

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.005

EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料性能研究^{*}

辛存良,马晓燕,宋春莹,侯宪冰

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:以自制的两种不同黏度的环氧基倍半硅氧烷(POSS)为改性剂,对双酚A型环氧树脂(EP)/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)进行改性,制备EP/POSS杂化材料。再以纳米SiO₂为填料制备了EP/POSS/SiO₂纳米复合材料。结果表明,与EP相比,杂化材料和纳米复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量都有所提高,其中纳米复合材料(分别添加低黏度和高黏度的POSS)的弯曲弹性模量分别提高了15.03%和9.44%,添加高黏度的POSS和纳米SiO₂后其杂化材料和纳米复合材料体系的弯曲强度均有所提高,杂化材料和纳米复合材料的最大分解温度和在高温时的热残留量都有所提高。

关键词:笼型倍半硅氧烷;环氧树脂;杂化材料;纳米SiO₂

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)04-0019-05

Research of EP/POSS/SiO₂ Nanocomposite Materials's Properties

Xin Cunliang, Ma Xiaoyan, Song Chunying, Hou Xianbing

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: EP/POSS hybrid materials were prepared from bisphenol A epoxy/4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) modified by two different viscosity epoxy silsesquioxane (POSS). Then EP/POSS/SiO₂ nanocomposites were prepared with nano-silica as filler. The result showed that flexural strength and flexural modulus of the hybrid materials and nanocomposites increased, the flexural modulus of nanocomposites of low and high viscosity POSS increased respectively by 15.03% and 9.44%, the flexural strength of the hybrid materials and nanocomposites increased after adding high-viscosity POSS and nano-silica, the maximum thermal decomposition temperature and residual weight in high temperature also increased.

Keywords: silsesquioxane; epoxy resin; hybrid materials; nano-silica

有机-无机纳米杂化材料是近年来发展起来的一种新型材料,其既具有有机材料的韧性和易加工性,又具有无机纳米材料的高热稳定性和优异的力学性能,目前已成为制备高性能及功能材料的重要手段^[1-3]。笼型倍半硅氧烷(POSS)是一种备受关注的分子内有机-无机纳米杂化材料,具有纳米结构骨架,结构稳定、对称性强,硬度高和耐高温等特点,通式为(RSiO_{1.5})_n。其中,R为烷基,环氧基,烯基或其他有机官能团衍生物。内部是由Si、O组成无机骨架(内核),外部被有机取代基覆盖(外壳)。基于不同的有机取代基,可以通过共聚、均聚或共混来制备高强度、耐高温或特殊功能化的有机-无机杂化材料^[4-5]。由POSS制备的杂化材料有望应用于航空、航天、机械、电子、交通等各个领域,为制备新型的有机-无机杂化材料提供了广阔应用前景。

笔者以自制的两种不同黏度的POSS为改性剂,以4,4'-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂,与双

酚A型环氧树脂(EP)进行反应固化,形成EP/POSS杂化材料,并研究不同黏度(低黏度和高黏度)的POSS对杂化材料力学性能和热性能的影响。然后再以纳米SiO₂作为无机填料,与已制备的杂化材料共混制备成纳米复合材料,并研究相应的力学性能和热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A型EP:E-51,工业级,无锡树脂厂;

DDS:分析纯,上海第三化工厂;

纳米SiO₂:工业级,舟山明日纳米材料公司;

硅烷偶联剂:KH-560,工业级,山东济南多维桥有机硅厂;

^{*} 西北工业大学创新基金项目(2010 KJ0204)

联系人:马晓燕,教授,主要从事有机/无机杂化材料、高性能树脂及其纳米复合材料研究

收稿日期:2012-01-16

无水甲醇:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;
 无水乙醇:分析纯,西安三浦化学试剂有限公司;
 浓盐酸:分析纯,北京化工厂;
 去离子水:自制。

1.2 仪器及设备

旋转黏度计:NDJ-1型,上海恒平科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-310型,北京第二光学仪器厂;

核磁共振(NMR)仪:德国 Bruker 公司;

冲击试验机:XCL-40型,德国莱比锡试验机厂;

弯曲试验机:ZMGIZ-250型,德国莱比锡试验机厂;

热重分析仪:TGAQ-50型,美国 TA Instruments 公司。

1.3 试样制备

(1) 不同黏度 POSS 的合成

将硅烷偶联剂 KH-560、无水甲醇、无水乙醇、去离子水、浓盐酸以一定的比例加入到 500 mL 的三口烧瓶中,调节反应温度稳定在 25~35℃,保温反应 6 h,然后除去溶剂,再经过旋蒸进一步除去溶剂,得到低黏度 POSS;重复以上的操作程序把反应温度稳定在 30~40℃,其他步骤都相同,得到高黏度 POSS。

(2) EP/POSS 杂化材料的制备

将称量好的 EP 分别和不同黏度的 POSS 在一定温度下混合搅拌均匀,然后再均质搅拌分散均匀,在一定的温度下和固化剂 DDS 混合均匀后预聚一定时间,注入预热好的模具里,在真空烘箱里抽气泡大约 45 min,最后按照 140℃/2 h+200℃/2 h 的固化工艺进行固化成型,等降至室温后再在 220℃ 下后固化 4 h,最后在切割机上切割出所需尺寸的试件。

(3) EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料的制备

称取不同黏度的 POSS 和一定比例的纳米 SiO₂ 在丙酮里均质搅拌分散均匀,之后在室温下将丙酮挥发至恒重,然后按照杂化材料的反应条件和固化工艺得到 EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料。

1.4 性能测试

黏度测试:用旋转黏度计在 26℃ 下对所合成的 POSS 进行黏度的测定。

FTIR 分析:在室温下,将合成的不同黏度的 POSS 溶解在丙酮里,然后涂在 KBr 片上用 FTIR 仪进行红外表征。

NMR 分析:以四甲基硅烷(TMS)为内标,CDCl₃ 为溶剂,在 500 MHz 下进行核磁共振测定。

冲击强度按 GB/T 2567-2008 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,试样尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm。

热失重分析:测量温度范围为 25~800℃,氮气气氛,升温速率为 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 POSS 结构分析

黏度测试结果表明,低黏度和高黏度 POSS 的黏度分别为 2700 mPa·s 和 4500 mPa·s。

图 1 为两种不同黏度 POSS 的红外光谱图。

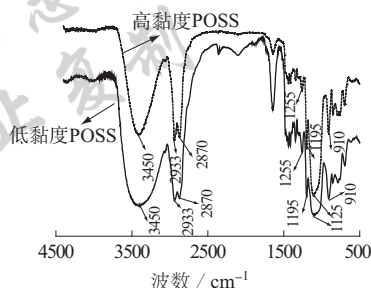


图 1 不同黏度 POSS 的红外光谱图

从图 1 可以看出,笼型结构中 Si—O—Si 键的振动吸收为 1125 cm⁻¹,910 cm⁻¹ 左右为环氧官能团的振动吸收峰,1195 cm⁻¹ 处为 C—O—C 的振动吸收峰,1255 cm⁻¹ 为 Si—C 的振动吸收,2933 cm⁻¹ 和 2870 cm⁻¹ 分别为有机官能团链上的 —CH₂— 的伸缩振动吸收峰,3450 cm⁻¹ 为 —OH 的振动吸收峰,这一方面说明水解的硅醇未完全缩合,另一方面也可能是因为环氧基团被打开生成了一 OH^[6]。从图 1 还可以看出,高黏度的 POSS 比低黏度的 POSS 在 3450 cm⁻¹ 处的吸收峰窄而弱,说明高黏度的 POSS 缩合得相对比较完全,结构比较规整。

由于高黏度的 POSS 比低黏度的 POSS 结构规整,因此只对高黏度的 POSS 进行了 ¹H NMR 的测试,图 2 为 POSS 的 ¹H NMR 的谱图。从图 2 可以看出,化学位移(δ)=0.062×10⁻⁶ 处和 δ=7.287×10⁻⁶ 处各有一尖锐的峰,分别对应的是 TMS 和溶剂 CDCl₃,由于 ¹H 与 Si 相连,化学位移会发生一定程度的偏移,向低场移动,即

$\delta=0.651 \times 10^{-6}$; 2[#]H 对应的 δ 为 1.681×10^{-6} ; 3[#]H 由于受 C—O—C 键的影响,化学位移向高场移动,并且其峰分裂成 3.461×10^{-6} 和 3.731×10^{-6} 两个单峰,4[#]H 的 δ 为 3.520×10^{-6} ,5[#]H 的 δ 为 3.171,6[#]H 处对应的 δ 为 2.780×10^{-6} 和 2.605×10^{-6} 。 δ 在 4.863×10^{-6} 左右微弱的单峰是由 Si—OH 引起的^[7], $3.202 \sim 3.387 \times 10^{-6}$ 处的峰是由于环氧基团被打开后 5[#]H 和 6[#]H 的 δ ^[8]。综合以上分析结果可得出,所合成的 POSS 结构不规整,不是完全笼型的结构。

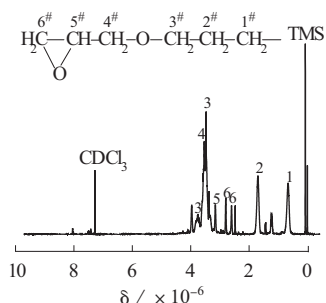


图2 高黏度 POSS 的 ¹H NMR 谱图

2.2 力学性能分析

(1) 弯曲性能

表1 为不同材料体系的弯曲强度和弯曲弹性模量。

表1 不同材料体系的弯曲强度和弯曲弹性模量比较

编号	材料体系组成	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa
1 [#]	EP	125.2	2503.7
2 [#]	EP+POSS (低 ¹⁾)	129.1 (3.12% ²⁾)	2568.7 (2.60% ²⁾)
3 [#]	EP+POSS (低 ¹⁾)+SiO ₂	132.4 (5.75% ²⁾)	2880 (15.03% ²⁾)
4 [#]	EP+POSS (高 ¹⁾)	134 (7.03% ²⁾)	2541.3 (1.5% ²⁾)
5 [#]	EP+POSS (高 ¹⁾)+SiO ₂	135.7 (8.39% ²⁾)	2740.0 (9.44% ²⁾)

注: 1) 表示黏度的高低; 2) 表示加入 POSS 后提高的幅度。

图3、图4 分别为不同材料体系的弯曲强度和弯曲弹性模量。从图3、图4 和表1 可以清晰地看出,加入 POSS 和纳米 SiO₂ 后弯曲强度和弯曲弹性模量都得到相应提高,其中加入高黏度的 POSS 时,EP/POSS 杂化材料和 EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料体系的弯曲强度稍高。添加纳米 SiO₂ 的不同黏度的纳米复合材料体系,弯曲弹性模量比 EP 分别提高了 15.03% 和 9.44%。加入 POSS 后,POSS 的环氧基可以与 EP 中的羟基发生反应,也可以和固化剂中的氨基发生反应,因此提高了材料的交联密度,从而提高了材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。而高黏度的 POSS 具有更高的结构规整性,加大了材料的交联密度,所以相对于低黏度的 POSS 而言就有更高的弯曲强度和弯曲弹性模量。而在添加纳米 SiO₂ 的 EP 体系中,弯曲强度和弯曲弹性模量都

有显著提高,这首先应归因于纳米 SiO₂ 特殊的表面界面效应^[9-10]; 另外,纳米 SiO₂ 易吸水,在添加过程中会吸收水分使其表面生成羟基,而 Si—OH 上的活泼 H 可以与 POSS 的环氧基发生反应,起到化学交联点的作用,提高体系的交联密度,从而使杂化材料的力学性能有明显提高。纳米 SiO₂ 在 EP 体系中还可以起到物理交联点的作用,在受到外力作用时,交联点可以均匀分布应力,减少材料整体的破坏,从而提高树脂体系的弯曲强度和弯曲弹性模量^[11]。

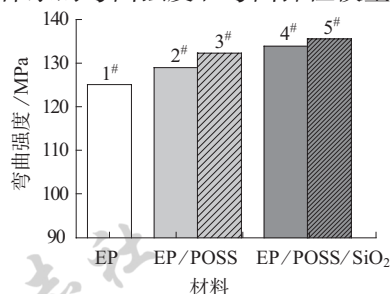


图3 不同材料体系的弯曲强度

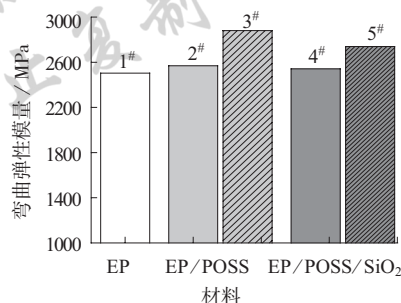


图4 不同材料体系的弯曲弹性模量

(2) 不同材料体系的冲击性能

表2 为不同材料体系的冲击强度比较。

试样编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
冲击强度 / kJ·m ⁻²	40.0	35.0 (-12.5%)	29.9 (-25.25%)	34.0 (-15%)	26.5 (-33.75%)

注: 表中()内数值为与 1[#] 试样冲击强度相比变化的百分数。

图5 为不同材料体系冲击强度。由图5 可以看出,不管是 EP/POSS 杂化材料还是 EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料体系,其冲击强度相比 EP 都有所下降,其中 EP/POSS/SiO₂ 纳米复合材料体系下降的幅度较大。POSS 具有有机无机杂化结构,其中一部分 POSS 会与 EP 的羟基进行反应,即 POSS 的笼型结构与有机高分子链段相连接,笼型结构具有一定的刚性,会降低体系的冲击强度。而高黏度的 POSS 在结构上比低黏度的 POSS 更具有规整性,这样高黏度的 POSS 产生的作用更加明显。而纳米 SiO₂ 是一种无机的刚性粒子,可能会有一部分以聚集体的形式存在,这些聚集体在应力的作用下容易

破坏,导致材料中的薄弱环节增多,同时由于聚集体体积较大,界面缺陷增多,与基体的界面作用降低,故纳米 SiO_2 的添加会使材料的冲击强度有所下降。

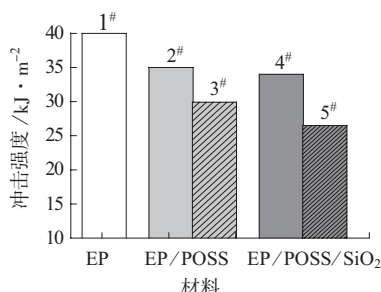


图5 不同材料体系冲击强度

2.3 不同材料体系的热稳定性

不同材料体系的热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线如图6和图7所示。从这两个图上可以得到最大分解温度和在高温下的热残留量。

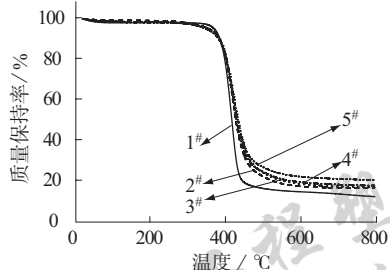


图6 不同材料体系的TG曲线

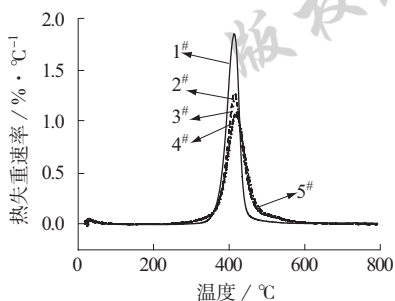


图7 不同材料体系的DTG曲线

从图6、图7可以看出,EP/POSS杂化材料和EP/POSS/ SiO_2 纳米复合材料体系的最大分解温度和在800℃时的热残留量都有所提高,这表明固化体系加入POSS和 SiO_2 后在高温条件下有更高的热稳定性,尤其是加入高黏度的POSS。纳米 SiO_2 在基体中起到物理交联点的作用以及纳米 SiO_2 与基体间良好的界面作用都会使纳米复合材料体系的热稳定性有所提高^[12]。

从DTG曲线可以得到,纯EP体系的最大热分解温度为414℃,添加不同黏度的POSS后,杂化材料体系的最大热分解温度分别为415℃和417℃,纳米复合材料体系的热分解温度分别为416℃和

419℃,这说明所制备的材料的热分解温度都有所提高,当达到450℃时,纯EP体系的热残留量为19%,在同等温度下的EP/POSS杂化材料体系的热残留量分别为31%和35%,添加纳米 SiO_2 的纳米复合材料体系的热残留量分别为33%和36%,得到了显著的提高。这主要是由于当固化物中含有POSS时,会存在键能较大的Si—O键与Si—C键, Si—O, Si—C, C—C, C—O共价键的键能分别为422.5, 242.7~334.7, 344, 344.4 kJ/mol, Si—O和Si—C键更不容易断裂。另一方面,POSS分子中内核是稳定的Si—O—Si的无机结构,大大提高了杂化材料的热稳定性,这两个因素使得杂化材料的最大热分解温度得到相应的提高。由于POSS分子中含有类似 SiO_2 的稳定的无机Si—O—Si结构,使得固化物分子中含有较高的无机组分,因而具有较高的热残留量,添加纳米 SiO_2 的纳米复合材料体系无机组分的含量更多,因而其热残留量比EP/POSS杂化材料体系有所提高。此外,POSS的环氧基可以与EP中的羟基发生反应,也可以和固化剂中的氨基发生反应,因此提高了材料的交联密度,即POSS参与了整个固化过程,热稳定性能得到相应的提高^[13]。

3 结论

(1)与EP相比,EP/POSS杂化材料和EP/POSS/ SiO_2 纳米复合材料的冲击强度都有所下降,弯曲强度和弯曲弹性模量都有所提高。添加纳米 SiO_2 的不同黏度的纳米复合材料体系,弯曲弹性模量分别提高了15.03%和9.44%,添加高黏度的POSS和纳米 SiO_2 后其杂化材料和纳米复合材料体系的弯曲强度稍高。

(2)与EP相比,EP/POSS杂化材料和EP/POSS/ SiO_2 纳米复合材料的最大分解温度和在高温下的热残留量都得到一定程度提高,添加高黏度的POSS和纳米 SiO_2 后其最大分解温度和高温下的热残留量有更明显的提高。

参考文献

- [1] Jifang Fu, Liyi Shi, Yi Chen, et al. Epoxy nanocomposites containing mercaptopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane: morphology, thermal properties, and toughening mechanism [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 340-349.
- [2] Wu Qiang, Zhang Chuck, Liang Richard, et al. Combustion and thermal properties of epoxy/phenyltrisilanol polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites [J]. J Therm Anal Calorim, 2010, 100: 1009-1015.
- [3] Liu Hongzhi, Zheng Sixun, Nie Kangming. Morphology and

- thermomechanical properties of organic-inorganic hybrid composites involving epoxy resin and an incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Macromolecules*, 2005, 38 : 5088-5097.
- [4] 郑传斌,王世行,李齐方.二茂铁取代的笼型八聚(二甲基硅氧基)倍半硅氧烷的合成与表征[J]. *化学通报*, 2009, 72 (1): 43-47.
- [5] 高钧驰,杨荣杰.POSS/EPDM 无机有机杂化材料[J]. *复合材料学报*, 2011, 28 (1): 68-71.
- [6] Tammy L, Metroke, Olga Kachurina, et al. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 44 : 295-305.
- [7] Yoon N, Lee Y, Kang D, et al. Modification of hydrogenated bisphenol A epoxy adhesives using nanomaterials [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2011, 31 : 119-125.
- [8] Dagobert H, Manfred N, Helmut S A N. Study on the hydrolysis, condensation and epoxide ring-opening reaction in sols and gels of the system glycidoxypolytrimethoxysilane-water-titaniumtetraethoxide [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 12 : 169-179.
- [9] 黄传军,张以河,付绍云. SiO₂/环氧树脂基纳米复合材料的室温和低温力学性能[J]. *复合材料学报*, 2004, 21 (4): 77-81.
- [10] 郑亚萍,王波. TiO₂/环氧树脂纳米复合材料的研究[J]. *复合材料学报*, 2002, 19 (4): 11-13.
- [11] 姚雪丽,马晓燕,陈芳,等. SiO₂/氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能[J]. *复合材料学报*, 2006, 23 (3): 54-59.
- [12] Akat suka M, Takezawa Y, Amagi S. Influences of inorganic fillers on curing reactions of epoxy resins initiated with a boron trifluoride amine complex [J]. *Polymer*, 2001, 42 : 3003-3007.
- [13] 张增平. 笼型倍半硅氧烷的合成及其杂化材料研究[D]. 西安:西北工业大学, 2008.

优惠销售 2000 ~ 2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~ 2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元/套, 单册价格如下:

《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 369 页, 50 元/册;
 《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元/册;
 《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;
 《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元/册;
 《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元/册;
 《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元/册;
 《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元/册;
 《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;
 《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;
 《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;
 《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;
 《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>