

环氧树脂/倍半硅氧烷共混材料的性能研究^{*}

杨莉蓉¹ 梁国正¹ 卢婷利² 萧扬眉³

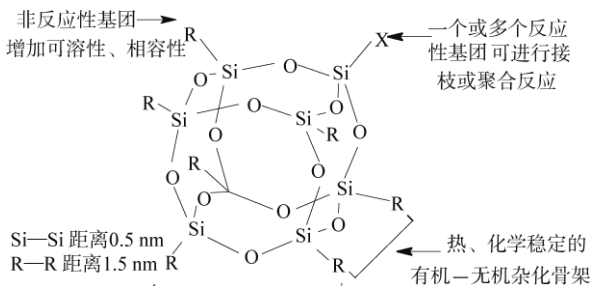
(1. 西北工业大学理学院, 西安 710072; 2. 西北工业大学生命科学院, 西安 710072; 3. 山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要 通过三烷氧基硅烷水解缩聚反应制备了甲基倍半硅氧烷(MSSQ)单体和乙基倍半硅氧烷(ESSQ)单体, 采用红外光谱、核磁共振、元素分析对其进行表征, 证实了倍半硅氧烷(SSQ)的立体结构。采用共混法制备了环氧树脂(EP)/SSQ和EP/纳米SiO₂共混材料, 性能测试结果表明, 相对于纯EP及EP/纳米SiO₂共混材料, EP/SSQ共混材料具有较高的玻璃化转变温度、热变形温度、热稳定性及力学性能。

关键词 倍半硅氧烷 环氧树脂 纳米SiO₂ 共混材料

有机/无机纳米材料中无机纳米相的存在, 使得材料在性能上有很大的提高, 成为制备高性能、功能性材料重要的手段^[1-3]。近年来聚合物/倍半硅氧烷(SSQ)共混材料以其均一透明、耐热、阻燃等独特的优点引起了人们极大的兴趣^[4-6]。

SSQ是指分子结构为(RSiO_{1.5})_n(n≥4)的特种有机硅化合物, 它是由Si—O—Si键构成的无机硅酸盐核心及连接于硅原子上的有机基团R所构成的^[7-8], 其结构如图1所示。这种特殊的结构可使SSQ在聚合物中不仅具有无机粒子的充填增强作用, 而且有效地改善了无机粒子与有机物之间的相容性, 提高了无机与有机间的界面相互作用, 很好地改善了聚合物材料的性能, 如使用温度、抗氧化性、表面硬度等^[9-11]。



三维结构可在分子水平上增强聚合物链段
图1 SSQ的结构示意图

笔者对SSQ进行了大量的研究, 制备了SSQ单体及其杂化材料^[12-15]。结果表明, SSQ可以提高聚合物如氰酸酯树脂、环氧树脂(EP)的热性能, 同时赋予材料一定的阻燃性。在此笔者采用烷基三官能硅氧烷的水解缩聚反应法制备了非官能烷基SSQ, 采用红外光谱、核磁共振、元素分析对SSQ进行了性能表征, 在此基础上制备了EP/SSQ共混材料, 考察了其热性能和力学性能, 并与EP/纳米SiO₂共混

材料进行了对比。

1 实验部分

1.1 原材料

甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷: 98%, 试剂级, 荆州精细试剂厂;

甲基异丁基甲酮(MIBK)、无水乙醇: 分析纯, 天津化学试剂厂;

EP: E-51, 双酚A型, 环氧值为0.52 eq/100 g, 西安树脂厂;

4,4'-二氨基二苯砜(DDS): 西安树脂厂;

纳米SiO₂: 粒径为30~40 nm, 表观密度为0.110~0.115 g/cm³, 浙江宇达化工有限公司。

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;

核磁共振仪: INOVA-400型, 美国Varian公司;

元素分析仪: Carlo Zrba 1106型, 美国Niton公司;

热失重分析(TG)仪: TGA Q50型, 美国TA公司;

热分析仪: 自制;

热力学分析仪: DMA Q800型, 美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 2910型, 美国TA公司;

公司;

材料试验机: ZMG1型, 深圳新三思集团公司;

冲击试验机: XCJ-40型, 深圳新三思集团公司;

公司;

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(2006B12)、中国博士后基金资助项目(20060390322)

拉力试验机: LJ-500 型, 深圳新三思集团公司。

1.3 试样制备

在 500 mL 的三口烧瓶中加入一定体积的无水乙醇、MIBK, 然后加入三官能硅氧烷, 室温搅拌均匀一透明的溶液, 点滴加入酸或碱及所需的去离子水, 待溶液变为混浊时, 升温至一定温度保持 24 h, 再升温回流并保持 72 h, 直至凝胶或出现粘性油状物即停止反应, 快速蒸馏除去溶剂, 得到粗产物。将粗产物用无水乙醇洗涤数次后, 在氮气保护下常温晾干, 制得甲基倍半硅氧烷(MSSQ)和乙基倍半硅氧烷(ESSQ)。

将 MSSQ 或 ESSQ 以质量分数 5% 的比例加入到 EP 中, 加热至 80℃ 左右混合均匀, 加入固化剂 DDS, 搅拌预聚 0.5 h, 浇入预先清理好的模具中, 放入真空干燥箱 80℃ 抽真空 15 min, 然后放进烘箱, 按 120℃/2 h + 150℃/2 h + 180℃/2 h 工艺固化成型。在另一个平行实验中, 将纳米 SiO₂ 以同样的比例加入到 EP 中, 加热溶解并用超声波分散 30 min, 然后加入固化剂 DDS, 搅拌并真空脱气 0.5 h, 注入涂有脱模剂的模具中, 按上述同样的工艺固化成型。

1.4 性能测试

红外分析: 称取约 0.5 g 干燥过的溴化钾粉末和微量(约为溴化钾质量的 0.1%) 待测试样, 在红外灯照射下研磨均匀, 并在专用压力机上压制成片, 利用 FTIR 仪测定其红外光谱;

核磁共振分析: 谱图的化学位移以四甲基硅烷(TMS)作为标准物质, 温度 18 ~ 20℃, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃);

元素分析: SSQ 单体中的碳(C)、氢(H)和氮(N)含量用元素分析仪测定;

TG 分析: 将 15 ~ 25 mg 样品在 60 mL/min N₂ 环境下, 以 10℃/min 的加热速率从 25℃ 升至 600℃。

热变形温度(HDT)按照 GB/T 1634-1979 测试;

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

动态力学性能(DMA)测试: 采用热力学分析仪对试样进行单悬臂梁动态力学分析, 标准尺寸为 35 mm × 10 mm × 2 mm, 操作频率 3 Hz, 升温速率 10℃/min, 测量温度范围为 20 ~ 300℃。

弯曲强度按照 GB/T 2570-1981 测试;

冲击强度按照 GB/T 2571-1981 测试;

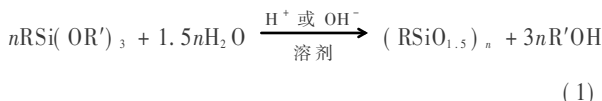
断裂伸长率按照 GB/T 1040-1992 测试;

极限氧指数(LOI)按照 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 SSQ 的表征

SSQ 可以通过三官能有机硅氧烷在酸性或碱性条件下催化水解缩聚反应制得, 如方程(1)所示:



(1) 红外光谱图

图 2 是 MSSQ 和 ESSQ 的红外光谱图。由图 2 可看出, 两种样品均在 1200 ~ 1100 cm⁻¹ 处出现明显的 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰, 此峰的位置与端基的性质没有关系。不同之处体现在 Si—C 吸收振动峰, 对于 MSSQ, Si—CH₃ 的位置分别在 1277、774 cm⁻¹ 处, 而 ESSQ 的 Si—CH₂R 在 1403 cm⁻¹ 处。

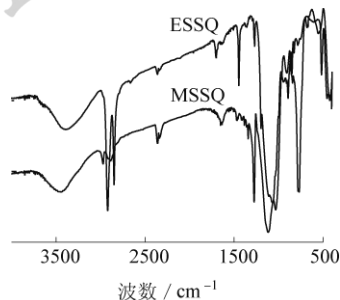
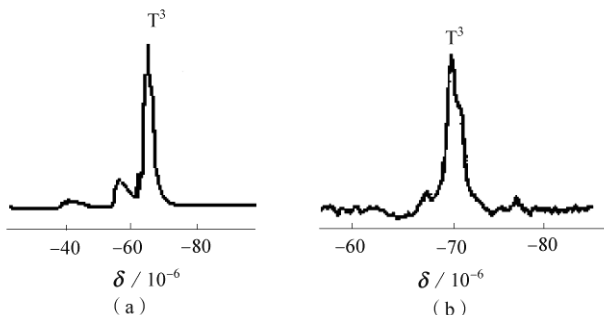


图 2 MSSQ 和 ESSQ 的红外光谱图

(2) ²⁹Si NMR 谱图

图 3 是 MSSQ、ESSQ 的 ²⁹Si NMR 谱图, T³ 是指 Si 原子周围有 3 个 Si—O 键, 其浓度很高, 有很强的吸收峰, 表明产物中 Si 与 O 的比例为 2/3。



a—MSSQ; b—ESSQ

图 3 MSSQ 和 ESSQ 的 ²⁹Si NMR 谱图

(3) 元素分析

表 1 是 MSSQ 和 ESSQ 的元素分析结果。从表

1 可以看出, 分析的结果与计算的结果接近。

表 1 MSSQ 和 ESSQ 的元素分析结果

材料	化学式	相对分子质量	C 含量 / %		H 含量 / %	
			实际值	理论值	实际值	理论值
MSSQ	$C_8H_{24}Si_8O_{12}$	536	17.21	17.91	4.67	4.48
ESSQ	$C_{16}H_{40}Si_8O_{12}$	648	30.12	29.63	5.62	6.17

2.2 EP/SSQ 共混材料的性能

(1) 热性能

表 2 列出了在 EP 中分别加入质量分数 5% 的 MSSQ、ESSQ 及纳米 SiO₂ 粒子时共混材料的热性能。由表 2 可以看出, 相对于 EP, 共混材料的热性能都有不同程度的提高。其中加入 MSSQ 比加入 ESSQ 对提高 EP 体系的热性能要好。这可能因为在同样含量前提下, ESSQ 分子中外围有机基团的分子链较长, 其分子中无机 Si—O—Si 的含量低于 MSSQ 中无机 Si—O—Si 的含量, 所以 EP/MSSQ 体系的热性能优于 EP/ESSQ 体系。与 EP/纳米 SiO₂ 体系相比, EP/SSQ 体系的热性能较优。这可能与 SiO₂ 和 SSQ 的分子特点有关, 纳米 SiO₂ 是单一的无机粒子, 在形成材料时易于团聚, 所以不易在 EP 中分布均匀; 而 SSQ 分子内核的作用相当于纳米 SiO₂ 的无机增强作用, 外围的有机基团则使其与聚合物基体具有相对较好的相容性, 也可以提高有机与无机间的界面相互作用力, 不存在粒子团聚的现象, 其在 EP 中的分布均匀性要好于单一的纳米 SiO₂。

表 2 纯 EP 及 3 种共混材料的热性能

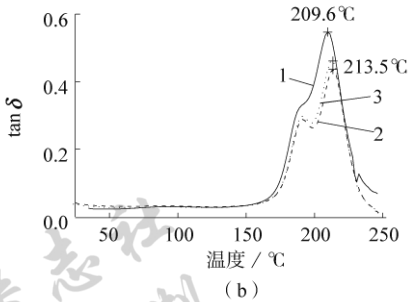
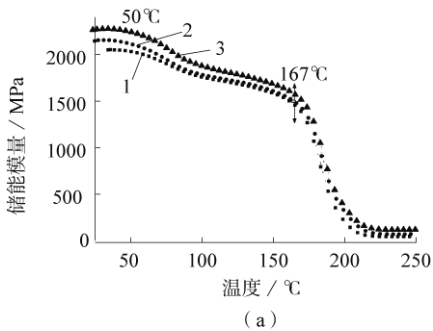
材料	$T_g / ^\circ C$	HDT / $^\circ C$	热分解温度 / $^\circ C$
纯 EP	209.6	170	286.4
EP/MSSQ	213.8	178	298.4
EP/ESSQ	212.7	176	294.2
EP/纳米 SiO ₂	211.8	172	293.6

(2) DMA

图 4 是纯 EP 及两种共混材料的 DMA 曲线。由图 4 可看出, 两种共混材料比纯 EP 具有较高的储能模量和损耗因子, 其中加入 MSSQ 时改性效果较好。

(3) 静态力学性能

表 3 列出了在 EP 中分别加入质量分数 5% 的 MSSQ、ESSQ 及纳米 SiO₂ 粒子时共混材料的静态力学性能。相对于 EP, 共混材料的力学性能都有不同程度的提高, 加入 SSQ 时, 共混材料的冲击强度、弯曲强度及断裂伸长率均高于加入纳米 SiO₂ 的体系, 说明与纳米 SiO₂ 一样, SSQ 对 EP 也可以起到增强增韧作用。同时, SSQ 不仅具有纳米级 SiO₂ 优良的



1—纯EP; 2—EP/ESSQ; 3—EP/MSSQ
a—储能模量; b—介电损耗角正切

图 4 纯 EP 及两种共混材料的 DMA 曲线

表 3 纯 EP 及 3 种共混材料的力学性能

材料	冲击强度 / $kJ \cdot m^{-2}$	弯曲强度 / MPa	断裂伸长率 / %
纯 EP	9.37	78.76	20.94
EP/MSSQ	16.13	92.45	29.89
EP/ESSQ	15.58	91.23	27.64
EP/纳米 SiO ₂	14.89	89.56	22.78

填充特性, 而且由于分子外围有机基团的存在, 改善了有机与无机间的界面相互作用力, 得到分子水平分散的共混材料, 所以材料具有更为优异的性能。

(4) 阻燃性能

在有机聚合物材料中加入很少量的有机硅化合物, 就可以使有机聚合物材料的耐火性大幅度提高。I. Hamerton^[16] 认为 SSQ 不仅具有良好的耐热、阻燃性能, 而且环境友好, 是一种颇具前途的耐热阻燃材料。在 EP 中加入 MSSQ、ESSQ、纳米 SiO₂ 后, 共混材料的阻燃性能如图 5 所示。

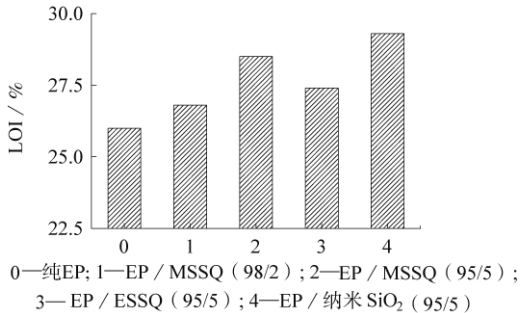


图 5 纯 EP 及 4 种共混材料的阻燃性能

由图5可看出, 纯 EP 的 LOI 值为 26%, 而加入质量分数为 2% 的 MSSQ 时, 其 LOI 值则增大到 26.8%, 且 LOI 值随着 MSSQ 用量的增加而升高。加入 ESSQ、纳米 SiO_2 都使树脂的 LOI 值增大, 这是因为燃烧时 SSQ 可以在材料表面形成 SiO_2 无机残留物薄层, 这一绝热层可以阻碍燃烧过程中热或火焰的进一步传播, 对有机体的燃烧起到延缓作用, 从而提高了材料的阻燃性能。只是在相同质量分数的情况下, 共混材料的 LOI 值增加的幅度不同, 这可能是由于它们分子中所含 Si 的量不同。在相同用量的情况下, 纳米 SiO_2 中 Si 的含量是最高的, 所以相应的共混材料具有最高的 LOI 值。

3 结论

(1) 采用三烷氧基硅烷的水解缩聚反应, 制备出两种带不同烷基链的 SSQ 单体。

(2) 采用共混法制备了 EP/SSQ 共混材料, 其热性能及力学性能均优于同等条件下纯 EP 的性能。烷基链的长短对共混材料的性能有影响, 在加入相同质量 SSQ 单体的情况下, 短链可得到更为优异性能的共混材料。

(3) SSQ 单体外围有机基团的存在, 可以形成分子水平上分散的共混材料, 所以相对于 EP/纳米 SiO_2 共混材料, EP/SSQ 共混材料具有较高的热性能和力学性能。

(4) 燃烧时, SSQ 可以在材料的表面形成 SiO_2 绝热层, 阻止热在材料中的进一步传播, 起到耐热阻燃作用。

参考文献

[1] Pang Yongxin, Hodgson S N B, Koniarek J, et al. The influence of the dielectric on the properties of dielectromagnetic soft magnetic composites: Investigations with silica and silica hybrid sol gel derived model dielectric[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310(1): 83 – 91.

[2] Mosher B P, Wu Chunwei, Sun Tao, et al. Particle-reinforced water-based organic inorganic nanocomposite coatings for tailored applications[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(30 – 31): 3 295 – 3 301.

[3] 姚雪丽, 马晓燕, 王金花, 等. 环氧树脂/有机聚托石纳米复合材料的研[J]. *工程塑料应用*, 2005, 33(9): 16 – 19.

[4] 张亚峰, 孙陆逸, 刘安华, 等. 笼形六面体倍半硅氧烷衍生物制备聚合物纳米复合材料[J]. *化学世界*, 2001(2): 98 – 102.

[5] Zhang Yudong, Lee Sangho, Yoonessi M, et al. Phenolic resin-trisil-anolphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) hybrid nanocomposites: Structure and properties[J]. *Polymer*, 2006, 47(9): 2984 – 2996.

[6] Lee Jonghee, Cho H J, Cho N S, et al. Synthesis of polyhedral oligomeric silsesquioxane-functionalized polyfluorenes: Hybrid organic-inorganic π -conjugated polymers[J]. *Synthetic Metals*, 2006, 156(7 – 8): 590 – 596.

[7] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, et al. Silsesquioxanes[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 1 409 – 1 430.

[8] Yoshimoto A, Takahiro G. Oligo-and polysiloxanes[J]. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 149 – 182.

[9] Zhao Yiqiang, Schiraldi D A. Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS) /polycarbonate composites[J]. *Polymer*, 2005, 46(25): 11 640 – 11 647.

[10] Fina A, Tabuani D, Frache A, et al. Polypropylene polyhedral oligomeric silsesquioxanes(POSS) nanocomposites[J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 7 855 – 7 866.

[11] Huang Junchao, He Chaobin, Liu Xueming, et al. Organic inorganic nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides: Direct characterization of interphase, and thermomechanical properties [J]. *Polymer*, 2005, 46(18): 7 018 – 7 027.

[12] Lu Tingli, Liang Guozheng, Kou Kaichang. Synthesis and characterization of cage octa(cyclohexylsilsesquioxane) [J]. *Journal of Material Sciences*, 2005, 40(18): 4 721 – 4 726.

[13] Lu Tingli, Liang Guozheng, Guo Zhian. Preparation and characterization of organic-inorganic hybrid composites based on multiepoxysilsesquioxane and cyanate resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6): 3 652 – 3 658.

[14] 卢婷利, 陈涛. 笼型八聚环己基倍半硅氧烷的合成及表征 [J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(5): 527 – 531.

[15] Lu Tingli, Chen Tao, Liang Guozheng. Synthesis, thermal properties and flame retardance of the epoxy-silsesquioxane hybrid resins[J]. *Polymer Engineering & Science*. 2007, 47(3): 225 – 234.

[16] Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1 661 – 1 712.

STUDY ON EPOXY/SILSESQUIOXANE HYBRIDS

Yang Lirong¹, Liang Guozheng¹, Lu Tingli², Xiao Yangmei³

(1. School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Faculty of Life Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. Shandong Provincial Plastics R&D Centre, Jinan 250002, China)

ABSTRACT Two silsesquioxane macromers, methylsilsesquioxane(MSSQ) and ethylsilsesquioxane(ESSQ), containing different corner groups were synthesized through the hydrolysis and condensation reaction of trifunctional silane. The microstructures of SSQ macromers were investigated by using Fourier Transform Infrared spectrum, ²⁹Si NMR spectra and Element Analyses, and the results showed that the synthesized compounds had cage structure. Two different hybrids, epoxy/silsesquioxane and epoxy/nano- SiO_2 , were prepared

through blending method. The testing results showed that epoxy/silsesquioxane hybrids had higher glass transition temperature, HDT, thermal stability, and mechanical properties than epoxy resin and epoxy/nano-SiO₂ hybrids.

KEYWORDS silsesquioxane, epoxy resin, nano-SiO₂, hybrid

中国工程塑料工业协会二届三次理事会在佛山市召开

2007年3月18日至20日,中国工程塑料工业协会二届三次理事会会议在广东省佛山市召开。共有42位理事参加了本次会议。会议由杨伟才理事长主持,协会秘书处、各专业委员会做了2006年工作总结和2007年工作安排的汇报,会议同时听取协会关于第五届中国国际工程塑料工业展览会进展情况、K展组团情况与安排的汇报,以及郑增秘书长关于2007年工程塑料行业形势与任务的报告。理事会就上述事宜进行了充分讨论,并针对“十一五”规划提出具体实施方案与项目建议,同时对新会员入会及协会工作提出了建议,杨伟才理事长做了总结发言。会后全体代表参加了美国首诺公司PA66应用技术交流会。经过两天的报告与讨论,会议取得了圆满成功。

1 关于2006年秘书处工作报告和2007年工作安排

2006年在协会领导的关心和广大会员单位的支持下,本着为会员和行业服务的宗旨,积极开展对外交流,加强国际间行业组织的交往,加强产业链上下游的衔接与合作;组织策划中国塑料产业的责任与安全宣传活动;参与行业标准的修订;成立了特种工程塑料专业委员会和发展新会员工作。在过去的一年里经过各专委会和大多数会员的共同努力,圆满地完成了2006年各项任务,取得了较好的成绩。

2007年协会将做好以下工作:①继续做好会员服务,协助会员申请国家奖励、项目申报和技术鉴定工作,做好国家名牌的推荐和培育工作;②开展行业交往,年内争取与家电协会、汽车协会、玩具协会、家具协会共同召开交流会,加强信息传递,促进供需间互动;③提高行业技术水平和企业整体素质;④做好第五届中国国际工程塑料展览会的前期准备工作,组织好观众参观,确保展会质量;⑤组织策划好中国塑料产业的责任与安全宣传活动;⑥组建中国石油和化学工业协会合成树脂专委会。从今年起,协会将采用两个名称并行活动,将以合成树脂专委会的名义更加广泛地开展工作。

希望各会员单位继续支持协会工作,共同努力把协会的工作做得更好。特别是第五届中国国际工程塑料展览会,要求全体会员单位积极参加。此次展会,我们联合了七家协会、五个展览同期同地在上海浦东新国际展览中心举行,可以说规模、声势都较前几届大得多,届时将动员我们的上下游产业,组织专业观众参观,以期达到最好效果。

2 讨论具体实施方案与项目建议

理事会针对“十一五”规划提出具体实施方案与项目建

议进行讨论;并对协会工作和2007年工作安排提出建议与意见;会议代表还针对加强专委会工作提出了建议,认为专委会活动是协会工作的重要内容,今后工作面可能会进一步拓宽。因此保证各专委会积极开展活动就显得尤为重要。由于近年来企业机构调整,聚酰胺专委会没有开展活动,本届理事会决定由神马公司牵头与岳化联系重新组建聚酰胺专委会,并在神马公司建立聚酰胺树脂信息中心。

本届理事会有代表提出:对于长期不参加协会活动和长期不交纳会费的会员单位、理事单位和副理事长单位应予以警告以至除名,要主动维护协会组织的严肃性。全体代表一致同意,并再次强调:两年不交纳会费和不参加协会活动的视为自动放弃会员资格。会上讨论了中国化工进出口公司主动提出要求免去其协会副理事长单位职务,并通过增补浙江俊尔新材料有限公司为副理事长单位。

3 讨论通过新会员的入会申请

会议批准厦门嘉能科技有限公司、无锡富芝美联动力机械有限公司、中国神马华威塑胶工程有限公司、上海伊比伊隔热制品有限公司、广州合诚实业有限公司、中商华联科贸有限公司、广州华颖贸易有限公司、深圳市亚太兴实业有限公司、杭州捷尔思阻燃化工有限公司、温州市亿隆贸易有限公司加入协会。

4 杨伟才理事长做了总结报告

(1) 总体形势:2006年石化行业销售额4200亿,增幅27%。进口量最大的还是原油、有机原料、合成树脂,贸易逆差1130亿美元,投资额5190亿元,增幅28%。今年预计油价将稳定在55~65美元/桶。国家将控制投资过快问题,来料加工类产品将从鼓励类转为不鼓励类产品的越来越多,有些还会遭到限制,取消出口退税或征税。外商投资改性加工厂被列为不鼓励类,树脂合成仍被列为鼓励类。

(2) 加快产业结构调整,产品结构调整和企业组织结构调整。要强调企业自主创新和科技开发,要注重节能减排。

(3) 加强协会的管理和服务。目前工程塑料产业定位为幼稚产业,国家会制定政策保护,协会可以疏通渠道,申请国家支持力度。但主要依靠企业自身的强大和发展,秘书处要收集政策导向方面的信息和有关项目申报程序,发给会员单位,使会员能够及时得到相关政策的扶持。

(4) 要求所有会员支持协会工作。今年的展览会希望积极参加,七个协会共同办展览是一种尝试,集中了上下游之间协调与配合的优势。规模很大,一定要组织好。(郑增)