

硅溶胶杂化改性环氧固化材料性能研究

陈柳利^{1,2,3}, 刘伟区^{1,2,3*}, 王政芳^{1,2}

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2. 中国科学院纤维素化学重点实验室, 广州 510650; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:正硅酸乙酯在碱性条件下常温水解得到硅溶胶杂化物,并进而通过硅溶胶杂化改性方法制备了一系列改性环氧树脂。通过对化学改性产物的红外光谱、环氧值的测定,表明杂化改性方法能将硅溶胶成功引入到环氧树脂中。将所得改性环氧树脂用异佛尔酮二胺(IPDA)固化,对所得固化物的阻燃性、玻璃化转变温度(T_g)、热稳定性、拉伸强度及断裂伸长率、微观结构进行了分析测定,探讨了化学改性与物理混合方法、硅溶胶含量等对材料性能的影响。结果表明,经过化学反应得到的改性环氧树脂具有更加优良的性能,固化产物的极限氧指数、热稳定性明显高于纯环氧树脂,拉伸强度等力学性能得到大幅度提高,达到了同时提高环氧材料的阻燃性、耐热性能和力学性能的目标。

关键词:环氧树脂; 阻燃性; 热性能; 硅溶胶

引言

环氧树脂是热固性树脂中最主要品种之一,在电子仪表、轻工、建筑、机械、航空航天、涂料、电子电气绝缘材料及先进复合材料等领域得到广泛应用。通用型环氧固化材料极限氧指数仅为 19.18,阻燃性能差,在空气条件下就能支持燃烧,难以满足不同行业领域对其阻燃性能和热稳定等的使用要求^[1]。

环氧树脂阻燃改性,通常是通过在环氧树脂固化物中引入具有阻燃性能的元素,如卤素、磷、氮、硅、硼、锑、铝等,但是含卤环氧树脂燃烧过程中易释放出对环境有害的物质^[2,3]。

通过有机硅聚合物改性环氧树脂,也能在环氧树脂中引进 Si 元素,这样既有利于增韧环氧固化材料,也有助于其阻燃性能的提高^[4]。由于有机硅聚合物与环氧树脂是两相材料,硅的添加量有限,随着有机硅含量的增加,有机硅在环氧树脂中的分散性变差,改性材料的力学性能相应降低^[5]。因此,如何解决环氧材料的阻燃性、耐热性能和力学性能共同提高的问题,一直是该研究领域的技术关键和研究热点。

在环氧固化材料中引入大量硅溶胶,同时提高环氧材料的阻燃性、耐热性能和力学性能,类似研究鲜见文献报道。为此,本文利用正硅酸乙酯(ethyl silicate,简称 TEOS)在碱性条件下水解,形成硅溶胶杂化物,用红外光谱(FTIR)对其结构进行了表征,然后将硅溶胶对环氧树脂进行化学杂化改性。将硅溶胶杂化物引入到环氧树脂中,同时利用胺类固化剂对改性环氧树脂进行固化,形成交联网状体系,达到同时提高固化物阻燃性、耐热性、力学强度的目的。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型环氧树脂 E-44,环氧值:0.44mol/100 g,广东励宝精细化工有限公司;正硅酸乙酯,99%

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.04.007

收稿:2018-08-03;修回:2018-12-27;

基金项目:珠江科技新星专项(201610010133),广州市绿色建材化学品重点实验室(201509010019);

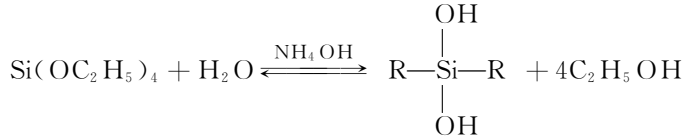
作者简介:陈柳利(1990N),硕士研究生,主要从事环氧树脂改性及环氧树脂涂层材料研究;

* 通讯联系人, E-mail: liuwq@gic.ac.cn.

(GC),阿拉丁试剂;氨水;二月桂酸二丁基锡,试剂级,上海凌峰化学试剂有限公司;异佛尔酮二胺,99%,阿拉丁试剂;无水乙醇;去离子水;

1.2 硅溶胶的制备

将 100g 正硅酸乙酯(TEOS)、90g 无水乙醇和 17g 去离子水混合均匀,加入到装有搅拌器的反应瓶中,在搅拌下滴加 1g 氨水(催化剂)。常温下反应 1 h 后,40℃旋蒸约 40min,得到白色透明硅溶胶杂化液(H-TEOS)。各反应物配比(摩尔比)如下: $n(\text{TEOS}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1:4$, $n(\text{TEOS}):n(\text{H}_2\text{O})=1:2$ 。反应过程及结构式如图 1 所示。



R 为 OC_2H_5 , OH , $\text{O}-\text{Si}-$

图 1 硅溶胶杂化物的制备

Figure 2 Preparation of silica sol hybrid

1.3 硅溶胶杂化改性双酚 A 型环氧树脂的制备

1.3.1 化学反应方法制备

将双酚 A 型环氧树脂(E-44)与 1.2 节所制备的硅溶胶杂化物按照质量比 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})$ 分别为 100:12、100:24、100:48 和 100:96 的比例,加入到反应容器中,同时加入 0.5%(wt)的催化剂二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀后升温至 90℃,加入 0.5%(wt)去离子水。90℃下反应 3-6 h,均得到白色黏稠状物,即化学杂化改性环氧树脂。

1.3.2 物理方法制备

将双酚 A 型环氧树脂(E-44)与 1.2.1 节所制备的硅溶胶杂化物按照质量比 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})$ 分别为 100:12、100:24、100:48 和 100:96 的比例混合均匀,同时加入 0.5%(wt)催化剂二月桂酸二丁基锡和 0.5%(wt)去离子水,得到一系列物理共混改性环氧树脂。

1.4 固化成型

将上述所得的改性环氧树脂与固化剂异佛尔酮二胺(IPDA)按 $n(\text{氨基氢}):n(\text{环氧基})=1:1$ 的配比混合,搅拌均匀后注入模具中,真空脱除气泡,按 80℃/1 h+110℃/4 h 的工艺条件进行固化。

1.5 性能测试

环氧值:用盐酸-丙酮法测定;

FTIR:用 65A 型傅立叶变换红外光谱仪测定,将样品直接涂抹到 KBr 片上进行测试;

DSC:样品固化后,研磨成粉末,用 Perkin-Elmer DSC-2C 型热分析仪测试, N_2 气氛,升温速率 10℃/min;

热失重分析(TGA):样品固化后,研成粉末,用 Perkin-Elmer Pyris1 型热失重分析仪测试,空气气氛,升温速率 10℃/min;

拉伸强度及断裂伸长率:按 GB1040-92 在电子万能试验机上测定,试样为哑铃形,拉伸速度 5.0 mm/min;

极限氧指数(LOI):采用江宁分析仪器公司的 LOI 测定仪 JF-3 测定,按照 ASTM D2863-13 标准步骤操作,样条为 130x6.5x3.2 mm³ 的细长条;

扫描电子显微镜(SEM)测试:将拉伸断裂面镀金,用荷兰飞利浦公司生产的 Quanta,400FEG 型热场发射扫描电子显微镜观察固化物拉伸断裂面的微观形态。

2 结果与讨论

2.1 硅溶胶杂化改性双酚 A 型环氧树脂的制备

正硅酸乙酯 (TEOS) 由于其结构中的 Si—OR 对水比较敏感, 在碱性催化剂存在下易水解, 生成硅溶胶杂化物 (H-TEOS) 和乙醇, 并放出热量。

TEOS 烷氧基水解生成的羟基除自身交联反应外, 主要与环氧树脂 E-44 的羟基反应:

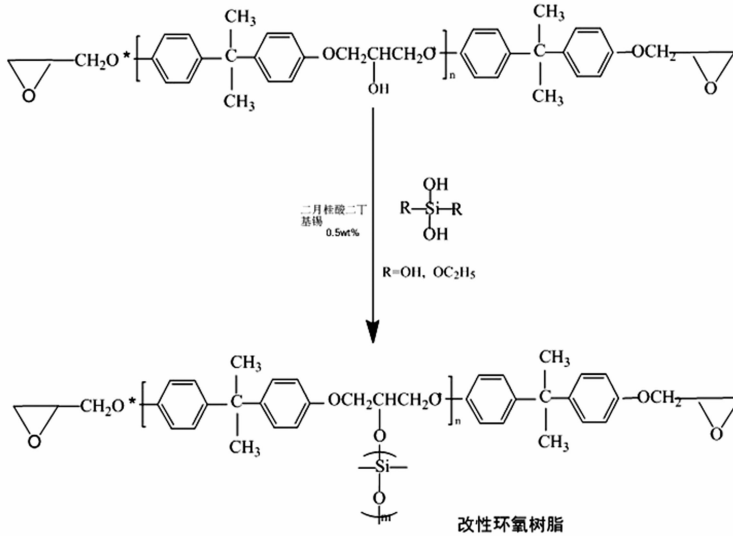


图 2 硅溶胶改性环氧树脂的反应式

Figure 2 Reaction formula of silica sol modified epoxy resin

采用盐酸-丙酮法对上述反应过程进行环氧值的跟踪检测, 以判断 H-TEOS 主要是与环氧树脂 E-44 的羟基反应, 还是与环氧树脂 E-44 中的环氧基反应。实验结果如表 1 所示: 杂化反应过程中 E-44 的环氧值变化并不明显, 说明硅溶胶 (H-TEOS) 主要与环氧树脂上的羟基进行反应。

表 1 H-TEOS 化学改性环氧树脂反应过程中不同阶段产物环氧值

Table 1 Epoxy value of product at different stages during chemical modification of epoxy resin

试样	m(EP) : m(TEOS)	环氧值		
		反应前混合物	反应中 (1.5h)	反应后产物 (3h)
EP	100 : 0	0.44	0.44	0.44
EP-TEOS-1	100 : 12	0.42	0.41	0.41
EP-TEOS-2	100 : 24	0.39	0.38	0.38
EP-TEOS-3	100 : 48	0.36	0.36	0.36

2.2 红外分析

如图 3 所示, a 为未改性的环氧树脂的红外光谱图, b 为 m(EP) : m(TEOS) = 100 : 24 的硅溶胶无机-有机化学杂化改性环氧树脂的红外光谱图。改性样品在 b 图的 1、2、3 处有比较强的吸收峰, 它们分别为 Si—OH (3477cm⁻¹)、Si—O—C (1110cm⁻¹) 和环氧基 (914cm⁻¹) 的特征吸收峰, 说明反应体系发生了预期的反应, 在环氧树脂链上已成功接枝上硅溶胶杂化物。硅溶胶杂化物的羟基-OH 与环氧树脂上的羟基发生反应, 形成了稳定的 Si—O—C 键。

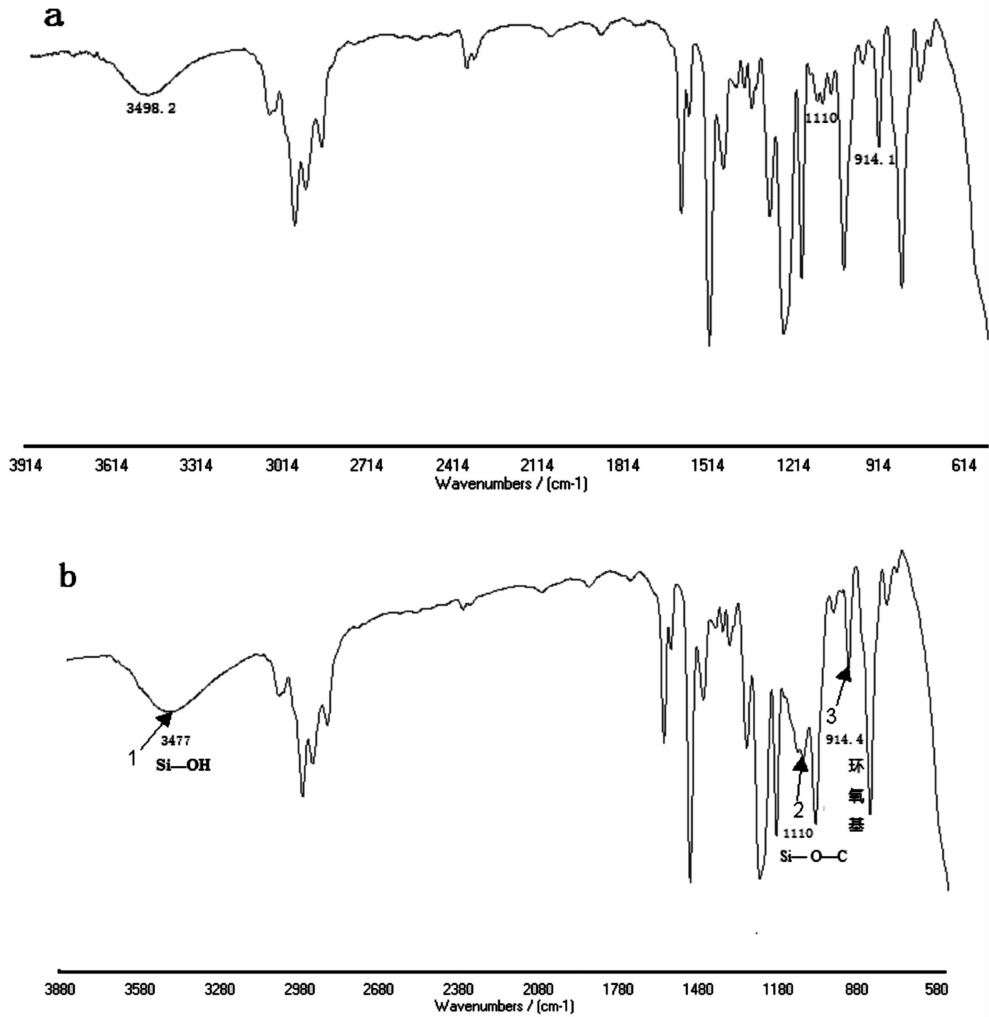


图 3 纯 EP 和 W/TEOS 化学改性环氧树脂的红外光谱图

Figure 3 Infrared spectra of EP and W/TEOS chemically modified epoxy resins

2.3 阻燃性能分析

图 4 为环氧树脂固化物和不同含量硅溶胶(H-TEOS)改性的环氧树脂固化物的极限氧指数(LOI)以及在氮气中 800℃时灼烧残渣的柱状图。从图 4 中看出,随着硅溶胶添加量的增加,灼烧残渣逐渐上升。这是因为,环氧树脂固化物中硅含量的增加有利于固化物灼烧残渣的提高。随着 H-TEOS 加入量的增加,极限氧指数(LOI)缓慢提高;当 m(EP):m(H-TEOS)=100:96 时,复合材料的 LOI 值达到了 25,比纯环氧树脂(19.18)提高了约 30%,800℃时的灼烧残渣达到 20%,热稳定性有所提高。

2.4 耐热分析

2.4.1 玻璃化转变温度(DSC 测定)

TEOS 水解之后,一个分子链有多个反应基团,与环氧链上的羟基发生接枝反应,使硅溶胶成功链接在环氧固化物上,从而整个体系交联点间的链段平均距离小于改性的环氧树脂,交联密度增大,所以其 T_g 升高。由表 2 可以看出,与纯环氧树脂相比,m(EP):m(H-TEOS)=100:12 的样品的 T_g 高了近 6℃,随着无机-有机硅溶胶加入量的进一步增加,虽然仍存在上述因素,但经杂化改性引进的硅溶胶链段的柔性开始起作用,导致 T_g 值有所下降。

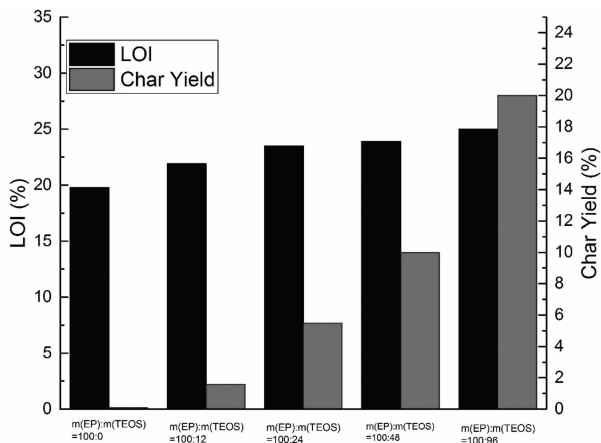


图 4 EP 和 TEOS 改性 EP 固化物的 LOI 值和 800℃ 时的灼烧残渣

Figure 4 LOI value of EP and TEOS modified EP cured product and burning residue at 800 °C

表 2 纯 EP 和 H-TEOS 改性 EP 固化物的玻璃化转变温度

Table 2 Glass transition temperature of pure EP and H-TEOS modified EP cured product

试样	m(EP) : m(TEOS)	T _g / °C
EP	100 : 0	140
C-EP-TEOS-1	100 : 12	145.7
C-EP-TEOS-2	100 : 24	136
C-EP-TEOS-3	100 : 48	130

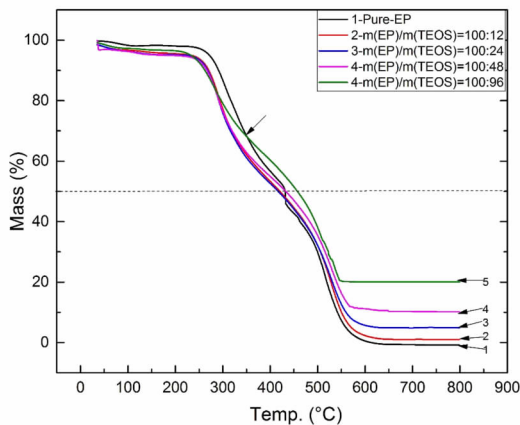


图 5 纯 EP 和 H-TEOS 改性 EP 固化物的热失重曲线

Figure 5 Thermogravimetric curves of pure EP and H-TEOS modified EP cured materials

2. 4. 2 热失重分析(TGA 分析)

图 5 为未改性的环氧树脂固化物和 H-TEOS 改性环氧树脂固化物在空气中的热失重曲线图,可以看出,不同环氧树脂体系的热分解过程几乎相似。纯 EP 固化物和改性后的环氧树脂固化物相比,质量损失 < 50% 时,纯环氧树脂的热稳定性比改性环氧树脂的热稳定性好,这是因为无机-有机硅溶胶杂化物中硅羟基自身交联脱水,导致改性环氧树脂固化物的初始分解速率比纯环氧树脂的快。而当热失重率 > 50% 时,纯环氧树脂的热失重曲线出现突变,纯环氧树脂的热失重速率增加,而此时经过改性的环氧树脂的热稳定性明显比纯环氧树脂好。当温度达到 600℃ 时,纯环氧树脂已经几乎分解完全,灼烧残渣几乎

为0,而经过硅溶胶改性的环氧树脂,随着TEOS用量的增加,改性环氧树脂的高温热稳定性明显提高,残碳率也明显增加,从图5中可以看出当 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:96$ 时,800℃时的灼烧残渣达到约20%,在350℃左右,热失重速率开始大于纯环氧树脂的热失重速率,这是因为Si—O键的键能很大(451.4 kJ/mol),远大于C—C的键能(355.3 kJ/mol)。因此,在环氧树脂分子中通过化学方法引入一定量有机硅,改性固化物高温受热产生的二氧化硅层使得该固化物的高温灼烧残渣比纯环氧树脂提高,大大提高了环氧树脂的高温热稳定性。

2.5 力学性能分析

表3为H-TEOS通过物理共混(P)和化学反应(C)改性环氧树脂固化物的力学性能测试结果。

表3 纯环氧树脂和H-TEOS改性环氧树脂的力学性能

Table 3 Mechanical properties of epoxy resin and H-TEOS modified epoxy resin

样品号	$m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
EP	—	44.94	6.74
C-EP-TEOS-1	100:12	80.46	10.32
C-EP-TEOS-2	100:24	85.18	11.62
C-EP-TEOS-3	100:48	87.75	14.01
C-EP-TEOS-4	100:96	75.14	19.74
P-EP-TEOS-1	100:12	53.19	9.52
P-EP-TEOS-2	100:24	65.18	11.62
P-EP-TEOS-3	100:48	67.75	12.01
P-EP-TEOS-4	100:96	50.14	14.74

表3中可以看出,简单的物理共混方法改性环氧树脂对其力学性能虽然也有所增加,但不如化学反应改性产物的改性效果好,这是因为催化剂二月硅酸二丁基锡的作用,使得硅溶胶与环氧树脂在热固化过程中部分参与了反应,从而材料的力学性能有一定增加。而通过化学反应改性环氧树脂,少量的硅溶胶对环氧树脂的力学性能有明显增强作用,当 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:12$ 时,拉伸强度为80.46 MPa,与未改性的环氧树脂相比增加了78.8%,当 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:48$ 时,固化物的拉伸强度增加到了最大值,说明硅溶胶键入环氧树脂交联网络后,在一定程度上起到了网络结点的作用,有利于提高材料的拉伸强度等力学性能。但随着H-TEOS加入量的进一步增加,当 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:96$ 时,固化物性能增加趋势又有所下降,可能与部分未参与化学反应的多余硅溶胶影响了材料的力学性能有关。

2.6 扫描电子显微镜(SEM)分析

图6中(a)为未经改性的纯环氧树脂E-44经过异氰脲酮二胺固化后断裂面放大1000倍的照片。从图6(a)中可以看出,未经改性的环氧树脂固化物的拉伸断裂面断口有明显的棱角。图6(b)、(c)、(d)为经过TEOS水解所得硅溶胶(H-TEOS)改性环氧树脂固化后放大1000倍的照片,其中(b)、(c)、(d)分别为 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:12$ 、100:24、100:48改性环氧树脂固化后的放大1000倍的照片。从6(b)图中,可以看出颗粒较少,硅溶胶加入量越低,改性环氧树脂中的颗粒数越少,拉伸断裂面断口情况与未改性的环氧树脂的断裂面接近。图6(d)可以清楚地看到颗粒的分布,分布相对较均匀,说明体系经过了预反应,反应的效果较理想。经过硅溶胶改性的环氧树脂的电镜照片显示出它的力学性能比未经改性环氧树脂好,这是由于与环氧树脂基体结合良好的粒子受到静拉力的作用和裂纹前端受到负荷时产生的三向应力场的作用,使硅氧烷颗粒内部或颗粒与基体间的界面破坏而产生孔洞,而孔洞作用诱发局部硅氧烷颗粒间基体树脂的局部剪切屈服^[10]。这种剪切屈服又会导致裂纹尖端的钝化,从而进一步减少基体树脂中的应力集中并阻止断裂发生,因而有效地改善了环氧树脂的力学性能^[11]。

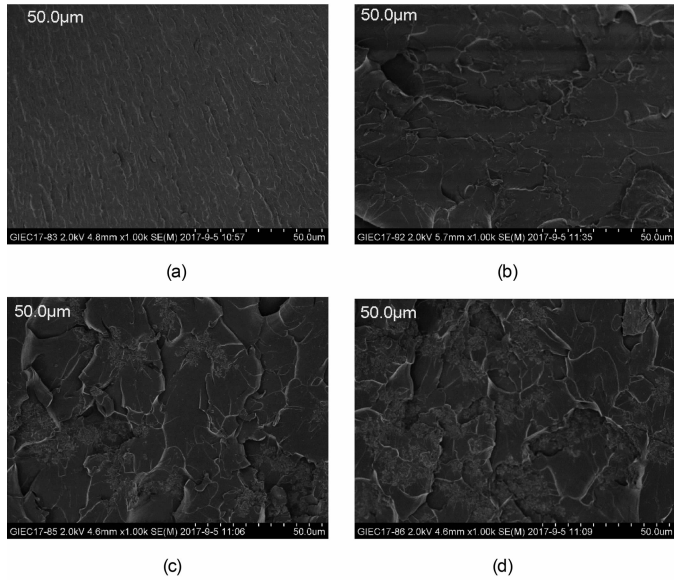


图 6 纯 EP 和 TEOS 改性 EP 固化物的 SEM 照片

(a) EP, (b) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:12$, (c) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:24$, (d) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:48$

Figure 6 SEM photograph of pure EP and TEOS modified EP cured product

(a) EP, (b) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:12$, (c) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:24$, (d) $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:48$

3 结论

(1) 将正硅酸乙酯 (TEOS) 水解产物硅溶胶 (H-TEOS) 用于杂化改性环氧树脂, 得到一系列的改性环氧树脂产物, 通过对改性环氧树脂产物红外光谱分析、盐酸-丙酮法测定反应体系的环氧值表明: 正硅酸乙酯 (TEOS) 水解物硅溶胶 (H-TEOS) 主要是与环氧树脂中的羟基反应;

(2) 随着硅溶胶杂化物含量的增加而增加, 改性环氧树脂的极限氧指数值 (LOI) 增加并不明显, 当 H-TEOS 加入量达到 96% (wt) 时, 改性环氧树脂材料的 LOI 达到了 25%, 比纯环氧树脂提高了 30% 左右, 阻燃性有所提高;

(3) 由于改性的环氧树脂固化物含有硅羟基, 使得其初始分解温度比纯环氧树脂低, 而改性固化物高温受热时的稳定性明显提高, 高温灼烧残渣比纯环氧树脂提高;

(4) 实验结果表明, 经过 3 h 90℃ 的反应, 改性效果比直接混合的改性效果好, 当 $m(\text{EP}):m(\text{H-TEOS})=100:48$ 时, 直接混合的改性环氧树脂拉伸强度为 67.75MPa, 断裂伸长率为 12.01%; 而经化学反应方法改性, 其固化物拉伸强度达到 87.75MPa, 断裂伸长率达到 14.01%。化学杂化反应改性方法对环氧固化物的力学性能的改善作用更明显;

(5) 在环氧固化材料中引入适量的硅溶胶, 可以达到同时提高环氧材料的阻燃性、耐热性能和力学性能的目标。

参考文献:

- [1] Kim J, Yoo S, Bae J Y, et al. Polym Degrad Stabil, 2003, 81(2): 207~213.
- [2] Toldy A, Anna P, Csontos I, et al. Polym Degrad Stabil, 2007, 92(12): 2223~2230.
- [3] Balabanovich A L, Luda M P, Operti L. J Fire Sci, 2005, 23(3): 227~245.
- [4] Liu YL, Wu CS, Hsu KY. Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002(40): 2329~2339
- [5] Wu CS, Liu YL. Polym Degrad Stabil, 2002(78): 41~48
- [6] Lu W, Schmidt H. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(6): 919~925.

- [7] Park S J, Jin F L, Park J H. *Mat Sci Eng A*, 2005, 399(1 - 2):377~381.
- [8] 吕文晏, 程俊华, 闻荻江. *材料导报*, 2011, (s1):411~414.
- [9] 杨锐. *有机硅改性环氧树脂增韧研究及其在涂料中的应用*. 山西:中北大学, 2007.
- [10] 郑亚萍, 马瑞, 夏印平. *热固性树脂*, 2005, 20(3):39~41.
- [11] Chruściel J J, Leniak E. *Prog Polym Sci*, 2015, 41:67~121.

Study on Properties of Silica Sol Hybrid Modified Epoxy Resin

CHEN Liu-li^{1,2,3}, LIU Wei-qu^{1,2,3*}, WANG Zheng-fang^{1,2}

(1. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*;
2. *Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: silica sol hybrid was synthesized by the hydrolysis reaction of ethyl silicate (TEOS) at 25°C under alkaline conditions. Then a series of modified epoxy resins were successfully prepared by using the silica sol hybrid. IR spectrum, epoxy value indicated that the silica sol hybrid is incorporated into epoxy resin. The modified epoxy resin was cured with isophorone diamine (IPDA), Then investigated the cured materials via measuring the flame retardancy, glass transition temperature (T_g), thermal stability, tensile strength and elongation, microstructure of the cured materials, The effects of chemical modification, physical mixing and the content of the TOES on the properties of the composites were discussed. The results show that the modified epoxy resin obtained by chemical reaction has better performance. The limiting oxygen index and thermal stability of the cured product are obviously higher than that of pure epoxy resin, and the tensile strength and other mechanical properties have been greatly improved, which achieved that the flame retardant, heat resistance and mechanical properties of the epoxy materials were increased at the same time.

Key words: Epoxy resin; Flame retardant; Thermal properties; Silicate-sol