

2.1.1 红外光谱分析 图 2 为原料 KH-560 和 DEP 及合成产物——DPS 的红外光谱图. 与反应物的红外光谱图相比较, 在产物 DPS 的红外光谱图中 3453 cm^{-1} 左右为水解所产生的—OH 吸收峰, 在 1200 ~ 1000 cm^{-1} 之间出现了 Si—O—Si 的吸收峰, 证明水解缩合反应发生了. 而亚磷酸二

DPS. 其他编号如 Si-2H, Si-3H, Si-P, 2Si-P, 3Si-P 编号的 DPS 的反应物加入量如表 1 所示, 反应方程式如图 1 所示.

乙酯中 2426 cm^{-1} 处 P—H 键的吸收在产物 DPS 中消失及 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷 (KH-560) 中 910 cm^{-1} 环氧基团的吸收明显降低, 说明 P—H 与环氧基团发生了反应, 但是环氧基团仍然有残余.

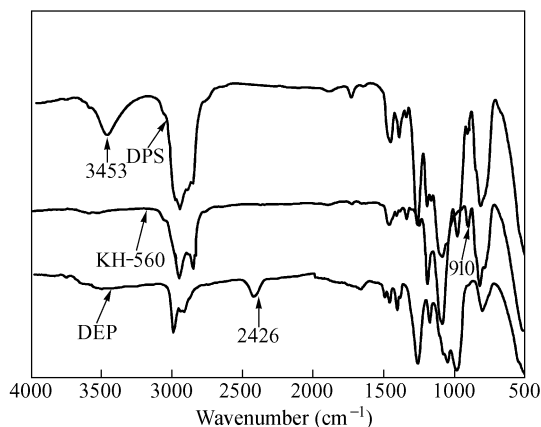


Fig. 2 FTIR spectra of KH-560, DEP and DPS

2.1.2 NMR 图 3(a) 图为产物含磷低聚硅氧烷的 ^{29}Si -NMR 谱图, 3 个主要的吸收分别位于 $\delta =$

-43.1, -50.5, -59.5 处,分别为,含有两个羟基,含一个羟基的硅,和不含羟基的硅的吸收峰^[14].说明 DPS 的水解缩合过程中硅元素上的 3 个羟基参与了不同程度的缩合.而图 3 (b)

³¹P-NMR图上只是在 $\delta = 22.6$ 处有一个单峰,说明 DEP 的酯基没有参与水解缩合反应.核磁谱图的分析进一步证实了 DPS 为一种树枝状的低聚物.

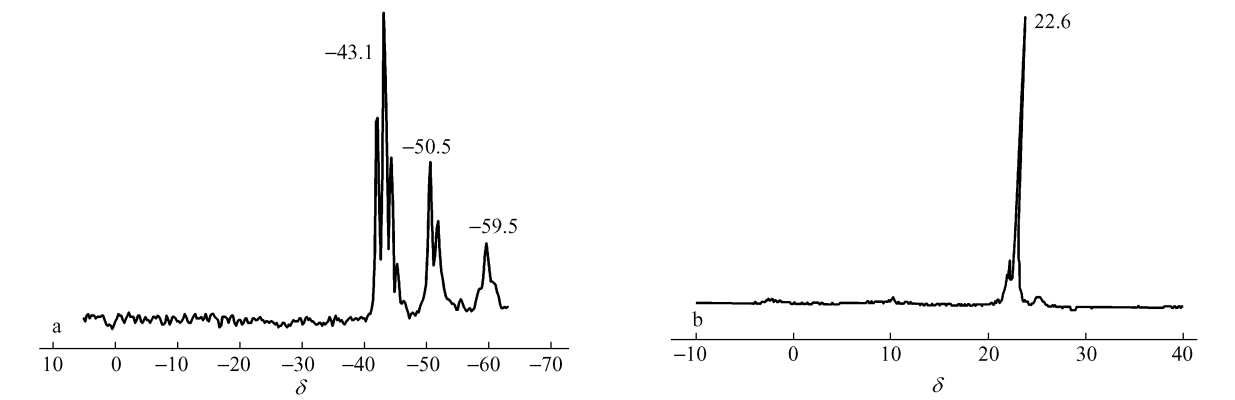


Fig. 3 NMR of spectra DPS
a) ²⁹Si-NMR spectrum; b) ³¹P-NMR spectrum

2.1.3 GPC 分析 用 GPC 测定了一系列不同方法制备的 DPS 的分子量,制备过程中所使用的各个物质的量及产物 DPS 的分子量如表 1,由表 1 可以看出随着加入的水量的增加分子量逐渐增大,可能是水量增加,水解缩合反应迅速,生成较大分子量的产物.而相同用水量的情况下,分子量随着反应物中的 DEP 的含量降低而降低.这可能

是由于当 DEP 较少时,第一步反应后得到 KH-560 与 DEP 反应的中间产物较少,体系中剩余的 KH-560 与该中间产物的水解缩合的能力相当,但是分子量较小,所以水解所得到的分子量较小.从分子量分布来看,所得到的产物含磷低聚硅氧烷的分子量分布在 1.75 ~2.24 之间,分子量分布比较均匀.

Table 1 The molecular weight of DPS

DPS code	KH-560 (g)	DEP (g)	H ₂ O (g)	M _n	M _w /M _n	Epoxy value (mol/100g)	P content (%)	Si content (%)
Si-H	236	138	18	2981	1.75	—	8.19	7.64
Si-2H	118	69	18	3745	1.98	—	8.25	7.72
Si-3H	118	69	27	4859	2.24	—	8.38	7.85
Si-P	236	138	18	2985	1.73	—	8.20	7.65
2Si-P	236	69	9	1850	1.80	0.16	5.06	9.52
3Si-P	177	34.5	13.5	1793	1.84	0.24	3.62	10.4

2.2 阻燃性

极限氧指数 (LOI) 是表征阻燃性的重要指标,LOI 规定刚好能够支持燃烧时的氧气与氮气的比例^[15~17].其值越大说明材料燃烧所需要的氧含量越高,其阻燃性越好.本文制备的硅磷杂化物/环氧树脂的 LOI 数据如表 2 所述,可以看出该硅磷杂化物环氧树脂的极限氧指数在 23 ~29 之间,均比纯环氧树脂的极限氧指数 (22) 好,说明该硅磷杂化物/环氧树脂较环氧树脂的阻燃性高.本文所制备的硅磷杂化物/环氧树脂的 LOI 随着含磷量在 0.5% 到 1.2% 范围内提高而增加,说明该硅磷杂化物/环氧树脂的阻燃性能随着体系中

含磷量的升高而提高.

2.3 含硅磷杂化物环氧树脂固化物热性能分析

将 E-54 和 DPS 按照表 2 所示的质量比加入,然后用化学计算量 (氨基上活泼氢当量与环氧基当量按照 1:1 计算) 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷按照 1.4 节所述的工艺进行固化,所得到的环氧树脂固化后的性能指标如表 2 所示.

2.3.1 DSC 由表 2 中的数据可以看出,含硅磷杂化物环氧树脂固化物的玻璃化转变温度 T_g 均较环氧树脂固化物的玻璃化转变温度有所提高,其中加入样品号为 Si-3H 的含磷低聚硅氧烷 (Si-3H 的 DPS) 可以使环氧树脂的玻璃化转变温

Table 2 The properties of modified epoxy resins with DPS

Sample code	E-54 (g)	DPS (g)	P (%)	Si (%)	T_g (°C)	$T_{d, 5\%}$ (°C)		720°C Char yield (%)		LOI (%)
						N ₂	Air	N ₂	Air	
E-54	100	0	0	0	177	341	338	19.7	9.8	22
E54-Si-H-20	100	20	1.13	1.04	193	360	359	30.6	25.6	29
E54-Si-2H-20	100	20	1.14	1.06	179	338	351	26.9	20.5	25
E54-Si-3H-20	100	20	1.16	1.09	204	362	333	27.6	24.9	29
E54-Si-P-20	100	20	1.13	1.05	194	358	356	25.2	24.0	27
E54-2Si-P-20	100	20	0.7	1.30	199	352	359	29.3	11.3	23
E54-3Si-P-20	100	20	0.5	1.45	193	356	377	28.3	18.7	24

度提高到 204℃. 这可能是硅磷杂化物通过残余的硅羟基和环氧基与环氧树脂反应引入到环氧树脂固化物中,同时由于 DPS 复杂的网络结构和较大空间位阻限制了环氧树脂链段的运动. 综上两种因素,使得硅磷杂化物/环氧树脂的玻璃化转变温度比纯环氧树脂的高^[14,18,19].

2.3.2 热失重分析 添加 20% 的 DPS 的环氧树脂固化物在氮气及空气中的热失重曲线如图 4 所示.

由表 2 数据及图 4 中的热失重曲线可以看出,无论是在氮气中还是在空气中,硅磷杂化物/环氧树脂在低温区域热失重的速率均快于纯环氧树脂的热失重速率,这可能是由于 P—O—C 键的键能小,使得硅磷杂化物/环氧树脂在较低的温度下发生分解. 但是环氧树脂与含磷低聚硅氧烷形成的硅磷杂化物/环氧树脂在热失重 5% 时的温度高于纯环氧树脂的 $T_{d,5\%}$ (340℃). 而且,复合材料在 720℃ 的残碳量比纯环氧树脂均要高,这可能由于复合材料中含磷物质在较低温度下降解形成较稳定的物质,使得复合物的降解速率降低,而在较高温度下有机硅降解迁移形成相对稳定的保护层,阻止了聚合物的进一步分解,使得聚合物在高温区域的稳定性增加^[19~22]. 在空气中的热失重曲线要比在氮气中复杂,可能是由于环氧树脂在空气中被氧化所致但是在空气中的热失重曲线仍然有两个较快的失重区域,说明硅磷杂化物的加入并没有影响环氧树脂的二级热降解行为.

3 结 论

本文首先制备了一种硅磷杂化物,然后经这种硅磷杂化物加入到环氧树脂中以制备硅磷杂化物/环氧树脂. 对该硅磷杂化物/环氧树脂固化物

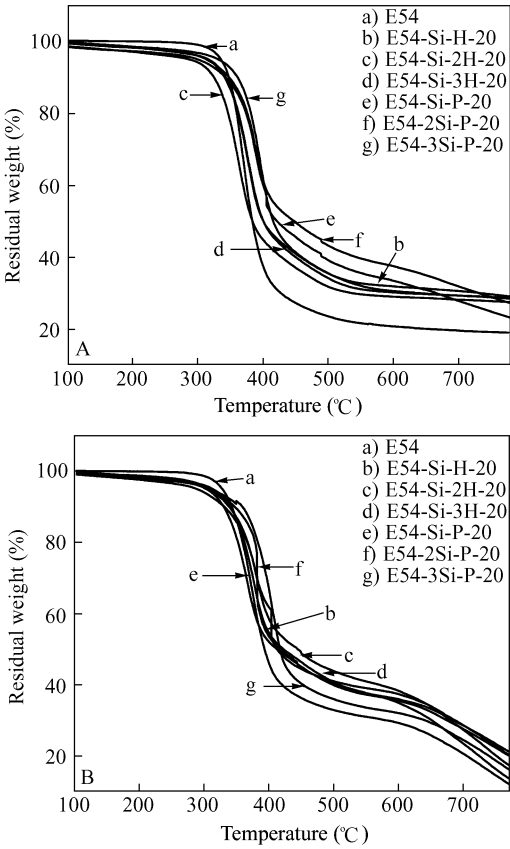


Fig. 4 TGA curves of E-54 modified by DPS with 20% weight ratio
A) In nitrogen; B) In air atomsphere

的氧指数分析结果极限氧指数值在 23 ~ 29 之间,均比纯环氧树脂的极限氧指数值(22)高,说明该硅磷杂化物/环氧树脂的阻燃性能较纯环氧树脂高. 对该硅磷杂化物/环氧树脂的玻璃化转变及热失重分析结果表明,其耐热性均较纯环氧树脂的耐热性高,因此,该硅磷杂化物/环氧树脂复合材料不仅具有一定阻燃性,而且具有较高的热性能.

REFERENCES

1 Sponton M, Mercado L A, Ronda J C, Galia M, Cadiz V. Polym Degrad Stab, 2008, 93: 2025 ~ 2031

2 Ho T H,Hwang H J,Shieh J Y,Chung M C. Polym Degrad Stab,2008 ,93 :2077 ~ 2083

3 Wang X D,Zhang Q. Eur Polym J,2004 ,40 :385 ~ 395

4 Wang C S,Lee M C. Polymer,2000 ,41 :3631 ~ 3638

5 Liu W C,Varley R J,Simon G P. Polymer,2007 ,48 :2345 ~ 2354

6 Gao L P,Wang D Y,Wang Y Z,Wang J S,Yang B. Polym Degrad Stab,2008 ,93 :1308 ~ 1315

7 Deng J,Shi W F. Eur Polym J,2004 ,40 :1137 ~ 1143

8 Lin C H,Wang C S. Polymer,2001 ,42 :1869 ~ 1878

9 Li Yan(黎艳),Liu Weiqu(刘伟区),Xuan Yining(宣宜宁). Acta Polymer Sinica(高分子学报),2005 ,(2) :244 ~ 247

10 Chiang C L,Chang R C. Composites Science and Technology,2008 ,68 (14) :2849 ~ 2857

11 Chiang C L,Chang R C,Chiu Y C. Thermochim Acta,2007 ,453 :97 ~ 104

12 Chiu Y C,Liu F Y,Ma C C M,Chou I C,Riang L,Chiang C L,Yang J C. Thermochim Acta,2008 ,473 :7 ~ 13

13 Chiu Y C,Ma C C M,Liu F Y,Chiang C L,Riang L,Yang J C. Eur Polym J,2008 ,44 :1003 ~ 1011

14 Yu D,Liu W Q,Liu Y F. Polym Compos,2009 ,9999 :1 ~ 6

15 Kumar S A,Denchev Z,Alagar M. Eur Polym J,2006 ,42 :2419 ~ 2429

16 Wang C S,Lin C H. J Appl Polym Sci,1999 ,74 :1635 ~ 1645

17 Wang W J,Perng L H,Hsiue G H,Chang F C. Polymer,2000 ,41 :6113 ~ 6122

18 Liu Y L,Hsiue G H,Chiu Y S. J Polym Sci Part A:Polym Chem,1997 ,35 :565 ~ 574

19 Liu Y L,Chou C I. Polym Degrad Stab,2005 ,90 :515 ~ 522

20 Hou M H,Liu W Q,Su Q Q,Liu Y F. Polimer,2007 ,52 :836 ~ 840

21 Hou M H,Liu W Q,Su Q Q,Liu Y F. Polym J,2007 39 :696 ~ 702

22 Wang C S,Shieh J Y. Polymer,1998 ,39 :5819 ~ 5826

PROPERTIES OF CURED EPOXY RESIN CONTAINING
PHOSPHORUS- AND SILICA-CONTAINING HYBRIDS

WANG Zhengfang^{1,2}, LIU Weiqu¹, MA Songqi^{1, 2}, HU Zhaohui^{1, 2}
(¹Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)
(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract A series of phosphorus- and silica-containing hybrids (DPS) with different molecular weight was synthesized by hydrolysis condensation of intermediate products and various amounts of water. The intermediate was formed by the reaction between 3-glycidyloxypropyltrimethaxysilane (KH-560) and diethyl phosphate (DEP) in different weight ratios. The structure of DPS was determined by Fourier transform infrared (FTIR), nuclear magnetic spectrum (NMR) and element analysis, while molecular weight and distribution of DPS were measured by gel permeation chromatography (GPC). Then, a cured epoxy resin containing phosphorus- and silica-containing hybrid was prepared by the *in situ* curing of the bisphenon A type epoxy resin and 4,4'-diaminodiphenylmethane with the phosphorus- and silica-containing hybrid. The flame retardation was investigated by the limited oxygen index (LOI), and the thermal properties of the cured epoxy resin were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Studies on the characteristics of cured epoxy resin containing a phosphorus- and silica-containing hybrid showed that the flame retardant and the thermal properties were enhanced. The flame resistance was indicated by the limited oxygen index in the ranges of 23 ~ 29, which was higher than that of the pure epoxy resin (22). The glass translation temperature for E54-Si-3H-20 sample was 204℃ and the temperature of 5% weight loss was about 20℃ higher than that of the pure epoxy resins. Compared to the pure epoxy resin, not only the flame resistance of the cured epoxy resin containing phosphorus-, silica-containing hybrid was enhanced, but also the thermal properties were improved.

Keywords Epoxy resins, Si/P hybrid, Thermal properties, Flame retardant