

氯硅烷封端的聚丁二烯改性环氧树脂制备与性能

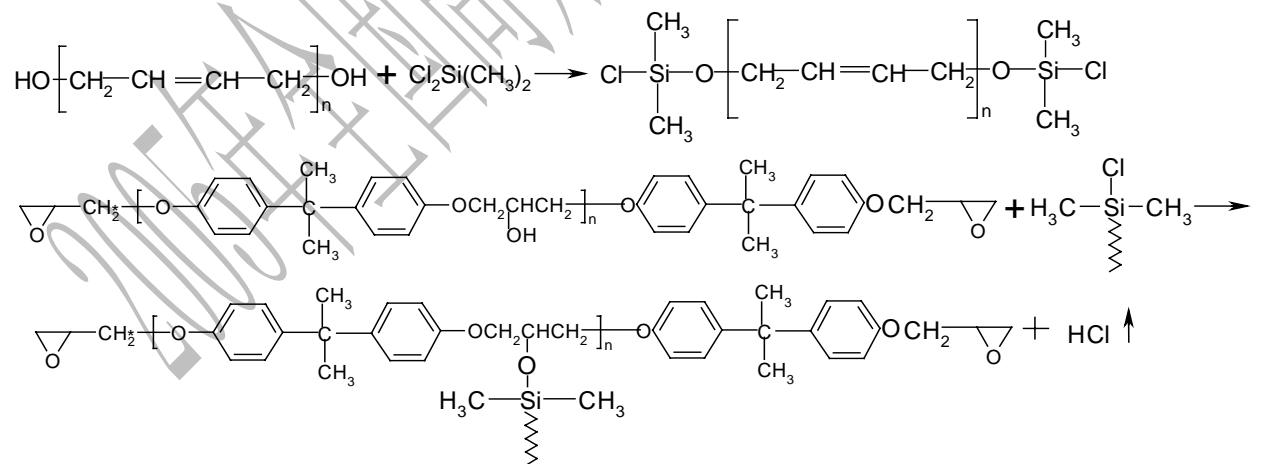
黎艳 刘伟区 侯孟华

中国科学院广州化学研究所, 广州 510650

关键词: 环氧树脂 氯硅烷 聚丁二烯 马来酸酐 改性

随着电子技术的发展,对环氧树脂的韧性、耐热性提出了更高的要求,已有文献报道^[1-2]的含端羟基的聚丁二烯类液体橡胶是增韧环氧树脂的常用方法,使用的品种一般为端羟基聚丁二烯(HTPB)、端羧基聚丁二烯等,但这些方法一般需要消耗环氧基,使固化网络交联度下降,因此环氧树脂的增韧是以牺牲其耐热性(T_g)为代价的。我们采用氯硅烷封端的聚丁二烯(CSTPB)与双酚A型环氧树脂的羟基反应,在不消耗环氧基的前提下引入聚丁二烯橡胶和有机硅组分,以使改性树脂兼具橡胶和有机硅改性的特点,然后再适当引入少量马来酸酐(MA)对聚丁二烯进行二次固化,达到较大程度的改善树脂固化物的韧性、耐热性的目的。

我们将端羟基聚丁二烯(HTPB)与二氯二甲基硅烷在甲苯中反应制备,加入三乙胺以吸收反应中产生的HCl。然后将E-44与CSTPB在甲苯中反应,加入三乙胺以吸收反应中产生的HCl气体。反应完毕后,将溶液用蒸馏水洗涤若干次,再减压蒸馏,得到产物改性树脂。反应如下:



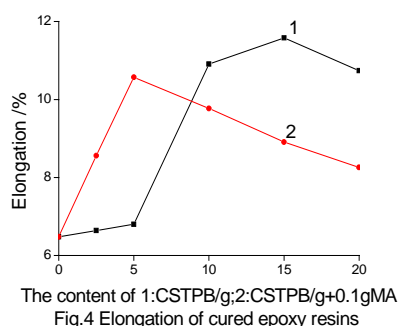
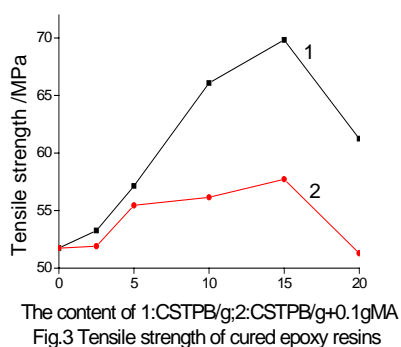
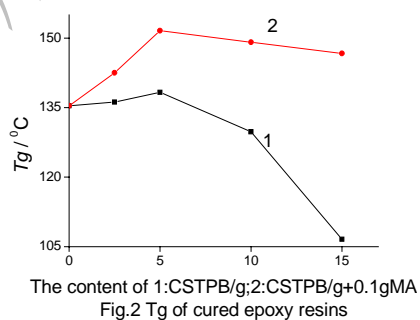
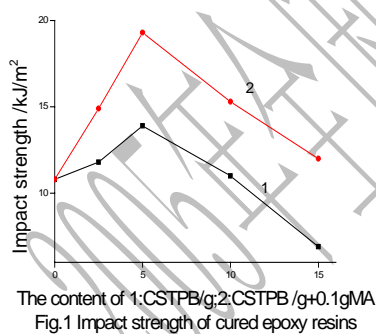
将上述树脂与马来酸酐反应后采用 DDM 进行固化,固化工艺为 80 /3h+150 /2h+175 /1h, $n [n(\text{氨基氢})+n(\text{马来酸酐})] : n(\text{环氧基})=1:1$ 。

1. 改性环氧树脂力学性能和热性能分析

图1~4中的曲线1分别为直接用氯硅烷封端的聚丁二烯(CSTPB)改性时,树脂固化物的冲击强度 I_s ,玻璃化转变温度 T_g ,拉伸强度 T_s 及断裂伸长率的变化

曲线。由图可见， I_s 、 T_g 均在 $m(E-44) : m(CSTPB) = 100: 5$ 时即达到峰值，其后就有所下降；而 T_s 、 ϵ 则一直提高，直到 $m(E-44) : m(CSTPB) = 100: 15$ 时才达到峰值，此时， T_s 达69.83MPa， ϵ 达11.58%，分别比未改性纯环氧相关数值提高了35%和79%，这说明用CSTPB引入的聚丁二烯橡胶链和有机硅已经键入环氧树脂的交联网络中，在一定程度上起到了网络结点的作用^[4]，在材料受到能量冲击的时候，可以起到应力分散作用，增加了材料的断裂能，从而产生明显的增韧效果。

为更大程度的达到既增韧环氧树脂又提高其耐热性的目的，本文采用马来酸酐对接枝于环氧链间的聚丁二烯组分进行再次交联，一方面，马来酸酐先与聚丁二烯链发生分子间反应，增加链间交联；另一方面，马来酸酐的酐环作为一种环氧树脂固化剂，在最终的固化过程中直接参与固化，进一步促使交联网络致密化；通过这一系列过程，适度提高了体系的刚性，弥补前述单独用DSTPB改性时由于引入较大的橡胶链而使体系刚性降低、使得 I_s 、 T_g 均在 $m(CSTPB) : m(E-44)$ 超过5: 100后即下降的不足。图1~4中的曲线2分别为用CSTPB改性后再用MA再交联时，树脂固化物的 I_s 、 T_g 、 T_s 及 ϵ 的变化曲线。由图可见，通过少量MA的引入， T_g 、 I_s 均大幅提升，当 $m(E-44) : m(CSTPB) : m(MA) = 100: 5: 0.1$ 时， T_g 达151.6℃， I_s 达19.3kJ/m²，此时的 T_s 为55.45Mpa， ϵ 为10.57%，分别比未改性环氧提高了12%、79%、7%以及63%，达到了极佳的改性效果。



2. 改性树脂固化物的透射电镜 (TEM) 照片分析

图 5 是环氧树脂固化物切片用四氧化钬染色后的透射电镜照片,有聚丁二烯双键存在的部分呈黑色。图 5(a)为纯环氧 E - 44 的固化物切片,所以没有出现黑色组分;图 5 (b) 为 $m(\text{E-44}) : m(\text{CSTPB}) = 100:5$ 时的固化物切片,其中黑色分布均匀,说明聚丁二烯硅链在环氧树脂体系中分散度较高,橡胶相与环氧相间相容性较好,因此此时改性树脂的性能比较均衡,相对于未改性时各项性质均有不同程度的改善。当 CSTPB 用量达到 15g(图 5(c))时,聚丁二烯链(黑色部分)有聚集的倾向,分散度降低,橡胶柔性链段的过量引入导致聚集,使得体系在抗拉伸性能提升的同时,耐热性和抗冲击性下降。用 CSTPB 改性再用 MA 再交联后的树脂固化物照片,如图 5 (d) 所示,一方面,MA 把不同的聚丁二烯链连接在一起,进一步促使其聚集(图中黑色部分);但另一方面,MA 的酞环作为固化剂之一,又增加了环氧体系与聚丁二烯体系之间的化学键连接,使两相之间的结合更加紧密(图中黑白二色犬牙交错,结合紧密),因而增加了体系的刚性,使得改性树脂固化物的耐热性和抗冲击性大大提高,同时抗拉伸性能也有很大的改善,达到了全面提高各项性能的效果。

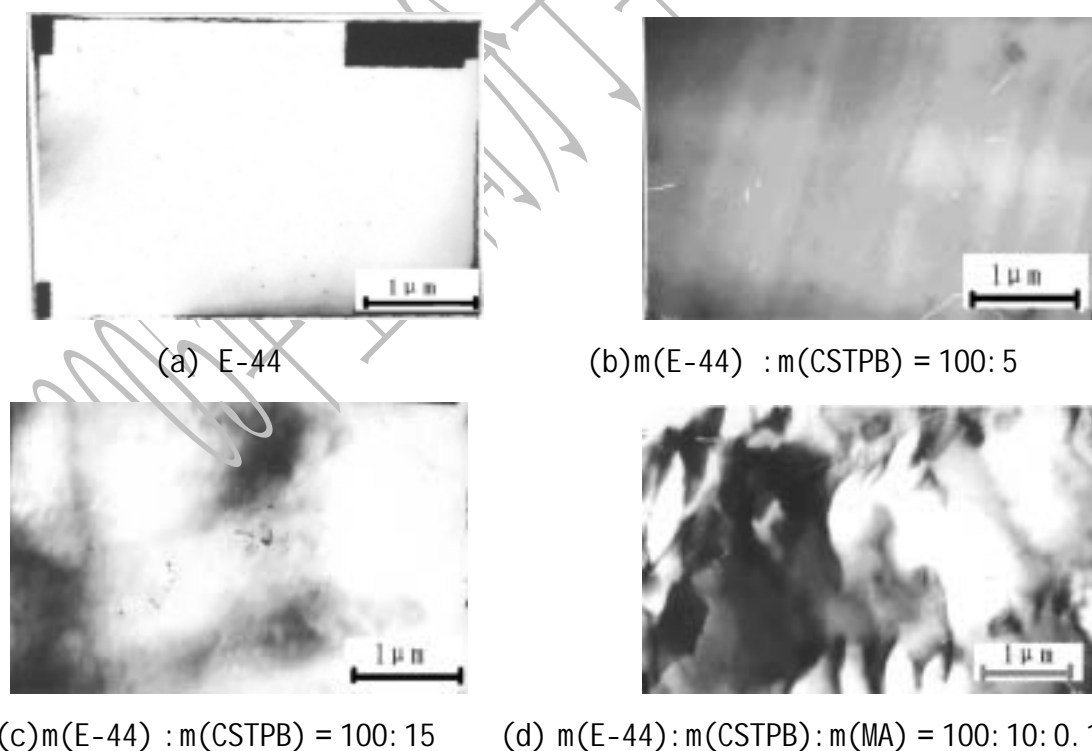


Fig.5 TEM micrographs of cured epoxy resins

参考文献

-
1. 潘广勤 (PAN Guang-qin) . 化学与粘和 (Chemi stry and Adhesi on) , 2002 , (3) : 123
 2. ZHAO Gong-da, CI Zhao-xin, PAN Zhi -yuan, et al . Chi na Syntheti c Rubber Industry, 2003, 26(2): 117
 3. 董智贤 (DONG Zhi -xi an) , 周彦豪 (ZHOU Yan-hao) , 陈福林 (CHEN Fu-l i n) , 等 . 橡胶工业 (Rubber Industry) , 2003 , 50 (11) : 687
 4. Tripathy A R, Morin J E, Williams D E, et al. Macromolecules, 2002, 35(12): 4616

PREPARATION and PROPERTIES of CHLORIC SILANE

TERMINATED POLYBUTADIENE MODIFYING EPOXY RESIN

LI Yan LIU Wei-qu HOU Meng-hua

Guangzhou Institute of Chemistry , Chinese Academy of Science Guangzhou 510650

ABSTRACT : Bisphenol A epoxy resins was modified by chloric silane terminated polybutadiene(CSTPB), and maleic acid anhydride(MA) was used to recombine polybutadiene and to be an assistant curing agent of epoxy resins, as PP'-Diamino-diphenyl-methane (DDM) was the main agent. The connections between the properties of the modified systems and the content of the modifying material were investigated by mensurating the impact strength, tensile strength, elongation, and glass transition temperature of the cured materials. And at the same time, their internal situation of microcosmic phase-separating was studied by TEM. The results indicate that, modified by CSTPB and recombined by MA, the toughness and thermal resistance of the cured materials were all enormously improved.

Keywords : epoxy resin chloric silane polybutadiene maleic acid anhydride modify