

酸酐固化聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂体系的研究

屈泽华 陈瑞珠

(南京工业大学材料学院,南京 210009)

摘要 合成了聚二甲基硅氧烷与环氧树脂的增容剂,以甲基四氢苯酐为固化剂固化聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂体系,通过测定冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分析了其增韧增强效果。结果表明,增容剂的加入提高了环氧树脂与聚二甲基硅氧烷的相容性,当聚二甲基硅氧烷的含量为10%时,改性环氧树脂体系的力学性能最好;并通过热失重法、差示扫描量热法测定了固化物的热性能,其耐热稳定性与纯环氧树脂相比有明显提高。

关键词 甲基四氢苯酐 聚二甲基硅氧烷 环氧树脂 增容剂

环氧树脂是一种性能优良的热固性树脂,但其固化后存在内应力大、质脆、耐热性和耐冲击性差等缺点,加之表面能高,在很大程度上限制了它在某些技术领域的应用。聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有表面能低、耐热、耐候等优点,恰好可以弥补环氧树脂的不足。但两者的相容性很差,笔者合成了一种PDMS接枝环氧树脂的呈嵌段结构的共聚物作为增容剂,以改善二者的相容性。

液态酸酐的流动性好,采用它作固化剂可使树脂体系具有较低的粘度,容易真空脱泡,有利于延长使用期。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂:WSR618,无锡树脂厂;

PDMS(I):粘度36 mPa·s,日本信越公司;

PDMS(II):粘度60 mPa·s,日本信越公司;

γ 胺基丙基三乙氧基硅烷(KH-550):工业品,南京曙光化工厂;

二月桂酸二丁基锡:化学纯,北京化工三厂;

甲基四氢苯二甲酸酐:HK-021,温州清明化工厂;

2,4,6-三[(二甲氨基)甲基]苯酚:DMP-30,化学纯,上海试剂三厂;

消泡剂:BYK-066N,毕克化学(铜陵)有限公司。

1.2 仪器与设备

微机控制电子万能试验机:CMT5254型,深圳市新三思计量技术有限公司;

差动扫描量热(DSC)仪:DSC-204型,美国NETZSCH公司;

悬臂梁冲击试验机:UJ-40型,承德试验机有限公司。

万能制样机:NHY-W型,承德试验机有限公司。

1.3 试样制备

(1) 增容剂的合成

将一定量的环氧树脂、PDMS、KH-550、二月桂酸二丁基锡加入四口烧瓶中,强力搅拌,同时水浴加热至80℃,反应约6 h,生成具有醇香味的乳白色粘稠液即增容剂。倒入烧杯中备用。

(2) 树脂的固化

将增容剂按一定的比例,固化剂HK-021、促进剂DMP-30按化学计量量加入环氧体系中,真空脱气浇注,由80℃逐步升温至120℃固化2 h,130℃后固化3 h制得试样。

1.4 性能测试

冲击强度按照GB/T 1843-1996测试;

拉伸强度、断裂伸长率按照GB/T 1040-1992测试;

弯曲强度按照GB/T 9341-2000测试;

热重(TG)分析和DSC分析分别选取力学性能较好的约5 mg样品进行测试,加热速率为10℃/min,氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 增容剂对环氧体系力学性能的影响

增容剂对环氧体系冲击性能的影响见图1。由图1可以看出,在增容剂改性的环氧体系中,环氧树脂的冲击强度有了很大的提高;而PDMS直接共混改性的环氧树脂不但性能没有提高,反而略有降低。这是因为PDMS与环氧树脂的溶解度参数相差较大,两者的相容性很差,若两者单纯地相互混合,由于PDMS具有很低的表面张力,在环氧体系中易聚

集成团或向表面迁移, 聚集成团的 PDMS 虽会成为应力集中的中心, 但在环氧体系中的分散颗粒太大又不均匀, 所以不能使基体的韧性产生整体性的提高; 向表面迁移的现象从表观上就可以看出, 直接共混的样品上层颜色比下层颜色浅, 出现了宏观的相分离, 而且模具表面有渗油现象, 这些都是因为 PDMS 与环氧树脂基体的相容性不好, 且表面张力小造成的。而用增容剂改性后的环氧树脂样品的颜色分布均匀, 不存在梯度上的变化, 冲击性能明显提高, 说明增容剂的增容效果良好。

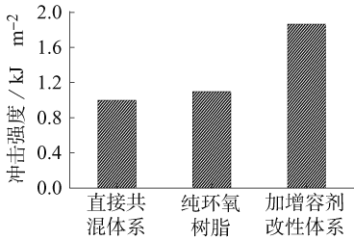


图 1 不同共混方式的环氧树脂体系的冲击强度

2.2 PDMS 含量对环氧树脂体系力学性能的影响

图 2 ~图 5 示出不同含量的 PDMS 改性环氧树脂体系的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度。

由图 2 ~图 5 可以看出, PDMS 的加入对环氧树

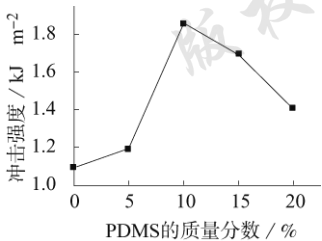


图 2 PDMS 改性环氧树脂体系的冲击强度

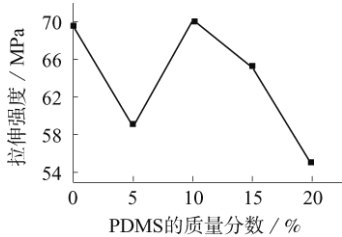


图 3 PDMS 改性环氧树脂体系的拉伸强度

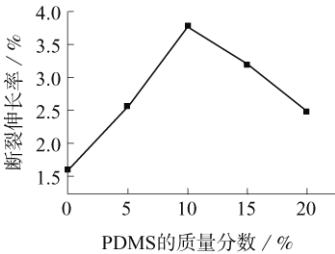


图 4 PDMS 改性环氧树脂体系的断裂伸长率

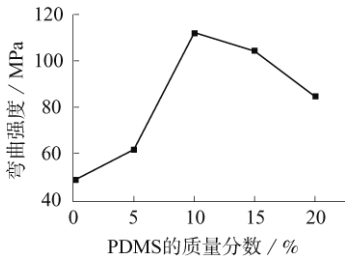


图 5 PDMS 改性环氧树脂体系的弯曲强度

脂的力学性能产生了很大的影响。当 PDMS 的质量分数为 5% 时, 体系的冲击强度、断裂伸长率、弯曲强度都得到了提高, 但此时其改性效果并不明显, 这可能是因为进入环氧树脂分子中的 PDMS 分子量少, 其程度还不足以对环氧树脂的性能产生大的影响。随着 PDMS 含量的增加, 改性环氧树脂的力学性能有了明显的改善, 其中 10% 的含量使环氧树脂的冲击强度提高了 70.2%, 拉伸强度没有下降, 断裂伸长率提高了 134%, 弯曲强度提高了 152.6%。当 PDMS 的加入量达到 20% 时, 冲击强度、拉伸强度、弯曲强度又都有了一定程度的降低, 这可能是由于 PDMS 与环氧树脂的相容性差, 没有反应的 PDMS 会自动聚集成颗粒, 超出了增容剂的增容范围, 导致 PDMS 与环氧树脂基体产生明显的界面, 当颗粒足够大时, 就损害了改性环氧树脂的各项性能。

2.3 PDMS 的分子量对环氧树脂体系力学性能的影响

本实验中 PDMS 的分子量是通过测定粘度估算的。粘度越大, 分子量越大。不同分子量的 PDMS 对环氧树脂体系力学性能的影响见表 1。

表 1 不同分子量的 PDMS 对环氧树脂体系力学性能的影响

PDMS 的质量分数 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²		拉伸强度 / MPa		断裂伸长率 / %	
	PDMS I	PDMS II	PDMS I	PDMS II	PDMS I	PDMS II
0	1.095		69.53		1.61	
5	1.198	1.575	58.94	56.54	2.57	4.58
10	1.864	1.645	70.28	65.32	3.37	4.82
15	1.695	1.619	65.21	61.10	3.22	5.06
20	1.408	1.413	54.83	60.16	2.50	4.09

由表 1 可以看出, 随着 PDMS 分子量的增大, 改性环氧树脂体系的性能有所降低, 这是由于随着分子量的增大, 颗粒粒径增大, 且 PDMS 在基体中易于聚集成团, 造成分布不均匀, 增韧效果较差。这与文献[1,2]报道相一致。但由于本实验所用 PDMS 分子量较大, 所以其在基体中分散的粒子直径偏大, 致使增韧效果不十分明显。

2.4 改性环氧树脂体系的 TG 分析

对纯环氧树脂和改性后的环氧树脂的 TG 分析

见图6。由图6可以看出, PDMS 的加入大大地降低了改性环氧树脂的失重率, 提高了环氧树脂的热稳定性。在 450℃ 时环氧树脂的失重率为 81.66%, 而改性后其失重率降为 69.77%, 且 PDMS 的加入尤其提高了环氧树脂在高温区 (400 ~ 700℃) 的热稳定性。

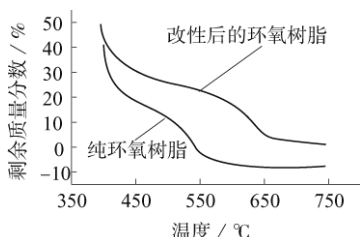


图6 环氧树脂体系的 TG 曲线

2.5 改性环氧体系的 DSC 分析

对纯环氧树脂和改性环氧树脂的 DSC 分析见图7。

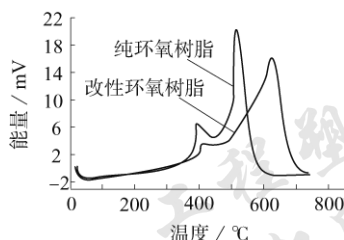


图7 环氧树脂的 DSC 曲线

从图7可以看出, 改性环氧树脂体系的热分解温度从 528.4℃ 提高到 631.5℃。PDMS 之所以能提高环氧树脂的耐热性, 是由 PDMS 的链结构所决定的。研究表明, PDMS 的链结构相当于无定形态, 不含有结晶相, 主链全部由单键组成, 其键一般为螺旋结构, 所以有较好的柔顺性。这一方面是由于氧

原子上没有取代基或原子, 减少了对内旋转的阻碍所致; 另一方面是由于硅原子比碳原子的体积大, 把两个甲基撑了出去, 使两个甲基的距离比连接于碳原子的距离大, 减弱了它们的相互作用, 因而减小了内旋转的阻碍。同时 Si—O 键的键能很大, 达 451.4 kJ/mol, 远大于 C—C 键能 (355.3 kJ/mol)^[13], 所以 PDMS 具有较高的耐热性能。理论上, PDMS 加入量越多, 改性环氧树脂的热稳定性越好, 热分解温度越高。但是, 由于 PDMS 与环氧树脂的相容性差, 环氧树脂的力学性能随着 PDMS 加入量的变化出现一个极大值, 故笔者对力学性能好的试样进行了热分析。

3 结论

(1) 合成增容剂能提高环氧树脂与 PDMS 的相容性。

(2) PDMS 的含量为 10% 时, 改性环氧树脂体系的力学性能最好, 冲击强度提高 70.2%, 断裂伸长率提高 134%, 弯曲强度提高 152.6%。

(3) PDMS 的加入提高了环氧树脂的热稳定性, 在 450℃ 时环氧树脂的失重率为 81.66%, 改性环氧树脂体系的失重率降为 69.77%; 改性后环氧树脂的热分解温度从 528.4℃ 提高到 631.5℃。

参考文献

- 周智峰, 赵峰, 齐继安, 等. 聚硅氧烷增容剂改性环氧树脂的研究. 热固性树脂, 1998, 13(2): 12
- Zhao Feng, Sun Qingchi, Fang Dongpu, et al. Preparation and properties of polydimethylsiloxane-modified epoxy resin. Appl Polym Sci, 2000, 76: 1683
- 幸松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.

STUDY ON THE EPOXY RESIN SYSTEM MODIFIED WITH ANHYDRIDE-CURABLE POLYDIMETHYLSILOXANE

Qu Zehua, Chen Ruizhu

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT A compatibilizer of epoxy resin and polydimethylsiloxane (PDMS) was synthesized. The PDMS-modified epoxy resin system cured with methyl tetrahydrophthalic anhydride was studied. By determining the impact strength, tensile strength and flexural strength, the toughening and reinforcing of the epoxy resin were analysed. The results showed that the compatibilizer improved the compatibility of PDMS and epoxy resin, when the content of PDMS was 10%, the mechanical property was the best. Through determining thermal properties of cured material by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimeter (DSC), the heat resistance was also improved compared with the pure epoxy resin.

KEYWORDS methyl tetrahydrophthalic anhydride, polydimethylsiloxane, epoxy resin, compatibilizer

沪公交使用纳米抗菌塑料座椅

近日, 上海浦东隧道四线和 584 线路的公交车上, 率先使用了纳米抗菌塑料座椅。据介绍, 新座椅采用的纳米抗菌

塑料是将无机纳米抗菌剂充分地分散于塑料制品中, 可将附着在塑料上的细菌杀死或抑制细菌生长。据称无机纳米抗菌塑料 24 h 接触杀菌率达 90%, 无副作用。(金陵)