

酚醛/硅改性环氧共混物空气环境降解残留物结构及组分研究

冀运东¹ 江艳艳¹ 周睿² 曹东风¹ 李书欣¹

(1 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

(2 湖北航天技术研究院总体设计所, 武汉 430040)

文 摘 通过缩合反应,将端羟基聚二甲基硅氧烷(HTPDMS)与双酚A型环氧树脂(CYD-128)结合,制得环氧-聚硅氧烷共聚物(ES),随后与酚醛树脂共混改性,得到聚硅氧烷改性环氧/酚醛共混物(ES/PF)。利用热重-差示扫描热分析(TGA-DSC)、傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电镜附加能谱仪(SEM-EDS)以及X射线光电子能谱(XPS)等技术,深入研究ES/PF共混物的热性能及其在不同温度下的热解残留物化学结构和组分。实验结果显示,与纯酚醛树脂相比,ES/PF共混物在800℃空气气氛下的残余率提高了438%,最大放热速率从21.98 W/g降低至14.93 W/g,而在N₂气氛下,其残余率则略有降低,降幅为14.3%。此外,ES/PF共混体系在430~600℃内的热解凝聚相中,富含Si-O_x的杂化结构对碳层的稳定形成起到了关键作用,有效延缓和阻碍了树脂的进一步降解,进而提高了残碳率。在温度超过430℃时,残留物中硅元素的赋存形态发生显著变化,从430℃时的以SiO₂为主(占比超过80%),转变为600℃时的大部分为水合二氧化硅(SiO₂·nH₂O)。上述结果充分表明,硅元素在热氧条件下能够显著提升酚醛树脂的残碳量和热稳定性,但在N₂条件下,其影响受到一定程度的抑制,这可能归因于硅氧烷基团在热解过程中的吸氧机制。ES/PF共混材料体系的热解残留物结构及组分对于提升材料的热残余强度和耐烧蚀性能具有积极作用。

关键词 聚硅氧烷,环氧树脂,酚醛树脂,热解,结构

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.017

Study on Structure and Composition of Residual Compounds From Air Environment Thermolysis of Phenolic/Siloxane Modified Epoxy Blends

Ji Yundong¹ JIANG Yanyan¹ ZHOU Rui² CAO Dongfeng¹ LI Shuxin¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(2 Hubei Institute of Aerospace Technology Research, Wuhan 430040)

Abstract The epoxy-polysiloxane copolymer (ES) was synthesized by condensation reaction of hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (HTPDMS) and bisphenol A epoxy resin (CYD-128), and then blended with phenolic resin to modify and obtain polysiloxane modified epoxy/phenolic blend (ES/PF). Thermal properties of ES/PF blend and the chemical structure and composition of pyrolysis residues at different temperatures were investigated by thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TGA-DSC), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that, compared with pure phenolic resin, the residual yield of ES/PF blend increases by 438% at 800℃ in air atmosphere, and the maximum heat release rate decreases from 21.98 W/g to 14.93 W/g. However, under N₂ atmosphere, the residual

收稿日期:2022-03-07

基金项目:先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室)重点基金(No. XHT2020-002);中央高校基本科研业务费专项资金(2020III066GX);湖北省对外科技合作项目(2013BHE008)

第一作者简介:冀运东,1972年出生,博士,副教授,主要从事高分子物理化学、航空复合材料结构设计和可靠性分析研究工作。E-mail:ji-yundong@whut.edu.cn

yield decreases slightly by 14.3%. In addition, the hybrid structure rich in Si-O_x in the pyrolysis condensed phase of ES/PF blend system within 430–600 °C plays a key role in the stable formation of carbon layer, effectively delaying and inhibiting the further degradation of resin, and thus improving the carbon residue rate. When the temperature exceeds 430 °C, the existing form of silicon element in the residue changes significantly, from SiO₂ (accounting for more than 80%) at 430 °C to hydrated silica (SiO₂·nH₂O) at 600 °C. These results fully indicate that the silicon element can significantly improve the carbon residue and thermal stability of phenolic resin under thermal oxygen condition, but its influence is suppressed to a certain extent under N₂ conditions, which may be attributed to the oxygen absorption mechanism of siloxane groups during pyrolysis process. In addition, the structure and composition of pyrolysis residues of ES/PF blend system have a positive effect on improving the thermal residual strength and ablation resistance of the material.

Key words Polysiloxane, Epoxy resin, Phenolic, Thermolysis, Structure

0 引言

酚醛树脂(PF)以其规整的分子结构和较高的碳分布密度,展现出卓越的耐烧蚀性能,但其刚性大而韧性不足^[1-2]。为了满足酚醛树脂基复合材料对韧性的需求,现有的增韧改性方法主要聚焦于桐油^[3]、腰果酚^[4-5]、橡胶^[5-6]、环氧树脂^[7-8]等材料。然而,这些方法在增强韧性的同时,往往削弱了酚醛树脂的耐烧蚀性。聚硅氧烷因其独特的结构和兼具无机、有机材料的特性,成为改善酚醛树脂韧性和热性能的理想选择。其不仅能降低内应力、提高PF树脂的韧性,而且在高温环境下,硅树脂可以转化为杂化的硅/碳质残碳^[9],有效避免挥发性碳氧化物的形成,降低碳损失。直接将聚硅氧烷与酚醛树脂共混会导致硅含量偏低,从而影响其增韧和耐热性能。

鉴于环氧树脂与酚醛树脂的良好相容性,以及环氧基团与酚醛树脂中羟基的反应性,引入柔性长链的环氧树脂能够降低酚醛结构的刚度,实现增韧效果。同时,聚硅氧烷与环氧树脂的共聚过程相对容易实现^[10-12],这使得共聚共混物能够拥有较高的硅含量。因此,采用硅氧烷增韧改性的环氧树脂与酚醛树脂共混,不仅能引入高硅含量,还可能在热氧降解过程中影响碳的形成和保护,从而既增强韧性又提高耐烧蚀性。目前,对于酚醛/硅改性环氧树脂共混物降解残留物的结构及组分研究尚显不足。深入这方面的研究将有助于我们更好地理解酚醛硅改性环氧树脂材料体系的降解机理,并挖掘其在耐烧蚀材料领域的应用潜力。

本文通过分子结构设计,以提高硅氧烷与酚醛树脂相容性为切入点,采用端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂(ES),以环氧树脂为介质,在酚醛体系中引入较高含量硅元素,然后通过傅里叶红外光谱(FTIR)、TG-DSC同步热分析、扫描电镜附加能谱仪(SEM-EDS)、X射线光电子能谱(XPS)等测试手段,研究聚硅氧烷改性环氧/酚醛(ES/PF)固化物的热氧降解后残留物的结构及组分变化,拟揭示硅元素赋存形态的变化过程及硅元素对树脂热解成碳的影响规律。

1 实验

1.1 主要原料

双酚A型环氧树脂(CYD-128),中国石化集团巴陵石化分公司;端羟基聚二甲基硅氧烷(HTPDMS),数均分子量为1 000 g/mol,烟台大易化工有限责任公司;钨催化酚醛树脂(P70),工业级,湖北力发化工有限责任公司;异辛酸铋{Bi[OOCCH(C₂H₅)C₄H₉]₃},国药集团化学试剂有限公司。固化剂810由苯酚、甲醛和间苯二甲胺通过曼尼希反应得到的一种改性胺类环氧固化剂,胺值为350~410 mgKOH/g,黏度为3~6 Pa·s(25 °C),道康宁有限公司。

1.2 端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂的合成(ES)

采用课题组已有合成结果^[13],在250 mL三口烧瓶上配置机械搅拌器、温度计和与恒压漏斗,投入质量比2:8的HTPDMS与CYD-128,加热至80 °C,搅拌30 min,随后升温至135 °C,缓慢滴加异辛酸铋(CYD-128的质量分数为0.5%),在135 °C真空度0.1 MPa条件下反应2 h,制得稳定且均一的乳白色产物。

1.3 硅改性环氧/酚醛共混物固化(ES/PF)

称取30 g实验自制的改性环氧树脂ES与70 g热固性钨催化酚醛树脂混合均匀备用,随后加入3 g的810固化剂,充分混合均匀后倒入涂有脱模蜡的模具中,常温放置8 h+60 °C/4 h+120 °C/2 h+140 °C/5 h+160 °C/3 h,升温速率保持20 °C/h。

1.4 硅改性环氧/酚醛共混物的热处理

将ES/PF固化物放置在恒重后的坩埚内,置于马弗炉中在不同温度下热处理30 min,根据热失重结果,选择 T_d^5 、 T_d^{10} 、 T_{max}^{-1} 、 T_{max}^{-2} 相近温度点,分别为250、350、430、600 °C,热处理后降至室温取出,收集每个温度下的热氧降解残留物待用于SEM,EDS、IR、XPS等测试分析。

1.5 测试与表征

采用Nicolet6700型傅里叶红外光谱仪对合成产物ES及不同温度热解后的ES/PF残留物进行结构表征,KBr涂膜法,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

采用REM-30A型电子万能试验机进行力学性能测试,测试参照GB/T 2567—2021,每组5个试样,

测试结果取平均值。

采用德国耐驰 STA449F3 系列热重-差示扫描量热仪研究材料热性能,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 30~1 300 °C,空气和 N₂ 气氛。

X 射线光电子能谱 (XPS) 采用美国 Esca-Lab250Xi 型光谱仪,激发源采用 Al K α 射线源测量核级能谱,工作电压 12.5 kV,光谱参考了在 284.80 eV 处的 C1s 峰射线。

采用 JSM-7500F 型 SEM 附加 X-MaxN20 能谱仪在 20 kV 的加速电压下观察热解残留物的表面形貌并进行点扫描元素分析。

2 结果与讨论

2.1 反应产物 ES 的结构表征及力学性能

图 1 为环氧树脂 CYD-128、端羟基聚二甲基硅氧烷 HTPDMS 和反应产物 ES 的红外谱图。

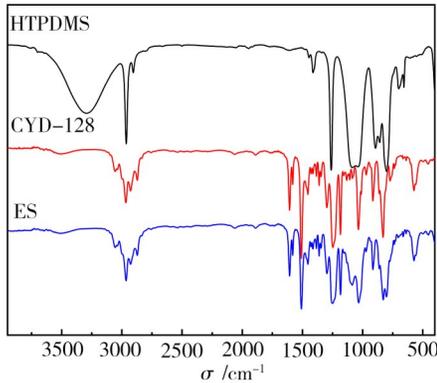


图 1 环氧树脂 CYD-128、HTPDMS、改性环氧 ES 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of CYD-128, HTPDMS and ES resins
1 604、1 505 和 1 457 cm^{-1} 处的三个峰为苯结构特征峰。对比 CYD-128 红外谱带,ES 在 917 cm^{-1} 和 1 248 cm^{-1} 处环氧基团的对称与非对称伸缩振动吸收峰基本不变,说明环氧基团较少参与反应,而 ES 图谱中新出现的 1 086 cm^{-1} 处吸收峰对应于反应生成的 Si—O—C 的伸缩振动峰^[10,13],865、801 cm^{-1} 处吸收峰为 Si—(CH₃)₂ 的伸缩振动^[10]。对比 HTPDMS 红外谱带,3 291 cm^{-1} 处为 Si—OH 强吸收峰,而在 ES-20 中此吸收峰完全消失,这些表明聚硅氧烷已接枝到环氧树脂上。

表 1 为固化的酚醛树脂 (PF) 和改性环氧/酚醛共混物 (ES/PF) 力学性能。

表 1 固化的 PF 和 ES/PF 共混物力学性能
Tab. 1 Mechanical properties of cured PF and ES/PF blends

| Sample | Tensile strength /MPa | Flexural strength /MPa | Impact strength /($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) |
|--------|-----------------------|------------------------|--|
| P70 PF | 31.86±1.54 | 38.01±1.07 | 8.76±0.67 |
| ES/PF | 50.47±2.02 | 65.14±1.99 | 16.30±0.73 |

由表 1 可知,ES/PF 共混体系冲击韧性提高了 86.1%,增韧效果明显。酚醛/硅改性环氧树脂共混物材料体系拉伸及弯曲强度也得到较大幅度提高。这是由于体系中柔性 Si—O—Si 的存在可通过增加

能量耗散来提高冲击强度,且环氧基团可以与酚醛树脂的羟基反应,延长支链,从而使酚醛分子柔性增加,达到增韧目的。同时,环氧与酚醛之间的共固化效应也保证了酚醛树脂坚实的网状结构,有利于提高体系拉伸及弯曲强度^[7-8]。

2.2 固化的 ES/PF 共混物热分析

图 2、图 3 为钡催化酚醛树脂 (PF) 和改性环氧/酚醛共混物 (ES/PF) 分别在空气和 N₂ 气氛下的 TGA/DTG 和 DSC 曲线,相应的热性能数据列于表 2。

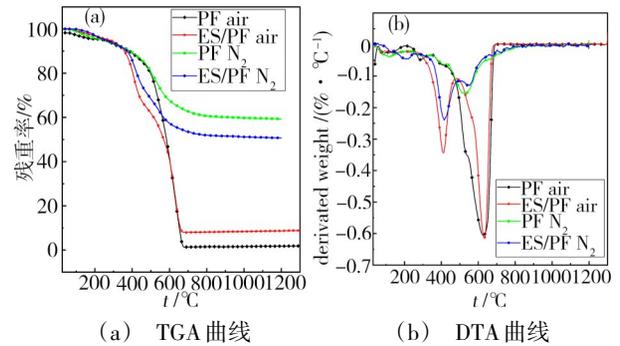


图 2 ES/PF 共混物在空气和 N₂ 气氛下的 TGA 和 DTA 曲线
Fig. 2 TGA and DTA curves of ES/PF blends under air and N₂ atmospheres

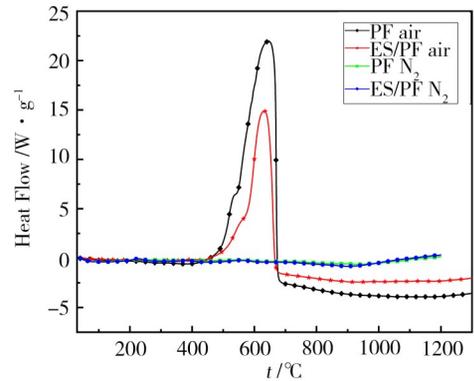


图 3 ES/PF 共混物在空气和 N₂ 气氛的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of ES/PF blends under air and N₂ atmospheres

表 2 ES/PF 共混物在空气和 N₂ 气氛下的热重分析数据¹⁾
Tab. 2 Thermogravimetric analysis data of ES/PF blends under air and N₂ atmospheres¹⁾

| 共混物 | T _d ⁵ /°C | T _d ¹⁰ /°C | T _{max} ¹ , T _{max} ² /°C | R ₈₀₀ /% | T _p /°C | Q _{max} /(W/g) |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---|---------------------|--------------------|-------------------------|
| P70 PF (Air) | 258.50 | 385.50 | 627 | 1.51 | 647 | 21.98 |
| ES/PF (Air) | 277.50 | 358 | 410.50, 632 | 8.13 | 631.50 | 14.93 |
| P70 PF (N ₂) | 244.80 | 388.50 | 533.60 | 60.69 | - | 0.36 |
| ES/PF (N ₂) | 256 | 373 | 415.20, 540.10 | 52 | - | 0.38 |

注:1) T_d⁵ is the decomposition temperature at 5% mass loss; T_{max}¹ and T_{max}² are the maximum decomposition temperature in the first and second stage; R₈₀₀ is the residual rate at 800 °C; T_p is the peak temperature; Q_{max} is the maximum heat release rate.

由图2可知,无论是在N₂或空气气氛中ES/PF共混物降解过程均出现两个明显的分解阶段,表明共混体系与酚醛树脂具有不同的降解机制,ES/PF共混物中 T_{\max}^1 是改性环氧热解温度;随着温度进一步升高,在430~600 °C间ES/PF共混物热降解速率明显低于酚醛树脂,与酚醛树脂最快失重速率对应的温度相比,空气气氛下ES/PF共混体系的最快失重速率温度(T_{\max}^2)从627 °C升至632 °C,在N₂气氛下 T_{\max}^2 从533.6 °C升至540.1 °C,说明ES/PF共混体系的热解温度 T_{\max}^2 有所提高,可能此温度段有利于硅元素的富集形成含硅氧的稳定杂化结构,该结构具有较高的热稳定性,有效提高了材料体系热稳定性^[14-15]。当温度达到600 °C及以上时,ES/PF共混物热降解速率与纯酚醛树脂一致。TGA曲线显示空气气氛800 °C下的ES/PF残余率(R_{300})为8.13%,较酚醛的残余率1.51%提高了438%,而N₂气氛在800 °C时的ES/PF残余率较酚醛降低了14.3%;由DSC曲线可知,与酚醛树脂相比,空气气氛下ES/PF共混体系放热量明显较低,放热速率峰值从21.98 W/g降至14.93 W/g,放热速率峰值对应的温度也由647 °C降至631.5 °C,这可能与环氧基团和硅氧烷基团均具有较低的放热速率和放热量有关;而N₂气氛下的放热速率无显著变化。

上述结果表明硅元素在热氧条件下可提高酚醛残碳量、对酚醛热稳定性有积极影响,而N₂条件下硅元素的有益影响受到一定程度抑制,与文献^[16-17]报道一致。

2.3 固化的ES/PF共混物热氧降解残留物红外分析

为了进一步了解硅氧烷基团及硅元素对共混树脂热氧降解行为的影响,图4为ES/PF共混物在250、350、430、600 °C下热解残留物的红外图谱。

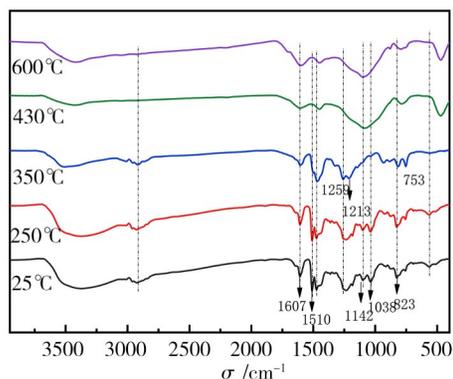


图4 ES/PF共混物在不同温度热解下的红外图谱

Fig. 4 Infrared spectra of ES/PF blends at different temperatures

由图4可知,主要特征吸收峰在室温至250 °C的温度范围内变化很小,结合热分析结果该温度范围主要为树脂固化后残存的水分蒸发及树脂进一步缩合产生一些小分子H₂O等,此时ES/PF的结构没有明显变化。

体系中脂肪族基团C—H的红外吸收变化可用于评价试样热氧化降解过程中的热稳定性^[18]。随着温度升高,2 958、2 870 cm⁻¹(CH₂和CH₃对称和非对称伸缩振动)和1 450 cm⁻¹(亚甲基CH₂变形振动)的吸收峰发生偏移和强度逐渐减小,说明分子链段逐渐被破坏,部分端基基团消去随后亚甲基桥断裂,直到聚合物主链的热氧化降解温度(430 °C及以上),脂肪族基团C—H吸收振动峰消失^[19-20]。1 510 cm⁻¹和1 160~1 250 cm⁻¹对应的环氧苯环结构和烷苯醚,联苯醚吸收峰在350~430 °C时消失,此时主要是改性环氧组分热解,与热重分析 T_{\max}^1 相吻合;1 607、1 475 cm⁻¹处对应的苯环碳骨架振动吸收峰强度随温度升高缓慢减弱,823 cm⁻¹处苯环=C—H面外弯曲向814 cm⁻¹处偏移,600 °C时这些特征峰依然存在,表明芳环结构发生了变化,高温下氧化形成C—CO₃、COOR等结构或仍有一定的芳香碳残留^[15,19]。600 °C下1 704 cm⁻¹处出现芳香醛C=O的伸缩振动,可归因于高温下Ph—OH脱氢形成^[21],876 cm⁻¹处取芳环C—H摇摆^[21-22]重新出现可能是高温下形成新的含碳硅杂环结构,在酚醛树脂热氧降解文献中未见此报道。430~600 °C范围内,720~804 cm⁻¹处Si—C伸缩振动消失^[15],属于1 100和1 038 cm⁻¹为中心的Si—O—Si/Si—O—C基团的弯曲振动峰变成更强更宽的单峰(1 087 cm⁻¹),且600 °C下3 300~3 500 cm⁻¹处羟基吸收峰变宽,这些可能与硅氧烷基团热解具有吸氧效果有关,Si—CH₃氧化和部分Si—O—C水解形成了Si—OH,随后形成稳定的Si—O₂结构和含硅的氢氧化合物(SiO₂·nH₂O)^[15,19],这对碳层的形成起到稳定作用,使树脂残碳率提高,改善ES/PF共混体系热稳定性。

2.4 固化的改性环氧/酚醛共混物热解残留物XPS分析

图5为ES/PF共混物在不同温度热处理后的XPS全谱及C/Si窄谱图,相应的碳硅元素所属结构含量列于表3。根据C1s光谱,在284.8、285.5、286.8、287.7和291.2 eV的信号分别归属于C—C、C—OH、C—O—C、C=O和pi—>pi*键^[15,23]。由图可知,在常温至250 °C范围内共混物的C/Si谱无明显变化,此时体系结构相对稳定;250~350 °C时,C1s窄谱中部分C—OH消去或发生了缩合反应,导致C—OH结构的含量减少;430~600 °C,出现的C—CO₃(290.06 eV)和COOR(289.35 eV),可能是热氧降解过程芳环结构发生变化,高温下氧化形成C—CO₃、COOR等结构;600 °C时新出现的芳香醛C=O键(287.7 eV),这是由Ph—OH脱氢形成;整个升温过程Cpi键(290 eV)发生偏移,表明苯环结构发生了变化,而C—C键和C—O键一直存在;以上分析与红外光谱、TGA分析结果相吻合。再根据Si2p光谱可知,整个阶段中Si—O—Si和Si—O—C键一直存在,其中102.2和103 eV的信号分别归属于Si—O—C和Si—O—Si键^[15]。

由图可知, 25~350 °C时Si—C、Si—O—C、Si—O—Si结构的含量变化都不明显, 但当热氧降解温度达到430 °C及以上, 硅元素存在形式发生变化, 在430 °C时生成了SiO₂占比89.97%, 600 °C时转为水合二氧化硅(SiO₂·nH₂O)占比95.56%, 这进一步证实硅元素主要在430 °C

及以上对酚醛热稳定性有积极影响, 且硅氧烷基团热氧降解具有吸氧效果, 在凝聚相中形成富含Si—O_x结构和含硅的氢氧化合物(SiO₂·nH₂O), 这对碳层的形成起到稳定作用, 使树脂残碳率提高, 改善ES/PF共混体系热稳定性。

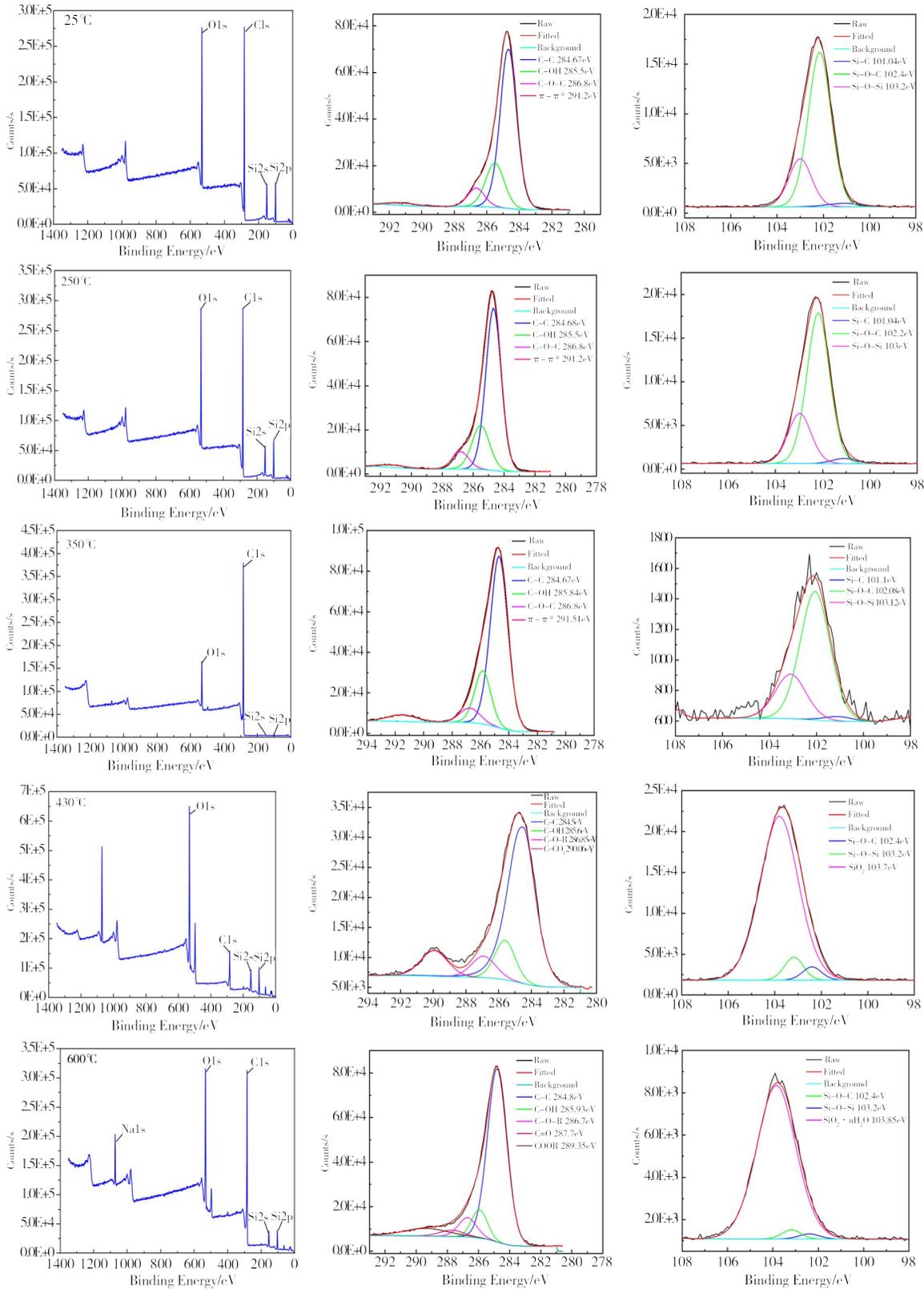


图5 固化的改性环氧/酚醛共混物在不同温度热处理后的XPS全谱及C/Si窄谱图

Fig. 5 XPS full spectrum and C/Si narrow spectrum of cured ES/PF blends under heat treatment at different temperatures

表3 不同温度下氧热解的ES/PF共混物XPS谱峰拟合结果

Tab. 3 Peak fit results of the XPS spectra of ES/PF blends by oxygen thermolysis under different temperatures

| <i>t</i> /°C | Area fraction/% | | | | | | | | | | | |
|--------------|-----------------|-------|-------------|------|------|-------------------|------|------|--------|---------|------------------|--|
| | C—C | C—OH | C—O—C/C—O—R | C=O | π—π* | C—CO ₃ | COOR | Si—C | Si—O—C | Si—O—Si | SiO ₂ | SiO ₂ · <i>n</i> H ₂ O |
| 25 | 69.04 | 21.26 | 8.04 | | 1.67 | | | 4.63 | 69.37 | 26 | | |
| 250 | 68.83 | 21.52 | 7.87 | | 1.78 | | | 4.35 | 68.51 | 27.14 | | |
| 350 | 68.22 | 19.78 | 8.56 | | 3.43 | | | 4.73 | 60.87 | 34.4 | | |
| 430 | 69.01 | 12.47 | 7.97 | | | 10.55 | — | 3.68 | 6.35 | | 89.97 | |
| 600 | 72.01 | 9.88 | 7.57 | 3.28 | | | 7.26 | — | 1.69 | 2.76 | | 95.56 |

2.5 改性环氧/酚醛共混物热解残留物微观形貌及成分分析

图6为PF及ES/PF共混物经不同温度热处理后

残留物的扫描电镜照片,相应的残碳物表面元素组成列于表4。

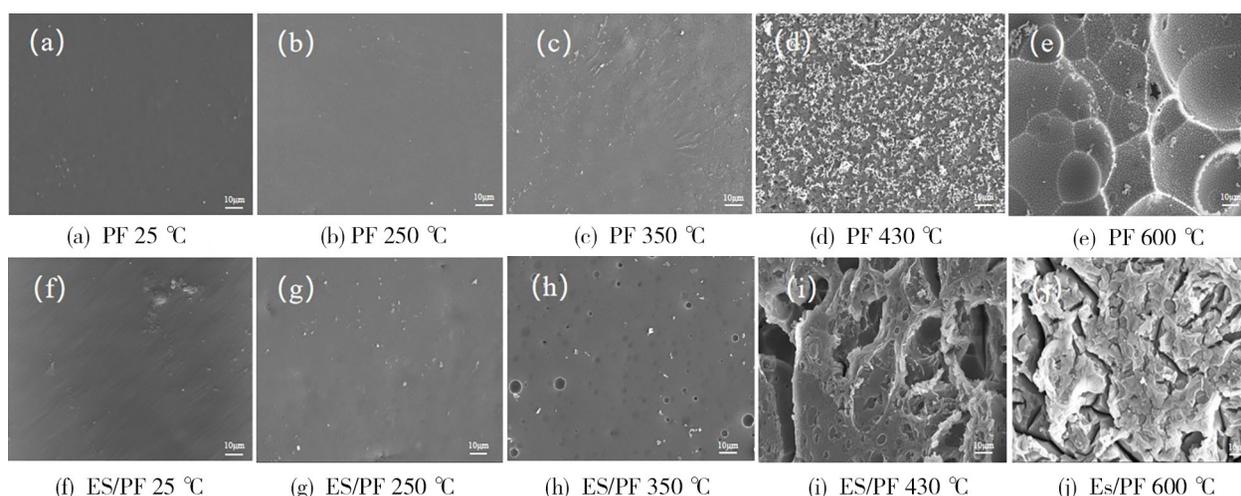


图6 不同温度下PF及ES/PF共混物热解残留物扫描电镜照片

2 000×

Fig. 6 SEM photos of the thermolysis residue of PF and ES/PF blends at different temperatures

2 000×

表4 PF及ES/PF共混物热解残留物面扫描元素原子分数
Tab. 4 Surface scanning elemental atomic fractions of thermolysis residues of PF and ES/PF blends

| <i>t</i> /°C | ES/PF | | | PF | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C/% | O/% | Si/% | C/% | O/% |
| 25 | 80.56 | 18.71 | 0.48 | 79.09 | 20.91 |
| 250 | 79.29 | 20.10 | 0.39 | 74.53 | 25.47 |
| 350 | 69.54 | 23.25 | 1.89 | 76.19 | 23.81 |
| 430 | 50.84 | 33.72 | 10.10 | 74.64 | 25.36 |
| 600 | 46.38 | 36.56 | 12.62 | 75.11 | 24.89 |

由图6可知,在常温至250 °C间,PF及ES/PF树脂残留物表面平整,350 °C时PF表面有皱缩趋势,而ES/PF共混物由于部分环氧树脂耐热性较酚醛基体差,环氧链段逐渐降解,因此350 °C出现些许鼓包、孔洞,与热分析相符;当继续升高至430 °C时,PF残留物表面出现白色物质,这是由于基体热解,催化剂金属盐类物质析出;当温度继续升高至600 °C时,PF残碳较少,大量挥发分逸出在表面形成空鼓泡,未形成致密结构。ES/PF由于硅元素的富集,在凝聚相中形

成富含硅氧碳的稳定碳化层结构,外观呈现出致密和连续的碳层,这说明硅元素的引入对杂化碳层的形成起到稳定作用,使树脂残碳率提高,限制基体被进一步降解,有利于提高材料的残余力学性能。

表4数据可知,随着温度升高PF树脂残留物表面碳氧元素比变化幅度较小,而ES/PF共混物在热解过程中,250 °C下碳氧元素比保持在4:1附近,与常温下相似。随着温度的升高,碳原子含量逐渐下降,氧原子含量从18.71%逐渐上升到36.56%,表面硅原子相对含量从0.48%逐渐增至12.62%,尤其在升温至430 °C阶段,氧、硅含量增幅显著,较350 °C下氧含量增长45%、硅含量增长434%,表明此温度段下硅元素富集,迁移至表面与氧作用生成富含硅氧的稳定杂化碳层,使表面氧原子含量增大,该结果也同热分析、热解红外光谱及XPS分析结果相符合,这说明硅元素的引入存在吸氧效应,且这种吸氧机制会给予其阻燃性能和高温残留力学性能带来好处。

2.6 改性环氧/酚醛共混物热解残留物硅元素分布

图7为ES/PF共混物不同温度热解残留物表面硅元素分布情况,根据面扫描结果看出硅元素分布

较为均匀,表明硅氧烷改性环氧组分与酚醛基体混溶良好。随着温度升高,ES/PF 残留物中硅元素逐渐迁移至表面,430 °C及以上硅元素富集,相对含量增

多,这进一步证实硅元素主要在 430 °C及以上对酚醛热稳定性有积极影响。

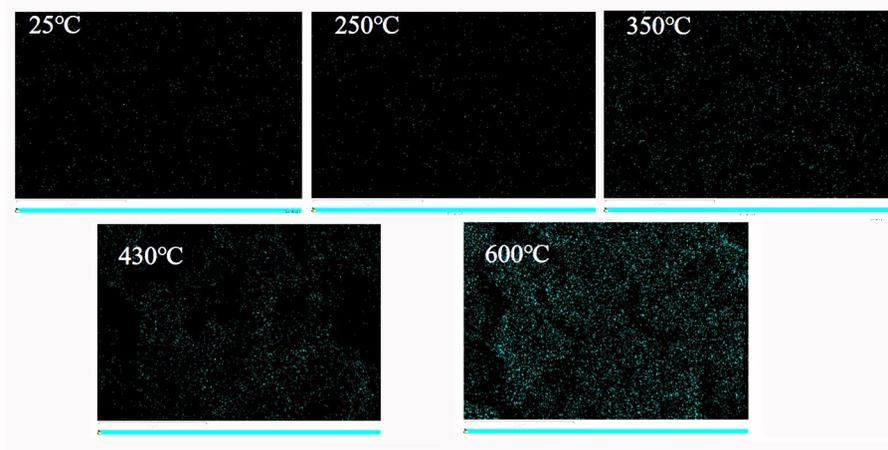


图7 ES/PF 共混物热解残留物表面硅元素分布

2 000×

Fig. 7 The distribution of silicon element on the surface of thermolysis residues of ES/PF blends

2 000×

2.7 改性环氧/酚醛共混物碳层形态结构分析

为进一步了解 ES/PF 共混物不同温度热解后碳

层的形态结构变化,图 8 为放大 30 000 倍下碳层的电镜照片。

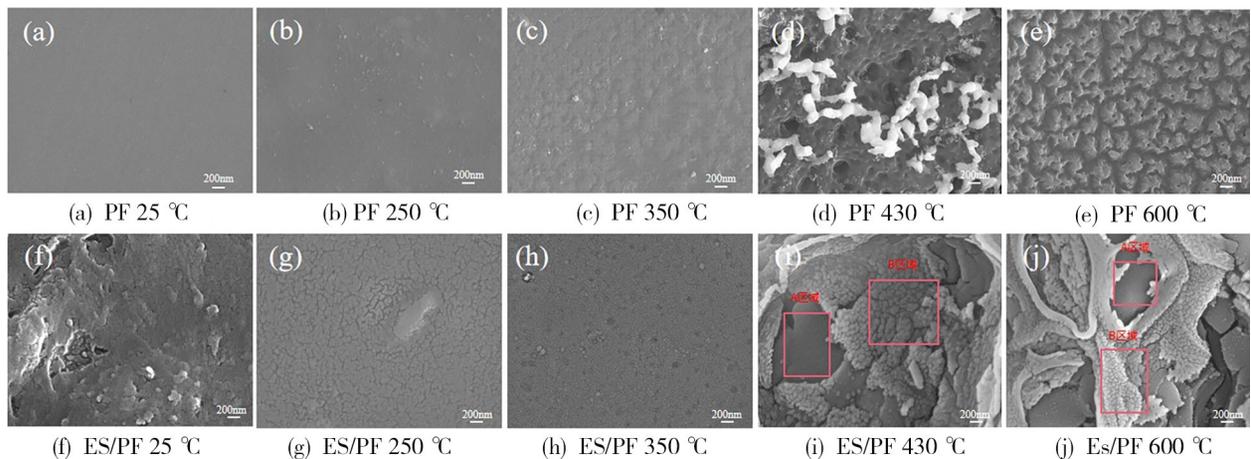


图 8 PF 及 ES/PF 共混物热解后碳层的扫描电镜照片

30 000×

Fig. 8 SEM photos of the carbon layer of thermolysis residues of PF and ES/PF blends

30 000×

由图 8 可以看出,低温下 PF 基体细致平整,而 ES/PF 共混物存在微小颗粒分布、不平整,可见硅氧烷组分在酚醛基体中达到纳米级分散,硅氧烷相与酚醛基体存在微相分离。当温度达到 430 °C及以上,此时硅氧烷相迁移至表面形成富含硅氧的热稳定保护层,延缓或阻碍树脂基体进一步热解,如图 8(i)和 8(j)中所示 B 区域, A 区域为下层碳质,较致密。对比 PF 在 430 °C 表层出现的白色物质为金属盐类物质,碳层存在较多孔洞,结构疏松;600 °C 时 PF 残碳较少,大量挥发分逸出严重收缩,碳层疏松,一触即碎。

3 结论

(1)与纯酚醛树脂相比,酚醛/硅改性环氧树脂共混体系展现出了显著增韧效果,其冲击韧性提升了

86.1%。同时,该共混物材料体系的拉伸及弯曲强度也得到了明显的提升。

(2)ES/PF 共混体系的 TGA-DSC 测试结果显示,硅元素在热氧环境中能有效提升酚醛的残碳量,对酚醛的热稳定性具有显著的正面效应。其中,ES/PF 共混物在空气气氛下的 R_{800} 值相较于酚醛树脂提升了 438%,且其最大放热速率从 21.98 W/g 降低至 14.93 W/g。而在 N_2 气氛下, R_{800} 值则相对于酚醛树脂降低了 14.3%。这一特性使得 ES/PF 共混体系在复合材料中的应用可能增强其在含氧条件下的耐烧蚀性能。

(3)经 ES/PF 共混物热氧降解残留物结构研究,ES/PF 的热氧降解过程可明确划分为三个阶段。首先,在室温至 250 °C,体系链段尚未受到明显破坏,主要发生的是小分子副产物 H_2O 的脱除;接着,当温度

升至350~430 °C时,主要反应为醚键的断裂,以及侧链上烷基、羟基的脱除,随后是亚甲基桥的断裂。值得注意的是,由于ES中环氧结构的耐热性相较于酚醛基体较差,导致整个体系在此阶段出现两个热解峰;最后,在温度达到430 °C及以上时,苯环结构开始破坏,同时Si—CH₃断裂及Si—O—C发生水解,形成稳定的富含硅氧的杂化结构Si—O_x,这一结构能够有效阻止树脂基体的进一步降解。

(4)在ES/PF共混体系中,硅元素的赋存形态经历了显著的演化过程。整个热氧降解过程中,Si—O—Si和Si—O—C键均持续存在。温度在25~350 °C内,Si—C、Si—O—C和Si—O—Si结构的含量变化并不显著;然而,当温度达到430 °C及以上时,硅元素的赋存形态开始发生显著变化。具体而言,在430 °C时,SiO₂的生成量显著增加,占比达到89.97%;而在600 °C时,则主要转化为水合二氧化硅(SiO₂·nH₂O),其占比高达95.56%。这表明,硅元素主要在430 °C及以上的高温条件下对酚醛树脂的热稳定性产生积极影响。在凝聚相中,硅元素形成了富含Si—O_x结构和含硅的氢氧化合物(SiO₂·nH₂O),这些化合物对碳层的形成起到了稳定作用,从而提高了树脂的残碳率,并显著改善了ES/PF共混体系的热稳定性。

(5)经过EDS元素含量分析,发现随着温度的升高,氧原子的含量呈现出逐步上升的趋势。特别在温度升至430 °C的阶段,氧含量的增幅尤为显著,相较于350 °C时,氧含量增长了45%。这一现象表明,在高温条件下,硅元素具有显著的吸氧效应。这种独特的吸氧机制不仅有助于减少挥发性碳氧化物的形成,还能有效减少碳损失,从而对其高温残留力学性能和阻燃性产生积极影响。

参考文献

[1] PILATO L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, 73(2): 270-277.

[2] KNOP A, PILATO L. Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance[M]. New York: Springer Science & Business Media, 2013: 139-147.

[3] 余纲. 桐油改性酚醛树脂的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1994, 4(6): 1-6.

YU G. Study on phenolic resin modified by tung oil[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1994, 4(6): 1-6

[4] 杨伟, 殷荣忠, 杨小云, 等. 腰果酚/腰果壳油改性酚醛树脂的合成及其应用研究[J]. *热固性树脂*, 2010, 25(5): 21-26.

YANG W, YIN R, YANG X Y, et al. Synthesis and Application of cardanol/Cashew shell oil modified phenolic resin [J]. *Thermosetting Resin*, 2010, 25(5): 21-26.

[5] 冯竞伟, 余传柏, 覃渭添, 等. 腰果酚接枝丁腈橡胶及其改性酚醛树脂基摩擦材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*

工程, 2016, 32(7): 164-169.

FENG J W, YU C B, QIN W T, et al. Preparation and properties of cardanol grafted nitrile butadiene rubber and its modified phenolic resin based friction material [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(7): 164-169.

[6] 王晓芳, 张超超, 蹇欢. 丁腈橡胶改性树脂摩擦材料的制备和性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2018, 47(2): 28-31, 95.

WANG X F, ZHANG C C, JIAN H. Preparation and properties of nitrile rubber modified resin friction material [J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2018, 47(2): 28-31, 95.

[7] 杜郢, 周太炎, 王哲, 等. 环氧改性酚醛树脂的合成与研究[J]. *石油化工*, 2012, 41(5): 583-587.

DU Y, ZHOU T Y, WANG Z, et al. Synthesis of phenol-formaldehyde resin modified with epoxy resin [J]. *Petrochemical Technology*, 2012, 41(5): 583-587.

[8] PENG D, YAN S, LIU Y, et al. Solidifying process and flame retardancy of epoxy resin cured with boron-containing phenolic resin [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 427: 894-904.

[9] NATALI M, KENNY J M, TORRE L. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: A review [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84(1): 192-275.

[10] AHMAD S, GUPTA A P, SHARMIN E, et al. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 54(3): 248-255.

[11] LIU W, MA S, WANG Z, et al. Morphologies and mechanical and thermal properties of highly epoxidized polysiloxane toughened epoxy resin composites [J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(9): 853-861.

[12] 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.

[13] 文钦, 刘博伟, 冀运东. 端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂研究[J]. *热固性树脂*, 2020, 35(1): 25-28.

WEN Q, LIU B W, JI Y D. Study on modification of epoxy resin with hydroxyl terminated polydimethylsiloxane [J]. *Thermosetting Resin*, 2020, 35(1): 25-28.

[14] PEI J, LIU H, QIANG L, et al. Thermal degradation mechanism and flame retardancy of MQ silicone/epoxy resin composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134(1): 144-150.

[15] JIN Y, LI X C, XIAO F Z, et al. Synthesis and structure evolution of phenolic resin/silicone hybrid composites with improved thermal stability [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20): 14185-14203.

[16] GRASSIE N, MACFARLANE I G. The thermal
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第4期

degradation of polysiloxanes —I. Poly (dimethylsiloxane) [J]. European Polymer Journal, 1978, 14(11): 875–884.

[17] GRASSIE N, FRANCEY K F, MACFARLANE I G. The thermal degradation of polysiloxanes Part 4: Poly (dimethyl/diphenyl siloxane) [J]. Polymer Degradation and Stability, 1980, 2(1): 67–83.

[18] WU K, LEI S, YUAN H, et al. Synthesis and characterization of a functional polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy in epoxy resin [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(4): 490–497.

[19] CHEN Z Q, CHEN Y F, LIU H B. Thermolysis of phenolic resin by TG-MS and FTIR analysis [J]. Advanced Materials Research, 2013, 631–632: 104–109.

[20] RICHARD C L. Introduction to infrared and raman spectroscopy [J]. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87(5): 1155–1156.

[21] JIANG H Y, WANG J G, WU S Q, et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8): 1527–1533.

[22] TRICK K A, SALIBA T E. Mechanisms of the thermolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1995, 33(11): 1509–1515.

[23] SON D, CHO S, NAM J, et al. X-ray-based spectroscopic techniques for characterization of polymer nanocomposite materials at a molecular level [J]. Polymers, 2020, 12(5): 1053.