

胺固化端环氧基二硅氧烷动力学及性能研究*

张保龙 曹国强 黄吉甫 丁培元 张宝申 杜宗杰 周秀中

(南开大学化学系, 天津, 300071)

摘 要

合成了1,3-二甲基-1,3-二乙基-1,3-双[3-(2,3-环氧丙氧基)丙基]二硅氧烷(TEDS). 对其与二正丁胺的模型反应、与DDM(4,4'-二氨基二苯基甲烷)的固化反应动力学研究表明, 反应对TEDS为一级反应. TEDS改性环氧E-51体系的动态力学性能、冲击性能和形态结构的研究表明, 随改性体系中TEDS含量的增加, 体系的玻璃化温度呈线性下降、冲击强度增大、冲击试样的断裂面渐渐呈现出韧性断裂的特征.

关键词 环氧树脂、二硅氧烷、固化动力学、形态、改性

自70年代末以来, 国外一直在从事端功能基二硅氧烷、端功能基聚硅氧烷的合成及其改性环氧树脂的性能研究^[1-3], 但对端环氧基二硅氧烷与胺反应动力学、改性环氧E-51的固化反应特征、动态力学行为的研究, 系统报道较少. 本工作设计与合成了一种新型的端环氧基二硅氧烷, 并对其与二正丁胺的模型反应动力学、其改性环氧E-51体系的热固化过程、固化动力学、动态力学行为、冲击性能与形态结构作了系统研究.

实 验 部 分

1. 试剂与单体

本工作所需环氧丙基烯丙基醚, $b \cdot P = 92-93^\circ\text{C} / 1.6 \times 10^4 \text{Pa}$ $n_D^{25} = 1.4320$ (文献值 $b \cdot P = 154^\circ\text{C} / 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ $n_D^{20} = 1.4332$), 1,3-二甲基-1,3-二乙基二硅氧烷, $b \cdot P = 125^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1.3974$. 以上两单体均为本室自行合成, 用前重蒸. 4,4'-二氨基二苯基甲烷(DDM)为化学纯, 经乙醇重结晶两次使用. 双酚A型环氧E-51, 环氧值为0.52, 双(2,3-环氧环戊基)醚(简称W-95), 环氧值为1.0, 其它溶剂及化学药品均为分析纯, 其中甲苯经金属钠回流8小时后重蒸备用.

2. 测试方法与条件

(1) 模型反应动力学测定 准确配制端环氧基二硅氧烷/二正丁胺(摩尔比为1:2)的试样, 密封于带磨口塞的锥形瓶中, 放置到预定温度的恒温水浴中反应, 用盐酸-吡啶法测定环氧浓度随反应时间的变化. 端环氧基二硅氧烷环氧值的测定采用盐酸-二氧六环滴定体系.

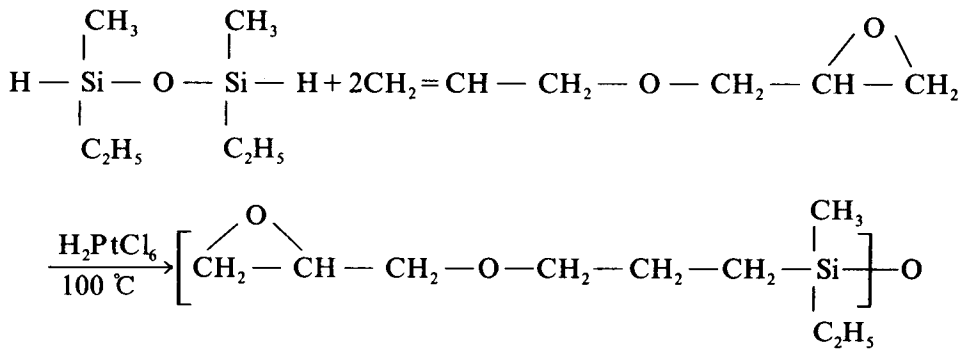
(2) 其它物理测试方法 DSC实验用上海天称仪器厂CDR-1型差动热分析仪, 用

* 1991年10月28日收到

前作温度和能量校正; 红外实验用美国 Nicolet 公司 5DX 型 FTIR 仪, 将配制好的试样置于两 kBr 片之间密封, 然后放至调好温度的红外样品池中进行跟踪测定; 电镜实验: 用日本日立公司 65DX 型扫描电镜观察冲击样条断裂形貌; 动力学学性能用日本 DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪测试, 样品为 $3 \times 0.2 \times 0.02 \text{cm}^3$ 的膜片, 测试频率为 110Hz, 升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 测试温度为 $-150 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$; 冲击强度用 Charpyscj-500 型冲击试验机, 按国家标准 GB1043-79 进行测试.

3. 1,3-二甲基-1,3-二乙基-1,3-双[3-(2,3-环氧丙氧基)丙基]二硅氧烷(端环氧基二硅氧烷, 简称 TEDS)的合成

将环氧丙基烯丙基醚与 1,3-二甲基-1,3-二乙基二硅氧烷在氯铂酸催化下进行硅氢化反应, 即可得到端环氧基二硅氧烷:



参照文献 [4] 合成 1,1,3,3, - 四甲基-1,3-双[3-(2,3-环氧丙氧基)丙基]二硅氧烷的方法, 反应温度控制在 97 至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 产品为无色液体, $n_D^{25} = 1.4556$, 沸点为 $196 \text{ }^\circ\text{C}/186 \text{ Pa}$. 由化学滴定法测得其克分子量为 388.6, 与理论值 390 相当接近. 产品产率为 75%, 比文献 [4] 报道合成类似化合物产率 (60%) 有明显提高.

结 果 与 讨 论

1. 端环氧基二硅氧烷 (TEDS) 的反应活性

对摩尔比为 2 : 1 的 TEDS/DDM、E-51/DDM、W-95/DDM 三体系进行 DSC $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 等速升温固化, 得出三体系固化反应的 DSC 峰顶温度分别为 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $182 \text{ }^\circ\text{C}$, 表明 TEDS 的反应活性较双酚 A 型环氧树脂 E-51 低, 但比脂环环氧树脂 W-95 的活性要高.

2. TEDS 与二正丁胺的模型反应动力学

以 TEDS/二正丁胺 (摩尔比为 1 : 2) 为模型反应, 使试样在不同温度下恒温固化, 采用盐酸 / 吡啶 / 异丙醇滴定体系, 测定不同时间反应物中的环氧基即时浓度, 数据如表 1 所示. 假设此模型反应对 TEDS 为一级反应, 则有 $\ln C = A - kt$ 成立. 以 $\ln C$ 对 t 作图 (图 1) 可以发现, 各温度下的 $\ln C$ 对 t 关系曲线均为一条直线, 说明 TEDS 与二正丁胺模型反应对 TEDS 确为一级反应. 由图 1 可得各温度下的直线斜率列于表 2. 将表

Tab.1 Variation of the concentration (mol. l⁻¹) with reaction time at different temperatures

reaction temp. 50.0 (°C)		reaction temp. 55.2 (°C)		reaction temp. 65.0 (°C)		reaction temp. 70.3 (°C)	
time (min)	con. (mol.l ⁻¹)	time (min)	con. (mol.l ⁻¹)	time (min)	con. (mol.l ⁻¹)	time (min)	con. (mol.l ⁻¹)
0.0	0.3520	0.0	0.3428	0.0	0.3477	0.0	0.3444
21.0	0.2780	15.0	0.0901	15.0	0.2531	16.0	0.2368
43.0	0.2348	35.5	0.2322	30.0	0.2067	30.3	0.1704
65.0	0.2105	46.0	0.2113	46.0	0.1702	45.5	0.1412
81.0	0.1847	60.0	0.1845	60.0	0.1441	60.0	0.1199

Tab.2 Rate constant *k* of TEDS for model reaction TEDS/di-n-butylamine

Reaction temp. (°C)	50.0	55.2	65.0	70.3
1/T (K) × 10 ³	3.095	3.046	2.957	2.913
<i>k</i> (min. ⁻¹) × 10 ³	7.787	10.340	14.300	17.656

2 中的数据按 Arrhenius 经验式 $\ln K = \ln A - E/RT$ 进行处理, 得 TEDS 与二正丁胺模型反应活化能 $E = 36.0 \text{ kJ/mol}$. (相关系数 $\rho = -0.9963$).

3. TEDS 与 DDM 固化反应动力学

(1) FTIR 法测定固化反应动力学 准确配

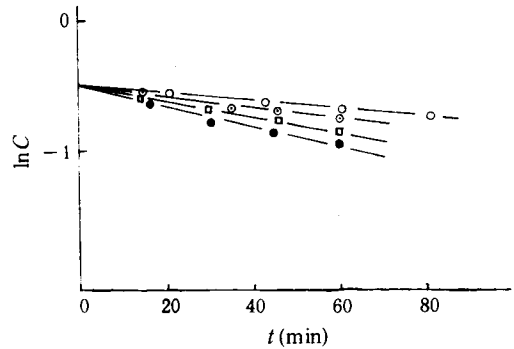
制 TEDS/DDM (摩尔比为 2 : 1) 的试样, 分别在 117、129、134、145 °C 下恒温固化. 选择苯基吸收峰 (1615.1 cm⁻¹) 为内标峰, 以环氧基吸收峰 (910.5 cm⁻¹) 与内标峰之比值 $A_{910.5 \text{ cm}^{-1}} / A_{1615.1 \text{ cm}^{-1}}$ 表示环氧基的浓度, 测得不同反应时间的参比峰与内标峰之比值. 将各温度下的反应时间 t 及所对应的 $\ln(A_{910.5 \text{ cm}^{-1}} / A_{1615.1 \text{ cm}^{-1}})$ 按一级反应模式进行线性回归, 求得各温度下 TEDS 的反应速率常数 k 及 $\ln(A_{910.5 \text{ cm}^{-1}} / A_{1615.1 \text{ cm}^{-1}})$ 与 t 的线性关系系数见表 3. 各温度下 $\ln(A_{910.5 \text{ cm}^{-1}} / A_{1615.1 \text{ cm}^{-1}})$ 与 t 均有很好的线性关系, 可见, DDM 与 TEDS 的固化反应与 TEDS/二正丁胺模型反应一样, 反应对 TEDS 为一级反应, 说明胺固化 TEDS 的固化反应机制与其模型反应机制相同. 将 $\ln k$ 与 $1/T$ 按 Arrhenius 经验式处理, 得固化反应活化能 $E = 61.1 \text{ kJ/mol}$.

Tab.3 Rate constant *k* and correlation coefficient for TEDS/DDM system at different temperatures

<i>T</i> (°C)	117.0	129.0	134.0	145.0
1/T (K) 10 ³	2.565	2.488	2.457	2.392
<i>k</i> (S ⁻¹) 10 ³	0.829	1.359	1.657	2.970
<i>p</i>	-0.9974	-0.9975	-0.9847	-0.9924

(2) DSC 法测定固化反应动力学 按照 Kissinger^[5] 的理论模式, 对胺固化环氧树脂反应, 有 $\ln V_T = \ln A - \frac{E}{RT}$, V_T 为升温速率, T_p 为 DSC 峰顶温度, E 为固化反应

活化能, R 为气体常数, A 为频率因子. 对摩尔比为 2 : 1 的 TEDS/DDM 体系进行不同

Fig.1 Plot of $\ln C$ vs. curing time for TEDS/di-n-butylamine system at different isothermal temperatures

温度升温固化, 不同升温速度所对应的 DSC 峰顶温度 (K) 列于表 4, 对 $\ln V_T$ 与 $1/T_p$ 作线性回归, 得本体系固化反应活化能 $E = 52.5 \text{ kJ/mol}$. ($\rho = -0.9999$), 与 FTIR 法测定结果相近.

Tab.4 DSC data of TEDS/DDM system determined by Kissinger method

V_T (°C)	5	2	1	0.5
T_p (K)	448.0	420.0	402.0	385.0
$1/T_p \times 10^3$	2.2321	2.3809	2.4875	2.5974

Crane 和 Kaebel^[6] 发展了 Ellestein 的理论模式, 对环氧树脂固化反应提出了如下速率方程:

$$T^2(\text{s/h}) = \frac{E}{R} - nT^2(\text{h/r})$$

式中 $s = dh/dT$ 为 DSC 曲线在温度 T 处的斜率, $h = 0.24y$ (mcal/°C), y 为 T 时的 DSC 曲线高度, E 为固化反应活化能, n 为反应级数, $r = \Delta Q_p(1 - \alpha)$ 为温度达到 T 时的剩余反应热, 其中 Q_p 为总反应热, α 为 T 时转化率. 对 TEDS/DDM (摩尔比为 2 : 1) 体系进行 DSC 5 °C/min. 升温固化, 对所得 DSC 曲线以样条函数逼近^[7], 由计算机处理得 $T^2(\text{s/h})$ 、 $T^2(\text{h/r})$ 值, 然后以 $T^2(\text{s/h})$ 对 $T^2(\text{h/r})$ 作图 (图 2), 求得本体系固化反应活化能 $E = 100 \text{ kJ/mol}$., 这与 Crane^[6], Olcese^[8] 用同样方法所得胺固化双酚 A 型环氧树脂相一致, 但高于基辛格法所得值, 这与所选动力学模型有关^[6]. 由反应级数 $n = 1.92 \approx 2$ 说明固化反应与二级反应动力学. 这与前人研究普通胺类固化双酚 A 型环氧树脂固化反应所得 S_N2 反应机制相吻合^[9].

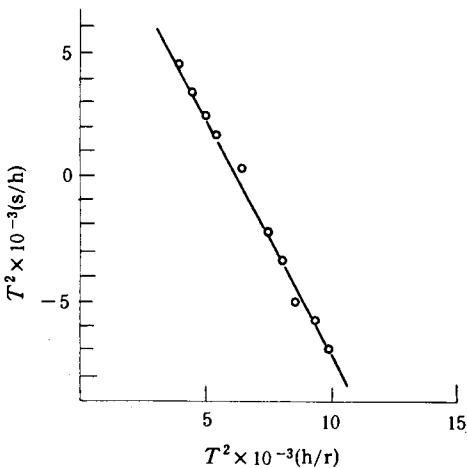


Fig.2 Plot of $T^2(\text{S/h})$ vs. $T^2(\text{h/r})$ obtained from the DSC curve on TEDS/DDM system at scan rate 5 °C/min

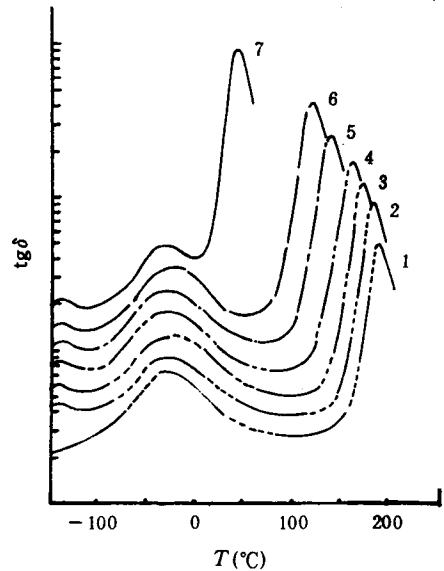


Fig.3 Dynamic mechanic spectra of samples listed in table 5 measured by DDV-II-EA Autovibron at 110Hz

4. TEDS 改性 E-51/DDM 体系的动态力学行为. 冲击性能和断裂形态

(1) 动态力学行为 按表 5 所列配方和固化条件制备粘弹谱仪试样, 使各号试样均固化完全. 将表中所列各试样在 DDV-II-EA 粘弹谱仪上进行测试, 得各试样的动态粘弹谱图如图 3 所示, 由图所得各试样的松弛温度列于表 6. 由图 3 和表 6 所列数据可列出如下经验关系式: $T_g = \alpha T_{g1} + (1 - \alpha) T_{g2}$, 其中 T_g 为固化试样的玻璃化温度、 T_{g1} 为 E-51

Tab.5 Preparation condition of (E-51+TEDS)/DDM samples for Rheovibron measurement (Epoxy/Amine=2/1 mol/mol)

No.	E-51:TEDS (w/w)	Precure		Post cure
		Temp. °C	Time (min)	
1	100:0	120	10	120 °C 1h -150 °C 1h
2	100:5	120	10	-180 °C 0.5 h
3	100:15	120	15	
4	100:25	120	25	
5	100:50	120	25	
6	100:100	120	30	
7	0:100	120	60	

Tab.6 Relaxation temperatures and modulus for the various samples

No.	T_g (°C)	T_g (°C)	T (°C)	T (°C)	E-150 °C	E20 °C
	Detd.	Calcd.			(N/m ² × 10 ⁹)	(N/m ² × 10 ⁹)
1	186.5		-36	-125.5	4.3	2.0
2	180.5	178.0	-36	-125.5	5.4	2.2
3	170.5	168.0	-36	-125.5	5.2	2.2
4	168.5	157.0	-37	-125.5	5.4	2.2
5	136.5	139.5	-37	-125.5	4.9	1.9
6	115.5	116.0	-36	-125.5	3.7	1.4
7	44.0		-38	-125.5	4.1	0.7

体系固化完全时的玻璃化温度、 T_{g2} 为 TEDS 体系固化完全时的玻璃化温度, α 为 E-51 在 E-51+TEDS 中所占的重量分数. 由上式计算所得各试样的 T_g 计与实验所测 T_g 则基本一致. 说明 TEDS 改性 E-51 时, 两者达到了分子水平的混合, 各试样的 T_g 转变均为较窄的单峰也表明, 各固化试样没有明显的相分离产生. 各试样的 β 、 γ 松弛峰位置基本上不受两环氧树脂重量份数变化的影响, 这是由于 β 松弛是由羟基醚链节 ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-$) 运动所致^[10], 而 γ 松弛则为硅氧烷链节的转变温度. 表 6 数据还表明, 环氧 E-51 中混入 TEDS 不超过 50 份 (相对于 100 份 E-51) 时, 各试样的室温模量基本保持不变, 而 TEDS 的引入使试样出现 γ 松弛, 则可改善 E-51 固化体系的低温性能.

(2) 冲击性能与形态 按国家标准 GB-1043-79 规定的方法对各试样的冲击强度进行测定, 结果见表 7. 表中数据表明, 试样的冲击强度随 TEDS 重量份数的增加而提高. 结合动态力学实验结果可知, 当 TEDS 重量份数达 50 时, 其改性环氧 E-51 固化

Tab.7 Impact strength of E-51 and TEDS mixtures cured with DDM and the preparation conditions of sample (Epoxy/Amine=2/1 mol/mol)

E-51/TEDS (w/w)	Precure		Post Cure	Impact Strength (KJ/m ²)
	Temp.(°C)	Time (min)		
100:0	120	10	120 °C 1h—	20.2
100:15	120	15	150 °C 1h—	23.6
100:30	120	15	180 °C 0.5h	29.4
100:50	120	15		36.7
100:70	120	15		38.6
100:100	120	20		44.3

试样的室温模量几乎不变, 而冲击强度则可提高近一倍, 由此可知, TEDS 确实为环氧 E-51 的一种良好的改性剂。

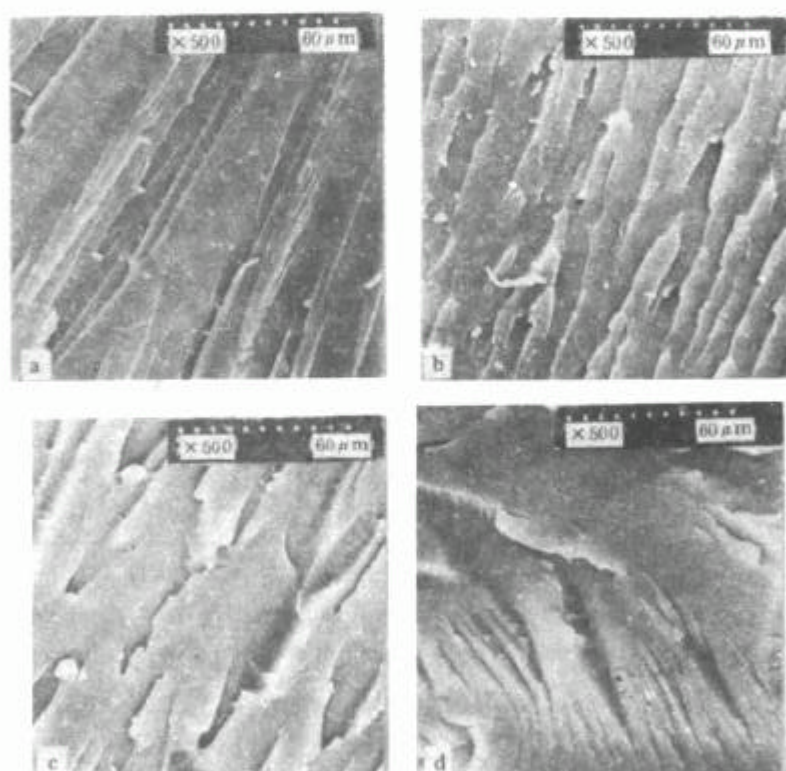


Fig. 4 SEM micrographs for E-51 and TEDS mixture cured with DDM E-51/TEDS=w/w
(a) 100:0; (b) 40:60; (c) 60:40; (d) 80:20 (curing conditions listed in table 5)

图 4 为不同配比的冲击样条断裂面的 SEM 照片。由图可见, 不含 TEDS 的固化试样, 其断裂面裂口尖锐, 且在同一方向发生断裂, 属典型的脆性断裂。随固化试样中含—Si—O—Si—柔性链节的 TEDS 组份的增加, 断裂面渐趋圆滑, 且断裂方向趋于分散, 渐呈韧性断裂特征, 尤其是含 80 份 TEDS (相对于 100 份 E-51) 的试样, 其断

裂面基本显示韧性断裂的特征。这与冲击实验结果相吻合。

参 考 文 献

- [1] Riffle, J.S., Yilgor, I., Bantia, A.K., Tran, C., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., In "Epoxy Resin Chemistry II", Bauer, R.S., Ed., ACS SYMPOSIUM SERIES, 1983, 221, 21
- [2] Yorkgitis, E.M., Eiss, N.S., Jr., Tran, C., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., *Adv. Polym. Sci.*, 1985, 72, 79
- [3] Yorkgitis, E.M., Tran, C., Eiss, N.S., Tr., Hu, T.Y., Yilgor, I., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., *Adv. Chem. Ser.*, 1984, 208, 137
- [4] Plyeddemann, E.P., Fanger, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 2632
- [5] Kissinger, H.E., *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702
- [6] Grane, L.W., Dynes, P.J., Kaelble, D.H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1973, 11, 533
- [7] 黄吉甫、王德润、张保龙、路延岭、胡向蔚、陈国华, 高等学校化学学报, 1984, 5, 421
- [8] Oleesse, T., Spelta, O., Vargiu, S., *J. Polym. Sci., Symp.*, 1975, 53, 113
- [9] Champman, N.B., Parker, R.E., Issacs, N.S., *J. Chem. Soc.*, 1959, 2, 1925
- [10] Ochi, M., Okazaki, M., Shimbo, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 689

STUDIES ON THE KINETICS AND CHARACTERIZATION OF DGEBA/DDM SYSTEM MODIFIED WITH EPOXY TERMINATED DISILOXANE

ZHANG Baolong, CAO Guoqiang, HUANG Jifu, DING Peiyuan,
ZHANG Baoshen, DU Zongjie, ZHOU Xiuzhong

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

ABSTRACT

1, 3-Dimethyl-1, 3-diethyl-1, 3-bis(3-(2, 3-epoxy propoxy) propyl) disiloxane (TEDS) was synthesized and used as modifier for epoxy resin. Based on the studies on the curing kinetics of TEDS/DDM system as well as model reaction of TEDS/di-n-butylamine, the first order kinetic was proposed for TEDS. Besides, the dynamic mechanical behavior, impact strength and the morphology of DGEBA/DDM system modified with TEDS were studied. Results showed that the impact strength of the modified system was found to be enhanced with the increase of TEDS content, whereas the glass transition temperature (T_g) was decreased linearly. SEM observation of the fracture surface of the impact specimen also showed that as the increase of the modifier content the toughed fracture characters were obviously appeared.

Key words Epoxy Resin, Disiloxane, Curing kinetic, Modification, Morphology