

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.026

多面体低聚倍半硅氧烷对环氧树脂热性能影响分析

张宇¹, 孙煜²

(1. 中国航空制造技术研究院复合材料技术中心, 北京 101300; 2. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

摘要: 选用有机-无机纳米杂化材料乙烯环氧基多面体低聚倍半硅氧烷 (EOVS) 和环氧醚基多面体低聚倍半硅氧烷 (GPOSS) 为改性剂, 与 4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂共混制得不同改性剂质量分数 (树脂与改性剂总质量的百分数) 的 EOVS 或 GPOSS 改性环氧树脂, 考察了改性树脂的固化反应程度、玻璃化转变温度 (T_g) 和热稳定性。结果表明, 当 EOVS 或 GPOSS 的质量分数为 1% 时, 两种改性树脂的固化交联程度和 T_g 最高, T_g 比未改性树脂分别提高了 9.18℃ 和 11.51℃; 当 EOVS 质量分数为 5% 或 GPOSS 质量分数为 1% 时, 改性树脂的热失重 5% 温度比未改性树脂提高 6.24℃ 和 8.1℃。在笼形结构的位阻和 Si—O、Si—C 等高键能化学键的综合作用下, 多面体低聚倍半硅氧烷的引入可提高环氧树脂的热性能。

关键词: 多面体低聚倍半硅氧烷; 环氧树脂; 热性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0140-05

Analysis on Effects of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on Thermal Properties of Epoxy Resin

Zhang Yu¹, Sun Yu²

(1. Composite Technology Centre, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 101300, China;

2. AVIC Composite Co. Ltd., Beijing 101300, China)

Abstract: Two kinds of organic-inorganic nano hybrid material—ethylene epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxane (EOVS) and epoxy ether polyhedral oligomeric silsesquioxane (GPOSS) were used as modifiers, and they were blended with 4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy-resin (EP) to obtain EOVS or GPOSS modified EP with different modifier content (percentage of total mass of EP and modifier), and degree of curing reaction, glass-transition temperature (T_g) and thermal stability of the modified EP were investigated. When the content of EOVS or GPOSS is 1wt%, compared with the unmodified EP, T_g of the modified EP are increased by 9.18℃ and 11.51℃ respectively due to the highest crosslinking degree. When the content EOVS is 5wt% or GPOSS is 1wt%, compared with the unmodified EP, the 5% thermal decomposition temperature of the modified EP are increased by 6.24℃ and 8.1℃ respectively. Considering spatial resistance of cage structure, high-energy bonds such as Si—O and Si—C, bringing in polyhedral oligomeric silsesquioxane can improve the thermal properties of EP.

Keywords: polyhedral oligomeric silsesquioxane; epoxy resin; thermal property

环氧树脂因具有良好的操作工艺性、较高的耐温性和较低的黏度等特性, 在树脂基复合材料方面应用广泛^[1-4], 部分牌号的环氧树脂已应用于航空航天结构中的主承力或次承力结构件。环氧树脂的使用温度通常为 80~250℃, 开发新型热性能更加优异的环氧树脂, 对扩大现有材料的使用范围具有重要意义。

采用环氧树脂-有机小分子共混、环氧树脂-有机树脂共混、环氧树脂-纳米粒子共混、化学合成等方法均可不同程度地改善环氧树脂的热性能^[5-8], 其中, 添加纳米材料, 如石墨烯^[9]、 Al_2O_3 ^[10-11]、蒙脱石^[12]、硅酸盐^[13]、纳米 SiO_2 ^[14]、硅氧烷^[15-16], 是提高环氧树脂基体耐热性能的有效手段。以多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 为代表的有机-无机杂化材料,

基金项目: 国家科技重大专项 (2017-VII-0011-0106)

通信作者: 张宇, 硕士, 工程师, 主要从事聚合物基复合材料研究 E-mail: carol_zhy@foxmail.com

收稿日期: 2020-12-15

引用格式: 张宇, 孙煜. 多面体低聚倍半硅氧烷对环氧树脂热性能影响分析 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 140-144.

Zhang Yu, Sun Yu. Analysis on effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane on thermal properties of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 140-144.

具有 Si—O 三维结构,其有机基团 R 基可根据需要设计为反应性或非反应性基团,将 POSS 与高分子化合物接枝或者共聚可得到基于纳米层次改性的新型有机—无机杂化材料。Si—O 笼形结构一方面赋予了聚合物刚性,另一方面又使得聚合物的空间结构更为复杂多变,能同时改善聚合物的诸多性能,如提高玻璃化转变温度(T_g)、提高热分解温度、降低密度、提高抗氧化性等。基于此,笔者采用两种笼形 POSS 作为改性剂,与环氧树脂共混制备改性环氧树脂,对改性树脂的固化反应程度、 T_g 和热稳定性进行测试,以综合分析 POSS 的种类和添加量对环氧树脂热性能的影响,为提高现有环氧树脂使用性能的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氨基二苯甲烷环氧树脂: AG80,湖北珍正峰新材料有限公司;

4,4'-二氨基二苯砜(DDS): 湖北珍正峰新材料有限公司;

丙酮: 分析纯,利伯瑞特(天津)材料科技有限公司;

乙烯环氧基 POSS(EOVS)、环氧醚基 POSS(GPOSS): 北京化工大学。

EOVS 和 GPOSS 的结构如图 1 所示。

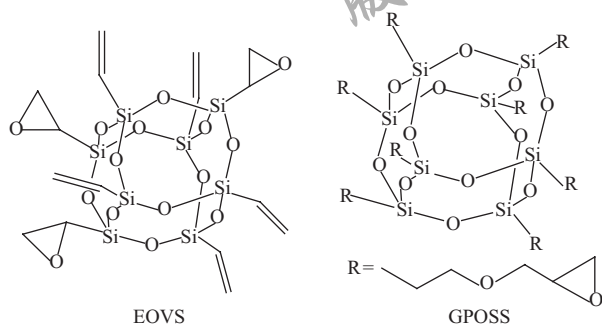


图 1 EOVS 和 GPOSS 结构示意图

1.2 主要仪器及设备

电子天平: JJ200 型,美国双杰兄弟(集团)有限公司;

电热鼓风干燥箱: DL-101-3B 型,天津市中环实验电炉有限公司;

油浴加热机械搅拌器: ZKYY-2L 型,巩义市英峪仪器厂;

电热真空烘箱: DZF-6050 型,北京陆希科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-1 型,梅特勒—

托利多公司;

热重(TG)-DSC 联用热分析仪: STA 449F3 型,德国耐驰公司。

1.3 试样准备

(1) 纯 AG80 树脂体系制备。

称取等当量的 AG80 与固化剂 DDS,混合后置于圆底烧瓶中,于 110℃ 油浴加热机械搅拌 2 h。

(2) 改性树脂体系制备。

分别称取质量分数(树脂与改性剂总质量的百分数)为 1%,2%,3%,5% 的 EOVS 或 GPOSS,与与等当量 AG80, DDS 混合后置于圆底烧瓶中,于 110℃ 油浴加热机械搅拌 2 h。所涉及的树脂体系配方见表 1。

表 1 树脂体系的配方

树脂体系	配方编号	AG80 / DDS / 改性剂质量比
纯 AG80 树脂	A0	1.7 / 1 / 0
EOVS 改性树脂	E1	99 / 58.5 / 1
	E2	98 / 58.2 / 2
	E3	97 / 58.0 / 3
	E5	95 / 57.4 / 5
	G1	99 / 58.5 / 1
GPOSS 改性树脂	G2	98 / 58.2 / 2
	G3	97 / 58.0 / 3
	G5	95 / 57.5 / 5

(3) 树脂体系固化。

分别将各树脂体系倒入涂有脱模剂的模具中,在电热真空烘箱中抽真空处理 30 min,按 130℃ / 1 h + 180℃ / 2 h + 200℃ / 2 h 的制度固化,脱模后得到浇铸体试样。

1.4 测试与表征

(1) DSC 分析。

按照 ASTM D3418-2015 进行制样及测试。

取制备的浇铸体试样,在 DSC 仪中从室温升至 300℃,升温速率 10℃ / min,氮气气氛,测试试样的残余固化放热焓。

另取制备的浇铸体试样,先将试样升温至 300℃ 保温 5 min 后自然冷却至室温,以消除试样的热历史,再从室温升至 300℃,升温速率 20℃ / min,氮气气氛,测试试样的 T_g 。

(2) TG 分析。

按照 ASTM E2550-2017 进行制样及测试。测试时,升温速率为 10℃ / min,试验温度范围为室温至 800℃,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 改性剂对环氧树脂固化反应程度影响分析

EOVS 和 GPOSS 分子结构中均含有环氧基,可

与固化剂 DDS 反应,并可能参与 AG80 环氧树脂原有的固化反应过程,对树脂的固化反应产生影响。主要考察不同添加量的两种 POSS 改性剂对 AG80 树脂固化反应残余放热的影响,进而分析这两种改性剂对固化程度的影响。图 2 是进行质量归一化后,不同改性剂种类和含量的树脂试样二次固化反应特征曲线。

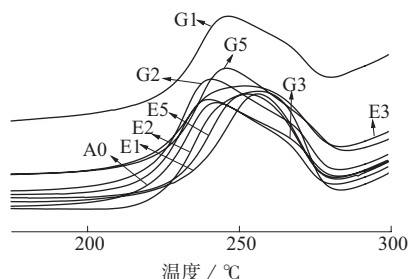


图 2 不同改性剂种类和含量的树脂试样二次固化反应特征曲线

由图 2 可知,9 种树脂试样在 250℃左右均出现了一个向上的放热峰,这主要是树脂中第一次未完全固化的组分进行了二次固化反应,产生了残余固化放热焓。表 2 是不同改性剂种类和含量的树脂试样残余固化放热焓数据。

表 2 不同改性剂种类和含量的树脂试样残余固化放热焓 J/g

配方编号	残余固化放热焓
A0	61.30
E1	49.79
E2	74.72
E3	53.96
E5	52.97
G1	47.00
G2	70.47
G3	60.18
G5	59.92

由表 2 可知,随着 EOVS 或 GPOSS 添加量的增加,改性树脂的残余固化放热焓先升高后降低,当 EOVS 和 GPOSS 的质量分数均为 1% 时,改性树脂的残余固化放热焓均为各自组别最低,与同工艺过程固化的纯 AG80 树脂相比,残余固化放热焓分别降低了 11.51 J/g 和 14.3 J/g。

此外,由表 2 还发现,当改性剂的质量分数较低(如 1% 或 2%)时, GPOSS 改性树脂试样较 EOVS 改性树脂试样具有更低的残余固化放热焓;当改性剂的质量分数为 3% 或 5% 时, EOVS 改性树脂试样具有更低的残余固化放热焓。

树脂的残余固化放热焓可以从一定程度上反映原有树脂体系的固化程度。当两种改性剂添加量较低时,树脂体系的残余固化放热焓均较低,说明向 AG80 树脂中加入 POSS 改性剂的量不高时,后

者可以较好地融入 AG80 原本的固化反应过程,改性树脂具有较好的固化交联度,树脂固化程度较高。当 POSS 改性剂添加量较高时,笼形结构在树脂固化反应中的空间位阻效应较为明显,树脂的交联体系受刚性结构空间位阻、柔性链段运动、基团活性等多重因素的综合影响,或难以形成复杂结构的交联网络,因此改性树脂的残余固化放热焓较改性剂低含量时反而升高。

EOVS 分子结构中不含长链基团,当两种改性剂的添加量相同时, EOVS 具有更小的空间体积,而 GPOSS 分子结构中含长链环氧醚键,可加强原树脂的固化交联。这表现为,在低添加量(质量分数 1%~2%)时, GPOSS 与 AG80 树脂形成的固化程度较 EOVS 更高,故 GPOSS 改性树脂残余固化放热焓低于 EOVS 改性树脂,这可能与长链环氧醚键加强固化交联体系的能力有关;在高添加量(质量分数 3%~5%)时, EOVS 具有更小的空间体积,空间位阻更小,比具有长链基团的 GPOSS 更容易均匀分布在树脂体系中,其改性树脂的固化程度相对较高,因此残余固化放热焓低于 GPOSS 改性树脂。

2.2 改性剂对环氧树脂 T_g 影响分析

树脂的 T_g 指的是聚合物在受热作用下,由玻璃态转变为高弹态的特征温度,微观上对应高分子从链段运动冻结转变到链段自由运动的过程。树脂的 T_g 指标可以从一定程度上反映其在升温条件下维持自身状态的能力: T_g 越高,说明树脂维持自身结构所能承受的温度越高,其自身固化交联网络在更高的温度下依然具有结构稳定性,因此树脂的使用温度也更高。图 3 为不同改性剂种类和含量的树脂试样在氮气气氛及升温速率 20℃/min 下的 DSC 分析曲线。由图 3 可知,试验涉及的 9 种树脂试样,在 250℃左右均出现了吸热的现象,对应树脂发生玻璃化转变,具体的 T_g 数据见表 3。

由表 3 可知,加入不同种类、含量的 POSS 改性剂后, AG80 树脂的 T_g 均有所升高,其中 EOVS 和 GPOSS 的质量分数为 1% 的树脂试样 T_g 分别达

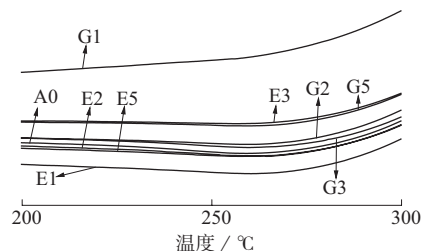


图 3 不同改性剂种类和含量的树脂试样 DSC 分析曲线

表3 不同改性剂种类和含量的树脂试样 T_g /℃

配方编号	T_g
A0	244.31
E1	253.49
E2	252.22
E3	247.02
E5	248.49
G1	255.82
G2	244.77
G3	252.60
G5	252.59

到 253.49℃ 和 255.82℃, 为各自组别最高, 分别比纯 AG80 树脂的 T_g 提高了 9.18℃ 和 11.51℃。

AG80 树脂为四官能度环氧树脂, 其固化形成的体系交联密度较大, 而加入的含有笼形结构的 POSS 改性剂具有更大的空间位阻, 限制了链段的自由运动, 从而使树脂的 T_g 升高。当 EOVS 和 GPOSS 的质量分数为 1% 时, 由表 2 可看出, 树脂固化程度最高, 故其 T_g 也最高。但向 AG80 中加入过多的 POSS 改性剂 (如当改性剂质量分数为 5%) 时, 笼型结构带来的空间位阻也会阻碍树脂体系交联网络的形成, 削弱了笼型结构对固化反应程度的提升效果, 所以添加量较高的改性剂对 AG80 T_g 的提高效果反而有所下降。

EOVS 分子结构中不含长链基团, 其对树脂反应的空间位阻影响基本只由笼形结构决定。当改性剂质量分数较高 (3%~5%) 时, 由于笼形结构的增多, 使得固化反应中分子移动所面临的空间位阻增大, 所形成的改性树脂固化体系的交联程度反而不如 EOVS 低添加量时的改性树脂, 表现为 T_g 降低。GPOSS 分子结构中含长链环氧醚键, 可加强原有树脂的固化交联, 其对 AG80 树脂固化体系 T_g 的提高, 是笼形结构空间位阻和长链基团共同作用的结果。由表 3 可以看出, GPOSS 质量分数为 1% 时树脂的 T_g 最高, 说明 GPOSS 添加量较低时, 笼形结构既能在树脂中均匀分布, 其长链基团又能较好地与树脂体系相互交联; 而随着 GPOSS 添加量继续升高, 体系的 T_g 先降低后升高, 一方面笼形结构的增多导致更大的空间位阻, 不利于其在树脂中均匀分布, 另一方面, 长链基团又能加入树脂原有的固化交联体系, 加强树脂的固化交联网络, 在两者的综合作用下, GPOSS 质量分数为 2% 时树脂的 T_g 最低, 而 GPOSS 质量分数为 3% 和 5% 时树脂的 T_g 相近, 且高于 GPOSS 质量分数为 2% 的树脂。

2.3 改性剂对环氧树脂热稳定性影响分析

为进一步分析 EOVS 和 GPOSS 对 AG80 树脂热稳定性的影响, 结合 2.1 节和 2.2 节的试验结果, 分别选取 EOVS 和 GPOSS 质量分数为 1% 时的改性树脂试样 (T_g 最高) 及纯 AG80 树脂试样作为 TG 分析的试验对象。同时为了考察较高 POSS 改性剂含量是否会影响 AG80 树脂的热稳定性, 将 EOVS 和 GPOSS 质量分数为 5% 时的改性树脂试样也加入试验中。图 4 是上述 5 种试样在氩气气氛下, 由室温升温至 800℃ 的 TG 曲线, 相应的数据见表 4。

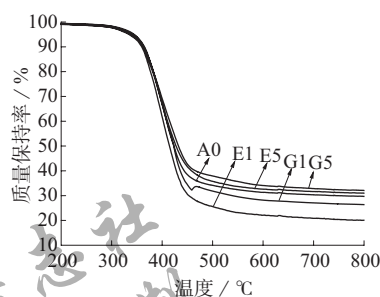


图4 不同改性剂种类和含量的树脂试样 TG 曲线

表4 不同改性剂种类和含量的树脂试样的 TG 数据

配方编号	热失重 5% 温度 /℃	800℃ 残留率 /%
A0	336.52	29.71
E1	334.33	20.08
E5	342.76	30.98
G1	344.62	26.38
G5	339.27	32.10

由表 4 可知, 在试验条件下, 改性剂质量分数为 1% 时, 两种改性树脂试样在 800℃ 的残留率均低于纯 AG80 树脂, 而改性剂质量分数为 5% 时, 两种树脂试样在该温度下的残留率却高于纯 AG80 树脂。800℃ 下试样的残留率与树脂中刚性基团的占比有关, EOVS 和 GPOSS 中均含有笼形结构, 因此, 两者添加量越高, 树脂试样在 800℃ 下的残留率越高。

表 4 显示, 对于 EOVS 改性树脂, EOVS 质量分数为 5% 时树脂试样的热失重 5% 温度更高, 比纯 AG80 树脂提高 6.24℃; 而对于 GPOSS 改性树脂, GPOSS 质量分数为 1% 时树脂试样的热失重 5% 温度更高, 比纯 AG80 树脂提高 8.1℃。这表明, 向 AG80 树脂中加入适量 EOVS 或 GPOSS, 引入了键能较大的 Si—O 键与 Si—C 键以及无机 Si—O 笼型结构, 对提高树脂热稳定性有积极作用。

研究发现, 采用 EOVS 和 GPOSS 改性 AG80 树脂的热稳定性, 其性能最佳时对应改性剂添加量不同。试验发现 EOVS 质量分数为 1% 时树脂的热失重 5% 温度相比纯 AG80 树脂并未提高, EOVS

质量分数为 5% 时树脂热失重 5% 温度提高的幅度也低于 POSS 改性树脂。GPOSS 分子有多个长链环氧醚键与笼形结构相连,其能加强树脂原有的固化交联体系,提高树脂的固化交联程度。试验结果显示,当 GPOSS 质量分数为 1% 时,笼形结构和长链基团的综合作用效果最佳,使树脂的热失重 5% 温度提高 8.1℃,当 GPOSS 质量分数为 5% 时,改性树脂的热失重 5% 温度也仍高于纯 AG80 树脂。综合比较, GPOSS 对 AG80 树脂热稳定性的改善优于 EOVS,其在质量分数 1% 时就能明显提升初始热分解温度,而 EOVS 在质量分数为 1% 时未能提升树脂的热稳定性,在质量分数为 5% 时对树脂热稳定性的提升幅度不如 GPOSS 高。

3 结论

(1) 向 AG80 树脂中加入不同含量的 EOVS 或 GPOSS,当 EOVS 质量分数为 1% 时,残余固化放热焓较纯 AG80 树脂降低 11.51 J/g;当 GPOSS 质量分数为 1% 时,残余固化放热焓降低 14.3 J/g。

(2) 向 AG80 树脂中加入质量分数为 1% 的 EOVS 或 GPOSS 时,树脂的固化交联程度和 T_g 最高, T_g 分别达到 253.49℃ 和 255.82℃,比纯 AG80 树脂的 T_g 分别提高了 9.18℃ 和 11.51℃。

(3) AG80 树脂在 800℃ 下的残留率随 EOVS 或 GPOSS 添加量升高而提高,EOVS 质量分数为 5% 时树脂的热失重 5% 温度更高,比纯 AG80 树脂提高 6.24℃, GPOSS 质量分数为 1% 时树脂的热失重 5% 温度最高,比纯 AG80 树脂提高 8.1℃。

参考文献

- [1] 孟雨辰,王彦辉,荆蓉,等.碳纤维复合材料用环氧树脂体系研究进展[J].现代化工,2020,40(S1):75-78.
Meng Yuchen, Wang Yanhui, Jing Rong, et al. Research progress of epoxy resin for carbon fiber composites[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(S1): 75-78.
- [2] Lee S E, Jeong E, Lee M Y, et al. Improvement of the mechanical and thermal properties of polyethersulfone-modified epoxy composites[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 33: 73-79.
- [3] Hashim U R, Jumahat A. Improved tensile and fracture toughness properties of graphene nanoplatelets filled epoxy polymer via solvent compounding shear milling method[J]. Materials Research Express, 2018, 6(2). DOI:10.1088/2053-1591/aaef0.
- [4] Nadiim D, Keith P, Homayoun H, et al. Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers[J]. Materials, 2017, 10(10): 1179-1195.
- [5] Fan X, Miao J T, Yuan L, et al. Preparation and origin of thermally resistant biobased epoxy resin with low internal stress and good UV resistance based on SiO₂ hybridized cellulose for light emitting diode encapsulation[J]. Applied Surface Science, 2018, 447(31): 315-324.
- [6] 贾园,蒋颢,刘振,等.高耐热 EP 的开发及其应用研究进展[J].中国塑料,2020,34(1):102-111.
Jia Yuan, Jiang Xie, Liu Zhen, et al. Research progress in development and application of heat-resistant epoxy resins[J]. China Plastics, 2020, 34(1): 102-111.
- [7] Fedoseev M S, Gusev V Y, Derzhavinskaya L F, et al. Heat-resistant epoxy polymers of anhydride curing[J]. Polymer Science, Series D, 2018, 11(1): 39-46.
- [8] Zhao J, Qing N, Jiang S H, et al. Research on the preparation of heat-resistant epoxy resin cured by o-carborane-based diamine[J]. High Performance Polymers, 2017, 30(9): 1094-1100.
- [9] Wan Y J, Yang W H, Yu S H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene for improved dielectric properties and thermal stability of epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2016, 122(18): 27-35.
- [10] 宁晓秋,王立地,王宇,等.微米 Al₂O₃/环氧树脂复合材料介电性能和热性能研究[J].绝缘材料,2020,53(10):32-37.
Ning Xiaoliu, Wang Lidi, Wang Yu, et al. Dielectric properties and thermal properties of micro-Al₂O₃/epoxy resin composites[J]. Insulating Materials, 2020, 53(10): 32-37.
- [11] 张瑞珠,崔祥程,王重洋,等.基于氧化铝和蒙脱石改性的新型多功能环氧树脂纳米复合材料[J].功能材料,2020,51(2):2061-2066.
Zhang Ruizhu, Cui Xiangcheng, Wang Chongyang, et al. Novel multifunctional epoxy resin-nanocomposites based on alumina and montmorillonite modification[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(2): 2061-2066.
- [12] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q, et al. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2005, 5(10): 1574-1592.
- [13] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1539-1641.
- [14] Luo Haitao, Ding Jie, Huang Zhixiong, et al. Investigation of properties of nano-silica modified epoxy resin films and composites using RFI technology[J]. Composites Part B Engineering, 2018, 155: 288-298.
- [15] Hamciuc C, Serbezeanu D, Carja I D, et al. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(24): 8520-8529.
- [16] Chen Y, Zhou C, Chang J, et al. The effect of epoxy-silicone copolymer content on the thermal and mechanical properties of cured epoxy resin modified with siloxane[J]. RSC Advances, 2014, 4(105): 60685-60693.