

多羟基 POSS 对改性环氧网络热性能的影响

王 砥^{1,2}, 张兴文², 付 强²

(1. 东北林业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040, diwang1030@126.com;
2. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 为改性双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)的热性能,利用 γ -氨丙基 T₈(A-POSS)与苯基缩水甘油醚(PGE)反应制得改性剂多羟基 POSS(SP₂-POSS),并利用不同质量分数的 SP₂-POSS(分别为 8%, 15%, 30%, 45%, 60%, 75%)掺杂改性 DGEBA 高分子交联体系.对改性的 DGEBA 体系分别进行结构和热性能测试,结构测试结果表明,改性后的体系确实有多羟基存在;热性能测试结构表明,多羟基的存在使得体系的交联度提高,从而使反应固化热、玻璃化转变温度、热失重温度有所提高,其中含 75%的改性 DGEBA 高分子体系具有最好的热性能.

关键词: γ -氨丙基 POSS; 苯基缩水甘油醚(PGE); 双酚 A 型环氧树脂(DGEBA); 热性能

中图分类号: TQ314.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)04-0669-04

Influence of polyhydroxyl modifier on thermal properties of epoxy resin network

WANG Di^{1,2}, ZHANG Xing-wen², FU Qiang²

(1. Materials Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China, diwang@126.com;
2. Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To enhance the thermal property of diglycidyl ether of bisphenyl A (DGEBA), (polyhydroxyl) POSS (SP₂-POSS) modifier was prepared using a reaction of (γ -aminopropyl) POSS (A-POSS) and phenyl glycidyl ether (PGE). Different fractions of SP₂-POSS (8%, 15%, 30%, 45%, 60% and 75%) were added into diglycidyl ether of bisphenyl A (DGEBA) to modify the network and enhance the thermal property. The results show that the crosslinking-network density, curing heats and glass transition temperature are enhanced due to the existence of the polyhydroxyls. The network containing 75% SP₂-POSS possesses the best thermal properties.

Key words: (γ -aminopropyl) POSS; phenyl glycidyl ether (PGE); diglycidyl ether of bisphenyl A (DGEBA); thermal property

环氧树脂固化后,具有表面粘接强度高、低介电常数、收缩率小、产品尺寸稳定、硬度高、柔韧性较好、对碱及大部分溶剂稳定等良好的物理化学性能,广泛应用于国防、国民经济各部门.但是,固化后的环氧交联密度高,内应力大,存在交联网质较脆,抗冲击强度较差,耐疲劳性、耐热性较差等

不足,因而在应用时,一般对高分子环氧交联体系要用改性剂进行改性^[1-2].多面体低聚倍半硅氧烷(以下称 POSS, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)就是较好的改性剂之一^[3-4].

POSS 结构的重要优势之一就是含有准确数目的有机活性功能基团,为 POSS 的反应提供了多样性和多功能性^[5-6].具有正六面体结构的 POSS 是一类结构简式为 (RSiO_{1.5})₈ 或 T₈(T = RSiO_{1.5})的有机-无机杂化结构单元(见图 1(a)),R 为可设计合成的活性官能团,利用这种具有端位活性基团的结构单元,可以进行分子组

收稿日期: 2009-08-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30901136); 中央高校基本科研业务费(DL09AB10).

作者简介: 王 砥(1978—),男,博士研究生,讲师.

装,合成预期有特殊宏观性能的杂化材料^[7-8]. 本文 R 为 γ -氨丙基 T₈(A-POSS, 见图 1(a)) 可与苯基缩水甘油醚(PGE, 见图 1(b)) 反应,合成出多羟基 T₈(AP-POSS, 见图 1(c)), 结构单元含有 8 个或 16 个活性羟基,此具有特殊六面体笼型

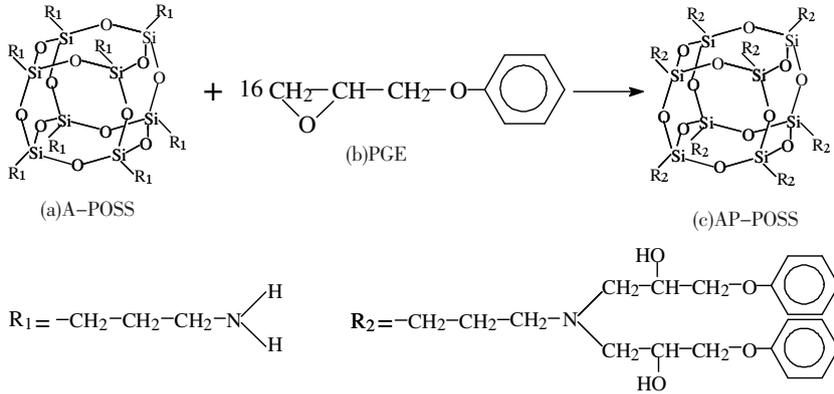


图 1 A-POSS(a) 可与 PGE(b) 反应,合成出多羟基 AP-POSS(c)

1 实验

1.1 原材料

利用 γ -氨丙基 T₈(A-POSS)(Hybrid Plastics Inc, AM0265) 与苯基缩水甘油醚(PGE)(Aldrich, 98% 纯度) 反应制得;用双酚 A 环氧树脂(DGEBA)(星辰化工无锡树脂厂, WSR6101) 作为本体环氧树脂,环氧值为 0.44;固化剂选用乙二胺(EDA)(沈阳市东星试剂厂, $\geq 99\%$ 分析纯);溶剂为四氢呋喃(THF)(天津市大茂化学试剂厂, $\geq 99\%$ 分析纯)。

1.2 改性环氧交联体系的合成

首先,将稀释的 AP 与 PGE 按 1:16 摩尔比例混合,在 50 °C 下,放在真空加热箱中抽滤干燥 24 h,制得粉末状多羟基 T₈(SP₂);然后,用 THF 稀释不同质量(质量分数分别为 8%, 15%, 30%, 45%, 60%, 75%) 的 SP₂ 粉末后,分别放入 6 个装有不同质量分数的 DGEBA 和 EDA(DGEBA 和 EDA 按 2:1 摩尔比例混合) 的烧杯中,搅拌 10 min,使其均匀混溶;最后,将烧杯放入烘箱中,分段加热固化:80 °C, 2 h; 120 °C, 4 h; 220 °C, 2 h。

1.3 改性环氧交联体系的表征和测试

用傅里叶红外光谱仪(FTIR)(Avatar 360, Nicollt, USA) 的衰减全反射方法(ATR) 表征合成的含多羟基 POSS 的改性双环氧交联体系;用差热扫描热分析仪(DSC, 法国 SETARAM 141) 测试分析体系的固化热、反应转化率与时间温度的关系(动态升温速率 5, 10, 15, 20, 25 °C)、玻璃化转

结构的单元可与环氧聚合物有良好的结合性,大大提高改性体系的交联密度,提高了在高温下的耐热性能,达到较好的改性效果^[9]. 本文主要探索 POSS 改性剂的加入对高分子材料的制备工艺和环氧交联体系的热性能影响。

变温度等;热失重分析仪(TG, 上海仪器有限公司 ZRY-2P) 测试分析体系的热失重情况。

2 结果与讨论

2.1 质谱和红外光谱分析

对于图 1 的反应产物,文献[10]中的 UV-MALDI-TOF 质谱图显示了 1 mol APES 和 2 mol PGE 反应有 3 种产物:383 u 处的峰表示产物(A-POSS)-(PGE)₁(理论值为 372 u),带有 8 个活性羟基;521 u 处的峰表示产物(A-POSS)-(PGE)₂(理论值为 522 u),带有 16 个活性羟基;903 u 处的峰表示产物为二聚体;156 u 处的峰是基质峰. 图 2 给出了含多羟基 POSS 的改性双环氧交联体系的 FTIR 谱图. 除了表示硅氧相连类的 Si-O(1 040 cm⁻¹),硅相连的 -OH(3 404 cm⁻¹),苯环 C=C(1 599, 1 587 cm⁻¹),N-H(3 062 cm⁻¹), -CH₃、-CH₂(2 930 ~ 2 872 cm⁻¹), Si-C(753 cm⁻¹)和 Si-O-C(691 cm⁻¹) 以外,在 1 247 cm⁻¹ 处存在 C-O-C 峰,这类峰可能来自于 16 个羟基本身、相互之间的缩合,来自于 16 个羟基与 DGEBA 本身的羟基、开环后产生的羟基的缩合. 这些缩合反应的结果使固化体系的交联密度大大加强,将导致力学性能、耐热性能的明显提高。

2.2 固化热

用 DSC 法测定 DGEBA 与 POSS 不同配比的固化反应热,POSS 不同加入量对固化热的影响结果见表 1. 表 1 中固化热可按如下公式求出:

$$H = 12K A a / 25 m b.$$

式中: H 为固化热焓(J/g); K 为仪器常数; A 为 DSC 固化放热峰面积(mm^2); a 为 DSC 量程; m 为试样质量(mg); b 为走纸速度(mm/min)。

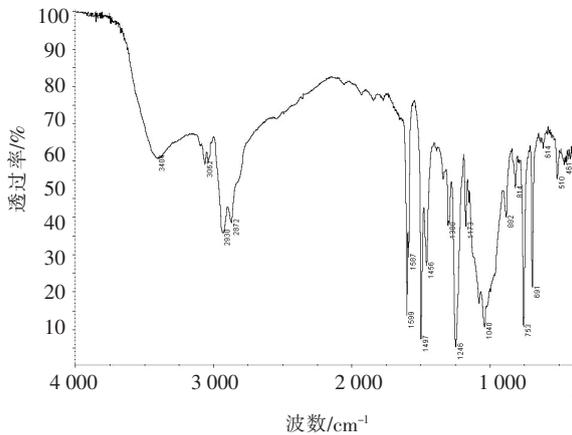


图2 AP-POSS 的红外光谱图

表1 POSS 不同加入量对固化热的影响

POSS 加入量/ ($g \cdot g^{-1}$ 树脂)	固化起始 $t_1/^\circ C$	固化峰 $t_2/^\circ C$	固化终止 $t_3/^\circ C$	固化热 $H/$ ($J \cdot g^{-1}$)
0.08	158.31	185.41	209.70	-21.58
0.15	134.11	175.27	210.77	-109.74
0.30	128.10	170.64	206.14	-106.13
0.45	136.44	171.89	200.69	-144.58
0.60	125.96	170.46	194.8	-160.36
0.75	134.18	168.39	192.90	-199.13

由表1可知,不同的用量对体系的固化行为有不同的影响,其影响可直观地从图3看出. DSC 曲线的峰面积反映着固化反应的热焓变化 ΔH 值,而环氧树脂体系的固化反应热又反映着体系固化交联的程度. 随着 POSS 质量分数的增加, DSC 曲线的峰面积逐渐增大,当 POSS 的质量分数达 75% 时,放热峰面积最大。

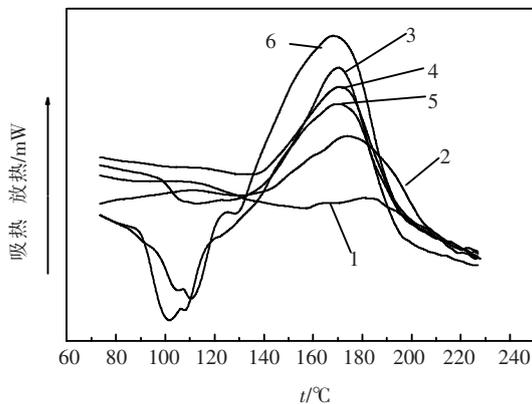
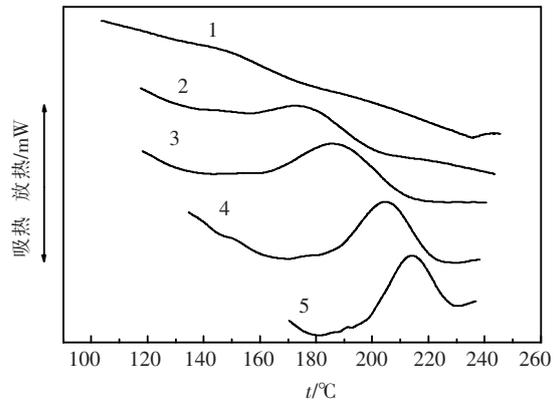


图3 DSC 测试改性树脂中 POSS 不同加入量的固化热

2.3 反应转化率与固化时间、温度的关系

图4给出动态 DSC 法分析 75% POSS 改性环氧体系反应转化率与固化时间、温度的关系. 随着

升温速率的增加,所有体系固化反应的起始温度、最大放热峰的峰温都向高温方向移动. 这说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程. 由固化反应的热效应理论可知,固化反应的转化率可用关系式 H_t/H_0 表示. 其中 H_0 为完全固化时的反应热焓,可用反应峰的总面积表示; H_t 为固化 t 时刻时的反应热焓,可用某时刻部分峰面积表示。

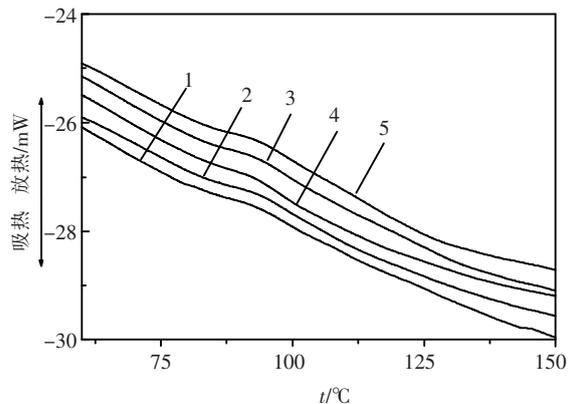


升温速率:1.5 °C/min;2.10 °C/min;3.15 °C/min;4.20 °C/min;5.25 °C/min.

图4 动态 DSC 法热分析曲线

2.4 玻璃化转变温度

由于玻璃化转变不是热力学的平衡过程,而是一个松弛过程,因此,不同条件、不同方法测定的结果都不同. 从图5可知,随着 POSS 含量的提高,固化体系的玻璃化转变温度变化不大,从 88.14 °C 到 89.99 °C. 从图5可知,POSS 质量分数为 75% 时,玻璃化转变温度最大。



1. 15% ;2. 30% ;3. 45% ;4. 60% ;5. 75% .

图5 DSC 测量 POSS 不同加入量的 TG 曲线

2.5 热失重

图6为 75% POSS 改性环氧体系的 TG 曲线. 由 TG 曲线可知,POSS 改性环氧体系有两个明显的热失重过程,一个约在 400 ~ 500 °C,可基本排

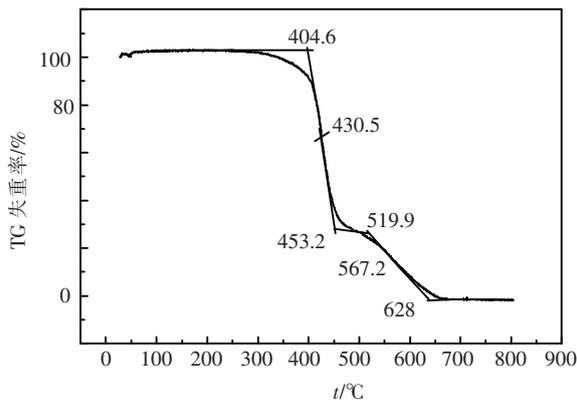


图6 75% POSS 改性环氧体系的TG 曲线

表2 不同树脂热失重性能比较

环氧树脂	固化剂	热失重性能/°C			
		起始	失重 5%	失重 10%	失重 15%
JE - 0122	BPA - novolac	334.4	389.1	401.6	406.3
JE - 0122	MeTHPA	310.9	375.0	390.6	395.3
DGEBA + 75% POSS	乙二胺	306.5	410.5	420.5	430.6

3 结 论

1) 改性剂多羟基 POSS (SP₂ - POSS) 可利用 γ - 氨丙基 T₈ (A - POSS) 与苯基缩水甘油醚 (PGE) 反应制得。

2) 在掺杂不同质量分数 SP₂ - POSS (分别为 8% , 15% , 30% , 45% , 60% , 75%) 的改性高分子环氧 (DGEBA) 交联体系中, 由于多羟基的存在, 体系的交联度提高, 致使反应固化热、玻璃化转变温度、热失重温度有所提高, 其中含 75% 的改性环氧 (DGEBA) 交联体系具有最好的热性能。

参考文献:

- [1] RUSECKAITE R, HU L, RICCARDI C, *et al.* Castor - oil - modified epoxy resins as model systems of rubber - modified thermosets. 2: Influence of cure conditions on morphologies generated [J]. *Polymer International*, 1993, 30: 287 - 295.
- [2] LI G Q, JOHN M. A crumb rubber modified syntactic foam [J]. *Structure Materials Properties Microstructure and Processing*, 2008, 474(1/2): 390 - 399.
- [3] ZHANG X, HU L, SUN D. Nanoindentation and nano-scratch profiles of hybrid films based on (γ - methacrylopropyl) trimethoxysilane and tetraethoxysilane. [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 5469 - 5475.
- [4] XIE G, WANG P, HU L. Enhancement corrosion resistance of (3 - glycidoxypropyl) - silsesquioxane hybrid films and its validation by gas - molecule diffusion coefficients using MD simulation [J]. *Materials Research*, 2009, 610/613: 190 - 197.
- [5] LICHTENHAN J. The Economics and Commercialization

除由有机溶剂、水等挥发而引起, 可能是由于分子内部的脱水或其他放热反应引起. 另一个放热峰在 600 °C 附近, 这是由于体系中有有机成分分解或碳化所致。

表 2 列出 75% POSS 改性环氧体系热失重性能测试结果与改性固化剂 BPA - novolac 和 MeTHPA 固化 JE - 0122 环氧树脂体系的结果比较, 75% POSS 改性环氧体系有明显较高的温度, 这是由于 POSS 颗粒的无机部分在高温下, 抑制了高分子链运动的结果^[11-12]。

of Nanostructured™ Hybrid Chemicals [M]. Hattiesburg MI: Division of Polymer Chemistry, ACS, 2003: 17 - 41.

- [6] BANEY R H, ITOH M, SAKAKIBARA A. SUZUKI T. SILSESQUIOXANES [J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 1409 - 1420.
- [7] HU L, WANG D, LU Z, S, *et al.* Correlation between functionalized structure and nanomechanical property profiles of silsesquioxane films and bulks [J]. *Macromol Symp*, 2008, 267: 79 - 84.
- [8] WANG D, CHEN X, ZHANG X, *et al.* Fabrication of nonlinear optical films based on methacrylate/silica hybrid matrix [J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9 (S3): 170 - 173.
- [9] DELL'ERBA I E, FASCE D P, WILLIAMS R J J, *et al.* Poly (silsesquioxanes) derived from the hydrolytic condensation of organotrialkoxysilanes containing hydroxyl groups [J]. *J Organomet Chem*, 2003, 686: 42 - 51.
- [10] FU Q, HU L, SUN D. Increase in functional groups for POSS by introducing branched phenylglycidylether [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2004, 11: 17 - 22.
- [11] ZUCCHI I A, GAL - ANT M J, WILLIAMS R J J. Monofunctional epoxy - POSS dispersed in epoxy - amine networks: Effect of a prereaction on the morphology and crystallinity of POSS domains [J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 1274 - 1282.
- [12] LIU Y, LU Z S, CHEN X D, *et al.* Study on phenolic - resin/carbon - fiber ablation composite modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes [C] // 2009 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. IEEE, 2009: 605 - 608.

(编辑 刘 彤)