

建筑用化学品

丁香酚有机硅环氧树脂的非均相催化合成及性能

陈慕华, 孙晨晖, 嵇震, 陈鹏, 谈继淮, 王芳, 朱新宝

(南京林业大学 化学工程学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 以丁香酚和环氧氯丙烷为原料经醚化反应合成了丁香酚环氧树脂 (EER)。以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、对苯二甲酸 (H_2BDC) 和 *N*-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (TPA) 等为原料, 通过载体修饰-浸渍法制备的 Pt/TPA-MIL-88 为催化剂, EER 和七甲基三硅氧烷经非均相硅氢加成反应合成了丁香酚有机硅环氧树脂 (ES-EP)。ES-EP 与 E-51 环氧树脂混合后经固化反应制备了 ES-EP/E-51 固化物。采用 FTIR、 ^1H NMR、万能试验机、冲击试验机、SEM、TGA、DSC、动态机械分析仪对 ES-EP/E-51 固化物进行了结构表征和性能测试, 考察了 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ (两者质量之和为 10 g) 对制备的 ES-EP/E-51 固化物的力学性能和热稳定性的影响。结果表明, 当 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})=10 : 100$ 时, 制备的 10% ES-EP/E-51 固化物交联密度为 $2.79 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, 其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值, 分别为 73.38、122.79 MPa 和 16.33 kJ/m^2 ; ES-EP/E-51 固化物的玻璃化转变温度随 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 的增加而升高, 并保持了良好的耐热性能。ES-EP 中含有刚性的苯环结构和高稳定性 Si—O—Si 链段赋予 ES-EP/E-51 固化物较高的交联密度、优异的力学性能和热稳定性。

关键词: 非均相催化; 丁香酚; 有机硅环氧树脂; 力学性能; 热性能; 原位增韧; 建筑用化学品

中图分类号: TQ323.5; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0678-06

Heterogeneous catalytic synthesis and properties of eugenol silicon-epoxy resin

CHEN Muhua, SUN Chenhui, JI Zhen, CHEN Peng, TAN Jihuai, WANG Fang, ZHU Xinbao

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Eugenol epoxy resin (EER) was prepared through etherification of eugenol and epichlorohydrin. The Pt/TPA-MIL-88 catalyst was prepared by carrier modification-impregnation method using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, terephthalic acid (H_2BDC), trimethoxy[3-(phenylamino)propyl]silane and other materials as raw materials. Then, EER went through heterogeneous hydrosilylation reaction with heptamethyltrisiloxane under the catalysis of Pt/TPA-MIL-88 to synthesize eugenol silicone epoxy resin (ES-EP), which was further mixed with E-51 epoxy resin to obtain ES-EP/E-51 cured products. The structure and properties of ES-EP/E-51 cured products were analyzed by FTIR, ^1H NMR, universal testing machine, impact testing machine, SEM, TGA, DSC and dynamic mechanical analyzer. The effects of $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 epoxy resin})$ (the total mass 10 g) on mechanical properties and thermal stability of ES-EP/E-51 cured products were investigated. The results showed that when $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 epoxy resin})=10 : 100$, the prepared 10% ES-EP/E-51 cured product displayed a cross-linking density of $2.79 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, with its tensile strength, flexural strength, and impact strength reaching the maximum values of 73.38, 122.79 MPa, and 16.33 kJ/m^2 , respectively. Meanwhile, ES-EP/E-51 cured product exhibited a positive correlation between its glass transition temperature with the ratio of $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 epoxy resin})$ and maintained good heat resistance. The ES-EP/E-51 cured product showed high cross-linking density, excellent mechanical properties and thermal stability, which were attributed to the rigid benzene ring structure and highly stable Si—O—Si segments contained in ES-EP.

收稿日期: 2024-03-08; 定用日期: 2024-04-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240196

基金项目: 国家自然科学基金项目 (NSFC32171722); 国家重点研发计划项目 (2022YFD2200802)

作者简介: 陈慕华 (1980—), 女, 副教授, E-mail: chenmuhua@njfu.edu.cn.

Key words: heterogeneous catalysis; eugenol; organic silicone epoxy resin; mechanical properties; thermal properties; *in situ* toughening; building chemicals

环氧树脂(EP)具有成本低、易塑形加工、耐腐蚀性、电绝缘性、力学性能优异等特点,广泛应用于机械、建筑、电子、电器等领域^[1-3]。然而,双酚A类环氧树脂固化物脆性大、耐候性差、加工黏度大,限制了其在机械、电子等领域的应用。因此,在保持其原有优良性能的前提下,可起到增韧、降黏、耐候等效果的功能性生物基环氧树脂成为该研究领域“低碳”、“绿色”发展的重点方向。常用生物基原料包括桐油^[4]、蓖麻油^[5]、腰果酚^[6]等。近年来,丁香酚成为生物基热固性环氧树脂的研究热点之一。ANDA等^[7]以D-柠檬烯和烯丙基丁香酚为原料,在盐酸半胱氨酸作用下,合成了环二胺-柠檬烯(DA-LIM)和芳香二胺-烯丙基丁香酚(DA-AE)。虽然该热固性材料的玻璃化转变温度(T_g)相比氢化二聚酸(HDMA)材料低,但表现出了更高的残炭量。QIN等^[8]通过丁香酚氧化、取代反应制备了一种双官能度丁香酚环氧树脂前驱体Eu-Ep,将Eu-Ep与生物基固化剂马来海松酸酐(MPA)固化得到的全生物基环氧树脂Eu-Ep/MPA表现出优良的热力学性能,其 T_g 高达155℃。

与生物基环氧树脂中的C—O和C—C共价键相比,生物基有机硅树脂中具有键能更高的Si—O—Si键和Si—C键^[9]。通过在环氧树脂中掺入含有高键能的生物基有机硅树脂,可达到提高材料韧性和热稳定性的目的。张燕等^[10]以有机硅烷为单体,通过水解、缩聚反应制备了含有氨基活性功能基团的有机硅低聚物,固化交联后得到了有机硅改性环氧树脂,其拉伸强度和弯曲强度比未改性树脂分别提高了6.6%和17.3%。代金月^[11]通过两步法制备了丁香酚有机硅环氧树脂前驱体,并考察了不同硅烷结构和固化剂对固化产物热力学性能的影响,结果发现,环状硅氧烷结构表现出优异的热稳定性和介电性能,但机械性能逊色于双酚A类环氧商品DER331。QIAN等^[12]首先用丁香酚与环氧氯丙烷(ECH)反应合成了丁香酚基环氧树脂,然后将其与3-(2-甲基硅氧基)苯基硅烷反应合成了含有三官能团的有机硅改性环氧树脂(SITEUP)。由于硅氧烷链段引起的塑性变形起到增韧作用,使含质量分数20%SITEUP的双酚A环氧树脂固化材料的冲击强度增加至25.6 kJ/m²,但多苯环结构导致固化产物刚性过大而柔性不足,其弯曲强度从未改性树脂的94.6 MPa下降至85.3 MPa。

本文拟以丁香酚、环氧氯丙烷为原料,经醚化

反应合成丁香酚环氧树脂(EER),再以载体修饰-浸渍法制备的Pt/TPA-MIL-88为催化剂,EER和七甲基三硅氧烷(HET)经非均相硅氢加成反应合成了丁香酚有机硅环氧树脂(ES-EP),并对产物的结构进行表征,探究非均相催化硅氢加成反应的最优工艺条件;最后将ES-EP应用于双酚A型环氧树脂的固化改性,以提高材料的韧性及热稳定性。通过多种表征分析,系统研究ES-EP的加入对固化物性能的影响并探讨其增韧机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓硝酸(质量分数66%)、氢氟酸(质量分数40%)、高氯酸(质量分数71%),四川西院科学有限公司;丁香酚(质量分数99%)、六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,质量分数99%)、对苯二甲酸(H_2BDC ,质量分数99%)、六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,Pt质量分数 $\geq 37.5\%$)、固化剂593,上海麦克林生化科技股份有限公司;环氧氯丙烷(质量分数99.5%)、无水乙醇、氢氧化钠、甲苯,分析纯,南京化学试剂股份有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF,质量分数99%)、 N -苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(TPA,质量分数99%)、HET(质量分数98%)、四甲基硅氧烷(TMS,质量分数99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四正丁基溴化铵(TBAB,质量分数99%),上海凌峰化学试剂有限公司;E51环氧树脂,安徽新远科技股份有限公司。

GC-2010气相色谱仪(GC),日本Shimadzu公司; Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;AV600型核磁共振波谱仪(NMR),德国Bruker公司;916型电位滴定仪,瑞士Metrohm公司;ETM504C型万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;PTM7000型冲击试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;JSM-7600F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL;STA 2500 Regulus型同步热分析仪(TGA)、DSC 204 F1 Phoenix型差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch公司;Q800型动态机械分析仪(DMA),美国TA Instruments公司;Agilent 730型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国Agilent Technologies有限公司。

1.2 方法

1.2.1 非均相催化剂制备

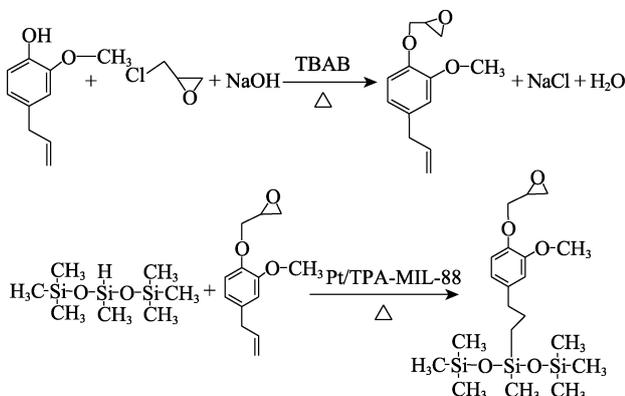
采用载体修饰-浸渍法制备非均相催化剂^[13]。将 2.162 g 的 FeCl₃·6H₂O 和 1.330 g 的 H₂BDC 溶于 50 mL 的 DMF 中,升温至 120 °C 反应 20 h 后,过滤、于 80 °C 下真空干燥 12 h 得到淡黄色粉末,记为 MIL-88。

在装有 TPA-甲苯溶液的 (TPA 质量浓度为 3.8 g/L) 三口烧瓶中加入 0.50 g MIL-88,升温至 110 °C 回流搅拌 12 h,完成载体修饰后,降至室温,抽滤出固体再次加入烧瓶中,滴加 1.56 g 的 H₂PtCl₆-乙醇溶液 (将 H₂PtCl₆·6H₂O 溶于无水乙醇,其中 Pt 含量为 6.6 mg/g 乙醇),升温至 80 °C 回流搅拌 6 h,浸渍完成后,降至室温抽滤出固体,于 80 °C 真空干燥 12 h 得到黄色固体催化剂,记为 Pt/TPA-MIL-88。

1.2.2 ES-EP 制备

参考文献[14]方法,以 16.42 g 丁香酚 (0.1 mol) 和 27.80 g (0.3 mol) 环氧氯丙烷为原料,加入占反应物总质量 1% 的 TBAB 催化剂,于 100 °C 开环反应 5 h,随后降温至 60 °C 后,加入 24.00 g 质量分数为 30% 的氢氧化钠水溶液继续闭环反应 5 h,得到 14.64 g EER,产率为 66.5%。根据 GB/T 4612—2008 《塑料 环氧化合物 环氧当量的测定》测定,其环氧值为 0.416 mol/100 g。

以 $n(\text{EER}) : n(\text{HET}) = 1.1 : 1.0$ 为反应底物配比,分别称取 8.72 g (39.6 mmol) EER 和 8.01 g (36.0 mmol) HET。先将 EER 和 200 mg 的 Pt/TPA-MIL-88 在三口烧瓶中搅拌均匀后升温至 100 °C,然后逐滴加入 HET,滴加完成后保持温度 100 °C 继续反应 3 h,最后得 ES-EP, HET 转化率 (通过 GC 测定) 为 91.4%。根据 GB/T 4612—2008 《塑料 环氧化合物 环氧当量的测定》测定,ES-EP 环氧值为 0.251 mol/100 g。其反应式如下所示。



1.2.3 ES-EP/E-51 固化物制备

首先按 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 为 0 : 100、5 : 100、10 : 100、15 : 100、20 : 100 调配 10 g 的 ES-EP/E-51 混合环氧树脂,然后按 $n(\text{胺分子中活$

泼氢) : $n(\text{树脂中环氧}) = 1 : 1$ 加入计量的 593 固化剂搅拌均匀,最后使用油泵抽真空以去除树脂中的气泡,根据 GB/T 2567—2021 《树脂浇铸体性能试验方法》浇铸在标准模具 (80 mm×10 mm×4 mm) 内,放置于烘箱中在 25 °C 下保持 12 h,后于 80 °C 保持 3 h 进行固化,制备了 ES-EP/E-51 固化物样条,分别记为 E-51、5% ES-EP/E-51、10% ES-EP/E-51、15% ES-EP/E-51、20% ES-EP/E-51,冷却至室温,脱模,常温放置 10 d 后进行结构表征和性能测试。ES-EP/E-51 固化物样条制备流程示意图如图 1 所示。

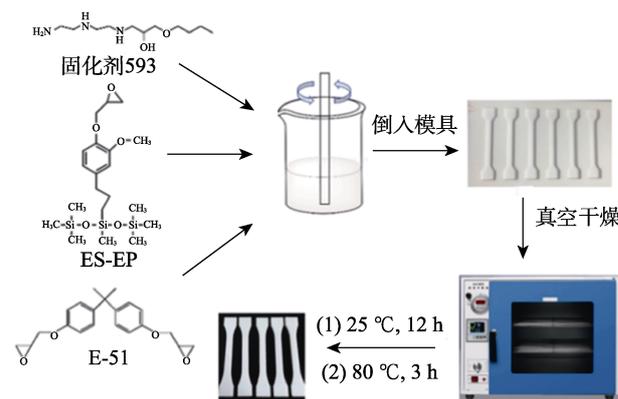


图 1 ES-EP/E-51 固化物样条的制备流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of ES-EP/E-51 curing spline

1.3 表征与测试

GC 检测: 火焰电离检测器(FID), Rtx-5 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 载气为 N₂, 色谱柱温自 100 °C 按 10 °C/min 速率加热至 265 °C。

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法,波数范围 4000~500 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。¹HNMR 测试: 以 DMSO-*d*₆ 为溶剂。SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式,工作电流 20 μA,电子加速电压 5.0 kV。ICP-OES 测试: 使用 8 mL 浓硝酸和 2 mL 氢氟酸混合作为消解液,并使用 2 mL 高氯酸进行赶酸。力学性能测试: 测试样条尺寸为宽 13 mm,厚度 3 mm,长度 125 mm,采用万能试验机测试样品的拉伸强度和弯曲强度;采用冲击试验机测试样品的冲击强度。TGA 测试: N₂ 氛围,升温速率 10 °C/min,测试范围 30~800 °C。DSC 测试: N₂ 氛围,升温速率 10 °C/min,测试范围 20~160 °C。热力学性能测试: 采用 DMA 在双悬臂模式下测试样品的动态热力学性能,温度范围 35~250 °C,升温速率 3.0 °C/min,频率为 1 Hz。

根据橡胶弹性理论公式 (1) 计算样品的交联密度 (v_c)^[15]。

$$v_c = G' / (3RT) \quad (1)$$

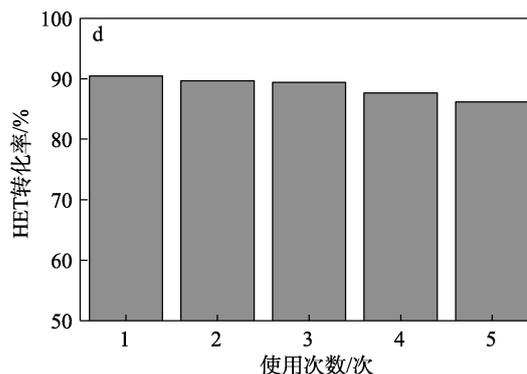
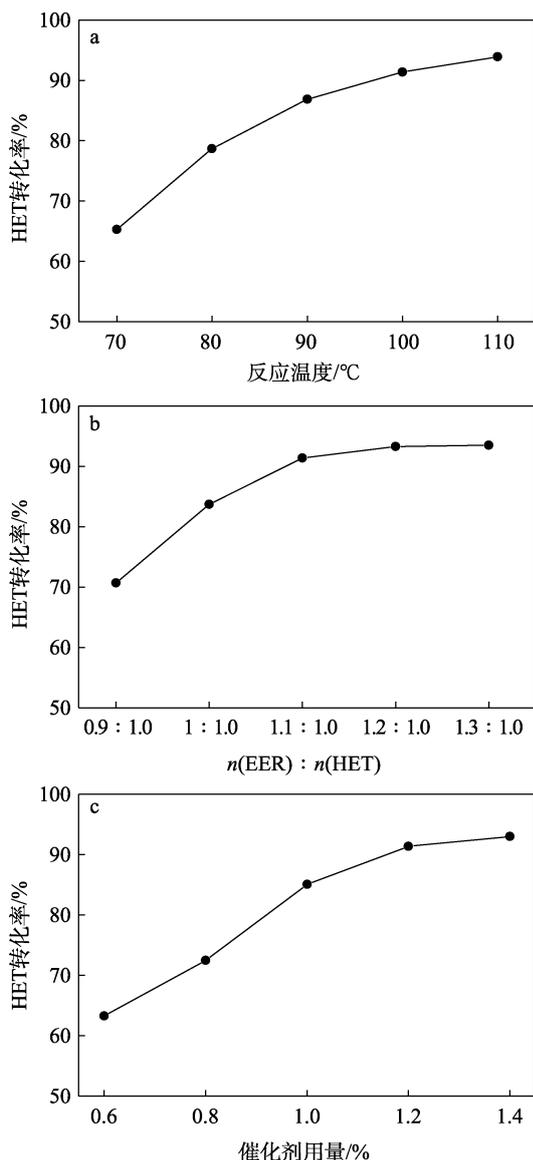
式中: v_c 为交联密度, mol/m³; G' 为储能模量, MPa; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

2 结果与讨论

2.1 非均相催化反应工艺条件优化

反应初始条件为: 反应温度 90 °C, 反应时间 3 h, $n(\text{EER}) : n(\text{HET}) = 1.1 : 1.0$, 催化剂用量 (以反应物总质量计, 下同) 为 1.0%, 在此条件下单一改变反应温度、底物物质的量比、催化剂用量及催化剂循环使用次数, 考察其对 HET 转化率的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 反应温度升高有利于转化率的提升, 但温度高于 100 °C 后会引引起副反应发生, 使产物颜色加深 (图 2a); 随着底物物质的量比或催化剂用量的增加, 转化率先升高后趋于稳定 (图 2b~c)。优选的反应条件为: 底物物质的量比 $n(\text{EER}) : n(\text{HET}) = 1.1 : 1.0$, 反应温度 100 °C, 催化剂用量为反应物总质量的 1.2%, 反应时间 3 h, 在此条件下 HET 转化率可达 91.4%。



a—反应温度; b—底物物质的量比; c—催化剂用量; d—催化剂使用次数

图 2 反应条件对硅氢加成转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction conditions on conversion of hydrosilylation reaction

由图 2d 可见, 经修饰剂改性的非均相催化剂具有优良的循环使用效果, 使用 5 次后 Pt 质量分数 (ICP 法测定) 由初始的 1.23% 降低到 1.03%, Pt 流失量为 0.2%, HET 转化率仍可保持在 85% 以上。

2.2 表征结果分析

2.2.1 FTIR 分析

图 3 为 ES-EP/E-51 固化物的 FTIR 谱图。

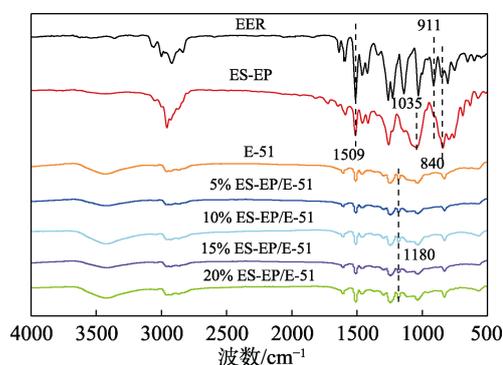


图 3 ES-EP/E-51 固化物、EER 和 ES-EP 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of ES-EP/E-51 cured product, EER and ES-EP

从图 3 可以看出, EER 在 3072 和 2929 cm^{-1} 处峰分别属于 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的拉伸振动; 1509 和 911 cm^{-1} 处峰分别属于苯环和环氧基团的拉伸振动。ES-EP 在 1035 cm^{-1} 处峰归属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的拉伸振动^[16]; 840 cm^{-1} 处峰归属于端基 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动, 且明显增强, 表明 HET 与 EER 侧链双键成功地发生反应。ES-EP/E-51 固化物在 911 cm^{-1} 处对应于环氧基团的特征峰消失, 同时在 3430 cm^{-1} 处出现因环氧基团开环而产生的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 在 1180 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰^[17], 表明 ES-EP/E-51 成功固化。

2.2.2 ^1H NMR 分析

图 4 为 EER 和 ES-EP 的 ^1H NMR 谱图。

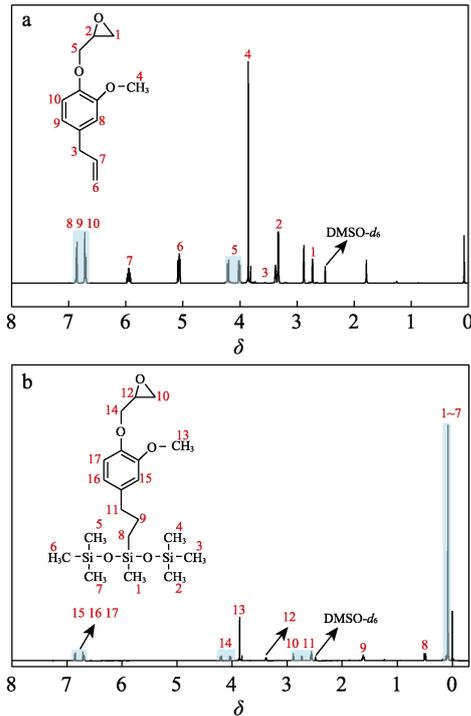


图 4 EER (a) 和 ES-EP (b) 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 4 ¹H NMR spectra of EER (a) and ES-EP (b)

从图 4 可以看出, EER 和 ES-EP 在 δ 2.72 和 3.41 处均出现了环氧乙烷环中亚甲基和次甲基质子峰, ES-EP 在 δ 5.12 和 5.99 处对应于丁香酚环氧侧链双键上的质子峰消失, 而在 δ 0.51、1.62 和 2.60 附近出现了归属于—Si—CH₂—CH₂—CH₂—的亚甲基质子峰, 同时在 δ 0.02 和 0.10 出现了端甲基质子峰, 进一步表明, EER 经硅氢加成反应成功地合成了 ES-EP。

2.3 ES-EP/E-51 固化物的力学性能分析

图 5 为 ES-EP/E-51 固化物的力学性能测试结果。从图 5 可以看出, 随着 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 在 0 : 100~20 : 100 范围内的增加, ES-EP/E-51 固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现先增大后降低的趋势。当 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})=10 : 100$ 时, 10% ES-EP/E-51 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值, 分别为 73.38、122.79 MPa 和 16.33 kJ/m², 较 E-51 (60.40、104.05 MPa 和 12.41 kJ/m²) 分别提高了 21.49%、18.01%、31.59%, 这是因为, ES-EP 中刚性的苯环结构^[18]和高稳定性 Si—O—Si 链段结构可弥补交联密度较低造成的刚性损失^[19]。

图 6 为 E-51、10% ES-EP/E-51 冲击样条的断口形貌 SEM 图。从图 6 可以看出, E-51 样条断面光滑平整, 表现为典型脆性断裂特征(图 6a); 10% ES-EP/E-51 样条断口形貌出现了纤维状山脊花纹结构, 表现出明显的韧性断裂特征(图 6b)。这可能是因为, Si—O—Si 易形成柔性螺旋键且具有良好的伸缩回弹性, 有助于快速吸收冲击瞬间的能量^[20]。

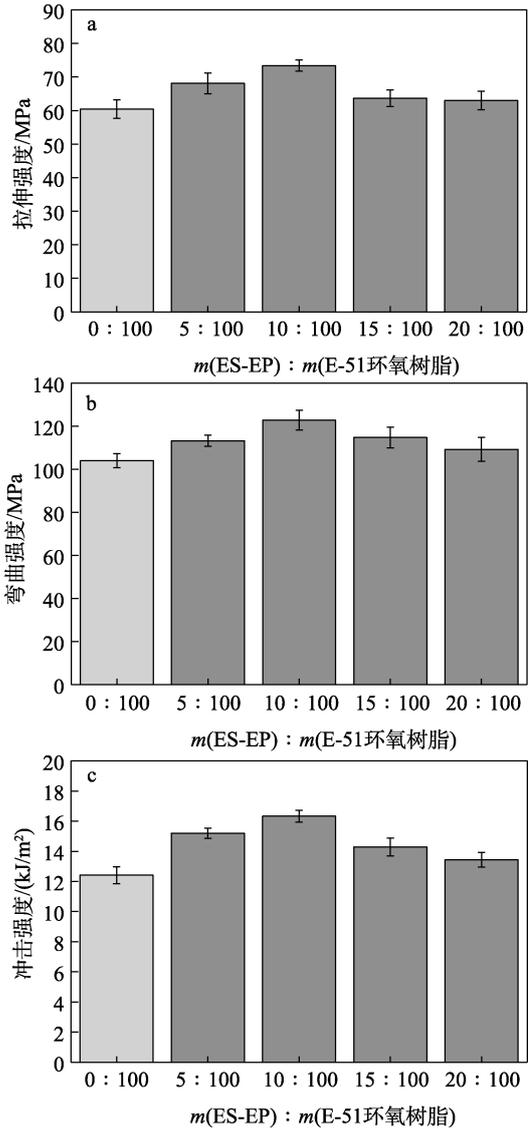


图 5 不同 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 制备的 ES-EP/E-51 固化物的拉伸强度 (a)、弯曲强度 (b) 和冲击强度 (c)

Fig. 5 Tensile strength (a), bending strength (b) and impact strength (c) of ES-EP/E-51 cured products

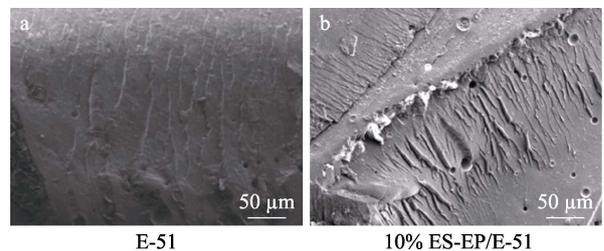


图 6 典型样品和冲击样条的断口形貌 SEM 图

Fig. 6 Cross-section SEM images of E-51 and 10% ES-EP/E-51 impact samples

2.4 ES-EP/E-51 固化物的热稳定性分析

图 7 为 ES-EP/E-51 固化物的 DSC 曲线。从图 7 可以看出, 随着 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 在 0 : 100~20 : 100 范围内的增加, ES-EP/E-51 固化物的

T_g 从 E-51 的 93.2 °C 逐渐增至 20% ES-EP/E-51 的 103.5 °C。这表明, 虽然硅氧烷键具有较好的柔性, 但 ES-EP 中苯环的刚性对高聚物的 T_g 的影响更大。

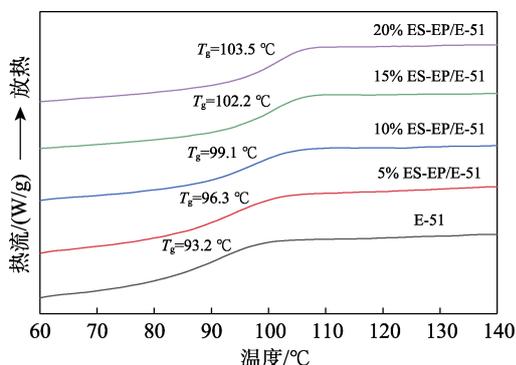


图 7 ES-EP/E-51 固化物的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of ES-EP/E-51 cured products

图 8 为 ES-EP/E-51 固化物的 DTG 曲线。

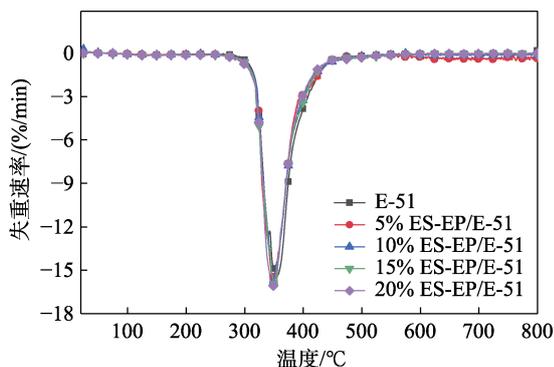


图 8 ES-EP/E-51 固化物的 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of ES-EP/E-51 cured products

从图 8 可以看出, 不同 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 制备的 ES-EP/E-51 固化物热分解均呈现单步降解形式, 初始分解温度 ($T_{10\%}$) 在 330 °C 左右, 最大分解速率温度在 350~354 °C, 这主要是由交联环氧树脂的热分解引起的^[21]。相比于 E-51, 加入 ES-EP 的 ES-EP/E-51 固化物的分解温度略低 2~4 °C, 这是由于 ES-EP 中含有热稳定性相对较差的醚键^[22]。表明 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 在 5 : 100~20 : 100 范围内, 制备的 ES-EP/E-51 固化物具有良好的热稳定性。

图 9 为 E-51 和 10% ES-EP/E-51 的动态热机械性能 DMA 曲线。从图 9 可以看出, 10% ES-EP/E-51 的储能模量较 E-51 高约 20%, 与前述拉伸性能结果 (图 5a) 相仿; 经公式 (1) 计算, 10% ES-EP/E-51 的交联密度为 $2.79 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, 明显高于 E-51 的 $1.87 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, 交联密度的增加和刚性苯环结构的的存在使得 ES-EP/E-51 固化物的 T_g 随着 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 的增加而提高 (图 7)。

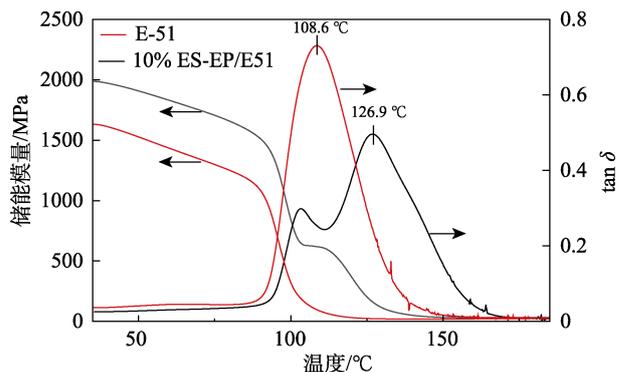


图 9 E-51 和 10% ES-EP/E-51 的 DMA 曲线

Fig. 9 DMA curves of E-51 and ES-EP/E-51

此外, 10% ES-EP/E-51 的 $\tan \delta$ 出现除玻璃化外的 β 次级转变, 这是由于硅烷侧链的曲轴运动产生了次级松弛, 这也印证了固化物韧性和抗冲击性能的提高 (图 5b、c)。

3 结论

首先, 在非均相催化剂 Pt/TPA-MIL-88 催化下, EER 和 HET 经硅氢加成反应制备了生物基有机硅环氧树脂 ES-EP, 然后 ES-EP 和 E-51 环氧树脂混合后经固化反应, 制备了 ES-EP/E-51 固化物。

(1) 由于 ES-EP 中含有刚性的苯环结构和高稳定性的 Si—O—Si 链段, 使 ES-EP/E-51 固化物具有更高的交联密度。当 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂}) = 10 : 100$ 时, 制备的 10% ES-EP/E-51 交联密度为 $2.79 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$; 其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均达到最大值, 分别为 73.38、122.79 MPa 和 16.33 kJ/m^2 。

(2) 随着 $m(\text{ES-EP}) : m(\text{E-51 环氧树脂})$ 的增加, ES-EP/E-51 固化物的 T_g 升高, 并且保持良好的耐热性能。

本文制备的 ES-EP/E-51 固化物在保持热稳定性的同时, 具备更优的韧性和强度, 具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU X F, LIU B W, LUO X, *et al.* A novel phosphorus containing semi-aromatic polyester toward flame retardancy and enhanced mechanical properties of epoxy resin[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122471.
- [2] FENG A L, HOU T Q, JIA Z R, *et al.* Preparation and characterization of epoxy resin filled with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets with excellent electric conductivity[J]. Nanomaterials, 2020, 10(1): 162.
- [3] TAN Y S (谭永松), ZHU J R (朱俊荣), CHEN K L (陈坤林), *et al.* Preparation and properties of graphene composite epoxy resin coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 78-82.
- [4] HU F F (胡芳芳), HUANG J R (黄金瑞), WANG Y G (王义刚), *et al.* Synthesis and property study of the flexible tung oil-based epoxy resin[J]. Thermosetting Resin (热固性树脂), 2018, 33(2): 28-34.

(下转第 696 页)