

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.005

偶联剂表面处理纳米 SiC 改性氰酸酯树脂的耐热性研究^{*}

张文根,张学英,祝保林

(渭南师范学院复合材料研究所,渭南 714000)

摘要:采用模塑成型法制备氰酸酯(CE)/纳米 SiC 复合材料,通过热失重(TG)分析和动态机械分析(DMA),分别考察了小分子硅烷偶联剂 KH-560 和大分子硅烷偶联剂 SCA-3 表面处理纳米 SiC 对 CE 耐热性的影响。结果表明,两种偶联剂均能有效地提高其耐热性,在小于 400℃ 的低温区 SCA-3 的改性效果优于 KH-560,但在 400~750℃ 的高温区相反,其耐热性的高低与复合材料储能模量(E')有关;相对纯 CE,纳米 SiC 的质量分数为 1% 时,经 KH-560 和 SCA-3 表面处理的纳米 SiC 改性的 CE/纳米 SiC 复合材料的玻璃化转变温度提高率分别为 16.71% 和 18.29%,质量保持率为 95% 的热分解温度提高率分别为 17.25% 和 13.87%,450℃ 时质量保持率的提高率分别为 59.67% 和 42.99%, $E' \approx 1500$ MPa 时对应温度的提高率分别为 16.03% 和 17.58%。

关键词: 氰酸酯树脂;偶联剂;纳米 SiC;耐热性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0021-04

Study on Heat Resistance of CE Modified by Nano-SiC Treated with Coupling Agents

Zhang Wengen, Zhang Xueying, Zhu Baolin

(Composite Research Institution, Weinan Teachers College, Weinan 714000, China)

Abstract: The CE/nano-SiC composites were made by moulding. Influences of the nano-SiC that was treated with silane coupling agent KH-560 and SCA-3 on the heat resistance of the composites were investigated through discussion of TG analysis and DMA. The results indicated that these coupling agents could both efficiently improve the heat resistance of the composites. When the temperature was $<400^\circ\text{C}$, which was called low-temperature zone, SCA-3 did well in improving the heat resistance of the composites than KH-560. But the result turned out to be opposite in high-temperature zone, which was $400\sim 750^\circ\text{C}$. The quality of the heat-resistant was related to the storage modulus(E'). Compared with pure CE, when the mass fraction of nano-SiC was 1.00%, the T_g of the composites respectively modified by KH-560 and SCA-3 had increased 16.71% and 18.29%, the heat-degradation temperature improved 17.25% and 13.87% when the mass loss of the composites was 5%, the quality maintaining rate separately increased 59.67% and 42.99% when the temperature was 450°C , and the temperature increased 16.03% and 17.58% when E' was about 1500 MPa.

Keywords: CE; coupling agent; nano-SiC; heat resistance

氰酸酯树脂(CE)是自 20 世纪 70 年代继环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI)之后开发的,其韧性和耐热性的改性一直受到人们的关注^[1]。到目前为止,用热固性工程塑料、热塑性工程塑料、橡胶弹性体、含不饱和双键化合物等与 CE 共混或共聚已取得了较大进展^[2-4]。但在无机纳米粒子改性方面,却有很多不尽人意之处。除了进展缓慢之外,其纳米粒子品种的选择十分单一,文献报道的研究主要集中在纳米 SiO_2 对 CE 改性方面^[5-12],致使在实际应用上比较筛选的余地非常狭窄。为了拓宽纳米粒子品种的研究范围,笔者课题组曾利用纳米 SiC 对 CE 复合材料进行过改性探讨^[13-14],发现当

纳米 SiC 质量分数为 1.00% 时,改性体系的力学性能最佳。笔者在此基础上,进一步探讨两种不同硅烷偶联剂 KH-560 和 SCA-3 表面处理纳米 SiC 后对 CE 耐热性的影响,为偶联剂的筛选打好基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 CE: 白色颗粒,工业品,熔点 74°C ,

^{*} 陕西省科技计划项目和陕西省教育厅专项科研基金项目
(2010 K06-07, 2010 JK547)

联系人: 张文根,教授,长期从事氰酸酯基纳米复合材料研究工作

收稿日期: 2012-03-15

纯度 98.2%, 40℃ / 500 mmHg 下抽真空 4 h, 除去吸收的水分及小分子杂质, 密封备用, 中国航空工业济南特种结构研究所;

纳米 SiC: 粒径 40~60 nm, 灰绿色, 120℃ 烘箱中干燥 3 h, 气流粉碎, 密封备用, 合肥开尔纳米发展有限公司;

小分子硅烷偶联剂(KH-560): 分析纯, 湖北荆州江汉精细化学品公司;

大分子硅烷偶联剂(SCA-3): 工业品, 纯度 98.0%, 上海科密欧公司。

1.2 仪器及设备

超声波分散器: KQ-300DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050A 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

均质机: FJ-200 型, 上海分析仪器厂;

热失重(TG)分析仪: WRT-2P 型, 上海精密科学仪器公司;

动态机械分析(DMA)仪: Q800 型, 美国 TA 公司。

1.3 纳米 SiC 的表面处理

将定量偶联剂加入丙酮溶剂中, 用三乙胺调节 pH 值, 待偶联剂溶解后, 将预处理过的纳米 SiC 按一定质量分数加入该溶液中, 超声波分散 30 min, 过滤除去丙酮, 放入烘箱 200℃ 下干燥 3 h, 气流粉碎, 密封待用。

1.4 CE/纳米 SiC 复合材料的制备

将预处理过的 CE 油浴加热熔融, 按一定配比加入经偶联剂表面处理(或未处理)的纳米 SiC, 在不断搅拌下升温至 80℃, 并在此温度下用均质机继续搅拌 1 min, 然后注入预热过的模具中。将模具放入恒温真空干燥箱中, 保持温度(80±1)℃, 抽真空至无气泡逸出, 按照 80℃ / 1 h+100℃ / 1 h+120℃ / 1 h+150℃ / 1 h+180℃ / 1 h+200℃ / 2 h+220℃ / 3 h 固化工艺处理, 自然冷却至室温, 按要求加工成标准板材, 分别制得纳米 SiC 未经偶联剂表面处理的 CE/纳米 SiC 复合材料、纳米 SiC 经偶联剂 KH-560 和 SCA-3 分别表面处理的 CE/纳米 SiC/KH-560 复合材料和 CE/纳米 SiC/SCA-3 复合材料, 分别记为 a[#]、b[#]、c[#] 试样。同法制得纯 CE 试样, 记为 0[#] 试样。

1.5 性能测试与表征

TG 测试: 高纯 N₂ 气氛, 流量 40 mL/min, 升

温速率 10℃ / min, 温度测试范围 100~800℃;

DMA 测试: 试样尺寸为 35 mm×10 mm×2 mm, 双臂梁弯曲模式, 测试频率 1 Hz, 温度从 20℃ 升至 350℃, 升温速率 2℃ / min。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 是纯 CE 及其加入质量分数为 1.00% 的纳米 SiC 时 CE/纳米 SiC 复合材料的 TG 曲线。由图 1 可以看出, 3 种复合材料的热分解温度均高于纯 CE, 并且在相同失重条件下 b[#] 体系和 c[#] 体系的热分解温度均高于 a[#] 体系, 说明纳米 SiC 经两种偶联剂表面处理后可进一步提高其复合材料的热变形温度和耐热性, 但其改性效果在不同温区间却稍有差异。虽然 b[#] 体系和 c[#] 体系的热分解温度差别比较小, 但在低温区(<400℃)时 c[#] 体系的热分解温度高于 b[#] 体系, 而在高温区(400~750℃)则相反。从表 1 列出的具体实验数据可以看出, 相对于纯 CE, 质量保持率为 95% 时 b[#] 体系热分解温度的提高率最大; 升温到 400℃ 时 c[#] 体系的质量保持率提高率最大; 但当温度为 450℃ 和 500℃ 时 b[#] 体系的质量保持率的提高率却最大。

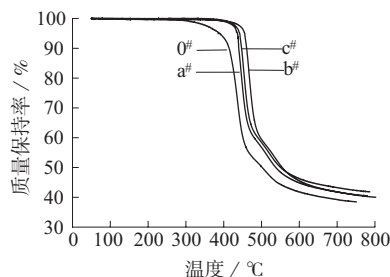


图 1 纯 CE 及其复合材料的 TG 曲线

表 1 纯 CE 及其复合材料的 TG 数据分析

项目	体系			
	0 [#]	a [#]	b [#]	c [#]
质量保持率 95% 时的热分解温度 / ℃	388.36	436.15	455.34	442.23
相对纯 CE 的提高率 / %		12.31	17.25	13.87
400℃ 时的质量保持率 / %	93.56	99.06	99.20	99.38
相对纯 CE 的提高率 / %		5.88	6.03	6.21
450℃ 时的质量保持率 / %	60.45	76.31	96.52	86.44
相对纯 CE 的提高率 / %		26.24	59.67	42.99
500℃ 时的质量保持率 / %	50.26	56.74	59.45	58.41
相对纯 CE 的提高率 / %		12.89	18.28	16.22

2.2 力学损耗因子的比较分析

图 2 是纯 CE 及其加入质量分数为 1.00% 的纳米 SiC 时 CE/纳米 SiC 复合材料的力学损耗因子(tanδ)随温度的变化曲线。从该曲线上不但可以看出复合材料 tanδ 的变化规律, 而且还可观察到玻璃

化转变温度(T_g)的改变。对于 CE 热固性树脂, T_g 是其使用的上线温度,所以 T_g 提高得越多越有利于扩大聚合物树脂的使用范围。从图 2 和表 2 可以看出, $a^\#$ 体系的 T_g 明显高于纯 CE 的 T_g , 而且 $b^\#$ 体系和 $c^\#$ 体系的 T_g 均不同程度地高于 $a^\#$ 体系的 T_g ; 相对纯 CE, 三种复合材料 T_g 提高率的大小次序为 $c^\# > b^\# > a^\#$ 。由此可见, 纳米 SiC 经两种偶联剂表面处理后可进一步拓宽其复合材料的使用温度范围, 偶联剂 SCA-3 的改性效果最好。

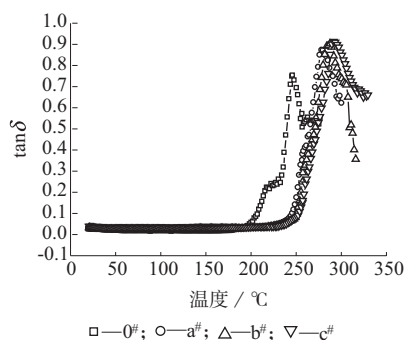

 图 2 纯 CE 及其复合材料的 $\tan\delta$

 表 2 纯 CE 及其复合材料的 T_g 分析

项 目	体 系			
	0 [#]	a [#]	b [#]	c [#]
$T_g / ^\circ\text{C}$	246.37	278.62	287.54	291.43
相对纯 CE 的提高率 / %		13.09	16.71	18.29

2.3 储能模量分析

图 3 是纯 CE 及其加入质量分数为 1.00% 的纳米 SiC 时 CE/ 纳米 SiC 复合材料的储能模量(E') 随温度的变化曲线, 表 3 为其低温区内部分实验数据的比较分析。由表 3 可以看出, $a^\#$ 体系的 E' 明显高于纯 CE, $b^\#$ 体系和 $c^\#$ 体系的 E' 虽差异不大, 但均高于 $a^\#$ 体系, 而且 $c^\#$ 体系的 E' 始终高于 $b^\#$ 体系。从具体实验数据的比较分析来看, 相对于纯 CE, 在 $<400^\circ\text{C}$ 温区内, 三种复合材料 E' 提高率的大小次序为 $c^\# > b^\# > a^\#$, 与热分解温度和 T_g 在低温区的变化规律一致, 不同的是在 250°C 以后能够明显看出其差距的大小。当 $E' \approx 1500 \text{ MPa}$ 时, 纯 CE 对应的温度为 254.50°C , $a^\#$ 体系对应的温度为 283.78°C , 相对提高率为 11.51%; $b^\#$ 体系对应的温度为 295.29°C , 相对提高率为 16.03%; $c^\#$ 体系对应的温度为 299.25°C , 相对提高率为 17.58%, 其数值变化几乎与 T_g 的提高率相近。从理论来说, E' 的增大, 说明材料应变变能力增强。因此, $b^\#$ 体系和 $c^\#$ 体系热变形温度和 T_g 进一步提高, 说明纳米 SiC 经偶联剂 KH-560 和 SCA-3 表面处理, 进一步提高了 CE 复合材料的 E' ; 而偶联剂的结构不同, E' 的

变化不同, 复合材料的耐热性就不同, 大分子硅烷偶联剂 SCA-3 表面处理纳米 SiC 后其复合材料 E' 的提高率最大, 所以其耐热性应最好。

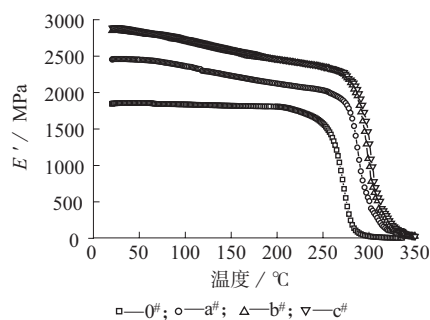

 图 3 纯 CE 及其复合材料的 E'

 表 3 纯 CE 及其复合材料的 E' 分析

项 目	体 系			
	0 [#]	a [#]	b [#]	c [#]
20℃时的 E' / MPa	1844.65	2453.11	2849.12	2885.57
相对纯 CE 的提高率 / %		32.99	54.45	56.43
50℃时的 E' / MPa	1857.65	2449.79	2815.66	2846.12
相对纯 CE 的提高率 / %		31.88	51.57	53.21
100℃时的 E' / MPa	1836.04	2360.22	2700.57	2736.65
相对纯 CE 的提高率 / %		28.55	47.09	49.05
200℃时的 E' / MPa	1807.23	2123.56	2447.86	2462.44
相对纯 CE 的提高率 / %		17.50	35.45	36.25
250℃时的 E' / MPa	1568.74	2028.44	2348.38	2353.52
相对纯 CE 的提高率 / %		29.30	49.69	50.03
300℃时的 E' / MPa	27.66	511.23	982.80	1299.33
相对纯 CE 的提高率 / %		1748.26	3453.15	4597.51
$E' \approx 1500 \text{ MPa}$ 时的 $T / ^\circ\text{C}$	254.50	283.78	295.29	299.25
相对纯 CE 的提高率 / %		11.51	16.03	17.58

3 结论

(1) 小分子硅烷偶联剂 KH-560 和大分子硅烷偶联剂 SCA-3 表面处理纳米 SiC 后, 均可进一步提高 CE/ 纳米 SiC 复合材料的耐热性。两种偶联剂相比较, 在低温区 ($<400^\circ\text{C}$) SCA-3 的改性效果优于 KH-560, 但在高温区 ($400 \sim 750^\circ\text{C}$) 刚好相反。

(2) 与纯 CE 相比, 加入质量分数为 1.00% 的纳米 SiC 时, KH-560 和 SCA-3 表面处理纳米 SiC 后 CE/ 纳米 SiC 复合材料的 T_g 提高率分别为 16.71% 和 18.29%; 质量保持率 95% 时热分解温度提高率分别为 17.25% 和 13.87%; 450°C 时质量保持率的提高率分别为 59.67% 和 42.99%。

(3) E' 分析表明, 在低温区, KH-560 和 SCA-3 表面处理纳米 SiC 后其复合材料 E' 提高率的次序, 与热分解温度和 T_g 的变化规律一致; 相对纯 CE, 当 $E' \approx 1500 \text{ MPa}$ 时对应温度的提高率分别为 16.03% 和 17.58%, 与 T_g 的提高率相近, 由此说明 E' 的大小决定了材料耐热性的好坏, 同时也表明了 SCA-3 的

改性效果最好。

参考文献

- [1] Pazhanikumar T, Sivasankar B, Sugumaran T. Synthesis, Characterization and applications of polyurethane aryl cyanate ester resin [J]. High Performance Polymers, 2007, 19 (2): 97-112.
- [2] Gu Aijuan. High performance bismaleimide / cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66 (11-12): 1749-1755.
- [3] Liu Xiaoyun, Yu Yingfeng, Li Shanjun. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester [J]. Polymer, 2006, 47 (11): 3767-3773.
- [4] Anuradha G, Sarojadevi M. Synthesis and characterization of schiff base functionalized cyanate esters / BMI blends [J]. High Performance Polymers, 2006, 18 (10): 1003-1018.
- [5] 姚雪丽, 马晓燕, 屈小红, 等. 纳米 SiO₂ 增韧增强氰酸酯制备工艺的研究 [J]. 材料工程, 2006, 50 (5): 3-6.
- [6] 姚雪丽, 马晓燕, 陈芳, 等. SiO₂ / 氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能 [J]. 复合材料学报, 2006, 23 (3): 54-59.
- [7] 方芬, 颜红侠, 李倩, 等. 偶联剂表面处理纳米 SiO₂ 填充 CE / BMI 体系的力学性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25 (5): 731-734.
- [8] 王君龙, 梁国正, 祝保林. 纳米 SiO₂ 对氰酸酯树脂的增韧改性研究 [J]. 宇航学报, 2006, 27 (4): 745-750.
- [9] 王君龙, 梁国正, 祝保林. 溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂ / CE 复合材料的研究 [J]. 航空材料学报, 2007, 26 (1): 61-64.
- [10] Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin. Modification of cyanate resin by nanometer silica [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26 (4): 419-429.
- [11] 张文根, 张学英, 祝保林, 等. CE / 纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和耐磨性研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36 (8): 9-12.
- [12] 张文根, 张学英, 祝保林, 等. 纳米二氧化硅的表面处理对纳米二氧化硅改性氰酸酯树脂摩擦学性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2009, 29 (3): 288-292.
- [13] 王君龙, 梁国正, 祝保林. CE / EP / 纳米 SiC 复合材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35 (6): 16-19.
- [14] 张学英, 张文根, 祝保林, 等. 纳米 SiC 表面改性对 CE / 纳米 SiC 复合材料力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37 (1): 19-22.

我国实现自主技术生物降解薄膜产业化

由深圳市意可曼生物科技有限公司自主研发的可完全生物降解聚羟基烷酸酯 (PHA) 地膜在正常使用时不会分解, 而作物收割后也不必人工回收, 在土壤和堆肥条件下 3-6 个月内即可生物分解完全。

该项技术突破了 PHA 产业化中规模生产的高成本与产品性能单一的技术瓶颈, 实现了产品低成本、性能多样化、生产连续稳定性的目标。该 PHA 生产的发酵工艺达国际先进水平, 提取工艺达到国际领先水平。

以可再生的农业产品或农用废弃物为原材料, 生产可降解的聚合物产品, 已成为全球塑料行业的发展趋势。意可曼于 2005 年开始研究以农产品为原料生产 PHA 的技术, 并应用工业基因工程技术 (IGE), 走出了一条独具特色的新工艺路线: 直接在微生物体内合成生物高分子材料, 使 PHA 材料与聚丙烯类似, 具有生物兼容性、可降解性和压电性, 并有良好的使用性能和注塑、挤片、吹塑、拉丝、模压等加工性能。

应用该技术可制备出适合产业化的稳定、高效的菌株, 提高碳源的转化率, 并通过构造不同的基因组合, 控制不同的碳源比, 生产出具有不同性能的 PHA 共聚物, 从而解决了产品性能单一的问题。同时, 湿法一步提取法的应用, 大大降低了提取成本, 提高了产品纯度。使用共混改性技术, 提高了 PHA 的热稳定性和加工性能, 解决了 PHA 材料加工区间窄、热稳定性差等缺陷, 实现了 PHA 材料在多个领域的加工应用。

目前, 意可曼公司已在邹城市产业园建成年产 5000 t 的生产线, 成为我国首家实现 PHA 产业化的企业。该公司年产 7.5 万 t PHA 项目也已在邹城市启动, 预计 2013 年建

成投入运行, 到 2015 年将实现年产 PHA 粉料 7.5 万 t、改性颗粒 30 万 t, 年产值 100 亿元, 从而成为全球最大的 PHA 产业基地, 使我国 PHA 技术和产业化达到国际领先水平。

(慧聪网)

我国塑料助剂行业亟需优化产品结构

近几年来, 我国塑料助剂行业发展取得了骄人的业绩。据数据显示, 2011 年全年, 我国塑料助剂消费量已经达到 405 万 t, 同比增长了 7.5%, 塑料助剂的产销旺盛局面将继续保持。

分析认为, 在环境保护影响及成本压力的背景下, 我国塑料助剂行业也正面临着严峻的考验。塑料助剂行业亟需优化产业结构, 以谋求从制造价格优势向制造价值优势的转变。然而, 在行业保持平稳增长势头的时候, 一些深层次的问题和隐忧开始不断凸显。具体表现在: 部分产品环保压力与日俱增、高档化与个性化专用品种较少、行业集中程度不高。此外, 由于我国的助剂行业中低档产品产能严重过剩, 再加上当前原材料和人工成本不断上涨, 从而导致不少塑料助剂企业的经营环境不断恶化, 企业亏损面积进一步扩大。

国内塑料助剂行业应需转型升级才能破解当前的行业困境。具体说来, 就目前塑料助剂市场出现的变化, 今后我国塑料助剂行业将不断推动产品的优化升级, 着重开发出绿色、环保、无毒、高效产品以满足消费市场的需求。我国的塑料助剂产品的优化升级已有了新的进展。如增塑剂行业正在积极开发环氧大豆油、聚酯类、柠檬酸酯类助剂; 抗氧剂、光稳定剂通用型产品已经基本满足国内消费需求。(中化信息网)