

有机硅改性固化剂合成的研究

马永强 黎恒平 (广东省茂名市质量计量监督检测所, 广东 茂名 525000)

摘要: 本论文采用 α,ω -羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS) 和环氧氯丙烷 (ECH) 为原料合成了含端环氧基的聚二甲基硅氧烷 (TEPDMS), 产率达到 84.73%, 然后进一步分别与对-二氨基-二苯基甲烷 (DDM) 和三乙烯四胺 (TETA) 反应, 制得可与环氧树脂发生固化反应的含硅氧烷结构的固化剂 TES-DDM 和 TES-TETA。通过红外光谱手段对合成产物的化学结构进行表征, 结果表明成功合成有机硅改性固化剂。

关键词: 环氧树脂; 改性; 有机硅; 固化剂

Abstract: In this paper, the epoxy-terminated polydimethylsiloxane (TEPDMS) was synthesized from α,ω -hydroxypolydimethylsiloxane (HTPDMS) and epichlorohydrin (ECH) with a yield of 84.73%. Then, it was further reacted with p-diamino-diphenylmethane (DDM) and triethylenetetramine (TETA), respectively. The chemical structure of the synthesized product was characterized by infrared spectroscopy, and the results showed that silicone modified curing agent was successfully synthesized.

Key words: epoxy resin; modification; silicone; curing agent

1 前言

环氧树脂以其高可靠性、低成本、生产工艺简单、适合大规模生产等特点, 占据了整个微电子封装材料 90% 以上的市场^[1-5]。环氧树脂作为封装材料的主要部分, 其介电性能、力学性能、粘接性能、耐腐蚀性能优异, 固化收缩率和线膨胀系数小, 尺寸稳定性好, 工艺性好, 综合性能极佳, 更由于环氧树脂配方设计的灵活性和多样性, 使得能够得到几乎能适应各种专门性能要求的环氧材料, 从而使它在电子电气和 LED 领域得到广泛的应用。

环氧树脂固化后交联密度高, 存在内应力大、质脆, 耐冲击性、耐开裂性和耐湿热性较差等特点, 很大程度上限制了它在某些高技术领域的应用, 所以对环氧树脂的改性成为重要的研究方向。有机硅具有热稳定性好、低表面能、低温柔韧性、耐候、憎水、耐氧化、介电强度高优点。用有机硅改性环氧树脂是近年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和耐热等性能的有效途径, 而有机硅改性固化剂对有机硅改性环氧树脂固化极其重要。

本论文采用端环氧基聚二甲基硅氧烷对常用环氧树脂固化剂改性, 合成制备新型含硅环氧树脂固化剂, 对于环氧树脂性能的提高及其应用将具有一定的研究意义。

2 实验部分

2.1 有机硅改性固化剂的合成和结构表征

2.1.1 引言

本论文的基本思路是通过有机硅合成新的固化剂, 将硅引入到环氧树脂固化物中, 实现改性目的。本论文拟制备一种新的含硅氧烷结构的固化剂, 主要涉及端环氧基硅氧烷的合成及含硅固化剂的合成, 以及最终固化

物的表征。

李拥有、盘毅、谢凯^[6]等人采用端羟基聚二甲基硅氧烷和环氧氯丙烷为原料合成了端环氧基聚二甲基硅氧烷, Soo-Jin Park^[7]等通过将端环氧基聚硅烷和 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 通过热熔融方法合成了一种新的含硅氧烷结构的改性剂 (ETSO-DDM)。

本论文借鉴前人工作, 利用有机硅进行化学改性, 合成有机硅改性固化剂。

2.1.2 原料和实验仪器

α,ω -羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS), 工业品 (5000MPa.s); 环氧氯丙烷 (ECH), 分析纯; $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯; NaOH, 分析纯; 对-二氨基-二苯基甲烷 (DDM), 化学纯; 电热恒温鼓风干燥箱; 傅立叶变换红外光谱仪; 差示扫描量热分析仪 (DSC)。

2.1.3 端环氧基聚二甲基硅氧烷的合成

采用端羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS) 和环氧氯丙烷 (ECH) 为原料合成端环氧基聚二甲基硅氧烷 (TEPDMS)。实验方法如下:

按表 1 用料配方向装有搅拌器、温度计和冷凝回流装置的三颈圆底烧瓶加入端羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS)、环氧氯丙烷 (ECH) 和催化剂 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (占 HTPDMS 质量的 9.3%), 其中环氧氯丙烷用量以化学计量换算。开动搅拌装置升温至一定温度时, 醚化反应一段时间, 滴加适量的 NaOH 溶液, 反应一段时间, 停止反应, 冷却至室温, 添加甲苯溶液和 NaOH 溶液洗涤, 溶解萃取出有机相, 过滤大量的盐和环氧氯丙烷, 得粗产物后, 用大量的蒸馏水洗涤, 去除游离的 Cl 和盐, 取过滤完的有机相, 水洗, 先在常压下蒸去甲苯, 然后在减压下尽量除去甲苯, 得白色黏稠的端环氧基聚二甲基硅氧烷。

反应条件及样品代号列于表 1 中。

本实验主要考虑合成的 TEPDMS 的环氧基含量，孙曼灵指出对未支化的端环氧基的环氧树脂，可按环氧基的含量大致估算其平均相对分子质量，其中环氧值计算及测定采用盐酸丙酮法。

测得产物环氧值和产率列于表 2。

本论文双酚 A 环氧树脂采用 TE-2 号样品为改性剂合成固化物，理由是采用 TE-1 所得的改性环氧硅油的环氧值虽较大，但产率低；采用 TE-3 虽产率高，但环氧值低，分子活性较低。

2.1.4 含硅固化剂的合成

本实验采用自制的 TE-2 常规固化剂号样品对常规固化剂对 - 二氨基 - 二苯基甲烷 (DDM) 和三乙烯四胺 (TETA) 进行改性，制备含硅氧烷结构的固化剂。

2.1.4.1 TEPDMS 与 DDM 反应

将 DDM 在 90℃ 下加热熔融后，然后分别添加质量分数为 3%，5%，7%，13% 的 TEPDMS，控温 140℃ 温度，反应 1h 制得含硅固化剂 TES-DDM。

2.1.4.2 TEPDMS 与 TETA 反应

加热 TETA 至 50℃，然后后分别添加质量分数为 3%，

5%，7%，13% 的 TEPDMS，反应 1h 制得 TES-TETA。

2.1.5 结构表征

2.1.5.1 TEPDMS 的结构表征

用 α, ω -羟基聚二甲基硅氧烷 (HTPDMS) 和端环氧基聚二甲基硅氧烷 (TEPDMS) 制样，测其红外光谱，图谱如下：

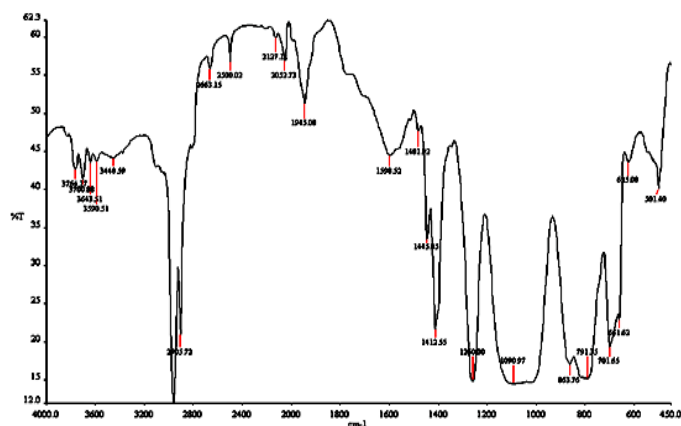


图 1 TEPDMS 的 FT-IR 图

由图 1 可以看出 TEPDMS 在 3400cm⁻¹ 处的 -OH 吸收明显减弱，表明了有一部分的 -OH 参与了反应，而在

表 1 TEPDMS 合成反应条件

序号	代号	HTPDMS (g)	ECH (g)	SnCl ₄	NaOH	醚化温度及时间	闭环温度及时间	碱液浓度 (mol/L)
1	TE-1	51.03	409.91	4.74	16	70℃, 2.5h	60℃ 1.5 h	0.01
2	TE-2	40.10	399.97	3.72	12	70℃ 3h	60℃ 1.5 h	0.01
3	TE-3	33.92	322.91	3.15	10	70℃ 4.5h	60℃ 1.5 h	0.01

表 2 TEPDMS 的环氧值和产率

样品代号	TE-1	TE-2	TE-3
产率 (%)	26	65	84.73
环氧值 (mol/100g)	0.36	0.20	0.14

表 3 TEPDMS 不同加入量改性 DDM/DGEBA 固化物的玻璃化温度

TEPDMS 含量 (wt%)	0	3.24	5.04	7.09	13.10
玻璃化温度 (℃)	100.08	107.15	110.04	108.77	102.16

表 4 TEPDMS 不同加入量改性 TETA /DGEBA 固化物的玻璃化温度

TEPDMS 含量 (%)	0	2.79	5.11	6.94	13.14
玻璃化转变温度 (℃)	103.97	92.6	71.79	117.04	93.94

2905–2980 cm^{-1} 处出现了 CH_2 的吸收峰,这表明了产物的分子链端引进了环氧基。在1260 cm^{-1} 和1090 cm^{-1} 有 $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{SiO}-\text{C}$ 特征吸收峰。

2.1.5.2 含硅固化剂结构表征

TES-DDM 的 FT-IR 图:

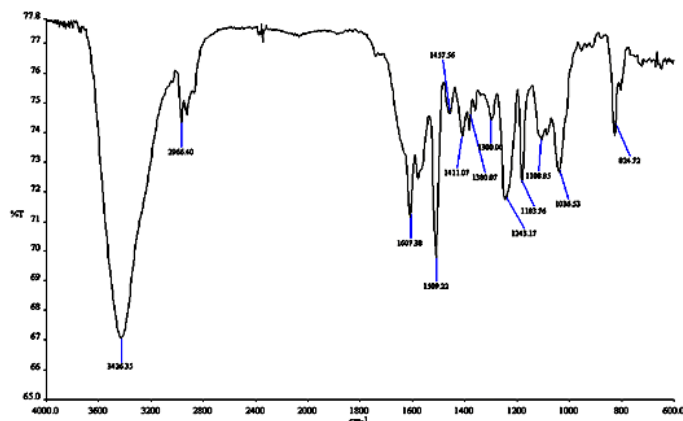


图2 TEPDMS 与 DDM 预聚物 FT-IR 图

图2显示在3200–3335 cm^{-1} 处出现了 $-\text{OH}$ 吸收峰,说明有缩合 $-\text{OH}$ 产生。

TES-TETA 的 FT-IR 图:

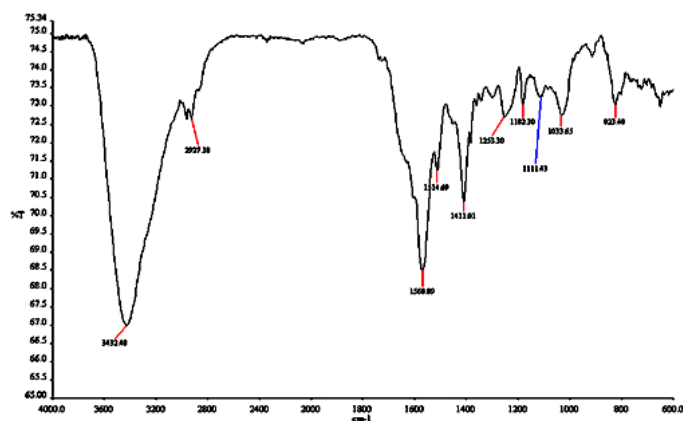


图3 TEPDMS 与 TETA 预聚物 FT-IR 图

图3显示经过改性的含硅固化剂在3200–3400 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,说明端环氧基的环氧基与胺类固化剂发生了反应,发生了开环,并且在3400–3100 cm^{-1} 处有 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰在1650–1560 cm^{-1} 处有 $-\text{NH}_2$ 的变形吸收峰。

2.2 有机硅改性环氧树脂的制备和性能

2.2.1 有机硅改性环氧树脂的制备

制备方法如下:

安装好冷凝管,铁架台,在三颈圆底烧瓶中,将双酚A环氧树脂(DGEBA)加热到70 $^{\circ}\text{C}$,恒温30min。然后往双酚A环氧树脂(DGEBA)中按一定比例加入制备的改性固化剂,搅拌均匀后,倒入模具中固化。样品固化条件,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下于真空控温箱中固化1h,然后在100 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中固化2h。

2.2.2 有机硅改性环氧树脂固化物性能测试

通过DSC分析,考察不同固化剂不同比例TEPDMS改性双酚A环氧树脂的玻璃化温度变化情况。

2.2.2.1 加入不同比例 TES-DDM 固化物的玻璃化温度

璃化转变温度是除热分解温度之外另外一个表示材料耐热性能的一个参数。

从表3的数据可以看出,当TEPDMS的含量从0%增加到5%时,DGEBA固化物玻璃化温度升高,而从5%开始玻璃化温度下降。结果表明硅氧烷链段的引入没有降低体系的玻璃化转变温度,而且还使得体系的玻璃化转变温度有所升高,在TES-DDM固化剂中硅氧烷含量在5%左右时,固化物的玻璃化转变温度达到最大值,提高了10 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2.2 加入不同比例 TES-TETA 固化物的玻璃化温度

由表4所示,TEPDMS不同加入量改性TETA/DGEBA固化物玻璃化温度为波动曲线,在TEPDMS含量为5%时,玻璃化温度最小,在含量为7%左右时,固化物的玻璃化转变温度高于未改性的固化物玻璃化温度。

3 结果和讨论

①用环氧氯丙烷和端羟基聚二甲基硅氧烷合成了端环氧基聚二甲基硅氧烷,得到了不同环氧值的端环氧基聚二甲基硅氧烷产品,产率可高达84.7%;

②以自制的端环氧基硅氧烷为原料,分别与环氧树脂的固化剂DDM和TETA反应合成了新型的含硅氧烷结构的固化剂TES-DDM和TES-TETA;

③通过红外测试,对上述产物进行了结构表征,结果表明硅氧烷链端羟基被环氧基所取代,硅氧烷结构引入了胺类固化剂结构;

④加入制备的特有固化剂对材料玻璃化转变温度有提高。

参考文献:

- [1] 孙曼灵,吴良义,环氧树脂应用原理与技术[M].北京:机械工业出版社,2002.
- [2] 周宁琳.有机硅聚合物导论[M].北京:科学出版社,2004.
- [3] 王春江.有机硅化合物的生产与发展[J].化工科技市场,2001(9):15-17.
- [4] 李光亮.有机硅高分子化学[M].北京:科学出版社,1998.
- [5] 冯圣玉.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [6] 李拥有,盘毅,谢凯.端环氧基聚二甲基硅氧烷的合成及表征[J].精细化工中间体,2004,34(1).
- [7] 吴志高,李世荣,卢军彩.环氧值测定方法的改进[J].武汉化工学院学报,2006,28(1).