

含磷有机硅杂化环氧树脂固化体系性能研究*

魏振杰^{1,2} 刘伟区^{1**} 李宏静^{1,2} 马松琪^{1,2} 闫振龙^{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 通过磷酸与 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷反应得到含磷有机硅氧烷,并加入到环氧树脂/4,4'-二氨基二苯基甲烷体系中混合,通过溶胶-凝胶的方法制备了含磷有机硅杂化环氧树脂固化物.对固化体系进行了玻璃化转变温度、热失重、阻燃、拉伸强度、冲击强度测试分析.结果表明,该固化体系的阻燃性得到提高,极限氧指数在25.8~29.3,玻璃化转变温度得到提高,在161~179℃;虽然初始分解温度比纯环氧树脂固化物低,但800℃残炭率可以达到26.5%,提高了36%;拉伸强度得到提高,在71~94 MPa,冲击强度可以达到14.36 kJ/m²,提高了14%.该固化体系具有较好的阻燃性能和热性能,同时具有较好的力学性能.

关键词 杂化, 磷, 有机硅, 环氧树脂, 热性能, 阻燃, 力学性能, 溶胶-凝胶法

环氧树脂是热固性树脂中应用量较大的一个品种,虽然具有较好的物理和化学性能,但是其易燃性却使其在电子电气工程(如覆铜板、电子封装材料)和交通运输行业(如手机外壳、飞机行业)等领域中使用受到限制^[1~3].所以,含卤环氧树脂固化物以其阻燃效率高等优点在这些行业应用较多^[4,5].但是,由于这类环氧树脂体系容易造成污染而逐渐限制使用^[6,7],这也使得含磷、含氮、含硅、含纳米填料的阻燃剂逐渐用于改性环氧树脂,并得到研究和发展^[8~10].

有机硅阻燃剂具有低燃速、低释热、防低落、对环境友好等特点,将有机硅用于改性环氧树脂时可以提高其柔韧性和高温耐热性^[11],但是单独使用时阻燃效果较差^[12].研究发现,硅与磷、氮元素都具有协同阻燃效应^[13~16],可以将含硅阻燃剂与含磷阻燃剂复配使用.含磷阻燃剂具有高效阻燃的特性.其中,将有机磷和有机硅改性环氧树脂时,具有较好的阻燃性和耐热性^[17],但是有机磷阻燃剂却具有毒性较大,挥发性大等缺点,使其应用受到一定的限制.磷酸作为一种无机磷阻燃剂用于改性环氧树脂时,会破坏环氧树脂的环氧基^[18],降低其力学性能和热稳定性^[19,20],但是磷酸却具有无毒、价格便宜、含磷量高等优点,具有潜在的应用价值,是制备无毒环保型阻燃剂的重要原料^[21,22].因此,目前用磷酸和有机硅共同改

性环氧树脂的研究较少,而且如何将磷酸引入到环氧树脂中而不影响材料的力学性能和热稳定性也成为难点.

因此,本文通过含环氧基的硅烷偶联剂先与磷酸反应,然后利用溶胶-凝胶的方法制备了含磷有机硅杂化环氧树脂固化物.对这种含P/Si环氧树脂固化物的性能研究中发现,该固化物具有较好的阻燃性和耐热性,力学性能也同时得到提高.

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚A型环氧树脂,环氧当量为196 g/mol, E-51,工业品,广州励宝精细化工有限公司; γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷(GPTMS),工业品,湖北新蓝天新材料股份有限公司;4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM),分析纯,上海三爱思试剂有限公司;浓磷酸(PA),质量份数为85%,天津大茂化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,天津大茂化学试剂有限公司.

1.2 测试

FTIR测试样品在溴化钾晶片上涂膜,扫描范围为4000~400 cm⁻¹,在北京第二光学仪器厂WQF-410型傅立叶变换红外光谱仪上测定.

DSC分析是将样品研成粉末,在氮气气氛下,快速升温至200℃,恒温3 min,再降至60℃,然后

* 2011-04-15 收稿,2011-08-02 修稿;广东省建设现代产业体系技术创新滚动计划项目(项目号20101022108)资助;** 通讯联系人,

E-mail: liuwq@gic.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11107

以 20 K/min 的速度升温至 200℃,在美国 Perkin-Elmer 公司 DSC-2C 型示差扫描量热仪上测定.

TGA 分析是将样品研成粉末,在氮气气氛下,加热至 50℃,恒温 1.0 min,再以 20 K/min 的速度升温至 800℃,在美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型热失重分析仪上测定.

极限氧指数测定,按 ASTM D2836 标准步骤进行测试,在美国 DYNISCO 公司 Dynisco LOI 型极限氧指数仪上测定.

拉伸强度测定试样为哑铃型,拉伸速度为 10 mm/min,在深圳市瑞格尔仪器有限公司 RGM-

3030 型电子万能试验机上测定.

冲击强度按 GB1043-1979 在简支梁冲击试验机上测定,样品无缺口.

1.3 样品制备

1.3.1 GPTMS-PA 的合成

将 GPTMS 7.8 g,四氢呋喃 10 g 依次加入到三口烧瓶中,在 25℃ 下搅拌 10 min,然后滴加 1.15 g 浓磷酸,继续搅拌 30 min,得到含有含磷硅氧烷 (GPTMS-PA) 的四氢呋喃溶液 A (Solution A). GPTMS-PA 的合成如图 1 所示.

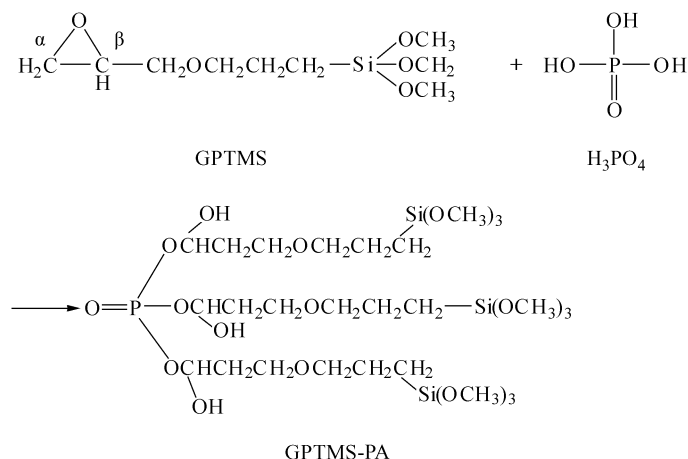


Fig. 1 Synthesis of GPTMS-PA

1.3.2 含磷有机硅杂化环氧树脂固化物的制备

将双酚 A 型环氧树脂与适量四氢呋喃混合搅拌,然后加入适量 4,4'-二氨基二苯基甲烷搅拌均匀,得到溶液 B (solution B). 按摩尔比 GPTMS: H₂O = 1:1.5 比例,向溶液 A 中滴入去离子水后,按不同质量比再将溶液 A 和溶液 B 混合搅拌 3 h 后,将混合液置于 70℃ 下抽真空 2 h,然后升温至 80℃ 下抽真空 0.5 h,注入磨具后在真空下按 90℃/3 h + 150℃/2 h + 180℃/2 h 工艺进行固化. 各组分分配比如表 1 所示. 固化物的制备流程及各组分结构如图 2 所示.

Table 1 Sample ID and composition of materials

Sample	Components
Ep-0	DGEBA: DDM = 100: 25.4 (phr)
Ep-5	DGEBA: DDM: GPTMS-PA = 100: 25.4: 5 (phr)
Ep-10	DGEBA: DDM: GPTMS-PA = 100: 25.4: 10 (phr)
Ep-15	DGEBA: DDM: GPTMS-PA = 100: 25.4: 15 (phr)
Ep-20	DGEBA: DDM: GPTMS-PA = 100: 25.4: 20 (phr)

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

为了验证磷酸和 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷发生了反应,进行了红外光谱分析. 图 3 为磷酸和 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷反应得到的产物的红外光谱图. 从图中可以看出,3500 cm⁻¹ 处出现—OH 的特征吸收峰,说明反应过程中生成了羟基. 3000 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷中亚甲基的吸收峰. 1127 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—C 的特征吸收峰. 在 1264, 1012 cm⁻¹ 处的吸收峰位—P=O, —P—O—C 脂的特征吸收峰. 910 cm⁻¹ 处环氧基的特征吸收峰也基本上消失,说明磷酸与 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷发生了开环反应. 由于磷酸与 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷的开环反应从环氧基 α -C 和 β -C 开环都有可能,所以图 1 中 GPTMS-PA 的结构图并不能明确的表示 GPTMS-PA 的确切分子式.

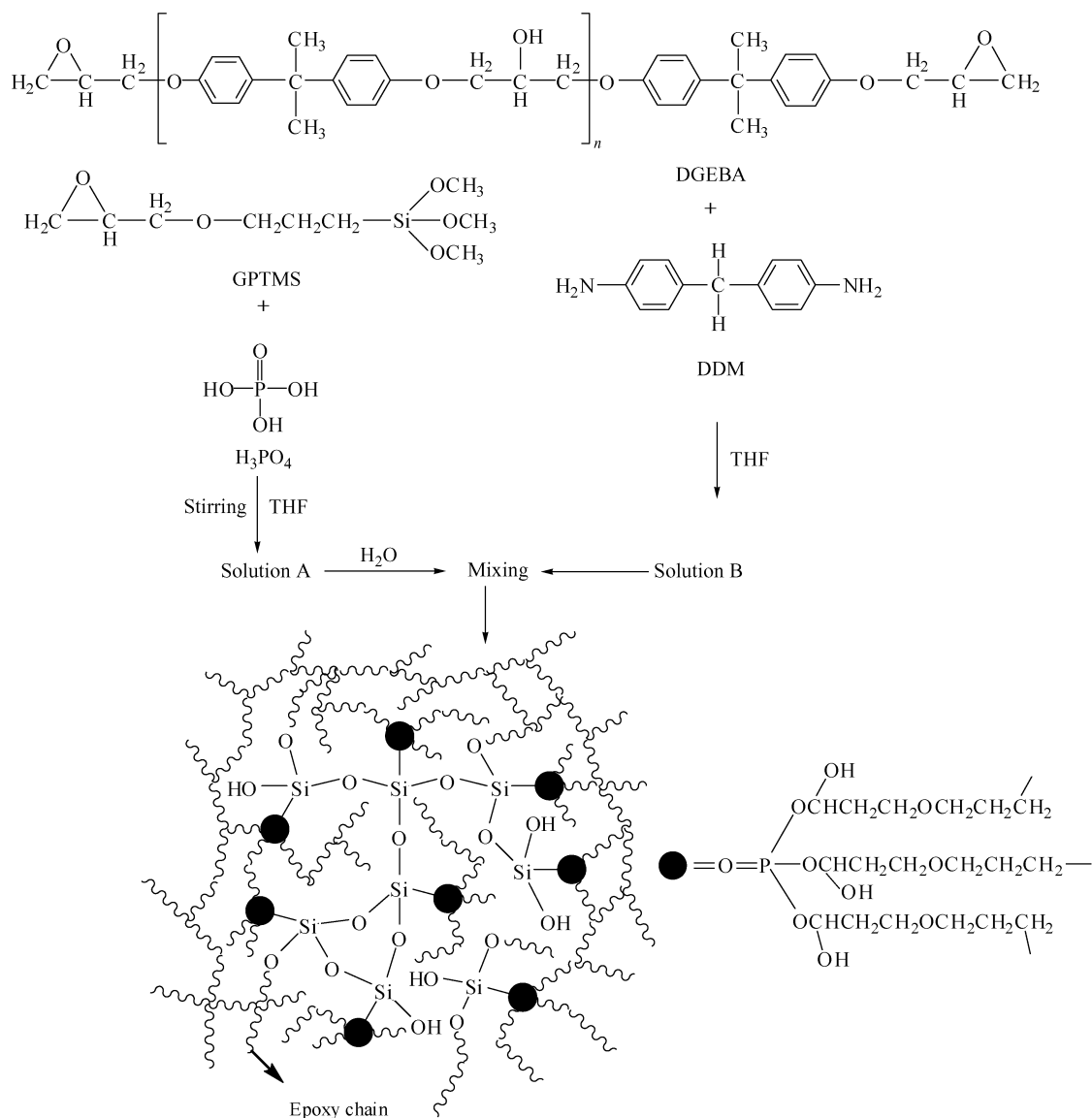


Fig. 2 Synthesis of the hybrid resin and chemical structures of the compounds

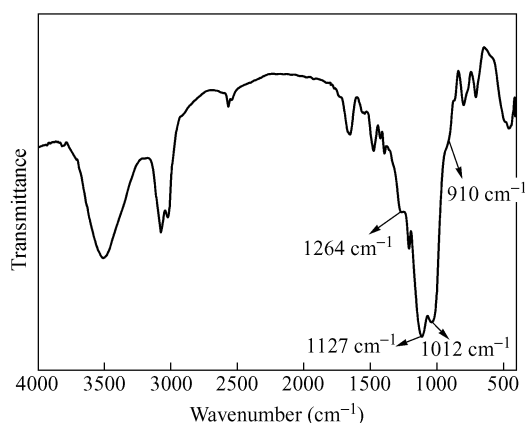


Fig. 3 FTIR spectra of GPTMS-PA

2.2 热性能分析

2.2.1 玻璃化转变温度

高分子材料的热稳定性主要是通过玻璃化转变温度来衡量. 对于热固性树脂体系而言, 树脂的交联度对固化物的力学性能和热性能具有决定性的影响. 树脂的交联度的提高, 分子间作用力增强, 分子链的活动受到约束的程度增加, 链段运动能力下降, 从而表现为玻璃化转变温度的上升.

表 2 列出了固化物的玻璃化转变温度. 从表 2 的数据可以看出, 加入 GPTMS-PA 后的固化物的玻璃化转变温度均有不同程度的提高. 其中, Ep-15 和 Ep-20 的改性效果较好. 此时固化物的玻璃化转变温度比纯环氧树脂固化物高出 16℃ 和 19℃. 这说明 GPTMS-PA 的加入, 提高了环氧

树脂固化物的交联密度,固化物的玻璃化转变温度提高,也即热稳定性得到增强.从表中数据还可以看出,从 Ep-5 到 Ep-10,以及 Ep-10 到 Ep-15 的玻璃化转变温度提高明显,而从 Ep-15 到 Ep-20 的玻璃化转变温度,提高并不明显.这可能是因为,环氧树脂中 GPTMS-PA 的添加量超过 15 份之后,固化物中形成的纳米粒子开始团聚,此时固化物的颜色也变成半透明,基体中的纳米颗粒由分散状态变成团聚状态,影响了材料的玻璃化转变温度的提升.

Table 2 Thermal properties of the hybrid resins

Sample	T_g (°C)	$T_{d,5\%}$ (°C)	$T_{d,10\%}$ (°C)	Char yield at 800°C (%)
Ep-0	160	387	404	19.41
Ep-5	161	359	387	18.35
Ep-10	169	346	368	23.35
Ep-15	176	349	380	25.90
Ep-20	179	344	366	26.50

但从总体情况来看,环氧树脂中加入 GPTMS-PA 后,固化物的交联密度提高,玻璃化转变温度得到不同程度的提高,耐热性得到增强.

2.2.2 热稳定性

材料的热稳定性和热降解性能可以通过 TGA 进行表征.图 4 为各种固化物的热失重曲线,为了方便说明,表 2 列出了各种固化物的热降解数据.其中, $T_{d,5\%}$, $T_{d,10\%}$ 为固化物失重 5% 和 10% 的温度.从表 2 中的数据可以看出,改性环氧树脂体系的固化物的初始分解温度($T_{d,5\%}$ 和 $T_{d,10\%}$) 均比纯环氧树脂固化物的低.改性环氧树脂固化物的耐热性在低温区并没有表现出来,这与改性环氧树脂中含有含磷化合物密切相关,类似的现象也在其他含磷环氧树脂的耐热性研究中出现^[23~26].

由于磷酸与环氧基反应,形成 P—O—C 键,成为交联网络的一部分. P—O—C 键的键能比 Si—O—C, Si—O—Si, C—O—C 键能低,在材料热降解过程的低温区就会发生分解,降低了材料的热稳定性.但是, P—O—C 断键后,随着温度的升高,会形成腐蚀性极强的多聚磷酸化合物.这种化合物会迁移到材料表面,并炭化材料表面形成热稳定性极高的富磷炭化物.这层富磷炭化物具有隔热效果,可以延缓材料内部的分解.另外,固化物中含有 Si—O—Si 和 Si—O—C 网络结构, Si—O—Si 和 Si—O—C 的键能远大于 C—C 键的键

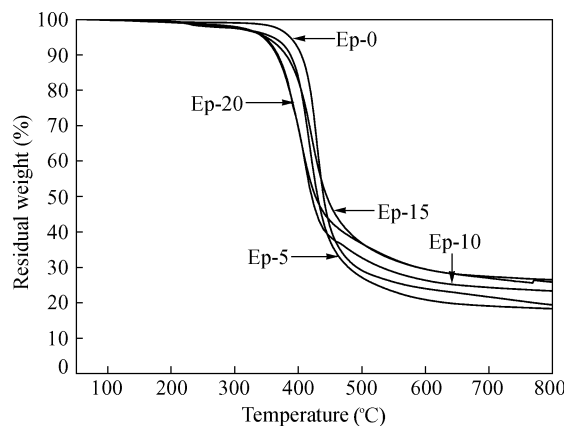


Fig. 4 TGA curves of cured epoxy resins in N_2

能,热稳定性强,可以提高聚合物材料热分解所需的能量,减缓聚合物材料的降解.从图 4 中也可以看出,350°C 以后,改性环氧树脂固化物的热降解速率比纯环氧树脂固化物低,快速失重区也延伸到 500°C,说明 GPTMS-PA 的引入有利于降低环氧树脂固化物的热降解速率.

改性环氧树脂固化物的热降解速率的降低,预示着固化物会有比较高的高温残炭率.从图 4 中可以看出,500°C 以后改性环氧树脂固化物的热失重曲线逐渐趋于平缓,高温区残炭率得到明显提高.从表 2 中数据也可以看出,随着 GPTMS-PA 含量的增加,固化物在 800°C 的残炭率从 18.35% 提高到 26.5%, Ep-20 的残炭率比纯环氧树脂提高近 36%.这可能是一方面由于 GPTMS-PA 含量的增加,使得含磷部分形成的富磷炭化物增多,增加了高温残炭率;另一方面,固化物中含有较多的 Si—O—Si 和 Si—O—C 键,在高温加热过程中会形成 SiO_2 ,由于 SiO_2 的表面能较低,会迁移到材料表面,使得材料表面的含硅量远大于材料内部,从而在材料表面形成致密的含硅保护层.这层含硅保护层的热稳定极高,可以保护富磷炭层不被热降解.因此,在这两方面的作用下,最终使得环氧树脂固化物的残炭率得到提高^[13~15,17,26].高温区残炭率的提高,预示着固化物在热降解过程中产生的可挥发性和可燃性物质将会减少,降低材料热降解产生的能量,提高材料的阻燃性能.

2.3 阻燃性

材料的阻燃性是通过材料的极限氧指数 (LOI) 来表征的.极限氧指数越高,说明材料的阻燃性越好.当材料的 LOI 大于 27 时,材料属于难燃材料,具有阻燃性.环氧树脂本身是易燃材料,

在对环氧树脂的阻燃研究中,含磷阻燃剂具有高效阻燃的特点,聚合物材料中只要引入少量的磷元素,就可以起到阻燃的作用.另外,材料中同时含有磷、硅元素时,硅/磷还会起到协同阻燃效果^[27].

表 3 列出了固化物的 LOI 值.从表 3 中数据可以看出,改性固化物的极限氧指数在 25.8 ~ 29.3,阻燃性得到明显改善.环氧树脂中加入少量的 GPTMS-PA (Ep-5),固化物的极限氧指数就发生明显提高.这可能是因为一方面,固化物中的含磷部分形成的耐热性较高的富磷炭化物,具有隔热隔氧的效果,而且其本身阻燃性就极高,可以阻止材料的继续燃烧^[28];另一方面,在燃烧过程中含硅部分在材料表面形成致密的硅酸盐保护层,提高了富磷炭化物和材料的耐热性,阻止了材料的进一步分解,减少了材料可燃性物质的产生,在这两方面的作用下,材料的阻燃性得到提高^[13,15,29].

Table 3 LOI values of cured epoxy resins

Sample	LOI
Ep-0	21.2
Ep-5	25.8
Ep-10	27.4
Ep-15	28.7
Ep-20	29.3

2.4 力学性能

表 4 列出了改性固化物的拉伸强度和冲击强度数据.从表 4 中可以看出,改性固化物的拉伸强度在 71.89 ~ 93.88 MPa 之间,均比纯环氧树脂固化物的高. GPTMS-PA 的引入,提高了固化物的交联密度,拉伸强度得到提高.另外,从其冲击强度数据也可以看出,改性环氧树脂固化物的冲击强度和韧性也得到不同程度的提高.这可能是因为固化物中的纳米硅微粒起到分散应力和承受冲击的作用,增加了材料的断裂能,提高了材料的韧性和冲击强度.环氧树脂中加入 15 份 GPTMS-PA 时,固化物具有较好的机械强度,冲击强度和拉伸

强度较高,达到峰值,分别比纯环氧树脂固化物提高 36% 和 14%.但是,当继续加入 GPTMS-PA 时,固化物的冲击强度和拉伸强度开始大幅度下降,甚至比纯环氧树脂固化物低,这可能是由于固化物中的颗粒团聚造成的.

Table 4 Tensile strength and impact strength of cured epoxy resins

Sample	Tensile strength (MPa)	Impact strength (kJ/m ²)
Ep-0	69.06 ± 1.5	12.33 ± 2.1
Ep-5	72.97 ± 2.4	14.36 ± 2.3
Ep-10	93.68 ± 1.7	14.05 ± 3.4
Ep-15	93.88 ± 2.1	14.87 ± 3.2
Ep-20	71.89 ± 3.5	9.46 ± 3.5

从总体情况来看,当 GPTMS-PA 的加入量小于环氧树脂用量的 20% 时,随着 GPTMS-PA 加入量的增加,交联密度逐渐增加,拉伸强度和冲击强度都有不同程度的提高.其中,EP-15 不但具有较好的热性能,阻燃性也得到较大幅度的提高,拉伸强度和冲击强度也达到最大值,具有较好的力学强度.

3 结论

通过磷酸与 γ -环氧丙氧基三甲氧基硅烷反应得到含磷烷氧基硅烷,将其加入到环氧树脂/DDM 固化体系进行反应,得到含磷有机硅杂化环氧树脂固化物.通过对其玻璃化转变温度,热失重分析,拉伸强度和冲击强度研究发现:(1)该体系固化物的玻璃化转变温度得到不同程度的提高,玻璃化转变温度在 161 ~ 179℃ 区间,具有较好的耐热性;(2)该固化体系固化物由于含磷的缘故,在低温区并没有表现出较好的热稳定性,但热降解速率降低,高温残炭率比纯环氧树脂高;(3)当含磷烷氧基硅烷用量小于环氧树脂用量的 20% 时,该体系固化物的拉伸强度和冲击强度都得到了不同程度的提高.其中,Ep-15 具有较好的力学性能,耐热性能和阻燃性能.

REFERENCES

- 1 Toldy A, Szolnoki B, Marosi G. Polym Degrad Stab, 2011, 96: 371 ~ 376
- 2 Troitzsch J. Plastics Flammability Handbook, 3rd Ed. Munich: Hanser Gardner Publications, 2004. 47 ~ 55
- 3 Hoevel B, Valette L, Gan J. Circuit World, 2007, 33(2): 17 ~ 27
- 4 Toldy A, Anna P, Csontos I, Szabo A, Marosi G. Polym Deg Sta, 2007, 92(12): 2223 ~ 2230
- 5 Balabanovich A L, Luda M P, Operti L. J Fire Sci, 2005, 23(3): 227 ~ 245

- 6 Barontini F, Cozzani V. J Anal Appl Pyro, 2006, 77: 41 ~ 55
- 7 Barontini F, Marsanich K, Petarca L, Cozzani V. Indus Eng Chem Res, 2005, 44(12): 4186 ~ 4199
- 8 Durga G, Kukreja P, Narula A K. J Appl Polym Sci, 2010, 118(16): 3612 ~ 3618
- 9 Shieh J Y, Wang C S. J Appl Polym Sci, 2000, 78(9): 1636 ~ 1644
- 10 Yamauchi T, Yuuki A, Wei G I. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47(22): 6145 ~ 6152
- 11 Li Yan(黎艳), Liu Weiqu(刘伟区), Xuan Yining(宣宜宁). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2005, (2): 244 ~ 248
- 12 Wang C S, Lee M C. Polymer, 2001, 41: 3631 ~ 3638
- 13 Chiu Y C, Ma C C, Liu F Y, Chiang C L, Rigang L, Yang J C. Euro Polym J, 2008, 44: 1003 ~ 1011
- 14 Liu Y L, Chang G P, Wu C S. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1071 ~ 1077
- 15 Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S. Polymer, 2002, 43: 4277 ~ 4284
- 16 Wang C S, Lin C H. J Appl Polym Sci, 1999, 74(7): 1635 ~ 1645
- 17 Wang Zhengfang(王政芳), Liu Weiqu(刘伟区), Ma Songqi(马松琪), Hu Chaohui(胡朝辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 635 ~ 640
- 18 John A M, Zohar N. J Appl Polym Sci, 1985, 30(1): 83 ~ 94
- 19 Hao Huijun(郝惠军), Xu Jingjing(许晶晶), Xiao Weidong(肖卫东). Chinese J Col Polym(胶体与聚合物), 2005, 23(3): 16 ~ 19
- 20 Cao Nuo(曹诺), Hao Huijun(郝惠军), Xiao Weidong(肖卫东). Shanghai Coatings(上海涂料), 2007, 45(1): 9 ~ 14
- 21 Chen W Y, Wang Y Z, Chang F C. J Polym Res, 2004(11): 109 ~ 117
- 22 Gao M, Wu W, Yan Y. J Ther Anal Calo, 2009, 95(2): 605 ~ 608
- 23 Ai H, Xu K, Liu H, Chen M C. Polym Eng Sci, 2009, 49: 1879 ~ 1885
- 24 Liu Y L, Wu C S, Chiu Y S, Ho W H. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2003(41): 2354 ~ 2367
- 25 Toldy A. Polym Degrad Stab, 2006, 91(3): 585 ~ 592
- 26 Liu Y L, Chou C L. Polym Degrad Stab, 2005, 90: 515 ~ 522
- 27 Fang Keyi(方科益), Li Juan(李娟), Ke Chenhao(柯晨皓), Zhu Qiliang(朱琦良), Tao Kang(陶慷), Yan Qing(严庆), Wang Yuzhong(王玉忠). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (1): 55 ~ 62
- 28 Hu. J P, Li D, Qin Y, Wang X Y. Chinese J Polym Sci, 2007, 25(6): 581 ~ 588
- 29 Chiang C L, Ma C C. Euro Polym J, 2002, 38: 2219 ~ 2224

PROPERTIES OF PHOSPHORUS-CONTAINING ORGANIC SILICON/EPOXY HYBRID RESIN

WEI Zhenjie^{1,2}, LIU Weiqu¹, LI Hongjing^{1,2}, MA Songqi^{1,2}, YAN Zhenlong^{1,2}

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

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

Abstract A phosphorus-containing organic silicone was synthesized from γ -glycidoxypolytrimethoxysilane and phosphoric acid reacting. Phosphorus-containing organic silicone/epoxy hybrid resins were prepared by sol-gel method, and the cured resins were prepared from the *in situ* curing of the bisphenol-A type epoxy resin/4, 4'-diaminodiphenylmethane, and phosphorus-containing organic silicone. The properties of the hybrid resin and neat epoxy resin were studied by using thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, limited oxygen index, tensile strength and impact strength measurements. The flame retardancy was indicated by the limited oxygen index in the range of 25.8 ~ 29.3, higher than that of the neat epoxy resin. The glass transition temperature is in the range of 161 ~ 179°C, higher than that of the neat epoxy by resin. The thermal stability of the hybrid resin is not superior to that of the neat epoxy resin at low temperature, however, the char yield of it can reach 26.5%, higher than that of the neat epoxy by 36% at 800°C. The tensile strengths of the hybrid resin are 60 ~ 80 MPa, higher than that of the neat epoxy resin and the impact strengths can reach 14.36 kJ/m², higher than that of the neat epoxy resin by 14%. Compared to the neat epoxy resin, the hybrid resin possesses better flame retardancy and thermal stability, and the tensile strength and impact strength are improved.

Keywords Hybrid, Phosphorous, Organic silicon, Thermal stability, Flame retardant, Tensile strength, Impact strength, Sol-gel procedure