

倍半硅氧烷改性 E-51/ DDS 树脂体系的性能研究

Study on E-51/ DDS System Modified by Silsesquioxane
Based on (3-glycidoxypropyl) Trimethoxysilane

刘海林, 马晓燕, 梁国正, 卢婷莉, 葛 强 (西北工业大学, 西安 710072)
LIU Hai-lin, MA Xiao-yan, LIANG Guo-zheng, LU Ting-li, GE Qiang
(Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘要: 用自制的 γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基倍半硅氧烷为改性剂, 对双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂 E-51 进行改性, 两者配比为 60/40 (质量比), 选用等当量的 4, 4'-二氨基二苯砜 (DDS) 为固化剂, 形成环氧-倍半硅氧烷杂化材料。通过凝胶特性曲线、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 以及差示扫描量热方法 (DSC) 研究了该体系的固化反应特性及动力学问题; 初步研究了固化体系的力学性能以及热性能。结果表明, 该体系具有较好的工艺性, 其固化反应的活化能是 48.7 kJ/mol, 体系的热变形温度 (HDT) 达到 200 , 热分解温度达到 442 , 玻璃化转变温度 (T_g) 达到 245 , 比相同条件下的 E-51/ DDS 体系分别高出了 31, 58, 20 , 体系在 800 时热残余量为 25%, 同时其弯曲强度和冲击强度基本保持不变。

关键词: 环氧; 倍半硅氧烷; 固化

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 04-0026-04

Abstract: The E-51 epoxy resin modified by adding 3-glycidoxypropyl polyhedral silsesquioxane cage and using equivalent 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) as the curing agent were studied. The FTIR spectrum, gelation characteristics and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the curing behavior and kinetics of the composites. The mechanical properties of the systems were also considered. The results showed that the cured reaction had lower activation energy $E_a = 48.7 \text{ kJ/mol}$. The heat deformation temperature (HDT), thermal decomposition temperature and glass transition temperature (T_g) of the composite were 200 , 442 and 245 , and were 31 , 58 and 20 respectively higher than that of E-51/ DDS system under the same curing condition. This composite had higher thermal residue, which can be as high as 25% at 800 . The flexural and impact strength were basically unchanged at the same time.

Key words: epoxy; silsesquioxane; cure

有机-无机杂化材料是近年来发展起来的一种新型材料, 它的性能介于传统的有机高分子材料与无机陶瓷材料之间, 同时兼顾有机材料的可加工性、韧性及低成本, 并保留无机材料高的热稳定性、氧化稳定性与优异的力学性能^[1, 2]。

多面齐聚倍半硅氧烷 (Polydehral Oligosilsesquioxane, POSS) 是一有机-无机分子纳米杂化的三维结构, 三维尺寸在 1.5nm 左右, 具有 1-8 个反应性有机基团, 其结构为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, 无机成分介于二氧化硅 (SiO_2) 与硅树脂 (R_2SiO) 之间^[3], 其性能兼具有机和无机化合物的性质。大多数 POSS 单体是单功能性的, 仅含有 1 个反应性基团与 7 个非反应性有机基团, 如图 1 所示。

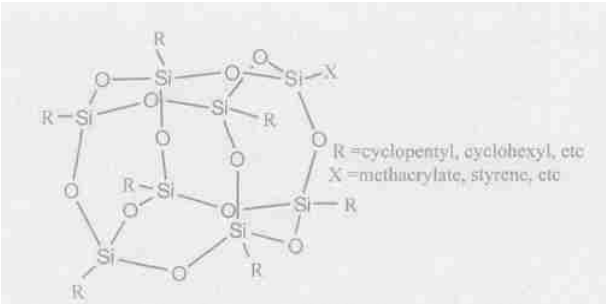


图 1 典型的 POSS 结构

Fig. 1 POSS macromonomer structure

而多功能性 POSS 单体包含 2 个或 2 个以上的反应性基团, 反应性基团包括胺、酯、环氧化物、甲基丙烯酸酯、石蜡、硅烷、苯乙烯、硫醇等。通过改变

这一有机基团与 7 个非反应性基团, 可以形成满足各种要求的 POSS 功能性单体。POSS 使用温度低于陶瓷类材料, 而高于聚合物, 韧性优于无机陶瓷, 因而加工工艺性得到了较大的改善^[4]。正是由于上述性质, 倍半硅氧烷在催化剂领域^[5,6]和高分子材料制备和改性领域^[7,8]逐渐得到重视。

本研究通过 γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷在酸催化下的水解缩聚反应, 合成 γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基倍半硅氧烷。以 4, 4'-二氨基二苯砜 (DDS) 为固化剂, 该倍半硅氧烷可作为添加剂与双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂进行反应固化, 形成环氧-倍半硅氧烷杂化材料。对固化产物的分析表明, 固化物具有较高热稳定性。

1 实验部分

1.1 实验用材料

γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基倍半硅氧烷, 由 γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷、水为原料, 浓盐酸为催化剂以及甲醇为溶剂经过一定的步骤合成, 红外光谱数据 (cm^{-1}): 915 (epoxy group), 1114 (Si-O-Si), 3450 (Si-OH); 粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$): 2800。

双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂, 星辰化工无锡树脂厂生产, 环氧值为 0.48~0.52。

4, 4'-二氨基二苯砜 (DDS), 北京达科思精细化工研究所生产。

1.2 固化试样的制备与性能表征

将环氧 E-51 与 POSS 按照 60/40 (质量比) 于 120~130 的烧杯中混合均匀, 加入等当量的固化剂 DDS, 不断搅拌使其预聚一定的时间后, 浇入预先清理好且涂有脱模剂的模具, 放入真空干燥箱, 在 100 抽真空 15min 左右, 随后放进烘箱按 140 / 2h + 200 / 2h 固化工艺进行固化; 最后在切割机上切割出所需尺寸的试件。

利用 WQF-310 型傅立叶变换红外光谱仪对固化过程进行红外跟踪。

采用 Perkinelmer DSC-7 差示扫描量热分析, 以 3 个不同的升温速率 2, 5 和 10 /min 来计算固化反应的活化能。热稳定性分析采用 TGA Q800 热失重分析仪器, 在氮气环境中, 加热速度为 20 /min, 温度范围为 25~900。用热分解质量损失 5% 时的温度 T_{dec} 与完成 TGA 测定时样品的质量保持百分数, 即残余量来表征固化物的耐热性能。

用 USA TA Instruments DMA Q800 热力学分析仪对试样进行动态力学分析, 标准尺寸为 35mm × 10mm × 2mm。操作频率 1Hz, 升温速率 10 /min。

浇筑体弯曲强度按 GB2570-81 标准测试, 冲击

强度按 GB2571-81 标准测试。

热变形温度 (HDT) 按 ASTM 648-56 测试标准进行测试, 采用自制的热变形温度仪, 其中弯曲应力为 1.82 MPa, 升温速率为 2 /min。

2 结果与讨论

2.1 E-51/POSS/DDS 体系固化反应特性

2.1.1 POSS 在体系中的作用

倍半硅氧烷本身含有环氧基团, 在固化剂的作用下和 E-51 一起进行固化, 这样倍半硅氧烷就以添加剂的形式引入到常规环氧树脂中, 提高其耐热性。另一方面, 倍半硅氧烷中的硅羟基可与环氧树脂中的羟基反应形成 Si-O-C 键, 也可使环氧树脂中的环氧基开环形成羟基, 形成的羟基可继续参加反应。

2.1.2 E-51/POSS/DDS 树脂体系的凝胶特性

凝胶特性是树脂在不同温度下的凝胶时间, 它反映树脂体系反应活性对温度的敏感性。图 2 为固化体系凝胶时间-温度曲线。由图可知, 在 130~190 之间, 凝胶时间随温度变化比较敏感, 温度越高, 凝胶时间越短。

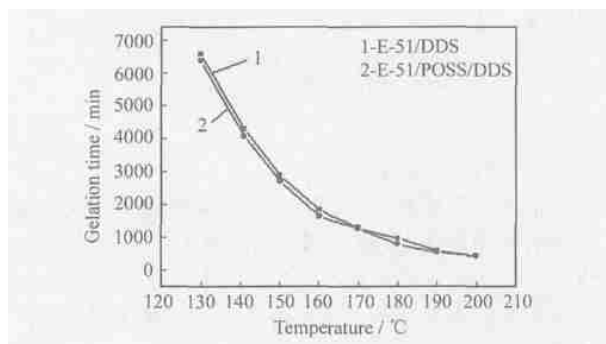


图 2 凝胶时间-温度曲线

Fig. 2 Curve of gelation time vs temperature

对比图 2 两条凝胶时间-温度曲线可知, POSS 的加入不会影响原有 E-51 环氧树脂的加工工艺性, 采用 E-51 环氧树脂的固化工艺进行固化就可以得到很好的效果。

2.1.3 E-51/POSS/DDS 树脂体系固化反应特性

将 γ -(2, 3-环氧丙氧) 丙基聚倍半硅氧烷和双酚 A 环氧树脂按一定比例混合均匀, 加入适量 DDS, 搅拌均匀后加热阶梯固化, 并用红外跟踪固化过程。

图 3 是 E-51 与倍半硅氧烷混合环氧树脂与 DDS 固化反应过程的红外跟踪图。谱图 3a 是 E-51 与倍半硅氧烷 (60/40) 在 140 预聚 10min 后的红外吸收谱图, 图谱中可看到 915 cm^{-1} 处环氧的吸收峰以及 3450 cm^{-1} 处 Si-OH 的吸收峰。图 3b 是杂化树脂在 140 反应 2h 时的红外吸收谱图, 相对于谱图 3a, 其

3450cm⁻¹ 处 Si—OH 的吸收峰下降的幅度高于 915cm⁻¹处环氧基吸收峰的下降幅度, 这可能是由于在这个温度段, Si—OH 主要是与环氧树脂中的羟基进行反应。到 200 ℃ 时, 3450m⁻¹处 Si—OH 的吸收峰同 140 ℃/2h 谱图相比基本没有变化, 可以认为在 140 ℃ 固化时 Si—OH 反应完全, 而且在谱图 3c 上环氧峰基本消失, 所以认为此时反应已进行完全。并且在各谱图中, 1110 cm⁻¹处 Si—O—Si 的吸收峰基本上没有发生变化, 这说明与环氧的反应不影响倍半硅氧烷的笼形结构, 反应只是硅羟基、环氧基团与固化剂之间进行, 形成环氧-倍半硅氧烷有机-无机杂化树脂。

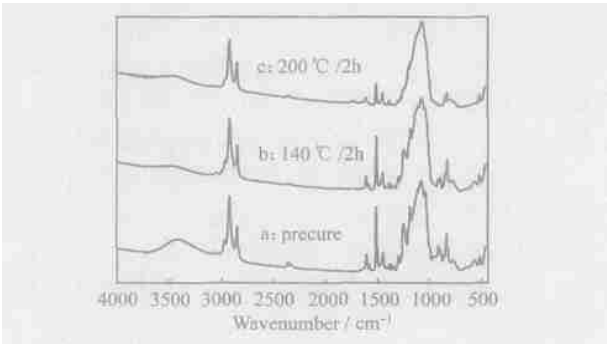


图 3 E-51/POSS/DDS (EPD) 固化体系的红外跟踪图

Fig. 3 FTIR of curing behavior of E-51/POSS/DDS (EPD) system

2. 1. 4 固化反应动力学

示差扫描量热法 (DSC) 是研究树脂固化反应动力学的常用方法, 根据不同升温速率 (β) 下的 DSC 曲线, 找出相应的峰顶温度 (T_p), 然后根据 Kissinger 方程求出表观活化能, 其大小直观地反映了固化反应的难易程度。

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

式中: β 是升温速率 (℃ /min), T_p 是 DSC 曲线的峰顶温度, ΔE 代表反应的活化能 (kJ/mol), R 是理想气体常数, 为 8. 314J/mol · K。

表 1 列出了固化反应在不同的升温速率下, DSC 曲线的开始温度 T_i、峰顶温度 T_p、最终温度 T_f 以及 lnβ, ln(β/T_p²), 1/T_p 数据 (β-T_p 关系表), 由此数据可以作图, 求得活化能, 见图 4。

由表 1 中的数据, 得到其活化能 E_a = 48. 70kJ/mol, 可见 DDS 固化 E-51 与带环氧基团 POSS 环氧树脂体系具有较低的活化能, 在适当条件下, 可达到较高的固化。

2. 1. 5 固化体系的力学性能和热变形温度

表 2 列出了固化体系的力学性能和热变形温度数据。从热变形温度的变化来看, EPD 体系的热变形

温度提高了 31. 0 ℃, 说明 POSS 的加入提高了材料的热性能, 其原因是在 E-51 体系中引入了耐热性较高的有机硅链段造成 EPD 体系整体耐热性的提高。

表 1 E-51/POSS/DDS 体系在不同加热速率下的固化特性 (质量比 60/40, DDS 等当量)

Table 1 The curing behavior of E-51/POSS/DDS at different heating rate

Heating rate / (℃ · min ⁻¹)	T _p / K	ln β	ln (β/T _p ²)	1/T _p / (10 ³ K ⁻¹)
5	477. 1	- 1. 61	11. 86	2. 10
10	490. 20	- 2. 31	11. 56	2. 04
20	498. 00	- 3. 00	11. 32	2. 01

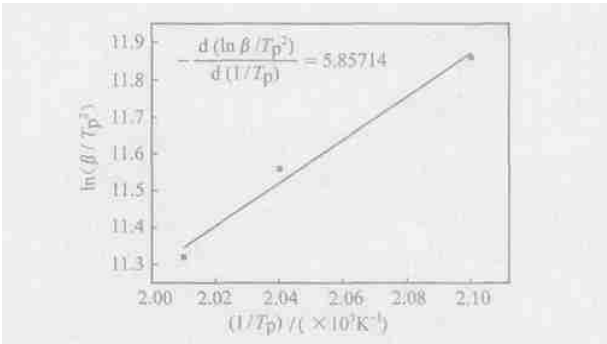


图 4 ln (β/T_p²) 与 1/T_p 的关系图

Fig. 4 The relationship of ln β/T_p² and 1/T_p

表 2 EPD 体系与 E-51/ DDS 体系的力学性能及热变形温度

Table 2 The mechanical properties and heat deformation temperature (HDT) of EPD and E-51/ DDS systems

	Tensile strength / MPa	Impact strength / (kJ · m ⁻²)	HDT /
EPD*	79. 4	16. 0	200. 0
E-51/ DDS*	81. 0	17. 8	169. 0

* Cure processing: 140 ℃/2h + 200 ℃/2h

由表 2 可知, E-51/POSS/DDS 固化体系的弯曲强度为 79. 4MPa, 冲击强度为 16. 0kJ/m²。而在相同固化剂配比与固化条件下, E-51/DDS 的固化物的弯曲与冲击强度分别为 81. 0MPa 与 17. 8kJ/m²。这说明随着 POSS 作为添加剂的加入, 在固化产物热性能提高的同时, 并没有大幅度降低其力学性能。

2. 1. 6 固化物的热稳定性分析

图 5 是 E-51/DDS 固化体系与 EPD 固化体系固化物的 TGA 曲线。热分解温度 T_{dec} 是 TGA 曲线上质量损失 5% 时的温度, 从图中可以看出, 环氧树脂 E-51 用 DDS 固化, 其 T_{dec} 约为 384 ℃, 而 EPD 体系固化产物 T_{dec} 为 442 ℃。这是由于材料的 T_{dec} 主要是由

其化学结构所决定的，如键能、分子内缺陷以及与环氧树脂中的羟基反应形成 Si—O—C 键；另一种是与环氧树脂中的环氧基开环形成的羟基仍可继续反应及键之间的相互反应性等因素决定的，一般而言，键能越大，热稳定性就越高，Si—O，C—C，Si—C 共价键的键能分别为 422.5, 347, 334.7 ~ 342.7 kJ/mol。当固化物中含有环氧基倍半硅氧烷时，一方面，固化物中存在键能较大的 Si—O 键与 Si—C 键，另一方面，环氧基倍半硅氧烷分子中含有笼形无机类似 SiO₂ 结构，这就提高了材料的热稳定性，这两个因素的综合使得其热分解温度升高。同时从 TGA 曲线还可以看到，加入定量的 POSS 之后，800 时的残余量为 25.0% 左右，而同样固化工艺的 E-51/DDS 固化产物在 800 时的残余量为 10.0% 左右，热残余量的变化也说明材料的热稳定性的提高。

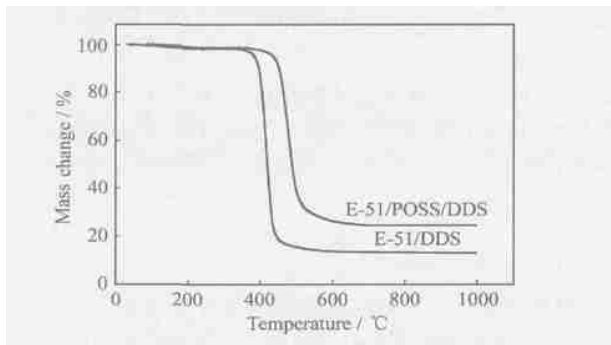


图5 E-51/DDS 与 E-51/POSS/DDS 固化体系固化物的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curve of E-51/POSS/DDS and E-51/DDS systems

2.1.7 固化物动态力学分析

图 6 是 EPD 体系固化产物的储能模量与损耗角正切随温度的变化曲线图。除了对 60/40 (质量比) POSS 的体系 (体系 1) 进行表征外，还对添加 50/50 的体系 (体系 2) 进行了动态力学分析。从图 6a 中可以发现，常温下体系 1 和体系 2 的储能模量分别达到了 2170MPa 和 2420MPa，较相同固化工艺的 E-51/DDS 体系的储能模量略有提高，而在高温区，储能模量增加的比较大，以 250 为例，未改性体系的储能模量为 38.6MPa，而体系 1 和体系 2 的储能模量分别达到了 350MPa 和 1909MPa。从图 6b 中可知，体系 1 和体系 2 的 T_g 分别达到了 245 和 268，而相同固化工艺和测试条件的 ED 体系 T_g 为 225。因为 EPD 环氧树脂固化体系在聚合阶段发生时，连接在立体笼形无机框架上的环氧基团和 E-51 环氧树脂一起与固化剂发生反应，同时 POSS 中存在的羟基也能够与固化剂发生反应，使无机刚性的笼形结构能够参与反应而连接在链段上，而且 POSS 由于带有多个反应性的侧

链，使得固化体系的交联密度必然上升，有利于储能模量和玻璃化转变温度升高。无机立体结构单元的存在也使得聚合物分子在加热过程中的链段运动受到了限制，位阻变大，也有利于玻璃化转变温度的提高。

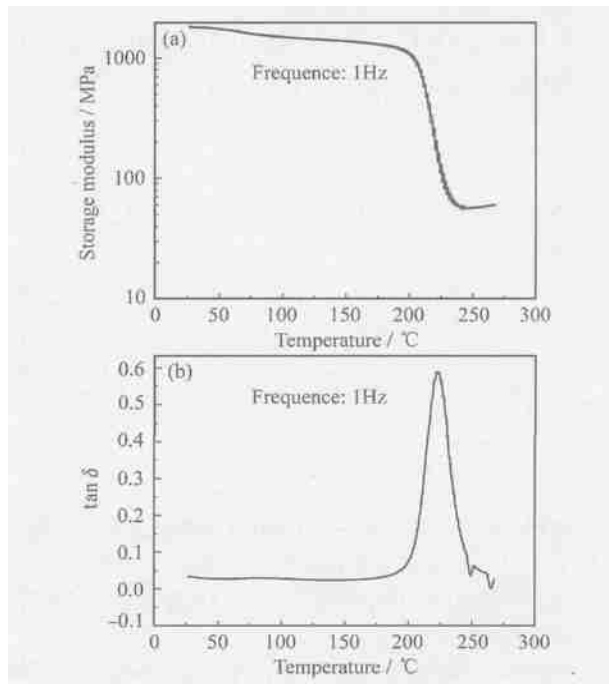


图6 EPD 体系和 ED 体系的 DMA 分析

(a) 储能模量与温度的关系曲线; (b) 损耗角正切与温度的关系

Fig.6 The DMA tests of EPD and ED systems

(a) storage modulus as a function of temperature;

(b) tan δ as a function of temperature

3 结论

(1) 通过 FT-IR 与 DSC 对固化反应进行了分析，固化反应的活化能 $E_a = 48.7 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) TGA 固化物的热性能结果表明，与 DDS 固化环氧固化物相比，此固化物具有较高的热变形温度，热分解温度和较高的热残余量。EPD 浇铸体的热变形温度 T_g 达到 200，质量损失 5% 时，固化物的 T_g 为 442，800 左右热残余量达到 25%，较相同条件下 E-51/DDS 体系的固化物分别提高了 31，58 和 115%。

(3) E-51/POSS/DDS (EPD) 环氧树脂体系储能模量比相同条件下 E-51/DDS 体系的储能模量高，玻璃化转变温度 T_g 较相同条件下 E-51/DDS 体系提高了 20。

参考文献

- [1] BANLEY RH, ITOHM, SAKAKIBARA A, et al. Silsesquioxanes [J]. Chem Rev, 1995, 95: 1409-1430.

(下转第 54 页)

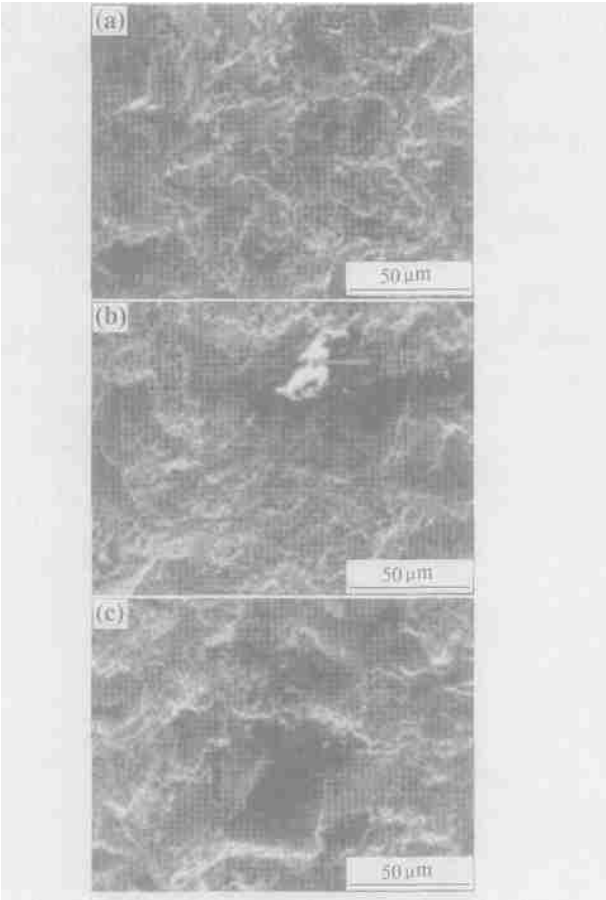


图 6 90 玫角下的涂层表面 SEM 形貌

Fig. 6 Surface morphology of coatings after erosion wear at 90° jet angles (a) HEPJet; (b) DJ-2700; (c) JP-5000

(3) 在 30 冲蚀磨损条件下, WC-Co 涂层的失效行为表现为疲劳剥落和微切削两种特征; 在 90 玫角下, WC-Co 涂层的失效主要是垂直表面的磨粒冲击力导致涂层疲劳剥离。

(4) 超音速等离子喷涂和超音速火焰喷涂都是通过大幅度提高喷涂颗粒的速度来获得高质量的涂层, 但超音速等离子喷涂射流参数调解范围宽, 既可喷涂低熔点的金属材料, 也可喷涂高熔点的各种陶瓷材料。相对而言, 超音速火焰喷涂由于其射流温度低, 难以喷涂一些难熔金属和陶瓷, 且由于消耗的燃气量巨大, 其喷涂成本也高于超音速等离子喷涂。因此超音速等离子喷涂技术以其高科技含量和突出的综合性能, 显示出强大的生命力和良好的推广应用前景。

参考文献

[1] 纪岗昌, 李长久, 王豫跃, 等. 喷涂工艺条件对超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层冲蚀磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2002, 22 (6): 424- 430.

[2] 李诗卓, 董祥林. 材料的冲蚀磨损与微动磨损 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987. 48- 90.

[3] YOURONGLIU, TRAUGOTTE FISCHER, ANDREW DE -

NT. Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/ titania coatings microstructure, mechanical properties and abrasion behavior [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167 (7): 68- 76.

[4] 纪岗昌, 王豫跃, 李长久, 等. 超音速火焰喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层冲蚀磨损特性 [J]. 西安交通大学学报, 2000, 34 (5): 59 - 64.

[5] 王引真, 孙永兴, 曹文军. 超音速火焰喷涂工艺参数对涂层孔隙率和耐冲蚀性能的影响 [A]. 李长久, 徐可为. 第五届全国表面工程学术会议论文集 [C]. 西安: 中国机械工程学会表面工程分会, 2004. 168- 171.

[6] 张清. 金属磨损和金属耐磨材料手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 79- 85.

[7] 朱子新, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂 Fe-Al/ WC 复合涂层的摩擦学特性 [J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (3): 175- 177.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50005024)

收稿日期: 2004-07-07; 修订日期: 2004-12-29

作者简介: 王海军 (1956-), 男, 高级工程师, 目前主要从事热喷涂技术设备及工艺研究. 联系地址: 北京市杜家坎 72 号, 装甲兵工程学院材料系 (100072)。

* * * * *

(上接第 29 页)

[2] JANG J, BAE J, KANG D. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1, 4-butanediol [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 82: 2310 - 2318.

[3] FEHER F J, WELLER K J. Polyhedral aluminosilicates as models for aluminosilicates: unique synthesis of anionic aluminum/ silicon/ oxygen frameworks [J]. Organometallics, 1990, 9: 2638- 2640.

[4] GIANNELIS E P, SHAH D, SCHMIDT D. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites [J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2002, 6: 205- 212.

[5] PAOLO P PESCARONA, ANTHONY F MASTERS. Osmium silsesquioxane as model compound and homogeneous catalyst for the dihydroxylation of alkenes [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 220: 37- 42.

[6] MURUGAVEL R, VOIGT A. Hetero and metasiloxanes derived from silanediols, disilanols, silanetriols, and trisilanols [J]. Chem Rev, 1996, 96: 2205- 2236.

[7] TEGOU E, BELLAS V. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) acrylate copolymers for microfabrication: properties and formulation of resist materials [J]. Microelectronic Engineering, 2004, 73-74: 238- 243.

[8] LICHTENHAN J D, YOSHIKO A OTONARI. Linear hybrid polymer building blocks: methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers [J]. Macromolecules, 1995, 28: 8435- 8437.

收稿日期: 2004-08-23; 修订日期: 2005-01-09

作者简介: 刘海林 (1979-), 男, 硕士, 从事杂化材料领域的研究, 联系地址: 西北工业大学理学院应用化学系 (710072)。