

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.006

纳米 SiO₂ 改性 BOZ/BMI/BADCy 共聚物的制备及性能研究

吴广荣, 郑建邦, 郝娟

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要: 研究了纳米 SiO₂ 含量对苯并恶嗪树脂(BOZ)/双马来酰亚胺(BMI)/双酚 A 型氰酸酯(BADCy)/纳米 SiO₂ 复合材料力学性能、热性能和吸水性能的影响。结果表明,当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO₂ 复合材料具有较高的强度和良好的韧性,其缺口冲击强度和弯曲强度比 BOZ/BMI/BADCy 共聚物分别提高了 11.6% 和 8.5%;同时,纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时 BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO₂ 复合材料具有优异的耐热性,其初始热分解温度和最大热分解温度分别为 343.2℃ 和 430.3℃。

关键词: 纳米 SiO₂; 氰酸酯树脂; 苯并恶嗪树脂; 双马来酰亚胺树脂; 力学性能; 热性能; 吸水性能

中图分类号: TQ324.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0025-04

Preparation and Properties of BOZ/BMI/BADCy Copolymers Modified by Nano-SiO₂

Wu Guangrong, Zheng Jianbang, Hao Juan

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The effects of the content of nano-SiO₂ on mechanical properties, thermal properties and water-absorbing properties of BOZ/BMI/BADCy/nano-SiO₂ composites were investigated. When the mass fraction of nano-SiO₂ was 3%, BOZ/BMI/BADCy/nano-SiO₂ composites had higher strength and better toughness, compared to BOZ/BMI/BADCy copolymers, the notch impact strength and flexural strength of BOZ/BMI/BADCy/nano-SiO₂ composites were improved by 11.6% and 8.5% respectively. Simultaneously, when the mass fraction of nano-SiO₂ was 3%, BOZ/BMI/BADCy/nano-SiO₂ composites had excellent heat resistance, the initial degradation temperature and the maximum degradation temperature were 343.2℃ and 430.3℃ respectively.

Keywords: nano-SiO₂; cyanate ester resin; benzoxazine resin; bismaleimide resin; mechanical property; thermal property; water-absorbing property

氰酸酯树脂(CE)具有玻璃化转变温度(T_g)高、强度高、耐热性好,以及耐湿热性好、吸湿率小和电性能好等优异特性,同时还具有环氧树脂(EP)的优良加工性能及与双马来酰亚胺树脂(BMI)相当的耐高温性能^[1]。CE 主要用作高性能印刷电路板和先进战斗机雷达罩树脂基体,另外它可作为高性能电子封装材料的树脂基体。在国外已成功应用于雷达天线罩、微波武器、高透波介电涂层、隐身材料、耐高温胶粘剂及电子绝缘材料方面。尽管 CE 具有一系列优异的综合性能,但由于 CE 树脂网络结构中含有大量的芳香环、分子中三嗪环结构高度对称、结晶度高和交联密度大,故其固化物脆性较大,因此韧性仍不能满足高性能复合材料及树脂基体的要求,需要对其增韧改性^[2-7]。

无机粒子是一类重要的无机填料,具有很高的化学稳定性、耐高温性能和良好的力学性能等,可以

降低树脂材料的热膨胀系数、降低热应力、提高热导率、阻燃性及增强耐磨性^[8]。笔者在保持苯并恶嗪树脂(BOZ):BMI:双酚 A 型氰酸酯(BADCy)质量比恒为 1:1:2 的前提下,将纳米 SiO₂ 加入到 BOZ/BMI/BADCy 共聚物中,以期制备性能更优的树脂基复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BMI:工业品,纯度 98%,湖北省洪湖双马树脂厂;

BADCy:工业品,纯度 98%,浙江上虞市盛达化工有限公司;

BOZ:工业品,纯度 95%,山东宜能高分子材料

联系人:吴广荣,硕士研究生,主要研究特种工程塑料及高性能航空材料的结构与性能

收稿日期:2012-03-12

有限公司;

纳米 SiO_2 : 工业品, 粒径 20 nm, 舟山明日纳米材料有限公司;

γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560): 工业品, 纯度 95%, 荆州精细化工厂。

1.2 主要设备、仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

旋片式真空泵: 2-XZ-2 型, 台州市椒江创新电机厂;

真空干燥箱: DZF-6020 型, 上海一恒科技有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9075A 型, 上海一恒科技有限公司;

数控超声波清洗器: KQ-300DE 型, 昆山市超声仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta200 型, 美国 FEI 公司;

热失重(TG)分析仪: Q600SDT 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 原材料预处理

BADCy 和 BMI: 60℃抽真空 3 h, 以除去吸附的水分, 密封备用;

纳米 SiO_2 : 120℃烘干 4 h, 自然冷却至室温, 密封备用。

(2) 纳米 SiO_2 的表面处理

将 KH-560 加入丙酮中, 用乙酸调节 pH 值, 待其溶解后加入预处理过的纳米 SiO_2 ; 超声分散 30 min, 使纳米粒子能够均匀地分散, 密封备用。

(3) BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料的制备

用烧杯称取一定量 BADCy 和 BMI 树脂, 将其放入装有集热式恒温加热磁力搅拌器的 165℃油浴中; BADCy 与 BMI 反应 30 min, 将 BOZ 与 BADCy/BMI 在集热式恒温加热磁力搅拌器搅拌; 保持 20 min。然后将温度降低到 100℃, 将 KH-560 偶联过的纳米 SiO_2 倒入预聚物烧杯中, 在该温度保持 30 min 使其能够在预聚物中分散均匀。即得到 BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 预聚物。再将预聚物倒入预制的模具中抽真空, 最后对预聚物进行固化。固化工艺为 150℃/2 h+180℃/4 h+220℃/2 h。

1.4 性能测试

冲击性能按 GB/T 2571-1995 测试;

弯曲性能按 GB/T 2570-1995 测试。

将冲击试样的断面喷金后用 SEM 进行分析, 观察其断面形貌及断面特征。

取 10 mg 固化完全的 BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料粉末, 在 TG 分析仪上进行分析, 在氮气气氛下, 升温速率为 20℃/min, 温度范围为室温至 700℃。

吸水性能按 GB/T 1034-1998 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 是纳米 SiO_2 的含量对 BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料力学性能的影响。

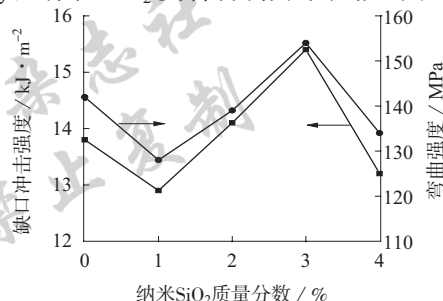
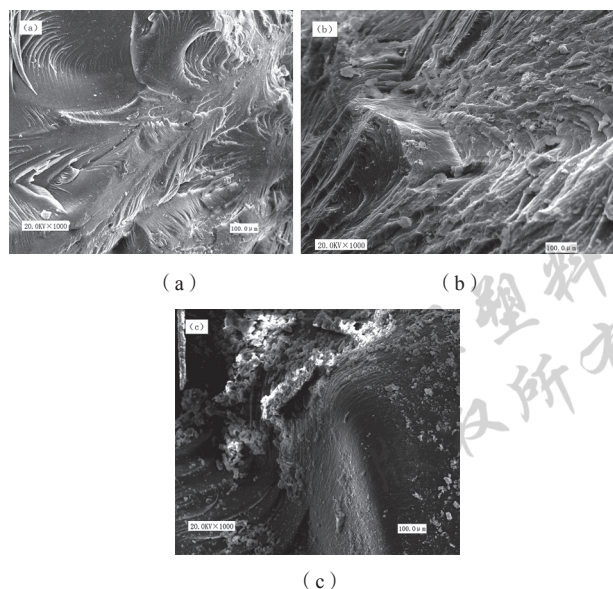


图 1 纳米 SiO_2 的含量对 BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料力学性能的影响

从图 1 可知, 当纳米 SiO_2 质量分数在 0~4% 时, BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料的冲击强度和弯曲强度均随着纳米 SiO_2 含量的增加呈现先减小后增大最后又减小的趋势。当纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时, BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料的缺口冲击强度为 15.4 kJ/m^2 , 比 BOZ/BMI/BADCy 共聚物的提高了 11.6%; BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料的弯曲强度为 154 MPa, 比 BOZ/BMI/BADCy 共聚物的提高了 13 MPa。BOZ/BMI/BADCy/纳米 SiO_2 复合材料力学性能变化趋势的原因是, 加入含量较低的纳米粒子会使整个共聚物之间出现一定的分离, 致使纳米粒子不能均匀地分散在共聚物中, 同时一定范围内容易产生团聚, 进而造成了其材料的力学性能下降。随着纳米粒子含量的不断增加, 当增至质量分数为 3%, 纳米粒子在共聚物两相之间的分散性越来越好, 基于纳米粒子的粒径小、比表面能大、比表面积大, 纳米粒子与基体树脂之间产生了良好的相容性, 进而提高了材料的力学性能。但是当纳米粒子含量过多时, 粒子在树脂基体中的分散性变差,

致使交联点分布不均匀。当材料受到外力作用时材料内部应力分布不均匀,形成应力集中区,这使得材料在较低的应力下,在这些应力集中区出现微裂纹,从而导致材料的整体断裂,进而造成力学性能下降。因此,只有选择适当含量的纳米粒子,才能使其在基体中分散性好,交联点分布均匀,材料在受到外力作用时,应力可以均匀分布在大多数网链上,这时材料中容易被破坏的薄弱环节较少,达到最好的增韧、增强效果。

图2是不同含量的纳米SiO₂下BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料冲击断面的SEM照片。



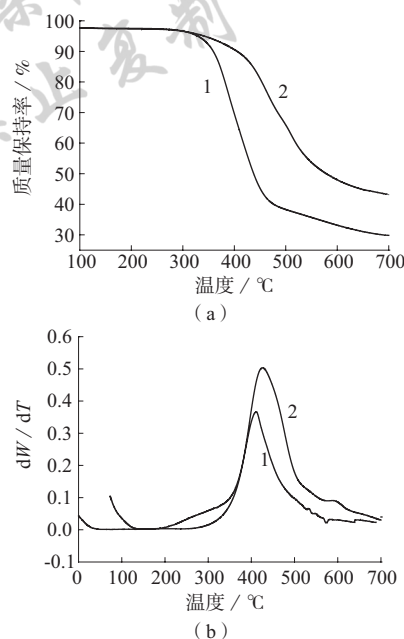
纳米SiO₂质量分数: a—0; b—3%; c—4%

图2 BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料冲击断面SEM照片

比较图2b与图2a可看出,材料的断裂面明显较粗糙,且在韧窝区单位面积上的韧窝数量明显增多,由于纳米SiO₂的存在,在受到外力作用时,断面均出现了拉丝现象,说明纳米粒子在树脂基体中起到了一定的增韧效果。Lange的裂纹受阻理论认为材料受到应力作用时,填料可以促使银纹发生偏转在树脂中产生应力集中效应,引发分离,从而使材料的断裂能增加。由于纳米粒子的周围树脂产生微开裂,吸收一定的变形功,从而起到交联点的作用。比较图2c与图2b可以看出,随着纳米粒子含量的提高,其在树脂基体中分散不均匀,致使材料在受到外力作用时,材料内部应力分布不均匀,降低其增韧的效果。纳米SiO₂对BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料有一定的增韧作用,且在纳米SiO₂质量分数为3%时复合材料的韧性及强度最好。

2.2 热性能

图3为纳米SiO₂含量对BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料热性能的影响。从图3a可以看出,BOZ/BMI/BADCy共聚物的初始热分解温度为323.9℃,当纳米SiO₂质量分数为3%时,BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的初始热分解温度为343.2℃,提高了6%。从图3b可以看出,BOZ/BMI/BADCy共聚物的最大热分解温度为411.6℃,当纳米SiO₂为3%时,BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的最大热分解温度为430.3℃,提高了4.5%。因此,纳米粒子的加入使共聚物的耐热性能得到提高。其原因是,由于无机纳米粒子具有耐高温性,在较高温度下仍具有高强、高韧及稳定性好等特点,可以使复合材料的表面粗糙度降低,使复合材料更加致密,增加了复合材料的热稳定性。



1—BOZ/BMI/BADCy体系;

2—BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂ (质量分数3%)体系;

a—TG; b—DTG

图3 BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的热性能

2.3 吸水性能

图4示出BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的吸水性能。

从图4可以看出,随着纳米SiO₂含量的增大,体系的吸水率增加的幅度是先大后小再大的趋势,这是因为纳米SiO₂含有吸水性基团,所以含有纳米SiO₂复合材料的吸水率均高于未添加纳米SiO₂的共聚物;同时可以发现,当纳米SiO₂质量分数为

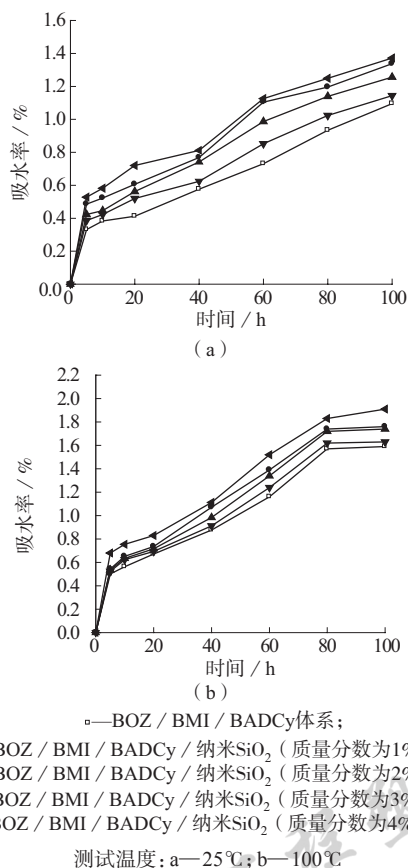


图4 BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的吸水性能

3%时, BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的吸水性最低,这是由于纳米粒子在复合材料中的分散性比较均匀。由图4可知,在100℃条件下测试的整个复合材料的吸水率明显增加。当在25℃和100℃下全部放置100 h后,加入质量分数为3%的纳米SiO₂, BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的吸水率最低。

3 结论

(1) 当纳米SiO₂质量分数为3%时, BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的韧性和强度最好,其缺口冲击强度和弯曲强度分别为15.4 kJ/m²和154 MPa。

(2) 当纳米SiO₂质量分数为3%时, BOZ/

BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料比BOZ/BMI/BADCy共聚物的初始热分解温度和最大热分解温度分别提高了6%和4.5%。

(3) 当在25℃和100℃下全部放置100 h后,纳米SiO₂质量分数为3%时, BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料的吸水率最低。

(4) 纳米SiO₂的加入提高了BOZ/BMI/BADCy共聚物力学性能和耐热性。当纳米SiO₂质量分数为3%时, BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料具有更优异的综合性能。

参考文献

- [1] Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters [J]. Polymer International, 1998, 47: 465-473.
- [2] 方芬, 颜红侠, 张军平, 等. 双马来酰亚胺改性氰酸酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 222-225.
- [3] Ho Tsung-Han, Hwang Hann-Jang, Shieh Jeng-Yueh, et al. Thermal, physical and flame-retardant properties of phosphorus-containing epoxy cured with cyanate ester [J]. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69: 176-182.
- [4] Gu Aijuan. High performance bismaleimide/cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 1749-1755.
- [5] Prokope R, Humer K, Maix R K, et al. Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation [J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(2): 227-233.
- [6] Yan Hongqiang, Wang Huaqing, Cheng Jie. Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: Cure and thermal characteristics [J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 2383-2390.
- [7] Liu Xiaoyun, Yu Yingfeng, Li Shanjun. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester [J]. Polymer, 2006, 47: 3767-3773.
- [8] Wooster T J, Abrol S, Hey J M, et al. Thermal, mechanical, and conductivity properties of cyanate ester composites [J]. Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35: 75-82.

巴斯夫重庆MDI项目可实现年产值500亿元

5月17日,在“渝洽会”上获悉,全球领先的化工公司巴斯夫在重庆的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)生产装置全面投产后,可实现年产值500亿元。

2011年,德国巴斯夫公司与重庆化医集团合作开发的重庆MDI一体化项目在长寿经济技术开发区开工。2014年底投产后,可实现年产值500亿元,带动上下游产业新增产值2000亿元。

巴斯夫大中华区管理董事会董事说,巴斯夫在全球有28家独资企业,17家合资企业,40个生产基地,4个研发基地。重庆生产基地投资总额约80亿元人民币,主要生产聚氨酯泡沫的核心成分。聚氨酯泡沫被广泛用于建筑、电器、交通运输和制鞋等行业,提高日常生活中的能源使用效率,或带来更多的舒适和方便。

MDI装置全面投产后,可以单独创造至少300个永久性岗位。
(色母粒网)