

玻纤增强酞菁复合材料的制备与性能研究

贾 坤 曹国萍 刘孝波

(电子科技大学微电子与固体电子学院功能材料研究室,成都 610054)

摘要 制备了一种含磁性羟基铁的玻璃纤维布增强酞菁复合材料,研究了羟基铁含量对复合材料的弯曲性能、吸水性和耐酸碱腐蚀性能及微波吸收性能的影响。结果表明,随着羟基铁含量的增加,复合材料板的弯曲性能呈现先减小后增加的趋势;复合材料具有较好的耐水性和耐碱性;随着羟基铁含量的增加,复合材料的电磁波吸收峰值增强,有效吸收带宽增大并出现双吸收峰,当羟基铁质量分数为 50% 时,最大反射损耗达到 -21.71 dB。

关键词 酞菁 羟基铁 复合材料 微波吸收

纤维增强塑料是技术比较成熟且应用较为广泛的一类复合材料。这种材料是用短切或连续纤维及其织物增强热固性或热塑性树脂基体,经各种材料成型加工方式复合而成的^[1]。其中以玻璃纤维作为增强相的树脂复合材料又称为“玻璃钢”,并且在世界范围内已形成了产业化发展。

酞菁聚合物是一类具有高度共轭结构的大环化合物,最先见于美国海军实验室的 Keller 课题组的一系列研究报道^[2-5]。由双邻苯二甲腈单体通过添加芳香胺类化合物作催化剂发生聚合反应可得到酞菁聚合物,这种聚合物具有良好的热氧稳定性、高温力学性能和较低的吸水率以及良好的阻燃性。

苯并恶嗪^[6-7]是由 O 原子和 N 原子构成的六元杂环体系,其中的 3,4-二氢 4,3 苯并恶嗪是由酚类化合物、甲醛和胺类化合物经缩合反应制得,该类化合物可以在加热或加催化剂的作用下开环聚合形成类似酚醛树脂结构的聚合物。

具备高强度、高模量和耐高温性能的先进复合材料将是未来材料科学领域内发展的重要方向之一,将在航空航天、舰艇舰船及电子电气等领域内获得广泛的应用。在前期试验研究的基础之上,笔者综合了酞菁和苯并恶嗪两种树脂的优势,合成了一种含苯并恶嗪环的双邻苯二甲腈单体,并通过聚合反应得到一种新型的高性能酞菁聚合物。以这种热固性树脂为基体,玻璃纤维为增强材料,并添加磁性羟基铁粉体,尝试通过热压成型方式制备一种结构吸波复合材料,考察了羟基铁含量对复合材料弯曲性能、吸水性和耐酸碱腐蚀性能及微波吸收性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

4-氨基苯氧基-邻苯二甲腈:自制;

双酚 A:化学纯,天津市光复精细化工研究所;

多聚甲醛:化学纯,天津市博迪化工有限公司;

羰基铁:微米级,成都核八五七新材料有限公司;

1,4-二氧六环:化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):化学纯,天津市博迪化工有限公司;

甲苯:99.5%,重庆川东化工(集团)有限公司;

氢氧化钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

玻璃纤维布:四川东材科技集团股份有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8000S 型,日本岛津公司;

矢量网络分析仪器:HP 8720ET 型,美国惠普公司;

液压机:公称压力 15 t,成都航发液压工程有限公司;

万能材料分析机:CMT6000 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) 含苯并恶嗪的双邻苯二甲腈单体的合成

在配有冷凝管、搅拌棒、温度计的 250 mL 的三口烧瓶中,加入 40 mL 1,4-二氧六环作溶剂、20 mL 甲苯作脱水剂,再加入定量的双酚 A、4-氨基苯氧基-邻苯二甲腈、多聚甲醛,采用电热套加热,控制温度在 110℃,回流 5h,得到粘稠的深红色反应物。生成物用热水洗涤几次,然后在真空中 90℃烘 24 h,室温下研磨成浅黄色的粉末,晾干,即得到粗制邻苯

二甲腈单体。将该单体溶解在 DMF 溶剂中,然后倒入 1 mol/L 的 NaOH 溶液中,得到浅褐色沉淀物。将沉淀物用去离子水清洗至中性,再在真空烘箱中 70℃ 烘干^[8],产物即为含苯并恶嗪的双邻苯二甲腈单体。

(2) 玻纤增强酞菁层压复合材料的制备

将 100 g 含苯并恶嗪的双邻苯二甲腈单体溶解于丙酮中,待充分溶解后加入一定质量的微米级羰基铁粉体,强烈机械搅拌 20 min 后充分浸渍玻璃纤维布(200 mm ×200 mm, 16 层),过夜干燥,然后在 160℃ 烘箱中蒸发掉多余的溶剂,得到含有微米级金属粉体的预浸料。将制得的预浸料铺放平整后放入液压机中,按照图 1 所示的时间、温度、压力条件进行压制,完成后自然降温取出,得到玻璃纤维增强含苯并恶嗪的酞菁树脂复合材料层压板。

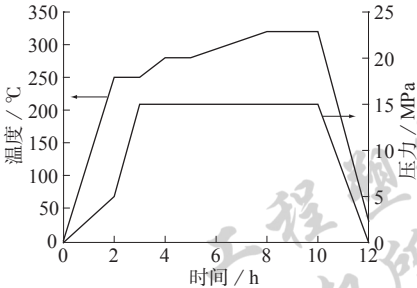


图 1 层压复合材料制备条件

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB 9341-2000 测试。

吸水率、耐酸碱腐蚀性能: 将试样分别浸入去离子水、10% HCl 溶液及 10% NaOH 溶液中 15 d, 测量质量变化并按照(1)式^[9]计算质量变化率 W:

$$W = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

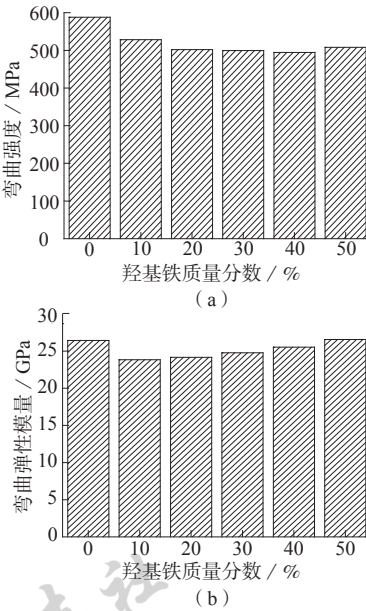
式中: W_0 、 W_1 分别为浸泡前、浸泡后试样的质量。

微吸收性能由矢量网络分析仪在 2 ~18G 频段内进行表征,试样尺寸 200 mm ×200 mm ×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 弯曲性能

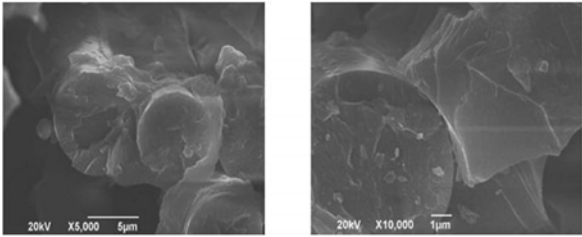
不同羰基铁含量时复合材料的弯曲性能如图 2 所示。由图 2 可看出,随着羰基铁含量的增加,复合材料的弯曲性能呈现先减小后增大的趋势,这可能与复合材料中金属粉体的分散情况有关。当羰基铁质量分数为 50% 时,复合材料具有较高的弯曲性能,弯曲强度达 510 MPa,弯曲弹性模量达 25.3 GPa。此外,将复合材料在 350℃ 处理 10 h 后,其弯曲性能保持率为 85% 以上。



a—弯曲强度; b—弯曲弹性模量

图 2 不同羰基铁含量时复合材料的弯曲性能

图 3 为羰基铁质量分数 40% 时复合材料断面的 SEM 照片。从图 3 可以看出,羰基铁粉体在树脂中分散较均匀,树脂和纤维粘接性能良好,所以纤维复合材料具有较高的弯曲强度。



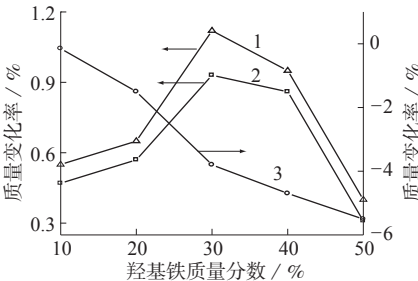
(a) (b)

a—放大 5000 倍; b—放大 10000 倍

图 3 复合材料断面的 SEM 照片

2.2 吸水率和耐酸碱腐蚀性能

图 4 示出不同羰基铁含量时复合材料的吸水率和耐酸碱腐蚀性能。由图 4 可看出,复合材料的吸水率和耐碱性溶液腐蚀性变化趋势相似,且浸泡后质量均增加,变化率都是随着羰基铁含量增加而先



1—浸泡于 10% NaOH 中; 2—浸泡于水中; 3—浸泡于 10% HCl 中

图 4 不同羰基铁含量时复合材料的吸水率和耐酸碱腐蚀性能

增加后减小;但是酸性溶液对复合材料的腐蚀较为明显。不同羰基铁含量时,复合材料的最大吸水率为0.93%,最小吸水率仅为0.31%;碱性溶液中处理后试样最大增重为1.12%,最小增重为0.4%。酸性溶液处理后样品质量减小,随填料羰基铁含量的增加,腐蚀量由0.15%增加至5.5%。

2.3 微波吸收性能

图5示出不同羰基铁含量时复合材料的微波吸收性能。由图5可以看出,随着羰基铁含量的增加,复合材料的微波吸收性能逐渐提高。当羰基铁质量分数为10%时,复合材料仅有很弱的微波吸收能力,吸收峰值为-4.3 dB。当羰基铁含量增大时,微波吸收频宽和峰值都增加。羰基铁质量分数为30%时,吸收峰值为-8.93 dB,反射衰减小于-10 dB的吸收带宽为2.4 GHz;当羰基铁质量分数为50%时,出现双吸收峰,最大吸收峰值为-21.71 dB,反射衰减小于-10 dB的吸收带宽为3.6 GHz。出现双吸收峰可能是由于羰基铁粉体可以与双邻苯二甲腈反应生成金属酞菁化合物,由此产生新的吸收峰。

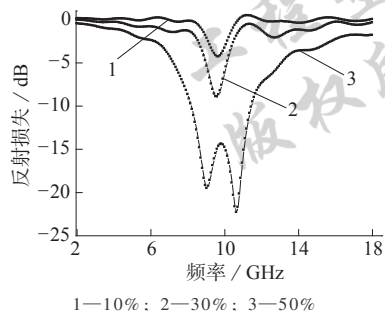


图5 不同羰基铁含量时复合材料的微波吸收性能

3 结论

合成了一种含苯并恶嗪的双邻苯二甲腈单体,通过聚合反应得到一种新型高性能酞菁树脂,在该树脂中添加玻璃纤维布、微米级羟基铁粉体制备了一种层压复合材料。该复合材料在保持较高力学强度的同时具备了一定的电磁波吸收性能,还具有较好的耐水性和耐碱性。

参考文献

- [1] 张少辉,陈花玲,梁天锡.纤维增强树脂基复合材料阻尼特性研究[J].航空材料学报,2004,24:10-14.
- [2] Hinkley J A. Network structure in bisphthalonitrile polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science,1984,29:3339-3347.
- [3] Keller T M. Phthalonitrile-based high temperature resin[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Chemistry,1988,26:3199-3212.
- [4] Sastri S B, Keller T M. Phthalonitrile polymers: Cure behavior and properties[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Chemistry,1999,37:2105-2111.
- [5] Keller T M, Dominguez D D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer[J]. Polymer,2005,46:4614-4618.
- [6] Ishida H, Low H Y. Synthesis of benzoxazine functional silane and adhesion properties of glass-fiber-reinforced polybenzoxazine composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998,69:2559-2567.
- [7] Agag T, Chi T T. Novel benzoxazine monomers containing p-phenyl propargyl ether: Polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines[J]. Macromolecules,2001,34:7257-7263.
- [8] Cao G P, Chen W J, Liu X B. Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine[J]. Polymer Degradation and Stability,2008,93:739-744.
- [9] 刘海燕.耐低温玻璃布/环氧树脂复合材料的制备及表征[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2007:45.

PREPARATION AND PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED PHTHALOCYANINE COMPOSITE

Jia Kun, Cao Guopin, Liu Xiaobo

(School of Microelectronic and Solid state electronic, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

ABSTRACT A kind of glass fiber reinforced phthalocyanine laminated composite containing magnetic hydroxy-iron was prepared. The flexural properties, microwave absorbing properties, water absorption, acid and basic corrosion resistance were studied. The flexural strength and flexural modulus of composites containing hydroxy-iron powder were changed obviously, and the composites showed better water resistance and alkali resistance. The microwave absorption peak value increased with the increase of hydroxy-iron content, and the maximum value of microwave reflection loss was -21.71 dB when the content of hydroxy-iron was 50%.

KEYWORDS phthalocyanine, hydroxy-iron, composite, microwave absorption

聚烯烃泡沫应用于游泳池

Sekisui Alveo 推出的 Alveolen NS 聚烯烃泡沫板材,可用于覆盖游泳池的池壁、地面和梯级,以防人的膝盖、头部等碰撞。该软质泡沫容易与水泥粘合,耐化学药品,吸水性可忽略不计。

泡沫的柔软表面除了可防止碰撞外,其闭孔结构的隔热作用还可以降低加热水温的成本,而且材料还抑制真菌和细菌生长。泡沫可以切割,通过粘胶带或热刀焊接连接。该泡沫因为水压只会产生很小的压缩。(Mod Plast)