

新型有机硅化环氧树脂的合成与表征

张军营 张孝阿

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以 4,4'-二烯丙基双酚 A(DABPA)和环氧氯丙烷(ECH)为原料经两步法合成了一种含烯丙基双键的环氧树脂二烯丙基双酚 A 二缩水甘油醚(DADGEBA),而后 DADGEBA 和三甲氧基硅烷经氯铂酸催化的硅氢加成反应制得了有机硅化环氧树脂(SEP)。采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振(^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR)对所得树脂进行了结构表征,测定了环氧树脂的黏度、分子量和环氧值。结果表明,所合成树脂为含有三甲氧基硅基的环氧树脂,室温下可流动,溶于大部分常用溶剂,具有良好的使用性能。

关键词: 三甲氧基硅烷;有机硅化环氧树脂(SEP);硅氢加成反应;黏度

中图分类号: TQ323.5

引 言

环氧树脂因其优良的粘接性能、机械性能、耐溶剂性和施工性能广泛应用于涂料、胶粘剂和复合材料基体等领域^[1-2]。然而环氧树脂存在韧性差、内应力高、表面能大等缺点,限制了在高新技术方面的应用。无机和有机粒子、弹性体材料、热塑性树脂、液晶材料等先后被用于改性环氧树脂,然而它们也有各自的缺点^[3-6]。有机硅具有耐热、耐候、憎水、表面能低、柔性好等优点,用其改性环氧树脂既能降低内应力又能增加韧性和耐热性。目前,有机硅与环氧结合大多通过有机硅分子中的烷氧基(羟基、氨基)与环氧树脂中的环氧基(羟基)反应^[7-9],然而形成的 Si—O—C 键耐水解稳定性差,尤其在高温、酸、碱条件下更容易断裂生成硅醇,致使有机硅链段脱离环氧分子。

近来,人们采用硅氢加成反应把含 Si—H 键的有机硅与不饱和环氧相结合,形成的 Si—C 键比 Si—O—C 键水解稳定性好,取得不错的效果^[10-11]。然而把含氢硅油与环氧分子相结合,得到的产物相对分子质量高、黏度大,后期固化工艺要求高。本研究采用两步法合成出含烯丙基双键的双酚 A 型环氧树脂(DADGEBA),与以往文献不同的是,本文不

使用含氢硅油而是选用含氢有机硅单体三甲氧基硅烷与 DADGEBA 结合,得到一种室温(25℃)下可流动的有机硅化环氧树脂(SEP),并且用 FT-IR、NMR 对所得树脂进行了表征,测定了树脂的黏度、分子量、环氧值和常用溶剂中的溶解性。

1 实验部分

1.1 原料

环氧氯丙烷(ECH),工业级,北京益利精细化学品有限公司,使用前蒸馏;4,4'-二烯丙基双酚 A(DABPA),工业级,德阳市东方绝缘技术开发有限公司,使用前采用 NaOH-甲苯法精制^[12];四甲基溴化铵(TMAB),分析纯,乐泰化工有限公司;三甲氧基硅烷,工业级,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司, CaCl_2 干燥,使用前蒸馏;氯铂酸,化学纯,北京通广试剂销售公司;其他药品均为市售分析纯。

1.2 两步法合成二烯丙基双酚 A 二缩水甘油醚(DADGEBA)^[13]

往带有回流冷凝管和搅拌器的 500 mL 四口烧瓶中加入 231.3 g 环氧氯丙烷、77.0 g 4,4'-二烯丙基双酚 A 和 2.3 g 四甲基溴化铵, N_2 保护下 90~100℃ 反应 2 h,降温至 85℃ 后于 1 h 内滴加完 40.6 g 48% (质量分数,下同)的 NaOH 溶液,再反应 0.5 h 后减压蒸去 ECH,往粗生成物中加入适量甲苯和 50.0 g 5% 的 NaOH 溶液,85℃ 下反应 2 h,分去水相,用 NaH_2PO_4 溶液洗至中性后再用去离子水水洗 3 次,蒸除甲苯后得到 112.7 g DADGEBA,收率为 93.5%。DADGEBA 为深褐色黏性液体,环氧值

收稿日期: 2007-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(20376006);北京市自然科学基金(2062016)

第一作者: 男,1963 年生,教授,博士

E-mail: zhangjiy@mail.buct.edu.cn

0.39, 25℃时黏度 2.58 Pa·s。

1.3 硅氢加成法合成有机硅化环氧树脂(SEP)

所有原料在使用前均需除水。往带有回流冷凝管和搅拌器的 250 mL 四口烧瓶中加入 24.6 g DADGEBA、14.6 g 三甲氧基硅烷和 30 mL 甲苯, 搅拌均匀后缓慢升温, 在 30 至 50℃ 期间分两次加入计量的氯铂酸-异丙醇溶液。60℃ 时硅氢加成反应开始, 调整体系温度到 75℃, 温度恒定后开始计时, 隔一定时间取样测体系固体分的 FT-IR, 谱图中烯丙基双键的伸缩振动吸收峰(1637~1640 cm⁻¹)完全消失即为反应终点。蒸除溶剂和未反应的硅烷, 得到 31.4 g SEP, 收率为 89.5%。SEP 为黄色黏稠液体, 环氧值 0.29, 25℃时黏度 13.44 Pa·s。

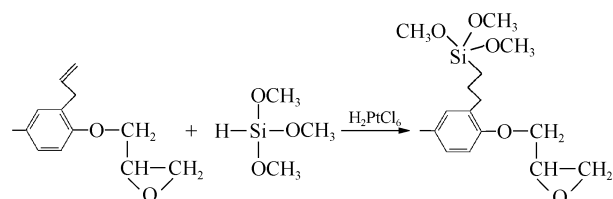
1.4 性能测试

在美国 Nicolet 公司 5DXC 型傅立叶红外光谱仪上进行 FT-IR 测试, 采用 KBr 涂膜法, 扫描次数 20; 在瑞士 Bruker AC-80 型核磁共振波谱仪上进行 ¹³C-NMR 和 ²⁹Si-NMR 测试, 以四甲基硅烷(TMS)为内标, 氘代氯仿为溶剂。在上海精密科仪有限公司的 NDJ-8S 型数显黏度计上测定树脂的黏度。在美国 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪上进行 GPC 测试, 以四氢呋喃为流动相。环氧值通过盐酸-丙酮法测定。

2 结果与讨论

2.1 硅氢加成反应催化剂用量确定

首先参考文献[13]通过两步法合成含有烯丙基双键的环氧树脂 DADGEBA, 而后以三甲氧基硅烷为硅化剂经硅氢加成把硅氧烷引入该环氧树脂, 反应式如下所示:



利用硅氢加成法合成含有机硅的环氧树脂时, 氯铂酸是常用的催化剂^[10-11]。用氯铂酸催化剂进行硅氢加成反应存在一些副反应, 因此本研究把 DADGEBA 中烯丙基双键和三甲氧基硅烷中硅氢键的物质的量之比定为 1:1.2。选择反应温度为 70~75℃, 催化剂用量对反应过程的影响如图 1 所示。可以看出, 当氯铂酸的物质的量为烯丙基双键的 1/4200 时, 加入催化剂后反应 65 min 后体系内双键只

有原来的 5% 左右; 催化剂用量减半后反应 2 h 双键仍剩余 40.3%; 若不加催化剂, 硅氢加成反应几乎不进行。因此适宜的催化剂用量为双键物质的量的 1/4200。

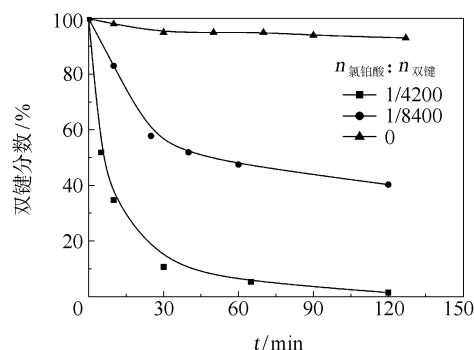


图 1 体系内烯丙基双键的相对余量与反应时间的关系

Fig. 1 Relationship between double bond content and reaction time

2.2 SEP 的红外表征

图 2 是普通双酚 A 型环氧树脂 E-51、DADGEBA 和 SEP 的 FT-IR 谱图。可以看出, 三种树脂在 918 cm⁻¹ 都出现环氧基的特征吸收峰。在 DADGEBA 的红外谱图上, 1640 cm⁻¹ 处出现烯丙基双键的伸缩振动吸收峰, 3000~3080 cm⁻¹ 处是端乙烯基上 C—H 的伸缩振动吸收峰; 在 SEP 的谱图上, 816 cm⁻¹ 处是 Si—C 的伸缩振动吸收峰, 1089 cm⁻¹ 处是 Si—O 的吸收峰, 2840 cm⁻¹ 处的尖峰是 Si—OCH₃ 中 C—H 的特征峰。

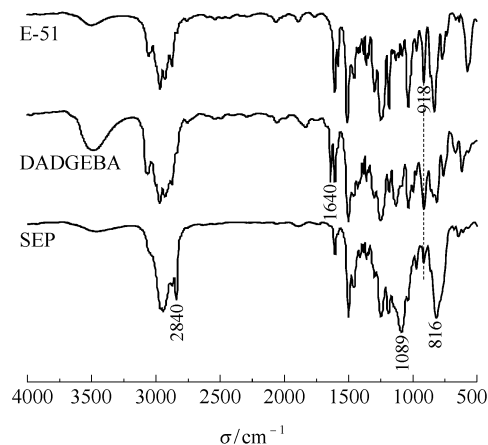


图 2 E-51、DADGEBA 和 SEP 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of E-51, DADGEBA and SEP

FT-IR 测试结果显示, DADGEBA 是一种含不饱和和双键的环氧树脂, 可以进行后续的硅氢加成反应; SEP 谱图中双键的伸缩振动峰和双键上 C—H 的伸缩振动峰都消失, 并且出现了 Si—C、Si—O 的

特征峰以及 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的特征峰,同时 2940 cm^{-1} 处亚甲基伸缩振动吸收峰明显增大,这些都表明三甲氧基硅烷连接到了环氧树脂上。

从图 2 还可看出,SEP 谱图 3500 cm^{-1} 处的峰与 DADGEBA 相比较小,这可能是由于硅氢加成时 DADGEBA 中的羟基与三甲氧基硅烷发生如图 3 所示的副反应所致。

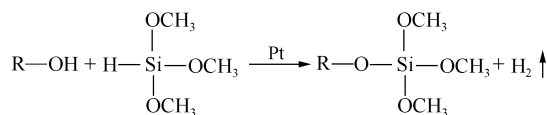


图 3 硅氢加成的副反应

Fig. 3 Side reaction observed in hydrosilylation

2.3 SEP 的核磁表征

图 4 是 SEP 的 ^{13}C -NMR 谱图。从图 4 可看出,脂肪族碳原子对应谱线在 100 以下,而苯环上碳原子的谱线在 100 以上,各条谱线与预期树脂的结构相符得很好。

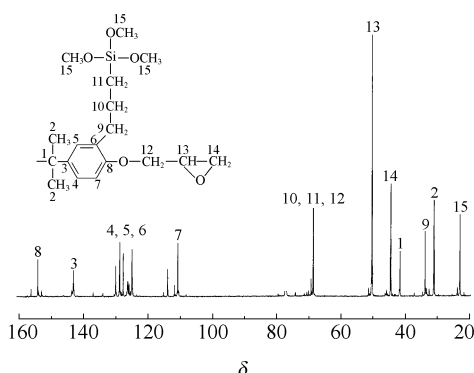


图 4 SEP 的 ^{13}C -NMR 谱图

Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of SEP

图 5 是 SEP 的 ^{29}Si -NMR 谱图。可以看出,谱图上存在两条谱线 $-41.44(1)$ 和 $-43.17(2)$,谱线 1 对应于图中结构所示的 Si_1 原子,谱线 2 则对应于

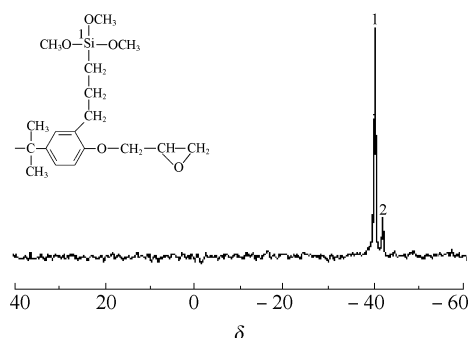


图 5 SEP 的 ^{29}Si -NMR 谱图

Fig. 5 ^{29}Si -NMR spectrum of SEP

图 3 所示的副反应产物中的 Si 原子,二者在反应产物中物质的量之比为 6.44:1。

2.4 SEP 的黏度、分子量和环氧值

于不同温度下测定了双酚 A 型环氧树脂 E-51、DADGEBA 和 SEP 的黏度,结果如表 1 所示。

表 1 E-51、DADGEBA 和 SEP 的黏度

Table 1 Viscosity of E-51, DADGEBA and SEP at various temperatures

温度/℃	黏度/Pa·s		
	E-51	DADGEBA	SEP
30	3.951	2.043	10.22
40	0.957	0.762	5.120
50	0.459	0.342	2.030
60	0.209	0.175	0.824
70	0.103	0.097	0.455
80	0.058	0.058	0.238

可以看出,在同一温度下 DADGEBA 的黏度比 E-51 略小,而 SEP 的黏度最大。DADGEBA 黏度减小可能是苯环上烯丙基双键增大分子间距所致,而 SEP 黏度增大与其分子量有关。GPC 测试结果显示,E-51 和 SEP 的峰位分子量分别为 363 和 688,试验测得它们的环氧值为 0.53 和 0.29,这与聚合度为 0 时二者的理论分子量 340 和 664 相符。

$50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SEP 的黏度在 $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下,此时树脂已有很好的流动性,能够与各种液、固态固化剂以简单工艺混合,使用十分方便。而文献[11-12]中报道的有机硅改性环氧树脂室温下呈固态,需要在研磨机中与固化剂混合研磨才能得到热固性粉末。

2.5 环氧树脂的溶解性

室温下环氧树脂在不同溶剂中的溶解性能如表 2 所示。可以看出,SEP 与 E-51 类似,能够溶解在大部分常用溶剂中,使用非常方便。

表 2 环氧树脂的溶解性

Table 2 Solubility of the two epoxy resins in common solvents

溶剂	溶解性	
	E-51	SEP
三氯甲烷	+	+
己烷	-	-
环己烷	-	±
甲苯	+	+
丙酮	+	+
四氢呋喃	+	+
甲醇	±	±
乙醚	+	+
乙酸乙酯	+	+

“+”可溶的;“±”部分可溶的;“-”不可溶的

3 结论

(1)以含烯丙基双键的双酚 A 为基本原料,由两步法合成出了含双键的环氧树脂,进而与硅氧烷通过硅氢加成反应制得有机硅化环氧树脂(SEP)。

(2)红外和核磁结果表明,SEP 中 86.6% 的 Si 原子是以硅氢加成反应结合上去的,另外 13.4% 的硅原子是副反应的结果。

(3)同一温度下 SEP 的黏度和分子量比 E-51 大,它们与环氧值有很好的对应关系;SEP 在室温下为可流动的棕色透明液体,50~60℃ 时其黏度在 1 Pa·s 以下,可溶于大部分常用溶剂。

参考文献:

- [1] 汪多仁. 环氧树脂的合成与应用[J]. 热固性树脂, 2001,16(1):42-45.
- [2] Carraher C E. Giant Molecules-Essential materials for everyday living and problem solving[M]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2003: 218-219.
- [3] 王鑫,宣兆龙. 环氧树脂的弹性体增韧改性[J]. 塑料科技, 1999(5):21-23.
- [4] 戴李宗,傅喧,郭金全,等. 热塑性工程塑料对环氧树脂增韧改性研究[J]. 热固性树脂, 1997(4):37-41.
- [5] 袁莉,马晓燕,王颖. 环氧树脂的共混增韧改性研究[J]. 高分子通报, 2003(6):8-12.
- [6] 张凯,黄渝鸿,郝晓东,等. 环氧树脂改性技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004,2(1):12-14.
- [7] Alagar M, Ashok Kumar A, Mahesh K P O, et al. Studies on thermal and morphological characteristics of E-glass/Kevlar 49 reinforced siliconized epoxy composites[J]. European Polymer Journal, 2000(36):2449-2454.
- [8] 张斌,刘伟区. 氨基硅油改性环氧灌浆材料的形态与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003,19(3):148-152.
- [9] 陈丽,黄英. 端环氧基聚硅氧烷对环氧模塑料的改性[J]. 应用化学, 1995,12(5):67-72.
- [10] Ho Tsung-Han, Wang Chun-Shan. Modification of epoxy resin with siloxane containing phenol aralkyl epoxy resin for electronic encapsulation application[J]. European Polymer Journal, 2001,37:267-274.
- [11] Lin Lieh-Li, Ho Tsung-Han, Wang Chun-Shan. Synthesis of novel trifunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application[J]. Polymer, 1997,38(8): 1997-2003.
- [12] Tronc F, Lestel L, Boileau S. Polycondensation using hydrosilylation: A tool for preparing tailor-made polysiloxanes with anchoring groups[J]. Polymer, 2000,41:5039-5046.
- [13] Zahir A C, Wyler S. Epoxide resin mixtures: US, 4130600[P]. 1978-12-19.

Synthesis and characterization of a novel organosilicon epoxy resin (SEP)

ZHANG JunYing ZHANG XiaoA

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The diglycidyl ether of 4, 4'-diallyl bisphenol A (DADGEBA) has been synthesized from 4, 4'-diallyl bisphenol A (DABPA) and epichlorohydrine (ECH) as raw materials, and a novel organosilicon epoxy resin (SEP) has been prepared by subsequent hydrosilylation of DADGEBA with trimethoxysilane. FT-IR, ¹³C-NMR, and ²⁹Si-NMR spectroscopy showed that SEP was a multi-functional epoxy resin with trimethoxysilyl groups in the side chain. Viscosity, molecular weight and epoxy value measurements gave consistent values. The viscosity of SEP at 60℃ was less than 1 Pa·s and it was soluble in most common solvents, indicating its practical utility.

Key words: trimethoxysilane; organosilicon epoxy resin (SEP); hydrosilylation; viscosity