

氰酸酯-倍半硅氧烷杂化材料制备及其性能研究^{*}

妙颖¹ 张华¹ 颜红侠² 卢婷利¹

(1. 西北工业大学生命科学院, 西安 710072; 2. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 采用分子中含有反应性环氧基团的环氧基倍半硅氧烷(SSQE)与氰酸酯(CE)共固化,形成了CE-SSQE杂化材料。采用红外光谱跟踪了体系的形成过程,表明SSQE也可以作为CE的固化剂而形成三 环。采用差示扫描量热法、热重分析法考察了杂化材料的热性能,表明该杂化材料具有较高的玻璃化转变温度及高的热解温度,作为耐高温烧蚀材料具有很好的发展前景。

关键词 氰酸酯 倍半硅氧烷 杂化材料

相对于非官能倍半硅氧烷单体而言,官能性倍半硅氧烷单体可以通过活性基团间的化学反应来形成分子杂化材料,因而受到研究者的青睐^[1-2]。 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GMTS)是一种带有反应性有机基团的硅氧烷单体,其水解缩聚反应可以形成带有多个环氧基团的倍半硅氧烷单体(SSQE),SSQE上的反应性环氧基团可以与其它活性基团反应,在有机与无机相间产生化学键合作用,形成分子水平的杂化材料^[3-5]。

氰酸酯(CE)树脂具有一系列优异的性能,近年来得到了快速的发展^[6]。通过环氧树脂(EP)与CE的共聚反应,可以很好地改善CE的交联密度^[7],形成具有良好性能的改性材料。笔者曾制备了EP-SSQE杂化材料并研究了其性能^[8],现通过SSQE与CE的共聚反应制备了CE-SSQE杂化材料,重点考察了杂化材料的热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

SSQE: 白色低粘性液体,粘度 28 Pa·s,环氧值 0.46~0.48 g/eq,自制;

CE: 双酚A型(BADCy),工业品,白色或淡黄色颗粒状晶体,济南航空特种结构研究所。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-310型,北京第二光学仪器厂;

热重(TG)分析仪: TGA Q50型,美国TA公司;
差示扫描量热(DSC)仪: 2910型,美国TA公司。

1.3 试样制备

将CE与SSQE按表1比例在100℃硅油浴中加热混合至均匀透明,预聚10 min后倒入在100℃下预热的模具中,80℃下真空脱气30 min,取出,在

箱中按照120℃/1 h + 150℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h工艺固化,再在220℃后处理6 h,自然冷却至室温后制备试样。

表1 CE-SSQE杂化材料中各组分含量

试样编号	SSQE含量/份	CE含量/份	SSQE摩尔分数/%
1 [#]	20	80	4.8
2 [#]	40	60	12.5
3 [#]	50	50	16.7
4 [#]	60	40	25
5 [#]	80	20	50

1.4 性能测试

FTIR谱图测试采用溴化钾压片涂抹法,即称取一定量(约0.5 g)经干燥的溴化钾粉末,在红外灯照射下研磨均匀,并在专用压力机上压制成片,在其上涂抹预聚物,在不同的固化时间与温度下用FTIR仪测定其红外光谱。

TG分析: 采用15~25 mg试样在TG分析仪上进行分析,N₂气氛,加热速率10℃/min,温度25~600℃,N₂流量60 mL/min。

DSC测试: 将约5 mg固化树脂置于铝盘中压合密封,在N₂气氛下从25℃以10℃/min的速率升温至350℃,N₂流量40 mL/min,最大放热峰即为玻璃化转变温度(T_g)。

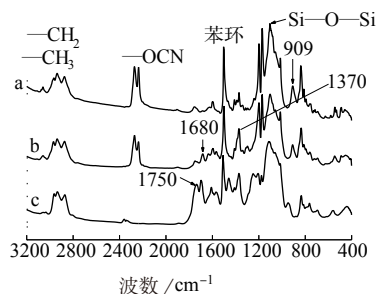
2 结果与讨论

2.1 杂化材料的形成过程

图1是50份SSQE与50份CE反应前后的FT-IR谱图。比较a、b曲线可以看出,反应后在2270 cm⁻¹处—OCN基团的吸收峰有明显的下降,在909 cm⁻¹处环氧基团的吸收峰也有一定的降低,同时在1370 cm⁻¹和1680 cm⁻¹处出现两个明显的吸收峰,

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(2006B12)

收稿日期: 2008-11-23



a—室温, 未反应; b—150 °C / 2 h; c—180 °C / 2 h + 200 °C / 2 h

图 1 SSQE 与 CE 反应过程的 FTIR 谱图

1370 cm^{-1} 处对应的是三 环的振动吸收峰, 这表明在此温度段 CE 的三 环反应形成了异氰酸酯, 而 1680 cm^{-1} 处的吸收峰对应的是 C—N 键的振动吸收峰^[9]。进一步升温到 180 °C (见 c 曲线), 2270 cm^{-1} 与 909 cm^{-1} 处的 CE 与环氧吸收峰的强度降幅很大, 在此温度下继续反应 5 h, 这两个特征吸收峰完全消失, 且在 1750 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 是恶唑啉酮环的特征吸收峰, 它是 CE 与环氧基团反应形成的。在整个反应过程中, FTIR 谱图上只有 1120 cm^{-1} 处 Si—O—Si 基团的吸收峰基本保持不变, 表明 SSQE 的结构已经成功地引入到 CE 的分子链上, 形成了 CE—SSQE 分子水平杂化材料。

由图 1 可见, SSQE 和 CE 的反应与普通 EP 和 CE 之间的反应机理相同^[8], 即含有 CE 的三 环反应形成异氰酸酯, 以及 CE 与 EP 反应形成恶唑啉酮环, 低温时以三 环反应形成异氰酸酯为主反应, 高温时形成恶唑啉酮环的反应是主反应。由于 SSQE 分子中的各环氧基团的位置相同, 因此认为它们具有同等的反应性, 而高温下形成的恶唑啉酮环结构在反应过程的作用相当于一个交联剂。图 2 所示为 CE—SSQE 杂化材料的形成过程。

2.2 CE—SSQE 杂化材料的热性能

(1) T_g

一般说来, 固化反应都会形成一种高度交联结构, 因此材料的 T_g 与固化体系的交联密度及分子链的刚性有直接的关系^[10]。CE—SSQE 杂化材料的 T_g 由 DSC 来测定, 其结果如图 3 所示。图 3 表明, 该杂化材料的 T_g 与材料中 SSQE 的含量有关。当 SSQE 的摩尔分数较低 (为 4.8%) 时, 其 T_g 低于 CE 树脂的 T_g , 但当 SSQE 摩尔分数大于 12.5% 时, T_g 则高于 CE 树脂的 T_g , 且随着 SSQE 含量的增加而提高。这一结果与 CE/E—51 (EP) 体系的结果不同, CE/E—51 体系的 T_g 值小于纯 CE 树脂的 T_g 值, 且其值随着 E—51 含量的增加而持续降低^[11]。

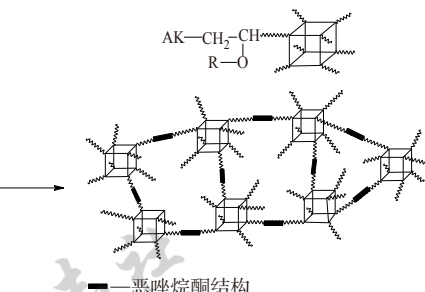
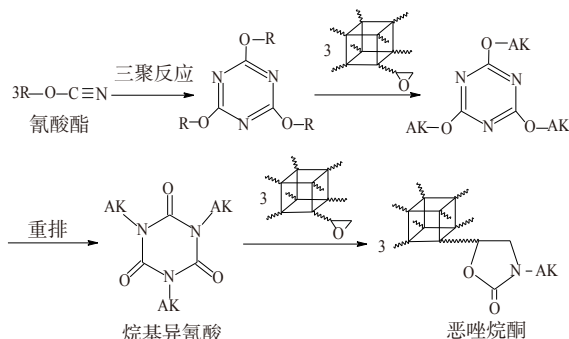


图 2 杂化材料 SSQE—CE 形成过程示意图

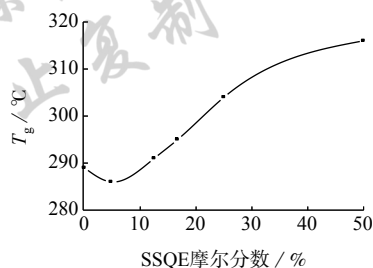


图 3 杂化材料 SSQE—CE 的 T_g

当 SSQE 的摩尔分数为 4.8% 时, 杂化材料的 T_g 较低主要是由于此时环氧基团的含量较低, 固化体系交联密度较低所致。进一步增加 SSQE 含量在使材料的分子链刚性化的同时, 无疑增加了交联密度, 同时较大体积与质量的 SSQE 结构对分子链的运动起到阻碍作用, 这也是 T_g 提高的原因。

相对于纯 CE 树脂体系而言, SSQE 对杂化材料产生两种影响: 一是降低了纯 CE 体系的刚度, 由于 SSQE 分子外围是柔性的含有多个环氧基团的长碳链结构, 通过这些多官能环氧基团与三 环的反应, 使得杂化材料分子链的刚度下降; 二是在 CE 分子链中引入了刚性的无机 Si—O—Si 基团, 对分子链段的运动起到阻碍作用, 必须有更高的温度才能使分子链产生运动。这两种作用的结果决定着材料的 T_g 。当 SSQE 含量较低时, 一方面增加了分子链的柔性, 使体系的交联密度相对较小, 从而具有较低的 T_g 值。当 SSQE 含量较高时, 在使材料内无机组分含量增多的同时, 交联密度也增大, 其结果使得分子链的刚性增幅较大, 因而表现出较高的 T_g 。

(2) 热稳定性

图4是CE-SSQE杂化材料的TG曲线。以失重为5%时的温度作为热解温度 T_i ,以TG分析后样品的剩余量作为材料的热残余量 ΔW_i 。

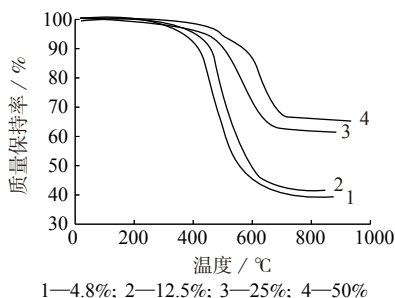


图4 不同SSQE的CE-SSQE杂化材料的TG曲线

表2是CE-SSQE杂化材料TG曲线的数据结果。当杂化材料中SSQE摩尔分数为4.8%时,其热解温度为388.32℃,比纯CE树脂的热解温度下降了23℃左右,这一点与EP改性CE体系相类似,这主要是由于环氧基团的引入消耗了CE中耐热性好的三环结构。然而随着杂化材料中SSQE含量的进一步增大,杂化材料的热解温度均高于纯CE树脂的热解温度,且当SSQE的摩尔分数为50%时,其热解温度高达510.66℃,这与EP改性CE体系的情况不同。

表2 杂化材料的热稳定性数据(TG分析结果)

项目	SSQE 摩尔分数 / %				
	0	4.8	12.5	25	50
$T_i / ^\circ\text{C}$	411.00 ¹⁾	388.32	443.88	462.67	510.66
$\Delta W_1 / \%$ (800℃)	38.00 ¹⁾	39.44	41.51	61.50	65.80
$\Delta W_2 / \%$ (900℃)		39.02	41.26	61.12	65.27
$\Delta W_1 - \Delta W_2 / \%$		0.40	0.25	0.38	0.53

1) 注: 此数据来源于 <http://www.polymerintermediates.com>

众所周知,材料的热解温度主要取决于材料的化学结构,如键能、分子内缺陷及键之间的相互反应性等。键能高,则材料的耐热性好。在杂化材料中,若存在键能高的Si—O(422.5 kJ/mol)键,材料的耐热性能就好。研究表明,SSQE的引入,很好地改善了CE的耐热性,这是普通EP改性CE所不可能得到的效果。

当杂化材料中SSQE的摩尔分数为4.8%时,在 N_2 气中800℃的热残余量为39.44%,高于纯CE树脂在此温度下 N_2 气中的热残余量38%,这是因为杂化材料中含有无机的硅元素。且随着SSQE的摩尔分数由4.8%增加到50%,其值由39.44%上升到65.80%。材料的热残余量主要是由材料中的有机组分与无机组分的比例决定的,材料中无机组分的

含量越高,其热残余量就越高。在SSQE的分子结构中约有50.3%的无机Si—O—Si组分,在形成杂化材料的过程中,将此无机组分引入到CE的分子结构中,从而使杂化材料中含有一定量的无机成分,且SSQE的含量越多,相应地杂化材料中无机组分的含量就多,因而材料具有较高的热残余量。

从TG曲线还可以发现,当温度从800℃升高到900℃时,所有杂化材料的热残余量几乎不再随温度的升高而下降,说明热残余物质的高温稳定性。由此可见,CE-SSQE杂化材料不仅具有高的热残余量,且这种热残余物质具有高的热稳定性,这表明此种材料在高温下具有良好的热稳定性及耐腐蚀性能,作为耐高温烧蚀材料发展前景广阔。

3 结论

SSQE可以与CE反应形成CE-SSQE杂化材料,其反应过程包含较低温度下CE的三环反应形成异氰酸酯及较高温度下形成恶唑啉酮环的反应,恶唑啉酮环结构在杂化材料体系中相当于交联剂,杂化树脂具有较高的交联密度、较高的无机含量、刚性分子链结构及高的 T_g 和高的热解温度,作为耐高温烧蚀材料具有很好的发展前景。

参考文献

- [1] Li Guizhi, Wang Lichang, Ni Hanli, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review [J]. J Inorg Organomet Polym, 2001, 11(3): 123–152.
- [2] Zhang Chunxin, Laine R. M. Silsesquioxanes as synthetic platforms: II. Epoxy-functionalized inorganic-organic hybrid species [J]. J Organomet Chem, 1996, 521(1): 199–201.
- [3] Mat jka L, Dukh O, Brus J, et al. Cage-like structure formation during sol-gel polymerization of glycidylpropyltrimethoxysilane [J]. J Non-Cryst Solids, 2000, 270(5): 34–47.
- [4] Piana K, Schubert U. Catalyst Influence on the molar mass distribution of hydrolyzed (3-glycidylpropyl) trimethoxysilane and (3-methacryloxypropyl) trimethoxy silane [J]. Chem Mater, 1994, 6(6): 1504–1508.
- [5] Eisenberg P, Erra-Balsells R, Ishikawa Y, et al. Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilanes [J]. Macromolecules, 2000, 33(6): 1940–1947.
- [6] Karad S K, Attwood D, Jones F R. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part III: Effect of blend composition [J]. Composites: Part A, 2002, 33(12): 1665–1675.
- [7] Karad S K, Jones F R, Attwood D. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part I: Effect of spiking parameters [J]. Polymer, 2002, 43(19): 5209–5218.
- [8] 杨莉蓉, 梁国正, 卢婷利. 环氧树脂/倍半硅氧烷共混材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(5): 16–20.

- [9] Semenovich H M, Fainleib O M, Slinchenko O A, et al. Influence of carbon fibre on formation kinetics of crosslinked copolymer from bisphenol A dicyanate and epoxy oligomer[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 40(1): 281–288.
- [10] Min B G, Stachurski Z H. Cure kinetics of elementary reactions of

a DGEBA/DDS epoxy resin: 1. Glass transition temperature versus conversion[J]. *Polymer*, 1993, 34(23): 4908–4912.

- [11] Liang Guozheng, Zhang Mingxi. Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin[J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85(11): 2377–2381.

PREPARATION AND THERMAL PROPERTY RESEARCH OF CYANATE/SILSESQUOXANE HYBRIDS

Miao Ying¹, Zhang Hua¹, Yan Hongxia², Lu Tingli¹

(1. Faculty of Life Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The silsesquioxane(SSQE) containing reactive epoxy was cured with cyanate(CE), and CE/SSQE hybrids were prepared. The reaction between SSQE and CE was monitored by FTIR and showed the oxazolidinone formation through the reaction of epoxy and CE. The thermal properties of hybrids were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the hybrids had glass-transition temperature (T_g) and pyrolysis temperature, and the hybrids showed good perspective in using as high temperature ablative material.

KEYWORDS cyanate, silsesquioxane, hybrid

法高速公路采用玻纤增强塑料基管路

为了替换法国 A31 号高速公路沿线的钢环形和拱形部件,瑞士 Hobas 公司研发出一款玻璃纤维增强塑料管系统,包括 632 m 离心铸造玻璃纤维增强聚酯管,50 m Hobas 玻璃纤维增强 NC-Line 拱形板,以及 11 个大规模液压装置。玻璃纤维增强塑料具有低粗糙系数,适用于光滑表面,这样就增大了流速并减少了维护费用。此外它们是环保产品,并提高了使用寿命。

(工程塑料网)

我国塑料中空制品市场空间继续扩大

近年来我国塑料中空制品呈现出良好的发展态势,预计未来这一市场空间仍将继续扩大。

在“十一五”末,我国汽车需求量将达到 1150 万辆。汽车油箱、通风管、导流板及水箱等各类储罐的中空制品需求量将大量增加。

托盘是现代物流业在仓储、运输过程中不可缺少的消耗品。国内托盘的流量每年约 8000 万个,托盘材料包括木材、纸、塑料、木塑和金属等,发展速度以塑料最快,其中中空吹塑托盘强度高、寿命长。目前国内中空托盘只有 3 条生产线,年产量 25 万只左右。

化工包装桶仍有稳定市场。随着化工工业发展,10~20 L 化工桶包装市场每年仍有 10%~20% 的稳步增长。

阻隔性包装容器市场前景被看好。(阿巴)

《工程塑料模塑件尺寸公差》新国标颁布

应用面很广的 GB/T 14486—1993《工程塑料模塑件尺寸公差》的修订版 GB/T 14486—2008《塑料模塑件尺寸公差》已由中国国家标准化管理委员会颁布,于 2008 年 8 月 14 日发布,并于 2009 年 4 月 1 日起实施。

GB/T 14486—2008 与 GB/T 14486—1993 相比,其主要差异如下:

标准名称修改为《塑料模塑件尺寸公差》,扩大了应用范围;由于原公差制订在 20 世纪 90 年代初,当时国内很少有超过 1000 mm 的模塑件,500 mm 以上的模塑件也不多,随着塑料工业的发展,而现在超过 1000 mm 的制件已不少见。因此将模塑件的尺寸公差范围从 0~500 mm 扩大到 0~1000 mm;对原标准中表 2《常用材料模塑件公差等级的选用》进行了增补和修正;增加了“引言”和“术语定义和符号”二章。标准的结构和格式依据 GB/T 1.1—2000《标准化工作系列第 1 部分,标准的结构和编写规则》进行编写。该标准由全国塑料标准化技术委员会归口,四川大学和南京聚隆工程塑料有限公司起草。

(SpecialChem)

山西省化工研究所 TMB 和 TMX 两个项目通过鉴定

2008 年 12 月 18 日,山西省科技厅组织有关专家对山西省化工研究所完成的“芳基二羧酸酰胺类聚丙烯 β 晶型成核剂合成新工艺”和“不饱和脂环二羧酸皂类聚丙烯高速结晶成核剂”两个项目进行了科技成果鉴定,与会专家一致认为,“芳基二羧酸酰胺类聚丙烯 β 晶型成核剂合成新工艺”项目的工艺路线合理,技术成熟可靠,产品性能稳定,实现了聚丙烯 β 晶型成核剂的工业化应用,为聚丙烯的 β 结晶改性奠定了基础,在提高聚丙烯耐冲击性能、热变形温度和表面微孔率等方面具有广阔的推广应用前景。

“不饱和脂环二羧酸皂类聚丙烯高速结晶成核剂”项目结构设计独特,合成工艺合理,技术成熟可靠,由其开发的 TMX 系列聚丙烯高速结晶成核剂在加快聚丙烯结晶速度、缩短成型加工时间、节能降耗和抑制由于后结晶导致制品翘曲变形等方面具有独特的优势,具有很好的推广应用前景。上述两个成果的鉴定结论均为国际先进水平,标志着该所在成核剂研究开发领域又迈出了可喜的一步,继续走在国际前列。

(王克智)