

## 有机硅改性双酚 A 型环氧树脂研究\*

黎 艳 刘伟区\*\* 宣宜宁

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

**摘 要** 采用二氯二甲基硅烷(DMS),或 DMS 与  $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧烷(DPS)的混合物来改性双酚 A 型环氧树脂,通过对固化物的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和玻璃化转变温度( $T_g$ )的测定,探讨了改性方法、有机硅组成与含量等对材料性能的影响.结果表明,用 5.7 phr 的 DMS 改性时,树脂固化物的冲击强度达 20.2 kJ/m<sup>2</sup>,拉伸强度达 67.0 MPa,断裂伸长率达 11.29%, $T_g$  达 168.0℃;分别比未改性时提高了 9.4 kJ/m<sup>2</sup>, 21.1 MPa,5.4% 以及 32.6℃.而用 0.7 phr DMS + 10 phr DPS 共同改性时,除  $T_g$  和拉伸强度略有上升外,冲击强度达到了 31.6 kJ/m<sup>2</sup>,断裂伸长率达到 81.6%,分别比纯环氧提高了 20.8 kJ/m<sup>2</sup> 和 75.7%.

**关键词** 有机硅, 双酚 A, 环氧树脂, 改性

环氧树脂具有优良的物理机械性能和电气性能,被广泛的应用于涂料、胶粘剂、电子封装材料等,但由于其交联网络结构的特点,固化后质脆、耐冲击和应力开裂的能力较差,从而使其应用受到了一定的限制.而有机硅具有耐热性好,耐氧化、耐候、低温性能好、压缩率较大等优点.因此有机硅改性环氧树脂已成为近年来发展起来的既能降低环氧树脂内应力,又能基本保持环氧树脂体系原有特性的一条有效途径.

目前国内外已有不少有机硅改性环氧方面的文献报道,但采用的有机硅一般为大分子体系,且都是通过有机硅链端所带的活性端基如羟基、氨基等与环氧基反应的方式来引进有机硅链段<sup>[1-6]</sup>,这些方法不但消耗了环氧基,使固化网络交联度下降,而且大分子柔性链段的引入也相应降低了体系的刚性,因此增韧的同时也伴随着耐热性( $T_g$ )的下降.为此本文采用国内外文献中鲜见的、用二甲基二氯硅烷(DMS)、或 DMS 配合大分子的  $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧烷(DPS)来改性环氧树脂,通过端基氯与环氧链上的羟基反应生成大键能的 Si-O 键的方式来引进有机硅,改性

过程中不仅不消耗环氧基,并且还提高了树脂固化物的交联密度,所以既能增韧树脂,又能提高其耐热、耐冲击等各项性能.

### 1 实验部分

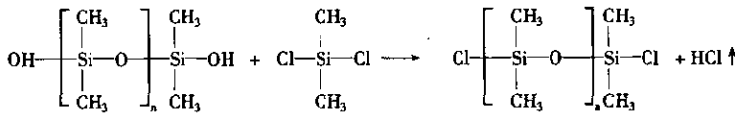
#### 1.1 原料

双酚 A 型环氧树脂 E-44(简称为 EP),环氧值 0.44 mol/100 g,羟基值 0.0887 mol/100 g,星辰化工无锡树脂厂产品;二甲基二氯硅烷(DMS),  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(分子量为 8000),均为江西星火化工厂产品.  $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧(DPS),自制;对,对'-二氨基-二苯基甲烷(DDM),上海三爱思试剂有限公司产品,化学纯;甲苯,天津市大茂化学试剂厂产品,化学纯;三乙胺,天津市博迪化工有限公司产品,分析纯.

#### 1.2 实验过程

##### 1.2.1 $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧烷(DPS)的制备

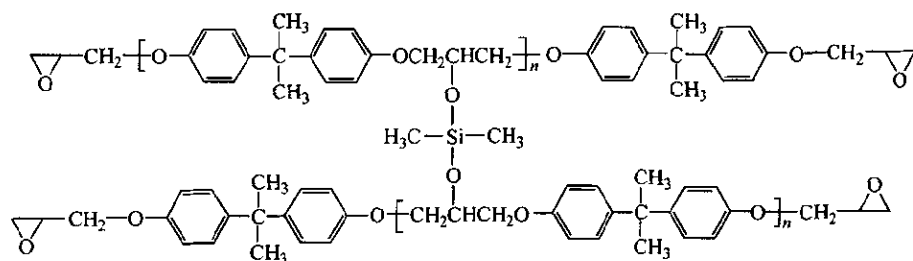
通过将  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(DHS)与二氯二甲基硅烷(DMS)在甲苯中反应制得,反应中产生的 HCl 气体用三乙胺吸收.



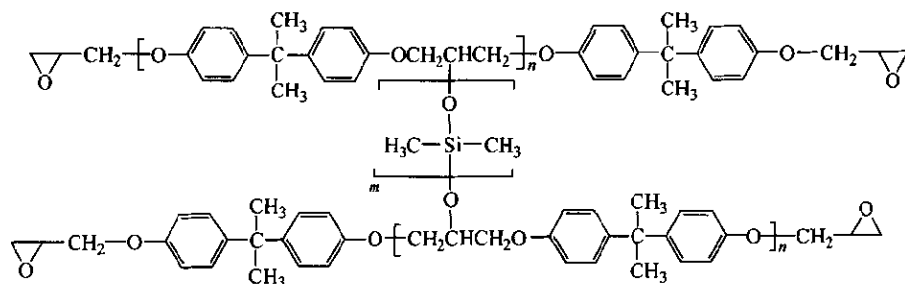
1.2.2 有机硅改性环氧树脂的制备 将不同组成的含氯有机硅与 E-44 在甲苯中反应,反应中产生的 HCl 气体用三乙胺吸收.反应完毕后,将溶

液用蒸馏水洗涤若干次,洗去其中的季铵盐,再减压蒸馏,蒸去甲苯,得到产物改性树脂.其中,二氯二甲基硅烷改性树脂的结构为:

\* 2004-02-01 收稿,2004-04-16 修稿; \*\* 通讯联系人



$\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧烷改性树脂的结构为:



1.2.3 固化成型 将改性树脂与固化剂 DDM 按一定配比混合(氨基氢与环氧基的物质的量之比为 1:1),搅拌均匀后注入模具中,按  $80^{\circ}\text{C}/3\text{ h} + 150^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 175^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$  工艺进行固化。

### 1.3 性能测试

FT-IR, 采用美国 Analect 公司 RFX-65 傅立叶红外转换光谱仪测定;环氧值采用盐酸-丙酮法<sup>[7]</sup>测定;拉伸强度及断裂伸长率,按 GB1040-92 在深圳新三思仪器有限公司生产的 CMT7503 电子万能试验机上测定,试样哑铃形,拉伸速度 5.0 mm/min;冲击强度,按 GB1043-79 在简支梁冲击试验机上测定,样品无缺口;SEM,样品固化后,用 JSM-T300 扫描电子显微镜观察其断面的微观形态;DSC,样品固化后,研成粉末,用 Perin-Elmer, TGs-2 型热分析仪测试,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率 10 K/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 1 中的 3 条曲线分别为环氧树脂改性前后的红外光谱曲线,曲线 a 为未改性环氧树脂的红外光谱图,曲线 b 为 100 phr 环氧树脂经 10 phr 的  $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧烷(DPS)和 0.7 phr 的二甲基二氯硅烷(DMS)共同改性后的红外光谱图,曲线 c 为 100 phr 环氧树脂经 5.7 phr 的 DMS 改性后的红外光谱图(5.7 phr 的 DMS 理论上可将 100 phr 的 E-44 中的羟基完全消耗)。比较 3 条曲线,可看到曲线 a 中  $3500\text{ cm}^{-1}$  处的游离羟基伸缩振动峰在曲线 b 中大大减弱,而在曲线 c 中则接近

消失;曲线 b, c 中  $1260\text{ cm}^{-1}$  峰(Si-CH<sub>3</sub> 中-CH<sub>3</sub> 的弯曲振动峰)被 C-O 伸缩振动峰( $1300 \sim 1200\text{ cm}^{-1}$ )掩盖,所以曲线 b, c 中 C-O 的伸缩振动峰较宽;这些表明有机硅已成功接枝在环氧树脂链上, O-H 键已被 O-Si 键取代,符合预期的结果。

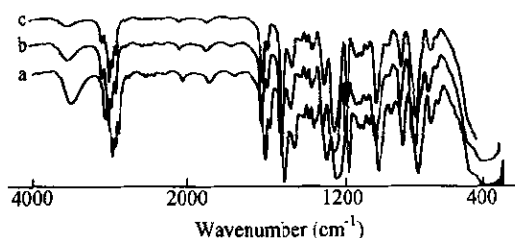


Fig. 1 IR spectras of modified and unmodified epoxy resins  
a) EP; b) EP/DMS/DPS = 100/0.7/10; c) EP/DMS = 100/5.7

### 2.2 改性树脂的环氧值

用盐酸-丙酮法<sup>[7]</sup>测得部分改性树脂的环氧值如表 1 所示。

Table 1 Epoxy value of modified/unmodified epoxy resins

The mass ratio of EP/DMS/DPS	Epoxy value ( $10^{-2}\text{ mol/g}$ )
100/0/0	0.44
100/5.7/0	0.43
100/0.7/5	0.41
100/0.7/10	0.39
100/0.7/15	0.38

### 2.3 二甲基二氯硅烷(DMS)改性环氧树脂的力学性能和耐热性分析

100 g 环氧树脂 E-44 中含羟基 0.0887 mol, 要将这些羟基完全消耗,理论上需 DMS 5.7 g。图 2

为 DMS 用量对固化物冲击强度和玻璃化转变温度的影响,图 3 为 DMS 用量对树脂固化物拉伸强度和断裂伸长率的影响,随 DMS 用量的增大,改性环氧树脂的冲击强度、 $T_g$  和拉伸强度、伸长率都逐渐提高,DMS 用量达最大(5.7 phr)时,改性树脂的冲击强度达  $20.2 \text{ kJ/m}^2$ ,比未改性树脂( $10.8 \text{ kJ/m}^2$ )提高了近一倍; $T_g$  达到  $168.0^\circ\text{C}$ ,比未改性树脂( $135.4^\circ\text{C}$ )提高了  $32.6^\circ\text{C}$ ,拉伸强度达  $67.0 \text{ MPa}$ ,比未改性树脂的拉伸强度( $45.9 \text{ MPa}$ )提高了  $46\%$ ;断裂伸长率达  $11.3\%$ ,比未改性树脂的伸长率( $5.9\%$ )提高了近一倍.这是由于小分子有机硅短链通过化学键连接的方式牢牢楔入了环氧交联网络中,使固化体系的堆砌密度上升,分子量增加,同时生成的 Si—O 键键能大,C—Si 又可转动等,所以改性树脂固化物的耐热性、抗冲、抗拉以及延展性等都有不同程度的改善.

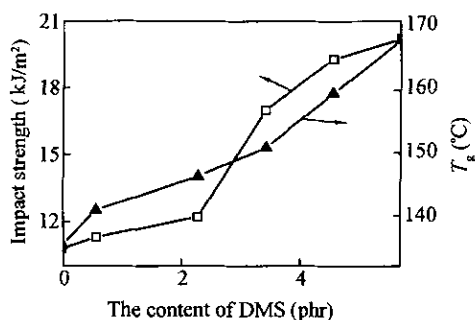


Fig. 2 The impact strength and  $T_g$  of DMS modified epoxy resins

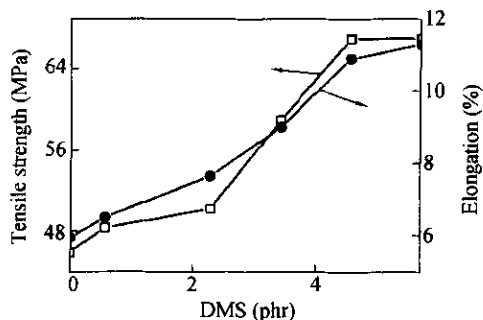


Fig. 3 The tensile strength and elongation of DMS modified epoxy resins

#### 2.4 DMS 和 $\alpha, \omega$ -二氯聚二甲基硅氧 (DPS) 共同改性环氧树脂

如上所述,在小分子 DMS 改性环氧树脂已达到明显的增韧、增强、提高耐热性等的基础上,为了达到更好的改性效果,进一步尝试引入大分子有机硅链段.图 4,图 5 分别为 DMS(固定 DMS 用量为  $0.7 \text{ phr}$ )和 DPS 共同改性环氧树脂时,DPS 用量对固化物的冲击强度和玻璃化转变温度,以及拉伸强度和断裂伸长率的影响.随着 DPS 用量从

0 开始增加,固化物的冲击强度、玻璃化转变温度和伸长率均有上升,并先后出现一个峰值.当 DPS 用量为  $10 \text{ phr}$  时,冲击强度达  $31.6 \text{ kJ/m}^2$ ,是未改性树脂 ( $10.8 \text{ kJ/m}^2$ ) 的 3 倍,断裂伸长率达  $81.6\%$ ,是未改性树脂 ( $5.9\%$ ) 的 14 倍,而此时的拉伸强度为  $46.8 \text{ MPa}$ , $T_g$  为  $141.0^\circ\text{C}$ ,也略高于未改性时的  $46.0 \text{ MPa}$  和  $135.4^\circ\text{C}$ .树脂韧性和抗冲击性大大增强的同时,其耐热性和拉伸强度并没有降低,这说明有机硅已经键入环氧树脂的交联网络中,在一定程度上起到了网络结点的作用<sup>[8]</sup>,在材料受到能量冲击的时候,可以起到应力分散和承受冲击的作用,增加了材料的断裂能,从而使材料的韧性提高,冲击强度提高.同时,小分子有机硅的引入既增加了网络交联密度和分子量,又改善了环氧和有机硅高分子两相间的相容性,所以固化物的耐热性和拉伸强度也略有上升,这是到目前为止国内外所报道的各种有机硅改性环氧方法所很少达到的.当 DPS 用量较少(如  $5 \text{ phr}$ )时,虽  $T_g$  较高( $160.6^\circ\text{C}$ ),但增韧效果不明显;当 DPS 用量过多(如  $15 \text{ phr}$ )时,则各项性能均不如 DPS 用量为  $10 \text{ phr}$  时.这可能因为含量过大,有机硅在体系中的分散程度下降,与体系的相容性变差,所以强度下降.因此,当 DPS 含量适当时,固化网络中有机硅与环氧树脂形成化学键及在网络中分布合理,可以达到最好的增韧、增强效果.

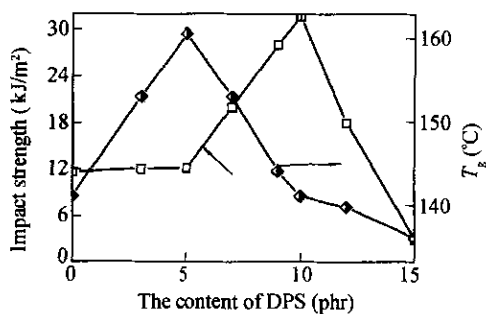


Fig. 4 The impact strength and  $T_g$  of DMS ( $0.7 \text{ phr}$ ) and DPS modified epoxy resins

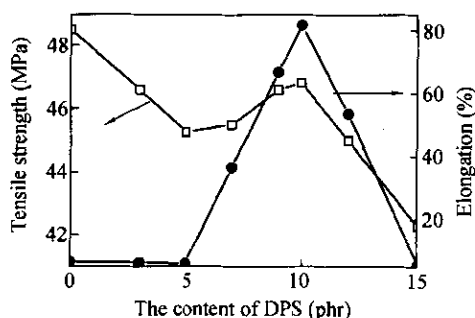
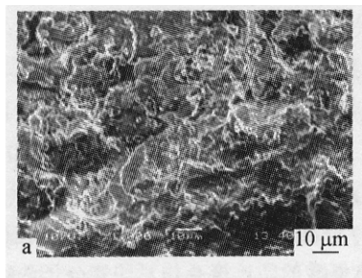


Fig. 5 The tensile strength and elongation of DMS ( $0.7 \text{ phr}$ ) and DPS modified epoxy resins

## 2.5 SEM 分析

图 6 为有机硅改性环氧树脂固化物样品的机械断裂面的扫描电镜照片.其中(a)为 DMS 小分



子单独改性,(b)为 DMS 与 DPS 大分子共同改性.图中(a)、(b)断裂面均呈典型的韧性断裂特征<sup>[9]</sup>,断面界限模糊,裂纹扩展方向分散;(b)断裂面上

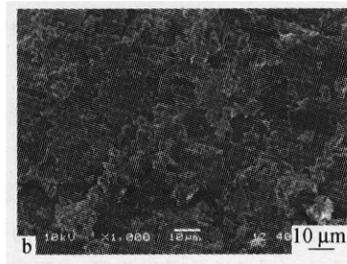


Fig. 6 SEM micrographs of the fracture surfaces of the modified systems

a) EP/DMS = 100/5.7 ( $\times 1000$ ); b) EP/DMS/DPS = 100/0.7/10 ( $\times 1000$ )

呈现很多褶皱状的微团结构,它们分散于环氧树脂基质中.微团在材料受到外力时具有引发和终止银纹的双重作用,一方面,微团在外力作用下,诱发一定量的银纹以吸收冲击能量,另一方面,生

长着的银纹在遇到另一个微团时又会有效终止,致使多重银纹不至于迅速发展成为裂缝而导致断裂,从而达到增韧的效果.

## REFERENCES

- 1 Zhang B L, Tang G L, Shi K Y, You Y C, Du Z J, Yang J F, Huang J F. *Eur Polym J*, 2000, 36: 205 ~ 213
- 2 Lin S T, Huang S K. *E Polymer J*, 1997, 33(3): 365 ~ 373
- 3 Lee M C, Han T, Wang C S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62: 217 ~ 224
- 4 Shin W C, Ma C C. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69: 51 ~ 58
- 5 Kim S C, Klempner D, Frisch K C, Radigan W, Frisch H L. *Macromolecules*, 1976, 9: 258 ~ 063
- 6 Andrianov K A, Payne L G. *Adv Drug Delivery Reviews*, 1998, 34: 155 ~ 170
- 7 Teaching and Research Group of Macromolecule, Chemical Department, Fudan University (复旦大学化学系高分子教研组). *Macromolecule Experimental Technique (高分子实验技术)*. Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1983. 275 ~ 276
- 8 Zhang B L, Zhang H Q, You Y C, Du Z J, Ding P Y, Wang T, Huang J H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 339 ~ 347
- 9 Wei Chun (韦春), Tan Songting (谭松庭), Liu Mingna (刘敏娜), Wang Xiayu (王霞瑜). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2002, (2): 187 ~ 191

## MODIFICATION OF BISPHENOL A EPOXY RESINS WITH CHLORIC ORGANIC SILICON

LI Yan, LIU Weiqu, XUAN Yining

(Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650)

**Abstract** Bisphenol A epoxy resin was modified by dimethyldichlorosilane (DMS), or the mixture of DMS and  $\alpha$ ,  $\omega$ -dichloro-polydimethylsiloxane (DPS). The connections between the properties of the modified systems and the composition and content of the organic silicones were investigated by measuring the impact strength, tensile strength, elongation, and glass transition temperature ( $T_g$ ) of the cured materials. The results showed that, after modification with DMS of 5.7 phr, the materials exhibited improved impact strength ( $20.2 \text{ kJ/m}^2$ ), tensile strength (67.0 MPa), elongation (11.3%) and  $T_g$  ( $168.0^\circ\text{C}$ ), which all were higher than those of the pure epoxy resin, they were  $10.8 \text{ kJ/m}^2$ , 45.9 MPa, 5.9% and  $135.4^\circ\text{C}$ , respectively. For materials modified by the mixture of 0.7 phr DMS and 10 phr DPS, the properties were further improved especially, the impact strength reached  $31.6 \text{ kJ/m}^2$  and the elongation reached 81.6%. The fracture surfaces of the modified resins were investigated by scanning electronic microscopy (SEM). They showed typical characteristics of tough plastics, and for the one modified by 0.7 phr DMS + 10 phr DPS many microparticles were observed which were supposed to be related with the significant increase in impact strength.

**Key words** Chloric organic silicon, Bisphenol A, Epoxy resin, Modify