

有机硅高聚物改性环氧树脂的方法与机理

储九荣

(西安交通大学化工学院高分子系, 西安, 710049)

提要 综述了有机硅高聚物改性环氧树脂的各种改性方法、反应机理以及改性机理的研究进展。

关键词 有机硅高聚物, 环氧树脂, 改性, 方法, 机理, 研究进展

前言

有机硅高聚物和环氧树脂都是聚合物中非常重要的品种。环氧树脂因具有优良的机械性能、电气性能、化学性能、粘接性能以及易成型加工、成本低廉等优点, 而广泛用于涂料、粘合剂、电子电气绝缘以及先进复合材料的基体中^[1~6]。近年来其应用扩展到结构胶粘剂材料、半导体封装材料、纤维强化材料、层压板、铜箔、集成电路等电子电气封装材料, 这就要求材料具有更高的性能(强韧化、内部低应力化、耐热性、耐水性、耐化学药品性)^[7]。然而由于环氧树脂具有三维立体网状结构, 分子链间缺少滑动, 碳—碳键、碳—氧键键能较小, 较高的表面能, 带有一些羟基等, 使其内应力较大、发脆、高温下易降解、易受水影响^[6~9]。许多环氧树脂在 100°C 热空气中, 会发生明显的热氧化降解作用, 其表面氧化层在应力作用下成为开裂引发点, 使其挠曲强度降低 25%^[10]。

有机硅树脂具有低温柔韧性($T_g = -120^\circ\text{C}$)、低表面能、耐热、耐候、憎水、介电强度高等优点^[1~2, 4~6]。因此近年来发展很快。但其机械性能、附着力、耐磨性、耐有机溶剂较差、成本高^[2, 5, 9]。用有机硅改性环氧树脂是近年来发展起来的既能降低环氧树脂内应力又能增加环氧树脂韧性、耐高温性等性能的有效途径^[1]。用有机硅改性环氧树脂形成立体网状结构, 生成类似无机硅酸盐结构的硅—氧键的键能(372.6 kJ/mol)比碳—碳键的键能(242.8 kJ/mol)大得多, 从而使改性的环氧树脂的耐热性提高; 在环氧内引入柔性链段进行增韧; 用低表面能的有机硅部分敷于树脂表面, 使高表面能的环氧树脂防水、防油性能得到改观^[6, 8]。所以用有机硅改性环氧树脂互补长短, 兼有二者的优点, 具有良好的韧性、压模性能、粘接性能以及抗冲性能^[2, 6]。

1 共混改性

有机硅上的硅—氧键使其具有很高的化学和热稳定性, 侧链的有机基团使有机硅具有韧性和高弹性。但由于其分子量较大, 链上基团不活泼, 与环氧树脂上的活性基团几乎不反应。[#]107 硅橡胶的容度参数 $\delta = 7.3 \sim 7.6$, [#]110-2 硅橡胶的容度参数 $\delta = 7.8 \sim 8.1$, 环氧树脂的容度参数 $\delta = 9.7 \sim 11.0$, 两者相差较大, 且环氧树脂上具有极性基团^[11]。根据容度参数相近原则, 两者相容性太差。若通过简单共混固化, 两相界面张力过大, 改性效果较差。为了改善两者相容性, 一般采用增加过渡相的办法。

1.1 采用有机硅偶联剂



储九荣 男, 1972 年 7 月生于江苏省泰州市。1994 年 7 月毕业于西安交通大学化工学院高分子系, 同年留校工作。1996 年 9 月本校攻读硕士学位。1998 年 2 月本校电气学院电气绝缘研究所攻读博士学位。现主要从事高分子材

料的合成与改性及电气绝缘技术的研究工作。

程斌等人用有机硅偶联剂 KH-560 配合有机硅

改性线型酚醛树脂固化剂,使硅橡胶与环氧树脂共混,形成宏观均相体系^[11]。从 KH-560 结构来看: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 具有硅橡胶和环氧树脂相似的基团,它在共混体系中可以

以利用其相似基团的功能降低两相界面张力,提高两相的相容性,起到增混剂的作用。采用有机硅偶联剂和普通线型酚醛树脂固化剂时,硅橡胶和环氧树脂共混最大重量比为 15:100。而采用硅酮改性线型酚醛树脂(含 5%~10% 硅酮)的 SIPF-50 后,与有机硅偶联剂配合,可使硅橡胶和环氧树脂共混最大重量比提高到 35:100。若超过这比例,硅橡胶会部分析出影响材料性能。改性后环氧树脂的硬度有所下降,冲击强度提高,吸水率下降,其它电性能变化不大。

1.2 采用增容剂

Kasemura 等研究了增容剂聚醚改性硅烷在有机硅改性环氧树脂中的作用^[12,13]。所用有机硅为硅油(PDMS)和室温固化硅橡胶。改性环氧树脂所用树脂是室温固化环氧胶粘剂和硅烷肼(SDA)。SDA 本身与环氧不相容,若用增容剂使其溶于环氧树脂中,其胺组分会与环氧树脂发生交联作用,从而获得很好的改性效果。

一般情况下表面张力(r_{12})与温度(T)关系是 $r_{12} = E' - s'T$, 其中 E' 是表面能, s' 是表面熵。实验证明聚醚改性硅烷与环氧树脂的共混体系与其相符。主要是因为增容剂降低了界面的表面能和界面张力,改善了二者相容性,从而改变体系的性能。图 1 表示加有 1% 聚氧丙烯醚增容剂的室温固化硅橡胶改性环氧树脂冲击破坏能与硅胶含量的关系。随着硅胶含量的增加,冲击破坏能显著增加。在破坏表面观察到了粒径为(1~20) μm 的橡胶颗粒。改性环氧树脂的剥离强度也随硅胶含量增加而增加。硅胶含量为 10% 时冲击破坏能有最大值,若使用 SDA, SDA 含量在 10%~12% 时冲击破坏能有最大值。

1.3 采用过渡相功能的第三组分

针对聚硅氧烷难以和环氧树脂共混的弱点,可以使用硅氧烷-环氧基的嵌段共聚物与环氧树脂共混,使硅树脂分散于环氧树脂中,促进相间渗透,提高相容性。赵智光等人将硅氧烷-环氧基的嵌段共聚物加入双酚-A 型环氧树脂与室温硫化聚硅氧烷(RTV)共混物中。此时的嵌段共聚物就象一个表面活性剂,使得 RTV 以微粒形式分散于环氧树脂中。这是由于过渡相的加入导致环氧与硅树脂之间的界面张力减小^[6,14]。微粒越小,韧性越大。由于聚硅氧烷敷于树脂表面形成一保护层,从而提高了防水防油性能。

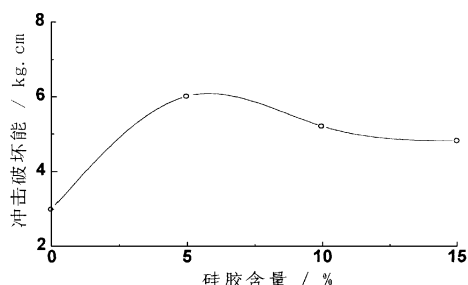


图 1 室温固化硅橡胶改性环氧树脂冲击破坏能与硅胶含量的关系

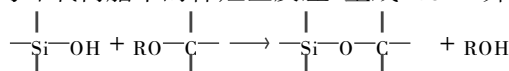
2 接枝或共聚改性

如前所述聚硅氧烷与环氧树脂相容性较差,不易共混,因此一般采用直接反应的办法。

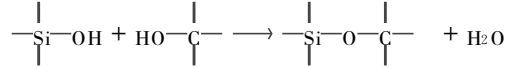
2.1 带羟基或烷氧基的聚硅氧烷与环氧树脂的反应

各种基本反应为:

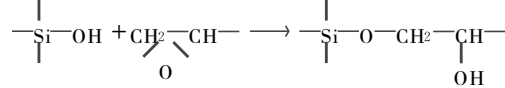
(a) 聚硅氧烷的烷氧基与环氧树脂中的仲羟基反应,生成 ROH,并形成稳定的硅-氧-烷键:



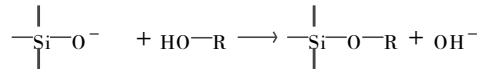
(b) 聚硅氧烷中的羟基与环氧树脂中的仲羟基反应生成 H_2O 并形成稳定的硅-氧-烷键；



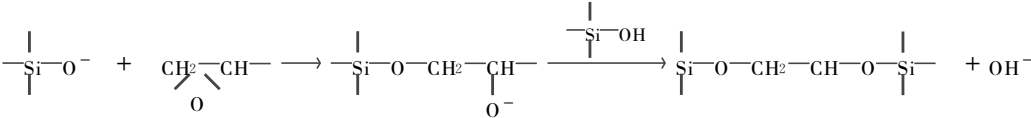
(c) 聚硅氧烷中的羟基与环氧树脂中的环氧基起开环反应，形成稳定的硅-氧-烷键。



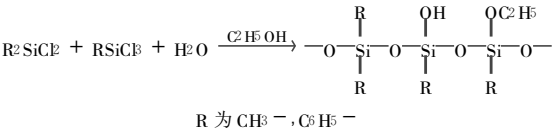
反应机理是，在碱性环境中封端的羟基可形成硅氧阴离子，再通过两种途径反应，一种是与环氧树脂中羟基反应形成硅-氧-烷键：



另一种是与环氧树脂中的环氧基起开环反应形成硅-氧-烷键，形成的羟基仍可继续反应：



朱柳生等用 4 种有机硅单体制备甲基、苯基、乙氧基聚硅醚，反应式为



将所制聚硅氧烷与 AS-70 环氧树脂在催化剂作用下进行接枝反应^[5]。从表 1 可见 AS-70 环氧改性后 T_g 提高了 92°C ， T_i 、 T_{ox} 均提高了约 30°C ，显然改性后耐热性大大提高了。

潘春跃等人^[9]用 PDMS 中的羟基和 E-44 环氧树脂中的仲羟基与环氧基反应，通过测定共混树脂性能恶化温度和固化后树脂弹性，得共混比对耐热性和弹性的影响。随着共混比 E-44/PDMS 增大，环氧转化率增加，耐热性变差，弹性降低。共混比超过 1 后，环氧转化率增加不大，而耐热性和弹性下降较多，说明环氧树脂过量未与 PDMS 反应，只是与 PDMS 进行了物理共混。

国产 JG-1 胶是用甲基苯基硅氧烷和双酚 A 环氧树脂反应而成。国产 665[#]有机硅改性环氧树脂是羟基乙氧基聚硅氧烷和双酚 A 环氧树脂缩合反应而成。这类粘合剂能在 300°C 下长期使用，是 H 级 (180°C) 绝缘材料，室温下铝合金接头的拉伸剪切强度为 ($10\sim14$) MPa， 300°C 时还具有 ($4\sim5$) MPa^[15,16]。

2.2 带胺基的聚硅氧烷与环氧树脂反应

基本反应为：

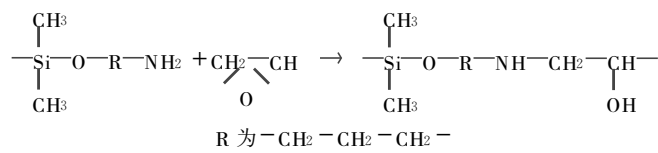


表 1 AS-70 改性前后的 DSC 比较(℃)

性能	T_g	T_i	T_{ox}
树脂改性前	34	210	356
树脂改性后	126	239	386

T_g 为玻璃化温度， T_i 为热分解温度， T_{ox} 为热分解峰顶温度。

发生相分离时临界容度参数差来预测共混物的相容性。随着反应进行基体和橡胶相分子量增大,使两相容度参数差增加,从而使 ΔH_m 增大到一定程度,导致 $\Delta G_m > 0$, 发生两相分离^[18,19]。

而侯庆普等认为聚硅氧烷-环氧树脂体系微相分离的形成过程不同于一般反应性液体橡胶改性环氧树脂^[1]。他们将带酚羟基官能团的聚硅氧烷通过预反应制得改性环氧树脂,其截面 SEM 显微相片表明,聚硅氧烷改性环氧树脂体系的微相结构,在固化反应之前即已形成。而一般反应性液体橡胶,固化前溶解于环氧树脂中呈均相,相分离是在固化过程中由

于环氧树脂的交联导致溶解性下降而发生的。而预反应初期的聚硅氧烷-环氧树脂嵌段共聚物中,聚硅氧烷受搅拌剪切力的作用在环氧中分散占优势。随着反应进行,聚硅氧烷分散颗粒趋于减小,此时颗粒间相互聚结的几率逐渐增大。最后分散和聚结达到平衡形成稳定的颗粒尺寸分布区间。

陈春伟等人用透射电子显微镜(TEM)对化学改性树脂进行形态分析,发现在 23×10^3 倍时才能观察到微细的两相分离结构,而机械共混的样品在 7×10^3 就能够看到颗粒较大的分散相,说明预反应后两相间有良好的结合力,导致相间渗透,从而使内应力降低,耐热性增强^[6]。用 X 射线光电子能谱法分析氨基封端的聚二甲基硅氧烷(ATPS,聚合度 100)改性环氧 Epikote,发现 ATPS 主要存在于树脂表面一个小于 3nm 的极薄区域,同时 ATPS 的两端深入到比表层更深的区域而成为一个“圈”。ATPS 聚合度越大形成的圈越大,防水防油性能更好^[6,20]。

4 有机硅改性环氧增韧机理

环氧树脂是一类具有交联网络状结构的高分子化合物,具有良好的机械性能、电学性能及粘接性能。但它们最大弱点是固化后质脆、耐冲击和应力开裂能力较差。用有机硅改性主要目的就是增韧、降低内应力。

澳大利亚几位科学家深入研究了物理老化对交联环氧树脂断裂行为的影响。随着测试温度的降低或应变速率的增加,断裂方式从韧性传播(型 A)变为粘性/润滑性传播(型 B),最后变为脆碎传播(型 C)。未改性环氧一般表现为型 B、型 C 传播,随着橡胶含量增加转变为型 A 断裂^[21,22]。

金林生认为环氧树脂强韧化中非常重要的是固化物必须具备二相构造,同时二相间粘接性良好。例如具有胺基、羟基、环氧基的物品。另外与固化物的二相结构同样重要的是基体的延伸性。环氧树脂强韧化的机理主张首先是在基体中分散的粒子由于成长,而使原来的裂缝分岔或弯曲,因此破坏能被吸收,然后分散在裂缝前端的橡胶粒子变成应力集中体,由于橡胶粒子的相互作用而使可能形成的剪断带,因基体产生塑性变形而延缓了开裂,吸收破坏能。一般认为二种机理不是独立而是协同作用^[7]。

孙以实等认为颗粒第二相改性的热固性树脂体系,在受力至断裂前,究竟存在多少耗能过程、它们各占多少比例,主要和基体结构、颗粒相结构有关,也和两相界面情况以及颗粒相体积分数有一定关系。其增韧幅度主要决定于颗粒刚性,基体平均网链长度这两个参数,也和两相界面结合力及网链本身的化学结构有关。例如单从提高韧性考虑,选择最软的颗粒相和最低交联密度的基体,可以达到最佳增韧效果。他们提出了颗粒第二相改性热固性树脂的增韧机理谱(表 4)。

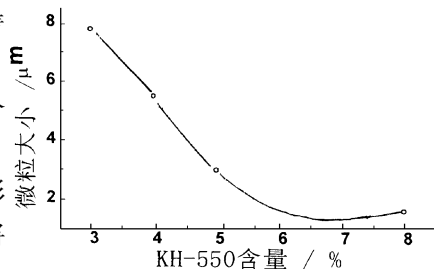


图 2 KH-550 用量对分散相尺寸影响
(含 20wt%PDMS 的未固化样品)

表 4 颗粒第二相改性热固性树脂的增韧机理谱(部分)

编号	颗粒相	基体结构 (交联密度、链刚性)	相界面 情况	主要增机理
A	橡胶	中、低交联密度, 一般刚性链	有键合	孔洞化、塑性体膨胀、基体剪切屈服
			无键合	同上, 但程度减弱
B	橡胶	高交联密度, 较刚性链	有键合	橡胶颗粒拉伸撕裂、基体局部剪切屈服
			无键合	基体局部剪切屈服、橡胶颗粒与界面剥离
C	橡胶	中、低交联密度, 刚性很强链	有键合	基体局部剪切屈服、橡胶颗粒拉伸撕裂

Bucknall 等人发展了 Mertz 的微裂缝理论, 提出多重银纹理论, 认为橡胶分散相粒子不仅能引发银纹也能控制银纹, 提高材料韧性^[23,24]。

侯庆普等人用数均分子量分别为 1400 和 3000 的苯酚基封端聚二甲基硅氧烷进行环氧改性。用直接共混法制得的环氧固化物弯曲杨氏模量下降, 玻璃态线性热膨胀系数增大, 两种趋势共同作用的结果是内应力仅稍有降低; 而用预反应制得的嵌段共聚物所制固化物弯曲杨氏模量有所下降, 同时聚硅氧烷和环氧之间的化学键合提高了二者相容性, 有效改善了聚硅氧烷在基体中的分散, 使改性环氧的玻璃态线性热膨胀系数下降, 因而内应力大幅度降低, 抗开裂指数大为提高^[1]。如前所述, 当分散相直径小于 0.1 μm 时, 冲击强度比未改性前增大了 1.5 倍^[6]。

5 耐热性

众所周知有机硅树脂具有很好的耐高温性。如纯有机硅粘合剂可在(-60~400) °C 长期使用, 短期可至(450~550) °C。这主要因为 Si-C 键比 C-C 键具有更高的键能。用有机硅改性环氧在高温下形成立体网络结构, 生成类似于无机硅酸盐结构的硅氧键, 从而使改性后环氧树脂耐热性得以提高。

宋刚玉等人分别用环氧树脂重量的 10%、80% 的硅酮树脂改性环氧制成 1[#]、2[#] 胶。图 3 为其 TGA 图。从图中可见, 2[#] 胶可长期耐 300°C 高温, 而 1[#] 胶只能长期耐 260°C 高温。对照两条曲线, 1[#] 胶固化试样在 380°C 热分解比较剧烈, 而 2[#] 胶固化试样 400°C 后热分解曲线一直平稳, 说明 2[#] 胶耐热老化性能比 1[#] 胶好。这说明硅酮树脂可提高环氧树脂的耐高温性能, 耐高温性能和耐高温老化性能随着硅酮含量增加而提高。另外改进两相间相容性, 增强两相间结合力, 可以降低内应力、提高耐热性^[6]。环氧树脂耐热性可通过其主链或侧链上引入硅氧烷而提高; 为改善两相相容性, 可采用含羟基(或烷氧基) 的聚(甲基硅氧烷) 作改性剂, 则所得环氧树脂(40%PMPS) 的积分程序分解温度可提高 100°C^[3,25]。

6 小结

有机硅改性环氧树脂研究目前取得了较大进展, 但由于有机硅价格较高, 使用上受到一定限制。今后研究方向主要有: (1) 在现有基础上不断完善工艺条件; (2) 开发新的官能团的有机硅改性环氧树脂, 进一步改善其相容性; (3) 对微观结构深入研究, 寻找有机硅微相细微化、均匀化方法, 使两相

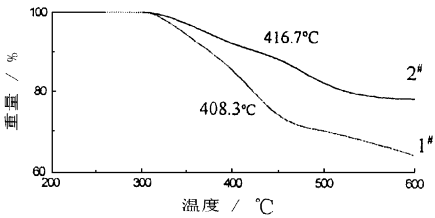


图 3 1[#]、2[#] 胶固化试样的 TGA 曲线

之间具有更好的界面性能、整体性能。

7 参考文献

- 1 侯庆普,黄英等 . 高分子材料科学与工程,1997,13(3) :45
- 2 周宁琳,周红等 . 热固性树脂,1996,(3) :25
- 3 姚康德,刘静 . 热固性树脂,1992,(3) :52
- 4 李善君,虞涛等 . 热固性树脂,1997,(1) :8
- 5 朱柳生,陈慧宗等 . 中国胶粘剂,1993,2(6) :8
- 6 戴李宗,傅喧等 . 热固性树脂,1996,(1) :44
- 7 金林生 . 热固性树脂,1995,(2) :52
- 8 宋刚玉,潘慧铭 . 中国胶粘剂,1993,2(1) :33
- 9 潘春跃,黄可龙等 . 化学与粘合,1997,(1) :1
- 10 Burton B L·J Appl Polym Sci, 1993,47(10) :1821
- 11 程斌,尚小琴等 . 热固性树脂,1991,(3) :7
- 12 Kasemura T, Oshibe, et al·J Adhension, 1990,(33) :19
- 13 王志平 . 热固性树脂,1994,(3) :50
- 14 赵智光一,片山敏夫等 . 高分子论文集,1993,(50) :621
- 15 张开 . 粘合剂,1991,(3) :2
- 16 黄郁琴,吴金坤 . 热固性树脂,1997,(1) :46
- 17 王志平 . 热固性树脂,1991,(3) :26
- 18 陈平,韩丽洁 . 热固性树脂,1996,(2) :42
- 19 陈平,张显友 . 高分子通报,1993,12(4) :222
- 20 Kasemura T, et al·Polym, 1993,(34) :3416
- 21 Truong V T, Ennis B C·Polymer And Science, 1991,31(8) :548
- 22 王志平 . 热固性树脂,1993,(1) :49
- 23 Bucknall C B,Smith R R·Polymer, 1965,(6) :437
- 24 陈旭东,沈家瑞等 . 高分子材料科学与工程,1995,13(3) :11
- 25 陈春伟,陆卫东等 . 合成树脂及塑料,1991,8(4) :8

Methods and Mechanisms of Epoxy Resin Modified by Polysiloxane

Chu Jiurong

(*Department Of Macromolecule Science, College of Chemical Engineering, Xian Jiaotong University, Xian 710049*)

Summary A review was given on research developments of modification methods、reaction mechanisms and modification mechanisms of epoxy modified by polysiloxane·

Key words Polysiloxane, Epoxy resin, Modification, Methods, Mechanisms, Research developments