

聚己内酯/聚硅氧烷/环氧树脂复合体系的形态和耐热性能

Morphology and Thermal Properties of Polycaprolactone/
Polydimethylsiloxane/ Epoxy Resin Composites

宋江选^{1,2}, 刘平桂¹, 赫丽华¹, 梁兴泉², 李克文², 唐忠峰³

(1 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 3 广西工学院 生物与化学工程系, 广西 柳州 545006)

SONG Jiang-xuan^{1,2}, LIU Ping-gui¹, HE Li-hua¹,
LIANG Xing-quan², LI Ke-wen², TANG Zhong-feng³

(1 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3 Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, Guangxi, China)

摘要: 利用 OH 与 NCO 的亲核加成反应, 直接合成出端硅氧基封端的聚己内酯-聚二甲基硅氧烷(PCL-TESi/PDMS-TESi)。利用合成出的 PCL-TESi/PDMS-TESi 对环氧树脂进行复合改性, 通过 sol-gel 技术及胺类固化剂与环氧基的交联作用固化复合体系。利用扫描电镜(SEM)、热失重分析(TGA)及在甲苯中的溶胀试验对不同含量的 PCL-TESi/PDMS-TESi 的复合材料进行了研究。结果表明, 随着 PCL-TESi/PDMS-TESi 含量的增加, 体系的交联密度下降。SEM 结果表明, 此复合体系微观上存在着两相结构, 聚己内酯和聚硅氧烷柔性链的引入可显著改善环氧树脂的脆性。当环氧树脂与 PCL-TESi/PDMS-TESi 以 1:1 (质量比) 比例复合时, 可显著提高体系的耐热性和柔韧性, 其 5% 失重时的热分解温度可达 310.2 °C, 比纯环氧树脂固化体系提高了 144.4 °C。

关键词: 环氧树脂; 端硅氧烷基聚己内酯; 端硅氧烷基聚二甲基硅烷; 形貌; 耐热性

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)07-0025-04

Abstract: Epoxy resin was modified with triethylsiloxane-terminated polycaprolactone-polydimethylsiloxane, which was directly synthesized *via* OH and NCO nucleophilic addition reaction. The modified system was cured with amino curing agent *via* amino-glycidyl reaction and sol-gel process. The cured system was characterized by FT-IR, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry analysis (TGA) and swelling in toluene. The results showed that the crosslinking network density decreased with the increasing of the PCL-TESi/PDMS-TESi, and the toughness was also greatly improved by the elastomer particles, which was formed by flexible chain Si-O and C-O . And in TG analysis, the characteristic decomposition temperature at 5% mass loss was evidently increased from 155.8 °C of pure epoxy to 310.2 °C with PCL-TESi/PDMS-TESi EP= 1:1 (mass ratio).

Key words: epoxy resin; PCL-TESi; PDMS-TESi; morphology; thermal property

近年来, 利用聚硅氧烷改性环氧树脂引起人们极大的关注。聚硅氧烷具有卓越的柔性和耐高温性, 用聚硅氧烷来改性环氧树脂能有效改善环氧树脂的柔韧性和耐高温性, 又能保持环氧树脂基体原有特性^[1-3]。然而受自身溶解参数的影响, 聚硅氧烷与环氧树脂相容性差, 难于分散, 在固化前易形成两相分离结构, 材料不能充分发挥二者的优良性能^[4]。利用带有活性端基, 如端 OH , NH_2 或 COOH 的聚硅氧烷来改性

环氧树脂^[5-7], 利用活性基团与环氧树脂的 -OH 、环氧基反应, 生成接枝或嵌段共聚物, 可显著改善二者的相容性。聚己内酯溶解度参数和环氧树脂相近, 两者相容性良好, 利用带有端烷氧烷基的聚己内酯和聚硅氧烷与环氧树脂来形成三元复合体系的研究文献报道很少。

用自制^[8, 9]的端硅氧烷基聚己内酯(PCL-TESi)和端硅氧烷基聚二甲基硅氧烷(PDMS-TESi), 以不同

比例与环氧树脂预聚, 利用 sol-gel 制备了聚己内酯/聚硅氧烷/环氧树脂复合材料, 并对材料固化后在甲苯中的溶胀性能进行了分析, 同时利用 SEM 研究了复合体系的微观形貌, 用 TGA 研究了体系的耐热性能, 讨论了不同含量的 PCL-TESi/ PDMS-TESi 对复合体系微观形貌和耐热性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

环氧树脂 EP: 双酚 A-二缩水甘油醚(DGEBA), E-20, 无锡树脂厂, 使用前配成 50% (质量分数, 下同) 的甲苯溶液; 聚己内酯二元醇(PCL-210, 羟值= 112.9 mg KOH/g) 为 Daicel 公司产品; -羟丙基聚二甲基硅氧烷(PDMS, 羟值= 44.89mg KOH/g) 为 Degussa 公司产品; 三乙氧硅丙基异氰酸酯(ICPTES, Shin-Etsu 化学公司)、固化剂 Aradur 250(活泼氢当量为 95, Huntsman 公司)、二丁基二月桂酸锡(DBTDL, 化学纯) 及其他溶剂(化学或分析纯) 等直接使用。

1.2 PCL-TESi/ PDMS-TESi 的制备

称取 60.0g PCL-210, 10.0g PDMS 置于三口烧瓶中, 油浴加热至 110 左右, 真空干燥 2h, 降温至 65 , Ar 保护下加入适量 DBTDL, 滴加等当量的 ICPTES, 滴加完成后继续反应, 直至用红外光谱检测体系中 NCO 特征吸收峰完全消失后停止反应, 冷却至室温。密封待用。

1.3 试样制备

按表 1 比例将 EP, PCL-TESi/PDMS-TESi, Aradur 250 固化剂等物质搅拌均匀, 倒入 Teflon 样品盒中, 在室温条件下固化 7d。

表 1 样品中各物质的组成

Table 1 The composition of substance in the cured film			
No	PCL-TESi/ PDMS-TESi / g	EP / g	Aradur 250/ g
0	0	100	19
1	10	90	17.1
2	20	80	15.2
3	30	70	13.3
4	40	60	11.4
5	50	50	9.5

1.4 测试

样品的红外光谱测试(FT-IR) 采用 Magana 750 红外光谱仪测试, 分辨率 4cm⁻¹, 32 次扫描; 热失重分析采用 TGA 951 型热分析仪测试, 25~ 700 , 升温速率 10 /min, N₂ 气氛; SEM 采用 JSM 5600LV 扫描电子显微镜, 液氮中脆断制样, 在断口表面喷金后进行形貌观察。

溶胀度的测定参照文献[10] 的方法测定。称取 20mm 10mm 样品(质量 m_p), 置于 50mL 甲苯溶液中常温密封条件下浸泡, 15d 后取出, 称量至质量(m_s) 无变化。溶胀度 $Q = \frac{m_s - m_p}{m_p}$ 按计算。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 中 a, b, c 分别为纯 ICPTES, PCL/ PDMS (6 1 质量分数的混合物) 以及 ICPTES 与 PCL/ PDMS 混合物的反应产物 PCL-TESi/ PDMS-TESi 的 FT-IR 图。a 谱线中 2270cm⁻¹ 为 ICPTES 的 NCO 的特征吸收峰, 1080, 1164cm⁻¹ 分别归属于 Si-OCH₂CH₃ 的对称和不对称伸缩振动吸收峰; b 谱线上 3530cm⁻¹ 宽散吸收峰归属于 PCL 和 PDMS 的端 OH 的特征吸收峰。当具有端 OH 的 PCL 和 PDMS 与 ICPTES 反应后(图 1c), NCO 在 2270cm⁻¹ 的强吸收峰和 OH 在 3530cm⁻¹ 吸收峰消失, 而在 3370cm⁻¹ (NH 的伸缩振动吸收峰) 和 1730cm⁻¹ (C=O 吸收峰) 出现新的吸收峰, 这说明 NCO 与 OH 发生了反应生成了新的 NHCOO 基团, 此外在 1170 cm⁻¹ 和 1080cm⁻¹ 出现 Si-OCH₂CH₃ 的特征吸收峰, 说明已将 PCL 和 PDMS 端硅氧烷化。

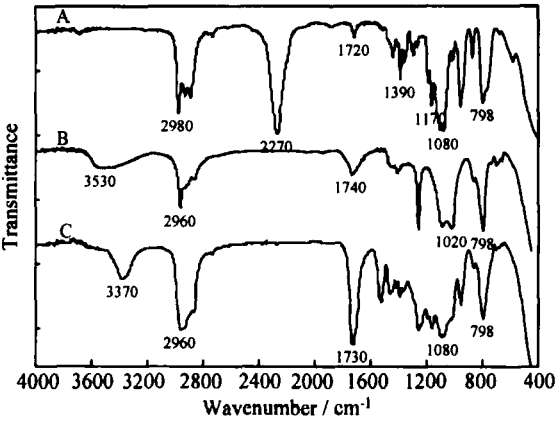


图 1 ICPTES(a), PCL/ PDMS(b) 和 PCL-TESi/ PDMS-TESi (c) 的 FT-IR 对比图

Fig. 1 FTIR spectra of (a) ICPTES, (b) PCL/ PDMS and (c) PCL-TESi/ PDMS-TESi

2.2 固化体系在溶剂中的溶胀性能

固化体系的溶胀度直接反映体系的交联密度的变化情况。从图 2 可以看出, 随着复合体系中 PDMS-TESi/PCL-TESi 含量的增加, 体系的溶胀度增大, 即整个复合体系的交联密度下降。这可能是由于 PCL-TESi 和 PDMS-TESi 主链结构为 Si-O 和 C

O 柔性链, 这些柔性链在甲苯中很容易溶胀; 此外, 虽然 PCL-TESi 和 PDMS-TESi 的端- $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 可以通过自身的缩合交联形成网络结构(见式 (1)), 但这些柔性链的存在在一定程度上破坏了环氧树脂-胺固化体系, 使原有的三维网络结构致密性下降造成的^[11]。因此, 随着复合体系中 PDMS-TESi/ PCL-TE-Si 含量增加, 体系的交联密度呈下降趋势。

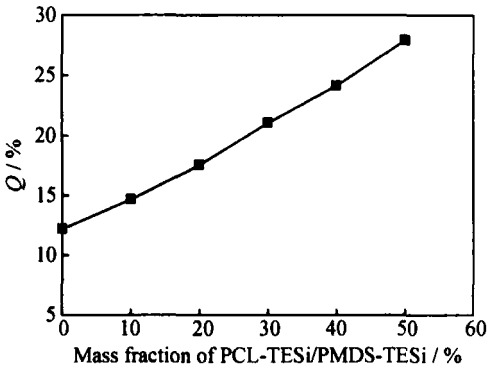


图 2 复合材料的溶胀度 Q 与 PCL-TESi/ PDMS-TESi 含量关系图
Fig. 2 Swelling ratio Q vs PCL-TESi/ PDM S-TESi in the composite

2.3 形貌分析

图 3 为不同含量的改性环氧树脂的 SEM 照片。从图中可以明显看出, 未改性的环氧树脂(图 3a) 断面比较平滑, 呈现均相, 且断裂发生在同一方向, 属于典

型的脆性断裂。图 3b- f 为改性后复合体系的断面, 与纯环氧树脂相比, 断面趋于圆滑, 断裂方向趋于分散, 总体上都呈现韧性断裂^[12, 13]。图 3b- f 显示复合材料断面呈现两相结构, 即 PDMS-TESi/ PCL-TESi 形成的 岛 相均匀的分散在环氧树脂的基体中, 随着含量的增加, 岛 相的相畴尺寸逐渐变大。这是因为, 尽管体系中 PDMS-TESi/ PCL-TESi 的-CONH-和-Si-OC₂H₅基团可与环氧发生物理甚至是化学作用, 但伴随着环氧树脂固化反应的进行, 由于热力学的作用使 PDMS-TESi/ PCL-TESi 与环氧网络发生相分离, 并自身发生团聚, 形成 Si O Si 网络, PCL 分子链则均匀的包容在 Si O Si 网络中, 形成弹性体颗粒。这些弹性体颗粒具有引发和中止银纹的双重作用, 致使多重银纹不至于迅速发展成为裂缝而断裂, 从而达到降低内应力和增韧效果。当 PDMS-TESi/ PCL-TESi 含量的增加时, 一方面导致 EP 网络交联密度下降, 造成了 岛 相相畴尺寸增大, 另一方面 CONH 和 SiOC₂H₅ 含量随之增大, 与环氧的相互作用力进一步增强, 此时当环氧树脂固化时, PCL 链段的 Si O Si 网络已不能与环氧网络分离, 二者形成互穿网络(IPN) 结构, 从而导致在图 3e, f 相界面面积增大, 二者的结合力增强, 产生了互穿网络的 强迫互溶 和 协同效应^[14- 16]。

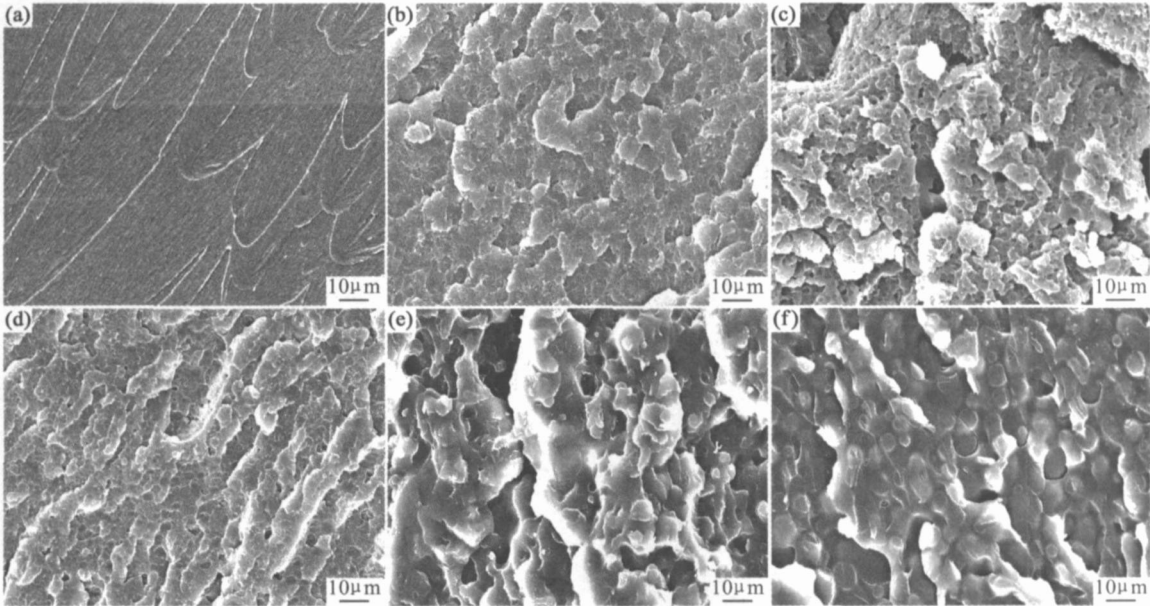


图 3 不同含量 PCL-TESi/ PDM S-TESi 的 SEM 图
(a) No 0; (b) No 1; (c) No 2; (d) No 3; (e) No 4; (f) No 5
Fig. 3 Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of PCL-TESi/ PDMS-TESi/ EP system with different PCL-TESi/ PDM S-TESi mass fraction
(a) No 0; (b) No 1; (c) No 2; (d) No 3; (e) No 4; (f) No 5

2.4 复合体系的耐热性能

热失重分析(TGA) 及微分热失重(DTG) 是表征

材料耐热性能和热分解机理的常用方法。图 4 为样品 No 0- No 5 的 TGA 及 DTG 曲线, 其中 DTG 的数据

是根据 TGA 的测试结果, 用 Origin 7 软件处理得到的。从图中可以看出, 当加入不同含量的 PDMS-TESi/PCL-TESi 时, TGA 和 DTG 曲线发生了明显变化, 这说明与纯环氧树脂相对比, 热降解机理已发生了变化。纯环氧树脂固化体系有两个明显的失重峰, 在 100~200 有一个较为缓慢的失重过程, 这可能是环氧体系中一些未完全固化分子分解所致, 在 300 以后失重明显加快, 在 440 左右失重率达到最大, 这是由于环氧树脂的交联网络受到破坏所致。改性后的 No 1, No 3 的 TGA 和 DTG 曲线类似, 二者在 DTG 曲线在 100~200 也存在一个宽散的失重峰, 且失重速率比纯环氧要快, 与纯环氧树脂相比初始分解温度 (这里定义 5% 为初始热分解温度) 反而降低, 这可能是由于下述原因造成的: 虽然这时在体系中已存在着有机硅, 但此时有机硅网络还没有形成, 在初始阶段由于 PCL 自身的耐温性能较差所致。当 PDMS-TESi/PCL-TESi 与 EP 以 1:1 复合时, 初始热分解温度大大提高, 达到 310.2。这是由于 Si-O 的键能要远大于 C-C, C-O 的键能, PDMS-TESi/PCL-TESi 和环氧树脂形成互穿网络, 起到协同作用, 因此使改性环氧树脂材料的初始分解温度大幅度提高。

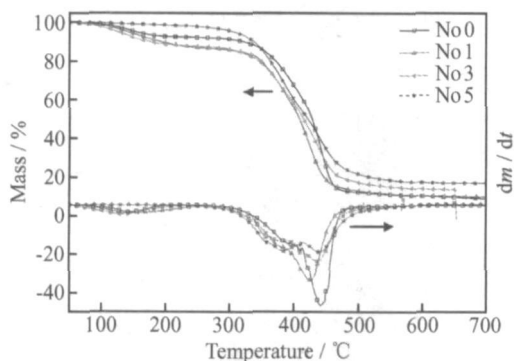


图 4 不同含量的 PDMS-TESi/PCL-TESi 的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 4 TGA and DTG curves for PDMS-TESi/PCL-TESi/EP with different PDMS-TESi/PCL-TESi mass fraction

3 结论

(1) 在聚己内酯/聚硅氧烷/环氧树脂复合体系中存在两相结构, PDMS-TESi/PCL-TESi 岛相的存在对体系起到增韧作用, 且随着含量的增加, 由于岛相相畴增大, 两相间作用力增强, 相容性提高, 产生了互穿网络的强迫互溶和协同效应。

(2) 当 PDMS-TESi/PCL-TESi 与 EP 以 1:1 混合固化时, 复合体系的柔韧性和耐高温性能都得到明显改善, 改性后体系的 5% 热分解温度可由纯环氧的 155.8 升高到 310.2。

参考文献

- [1] 孙文兵. 环氧树脂的聚硅氧烷改性研究进展[J]. 涂料技术与文摘, 2006, 27: 5-9.
- [2] AHMAD S, GUPTA A P, SHARMIN E, et al. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints [J]. Progress in coating, 2005, 54: 248-255.
- [3] TONG J, BAIR R, ZOU Y, et al. Flexibility improvement of epoxy resin by using polysiloxanes and their derivatives [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52: 1373-1381.
- [4] 侯庆普, 黄英, 余云照. 聚硅氧烷共聚改性环氧树脂体系的制备、形态与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(5): 45-50.
- [5] LIN S T, HANG S K. Thermal degradation study of siloxane DGEBA epoxy copolymer [J]. European Polymer Journal, 1997, 33(3): 365-373.
- [6] 张斌, 刘伟区. 有机硅改性环氧树脂的合成和性能研究 [J]. 广州化学, 2002, 27(1): 6-9.
- [7] LESS S S, KIM S C. Morphology and properties of polydimethylsiloxane modified epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64: 941-955.
- [8] LIU P, HE L, DING H, et al. Morphology of epoxy resin modified with silyl crosslinked urethane elastomer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97: 611-619.
- [9] 赫丽华, 刘平桂, 丁鹤雁. 聚己内酯/环氧树脂/SiO₂ 杂化材料的制备和性能 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 71-76.
- [10] SCHAPMAN F, COUVERCELLE J P, BUNEL C. Low molar mass polybutadiene made crosslinkable by the introduction of silane moieties via urethane linkage: Synthesis and kinetic study [J]. Polymer, 1998, 39: 965-973.
- [11] MESSORI M, TOSELLI M, PILATI F, et al. Synthesis and characterization of silica hybrid based on poly(ϵ -caprolactone-*b*-perfluoropolyether-*b*-caprolactone) [J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 1129-1136.
- [12] XU K, CHEN M, ZHANG K, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer [J]. Polymer, 2004, 45(4): 1133-1140.
- [13] 常鹏善, 左瑞霖, 王汝敏, 等. 一种液晶环氧树脂增韧环氧树脂的研究 [J]. 高分子学报, 2002, (5): 682-684.
- [14] HSIEH K H, HAN J L, YU C T, et al. Graft interpenetrating polymer networks of urethane-modified bismaleimide and epoxy (): mechanical behavior and morphology [J]. Polymer, 2001, 42: 2491-2500.
- [15] RATNA D, SMION G P. Thermomechanical properties and morphology of blends of a hydroxyl functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin [J]. Polymer, 2001, 42: 8833-8839.
- [16] HE S, CHUNG Y, CHAN C, et al. Function and performance of silicone copolymer. Part . Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A [J]. Polymer, 2000, 41: 3263-3272.

基金项目: 航空基金科学基金资助项目(04H21009)

收稿日期: 2007-01-17; 修订日期: 2007-04-02

作者简介: 宋江选 (1981-), 男, 硕士, 主要从事高分子材料方面的研究. 联系地址: 广西大学化学化工学院(530004)。