

四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的制备及性能研究

The Preparation and the Properties of Hydroxyl Silsesquioxane/Epoxy Resin Composites

张万里, 宋江选, 陈广新, 李齐方

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

ZHANG Wan-li, SONG Jiang-xuan, CHEN Guang-xin, LI Qi-fang
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of
Chemical Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 采用环己基三氯硅烷为反应物, 乙腈为溶剂, 通过水解缩合反应合成出纯净的环己基六聚笼型倍半硅氧烷, 通过 FT-IR, ^{29}Si -NMR 对其结构等进行了表征; 通过将合成的环己基笼型硅氧烷进行水解, 生成了一种新的带有稳定羟基的硅氧烷, 并对产物进行了表征; 用带有稳定羟基的硅氧烷对环氧树脂进行改性, 并对所形成的复合材料的热稳定性、介电性、表面疏水性进行了研究, 结果显示随着加入的四羟基多面体倍半硅氧烷的量的增加, 复合体系的热稳定性、介电性能、表面疏水性得到明显改善。

关键词: 环己基笼型硅氧烷; 四羟基多面体倍半硅氧烷; 接触角; 介电常数

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0087-04

Abstract: Cyclohexyl silsesquioxane was synthesized by the hydrolytic condensation of cyclohexyl trichlorosilane in acetonitrile, and characterized by FT-IR and ^{29}Si -NMR. The hydroxyl silsesquioxane was prepared by adding NH_4OH to the solution of cyclohexyl silsesquioxane in THF by controlling the suitable reaction condition, such as reaction time and the temperature. Epoxy resin was modified with hydroxyl silsesquioxane, and the thermal properties, dielectric properties and the hydrophobicity of the composites with different content of hydroxyl silsesquioxane were investigated with thermogravimetric analysis (TGA), dielectric constant and contact angle analysis. It was experimentally shown that the thermal stability, the dielectric properties and the the hydrophobicity of the composites were improved with the increase of the content of hydroxyl silsesquioxane.

Key words: cyclohexyl silsesquioxane; hydroxyl silsesquioxane; contact angle; dielectric constant

环氧树脂具有很多优点, 如机械强度高、黏结力强、收缩率低、稳定性好、加工性能优良等, 被广泛用于电子材料的浇注、灌封以及涂料、胶黏剂和复合材料基体等领域^[1-3]。然而由于其在某些场合应用的时候, 其耐热性不高, 介电常数较高, 表面疏水性不好影响其市场进一步扩大, 因此必须对其进行改性^[4, 5]。

多面体倍半硅氧烷具有热稳定性好、耐氧化、低表面能、耐候、憎水、低介电常数等优点^[6]。多面体倍半硅氧烷改性环氧树脂是近年来发展起来的既能降低环氧树脂介电常数, 又能增加环氧树脂耐高温性和表面疏水性等性能的有效途径^[7, 8], 但是未官能化的硅氧烷与基体环氧树脂的相容性较差, 所以本工作通过用自己合成的一种新的带有稳定的具有反应性的四羟基

多面体倍半硅氧烷改性环氧树脂, 通过羟基的高反应活性来增加硅氧烷与基体环氧树脂的相容性, 结果表明改性后的环氧树脂在耐热性, 介电性能以及表面疏水性方面都有明显的改善。

1 实验

1.1 实验原料

环氧树脂 EP: 双酚 A-二缩水甘油醚(DGEBA), Araldite GT 7071 (环氧当量: 500~525g/eq, Huntsman 公司), 使用前配成 50% (质量分数, 下同) 的甲苯溶液; 环己基三氯硅烷(AR, 阿法埃莎化学有限公司); 固化剂(DDM): 4,4'-二氨基二苯甲烷(AR, Huntsman 公司); 四乙基氢氧化铵(25%)及其他试剂。

1.2 四羟基多面体倍半硅氧烷的合成

将 200mL 乙腈加入干燥的 500mL 三口圆底烧瓶中, 再加入 6mL 环己基三氯硅烷, 加热至回流, 取 50mL 蒸馏水缓慢滴加, 剧烈搅拌反应 18h。反应结束后, 过滤得到白色沉淀, 将沉淀加入到 100mL 吡啶, 搅拌, 部分沉淀溶解, 将不溶物过滤出, 干燥即得环己基六聚笼型倍半硅氧烷 (Cyclohexyl silsesquioxane), 白色粉末状 0.7g, 产率 12%。

将 3g 环己基六聚笼型倍半硅氧烷溶于 36mL THF 中, 向其中加入 6.9mL 25% 的 NEt_4OH 的水溶液, 在 25℃ 搅拌反应 1h, 用盐酸中和至 $\text{pH} = 7$, 过滤, 蒸干滤液, 加入吡啶, 过滤, 蒸干滤液, 用 10mL 乙醚溶解, 加入饱和 NaCl 洗涤两次, 分层取乙醚层,

加入无水 MgSO_4 干燥, 蒸干乙醚, 加入丙酮过滤, 蒸干滤液, 用正戊烷重结晶除去杂质, 蒸干正戊烷得到白色沉淀即为四羟基多面体倍半硅氧烷 (Hydroxyl silsesquioxane), 通过 FT-IR, 核磁共振对其结构进行了表征。

1.3 Hydroxyl silsesquioxane/EP 复合体系的制备

称取定量的环氧树脂的甲苯溶液, 再按配比称量四羟基多面体倍半硅氧烷单体和固化剂, 然后将硅氧烷单体溶于三氯甲烷, 将固化剂溶于 N, N-二甲基甲酰胺, 将这些溶液混合后放在磁力搅拌器上搅拌 10min, 倒入模具中, 在常温下放置 3d, 此后在 50℃ 固化 2h, 100℃ 固化 12h, 即得到 Hydroxyl silsesquioxane/EP 复合体系^[9-11]。

表 1 样品中各物质组成

Table 1 Composition of hydroxyl silsesquioxane / EP samples

Sample No	Hydroxyl silsesquioxane/g	EP/g	DDM/g	Mass fraction of hydroxyl silsesquioxane/%
1	0.00	5	0.5	0
2	0.05	5	0.5	1
3	0.15	5	0.5	3
4	0.25	5	0.5	5

1.4 测试表征

红外光谱测试: TENSOR-27 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), 德国 BRUKER 公司, KBr 研磨压片测试, 扫描次数 32 次, 分辨率 4cm^{-1} 。

核磁测试: AV300MHz 高分辨固体核磁共振波谱仪, 德国 BRUKER 公司, 共振频率 59MHz, ^{29}Si -NMR: 119MHz, 溶剂为 CDCl_3 , 内标为 TMS。

热重分析 (TGA): 在德国 NETZSCH TGA-209C 型热重分析仪上进行测试, 氮气保护。温度测试范围为 20~700℃, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表面接触角测试: Contact Angle System OCA-20, 德国 Dataphysics 公司。

介电性能测试: 通过 Agilent 4294A 精密阻抗分析仪测试, 美国 Agilent 公司, 频率 100Hz~10MHz。

2 结果与讨论

2.1 环己基倍半硅氧烷和四羟基多面体倍半硅氧烷的红外表征

从图 1 可以看到在 1068.11cm^{-1} 出现笼型倍半硅氧烷 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架的特征吸收峰。902.63, 728.28 cm^{-1} 和 509.69 cm^{-1} 分别对应 POSS 笼型结构的摇摆振动、变形振动和弯曲振动吸收峰。2848.93 cm^{-1} 和 2924.15 cm^{-1} 处的两个峰为环己基上 C-H 键的伸缩振动和摇摆振动吸收峰。图 2 中 $_{\text{H}}\text{y}$ -

droxyl silsesquioxane 所对应的曲线相比于 cyclohexyl silsesquioxane 对应的曲线在 3500cm^{-1} 左右出现了一个新的凸起的峰, 该峰对应的是羟基形成氢键的缔合峰, 而笼型的 POSS 因为没有游离的羟基, 所以 cyclohexyl silsesquioxane 对应的曲线上不存在相应位置的峰, 说明环己基六聚笼型倍半硅氧烷确实发生了解离, 形成了稳定的羟基。

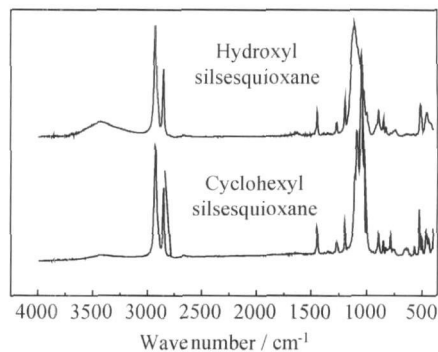


图 1 环己基硅氧烷和四羟基多面体倍半硅氧烷的红外图

Fig. 1 FT-IR spectra of the cyclohexyl silsesquioxane and the hydroxyl silsesquioxane

2.2 环己基倍半硅氧烷和四羟基多面体倍半硅氧烷的核磁表征

图 2 中在 $\delta = -56.65$ 出现单一强烈的 Si 信号, 说明结构中所有硅原子的化学环境相同, 而图 3 中在 $\delta = -56.65$ 处的信号已经消失了, 说明环己基六聚笼

型倍半硅氧烷已经都反应完了,反而在 $\delta = -59.58$ 和 $\delta = -68.90$ 两处出现了明显的 Si 信号,这说明有新的物质生成,而且生成的新物质中有两种化学环境的硅,这与四羟基多面体倍半硅氧烷的结构是相吻合的,因为在四羟基多面体倍半硅氧烷的结构中带有羟基的硅有四个(对应 $\delta = -59.58$),而不带有羟基的硅有两个(对应 $\delta = -68.90$),比例正好为 2:1。所以通过 ^{29}Si -NMR 来看,环己基六聚笼型倍半硅氧烷解离后确实得到了四羟基多面体倍半硅氧烷^[12]。

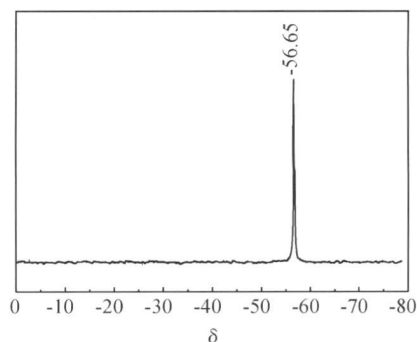


图2 环己基硅氧烷的硅核磁

Fig. 2 ^{29}Si -NMR spectrum of the cyclohexyl silsesquioxane

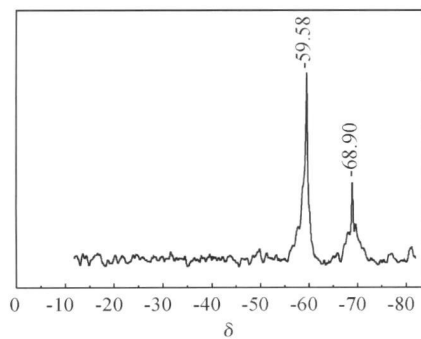


图3 四羟基多面体倍半硅氧烷的硅核磁

Fig. 3 ^{29}Si -NMR spectrum of the hydroxyl silsesquioxane

2.3 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的 TGA 表征

从热失重曲线(图4)可以看出,随着羟基硅氧烷含量的增加体系的热起始分解温度 T_{dec} 由纯环氧树脂的 168.5°C 分别升高到 172.9 , 174.5 , 183.0°C 。这是因为固化物中含有大量的四羟基多面体倍半硅氧烷时,一方面,固化树脂中存在键能较大的 Si—O 键、Si—C 键,此外四羟基多面体倍半硅氧烷的—SiOH 与环氧树脂分子链上的羟基发生缩合反应,形成热稳定性较好的 Si—O—C 键,使复合材料的网络结构更趋完美。另一方面,四羟基多面体倍半硅氧烷分子中含有无机类似 SiO_2 结构,自身具有优良的耐热性,这就

都提高了材料的热稳定性^[13]。

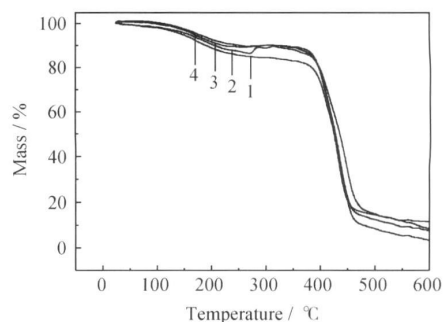


图4 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的热失重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric analysis (TGA) curves for hydroxyl silsesquioxane/EP

2.4 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的介电常数

四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的介电性能如图5所示,相对于环氧树脂而言,加入带有反应性的四羟基多面体倍半硅氧烷纳米粒子后,体系的介电常数大幅度的降低,由原来的 9.7 大幅度减低至 7.3。且随着频率的增加,纯固化树脂的介电常数增加的幅度比较大,而对于加入羟基硅氧烷的复合体系,其介电常数随着频率的增加上升幅度明显减慢,显出了优异的介电性能^[14]。

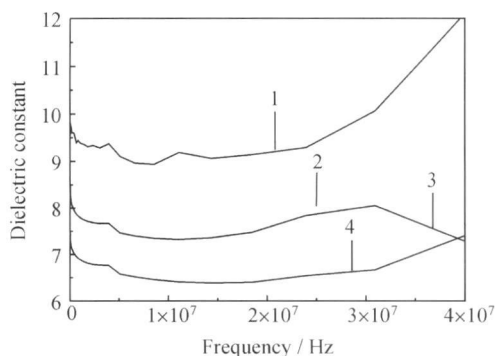


图5 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的介电常数曲线

Fig. 5 Dielectric property for hydroxyl silsesquioxane/EP

2.5 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面接触角

四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面接触角如图6所示。纯环氧树脂的表面接触角是 77° 左右,随着四羟基多面体倍半硅氧烷含量的增加,四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面接触角逐渐增加至 102° 。这是因为四羟基多面体倍半硅氧烷中间是 Si—O—Si 键构成的无机疏水结构,硅氧烷上带有的羟基能与环氧树脂中的羟基进行反应,使环氧

树脂中的羟基减少,使复合体系的亲水性降低,从而导致四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面疏水性随着羟基硅氧烷含量的增加而随之变好^[15]。

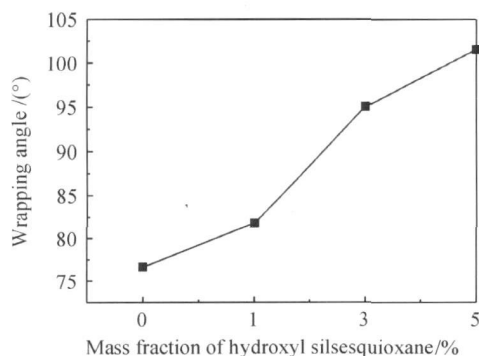


图6 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面接触角

Fig. 6 The curve of contact angle of hydroxyl silsesquioxane/EP

3 结论

(1) 通过将环己基三氯硅烷在乙腈中水解,成功合成出了纯净的环己基笼型倍半硅氧烷,并对其进行了表征。

(2) 以四氢呋喃作溶剂,将合成的环己基笼型硅氧烷进行水解,合成出了纯净的带有稳定的羟基的四羟基多面体倍半硅氧烷,并进行了表征。

(3) 用合成的四羟基多面体倍半硅氧烷对环氧树脂进行改性,结果表明随着四羟基多面体倍半硅氧烷含量的增加,复合体系的热稳定性,介电性以及表面疏水性都有明显的改善。

参考文献

- [1] 李丽娟,沈大理,鲍子娜. 2007-2008 年国外环氧树脂工业进展[J]. 热固性树脂, 2009, 1(1): 49- 57.
- [2] PARK SOO-JIN, JIN FAN-LONG, LEE CHANGJIN. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins[J]. Materials Science and Engineering: A,

2005, 402(1/2): 335- 340.

- [3] ZHANG ZY, HUANG YH, LIAO B, et al. Studies of waterborne emulsion of chemically modified epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15: 26- 29.
- [4] ZHOU J-F, MING, LUCAS J P. Hygrothermal effects of epoxy resin: Part I : The nature of water in epoxy[J]. Polymer, 1999, 40(20): 5505- 5512.
- [5] D'ALMEIDA J RM. An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites [J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(14): 2087- 2091.
- [6] SELLINGER A, LAINE R M. Silsesquioxanes as synthetic platforms, photocurable, liquid epoxides and inorganic/organic hybrid precursors[J]. 1996, 2(8): 1592- 1593.
- [7] 郭增昌,王云芳,王汝敏,等. 倍半硅氧烷合成进展[J]. 高分子通报, 2006, (1): 16- 27.
- [8] 沈新春,王大喜,栗秀刚. 聚倍半硅氧烷的研究现状和发展趋势[J]. Silicone Material, 2004, 18(1): 22- 26.
- [9] 刘玉荣,黄玉东,张学忠,等. POSS 改性传统聚合物的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2005, (2): 6- 9.
- [10] 卢婷利,梁国正,官兆合,等. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物[J]. 高分子通报, 2004, (2): 3- 6.
- [11] HADDAD T S, VIERS B D, PHILLIPS S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11(2): 155- 164.
- [12] 陆方,严宝珍,胡高飞. 笼型倍半硅氧烷 NMR 的研究[J]. 波谱学杂志, 2004, 21(1): 57- 60.
- [13] 郭亚林,梁国正,丘哲明,等. 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料性能研究[J]. 材料工程, 2004, (9): 42- 44.
- [14] 张斌,张绪刚,张密林,等. 用液态含环氧基丙烯酸酯低聚物改性环氧树脂[J]. 材料工程, 2007, (4): 3- 6.
- [15] RATNA D, BANTHIA A K. Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber[J]. Polymer International, 2000, 49: 281- 287.

收稿日期: 2009-05-29; 修订日期: 2010-03-25

作者简介: 张万里(1983—),男,硕士研究生,主要从事高分子材料方面的研究,联系地址:北京市朝阳区北三环东路15号北京化工大学308信箱(100029), E-mail: zhangwanli0573@163.com

(上接第19页)

- [12] 邱炜. 掺氮光敏化纳米晶 TiO₂ 的研制[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(1): 79- 83.
- [13] 杨松旺. 简单有效掺氮氧化钛纳米晶的制备及其可见光催化性能[J]. 无机材料学报, 2005, (7): 785- 788.
- [14] NAKAMURA R, TANAKA T, NAKATO Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(30): 10617- 10620.
- [15] YUAN T C, VORLAR A V. Growth and transformation of nano-TiO₂ powders [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(1): 12- 17.
- [16] KATO K, TSUZUKI A, YORII Y, et al. Morphology of thin

anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid [J]. J Mater Sci, 1995, 30(3): 837- 841.

- [17] 丛野,肖玲,陈峰,等. 氮掺杂改性二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(2): 147- 155.

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JCq2005045)

收稿日期: 2010-03-10; 修订日期: 2010-07-21

作者简介: 赵宏生(1973—),男,副教授,从事特种功能材料方面研究工作,联系地址: 北京清华大学核能与新能源技术研究院新材料研究室(100084), E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn