

有机硅改性环氧树脂的新进展

石新秀,袁崇凯,王传萍,崔孟忠*

(烟台大学化学化工学院,烟台 264005)

摘要:热固性环氧树脂材料具有良好的物理、化学等诸多优异性能,对于金属和非金属材料的表面都具有优异的粘接强度,可用于浇注、浸渍、层压、粘接剂、涂料等,用途十分广泛。由于环氧树脂材料存在脆性大,抗冲击性差、耐热性差等缺点,科研工作者对环氧树脂进行了大量的改性研究并取得了丰硕的成果。有机硅化合物改性环氧树脂在提高其热氧稳定性、韧性以及耐烧蚀性能等方面具有独特的优势,近年来,研究人员利用功能性有机硅化合物或聚合物在环氧树脂进行改性方面,开展了反应共聚改性、作为交联剂固化改性、与环氧树脂共混/交联改性、增容改性、互穿聚合物网络(IPN)、引入阻燃剂结构改性以及微纳米复合改性等方面的研究,取得了很多新的成果。本文旨在总结上述各种有机硅改性环氧树脂研究的新进展,并预测了有机硅改性环氧树脂材料的潜在应用和发展方向。

关键词:有机硅;环氧树脂;化学改性;增韧;热氧稳定性

引言

热固性环氧树脂(EP)在上个世纪 30 年代问世,自 1947 年美国实现工业化生产以来,至今已有 60 多年历史。环氧树脂具有优异的粘接性能、力学性能、化学稳定性、耐磨蚀性、电器绝缘性等,且具有收缩率低、易加工成型、应力传递好和成本低廉等优点,作为胶黏剂、涂料以及绝缘材料等,广泛应用于轻工、建筑、电子电气、机械、航天航空以及作为先进复合材料的聚合物基体等各个领域^[1]。但由于 EP 固化后呈三维网结构,交联密度高,存在内应力大、质脆、耐疲劳性、耐热性、耐冲击性差等不足,导致剥离强度、剪切强度较差,开裂应变低等缺点,使其在尖端技术应用领域受到一定的限制。

有机硅材料具有良好的柔韧性、优异的耐高低温和电绝缘性能,有机硅化合物或聚合物可被赋予多种反应性功能基团,如烷氧基、羟基、硅氢键以及其它各种反应性有机基团,采用功能化有机硅化合物或聚合物进行聚合物材料反应性改性,将使得被改性聚合物材料具有某些独特的性能,尤其在提高光通率、耐高温降解以及耐烧蚀、消融(性能)等方面具有显著的优势^[2]。

采用有机硅化合物或聚合物改性环氧树脂一直是国内外研究的热点领域,环氧树脂含有的环氧基、羟基等官能团,可与有机硅中的胺基、羟基、烷氧基以及引入的其它功能基等进行反应,生成改性环氧共聚物或交联固化材料,在结构中引入稳定和柔性的 Si—O 链,以改善环氧树脂的柔韧性、热稳定性以及光通率等,同时还能增强与环氧树脂的相容性等。因此,近年来将有机硅化合物或聚合物改性环氧树脂材料的研究工作,得到了许多研究人员的关注,并在改善环氧树脂材料耐温性、韧性等方面取得了令人瞩目的研究成果。

本文主要从利用有机硅功能性化合物或聚合物进行反应共聚改性环氧树脂、作为交联剂改性环氧树脂、与环氧树脂共混/交联改性环氧树脂、增容改性环氧树脂等方面,总结了近年来有关有机硅材料改性环氧树脂的研究工作进展,并预测了改性环氧树脂材料的潜在发展和应用方向。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.003

收稿:2014-08-21;修回:2014-10-23;

作者简介:石新秀(1987—),女,2012 级在读硕士,目前从事有机硅改性环氧树脂的研究工作;

* 通讯联系人,E-mail: mzcui@ytu.edu.cn.

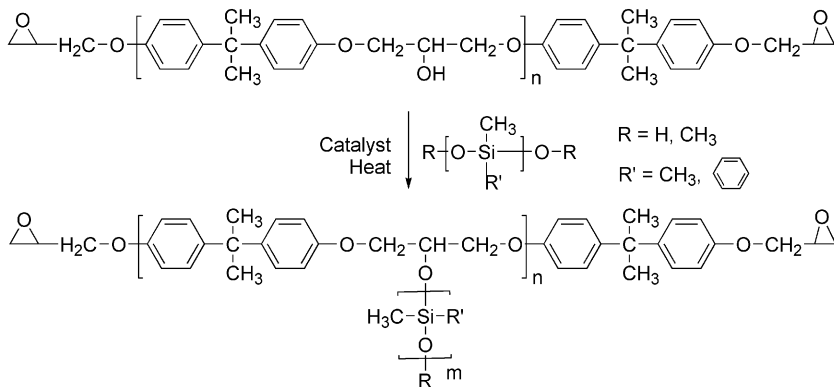


图 2 甲基苯基硅氧烷低聚物或二甲基硅氧烷低聚物-环氧树脂接枝共聚物(PMPS 或 PDMS-DGEBA)
Figure 2 Structure of DGEBA grafted by siloxane oligomer (PMPS or PDMS-DGEBA)

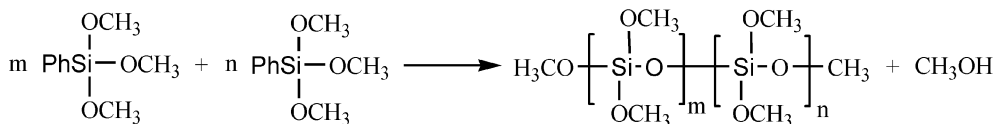


图 3 苯基甲氧基硅氧烷低聚物(PPMS)
Figure 3 Polyphenylmethoxysiloxane oligomer (PPMS)

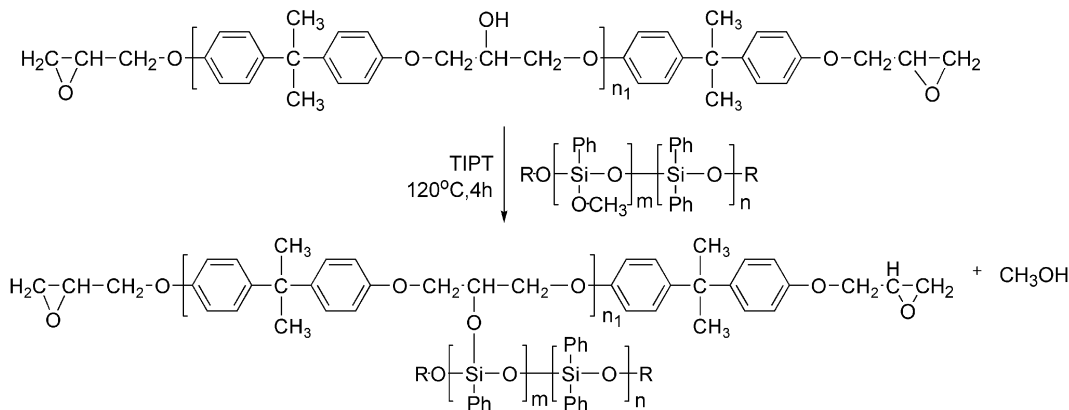


图 4 苯基甲氧基硅氧烷-环氧树脂接枝共聚物(PPMS-DGEBA)
Figure 4 Structure of DGEBA grafted by polyphenylmethoxysiloxane oligomer (PPMS-DGEBA)

溶剂(甲乙酮、二甲苯)和水溶液的性能明显提高。

2011 年,Anbazhagan 等^[9]将四缩水甘油醚二胺基二苯基甲烷环氧树脂(TGDDM),与羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HTPDMS)和偶联剂 γ -APS,以二月桂酸二丁基二锡作催化剂进行反应制备得到有机硅改性环氧树脂预聚物(可能的反应产物见图 7);进一步通过与有机化蒙脱土(OMMT)、双马来酸酐亚胺(BMI)形成杂化体系,以 1,1-双(4-胺苯基)环己烷为固化剂制备得到了硅氧烷化的环氧-蒙脱土杂化树脂。DSC 测定结果发现改性树脂只有一个 T_g ,他们认为交联环氧聚合物形成了 IPN 网络结构,随着有机化蒙脱土含量的增加以及硅氧烷的加入,固化反应物在 800℃时的残炭率升高,热稳定性和阻燃性能提高;由于 HTPDMS、OMMT 和 BMI 的疏水性,得到的改性树脂吸水性显著降低。

1.3 胺基封端的有机硅开环加成改性环氧树脂

环氧树脂的交联密度高,玻璃化转变温度 T_g 高、脆性大,在集成电路等要求较高应力的设备上的应用受到树脂内应力及树脂与芯片间高热应力的限制。

早在上个世纪 90 年代,Shieh 等^[10]选用分子量为 900~4600 的胺基封端的聚二甲基硅氧烷(ATPDMS),在

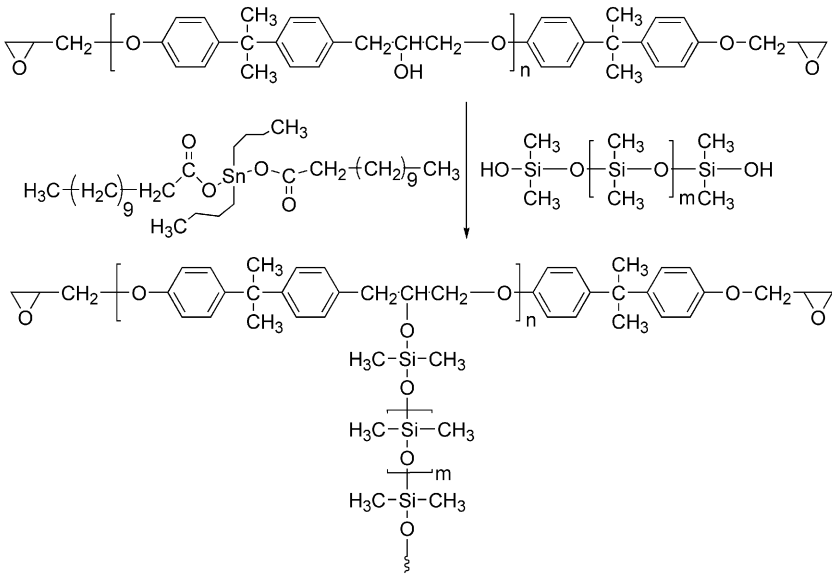


图 5 聚二甲基硅氧烷-环氧树脂接枝共聚物

Figure 5 Preparation of grafted polymer of polydimethylsiloxane and epoxy resin

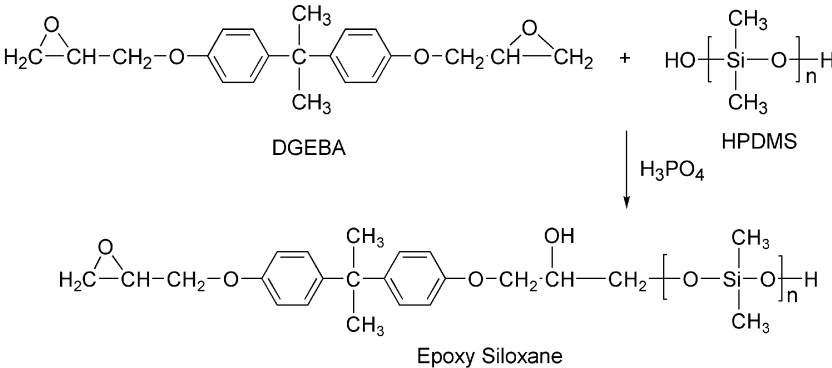


图 6 羟基封端的聚二甲基硅氧烷-环氧树脂共聚物(ESR)

Figure 6 ESR prepared from DGEBA reacted with HPDMS

催化剂作用下通过与环氧树脂进行开环接枝反应,得到有机硅改性环氧预聚物(见图 8),在保持 T_g 基本不变的情况下,降低固化环氧树脂的挠曲模量、内应力和热膨胀系数,改善了基于环氧树脂封装剂的性能。与此研究工作相似,2006 年姚海松等以含环氧基硅烷偶联剂 KH-560 与侧链氨基硅油(AEAPS)按不同比例反应,制备了一系列高分子有机硅偶联剂(APCA),以 APCA 及 4,4'-二胺基二苯基甲烷(DDM)共同固化双酚 A 型环氧树脂(见图 9),其中 APCA 充当了固化改性剂。研究表明,改性后树脂的抗冲击强度提高了近一倍,断裂伸长率增加了 94.55%,拉伸强度提高了近 60%,达到了显著增韧和提高热稳定性的效果^[11]。

2011 年,Meenakshi 等^[12]制备了含胺基笼状倍半硅氧烷(POSS-NH₂),并对含有砒单元的 N,N' -四缩水甘油醚二胺二苯环环氧树脂进行反应改性(见图 10)。改性环氧树脂分别以二胺二苯基甲烷(DDM)和二(3-胺苯基)苯基磷氧化物(BAPPO)作为固化剂,发现 POSS-NH₂ 增加了环氧树脂的热稳定性和耐燃性,提高了树脂的电击穿强度、表面电阻率以及抗电弧性能。另外,采用 POSS-NH₂ 改性环氧树脂的高温残碳率较高(30%),适宜应用于先进的航空航天粘结材料。2012 年,Zhang 等^[13]制备了新型含胺基苯基硅树脂(APSR)(相关反应见图 11),并对缩水甘油基-4,4'-二胺基苯基甲烷树脂(TGDDM)进行了改性,硅树脂改性 TGDDM 采用 4,4'-二胺基苯基砒 DDS 作为固化剂,发现 APSR 中胺基含量高时,硅树

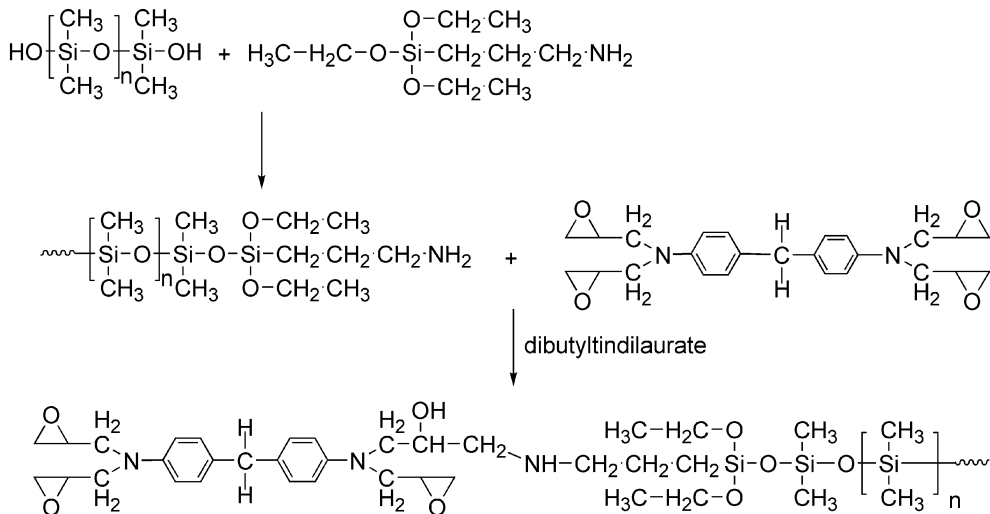


图 7 羟基封端的聚二甲硅氧烷-环氧树脂接枝共聚物 (HPDMS-TGDDM)
Figure 7 Epoxy prepolymer prepared from reaction of TGDDM with HPDMS

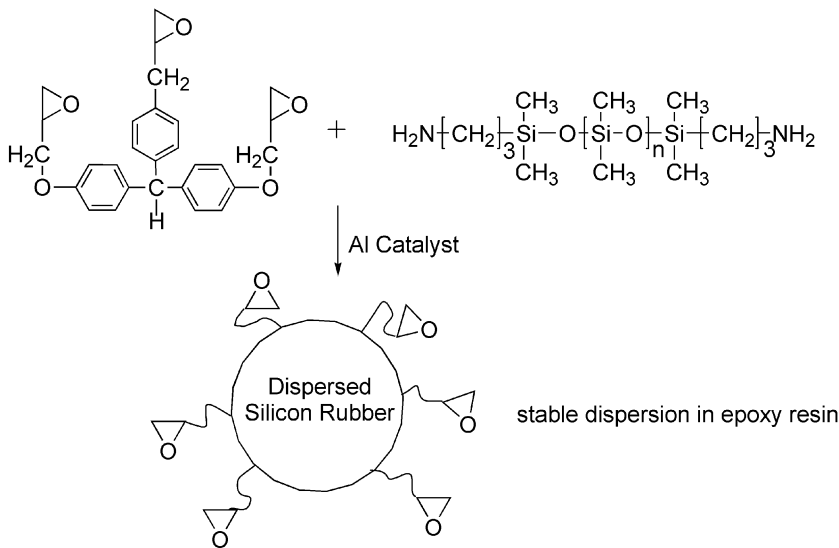


图 8 环氧树脂与 ATPDMS 开环接枝预聚物
Figure 8 Prepolymer of epoxy resin and ATPDMS by epoxy ring-opening reaction

脂呈纳米颗粒分散在环氧树脂中且稳定存在;而含量低时,则在环氧树脂中形成微米颗粒且不稳定。改性环氧树脂的 T_g 降低,热稳定性升高,抗冲击强度显著升高(增加 193%),拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量变化不大的前提下,伸长率可提高 69%。苯基的引入增加了硅树脂与环氧树脂的相容性,并提高了改性环氧树脂的韧性,同时改善了热稳定性和防水性能。

1.4 含 Si—H 键聚硅氧烷加成改性环氧树脂

随着集成电路用材料的需求量增大,对高耐焊接温度(250℃ 以上)和低应力的环氧模塑材料的研究受到了人们的广泛重视。

1997 年, Lin 等^[14]用含氢聚甲基硅氧烷与多官能化环氧树脂间的硅氢加成反应,制备得到了侧链含有硅氧烷接枝的改性环氧树脂(见图 12)。改性后的环氧树脂加入填充材料并采用酚醛树脂固化后制备封装材料,在 T_g 以上,热膨胀系数降低,在升高温度时弯曲强度几乎不变,弯曲模量降低(最大降低了 298kgf/mm²)。有机硅组分的相分离作用很好地消除了内应力,同时材料热膨胀系数的降低也使其内应

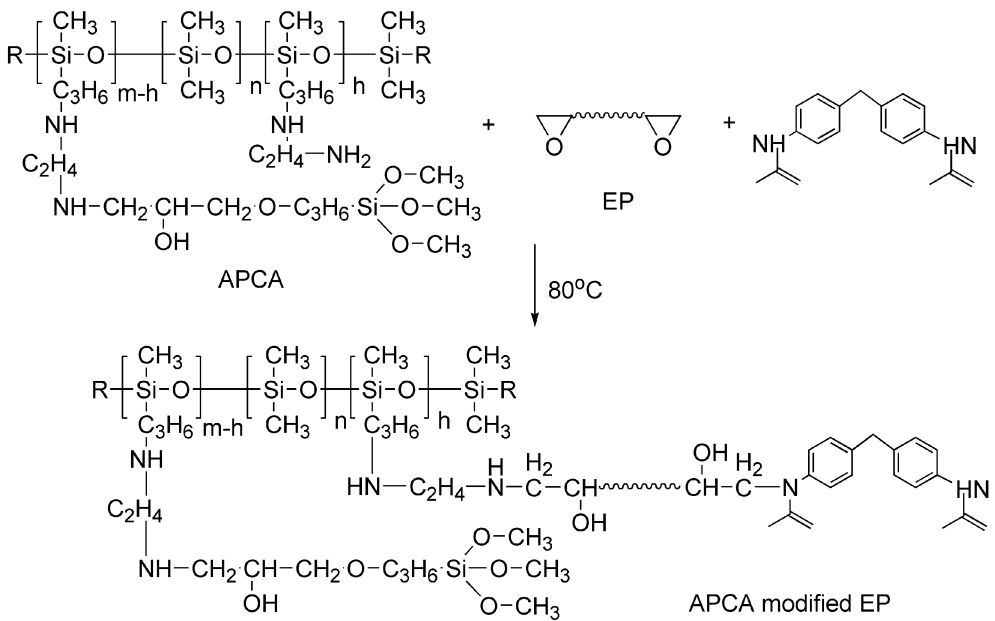


图 9 APCA 和 DDM 与环氧树脂的共固化反应
Figure 9 Epoxy resin cured by APCA and DDM

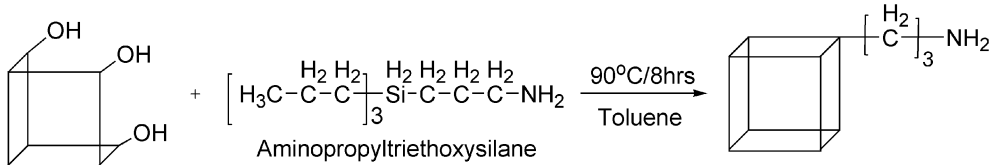


图 10 POSS-NH₂ 的结构
Figure 11 Structure of POSS-NH₂

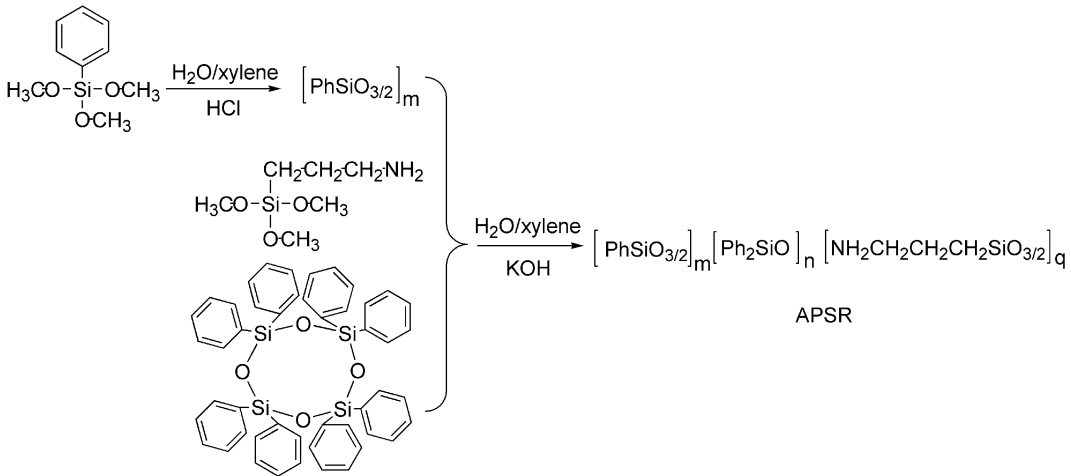


图 11 APSR 的制备反应
Figure 11 Synthesis reaction of APSR

力显著降低。随后,Wang 等^[15]也做了类似的研究工作,他们先将含萘的多官能度(二至五官能度)的环氧树脂用烯丙基酚乙烯化,然后采用氢封端的硅氧烷低聚物与乙烯基化的环氧树脂进行硅氢化反应(见图 13),以 DDS 作固化剂,得到了聚硅氧烷组分稳定分散在环氧基体中的改性环氧树脂交联物。聚硅氧

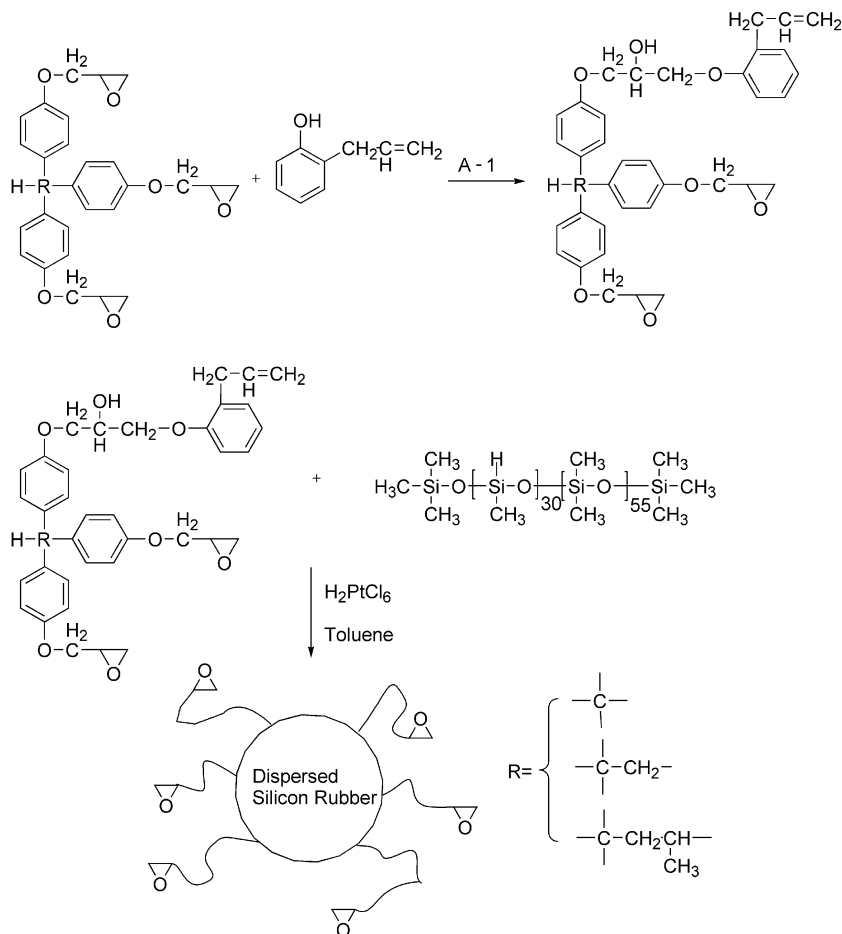


图 12 通过硅氢加成制备聚硅氧烷改性环氧树脂

Figure 12 Preparation of modified epoxy resin via hydrosilylation with polysiloxane

烷组分的加入增加了环氧树脂的比容、防水性和热稳定性,热膨胀系数大幅下降。

1.5 其它反应性聚硅氧烷共聚改性环氧树脂

除上述各种功能性聚硅氧烷或硅树脂用于环氧树脂的反应改性之外,近年来也有采用含 Si—Cl 以及异氰酸酯基的聚硅氧烷,与环氧树脂进行反应改性,从而改善环氧材料性能的研究工作,这为进一步拓宽有机硅改性环氧树脂的途径提供了很好的思路。

Shih 等^[16]于 1999 年分别以不同含量的含异氰酸酯聚二甲基硅氧烷(见图 14),通过热熔反应法改性环氧树脂 ESCN-195XL(见图 15),以 4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)为固化剂进行交联反应。改性后的环氧树脂展现出良好的热稳定性、机械性能和低的吸湿性。由于双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)本身的韧性和阻燃性能不足,2005 年 Park 等^[17]通过 DGEBA 与二氯二苯基硅烷反应合成了主链含有一 Si—O—的新型有机硅改性环氧树脂(DGEBA-Si)(见图 16),采用 DDM 作为固化剂,显著的提高了环氧树脂的阻燃性、热机械性能等。

2 有机硅交联剂固化环氧树脂改性

利用有机硅化合物或聚合物与环氧树脂间的共聚反应改性环氧树脂的耐热性等存在一定的局限性,如引入分子量较大的有机硅化合物,尤其是引入大分子聚硅氧烷后,将导致材料的交联密度下降,进而导致环氧树脂固化材料的力学性能损失严重。为克服其不足,研究者们对采用功能性有机硅固化剂交联环

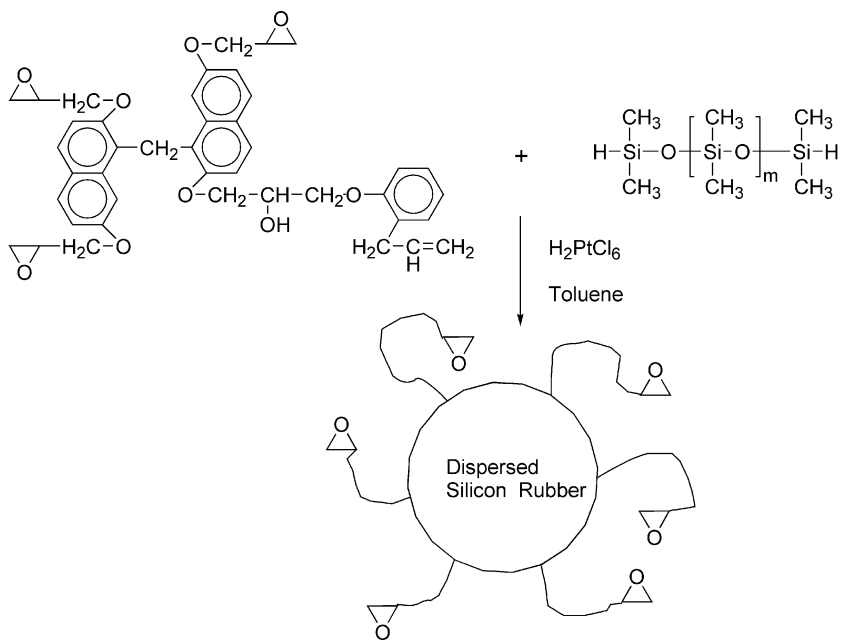


图 13 硅氢键封端的硅氧烷低聚物改性四官能度乙烯基化环氧树脂
Figure 13 Si—H terminated polysiloxane oligmer modified tetrafunctional vinyl epoxy resin

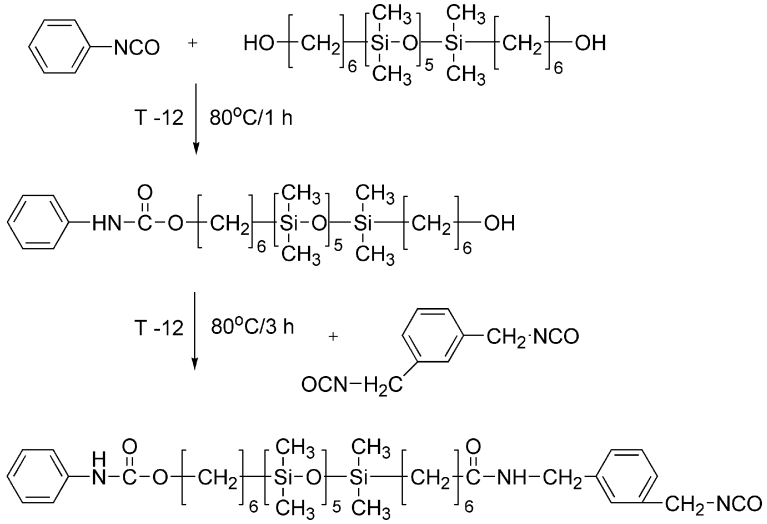


图 14 含异氰酸基聚硅氧烷的结构及其合成
Figure 14 Structure and synthesis of polysiloxane containing isocyanate

氧树脂改善其性能进行了研究。以有机硅化合物做交联剂，一方面可以形成立体网状聚合物，形成固化聚合物材料；另一方面通过固化反应可以将某些基团、结构链乃至大分子链引进固化树脂材料中，从而实现对环氧树脂材料的性质改进。在有机硅化合物或聚合物中引入常见的环氧树脂固化反应基团，如氨基、酸酐、羧基等，将其作为环氧树脂的交联剂，从而实现对环氧树脂的交联改性。

2.1 含胺类有机硅固化环氧树脂改性

针对传统环氧树脂的耐热性能不能满足对耐高温材料的要求，早在 2003 年，Khurana 等^[18]以二甲基二氯硅烷为起始剂，合成了四种不同的含胺-酰胺结构的硅烷(见图 17)作为环氧树脂固化剂，研究了不同硅烷固化剂对双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂(DGEBA)热稳定性和耐燃性的影响。DSC 研究表明，所有样品在 350±15℃都很稳定，含醚氧键的样品初始分解温度(IDT)最高，固化环氧树脂的热稳定性最

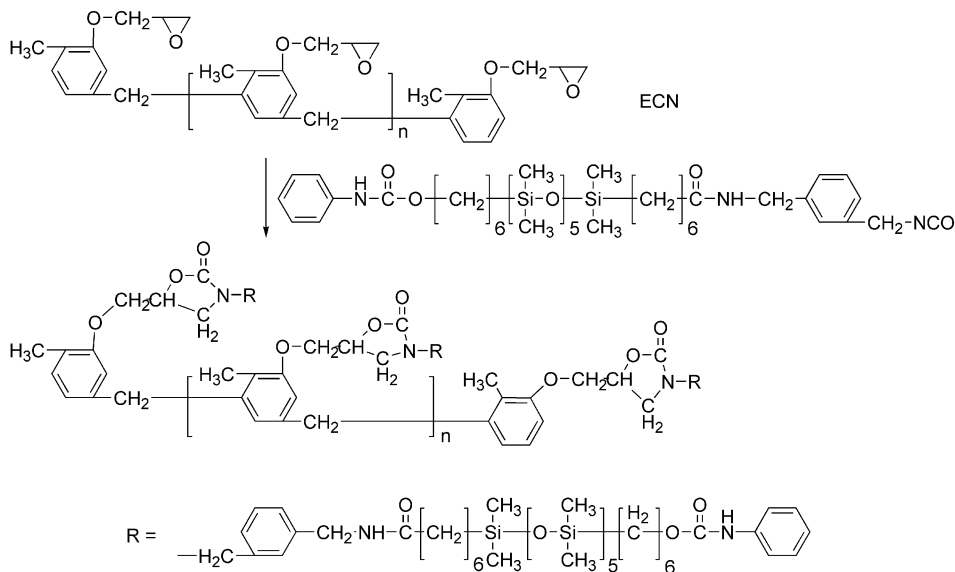


图 15 含异氰酸基聚硅氧烷改性环氧树脂

Figure 15 Epoxy resin modified by polysiloxane containing isocyanate

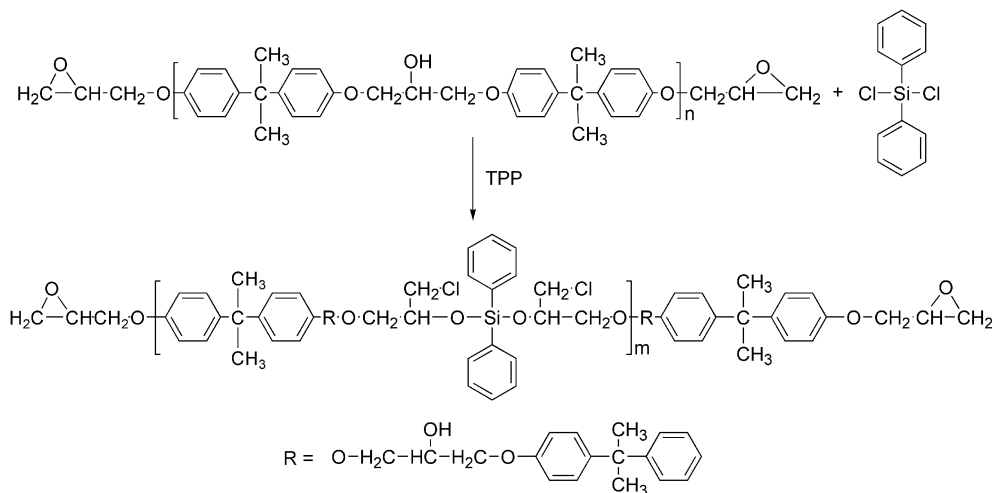


图 16 新型有机硅改性环氧树脂(DGEBA-Si)

Figure 16 Synthetic route of silicone modified epoxy resin (DGEBA-Si)

好;在 800℃时,二(间-胺基苯)甲基磷氧化物固化产物的残炭率最高(50.8%),耐烧蚀性最好。2005 年, Park 等^[19]也开展了类似的研究工作,他们用环氧基封端的硅氧烷低聚物(ETSO)与 4,4'-二胺基二苯基甲烷(DDM)反应制备了新型含胺基聚硅氧烷低聚物(ETSO-DDM,图见 18),作为环氧树脂的固化剂。改性后环氧树脂的热稳定性、弯曲强度升高;随 ETSO 含量增大,抗冲击强度、韧性逐步提高,但弹性模量逐渐降低;改性后热膨胀系数降低,材料的内应力下降。

2009 年, Qian 等^[20]采用 3-胺丙基三乙氧基硅烷(Dynasylan AMEO,见图 19)固化环氧-硅氧烷混杂树脂,制备得到双组分环氧涂层,以解决对碳钢的腐蚀保护。胺基硅烷在与环氧树脂发生交联反应的同时,又可作为偶联剂增加树脂涂层与金属表面的粘附作用。改性涂层在低频率下阻抗模量最高达 $6.81 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层表面均匀而平滑,耐化学性能得到显著改善。且涂层致密、防腐蚀性能好,可用做电池密封材料有效阻止电解液的进入。最近, González 等^[21]合成了聚 3-胺丙基甲基硅氧烷低聚物(PAMS)作为弱极性脂环族双环氧化物 3,4-环氧环己基-3',4'-环氧环己烷(ECC,图 20)的固化剂,以十二烷基苯

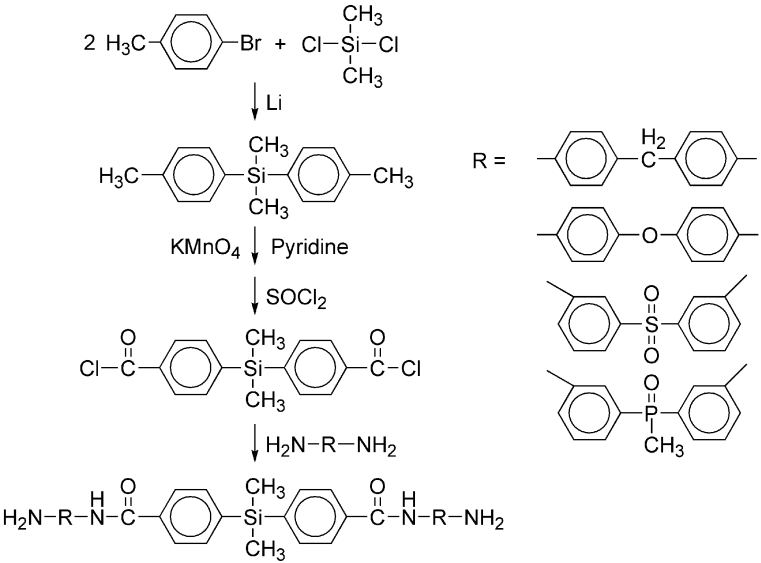


图 17 含胺-酰胺结构的硅烷固化剂的制备

Figure 17 Preparation of Silane containing amine-amide groups

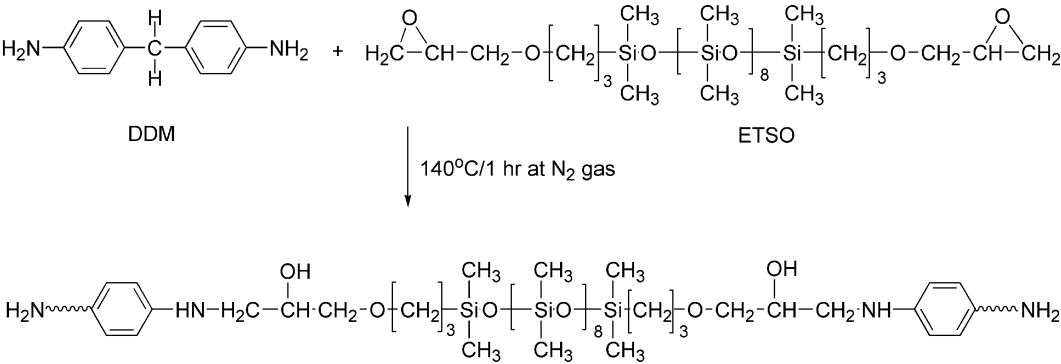


图 18 含胺基聚硅氧烷低聚物(ETSO-DDM)的制备

Figure 18 Synthesis route of polysiloxane containing amine (ETSO-DDM)

酚作为促进剂和增塑剂。制备的固化材料显微图像显示,在微米尺寸内,固化材料由最初的双相转化为最终均匀的结构。由于没有紫外发色团,所以固化材料本身就具有很好的紫外稳定性。

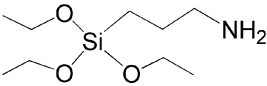


图 19 3-胺丙基三乙氧基硅烷(AMEO)

Figure 19 Structure of Dynasylan AMEO

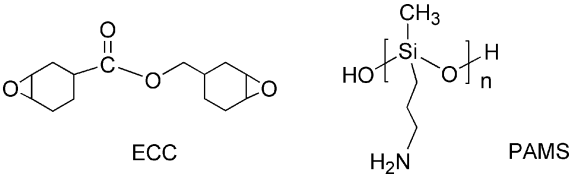


图 20 双环氧化物 3,4-环氧环己基-3', 4'-环氧环己烷(ECC)和 3-胺基苯甲基硅氧烷低聚物(PAMS)的结构

Figure 20 The structure of ECC and PAMS

Chen 等则以甲基胺丙基二甲氧基硅烷为起始物,通过其水解低聚物与 *N*-(2-羟基乙基)乙二胺反应,得到含胺丙基和 *N*-(胺乙基)封端的低聚硅氧烷(CPSA,见图 21)作为环氧树脂固化剂,以提高环氧树脂的耐候性和防腐蚀性^[22]。采用腰果酚作为有机硅和环氧树脂的相容剂,另外还与传统酚醛胺(PECA)固化环氧树脂(ER/PECA)进行对比试验,证明改性材料在抗盐溶液(3.5% NaCl 溶液)、盐雾、硫酸(25wt% H₂SO₄)、碱(25wt% NaOH)中的耐腐蚀性以及抗紫外光照射等各方面的性能优越。

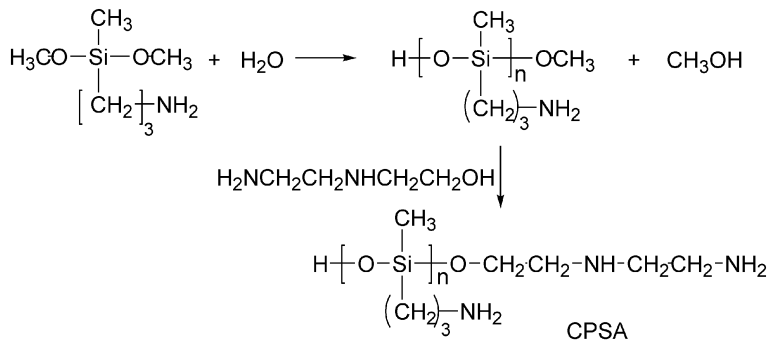
图 21 含胺丙基和 *N*-(胺乙基)胺乙基封端的低聚硅氧烷(CPSA)的制备

Figure 21 Synthesis strategy of oligomeric siloxane containing propyl amine and *N*-(aminoethyl) amine-terminated (CPSA)

2.2 含羧基、酸酐类有机硅固化环氧树脂改性

2003 年, Khurana 等^[23]首次研究了含有羧基硅烷—二甲基二(4-羧基苯基)硅烷(CPA), 在催化剂咪唑存在下, 固化双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂(DGEBA)(见图 22)。改性材料的残炭率、热稳定性以及耐烧蚀性能很好, 由于含砜聚合物具有优良的抗氧化性、热稳定性、水解稳定性和良好的机械性能^[24, 25], 因此, Khurana 等还研究了 DDS 与 CPA 共混固化 DGEBA 的行为, CPA 参与固化初始分解温度降低, 热稳定性下降; 随 DDS 含量的升高, 残炭率逐渐增大, 耐烧蚀性增强。2005 年, Li 等^[26]制备了硅氧烷和酰亚胺改性的环氧树脂(见图 23), 以二硅氧烷改性的双酐(见图 24)作为固化剂, 采用 2-乙基-4-甲基-1-噻乙基咪唑作为固化反应催化剂, 研究了改性后环氧树脂固化材料的性能。测定结果表明不同比例的固化体系在氮气和空气氛中 300℃ 以前很稳定, 残炭率高; 无论在酸或碱液中均展现出良好的耐化学性, 测试前后几乎无变化; 由于硅氧键和酰亚胺键引进了环氧树脂主链中, 所以改性后树脂的 T_g 降低, 拥有出色的韧性和弹性, 具有良好的热机械性能。改性后的固化材料体系只有一个 $\tan\delta$, 说明体系在固化过程中未出现相分离, 具有良好的相容性和均一性, 在电子材料领域具有良好应用性能。

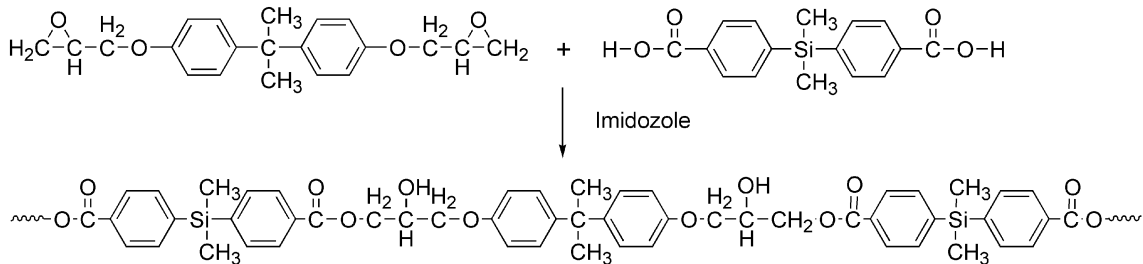


图 22 CPA 固化双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂的反应

Figure 22 The curing reaction of CPA with DGEBA

3 含环氧基有机硅/环氧树脂共混固化改性

采用含环氧基有机硅化合物或聚合物与环氧树脂进行共混交联,从而实现对环氧树脂的化学改性,通过这一方法对于降低可能由于聚合物性质差异导致的相分离作用,具有很好的效果。同时有机硅化合

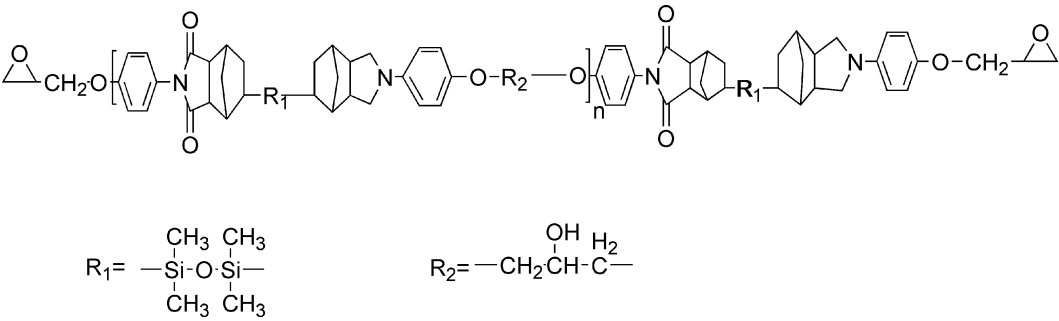


图 23 硅氧烷和酰亚胺改性的环氧树脂

Figure 23 Epoxy resin modified by siloxane and imide

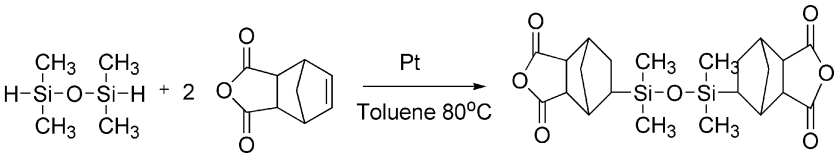


图 24 双酐封端二硅氧烷的合成

Figure 24 Synthesis of dianhydride terminated disiloxane

物属低表面能物质,在改性聚合物材料过程中对于降低材料的表面能具有很好的作用,环氧基团参与交联反应也进一步降低了两相的界面张力,对于提高两相的界面相容性、改性材料的韧性等都具有积极的意义。

早在 1995 年,Zheng 等^[27]旨在改善环氧树脂的韧性,开展了环氧基封端的有机硅聚合物 ETOP(见图 25)与双酚 A 二缩水甘油醚 DGEBA 共混交联改性研究工作。共混聚合物在高于 120℃时清澈透明(宏观混溶),以对苯二胺作固化剂,改性的交联材料中由于引入有机硅 ETOP 起到增韧环氧树脂的作用。改性树脂的 T_g 进一步提高,抗冲击强度增大,最大冲击强度为 17m/J;高速剪切力下,由于固化后有机硅弹性体相的存在,阻止了裂纹的进一步扩展,韧性增强。鉴于有机硅和环氧树脂的相容性差的问题,2000 年 Hou 等^[28]利用硅氢化反应制备了主链为 Si—O 链节、侧链具有环氧基的聚硅氧烷 SG(见图 26),聚硅氧烷 SG 与双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)共混,大大增加了有机硅氧烷和环氧树脂的相容性。以双氰胺 DICY 作固化剂,采用 N,N' -二甲基苄胺(BDMA)为固化催化剂,增强了 DGEBA 材料的韧性、耐热性和残炭率。且聚硅氧烷 SG 的引入,可以很好地降低动态机械运动中的噪音和振动。

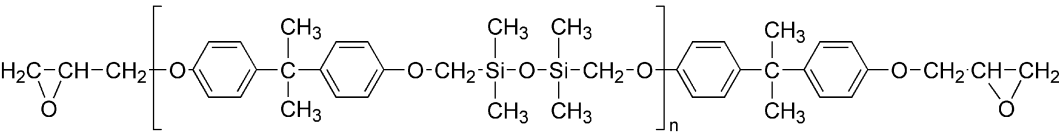
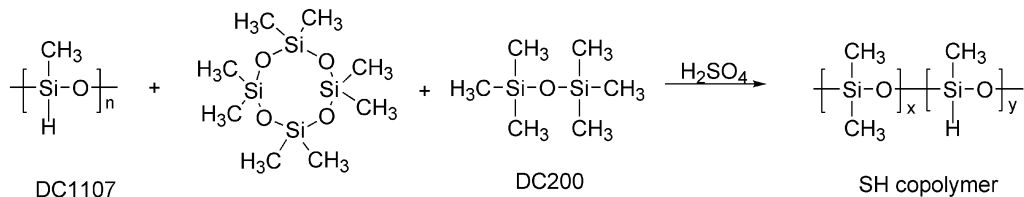


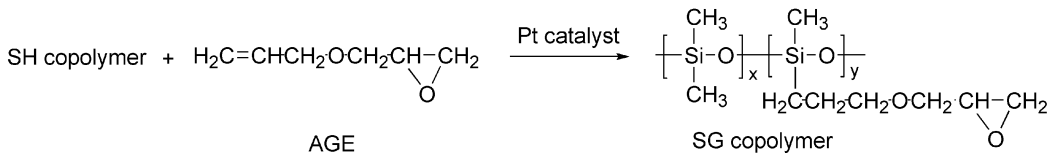
图 25 环氧基封端的有机硅聚合物 ETOP 的结构

Figure 25 Structure of epoxy-terminated organosilicon polymer

此后,Ma 等^[29]利用甲基丙烯酸丙酯三甲氧基硅烷(MPTM)与甲基封端的含氢硅油进行硅氢化反应,制备得到含有甲基丙烯酸丙酯三甲氧基硅基的聚甲基硅氧烷(MGPMS),并进一步与 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)进行溶胶-凝胶化反应,合成了不同环氧基含量的新型树枝状聚硅氧烷 DPSO(见图 27),经与双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)共混并以 DDM 作固化剂,进行含环氧聚硅氧烷/环氧树脂共混交联改性。尽管由于 DPSO 的区域富集以及硅氧烷的柔顺性将致 T_g 降低,但由于 DPSO 中的环氧基体参与了交联反应而导致 T_g 略有升高;改性后树脂的热稳性增加、冲击强度升高;且改性后的树脂断面基本无相分离现象,表明 DPSO 在树脂中分散良好,这对于提高环氧树脂的韧性是非



Equation 1



Equation 2

图 26 SG 共聚物的合成路线

Figure 26 Synthesis route of copolymer SG

常有益的。2010 年, Liu 等^[30]用 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPPMS)与胺丙基三乙氧基硅烷反应(APTES)制备了 GPPMS 单端环氧胺化的聚二甲基硅氧烷(AGPMS),并进一步与 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)通过水解缩聚反应,制备得到高度环氧化的聚硅氧烷型硅树脂(HEPSO,见图 28),增加了与环氧树脂的共混相容性,用 4,4'-二胺基二苯甲烷为固化剂,高度环氧化的聚硅氧烷硅树脂提高了环氧树脂的韧性和热稳定性。由于聚硅氧烷的增塑作用,导致随 HEPSO 含量的增加固化树脂的 T_g 下降;但是改性后固化树脂降解温度、800℃时的残炭量均升高,极大改善了环氧树脂的热稳定性。

近期 Ma 等^[31]利用 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)合成了无色透明粘稠的新型含环氧基硅树脂(G_xD_y , x 和 y 分别为 GPTMS 和 DMDES 的摩尔比)(见图 29),并与 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(MHHPA)共混,以甲基六氢苯酐作为固化剂。研究发现固化材料的 T_g 受 Si—O—Si 键柔韧性和交联密度双重影响,随着 G_0D_{10} 至 G_6D_4 的变化固化树脂的 T_g 亦呈先升后降的变化;由于聚硅氧烷的热稳定性及降解过程中硅层的保护作用,改性后的树脂热失重温度和 600℃的残炭率均比未改性树脂有所提高,随交联密度的增加,固化树脂的机械性能增强,且 G_xD_y 与环氧树脂具有相当好的相容性。随后, Murias 等^[32]则分别采用二环氧丙氧基丙基封端的二硅氧烷(DS1)和二胺丙基封端的二硅氧烷(DS2)作为环氧树脂的共混改性剂和共混交联剂(见图 30),以三亚乙基四胺(Z-1)为固化剂或共混固化剂,研究了功能性二硅氧烷共混改性剂以及共混交联剂对环氧树脂性能的影响。改性后树脂的固化温度略有升高,反应焓变变化不大;由于硅氧烷起增塑剂的作用,改性后树脂的 T_g 降低,储能模量降低;改性后树脂的抗弯强度降低,当改性剂含量为 5~15%(wt)时,改性树脂的冲击强度升高,硬度变化不大,阻燃性能提高,而且随硅氧烷含量的增加,阻燃性能越高。

2013 年, Hamciuc 等^[33]分别采用二缩水甘油醚封端的聚二甲基硅氧烷(Si-DGE)以及含 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的含磷环氧树脂(P-DGEBA)单独或共同改性双酚 A 二缩水甘油醚环氧树脂(DGEBA),见图 31,以 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)为固化剂,研究了有机硅改性以及有机硅和磷化合物共同改性环氧树脂方面的协同作用。Si-DGE 改性后的环氧树脂 T_g 升高,热稳定性升高,同温度下的残炭率和极限氧指数明显升高;用 Si 和 P 共同改性的环氧树脂 T_g 和初始降解温度降低,同温度的残炭率和 LOI 升高。与采用硅氧烷改性的环氧树脂相比,同时用硅氧烷和含磷化合物改性的环氧树脂热稳定性高,耐燃性低。两者改性环氧树脂的介电常数均降低,松弛时间也下降。硅氧烷改性环氧树脂的柔韧性和疏水性可以阻止裂纹扩展,均使得改性后的环氧树脂可以在更先进的领域有潜在的应用。

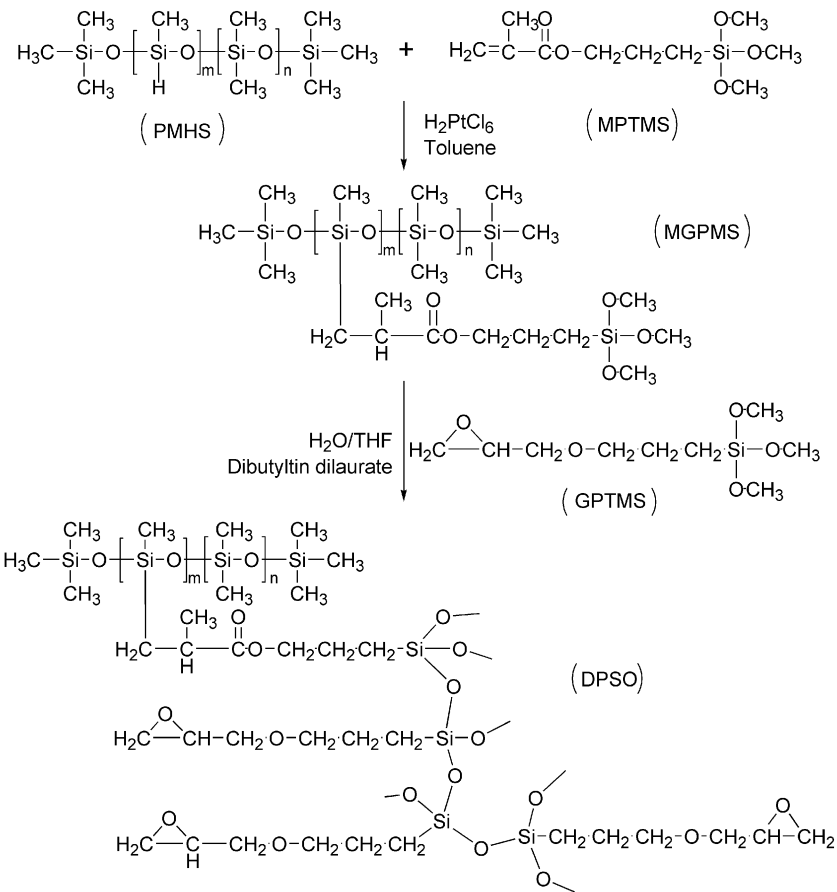


图 27 新型树枝状聚硅氧烷(DPSO)的合成路线
Figure 27 Preparation of dendritic polysiloxane (DPSO)

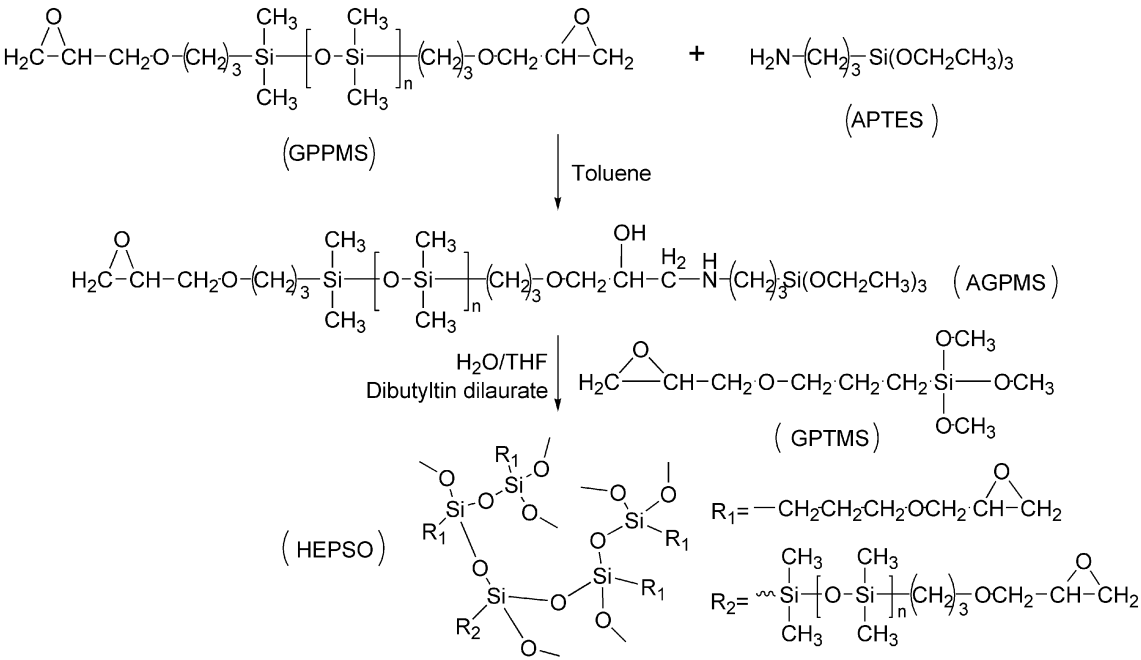


图 28 高度环氧化的聚硅氧烷型硅树脂(HEPSO)的合成路线
Figure 28 Preparation route of highly epoxidized polysiloxane (HEPSO)

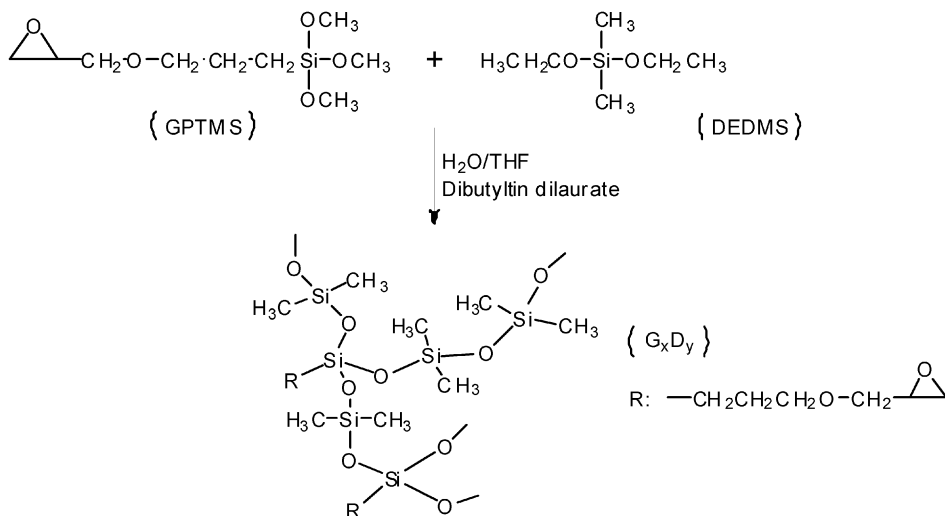


图 29 含环氧基硅树脂(GxDy)的合成路线

Figure 29 Preparation route of silicone resin containing epoxy group (GxDy)

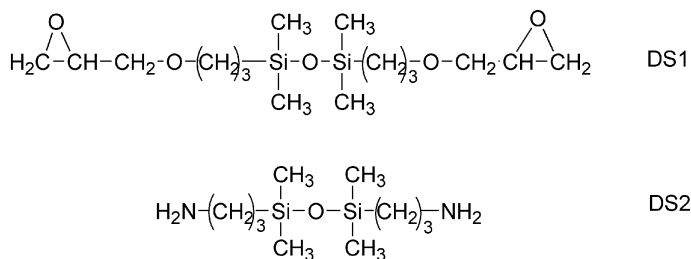


图 30 二环氧丙氧基丙基封端的二硅氧烷(DS1)和二胺丙基封端的二硅氧烷(DS2)的结构

Figure 30 Structures of 1,3-Bis(glycidyloxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DS1) and 1,3-Bis(aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DS2)

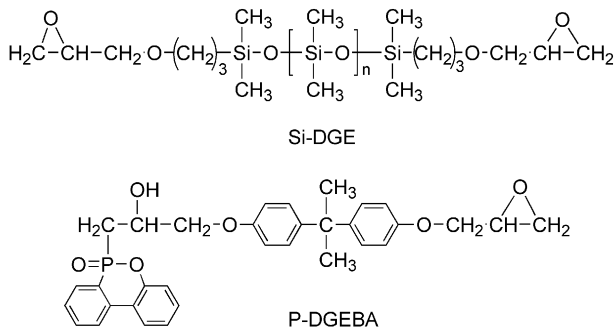


图 31 二缩水甘油醚封端的聚二甲硅氧烷(Si-DGE)和含磷环氧树脂(P-DGEBA)的结构

Figure 31 Structures of poly(dimethylsiloxane) diglycidyl ether terminated (Si-DGE) and (P-DGEBA)

通过含环氧基有机硅化合物或聚合物与环氧树脂进行共混交联的研究,一般来说均将得到增韧、耐热性能更好的环氧树脂材料,但是很多时候将会导致材料的力学性能下降,尤其是在环氧树脂基体中引入大分子量的聚硅氧烷。因此,该领域的研究需要注意引入有机硅结构对环氧树脂材料交联密度的影响,功能性的低分子有机硅化合物将是适宜的选择。

4 有机硅增容改性环氧树脂

利用有机硅增容改性环氧树脂的研究工作主要是通过将含聚硅氧烷链节的嵌段共聚物或者接枝共聚物加入到环氧树脂基体中,降低两相界面张力,增加与环氧树脂的相容性,在不参与环氧固化反应的情况下,达到改性环氧树脂的目的。

1994 年,Könczöl 等^[34]利用聚己内酯(PCL)与羟基封端的聚二甲基硅氧烷(HO-PDMS)反应得到了羟基封端的三嵌段聚合物(PCL)₂-*b*-PDMS-*b*-(PCL)₂,作为双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)的相容改性剂,在几乎不改变其它机械性能的情况下,提高了环氧树脂的韧性。1999 年,Ochi 等^[35]用硅氧烷-MMA 接枝共聚物(见图 32)作为室温硫化硅橡胶相和环氧基体的相容剂,以 4,4'-二胺基二苯基甲烷(MDA)作为固化剂,研究了硅氧烷-MMA 接枝共聚物作为相容剂对环氧树脂界面张力、韧性和冲击强度的影响。表明在环氧树脂基体中引入的硅氧烷-MMA 接枝共聚物具有良好的分散性,能形成稳定的相容区域,相容剂的加入,固化材料的界面张力明显降低,环氧树脂的韧性和冲击强度均显著提高。

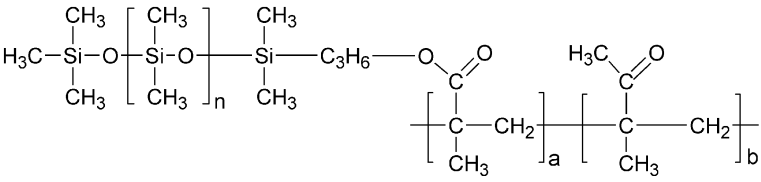


图 32 硅氧烷-MMA 接枝共聚物的结构
Figure 32 Structures of silicone-methylmethacrylate graft copolymer

大多研究工作都是利用有机硅组分韧性改性环氧树脂基体,而利用其低表面能特性对环氧树脂进行表面性能改性的研究则比较少。2000 年,Huang 等^[36]用硅氢基封端的 PDMS 与烯丙基封端的聚醚发生硅氢化反应制备聚醚-聚二甲基硅氧烷-聚醚三嵌段共聚物 PER-PDMS-PER(见图 33),采用 4,4'-二胺基二苯基甲烷作固化剂,三嵌段共聚物作为表面改性剂以降低环氧树脂的摩擦系数。发现改性后的树脂与空气接触的表面和与不锈钢基体接触的表面静摩擦系数均降低,接触角明显升高,而且随 PDMS 链段长度的增加静摩擦系数显著降低;当嵌段共聚物含量为 2phr 的时候,改性环氧树脂的静摩擦系数和接触角均达到最高。2010 年,Ma 等^[37]合成了聚醚接枝的聚硅氧烷(FPMS)(见图 34)以及混溶环氧树脂的聚硅氧烷颗粒(EMPP)(见图 35),分别用以改善双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)的拉伸性能和冲击强度。发现 FPMS 和 EMPP 均增加了环氧树脂韧性,由于聚硅氧烷本身的 T_g 很低(-123°C)以及聚醚链的增塑作用,且交联密度的降低,改性后环氧树脂的 T_g 略微降低。改性后树脂的拉伸强度和抗冲击强度均得到明显改善,且 EMPP 改性树脂比 FPMS 改性的树脂抗冲击强度更高。

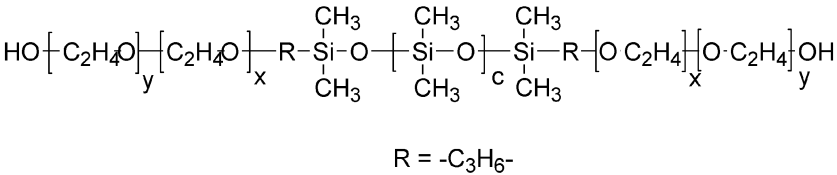


图 33 PER-PDMS-PER 三嵌段共聚物的结构
Figure 33 Structures of triblock copolymers (PER-PDMS-PER)

前述各研究均设计了不同的聚硅氧烷结构,以期提高其与环氧树脂的相容性,进而避免因相分离导致的交联材料各项力学性能指标的严重下降。REY 等^[38]利用高速搅拌机或者双螺杆挤出机,将不同含量的高粘度的三甲硅基封端聚二甲基硅氧烷(简称:高温胶)以微小颗粒形态分散于以双氰胺为固化剂, *N*-(3,4-二氯苯基)-*N'*,*N'*-二甲基脲为催化剂的环氧树脂(DGEBA)共混体系中进行改性,以改善环氧树脂的性能。发现高温胶改性环氧树脂的 T_g 有轻微的降低,但是高温胶的加入在没有损失热机械性能

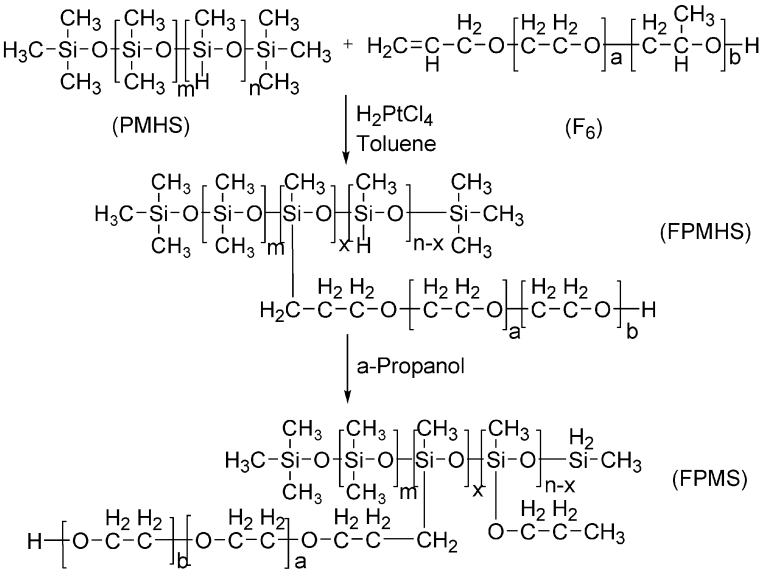


图 34 聚醚接枝的聚硅氧烷的合成

Figure 34 Synthesis of polysiloxane grafted polyether (FPMS)

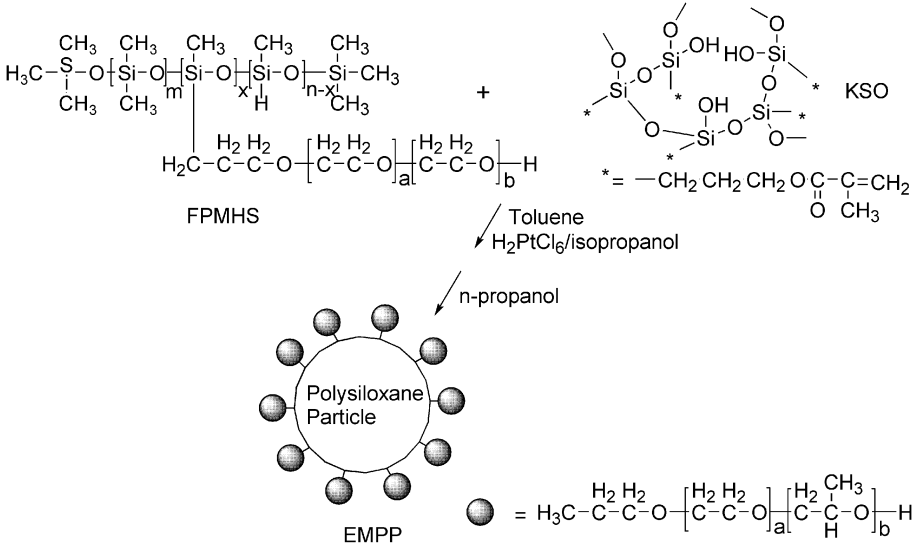


图 35 硅氢化反应合成混溶环氧树脂的聚硅氧烷颗粒

Figure 35 The synthesis of epoxy-miscible polysiloxane particle (EMPP) via hydrosilylation

的基础上,反而提高了材料的塑性变形性能。这主要是由于聚硅氧烷部分溶解在树脂连续相基体中,导致了弹性模量的逐渐降低,而屈服应力也因此逐渐增大。随着高温胶用量的增加,固化树脂的断裂韧性增强了,而且抗裂纹扩展能力也有所提高,磨损率和摩擦系数也随其含量的升高而降低。这对于环氧树脂的改性应用将是十分方便的,并能很好地满足某些领域的技术需求。

5 其它有机硅改性环氧树脂

除了采用有机硅化合物与环氧树脂间的共聚反应改性、交联改性、共混交联改性以及增容改性外,研究人员也利用了诸如互穿聚合物网络(IPN)、在环氧树脂中引入阻燃剂结构改性以及微纳米复合技术,将有机硅组分引入到环氧树脂基体中,从而实现环氧树脂材料的性能改善。

早在 2002 年,Kumar 等^[39]先在 γ -胺丙基三乙氧基硅烷作交联剂情况下,将 DGEBA 与八甲环四硅氧烷形成互穿聚合物网络(IPN)结构,然后用羟基封端的聚二甲硅氧烷作为改性剂,二丁基二锡作催化剂,己二胺作固化剂,另外加入 25% 锌粉,进一步改性环氧树脂涂覆于低碳钢表面,固化反应制备了有机硅改性的环氧树脂涂层。低碳钢浸入 3% 的 NaCl 溶液中 45~60 天时,电化学势基本稳定,表明涂层的渗透性很低,且由于己二胺的憎水性,在 60 天时的腐蚀速率仅为 $3.912e^{-3}$ mpy;由于涂层薄膜具有较高的交联密度,在盐雾测试中,证明了改性后的涂层防腐性能得到极大改善。最近,Chen 等^[40]将聚氨酯与 DGEBA 按 1:1 的质量比,制备得到了聚氨酯/环氧树脂 IPN 结构复合物,并用羟基封端的聚二甲硅氧烷(HPDMS)改性,以 3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷(MOCA)作固化剂,制备了阻尼结构材料。采用 HPDMS 改性后,IPN 复合物具有很好的阻尼性能,热性能也随 HPDMS 含量的升高而升高,同时拉伸性能和冲击性能也得到明显改善。

2009 年,Ding 等^[41]鉴于硅和磷共存化合物的协同阻燃作用,制备了两种基于 9,10-二氢-9-氧杂-10 磷杂菲-10 氧化物(DOPO)的含磷硅氧烷无卤阻燃改性剂(DOPO-TMDS, DOPO-DMDP, 见图 36),以改善苯酚酚醛树脂(PN)和甲酚酚醛树脂(CNE)共混物(见图 37)的机械性能和耐热阻燃性能。与未改性的混合树脂相比,改性后的混合树脂机械性能明显改善,采用 DOPO-TMDS 和 DOPO-DMDP 改性树脂的拉伸强度、弯曲强度、韧性均得到较大提高;受柔性硅氧烷链节的影响,改性后的树脂 T_g 降低,但材料改性后的耐热氧化性、热稳定性和 700℃ 下的残炭率均得以提高,燃烧等级由 NOT V-2 降低到 NOT V-1 和 NOT V-0,硅和磷协同阻燃效果明显。

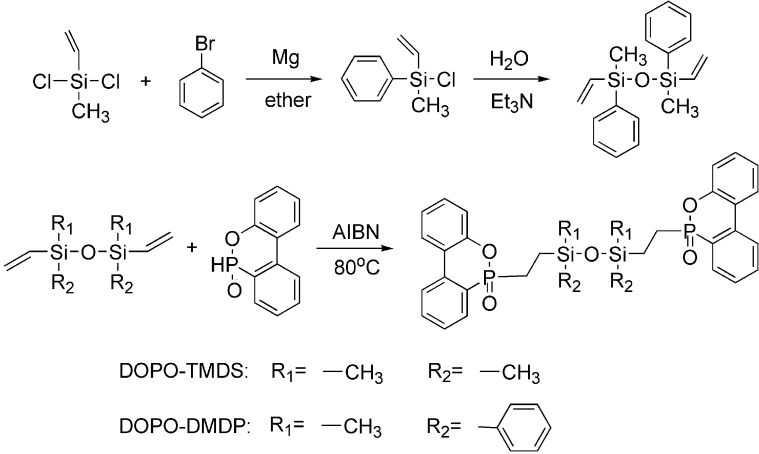


图 36 DOPO-TMDS 和 DOPO-DMDP 的合成
Figure 36 The synthesis routes of DOPO-TMDS and DOPO-DMDP

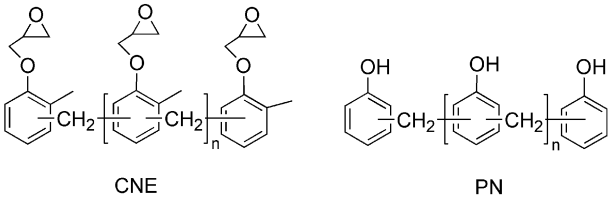


图 37 混合树脂 CNE 和 PN 的结构
Figure 37 Chemical structure of CNE and PN

2013 年,Suriati 等^[42]采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)偶联剂处理银的微纳米粉,制备了表面改性的 Ag 微米颗粒和纳米颗粒,以此填充双酚 A 环氧树脂,聚醚胺作为固化剂。 γ -APS 通过化学键提高了 Ag 颗粒和环氧树脂基体的粘附性, γ -APS 在 Ag 和环氧树脂间的作用机制如图 38 所示。 $-C-O-Si-O-Ag-$ 和 $-S-HN-C-$ 的形成,提高了填充环氧树脂的性能。由于 γ -APS 发挥的偶联作用,使

改性后体系储能模量升高;同时偶联剂也起到了内部增塑剂的作用, T_g 略有降低; γ -APS 提高了 Ag 粒子和环氧基体的相容性以及 Si—O—Si 键抑制了聚合物基体的热降解,使得固化树脂的热降解温度升高,热稳定性增加。由于经表面处理的微纳米 Ag 粒子具有良好的分散和界面粘合性,改性后材料体系的热膨胀系数降低、尺寸稳定性得以大幅改善。

6 结 束 语

近年来研究人员一直寻求通过适宜的方法对传统的环氧树脂材料进行改性以提高其性能,利用有机硅化合物或聚合物对环氧树脂材料的各种改性研究表明,提高了环氧树脂材料的各项综合性能,尤其在保持环氧树脂机械性能的前提下,提高其抗冲击韧性、阻尼性能、耐热氧稳定性以及耐烧蚀性能等,有机硅改性环氧树脂具有独到的优势。利用有机硅与环氧树脂间的共聚反应改性、含有机硅环氧化物与环氧树脂共混交联改性以及有机硅增容环氧树脂改性等,对于环氧树脂的增韧以及热氧稳定性改善等方面效果显著;而采用功能性有机硅交联剂固化环氧树脂,由于引进了柔性有机硅链节,提高了环氧树脂的交联密度,因而使得采用该有机硅改性体系制备的环氧树脂材料,在保持或增强力学性能、提高热氧稳定性以及增强模量等方面,均具有许多鲜明的特点。

有机硅改性环氧树脂应根据不同的应用特点,采用有效的改性手段。预期今后在高性能应用领域,有机硅改性环氧树脂材料将以功能性有机硅化合物或低聚物为交联剂,对环氧树脂进行固化反应改性为主要研究方向,以进一步拓宽环氧树脂在航空、航天、高性能聚合物基复合材料等领域的应用。

参 考 文 献:

[1] 陈平,刘胜平. 环氧树脂. 北京: 化学工业出版社, 1999.

[2] West R. Polysilanes; The Chemistry of Organic Silicon Compounds (eds. Patai S, Rappoport Z), vol. 2. Chichester: Wiley, 1989; 1207~1240.

[3] Lin S T, Huang S K. J Polym Res, 1994, 1(2): 151~162.

[4] Lin S T, Huang S K. Eur Polym J, 1997, 33 (3): 365~373.

[5] Zhang K, Shen M M, Wu K, et al. J Polym Res, 2011, 18(6): 2061~2070.

[6] 田军,薛群基. 材料研究学报, 1997, 11(2): 209~211.

[7] Ahmad S, Gupta A P, Sharmin E, et al. Prog Org Coat, 2005, 54: 248~255.

[8] Ahmad S, Ashraf S M, Sharmin E, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 100(6): 4981~4991.

[9] Anbazhagan S, Alagar M, Gnanasundaram P. Int J Plast Technol, 2011, 15: 30~45.

[10] Shieh J Y, Ho T H, Wang Ch Sh. J Polym Res, 1996, 3(2): 125~131.

[11] 姚海松,刘伟区,侯孟华,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 133~136.

[12] Meenakshi K S. Sudhan E P J. Appl Nanosci, 2011, 1(2): 109~115.

[13] Zhang Y, Shang Ch Y, Yang X, et al. J Mater Sci, 2012, 47: 4415~4427.

[14] Lin L L, Ho T H, Wang Ch Sh. Polymer, 1997, 38(8): 1997~2003.

[15] Wang Ch Sh, Lee M Ch. Polym Bull, 1998, 40: 623~630.

[16] Shih W Ch, MA CH CH M, Yang J Ch, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 73(13): 2739~2747.

- [17] Park S J, Jin F L, Lee J R. *Macromol Res*, 2005, 13(1): 8~13.
- [18] Khurana P, Aggarwal S, Narula A K, et al. *J Therm Anal Calorim*, 2003, 71: 613~622.
- [19] Park S J, Jin F L, Park J H, et al. *Mater Sci Eng A*, 2005, 399: 377~381.
- [20] Qian M, Soutar A M, Tan X H, et al. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 5237~5242.
- [21] González M G, Cabanelas J C, Pozuelo J, et al. *J Therm Anal Calorim*, 2011, 103: 717~723.
- [22] Chen L, Zhou Sh X, Song Sh S, et al. *J Coat Technol Res*, 2011, 8(4): 481~487.
- [23] Khurana P, Aggarwal S, Narula A K, et al. *Polym Int*, 2003, 52: 908~917.
- [24] Jurek M J, McGrath J E. *Polymer*, 1989, 30(8): 1552~1557.
- [25] Johnson R N, Farnham A G, Clendinning R A, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1967, 5(9): 2375~2398.
- [26] Li H T, Lin M S, Chuang H R, et al. *J Polym Res*, 2005, 12: 385~391.
- [27] Zheng S X, Wang H Q, Dai Q Zh, et al. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 269~278.
- [28] Hou Sh Sh, Chung Y P, Chan Ch K, et al. *Polymer*, 2000, 41: 3263~3272.
- [29] Ma S Q, Liu W Q, Hu Ch H, et al. *Macromol Res*, 2010, 18(4): 392~398.
- [30] Liu W Q, Ma S Q, Wang Zh F, et al. *Macromol Res*, 2010, 18(9): 853~861.
- [31] Ma S Q, Liu W Q, Gao N, et al. *Macromol Res*, 2011, 19(9): 972~979.
- [32] Murias P, Maciejewski H, Galina H. *Eur Polym J*, 2012, 48: 769~773.
- [33] Hamciuc C, Serbezeanu D, Carja I D, et al. *J Mater Sci*, 2013, 48(24): 8520~8529.
- [34] Könczöl L, Döll W, Buchholz U, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54(6): 815~826.
- [35] Ochi M, Shimaoka S. *Polymer*, 1999, 40(5): 1305~1312.
- [36] Huang W, Yao Y, Huang Y, et al. *Polymer*, 2001, 42: 1763~1766.
- [37] Ma S Q, Liu W Q, Yu D, et al. *Macromol Res*, 2010, 18(1): 22~28.
- [38] Rey L, Poisson N, Maazouz A, et al. *J Mater Sci*, 1999, 34: 1775~1781.
- [39] Kumar S A, Alagar M, Mohan V. *J Mater Eng Perform*, 2002, 11: 123~129.
- [40] Chen Sh B, Wang Q H, Wang T M. *Appl Phys A*, 2011, 103: 1047~1052.
- [41] Ding J P, Tao Zh Q, Zuo X B, et al. *Polym Bull*, 2009, 62(6): 829~841.
- [42] Suriati G, Mariatti M, Azizan A. *Polym Bull*, 2013, 70: 311~323.

Progress on the Research of Silicone Modified Epoxy Resin

SHI Xin-xiu, YUAN Chong-kai, WANG Chuan-ping, CUI Meng-zhong*

(*School of Chemistry and Chemical Technology, Yantai University, Yantai 264005, China*)

Abstract: The thermosetting epoxy resins have excellent physical and chemical properties, and they have outstanding adhesive strength to the surface of both metallic and non-metallic materials. They are widely applied in casting, impregnation, lamination, adhesive and coating production, and other uses. However, epoxy resins have certain disadvantages, including brittleness, low resistance to impact and poor heat resistance, which limit their application. Many researchers have made fruitful studies on modification of epoxy resin. For example, organosilicon compound modified epoxy resin has unique advantages in improving its thermal oxidative stability, toughness and ablation resistance. In recent years, new results have been achieved in modifying epoxy resins using functional organic silicone compounds and polymers as modifiers. These researches include copolymerization modification, curing agent crosslinking modification, blending/co-crosslinking with resin epoxy modification, compatibilization modification, interpenetrating polymer network (IPN) modification, flame retardants introduced modification and nano/micron composite modification. This paper is aimed to draw a conclusion of the investigative progress of the research in organosilicon modified epoxy resins listed above. In addition, we predict the potential application and possible future development directions of silicone modified epoxy materials.

Key words: Organosilicon; Epoxy resin; Chemical modification; Toughness; Thermo-oxidative stability