

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.002

CE/HBPSi/GO 复合材料的制备与性能^{*}

李朋博, 李铁虎

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 采用硅烷偶联剂表面处理的氧化石墨烯(GO)与氰酸酯树脂(CE)/超支化聚硅氧烷(HBPSi)共混制备了CE/HBPSi/GO复合材料,研究了GO含量对复合材料力学性能、介电性能、热稳定性和吸水率的影响。结果表明,添加适量GO可以有效提高CE/HBPSi的韧性和强度,还可以改善其介电性能、热稳定性和耐湿性。当GO的质量分数为0.8%时,CE/HBPSi/GO复合材料的冲击强度和弯曲强度达到最大值,分别为15.1 kJ/m²和131.6 MPa,并且该体系的介电常数、介电损耗角正切和吸水率均低于CE/HBPSi体系,热稳定性优于CE/HBPSi体系。

关键词: 氰酸酯; 氧化石墨烯; 力学性能; 介电性能; 热稳定性; 吸水率

中图分类号: TB 324; TB332; TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0006-05

Preparation and Properties of Cyanate Resin / Hyperbranched Polysiloxane / Graphene Oxide Composites

Li Pengbo, Li Tiehu

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract : Cyanate resin (CE) / hyperbranched polysiloxane (HBPSi) / graphene oxide (GO) composites were prepared with silane treated GO and CE / HBPSi via melting blend method. The effects of mass fraction of GO on the mechanical, dielectric, thermal stability and water absorption of CE / HBPSi / GO composites were studied. The results show that appropriate addition of GO can improve the toughness and strength as well as dielectric, thermal and water resistance properties of CE / HBPSi. When the mass fraction of GO is 0.8%, the impact strength (15.1 kJ / m²) and flexural strength (131.6 MPa) of CE / HBPSi / GO composites achieve the maximum, meanwhile, CE / HBPSi / GO composites exhibit lower dielectric constant, dielectric loss factor and water absorption, and better thermal stability than that of CE / HBPSi system.

Keywords : cyanate ester ; graphene oxide ; mechanical property ; dielectric property ; thermal stability ; water absorption

氰酸酯树脂(CE)合成工艺简单,原材料价格低廉,其固化物具有耐热、耐腐蚀、力学性能良好、尺寸稳定性好、吸水率低、介电性能优异等优点,而且CE具有与环氧树脂相似的成型工艺,因此被广泛应用于高性能结构/功能材料领域^[1-3]。然而作为典型的热固性树脂,CE固化物中的三嗪环网络结构具有交联密度大的特点,导致其韧性较差,在很大程度上限制了其应用范围^[4-5]。因此,CE的增韧改性一直是其研究工作的重中之重,目前对CE进行改性的方法主要有热固性树脂改性^[6]、热塑性树脂改性^[7]、橡胶弹性体改性^[8]、纳米粒子改性^[9]以及新型碳材料改性^[10]等。

超支化聚硅氧烷(HBPSi)反应活性高、热稳定性好、介电常数低,与CE具有良好的相容性,以HBPSi作为改性剂,不仅可以有效地对基体进行增韧增强,而且可以改善基体的耐热性和介电性能^[11-12]。Gu Aijuan等^[13-14]采用HBPSi对CE进行改

性,发现HBPSi与CE之间具有很好的相容性,而且HBPSi的加入还可以提高CE的韧性、热稳定性、介电性能和耐湿性。

氧化石墨烯(GO)是一种具有优异的物理化学性质的新型二维碳材料,在改善聚合物力学性能、热性能等方面具有非常巨大的潜力^[15-16]。在GO的二维基面上和边缘处带有大量的含氧官能团,这些官能团的存在不仅有利于GO在聚合物基体中分散,而且还可以通过化学反应与聚合物基体之间形成较强的界面结合。此外,由于这些含氧官能团破坏了石墨烯的共轭 π 键结构,使得GO本身类似于绝缘体^[17],将其与CE复合有望在不牺牲CE优异介电性能的同时对CE进行增韧增强,构建综合性能优异的复合材料。笔者以HBPSi改性的CE为基体,

^{*} 国家自然科学基金项目(51172184)

联系人: 李朋博,博士研究生,主要研究方向为聚合物基复合材料
收稿日期: 2016-03-15

以 GO 为增强材料,通过熔融共混以及浇铸成型工艺制备了 CE/HBPSi/GO 复合材料,着重探讨了 GO 含量对复合材料力学性能、介电性能和吸水率的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型 CE:工业品,济南航空特种结构研究所;

GO:西北工业大学颜红侠课题组;

硅烷偶联剂:KH560,分析纯,湖北荆州江汉精细化学品公司;

盐酸、丙酮:分析纯,西安三浦精细化工厂。

1.2 主要仪器及设备

数控超声仪:KQ-320DB 型,昆山市超声仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-1BC 型,天津泰斯特仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101A-1 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

冲击试验机:XCL-41 型,德国莱比锡公司;

电子万能试验机:CMT7204 型,深圳新三思计量技术有限公司;

电子天平:FA1004 型,上海精密科学仪器有限公司;

介质损耗测试仪:S914 型,上海爱仪电子仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:449F3,德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-570 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

称取适量 KH560 和蒸馏水加入三口烧瓶,搅拌下逐滴加入盐酸至 pH 值在 2~3,并于室温下保持约 20 min,随后升温至 50℃,搅拌状态下冷凝回流 6 h,产物 60℃ 真空干燥 8 h,获得无色透明状粘稠液体,即为 HBPSi,密封保存备用。

称取 85 份的 CE 和 15 份的 HBPSi 于烧杯中,搅拌下加热至熔融状态,称取一定质量经 KH560 表面处理过的 GO 加入至丙酮溶液中,超声分散 30 min 后加入熔融的 CE/HBPSi 中,搅拌下于 130℃ 预聚 30 min 后倒入预热好的模具中,在真空干燥箱中脱除气泡和溶剂后放入鼓风干燥箱中进行固化,固化工艺为 160℃ / 1 h+180℃ / 1 h+200℃

/ 2 h+220℃ / 2 h,240℃ 后固化处理 4 h。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

冲击断面形貌用 SEM 进行观测;

介电常数和介电损耗角正切使用高频 Q 表配合介质损耗测试仪测量;

热稳定性:用 TG 分析仪进行分析,升温速率 10℃ / min ;

吸水率:将干燥称重后的试样于 100℃ 水煮 48 h,擦干表面后称重计算。

2 结果与讨论

2.1 CE/HBPSi/GO 复合材料的力学性能

图 1 示出不同 GO 含量的 CE/HBPSi/GO 复合材料的冲击强度和弯曲强度。由图 1 可知,加入 GO 可以在很大程度上提高 CE/HBPSi 基体的韧性和强度,当 GO 的质量分数为 0.8% 时,CE/HBPSi/GO 复合材料的冲击强度达 15.1 kJ/m²,弯曲强度达 131.6 MPa,比 CE/HBPSi 基体分别提高了 41.4% 和 24.4%。而当 GO 的质量分数增加至 1.0% 时,复合材料的韧性和强度开始下降,主要原因可能是高含量的 GO 在复合材料中容易发生团聚,导致材料中的薄弱环节增多,从而引起应力集中造成的。

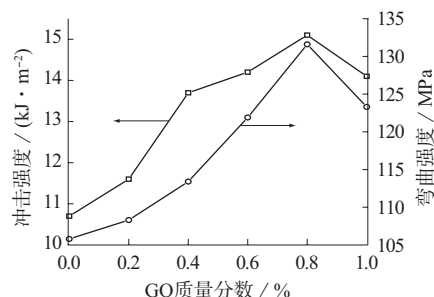


图 1 CE/HBPSi/GO 复合材料的冲击强度和弯曲强度

复合材料力学性能的增强可以归因于 GO 本身优异的力学性能和 GO 与 CE/HBPSi 基体之间的界面结合。作为增强材料,GO 与 CE/HBPSi 基体之间具有一定程度的物理作用和化学作用,物理作用主要是两者之间存在的范德华力,而化学作用则是因为 GO 的厚度为纳米级别,表面原子数量多且由于量子隧道效应而使 GO 表面原子处于不饱和状态从而存在孤对电子,这些孤对电子可以作为活性点与 CE/HBPSi 基体之间产生一定的化学作用。上述物理作用和化学作用可以使得 GO 与 CE/HBPSi 基体之间形成一定程度的界面结合;同时,

GO 本身带有一定数量的羟基、羧基和环氧基官能团,经 KH560 表面处理后环氧基官能团进一步增多,GO 表面的活性环氧基官能团可以和 CE 中的氰基发生反应,增强两相之间的相互作用力,从而提高 GO 与 CE/HBPSi 基体之间的界面结合强度,改善界面载荷传递,达到增韧增强的效果;另外, KH560 的表面处理可以抑制 GO 片层之间的堆叠,提高其在 CE/HBPSi 基体中的分散状态,使得复合材料在受到外力作用时更好地分散和承载应力,增加了材料的韧性和强度。

图 2 为 CE/HBPSi 基体和 GO 质量分数为 0.8% 时 CE/HBPSi/GO 复合材料冲击断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出,相较于 CE/HBPSi 基体,CE/HBPSi/GO 复合材料断裂面趋于粗糙,呈现更为明显的凹凸不平,单位面积上韧窝的数量和深度明显增大,裂纹更加杂乱无序,也就是说 GO 的存在可以在一定程度上抑制断裂过程中裂纹的宏观扩展,限制裂纹的过快增长,吸收更多的断裂能量,从而提高了复合材料的韧性,这种现象与体系的冲击强度数据相一致。

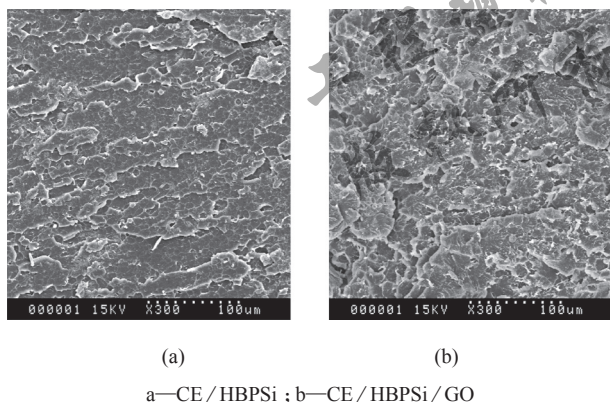
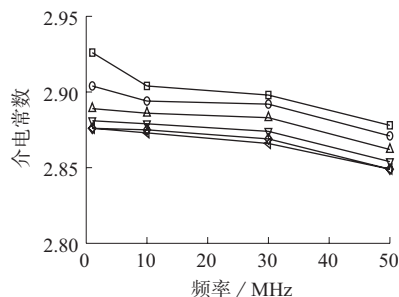


图 2 CE/HBPSi 和 CE/HBPSi/GO 冲击断面 SEM 照片

2.2 CE/HBPSi/GO 复合材料的介电性能

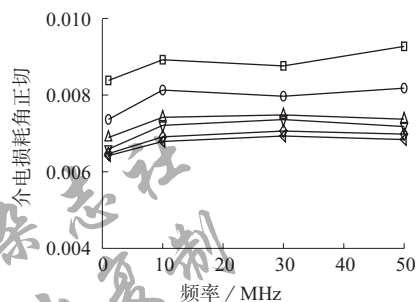
在宽频范围内具有极低的介电常数 (2.8~3.2) 和介电损耗角正切 (0.002~0.008) 是 CE 最引人瞩目的性能之一,因此在增强增韧 CE 的同时保持甚至提高 CE 的介电性能就显得尤为重要。研究发现在 CE 中加入 HBPSi 可以在一定程度上改善 CE 的介电性能^[14],笔者在此基础上研究了 GO 的加入对 CE/HBPSi 基体介电性能的影响。图 3 和图 4 分别给出了 CE/HBPSi/GO 复合材料的介电常数和介电损耗角正切随频率的变化关系。从图中可以看出,加入 GO 后在一定程度上降低了 CE/HBPSi 基体的介电常数和介电损耗角正切,同时在 1~

50 MHz 的测试频率范围内复合材料的介电常数和介电损耗角正切变化范围不大。



GO 质量分数: □—0%; ○—0.2%; △—0.4%; ▽—0.6%; ◇—0.8%; ◀—1.0%

图 3 CE/HBPSi/GO 复合材料的介电常数



GO 质量分数: □—0%; ○—0.2%; △—0.4%; ▽—0.6%; ◇—0.8%; ◀—1.0%

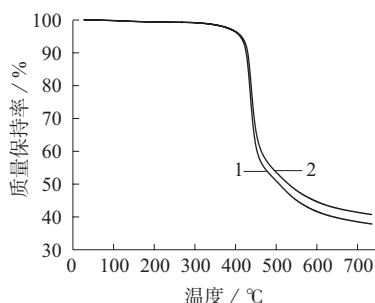
图 4 CE/HBPSi/GO 复合材料的介电损耗角正切

复合材料的介电性能主要由基体本身、填料以及两者之间的界面决定。GO 表面存在大量的氧原子,本身类似于绝缘体,随机分布在碳-碳骨架表面的氧原子使碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化。这一过程降低了共轭效应并且对 π 电子起到了限制作用,因此 GO 表现出极低的介电常数,将 GO 加入聚合物基体中可以有效降低聚合物的介电常数^[17]。一般来说,介电损耗主要是由于极性基团运动所产生的内摩擦而引起的松弛损耗^[18],GO 的加入可以减少 CE 聚合物链之间的空间,减少了可移动分子链和极性基团。再加上 GO 与 CE/HBPSi 基体之间良好的界面结合可以在一定程度上减弱界面极化,使分子链段的运动阻力增大,限制了分子链转移,使得偶极子位移极化和转向极化困难,有利于 CE/HBPSi 基体介电常数和介电损耗角正切的降低。

2.3 CE/HBPSi/GO 复合材料的热稳定性

图 5 是 CE/HBPSi 和 GO 质量分数为 0.8% 时 CE/HBPSi/GO 复合材料的 TG 曲线。从图中可以看出,CE/HBPSi/GO 复合材料的初始分解温度稍微提高,而且 700℃ 时 CE/HBPSi/GO 复合材料的残炭率达到了 42.41%,明显高于 CE/HBPSi 的

38.52%,说明 GO 的引入可以提高 CE/HBPSi 基体的热稳定性。这可能是因为 GO 与基体树脂之间的界面结合抑制了降解中聚合物链段的断裂,进而使其热稳定性增加。



1—CE/HBPSi ; 2—CE/HBPSi/GO

图5 CE/HBPSi 和 CE/HBPSi/GO 复合材料的 TG 曲线

2.4 CE/HBPSi/GO 复合材料的吸水率

吸水率是评价材料性能的一项重要指标,CE 树脂的一大优势就是其具有极低的吸水率。图 6 示出不同 GO 含量 CE/HBPSi/GO 复合材料的吸水率。从图 6 可以看出,GO 的加入可以有效降低复合材料的吸水率,GO 的质量分数为 0.2% 时复合材料的吸水率从 CE/HBPSi 基体的 0.96% 降低至 0.87%,而当 GO 的质量分数达到 0.8% 时,复合材料的吸水率可以降至 0.76%。这主要是因为以下几个原因:首先,GO 具有优异的物理阻隔性能,在保证材料抗水性方面显示出有利的作用^[19];另外,偶联剂表面处理的 GO 均匀分散在基体中可以有效降低基体中的自由体积,再加上 GO 表面的活性官能团与基体树脂中的氰基反应可以增强 GO 与基体树脂之间的相界面结合强度,有效地限制了水分子的渗入。

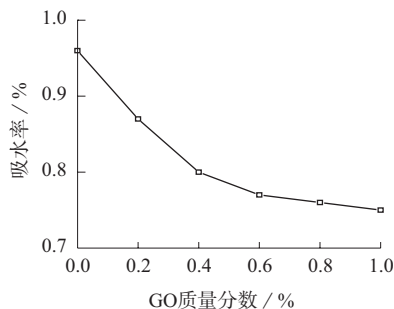


图6 CE/HBPSi/GO 复合材料的吸水率

3 结论

使用偶联剂 KH560 表面处理的 GO 改性 CE/HBPSi 可以制备出综合性能优良的 CE/HBPSi/GO 复合材料。当复合材料中 GO 的质量分数为

0.8% 时,复合材料具有最大的冲击强度和弯曲强度。GO 质量分数为 0.8% 时复合材料的介电常数和介电损耗角正切均低于 CE/HBPSi 基体,并且在 1~50 MHz 的测试频率范围内基本保持稳定;GO 的加入还可以有效改善 CE/HBPSi 基体的热稳定性和耐湿热性。

参考文献

- [1] Jiang Deyi, Zhou Quan, Fan Qin, et al. Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly(methylbenzene diethynylbenzene) silane[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(9):2 201-2 214.
- [2] Wang Guan, Wang Rongguo, Fu Gang, et al. Study on phenolphthalein poly(ether sulfone) modified cyanate ester resin and epoxy resin blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(11):2 591-2 602.
- [3] 祝保林,王君龙. TiO_2 改性 CE 基复合材料固化动力学及动态力学性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8):88-93.
Zhu Baolin, Wang Junlong. Curing kinetics and dynamic mechanical property of TiO_2 modified CE based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):88-93.
- [4] Yan Hongxia, Zhang Mengmeng, Feng Shuyao, et al. Effects of macromolecular silane coupling agent on the mechanical properties of nano- SiO_2 / cyanate ester nanocomposites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2014, 33(2):127-136.
- [5] 焦剑,汪雷,徐焱,等. 氰酸酯/G-POSS 杂化材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(5):7-10.
Jiao Jian, Wang Lei, Xu Yan, et. al. Preparation and properties of CE / G-POSS hybrid materials[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):7-10.
- [6] Rajendran B, Kumar K S, Nair C P. Epoxy-cyanate ester shape memory thermoset:some aspects of phase transition, viscoelasticity and shape memory characteristics[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(7):623-629.
- [7] 李春雪,黄凤萍,祝保林. 氰酸酯树脂/聚甲基丙烯酸甲酯合金的异步合成及表征[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(2):11-15.
Li Chunxue, Huang Fengping, Zhu Baolin. Preparation and characterization of cyanate ester resin / poly(methyl methacrylate) alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):11-15.
- [8] Szeluga U, Moryc P. Curing of dicyanate ester/epoxy copolymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(1):73-80.
- [9] Li Jiapeng, He Qihui, Xu Renfu, et al. Cyanate ester / functionalized silica nanocomposite:synthesis, characterization and properties[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(11):1 259-1 268.
- [10] Wang Binghao, Jiao Yicheng, Gu Aijuan, et al. Dielectric proper-

- ties and mechanism of composites by superposing expanded graphite/cyanate ester layer with carbon nanotube/cyanate ester layer[J]. Composites Science & Technology, 2014, 91(1):8-15.
- [11] Liu Zhen, Yuan Li, Liang Guozheng, et al. Tough epoxy/cyanate ester resins with improved thermal stability, lower dielectric constant and loss based on unique hyperbranched polysiloxane liquid crystalline[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(12):1608-1618.
- [12] 吴唯, 王铮, 陈玉, 等. 超支化聚硅氧烷改性双马来酰亚胺树脂的增韧效果和固化动力学[J]. 固体火箭技术, 2015, 38(1):123-129.
- Wu Wei, Wang Zheng, Chen Yu, et al. Toughness and curing kinetics of hyperbranched polysiloxane modified bismaleimide resin[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015, 38(1):123-129.
- [13] Zhang Zhiyong, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. A novel hyperbranched polysiloxane containing epoxy and phosphaphenanthrene groups and its multi-functional modification of cyanate ester resin[J]. Soft Materials, 2013, 11(3):346-352.
- [14] Zhou Cheng, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Preparation and properties of novel resins based on cyanate ester and hyperbranched polysiloxane[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(1):139-149.
- [15] Ribeiro H, Silva W M D, Neves J C, et al. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy[J]. Polymer Testing, 2015, 43:182-192.
- [16] Tong Wangshu, Zhang Yihe, Zhang Qian, et al. Achieving significantly enhanced dielectric performance of reduced graphene oxide/polymer composite by covalent modification of graphene oxide surface[J]. Carbon, 2015, 94:590-598.
- [17] Wang Jinyu, Yang Shinyi, Huang Yuanli, et al. Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(35):13569-13575.
- [18] Chang Jianfei, Liang Guozheng, Gu Aijuan, et al. The production of carbon nanotube/epoxy composites with a very high dielectric constant and low dielectric loss by microwave curing[J]. Carbon, 2012, 50(2):689-698.
- [19] Huang Huadong, Ren Penggang, Chen Jun, et al. High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 409(4):156-163.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2016 年定价 15 元/期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2016 年定价 15 元/期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>