

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.001

氰酸酯树脂 / 纳米氧化铜复合材料制备及性能

胡明¹, 祝保林²

(1. 渭南师范学院环境与生命科学院, 陕西渭南 714099; 2. 华南师范大学化学学院(汕尾校区), 广东汕尾 516600)

摘要: 将无机纳米氧化铜(CuO)粒子加入氰酸酯树脂(CE), 以有机锡(DBTDL)实现自由基引发, 定量加入环氧树脂(E-54)制得CE/CuO系列复合材料。测试了复合材料的力学性能、导热性能和耐酸碱腐蚀性能, 讨论了复合材料性能得以改变的原因。结果表明, 无机纳米CuO粒子的引入, 有利于CE基体树脂的聚合, 无机纳米CuO粒子含量为10.0%时, 复合材料差示扫描量热峰顶温度由286.3℃降至223.6℃, 下降21.9%; 无机纳米CuO粒子质量分数为6.0%时, 复合材料弯曲强度达到165.36 MPa, 较纯CE基体树脂提高了95.34%, 复合材料冲击强度达14.18 kJ/m², 较纯CE基体树脂提高了62.24%; 随无机纳米CuO粒子含量的增加, 复合材料导热性能得以改善, 当无机纳米CuO粒子含量为10.0%时, 复合材料热导率增大10.24倍; 无机纳米CuO粒子引入量为7.0%时, 复合材料强碱腐蚀率为0.155%, 比纯CE基体树脂下降38.0%; 复合材料强酸腐蚀率为0.072%, 比纯CE基体树脂下降60.4%。

关键词: 氰酸酯树脂; 纳米CuO; 固化工艺; 力学性能; 导热性能; 耐酸、碱腐蚀性能

中图分类号: TQ323, TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0001-07

The Preparation and Characterization of Cyanate Ester Resin / Nano-Copper Oxide Composites

Hu Ming¹, Zhu Baolin²

(1. College of Environment and Life Sciences, Weinan Normal University, Weinan 714099, China;

2. School of Chemistry, South China Normal University(Shanwei campus), Shanwei 516600, China)

Abstract: The inorganic nano-copper oxide (CuO) particles were added to cyanate ester resin (CE), and organic tin (DBTDL) was used to initiate free radical polymerization. A certain amount of epoxy resin (E-54) was added to prepare CE/CuO series composites. The mechanical properties, thermal conductivity and acid and alkali corrosion resistance of the composites were tested. The reasons for the change of properties of composites are discussed. The results show that the introduction of inorganic nano-CuO particles is beneficial to the polymerization of CE matrix resin. When the content of inorganic nano-CuO particles is 10.0%, the peak temperature of differential scanning calorimetry of composites decreases from 286.3℃ to 223.6℃, which decreases by 21.9%. When the mass fraction of inorganic nano-CuO particles is 6.0%, the bending strength of the composite reaches 165.36 MPa, which is 95.34% higher than that of pure CE matrix resin, and the impact strength of the composite reaches 14.18 kJ/m², which is 62.24% higher than that of pure CE matrix resin. With the increase of the content of inorganic nano-CuO particles, the thermal conductivity of the composites is improved. When the content of inorganic nano-CuO particles is 10.0%, the thermal conductivity of the composites increases by 10.24 times. When the amount of inorganic nano-CuO particles is 7.0%, the strong alkali corrosion rate of the composite material is 0.155%, which is 38.0% lower than that of pure CE matrix resin. The strong acid corrosion rate of the composite is 0.072%, which is 60.4% lower than that of pure CE matrix resin.

Keywords: cyanate ester resin; nano-copper oxide; curing process; mechanical property; thermal conductivity; the ability to resist acid and alkali corrosion

基金项目: 国家级新农科项目, 陕西省新农科项目《地方高校农业资源与环境专业产学研协同创新育人机制探索与实践》, 广西省科技厅重点项目(2017AB53025), 陕西省教育厅专项基金(201118197)

通信作者: 祝保林, 教授, 主要从事复合材料和功能材料的研究 E-mail: zhubaolin1975@163.com

收稿日期: 2021-02-05

引用格式: 胡明, 祝保林. 氰酸酯树脂 / 纳米氧化铜复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4): 1-7.

Hu Ming, Zhu Baolin. The Preparation and characterization of cyanate ester resin/nano-copper oxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4): 1-7.

氰酸酯树脂(CE)是继环氧、双马来酰亚胺树脂被普及应用之后,于上世纪70年代推出的分子结构中含多个氰酸酯官能团(—OCN)的新型热固性树脂,CE树脂可溶于氯仿、丙酮、四氢呋喃等有机溶剂,不溶于乙醚、苯、石油、甲醛等有机溶剂^[1]。CE单体经引发剂作用实现自由基引发。固化后,产物内部形成了三嗪环大分子空间网络结构,交联密度大,具有良好的力学性能、耐热性能、电学性能及耐酸碱腐蚀性能,常被作为电子材料及绝缘材料,广泛应用于航空、航天、航海领域的功能性结构件^[2-3]。但由于该树脂固化产物内大量三嗪环的生成,致使其交联密度大,韧性较差,冲击、弯曲性能不理想,这就限制了此类树脂的推广应用^[4]。因此,如何对该树脂进行基体改性,弥补其自身缺陷,已成为该领域的研究热点^[5-6]。

祝保林等^[7-11]通过研究发现,将纳米级粒子作为第二相引入CE树脂中,通过第二相加强及纳米粒子自身特性的“协同作用”,可以弥补树脂基体自身的缺陷,对产物的力学、耐热、导热、介电、摩擦性能等方面起到改善作用。究其原因^[12],首先是因为高活性纳米粒子表面存在大量活性点位(即纳米粒子颗粒小,比表面大,表面残键较多),此类活性点能够与基体树脂主链上的活性点通过化学成键作用,生成稳定的化学键,从而调整复合材料微观结构,使产物在力学性能、耐热性能、介电性能、耐酸碱腐蚀性能等方面得以改善;同时,第二相无机纳米粒子引入后,借助于“锚固”作用^[2],实现对复合材料性能的改善,此过程中,也会将自身的一些优异性能“嫁接”于生成的复合材料,最终决定了产物的综合性能。

因此,笔者筛选出无机纳米氧化铜(CuO)粒作为第二相,将其引入CE基体,通过改变纳米 CuO 粒子与CE树脂的配比,制备了CE/ CuO 系列的复合材料。拟利用纳米 CuO 粒子大比表面积、高活性及耐高温的特点,以期改善CE树脂自身缺陷,提高其综合性能,拓展其应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型CE:分析纯,武汉华翔科洁生物技术有限公司;

环氧树脂:E-54,分析纯,青岛白辰新材料科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,DY-

12,上海德音化学有限公司;

纳米 CuO :粒径40~60 nm,杭州智钛净化科技有限公司;

丙酮、浓硫酸、氢氧化钠、耐高温硅脂:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM):Quanta-200型,日本日立公司;

流变仪:AR2000型,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:GL200A型,武汉国量仪器有限公司;

热导率测试仪:DRL-Ⅲ型,湘潭仪器仪表公司;

万能试验机:JDL型,扬州市天发试验机械有限公司;

高速分散均质机:FJ-200型,上海爱义电子设备有限公司;

悬臂梁冲击检测仪:XJC-2225型,承德市试铨试验机有限公司;

烘箱:DHG-9123型,上海仪天科学仪器有限公司;

复合材料成型模具:自制(以厚度约为4.0 mm的平板玻璃自制)。

1.3 复合材料制备

(1) 原料预处理。

分别将CE单体和纳米 CuO 在70~75℃和105~110℃下鼓风干燥0.5 h和1.0 h,然后置于硅胶干燥器内,自然冷却至室温后密封备用。

(2) 浇铸体板材的制备。

固化流程说明:温度低于115℃时,DBTDL通过自由基实现引发聚合;温度高于115℃时,CE树脂无需引发剂,可实现自身聚合;温度高于150℃,DBTDL开始分解,此时E-54起引发剂作用,此过程中E-54参与聚合反应,产物除生成三嗪环外,还有部分噁唑啉环生成^[13]。

取100 mL小烧杯,洗涤干燥后,准确称取经预处理后的CE树脂50 g,按照表1所示质量配比混合物料,油浴(90℃),物料溶解后,定量加入引发剂DBTDL(占CE质量分数0.2%),以高速分散均质机高速剪切分散10 s,按表1所示配比定量加入无机纳米 CuO 粒子,再次以高速分散均质机高速剪切分散20 s,在高速剪切力作用下,使加入的第二相纳米 CuO 粒子在基体中分散,形成分散体系。再于

90~95℃油浴条件下进行预聚,当体系达到既定黏度(4.5 Pa·s)时,加入3.0~5.0 mL 丙酮(丙酮不与物料反应,起稀释剂作用,以降低物料黏度,便于物料定量转入模具,后期抽真空过程中,稀释剂丙酮会被排尽),高速分散均质机高速剪切分散均匀,定量转入自制模具(提前预热至78~82℃)。再将模具移入已预热至85℃左右的真空恒温箱,维持真空度-0.065~-0.070 MPa 约1.5~2.0 h(此过程中,前期加入的稀释剂丙酮被完全排尽。同步,因杂质引起的副反应所放出的小分子量气体也被排除,以确保铸体板材的致密均匀)。现象为:抽真空初期,稀释剂丙酮迅速气化,模具内生成气泡细小而密集,释放速度快;后期,体系内低沸点小分子量气体减少,气泡聚集变大,释放速度减慢。所以,在抽真空后期,缓慢降压至常压,按既定固化工艺实现固化。而后脱模,按照国标要求裁割,密封备用。

表1 原材料配比

板材编号	E-54 / g	CE 质量 / g	纳米 CuO 含量 / %
1	2.0	50.0	0.0
2	2.0	50.0	1.0
3	2.0	50.0	2.0
4	2.0	50.0	3.0
5	2.0	50.0	4.0
6	2.0	50.0	5.0
7	2.0	50.0	6.0
8	2.0	50.0	7.0
9	2.0	50.0	8.0
10	2.0	50.0	9.0
11	2.0	50.0	10.0

注:固定CE 50 g;E-54 2 g;DBTDL 为CE树脂的0.05%;CuO 为CE树脂的质量分数。

(3) 固化工艺。

以流变仪通过黏度的测定,确定最终固化工艺。

1.4 复合材料板材测试

(1) 静态力学性能测定。

按照GB 2570-1995、GB 2571-1995 规定,裁割相应尺寸,测定冲击、弯曲强度^[2]。

(2) SEM 表征。

在固化后板材的新鲜脆断面上,采用氩离子集束轰击,在脆断面处形成镜面。真空条件下,再在形成的镜面处镀金膜(10~20 nm),以SEM观察脆断面的微观形貌。

(3) 热导率的测定。

按ASTMD 5470-2006 标准测试。

(4) DSC 测定。

采用DSC 仪,测温范围:20~300℃,升温速率20℃/min,控温精确度:±0.05℃,量热精确度:±0.10%,制冷方式:液氮冷却、机械制冷。

(5) 耐酸、碱腐蚀测定。

取1.4中(1)裁割板材编号,于鼓风干燥箱(105~110℃)干燥1 h,记录干燥后板材初始质量。将干燥后板材转入浓H₂SO₄、饱和NaOH 溶液中,72 h后取出,以滤纸擦干表面,90~100℃干燥1 h,再次称量板材质量。测试前后质量损失,通过前后质量损失计算复合材料的耐酸、碱腐蚀率^[2]。

2 结果与分析

2.1 黏度法确定固化工艺

取5.0 g CE 树脂单体,质量分数为树脂单体4.0%的E-54。100 mL 小烧杯(已经洗涤、干燥),油浴熔融后,均质分散条件下,加入不同质量分数DBTDL,分散完成,磁力搅拌条件下进行预聚。通过流变仪测量体系黏度,计量体系达到既定黏度所需时间,复合材料板材成型最佳黏度为4.50 Pa·s,在此黏度下,一方面保证物料可定量转入模具,避免黏度过大所造成的黏粘损失;又可防止后期较高固化温度下,低沸点单体的挥发损失^[1],具体数据见表2。

表2 达到既定预聚度时温度、引发剂用量与时间关系

90℃		100℃		110℃		115℃		120℃	
DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /	DBTDL t /
/% min	/% min	/% min	/% min	/% min	/% min	/% min	/% min	/% min	/% min
0.1 154	0.1 67	0.1 40	0.1 25	0.1 10					
0.2 82	0.2 42	0.2 24	0.2 14	0.2 6					
0.3 45	0.3 25	0.3 20	0.3 10	0.3 4					
0.4 32	0.4 12	0.4 12	0.4 6	0.4 1					

以氰酸酯树脂自身聚合温度(氰酸酯树脂在无引发剂存在下的自身聚合温度为115℃左右^[13-14])为依据,实验在固定引发剂用量(DBTDL 加入量为CE 树脂质量的0.2%)条件下,选取了90,100,110,115,120,130℃六个温度点进行了优选^[12],保证在较低温度下,复合体系停留时间足够长(达到既定的预聚度,预聚度以黏度表征)后,转入经预热后的模具,按照确定的固化工艺实现固化。

固化工艺:90℃/1.0 h→100℃/1.0 h→110℃/1.0 h→115℃/0.5 h→120℃/0.5 h→130℃/0.5 h→140℃/0.5 h→160℃/0.5 h→180℃/0.5 h→200℃/0.5 h。后固化为220℃下0.5 h。

2.2 纳米CuO 粒子引入对基体树脂聚合反应影响

采用DSC 仪对比了纯CE 树脂与复合体系

(CuO 含量分别为 0,1%,2%,3%,4%,5%,6%,7%,8%,9%,10%) 的固化所需峰顶温度 (286.3,282.2,275.5,270.4,265.8,256.3,248.5,243.9,238.7,232.5,223.6℃)。由数据可知,随第二相(无机纳米 CuO 粒子)加入量的增加,复合体系峰顶温度逐步降低,当无机纳米 CuO 粒子含量为 10% 时,固化峰顶温度由 286.3℃ 降至 223.6℃,下降 21.9%,表明无机纳米 CuO 粒子的引入,有利于 CE 树脂的固化。此类促进作用,可能是由以下原因引起:无机纳米 CuO 粒子由于粒径小,比表面积较大,表面反应活性点较多(无机纳米粒子表面的不饱和残键可看作反应的活性点),这些反应活性点在固化过程中,能够和有机基体 CE 分子链上反应活性点相互作用,形成化学键,在复合材料固化过程中起到了诱导引发作用,从而改变了复合体系的固化机理,宏观表现为复合体系固化峰顶温度降低,促进了复合材料的固化^[7]。

2.3 无机纳米 CuO 粒子含量对复合材料静态力学性能的影响

静态力学性能(抗冲击、弯曲性能)决定了复合材料的基本用途及应用领域。实验制备的 CE/CuO 复合材料的弯曲强度与冲击强度见图 1。

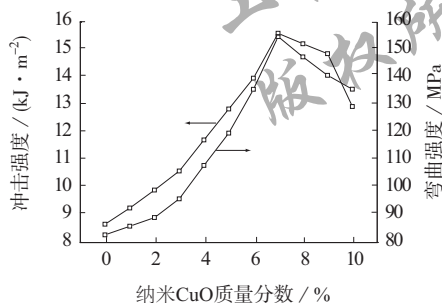


图1 无机纳米 CuO 粒子不同含量时复合材料静态力学性能

如图 1 可见,引入无机纳米 CuO 粒子后,随着其含量的增大,复合材料的弯曲、冲击强度表现为先增后降的趋势。当无机纳米 CuO 粒子引入量为 7% 时,复合材料的弯曲强度出现最大值,达到 154.68 MPa,比纯 CE 树脂(无机纳米 CuO 粒子含量为 86.92%)的弯曲强度(纯 CE 基体浇铸体板材的弯曲强度数值为 82.75 MPa)提高了 82.31%;无机纳米 CuO 粒子引入量为 7% 时,复合材料的冲击强度出现峰值 15.59 kJ/m²,比纯 CE 树脂冲击强度(纯 CE 基体浇铸体板材的冲击强度数值为 8.66 kJ/m²)提高了 80.02%。所以,纳米 CuO 粒子质量分数在 7% 时,实现了对 CE 基体树脂浇铸体板材韧

性的改善。

由图 1 还可看出,随着无机纳米 CuO 粒子引入量的增加,当其质量分数超过 7.0% 时,复合材料浇铸体板材的力学性能又有所下降,但直至无机纳米 CuO 粒子的质量分数达到 10% (无机纳米 CuO 粒子质量分数在 10% 时,冲击强度为 12.93 kJ/m²,弯曲强度为 135.59 MPa) 时,复合材料的力学性能总体上还是比纯 CE 树脂的力学性能好,达到了增韧的目的。

(1) 力学性能改善的原因。

当无机纳米 CuO 粒子含量 ≤ 7%,复合材料的弯曲强度表现为随第二相的引入量增大而逐步上升。原因可归纳于实现了复合材料强化方式中的第二相强化^[2]。无机纳米 CuO 粒子引入后,与基体 CE 树脂之间,既存在简单的物理填充效果,又与基体 CE 树脂之间存在化学键合作用。

从物理填充的角度分析^[2],CuO 粒子的填充,不利于 CE 单体分子三聚形成三嗪环,三嗪环生成数目的减少,降低了复合材料的交联密度,使产物中生成的三嗪环数目减少,相当于延长了基体分子链的碳链长度,有利于复合材料力学性能的改善。

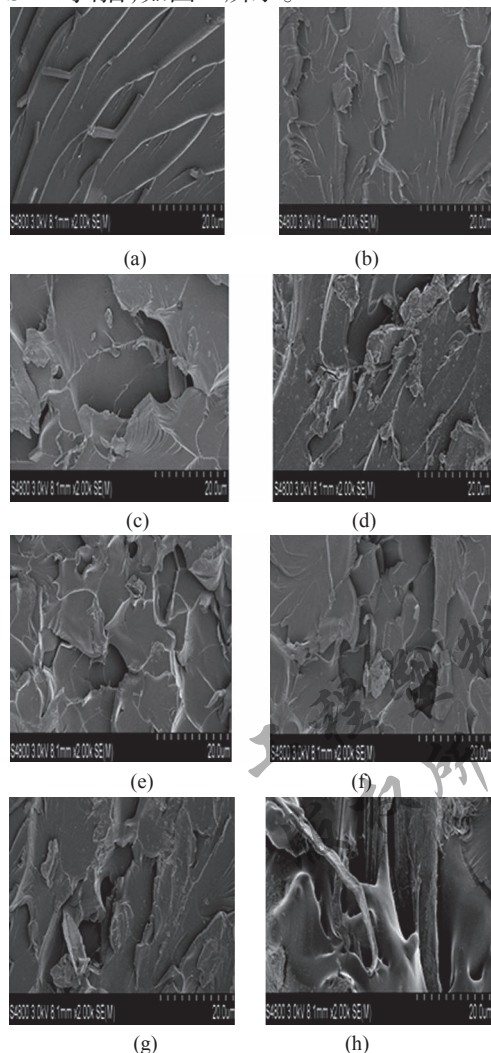
从化学键合角度来分析^[2],纳米粒子由于粒径小,表面能活性高,在自由基作用下,其表面活性点与树脂基体碳链活性点间产生化学键合,使第二相粒子与基体树脂之间生成化学键。因此,引入的第二相粒子类似于“铆钉”被“嵌入”有机基体。“铆钉”周边的有机基体分子链在“铆钉”干扰下会变的无序,发生扭曲、缠绕,即“位错”现象,当复合材料在承受外加载荷时,“位错”部位即产生塑性形变,可较大程度的耗散外加载荷能量,使体系力学性能得以改善。

当复合体系中 CuO 粒子含量 ≥ 7% 时,由于纳米 CuO 粒子含量较高,一方面,“铆钉”在体系内存量较大,而大量“位错”点主要集中在在“铆钉”周边,首先会阻碍纳米 CuO 粒子表面活性点与有机基体分子链活性点间化学键的形成,促进相分离。当复合材料持续承受外加载荷时,“铆钉”周边会直接产生“裂纹”(而非“银纹”),“裂纹”相互贯通、加深,导致板材断裂^[2]。另一方面,被引入的 CuO 无机纳米粒子由于未经过表面有机化处理,当引入量 ≥ 7% 时,过量物理填充的无机粒子阻碍基体树脂分子链的延长,空间难以形成完整的分子网络结构,

导致复合材料的力学性能又开始下降。

(2) 微观形貌对比。

分别对纯 CE、CE/CuO 粒子系列复合材料进行了 SEM 扫描,如图 2 所示。



CuO 含量: a—0; b—2%; c—4%; d—6%; e—7%; f—8%; g—9%; h—10%

图 2 纯 CE、CE/ 纳米 CuO 复合材料 SEM 图 ($\times 5000$)

由图 2 可知,纯 CE 树脂基体的微观形貌(图 2a)较平整,为典型脆性断裂形貌,河流状的平滑流层横贯整个断面,仅在部分区域出现极轻微的塑性形变,符合银纹断裂机理^[1];如图 2b 所示,无机纳米 CuO 粒子加入量为 2.0% 时,微观形貌总体上虽未完全摆脱脆性断裂形貌特征(河流状断纹形态),但流层开始加深,流层边缘开始出现塑性形变(出现“锯齿状”痕迹)特征;由图 2c、图 2d,纳米 CuO 粒子含量为 4%~6% 开始,脆性微观形貌已经消退,开始转变为韧性微观形貌,断面上开始出现“韧窝”雏形,但所呈现的韧窝较浅,不规则、韧窝边缘光滑、

塑性形变痕迹难以观察,可解释为界面微晶脱粘导致的滑移现象。在图 2e 中,复合材料冲击断面已表现为典型“韧性断裂”形貌。断面上出现的韧窝在均匀度、密度、深度等方面与前图相比,发生了根本性转变,图 2e 中,平滑状脆性河流断纹形态已经彻底消失,断面为典型的韧性断裂微观形貌,表现为韧窝较深、数量多且均匀、塑性形变痕迹明显^[14]。原因与 2.3(1) 理论分析一致。

当无机纳米 CuO 粒子含量 $\geq 7\%$ (图 2f~图 2h) 时,复合材料内部填充的第二相主要以物理填充为主,化学键合为辅。复合材料冲击断面的微观形貌由典型韧性断微观形貌又逐步向脆性断河流状特征过渡。尤其是图 2h,微观形貌已经出现明显相分离特征^[2],说明 CE/CuO 复合体系,无机纳米 CuO 粒子含量应低于 7.0%。

2.4 无机纳米 CuO 粒子含量对复合材料导热性能的影响

图 3 反映了复合材料热导率随无机纳米 CuO 粒子的加入量的变化。

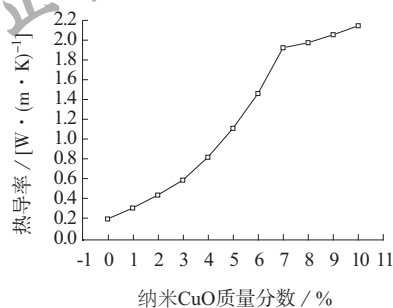


图 3 无机纳米粒子不同含量时 CE/CuO 复合材料热导率

由图 3 可知,随无机纳米 CuO 粒子加入量的递增,复合材料的热导率同步递增,当无机纳米 CuO 粒子的含量达到 10% 时,复合材料的热导率为 2.15 W/(m · K),比纯 CE 树脂提高了 10.24 倍。这主要是因为引入的无机纳米 CuO 粒子为导热性能良好的第二相。第二相含量为 7.0% 时,也是复合材热导率变化率的转折点,当第二相无机纳米 CuO 粒子含量超过 7% 时,复合材的热导率虽仍旧增大,但增大幅度减慢。其原因在于:在无机纳米 CuO 粒子引入初期,含量低,复合体系中连续相为 CE 树脂基体(无机纳米粒子相为分散相),导热介质主要为 CE 树脂,而 CE 树脂基体为热的不良导体(纯 CE 树脂热导率为 0.21 W/(m · K)),所以无机纳米 CuO 粒子含量低时,热导率增幅较小。随无机纳米 CuO 粒子相引入量不断增加,纳米 CuO 粒子之间距离接近,甚至粒子之间会相互接触,形成良好热导通道[第

二相无机纳米 CuO 粒子自身为热的良导体,室温下热导率约为 $32.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,直至无机纳米 CuO 粒子引入量达到 7%,无机纳米 CuO 粒子微粒间通过物理接触,实现热传导,导热通道已初步形成,所以,在其含量为 7% 左右时,形成了热导率变化率的拐点(如图 3 所示)^[13]。在此之后,再增加第二相机纳米 CuO 粒子含量,热导率数值虽继续变大,但增幅小于初期效果。

2.5 耐酸、碱腐蚀性能测试

使用过程中,复合材料作为结构件基体,经常会接触酸、碱,实验制得的新型复合材料耐强酸、碱腐蚀性能见图 4。随第二相纳米粒子含量的增加,复合材料的耐强酸、碱性能均为先升后降。当第二相无机纳米 CuO 粒子加入量为 7% 时,复合材料耐强酸蚀率性能最佳,浓 H_2SO_4 腐蚀率为 0.072%,比纯 CE 基体板材降低 60.4% (纯 CE 基体板材耐强酸腐蚀率为 0.182%);当无机纳米 CuO 粒子加入量为 7% 时,复合材料耐强碱腐蚀率最低,饱和 NaOH 溶液腐蚀率为 0.155%,比纯 CE 基体板材降低 38.0% (纯 CE 基体树脂耐强碱腐蚀率最差,强碱腐蚀率为 0.25%)。

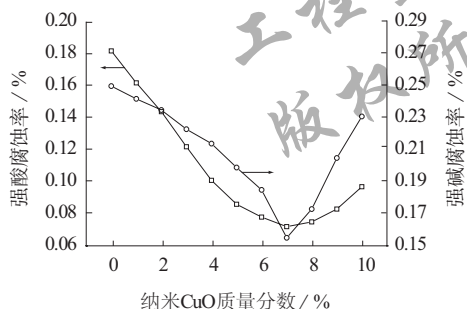


图4 复合材料耐碱腐蚀性能随纳米 CuO 粒子含量的变化

分析其原因,无机纳米 CuO 粒子的引入,有利于基体树脂的自身聚合[前 2.3(1) 部分已经展开论述]。当纳米 CuO 粒子含量 $\leq 7\%$ 时,随无机纳米粒子含量的增加,复合材料浇铸体板材的耐酸、碱腐蚀能力逐步提高,原因在于^[15]:

(1) CuO 无机纳米粒子的引入,可促进树脂基体自身聚合,有利于固化产物分子链碳链的延长,适当调节了产物的交联密度,使复合材料固化体系内短链分子减少,形成完整大分子网络体系。当处于强酸、碱条件下,未键合到体系大分子网络的短链小分子,一方面脱离母体的数量少;另一方面,大分子空间网络已经成型,即使存在可以脱离的小分子链,这些小分子链由于大分子空间网络的“笼效应”,也

难以从网络体系中脱离。

(2) 当第二相无机纳米粒子含量 $\geq 7\%$ 时,无机纳米 CuO 粒子含量过大,这些未经过表面有机化处理的无机粒子,反而不利于基体树脂的自聚,过量的无机纳米 CuO 粒子通过其表面的活性点起到了消自由基作用,不利于基体树脂碳链自聚形成长链,复合材料内部大分子空间网络结构出现缺陷,致使体系内未键合到主链的短链分子增多,当处于强酸、碱条件下,短链分子链更易脱离损失,造成复合材料耐强酸、碱腐蚀性能再次降低。

从综合数据分析,引入无机纳米 CuO 粒子后,复合材料的耐强酸、碱腐蚀性能总体优于纯 CE 树脂基体(当第二相无机纳米粒子含量达到 10% 时,复合材料强酸腐蚀率为 0.097%,强碱腐蚀率为 0.231%,腐蚀率依然低于纯 CE 基体树脂),表明,无机纳米 CuO 粒子的引入,提高了复合材料的耐强酸、碱腐蚀性能。综合考虑力学性能因素,无机纳米 CuO 粒子的引入量控制在 7.0% 时,复合材料浇铸体板材的综合性能最佳。

3 结论

制备了系列 CE/CuO 复合材料,实验数据表明,复合材料在引发剂 DBTDL 用量为 0.20% (E-54 用量恒定在 4%) 时,综合性能得到改善。

(1) 无机纳米 CuO 粒子的引入,有利于 CE 基体树脂的聚合,无机纳米 CuO 粒子含量为 10% 时,复合材料 DSC 峰顶温度由 280.9°C 降至 218.9°C ,下降 22.07%。

(2) 无机纳米 CuO 粒子质量分数为 7% 时,材料弯曲强度达到 154.68 MPa,较纯 CE 基体树脂提高了 86.92%,冲击强度达 $15.59 \text{ kJ}/\text{m}^2$,较纯 CE 基体树脂提高了 80.02%。

(3) 随无机纳米 CuO 粒子含量的增加,复合材料导热性能得以改善,当无机纳米 CuO 粒子含量为 10% 时,热导率增大 10.24 倍。

(4) 无机纳米 CuO 粒子引入量为 7% 时,强碱腐蚀率为 0.155%,比纯 CE 基体树脂下降 38.0%;无机纳米 CuO 粒子引入量为 7% 时,强酸腐蚀率为 0.072%,比纯 CE 基体树脂下降 60.4%。

从力学性能、导热性能、介电性能、耐酸碱腐蚀性能及成本综合考虑,在 CE 基体树脂中引入无机纳米 CuO 粒子的质量分数在 7% 时,复合材料浇铸体板材的综合性能达到最佳。

参考文献

- [1] 祝保林. 氰酸酯树脂性能研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2016: 6-8.
Zhu Baolin. The study on properties of cyanate ester resin [M]. Beijing: Science Press, 2016: 6-8.
- [2] 祝保林. 氰酸酯树脂应用研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2017: 2-5.
Zhu Baolin. The study on the application of cyanate ester resin [M]. Beijing: Science Press, 2017: 2-5.
- [3] Ma Jingjing, Zhan Maosheng, Wang Kai. Ultralight weight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(6): 63-576.
- [4] 孙煜, 徐任信, 郑从伟. 改性氰酸酯基复合材料力学和透波性能研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015, 45(6): 18-25.
Sun Yu, Xu Renxin, Zheng Congwei. Study on mechanical and wave-transparent properties of modified cyanate ester-based composites [J]. Fiber Reinforced Plastic / Composites, 2015, 45(6): 18-25.
- [5] 李文峰, 辛文利, 梁国正, 等. 有机锡化合物催化氰酸酯树脂固化反应的研究—I (I) 反应动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 68-71.
Li Wenfeng, Xin Wenli, Liang Guozheng, et al. Curing reaction of cyanate ester resin catalyzed by organic tin compound—I (I) kinetics [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(3): 68-71.
- [6] Gunasekaran M. Lightweight Partially nano-particled polymer concrete: A new concept for electrical insulation [C] // Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo. Nashville, USA: IEEE, 2007: 172-174.
- [7] 祝保林. 偶联剂表面处理对纳米 SiO_2 / 氰酸酯树脂复合材料力学性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2009, 33(2): 78-82.
Zhu Baolin. Effect of coupling agent treatment on mechanical properties of SiO_2 / CE resin composites [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2009, 33(2): 78-82.
- [8] 杜宝中, 祝保林, 王君龙. 纳米 SiO_2 界面处理对 CE 基复合材料静态力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2): 83-88.
Du Baozhong, Zhu Baolin, Wang Junlong. Effect of anchoring of interface treatment technology on quasi-static mechanical property of composite material [J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2): 83-88.
- [9] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯基复合材料的研究 II : 固化动力学、静态、动态力学性能与耐热性能测试 [J]. 热固性树脂, 2015, 30(1): 5-12.
Zhu Baolin. Study of Nd-doped anatase nano TiO_2 / cyanate ester composites II : Testings of curing kinetics static mechanical properties, dynamic mechanical properties and heat resistances [J]. Thermosetting Resin, 2015, 30(1): 5-12.
- [10] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛 / 氰酸酯树脂基复合材料的研究 III : 耐热、摩擦与介电性能测试 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(2): 9-16.
Zhu Baolin. Preparation and performance characterization of Nd-doped anatase titanium dioxide / cyanate ester composites III : testings of heat resistance, friction and dielectric performance [J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(2): 9-16.
- [11] 姚焕英, 祝保林, 周胜波. 氰酸酯树脂 / γ -硫丙基三甲氧基硅烷改性碳化硅复合材料的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2019, 47(11): 77-83.
Yao Huanying, Zhu Baolin, Zhou Shengbo. Preparation and properties of cyanate ester resin / γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane modified silicon carbide composites [J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 77-83.
- [12] 欧秋仁, 嵇培军, 肖军, 等. 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(1): 129-134.
Ou Qiuren, Ji Peijun, Xiao Jun, et al. Study on properties of bisphenol cyanate ester modified by epoxy resin [J]. Materials Review, 2015, 5(3): 129-134.
- [13] 邢云亮, 李云涛, 赵春霞, 等. 功能型核壳微球对环氧树脂燃烧性能和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 57-61.
Xing Yunliang, Li Yuntao, Zhao Chunxia, et al. Effect of functional core-shell microspheres on the combustion performance and mechanical properties of epoxy resin [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(1): 57-61.
- [14] 李洪峰, 王德志, 刘仲良, 等. 聚甲基丙烯酸甲酯 @ 聚丁二烯核壳结构纳米粒子增韧双酚 A 型氰酸酯树脂性能 [J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 514-520.
Li Hongfeng, Wang Dezhi, Liu Zhongliang, et al. Bisphenol A-cyanate resin toughened by poly methyl methacrylate @ poly butadiene core-shell structured nano particles [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 514-520.
- [15] 刘刚, 张朋, 杨喆, 等. 尼龙无纺布结构化增韧层增韧碳纤维 / 环氧树脂复合材料的湿热力学性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1633-1640.
Liu Gang, Zhang Peng, Yang Zhe, et al. Hygrothermal mechanical properties of carbon fabric / epoxy composites toughened by structural toughening layer of polyamide non-woven fabric [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1633-1640.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告