

聚苯基硅氧烷与聚甲基苯基硅氧烷改性环氧树脂的 合成与性能比较^{*}

李因文^{1,2} 沈敏敏^{1**} 黄活阳^{1,2} 马一静^{1,2} 哈成勇¹

(¹中国科学院纤维素化学重点实验室 广州化学研究所 广州 510650)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 热熔法制备了一系列聚苯基甲氧基硅氧烷 (PPMS)、聚甲基苯基甲氧基硅氧烷 (PMPS) 改性环氧树脂, 通过环氧值、红外光谱 (IR) 分析表明聚硅氧烷接枝了 E-20 环氧树脂且环氧基保持不变. 探讨了有机硅含量对改性树脂固化体系耐热性能及韧性的影响. 实验表明, 当 E-20 环氧树脂与 PPMS、PMPS 的质量比为 7:3 时, 改性树脂固化体系的耐热性能明显提高, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 95.8、88.3℃, 分别比改性前提高了 9.0℃ 和 1.5℃. 质量损失 50% 时的热分解温度 (T_d) 为 476.5、487.8℃, 分别比改性前提高了 58.3℃ 和 69.5℃. 与 ED-30 固化体系相比, EPMS-30 固化物的耐热性能, 韧性等力学性能提高的更加明显, 并且还具有优良的涂膜性能.

关键词 PPMS, PMPS, 环氧树脂, 改性, 韧性, 耐热性

环氧树脂与有机硅作为重要的功能材料被广泛应用于涂料、黏合剂、电子绝缘材料等领域, 然而二者都存在一定不足^[1~3]. 有机硅改性环氧树脂的主要目之一是提高改性树脂的耐热性能, 聚合物的耐热性能包括热变形性和热老化性, 热变形性是指聚合物受热发生软化、熔融等物理变化, 用玻璃化转变温度 (T_g) 来衡量; 热老化性是指聚合物在较高的温度下或较长时间下发生分解、氧化等化学变化, 用热分解温度 (T_d) 来衡量. 因此要提高改性树脂的耐热性不仅要提高改性树脂的热分解温度, 还要提高其玻璃化转变温度^[4].

近年来多数研究采用全甲基类有机硅改性环氧树脂, 大量甲基导致有机硅与环氧树脂的相容性进一步变差, 因而改性用有机硅的比例也较低, 再结合硅甲基比硅苯基本身具有更弱的耐热性能, 所以其改性环氧树脂的耐热性能提高有限. 为了进一步提高其耐热性能, 有研究者采用聚甲基苯基类硅氧烷改性环氧树脂, 其改性树脂的 T_d 有明显提高, 但 T_g 提高的不明显^[5~7]. 因此, 本文首先用苯基三甲氧基硅烷与二苯基二甲氧基硅烷水解合成了与 DC-3074 (PMPS) 分子量相近的聚苯基甲氧基硅氧烷 (PPMS), 然后分别用 PPMS 与 DC-3074 化学改性 E-20 环氧树脂, 比较了两种有

机硅低聚体对改性环氧树脂固化体系的耐热性能、韧性及其涂膜性能的影响. 由于 PPMS 为聚苯基甲氧基硅氧烷, 其改性树脂固化物的 T_g 、 T_d 以及韧性等力学性能提高的更明显.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯基甲氧基硅氧烷 (PPMS), 相对分子质量为 1000 ~ 2000, $w(\text{OCH}_3) = 15\% \sim 17\%$, 自制; DC-3074 (PMPS), $\text{Ph}/\text{CH}_3 = 1$, 相对分子质量为 1000 ~ 1500, $w(\text{OCH}_3) = 15\%$, $T_g = -63^\circ\text{C}$, Dow Corning; 苯基三甲氧基硅烷, 二苯基二甲氧基硅烷 (纯度为 97%), 浙江省化工研究院; E-20 (双酚 A 型环氧氯丙烷树脂), 无锡树脂厂; XP 固化剂, 脂环族改性胺类, 活泼氢当量为 116.62, 广州秀珀化工有限公司; 钛酸四异丙酯 (TIPT), 广州祥瑞化工有限公司; 二甲苯, 环己酮, 丙酮, 浓盐酸, 均为分析纯.

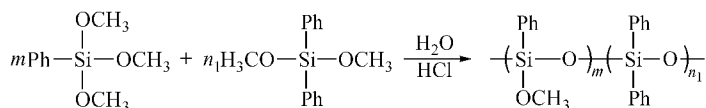
1.2 PPMS 的制备

在装有搅拌机、回流冷凝装置、滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中加入 99 g 苯基三甲氧基硅烷和 61 g 二苯基二甲氧基硅烷, 搅拌均匀后升温至 60℃, 0.5 h 内逐滴加入适量 18 g 去离子水和

^{*} 2008-10-17 收稿, 2009-01-12 修稿; 广东省关键领域重点突破项目 (项目号 2006A25002002) 和广东省自然科学基金研究团队项目 (基金号 E06200692) 资助; ** 通讯联系人, E-mail: chenmm@gic.ac.cn

0.15 g 浓盐酸的混合物,保温 2 h 后结束反应,然后减压蒸馏将生成的甲醇和水蒸出,降至室温、过

滤,得到聚苯基甲氧基硅氧烷 (PPMS),产率 73.6%,反应式如下:



1.3 PPMS、PMPS 改性 E-20 环氧树脂的制备

在装有机械搅拌、温度计、加料漏斗、回流冷凝管的四口烧瓶中,加热熔融 E-20 后,加入 PPMS 和 TIPT,升温至 120℃,反应 4 h 得到无色透明黏稠物,冷却到 90℃ 后加入适量溶剂配成固体份质量分数为 50% 的溶液,同时按 $m(\text{E-20}):m(\text{PPMS}) = 8:2, 7:3, 6:4$ 制备一系列不同配比的 PPMS 改性环氧树脂,相应所得改性树脂为 EPMS-20, EPMS-30 和 EPMS-40. 用上述同样方法制备一系列 DC-3074 改性环氧树脂,即 $m(\text{E-20}):m(\text{DC-3074}) = 8:2, 7:3$ 和 $6:4$,相应所得改性树脂为 ED-20、ED-30 和 ED-40^[8,9].

1.4 固化成膜与涂膜性能测定

将改性树脂溶液和 XP 固化剂按一定配比混合均匀,熟化 30 min 后涂膜,室温固化 7 天后进行相关性能测试,测试方法与指标均按国家标准.

干燥时间,GB1728-79,25℃;附着力,GB9286-88,划格法;柔韧性,GB/T1731-93;冲击强度,GB/T 1732-93;耐热性能,将试板置于马弗炉中,升温到 150℃,恒温 10 h,冷却至室温观察试板上涂层是否开裂或剥落;耐酸碱性能,将试板分别置于质量分数为 25% 的 H_2SO_4 、NaOH 溶液中,观察膜层变化,出现起皱、生锈现象即停止实验.

1.5 结构表征与性能测试

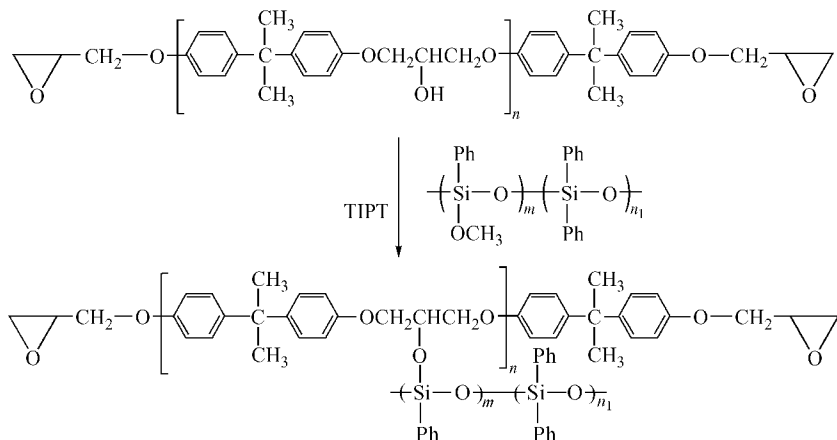
环氧值,盐酸-丙酮法;IR 分析,傅里叶红外光谱仪 (FTIR),RFX-65,美国 Analect 公司,溴化钾晶片上涂膜,扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;差示扫描量热仪 (DSC),Perkin-Elmer DSC-2C,美国 PE 公司,氮气氛 (30 mL/min),升温速率 10 K/min,参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;热失重分析仪 (TGA),Perkin-Elmer Pyris1,美国 PE 公司,氮气氛,升温速率为 10 K/min,升温范围 $50 \sim 800^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 聚硅氧烷改性环氧树脂的制备

在 TIPT 的催化作用下聚硅氧烷中的甲氧基与 E-20 环氧树脂的仲羟基发生接枝缩聚,形成具有适度交联密度的有机硅改性环氧树脂.与甲基类聚硅氧烷相比,大量苯基的存在使 PPMS、DC-3074 与环氧树脂的相容性更好,同时还降低了环氧树脂内应力.所得改性树脂为淡黄色透明液体且久置一年不分层,PPMS 改性 E-20 环氧树脂的反应式见示意式 1.

本文用盐酸-丙酮法对上述反应环氧值进行跟踪监测,结果如表 1 所示.由表可知,反应前后环氧值基本保持不变.



Scheme 1 Grafting reaction of E-20 with PPMS

Table 1 Epoxy values of EP/PPMS and EP/PMPS systems

$m(\text{E-20}):$ $m(\text{PPMS})$	$m(\text{E-20}):$ $m(\text{PMPS})$	Theoretical epoxy values	Actual epoxy values
10:0		0.20	0.20
8:2		0.16	0.16
7:3		0.14	0.13
6:4		0.12	0.11

2.2 PPMS、PMPS 改性环氧树脂的 IR 表征

图 1、2 分别是 E-20 与 PPMS、PMPS 及其改性环氧树脂的红外光谱图。由图可知,在 PPMS、PMPS 谱图中 2834 cm^{-1} 处有 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 明显特征吸收峰,而在 EPMS-30、ED-30 谱图中,该特征吸收峰完全消失。 914 cm^{-1} 和 1246 cm^{-1} 分别是环氧基对称与非对称伸缩振动特征吸收峰,与 E-20 相比,改性树脂在此处的吸收基本不变;EPMS-30、ED-30 谱图中新出现的 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰对应反应生成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$,但被 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ($1090\sim 1020\text{ cm}^{-1}$) 伸缩振动吸收峰部分遮蔽。以上说明 PPMS、PMPS 与 E-20 发生了接枝缩聚^[9,10]。

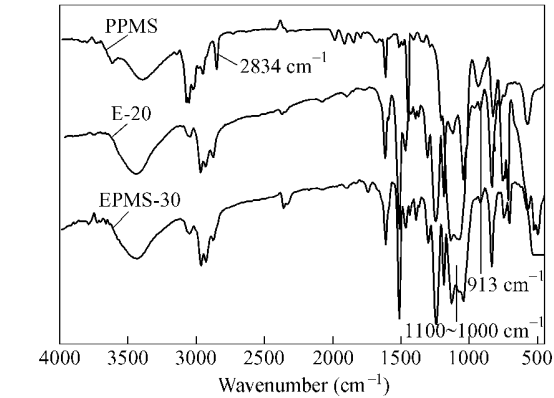


Fig. 1 IR spectra of E-20,PPMS and EPMS-30

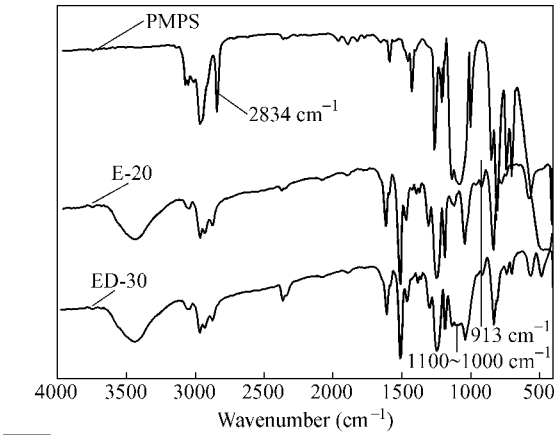


Fig. 2 IR spectra of E-20,PMPS and ED-30

2.3 DSC 分析

表 2 为 PPMS 与 PMPS 改性 E-20 环氧树脂固化物的玻璃化转变温度 (T_g)。由表可知,改性用聚硅氧烷的用量过少时,改性树脂的 T_g 稍有所下降且耐热性能提高的不明显,这主要是改性用量较少所致;当改性用聚硅氧烷过多时,有机硅链段的柔顺性能起主要作用而导致其 T_g 又有所下降。然而通过引入适量聚硅氧烷来改变体系的交联网络结构可以提高体系的 T_g ,即当聚硅氧烷含量适当时,固化网络中有机硅与环氧树脂形成化学键在网络中合理分布,有机硅链作为网络结点从而最大限度提高了体系耐热性能^[4,5]。

由于 PMPS、PPMS 分子中含有多个活性官能团,当适量的聚硅氧烷与环氧树脂发生接枝反应后,作为接点的聚硅氧烷接枝于环氧树脂网络中,使整个体系交联点间的链段平均距离小于纯环氧树脂的,而使 T_g 有所提高。与 E-20 固化物的 T_g (86.8°C) 相比,ED-30 固化物的 T_g (88.3°C) 与 EPMS-30 固化物的 T_g (95.8°C) 都有了一定提高,但是 EPMS-30 的 T_g 提高更明显。这是由 PPMS 体系是有苯基三甲氧基硅烷和二苯基二甲氧基硅烷部分水解缩合而成,因而所得 PPMS 中含有相对较多的交联位点,所以其 T_g 提高的更明显。

Table 2 T_g of the cured systems of different ratio PPMS and PMPS modified epoxy resins

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$
E-20	86.8
ED-20	64.2
ED-30	88.3
ED-40	59.5
EPMS-20	84.6
EPMS-30	95.8
EPMS-40	79.0

2.4 TGA 分析

图 3 为 PPMS、PMPS 改性环氧树脂固化物的热失重曲线。由图可知,E-20 固化物在 117.4°C 时开始分解, 377.2°C 后急剧分解, 478.1°C 时基本分解完全。当有机硅改性环氧树脂后,其耐热性能得到明显改善,并随着有机硅含量的增加热失重趋势变缓。环氧树脂经有机硅改性后,硅氧键取代了部分碳氧键,而硅氧键的键能 (451.4 kJ/mol) 比碳氧键的键能 (344.4 kJ/mol) 大的多,且 $\text{Si}-\text{O}$ 原子电负性差异大, $\text{Si}-\text{O}$ 键的极性大,对所连接的基团起到屏蔽作用,从而提高了聚合物的耐热性、氧化

稳定性^[11]。

PPMS 改性树脂固化物的热分解温度为 150℃,明显高于 PMPS 改性树脂固化物的热分解温度(110℃),在 200℃~320℃之间两种改性树脂的质量都保持不变,但 PPMS 改性树脂固化物的热失重率仅为 11.4%,明显低于 PMPS 改性树脂固化物的热失重率(16%);当质量损失率为 50%时,改性前后的热失重分解温度分别为 418.3℃(E-20)、476.5℃(EPMS-30)、487.8℃(ED-30)。与 ED-30 固化物相比,虽然 EPMS-30 固化物的 T_d (50%)略低于 ED-30 固化物的,但从整体热失重曲线可以看出 EPMS-30 的耐热性能最为突出,在 553.8℃时的质量损失率为 66.5%,且在 553.8~800.0℃之间质量基本保持不变。这说明当聚硅氧烷含量适当时,有机硅链引入环氧树脂交联网络中起到了网络结点的作用,因而最大限度提高了其耐热性能。

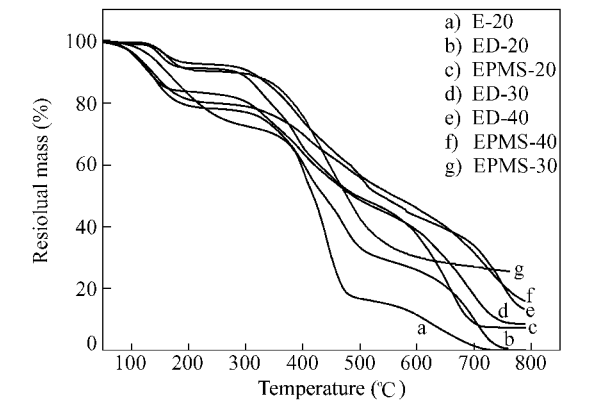


图 3 TGA 曲线 for the cured systems of PPMS and PMPS modified epoxy resins

2.5 涂膜性能

将 ED-30、EPMS-30 分别与 XP 固化剂按一定配比混合均匀,熟化 30 min 后涂膜,室温固化 7 天后进行性能测试。由表可知,与 ED-30 固化体系性比,无论是常规涂膜性能,还是在耐热性能与防腐蚀性能方面,EPMS-30 固化体系都具有更佳的涂膜性能,测试结果见表 3^[12]。这主要是由于 EPMS-30 为聚苯基甲氧基硅氧烷(PPMS)且含有更

Table 3 The performance of film coatings

Examination items	ED-30	EPMS-30
Film hardness (pencil test) (H)	H	1~2 H
Adhesion (grade)	1	1
Flexibility (mm)	1	≤1
Impact resistance (cm)	60	60
Heat resistance (150℃, 10 h)	A	B
Acid resistance, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$, 25℃	No change for 72 h	No change for 32 days
Alkali resistance, $w(\text{NaOH}) = 25\%$, 25℃	No change for 32 days	No change for 32 days

A The film coatings has no cracks but has changed yellow apparently; B The film coatings has no cracks and has not changed yellow.

多的交联位点使改性树脂交联体系的网络结构更加致密,因而其固化体系具有更加优异的韧性、附着力、耐热性能以及防腐性能。

3 结论

(1)用热熔法制备了一系列 PPMS、PMPS 改性环氧树脂,通过对环氧值、红外光谱分析表明聚硅氧烷接枝了 E-20 环氧树脂。当 E-20 与 PPMS、PMPS 的质量比为 7:3 时,其改性树脂固化体系的耐热性能明显提高,玻璃化转变温度(T_g)为 95.8℃、88.3℃,分别比改性前提高了 9.0℃和 1.5℃;质量损失 50%时的热分解温度(T_d)为 476.5、487.8℃,分别比改性前提高了 58.3℃和 69.5℃。与 ED-30 固化体系相比,EPMS-30 固化物具有更加优良的耐热性能,韧性、附着力以及耐酸碱等涂膜性能。

(2)与 ED-30 改性树脂固化物相比,EPMS-30 改性树脂固化物的耐热性能、韧性提高的更明显。EPMS-30 固化物的热分解温度约为 200℃, T_d (50%)为 476.5℃,553.8℃时的质量损失为 66.5%,且在 553.8~800.0℃之间质量基本保持不变。这不仅保证了后续涂料在高温下不会很快分解,还可以在高温环境下与填料发生结合进一步提高耐热性能。因此有望在耐高温防腐涂料中有所应用。

REFERENCES

- Ahmad S, Gupta A P, Sharmin E, Alam M, Pandey S K. Progress in Organic Coatings, 2005, 54: 248~255
- Ji W G, Hu J M, Liu L, Zhang J Q, Cao C N. Progress in Organic Coatings, 2006, 57: 439~443
- Li Yan (黎艳), Liu Weiqu (刘伟区), Xuan Yining (宣宜宁). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (2): 244~247
- Hong Xiaobin (洪晓斌), Xie Ke (谢凯), Pan Yi (盘毅). Materials Review (材料导报), 2005, 19(10): 44~48
- Su Qianqian (苏倩倩), Liu Weiqu (刘伟区), Hou Menghua (侯孟华). Fine Chemicals (精细化工), 2008, 25(1): 23~27

6 Lin S T,Huang S K.J Appl Polym Sci,1996,62 :1641 ~ 1649
7 Fetscher C A,Olean,Sparapany J J,Allegany N Y.US patent,C08g,3 842141 .1972-09-15
8 Goda H,Kyotanabe,Higashino T,Osaka . US patent,C08g,6 525160 .2003-02-25
9 Lin S T,Huang S K.J Appl Polym Sci,1996,34 :1907 ~ 1922
10 Lin S T,Huang S K.J Polym Sci Part A Polym Chem,1996,34 :869 ~ 884
11 Chu Jiurong(储九荣).Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),1999,2(3) :66 ~ 72
12 Nan Fang(南方),Lin An(林安),Gan Fuxing(甘复兴).Equipment Environmental Engineering(装备环境工程),2006,3(2) :17 ~ 22

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYPHENYLSILICONE AND
POLYMETHYLPHENYLSILICONE MODIFIED EPOXY RESINS

LI Yinwen^{1,2}, SHEN Minmin¹, HUANG Huoyang^{1,2}, MA Yijing^{1,2}, HA Chengyong¹

(¹ Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

(² Graduate School of ChineseAcademy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Silicone modified epoxy resins were prepared by polycondensation of polyphenylmethoxysilicone (PPMS) and polymethylphenylsilicone (PMPS) with E-20 epoxy resin. Oxirane ring and epoxy values were determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and HCl/acetone method. The data indicated that silicone oligomers were incorporated into epoxy resin with a random polycondensation and without involving the opening of the oxirane ring in the silicone modified epoxy structure. The influences of silicone contents on the heat-resistant properties of cured silicone modified epoxy resin systems were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetic analysis (TGA). The DSC data showed with increasing siloxane content in copolymers the glass transition temperature (T_g) lowered gradually. But when the mass ratio of epoxy resin to PPMS, PMPS was 7:3, the T_g was 95.8℃ and 88.3℃, higher than those of unmodified epoxy resins systems by 9.0℃ and 1.5℃ respectively. The TGA data indicated that siloxane moiety exerts its thermal stability on the copolymer through dissipation of the heat, thus delaying thermal degradation of the copolymers. when the mass ratio of epoxy resin to PPMS, PMPS was 7:3, the 50% weight loss temperature of degradation (T_d) was 476.5℃ and 487.8℃, higher than those of unmodified epoxy resins systems by 58.3℃ and 69.5℃ respectively. In contrast to ED-30 cured system, the heat-resistance and toughness of EPMS-30 cured systems improved more obvious, and its film coatings also showed more excellent filming properties.

Keywords PPMS, PMPS, Epoxy resin, Modification, Toughness, Heat-resistance