

聚酰胺固化有机硅改性环氧树脂研究

郭亚林^{1,2} 梁国正¹ 丘哲明² 刘爱华²

(1 西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

(2 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

文 摘 研究了一种有机硅改性环氧树脂的固化反应。利用红外光谱法分析了树脂的组成结构,固化剂的选择及其用量的确定,并利用 DSC对固化反应动力学进行了研究,计算出了固化反应的动力学常数,对固化反应的机理进行了分析。结果表明:该有机硅改性环氧树脂是由苯基硅树脂与 E型环氧树脂相互反应而合成的,可采用聚酰胺在室温下进行固化,固化反应主要发生在环氧基与伯胺之间,反应的表观活化能为 67.555 kJ/mol,频率因子为 $1.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。本研究可为该有机硅改性环氧树脂成型工艺的制定提供理论指导。

关键词 有机硅改性环氧树脂,固化反应动力学,机理分析,聚酰胺

Study on Silicone Modified Epoxy Resin Cured by Polyamide

Guo Yalin^{1,2} Liang Guozheng¹ Qiu Zhenming² Liu Aihua²

(1 Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract The curing reaction of silicone modified epoxy resin/polyamide system is described in this paper. The composition of the resin is firstly analyzed by FTIR spectrum. The hardener is then selected. The curing kinetics of the silicone modified epoxy resin/polyamide system is studied by DSC experiments and kinetic constants are calculated. The curing mechanism is finally analyzed. Results indicate the silicone modified epoxy resin synthesized by phenyl silicone and E-type epoxy resin can be cured by the reaction between the epoxy group of the silicone modified epoxy resin and the primary amine of the polyamide. The apparent activation energy and frequency factor of curing reaction is 67.555 kJ/mol and $1.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ respectively. This study will provide a theoretical guide for drawing up of the fabrication process of the silicone modified epoxy resin system.

Key words Silicone modified epoxy resin, Cure kinetics, Mechanism analysis, Polyamide

1 引言

环氧树脂具有优良的工艺性能、力学性能和物理性能,可作为涂料、胶黏剂、复合材料树脂基体、电子封装材料等广泛应用于机械、电气、电子、航空、航天等领域,但环氧树脂的耐热性较差,不适于高温使用。为了提高其耐热性,同时改善环氧树脂的防潮、耐水、电气等性能,常采用有机硅材料对其进行改性。为了充分利用材料的性能,针对环氧树脂的固化机理已有

大量的研究,成型工艺比较成熟,有机硅成分的引入对环氧树脂的固化反应特性会产生一定的影响,因而对其进行研究,从而制定合理的固化工艺,对保证材料的性能,推广材料应用很有意义^[1-4]。本文研究了一种有机硅改性环氧树脂的固化反应特性。

2 实验

2.1 原材料

有机硅改性环氧树脂,工业品,西安化工厂;聚酰

收稿日期:2005-07-13;修回日期:2006-04-24

作者简介:郭亚林,1971年出生,博士,主要从事复合材料的研究工作

胺 651[#],工业品,江苏丹徒县长江化工厂;丙酮等。

2.2 性能测试

DSC测试:称取样品 10 mg左右,在 Perkin - Elmer 7系列热分析仪上以 5 /min的升温速率测定,升温范围为室温至 180 ,N₂保护。红外分析实验参照 GB6040—85,测试设备为 938型红外光谱仪。

3 结果与讨论

3.1 有机硅改性环氧树脂的组成分析

图 1为有机硅改性环氧树脂固化前后的 FTIR图。

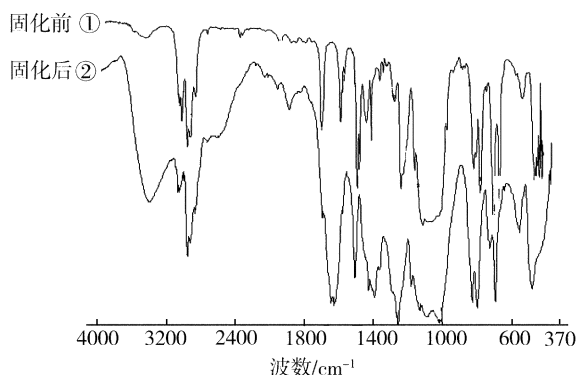


图 1 有机硅改性环氧树脂固化前后的红外谱图

Fig 1 FTIR spectrum of silicone modified epoxy resin before and after curing

在 914 cm⁻¹处为环氧基的吸收峰,在 3 026 cm⁻¹处的吸收峰为环氧次甲基的特征峰;在 1 362 cm⁻¹和 1 182 cm⁻¹处的吸收峰表明其中含有二甲基碳原子;1 509 cm⁻¹是苯环 C=C 伸缩振动吸收峰,845 cm⁻¹为苯环 C—H 面外变形振动吸收峰,这几个峰在固化前后没有变化;1 134 cm⁻¹为醚键伸缩振动吸收峰;1 260 cm⁻¹吸收峰处存在 Si(CH₃)₂结构的变角振动的吸收峰,806 cm⁻¹是 Si(CH₃)₂中 Si—CH₃面内摇摆振动吸收峰;1 047 cm⁻¹可能是链状 Si—O—Si结构中 Si—O—Si骨架振动吸收峰;1 430 cm⁻¹是 Si—Ar 中 Si—C 伸缩振动吸收峰,1 182cm⁻¹则是其变形振动吸收峰^[5]。由以上分析可知,该有机硅改性环氧树脂是由苯基硅树脂与 E型环氧树脂相互反应而合成的,树脂中的环氧基作为活性基团可以用来对其进行固化。

3.2 固化体系的确定

由于有机硅改性环氧树脂中的活性基团是环氧基,经过分析比较,实验选择聚酰胺作为固化剂。为了确定固化剂的用量,实验测得有机硅改性环氧树脂的环氧值为 0.1,约为常用的 E-51环氧树脂(环氧值为宇航材料工艺 2006年 第5期

0.48~0.54)的五分之一。据此进行了不同树脂/固化剂配比的浇铸体的固化实验,结果见表 1。由表 1 确定出树脂与固化剂的配比为 100/10。该体系成型工艺性良好,并可在不低于 25 的室温下于 3 d以内固化。

表 1 固化剂用量

Tab 1 Amount of hardener

配 比	固化物状态 (3 d)
有机硅/环氧/聚酰胺 = 100/8	固化不完全,固化物较软
有机硅/环氧/聚酰胺 = 100/10	固化较完全,固化物较硬,强度高
有机硅/环氧/聚酰胺 = 100/12	固化较完全,固化物较硬,强度较低

3.3 固化反应动力学分析^[6~7]

根据热分析动力学,由 DSC曲线可进行固化反应动力学参数的计算,从而进行其固化机理分析。材料的固化反应速度可表达为:

$$\text{反应速度} = K C_A^a C_B^b \dots C_M^m$$

式中, K 为化学反应速率常数, C 为参加反应物质的浓度。根据阿累尼乌斯方程有:

$$K = Z e^{-E/RT}$$

式中, Z 为频率因子, $a + b + \dots + m = n$ 为反应级数。通过实验求得活化能 E 和频率因子 Z (对于非基元反应为表观活化能和表观频率因子)。

3.3.1 活化能 E

采用不同升温速率可在 DSC曲线上得到不同放热峰,这些放热峰所对应的温度与升温速率满足基辛格(Kissinger)方程,由 DSC实验利用基辛格方程可以求出固化反应的 E_a 。基辛格方程如下:

$$\frac{d(\ln \frac{1}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -E/R$$

式中, β 为升温速率, T_p 为放热峰所对应的温度。

以 $d(\ln \frac{1}{T_p^2})$ 对 $d(\frac{1}{T_p})$ 作图,可得一直线,其斜率为 $-E/R$ 。实验分别测试了升温速率为 5、10和 20 /min时的 DSC曲线,得到了在不同升温速率时 DSC曲线放热峰所对应的温度,由所得数据按基辛格方程绘出图 2,得直线斜率为: -7.9193×10^3 ,则树脂固化反应的活化能 $E_a = 8.31434 \times 7.9193 \times 10^3 = 65.844 \text{ kJ/mol}$ 。同时,实验还采用奥扎娃(Ozawa)方程对树脂体系固化反应的活化能进行了计算。奥扎娃方程为:

$$\lg = C - \frac{0.457E}{RT_p}$$

式中, C 为常数。可见, $\lg \phi$ 与 $1/T_p$ 成线性关系, 直线的斜率为 $-0.457E/R$ 。根据升温速率为 5、10 和 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, DSC 曲线上放热峰所对应的温度可得图 2 所示直线, 直线斜率为: -3.8072×10^3 , 则 $E_a = 8.31434 \times 3.8072 \times 10^3 / 0.457 = 69.266 \text{ kJ/mol}$ 。采用两种方法计算所得的活化能十分接近, 可见, 对树脂体系固化反应活化能的计算是正确的。为了减少误差, 采用两种方法计算结果的平均值作为树脂体系固化反应的活化能, 则 $E_a = 67.555 \text{ kJ/mol}$ 。该反应的活化能相对较高, 说明有机硅成分的引入使环氧基与聚酰胺中胺基的反应变得较为困难。其原因可能是有机硅改性环氧树脂与聚酰胺的分子量都较大, 而树脂中活性环氧基的含量较小, 因而存在较大的位阻效应。

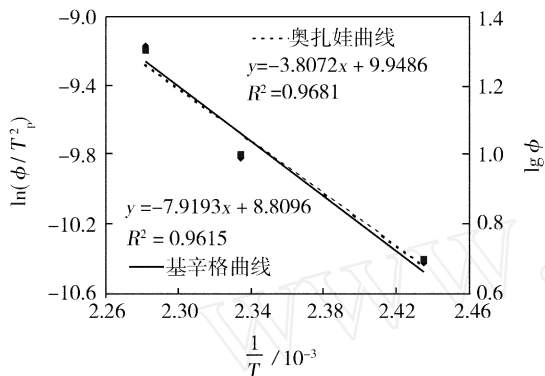


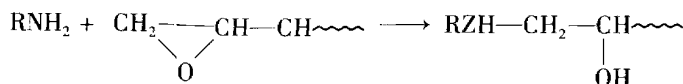
图 2 $\ln(\phi/T_p^2) - 1/T$ 和 $\lg \phi - 1/T$ 曲线

Fig 2 Plot of $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T$ and $\lg \phi$ versus $1/T$

3.3.2 频率因子 Z

根据 E 可由基辛格方程计算出 Z 。

$$\ln Z = \ln E/R + \ln \frac{1}{T_p^2} + \frac{E}{RT_p}$$



固化体系中叔胺吸收峰表明, 当反应温度升高或时间延长, 体系中的部分仲胺可与环氧基发生如

将不同升温速率及其放热峰温度代入上式可得: $Z = 1.57 \times 10^6$ 、 1.27×10^6 、 $1.59 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, 取平均值 $1.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。可见, 该体系固化反应的频率因子较小。

由以上结果可得该体系固化反应的速率常数为:

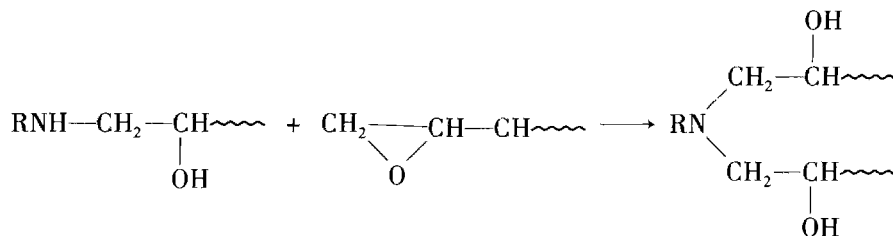
$$K = 1.48 \times 10^6 e^{-67.555/RT}$$

3.4 固化反应机理分析

聚酰胺是由不饱和脂肪酸与多元脂肪酸为主要原料合成的。聚酰胺中能起固化反应的有伯、仲胺基和酰氨基, 它们和环氧基的反应活性是不同的, 再加上氨基上结上了庞大的环体, 所以在室温下它和环氧树脂的固化反应不完全^[3,8-9]。为了准确地分析有机硅改性环氧树脂/聚酰胺体系的固化机理, 对其固化物进行了红外分析。由图 1 中的曲线可以看出, 环氧基在 914 cm^{-1} 处的吸收峰消失了, 但在 3042 cm^{-1} 处, 环氧次甲基的特征峰依旧存在, 说明固化反应后树脂中还残存少量的环氧基, 这是位阻效应使其在室温下无法发生进一步反应的结果; 1023 cm^{-1} 处的吸收峰存在叔胺中 C—N 的伸缩振动; 在 1267 cm^{-1} 和 1094 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 CH—CH 中 O—H 面内变形振动和 C—O 伸缩振动的吸收峰; 在 1581 cm^{-1} 、 726 cm^{-1} 和 1179 cm^{-1} 处的吸收峰说明固化物中还有仲胺存在; 同时, 其他吸收峰表明, 树脂中原有的成分, 如醚键、酰胺基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 Si—O—Si 和 Si—Ar 等依旧存在^[5]。

根据上述分析, 该体系在室温固化过程中, 由于伯胺的反应活性很高, 主要发生伯胺与环氧基之间的固化反应:

下反应, 使反应程度提高^[8-9]:



结合对树脂体系固化反应动力学的研究,有机硅改性环氧 聚酰胺体系固化反应的 E 较高,频率因子较小,说明在环氧树脂中引入有机硅成分对环氧基和胺基的反应有一定阻碍作用,因而在室温条件下主要发生聚酰胺上伯胺与环氧基的反应,环氧基与仲胺的反应需要较长的时间或较高的温度。

4 结论

(1)实验所采用的有机硅改性环氧树脂是由苯基硅树脂与 E 型环氧树脂相互反应而合成的,树脂中含有一定量的环氧基,其环氧值为 0.1。

(2)固化反应动力学分析表明,有机硅改性环氧 聚酰胺体系固化反应的 E 为 67.555 kJ/mol,相对较高,频率因子较小,为 $1.48 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$,说明有机硅成分的引入对环氧基和胺基的反应有一定阻碍作用。

(3)采用聚酰胺可使该树脂在室温下于 3 d 以内固化。固化机理分析表明,固化反应主要发生在有机硅改性环氧树脂的环氧基与聚酰胺的伯胺之间。

参考文献

- 1 陈祥宝等.高性能树脂基体.北京:化学工业出版社,1999
- 2 汪晓东,张强.覆铜箔层压板专用低溴环氧树脂 双氰胺体系的固化反应动力学.高分子材料科学与工程,2003;19(3):79~82
- 3 王德中.环氧树脂生产与应用.北京:化学工业出版社,2001
- 4 郭亚林,梁国正,丘哲明等.某固体发动机壳体外防热涂层研究.宇航材料工艺,2003;33(3):21~24
- 5 钟海庆.红外光谱法入门.北京:化学工业出版社,1984
- 6 刘振海.热分析导论.北京:化学工业出版社,1991
- 7 傅若农,常永福.气相色谱和热分析技术.北京:国防工业出版社,1989
- 8 胡高平,肖卫东.酚醛胺与低分子聚酰胺协同对环氧树脂固化的研究.化学与粘合,2000;(4):163~165
- 9 李桂林.环氧树脂与环氧涂料.北京:化学工业出版社,2003

(编辑 李洪泉)

(上接第 29 页)

4 结论

随着 AS - BOZ 或 TPA 的含量增加,90 下树脂体系黏度降低,适用期长, T_g 升高,具有较好的力学性能,有较高的残碳率、低的质量烧蚀率,高温下能得到的致密的碳层。其中,BA2 - 1 在 90 下黏度为 170 mPa·s,其 T_g 为 250、在 800 下氮气中残碳率为 68%、质量烧蚀率为 23.3 mg/s。BT2 - 1 体系 90 黏度为 110 mPa·s,恒温 4 h 后为 133 mPa·s,其 T_g 为 240、800 下氮气中残碳率为 70%、质量烧蚀率为 20.1 mg/s,高温下同样能得到致密的碳层。

参考文献

- 1 Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Resin transfer moldable phenylethynyl containing imide oligomers Journal of Composite Materials, 2002; 36(19): 2255~2265
- 2 Leibler L. In: Mark H ed Encyclopedia of polymer and technology. New York: Wiley, 1978; 11: 45
- 3 Ishida H, Allen D. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. Polymer, 1996; 37: 4487
- 4 顾宜,钟赤峰,谢美丽.用于 RTM 成型工艺的苯并噁

嗪树脂及其复合材料.复合材料学报,2000;17(4):32

- 5 Xiang H, Gu Y. A novel RTM resin based on benzoxazine. Polymer Composites, 2005; 26(5): 563~571
- 6 Dansiri N, Yanumet N, Ellis J W et al Resin transfer molding of natural fiber reinforced polybenzoxazine composites. Polymer Composites, 2002; 23(3): 352~60
- 7 Ning X, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. J. Polym. Sci. Chem., 1994; 32: 921~927
- 8 Wang Y X, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. Polymer, 1999; 40: 4563~4570
- 9 Brunovska Z, Ishida H. Thermal properties of phthalonitrile functional polybenzoxazines. Thermochimica Acta, 2000; 357~358: 195~203
- 10 Shen Sh B, Ishida H. Synthesis and characterization of polyfunctional naphthoxazines and related polymers. J. A. Polym. Sci., 1996; 61: 1605~1595
- 11 纪凤龙,顾宜.苯并噁嗪树脂烧蚀性能的初步研究.宇航材料工艺,2002;32(1):25

(编辑 吴坚)