

# 端环氧硅氧烷低聚物改性环氧树脂固化物性能研究

程旭阳<sup>1</sup>, 王文忠<sup>2</sup>, 沈少波<sup>2</sup>

(1.嘉兴联合化学科技有限公司, 浙江 嘉兴 314000; 2.嘉兴海聚兴港新材料科技有限公司, 浙江 嘉兴 314000)

**摘要:** 采用活性端环氧一苯基三硅氧烷低聚物改性环氧树脂制备了一种飞行器用高性能改性环氧树脂, 并系统分析了改性环氧树脂固化物的耐热性能、力学性能、耐原子氧辐照性能以及抗紫外老化性能。结果表明: 采用活性端环氧一苯基三硅氧烷低聚物改性环氧树脂后, 树脂固化物的力学性能、耐热性、耐原子氧辐照、抗紫外老化性能均有所提高, 与原环氧树脂固化物相比, 硅氧烷低聚物改性剂含量为 20% 时, 5% 热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了 32 °C, 10% 热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了 57 °C; 弯曲强度、冲击强度分别由 100.0 MPa、12.7 kJ/m<sup>2</sup> 提高到 114.4 MPa、15.2 kJ/m<sup>2</sup>; 经原子氧辐照 36 h 后树脂固化物质量损失为 21.25 g/cm<sup>2</sup>, 为未改性环氧树脂固化物的 10.9%; 同时改善了环氧树脂的抗紫外老化性能。

**关键词:** 端环氧硅氧烷低聚物; 改性环氧树脂; 原子氧; 紫外老化

**中图分类号:** TQ633      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1007-9548(2024)10-0019-04

## Study on Properties of Cured Epoxy Resin modified by Epoxy-Terminated Siloxane Oligomer

CHENG Xu-yang<sup>1</sup>, WANG Wen-zhong<sup>2</sup>, SHEN Shao-bo<sup>2</sup>

(1.Jiaxing United Chemical Co., Ltd., Jiaxing 314000, Zhejiang, China; 2.Jiaxing Haijuxinggang Technology Co., Ltd., Jiaxing 314000, Zhejiang, China)

**Abstract:** A kind of epoxy resin with high performance for space vehicle was prepared by using epoxy-terminated siloxane oligomer. Heat resistance, mechanical properties, atomic oxygen radiation resistance and ultraviolet aging resistance of the cured modified epoxy resin were systematically analyzed. The results showed that heat resistance, mechanical properties, atomic oxygen irradiation resistance and ultraviolet aging resistance of the cured epoxy resin modified by the epoxy-terminated siloxane oligomer were improved. Compared with the cured original epoxy resin, when the content of epoxy-terminated siloxane oligomer was 20%, the thermal weight loss temperature of 5% was 32 °C higher than that of the cured original epoxy resin. 10% thermogravimetric temperature is 57 °C higher than that of cured original epoxy resin. The bending strength and impact strength increased from 100.0 MPa and 12.7 kJ/m<sup>2</sup> to 114.4 MPa and 15.2 kJ/m<sup>2</sup> respectively. After 36 hours of atomic oxygen irradiation, the mass loss of the cured resin is 21.25 g/cm<sup>2</sup>, which is 10.9% of that of the unmodified epoxy resin. At the same time, the anti-UV aging property of epoxy resin was improved.

**Key words:** epoxy-terminated siloxane oligomer; modified epoxy resin; atomic oxygen; ultraviolet aging

## 0 引言

环氧树脂具有热稳定性高、化学稳定性强、力学性

能高、固化收缩率低等特点, 广泛应用于汽车制造、电子电器、航空航天、风力发电、海洋防腐等领域中<sup>[1-3]</sup>。随着航空航天技术的迅速发展, 环氧树脂基复合材料应用到航空航天飞行器结构件上的比例越来越高, 但是飞行器运行过程中要经受原子氧辐照、紫外辐射、高低温变化等复杂的空间环境, 这就需要环氧树脂基复

收稿日期: 2024-01-19

作者简介: 程旭阳(1962—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事有机硅材料的研发与产业化。E-mail: uc209@vip.sina.com。

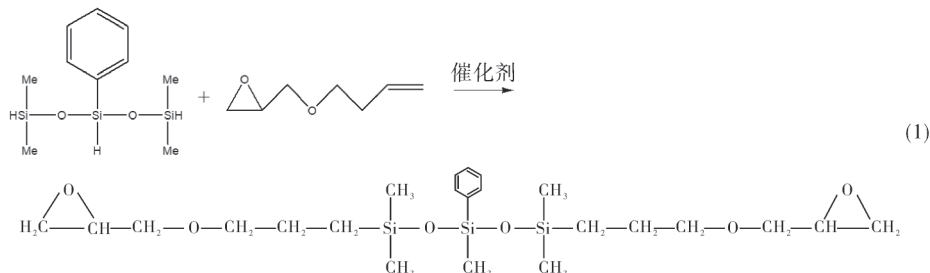
合材料满足相应的性能,因此环氧树脂的性能决定着飞行器的使用寿命和可靠性,由此各种环氧树脂改性技术应运而生<sup>[4-7]</sup>。

有机聚硅氧烷具有较低的表面能、低温柔韧性好、耐原子氧辐照、耐高低温、耐紫外老化、憎水等优点,与环氧树脂的性能具有互补性,用其改性环氧树脂既能保持环氧树脂的原有特性,又能改善环氧树脂韧性和耐原子氧辐照性能<sup>[8-10]</sup>,但是两者的溶度参数差别大、相容性不好,改性树脂通常不能兼具良好的综合性能。端环氧基和具有一定极性的苯基均可以降低硅氧烷和环氧树脂间的溶度参数的差值,使两者具有更好的相容性。因此,本文用自制活性较高的端环氧一苯基三硅氧烷低聚物改性环氧树脂,系统研究改性环氧树脂固化物的耐热性能、力学性能、耐原子氧辐照和抗紫外老化性能,从而得到航空航天飞行器用高性能改性环氧树脂。

## 1 试验原料与方法

### 1.1 试验原料

一苯基三硅氧烷(99%)、烯丙基环氧氯丙烷



采用 ZWICK-Z005 电子万能试验机测试环氧树脂固化物的弯曲强度,采用 ZWICK-Z020 电子万能试验机测试其拉伸强度,采用 XJJ-5 简支梁冲击试验机测试其冲击强度,测试标准参照 GB/T 2567—2008。

采用北京航空航天大学原子氧效应地面模拟器进行改性环氧树脂固化物表面的抗原子氧剥蚀性能试验,试验时间 36 h,真空室气压为 0.15 Pa,放电电流为 140 mA,放电电压为 120 V。

分别采用 JSM-6700F 扫描电子显微镜和 ZEISS EVO MA25 扫描电子显微镜观察改性环氧树脂固化物表面形貌在原子氧剥蚀前后的变化。

采用 LUV 紫外加速老化试验箱模拟紫外环境测试环氧树脂固化物的抗紫外老化性能,辐照光源为 UVA-340 荧光紫外灯(0.76 W/m<sup>2</sup>),测试标准参照 GB/T 14522—2008。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性环氧树脂固化物的耐热性能

图 1 为添加不同含量端环氧一苯基三硅氧烷低聚物环氧树脂固化物的 TG 曲线,从中可以看出,所有环

氧树脂固化物样品的热分解过程相似,硅氧烷低聚物可以明显改善环氧树脂的耐热性能。因为 Si—O 键的键能(454.4 kJ/mol)比 C—O 键能(344.4 kJ/mol)大很多,硅氧烷与环氧树脂共聚形成交联网络,可以改善环氧树脂固化物的耐热性能,改性环氧树脂的热稳定性先随着硅氧烷低聚物含量的增加而增加,之后出现下降趋势,当端环氧硅氧烷含量为 20%时,改性环氧树脂固化物的耐热性最好,5%热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了 32 ℃,10%热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了 57 ℃。

### 1.2 试验方法

首先一苯基三硅氧烷和烯丙基环氧氯丙烷在催化剂的作用下硅氢加成反应制得端环氧一苯基三硅氧烷低聚物,合成机理见式(1),得到的端环氧一苯基三硅氧烷低聚物为外观微黄透明液体,黏度(25 ℃)为 17 mPa·s,环氧值 0.38 mol/100 g;之后将制备的硅氧烷低聚物和双酚 A 型环氧树脂按一定比例加入到烧瓶中,搅拌均匀后加热至 120 ℃,然后边搅拌边缓慢加入一定量的 4,4'-二氨基二苯砜至完全溶解,最后将混合物倒入模具中在 140 ℃真空干燥箱内进行真空脱泡,脱泡结束后在该温度下固化 1.5 h,之后升温至 220 ℃再固化 1.0 h,最后冷却至室温。

### 1.3 性能测试

采用德国耐驰 STA 449C 综合热分析仪测试改性环氧树脂固化物的耐热性能,氮气流速 100 mL/min,从室温升温至 600 ℃(10 ℃/min)。

表 1 为添加不同含量硅氧烷低聚物环氧树脂固化物的力学性能数据。随着硅氧烷低聚物添加量的增多,环氧树脂固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现先降低再升高、随后又下降的趋势。由于硅氧烷低聚物的链段较长、环氧值低,使改性环氧树脂的交联密度变小,造成改性树脂固化物的拉伸强度较纯树脂固化物略低。端环氧一苯基三硅氧烷低聚物中 Si—O 键的变形能力较强,加入到环氧树脂中可以起到应力分

### 2.2 改性环氧树脂固化物的力学性能

表 1 为添加不同含量硅氧烷低聚物环氧树脂固化物的力学性能数据。随着硅氧烷低聚物添加量的增多,环氧树脂固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现先降低再升高、随后又下降的趋势。由于硅氧烷低聚物的链段较长、环氧值低,使改性环氧树脂的交联密度变小,造成改性树脂固化物的拉伸强度较纯树脂固化物略低。端环氧一苯基三硅氧烷低聚物中 Si—O 键的变形能力较强,加入到环氧树脂中可以起到应力分

散的效果,增加单位面积的断裂能,提高改性环氧树脂的韧性,从而使环氧树脂固化物的弯曲强度和冲击强度升高。当硅氧烷低聚物含量为 20%时,综合力学性能最优,拉伸强度为 45.5 MPa,弯曲强度 114.4 MPa,冲击强度 15.2 kJ/m<sup>2</sup>。当硅氧烷低聚物含量为 40%时,改性环氧树脂的弯曲强度下降明显,可能由于端环氧—苯基三硅氧烷低聚物在体系中发生自聚,相容性下降,使改性效果减弱或产生劣化。

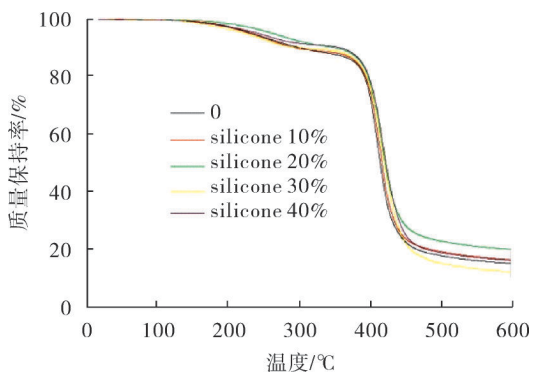


图1 环氧树脂固化物的 TG 曲线

表 1 环氧树脂固化物的力学性能

硅氧烷质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ·m <sup>-2</sup> )
0	48.2	100.0	12.7
10	37.3	98.5	12.6
20	45.5	114.4	15.2
30	39.1	99.5	14.3
40	36.0	55.1	12.6

### 2.3 改性环氧树脂固化物耐原子氧辐照性能

图 2 为添加不同含量硅氧烷低聚物的环氧树脂固化物在原子氧辐照后的质量损失变化情况。从图中可以看出,纯环氧树脂固化物表面被原子氧剥蚀较为明显,随着原子氧辐照时间的延长,质量损失增长幅度较大;添加硅氧烷低聚物后环氧树脂固化物的质量损失明显下降,随着辐照时间的延长,质量损失下降幅度增大。产生剥蚀的原因是原子氧可与 C、H 反应生成可挥发物,随着辐照时间的延长,环氧树脂固化物表面的 C、H 不断与原子氧反应,使固化物表面不断被剥蚀,而硅氧烷中的 Si 可与原子氧在树脂固化物表面生成一层不挥发的氧化物,隔断原子氧的进一步深入。当原子氧辐照 36 h 时,含硅氧烷低聚物分别为 10%、20%、30%、40%的环氧树脂固化物的质量损失分别为 50×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>2</sup>、21.25×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>2</sup>、7.5×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>2</sup>、20×10<sup>-5</sup> g/cm<sup>2</sup>,远低于未改性环氧树脂固化物的质量损失。

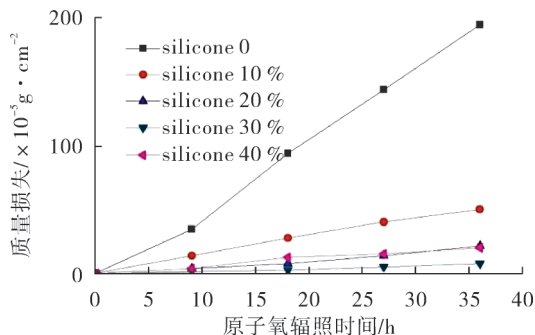
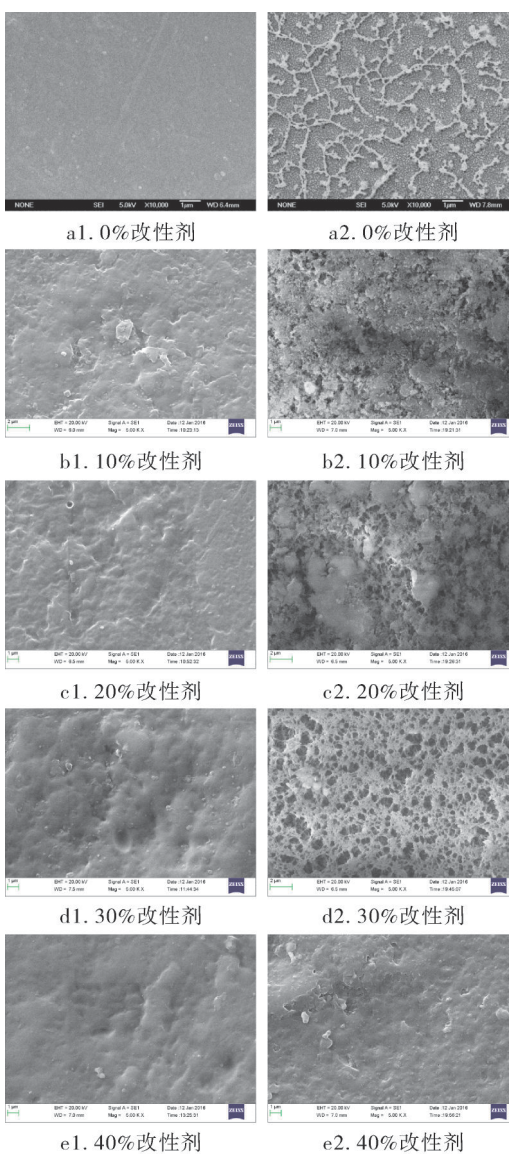


图 2 环氧树脂固化物原子氧辐照后质量损失

图 3 是环氧树脂固化物在原子氧辐照前后的表面形貌变化情况。



注: 1为辐照前, 2为辐照后。

图 3 环氧树脂固化物原子氧辐照前后 SEM 照片

原子氧辐照前, 环氧树脂固化物表面较为光滑平

整,呈现透明的淡黄色,原子氧辐照后,环氧树脂固化物辐照面透明度变差呈粗糙白色,出现明显剥蚀现象,纯环氧树脂固化物表面大部分被剥蚀掉,只有少量枝状残留;硅氧烷低聚物的加入明显改善了环氧树脂的抗原子氧剥蚀性能,随着改性剂添加量的逐渐增大,固化物表面生成不连续的硅氧保护层,降低了原子氧与C、H的接触反应,固化物表面剥蚀面积逐渐缩小,呈现越来越小的孔状剥蚀。

### 2.4 改性环氧树脂固化物耐紫外老化性能分析

表2是采用LUV紫外加速老化试验箱模拟紫外环境对改性环氧树脂固化物紫外辐照300h和600h后力学性能的变化。从表中可以看出,添加不同含量改性剂的改性环氧树脂固化物的力学性能均随着紫外辐照时间的延长而降低,添加改性剂后的力学性能下降幅度小于纯树脂的下降幅度,说明改性剂的加入改善了环氧树脂的抗紫外老化性能。当加入20%端环氧一苯基三硅氧烷低聚物时,改性环氧树脂固化物的抗紫外老化性能最优,紫外辐照300h时,拉伸强度为39.2MPa、弯曲强度91.3MPa、冲击强度9.4kJ/m<sup>2</sup>;紫外辐照600h时,拉伸强度为35.8MPa、弯曲强度86.9MPa、冲击强度8.1kJ/m<sup>2</sup>。

表2 紫外辐射后环氧树脂固化物力学性能变化

改性剂质量 分数 /%	拉伸强度/MPa		弯曲强度/MPa		冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )	
	300 h	600 h	300 h	600 h	300 h	600 h
0	40.0	26.9	83.0	73.0	4.6	4.3
10	30.5	26.8	84.2	62.6	7.6	6.3
20	39.2	35.8	91.3	86.9	9.4	8.1
30	34.2	30.5	80.2	65.7	7.7	6.1
40	28.2	22.2	40.2	35.2	6.8	5.9

### 3 结语

采用活性端环氧一苯基三硅氧烷低聚物改性环氧树脂制备了一种飞行器用高性能环氧树脂,系统研究了改性环氧树脂固化物的耐热性能、力学性能、耐原子氧辐照性能以及抗紫外老化性能,具体研究结论如下:

1)端环氧一苯基三硅氧烷低聚物可以明显改善环氧树脂固化物的耐热性能,环氧树脂的热稳定性随着环氧树脂中硅氧烷低聚物含量的增加,呈现先升后降的趋势,当硅氧烷低聚物含量为20%时,5%热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了32℃,10%热失重温度比纯环氧树脂固化物升高了57℃。

2)随着硅氧烷低聚物添加量的增多,环氧树脂固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现先降低再升高,随后又下降的趋势,当低聚物添加量为20%

时,环氧树脂固化物的综合力学性能最优,拉伸强度为45.5MPa,弯曲强度114.4MPa,冲击强度15.2kJ/m<sup>2</sup>。

3)端环氧一苯基三硅氧烷低聚物可以改善环氧树脂的耐原子氧辐照性能,大大降低环氧树脂的剥蚀程度。当原子氧辐照36h时,含硅氧烷低聚物为10%、20%、30%和40%的环氧树脂固化物的质量损失分别为50×10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>、21.25×10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>、7.5×10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>和20×10<sup>-5</sup>g/cm<sup>2</sup>,远低于纯环氧树脂固化物的质量损失。

4)端环氧一苯基三硅氧烷低聚物可以改善环氧树脂的抗紫外老化性能,当加入20%端环氧一苯基三硅氧烷低聚物时,改性环氧树脂固化物的抗紫外老化性能最优,紫外辐照300h时,拉伸强度为39.2MPa、弯曲强度91.3MPa、冲击强度9.4kJ/m<sup>2</sup>;紫外辐照600h时,拉伸强度为35.8MPa、弯曲强度86.9MPa、冲击强度8.1kJ/m<sup>2</sup>。

### 参考文献:

- [1] 陈平,王德中.环氧树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] F L Jin, X Li, S J Park. Synthesis and application of epoxy resin: A review [J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2015,29:1-11.
- [3] 唐海军,李亚锋,张杜娟,等.环氧树脂增韧改性技术及其在航空先进复合材料中的应用[J].复合材料科学与工程,2023(8):121-128.
- [4] 邢丽英,李亚锋,陈祥宝.先进复合材料在航空装备发展中的地位与作用[J].复合材料学报,2022(9):4179-4186.
- [5] R M Neves, H L Ormaghi, A J Zattera, et al. Toughening epoxy resin with liquid rubber and its hybrid composites: A systematic review[J]. Journal of Polymer Research,2022,29(8):340-355.
- [6] 李志强,江艳艳,冀运东,等.聚硅氧烷改性环氧树脂及其热解残留物研究[J].热固性树脂,2022(4):1-8.
- [7] 张忠厚,张光辉,谭延方,等.端-OH 聚氨酯增韧环氧树脂的制备与性能研究[J].轻工学报,2019(2):35-42.
- [8] Zheng Xia,Jindian Bing,Wenjun Gan.Curing behavior of epoxy resin mixed with epoxypropoxypropyl terminated polydimethylsiloxane[J]. Advanced Materials Research,2013,677:197-200.
- [9] 刘艳,王静,高军鹏,等.端环氧苯基三(二甲基硅氧烷基)硅氧烷改性环氧树脂的性能研究[J].有机硅材料,2016(6):429-433.
- [10] 刘艳,王静,高军鹏,等.环氧封端硅氧烷改性环氧树脂的制备及性能研究[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2016(30):444-447.