

纳米 SiC 的表面改性对 CE/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响^{*}

张学英 张文根 祝保林 王君龙

梁国正

(渭南师范学院复合材料研究所,渭南 714000) (西北工业大学理学院,西安 710072)

摘要 采用高分子偶联剂 SCA-3 和低分子偶联剂 KH-560 对纳米 SiC 进行表面改性,并分别制备了氰酸酯树脂(CE)/纳米 SiC 复合材料。考察了这两种偶联剂对 CE/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响,并用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)表征了材料的微观结构和断面形貌,探讨了偶联剂的表面改性机理。结果表明,SCA-3 比 KH-560 更能有效地改善 CE 的力学性能;相对纯 CE 而言,经 SCA-3 表面改性纳米 SiC 的质量分数为 1% 时,CE/纳米 SiC 复合材料的冲击强度和弯曲强度分别提高了 91.38% 和 32.84%。

关键词 氰酸酯树脂 偶联剂 纳米 SiC 力学性能

氰酸酯树脂(CE)具有优异的力学性能、介电性能、耐热性能以及与环氧树脂(EP)相似的良好成型加工性,在航空航天承力结构件、透波材料、高性能印刷电路板等领域具有广阔的发展潜力。但由于 CE 固化物的交联密度较大、韧性较差,故一般采用与其它单官能团的氰酸酯树脂等热固性树脂、热塑性树脂共聚或共混等方法对其进行改性^[1-2]。近年来,借用纳米粒子改性 EP、双马来酰亚胺树脂(BMI)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等体系的成功经验^[3-5],国内出现了利用无机纳米粒子填充改性 CE 的研究报道^[6-15]。这种改性方法充分发挥了纳米粒子的小尺寸效应和表面界面效应并利用偶联剂处理有效克服了纳米粒子的软团聚现象。但从无机粒子的品种来看,大都集中在纳米 SiO₂ 填充改性方面,涉及纳米 SiC 改性的文献只有 1 篇。笔者曾进行了纳米 SiC 对 CE/EP 共混物的改性研究^[12],为了拓宽无机纳米粒子填充改性 CE 的研究范围,现进一步探讨不同偶联剂表面改性的纳米 SiC 对 CE/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型 CE: 白色颗粒状晶体,工业品,熔点 74℃,纯度 98.2%,中国航空工业济南特种结构研究所;

纳米 SiC: 粒径 40 ~60 nm,灰绿色超细粉末,合肥开尔纳米发展有限公司;

低分子硅烷偶联剂: KH-560,分析纯,湖北荆州江汉精细化学品公司;

高分子硅烷偶联剂: SCA-3,工业品,纯度 98.0%,上海科密欧公司;

其它试剂: 均为分析纯,市售。

1.2 主要设备、仪器

超声波分散器: KQ-300DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

真空恒温干燥箱: 608 型,大连第四仪表厂;

均质机: FJ-200 型,上海分析仪器厂;

材料试验机: XCL-40 型/ ZMF1250 型,德国莱比锡公司;

透射电子显微镜(TEM): HITACHI-600 型,日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型,美国 Kevex 公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiC 的表面改性

实验前将纳米 SiC 置于 120℃ 干燥箱中干燥 5 h,气流粉碎,密封备用。

将一定量的 SCA-3 加入到丙酮中,用三乙胺调节 pH 值,待 SCA-3 溶解后,将烘干粉碎过的纳米 SiC 按一定质量比加入到该溶液中,超声波分散 30 min,过滤除去丙酮,然后将处理过的纳米 SiC 放入干燥箱中,在 200℃ 下烘干 5 h,气流粉碎,密封待用。同法制得 KH-560 改性纳米 SiC。

(2) CE/纳米 SiC 复合材料的制备

将双酚 A 型 CE 放入干燥箱中,在 40℃/0.067 MPa 下抽真空 4 h,除去吸收的水分及低分子杂质,密封备用。

将真空干燥过的双酚 A 型 CE 通过油浴加热熔

^{*} 陕西省自然科学基金项目(2006B25)

收稿日期: 2008-10-08

融, 加入一定量经 SCA-3 表面改性的纳米 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, 然后注入已预热的模具中, 再将其放入 (80 ± 1)℃ 干燥箱中, 抽真空至无气泡逸出, 按 80℃/1 h + 100℃/1 h + 120℃/1 h + 150℃/1 h + 180℃/1 h + 200℃/2 h + 220℃/3 h 固化工艺固化, 自然冷却至室温, 制得 CE/SCA-3 改性纳米 SiC 复合材料, 并加工成标准试样。同法制得 CE/KH-560 改性纳米 SiC 复合材料试样和 CE/未改性纳米 SiC 复合材料试样。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试;

弯曲强度按 GB/T 2570-1995 测试;

TEM 观察: 将标准试样超薄切片后, 用 TEM 观察其微观结构并拍照;

SEM 观察: 将标准试样在液氮中脆断, 断面喷金处理后用 SEM 观察其形貌特征并拍照, 扫描加速电压 20 kV, 试样尺寸为 35 mm × 10 mm × 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

图 1 示出不同纳米 SiC 用量和 SCA-3、KH-560 偶联剂对 CE/纳米 SiC 复合材料缺口冲击强度和弯曲强度的影响。从图 1 可以看出, 随着纳米 SiC 用量的增加, 3 种复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度均呈现先增大后减小的变化趋势。当纳米 SiC 质量分数为 1% 时, 3 种复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度均达到最大值。同时, 通过比较不难发现, 加入经偶联剂表面改性的纳米 SiC 后, 复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度都明显高于 CE/未改性纳米 SiC 复合材料。与纯 CE 的力学性能(缺口冲击强度 7.857 kJ/m², 弯曲强度 113.023 MPa)相比, CE/未改性纳米 SiC 复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度分别为 13.654 kJ/m² 和 136.577 MPa, 分别提高了 73.78% 和 20.84%; CE/KH-560 改性纳米 SiC 复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度分别为 14.636 kJ/m² 和 146.426 MPa, 分别提高了 86.28% 和 29.55%; CE/SCA-3 改性纳米 SiC 复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度分别为 15.037 kJ/m² 和 150.142 MPa, 分别提高了 91.38% 和 32.84%。可见, 纳米 SiC 经偶联剂改性后能明显改善 CE 的力学性能, 尤其是 SCA-3 的改性效果更加显著。

2.2 TEM 分析

为了探讨偶联剂 SCA-3 和 KH-560 对 CE/纳

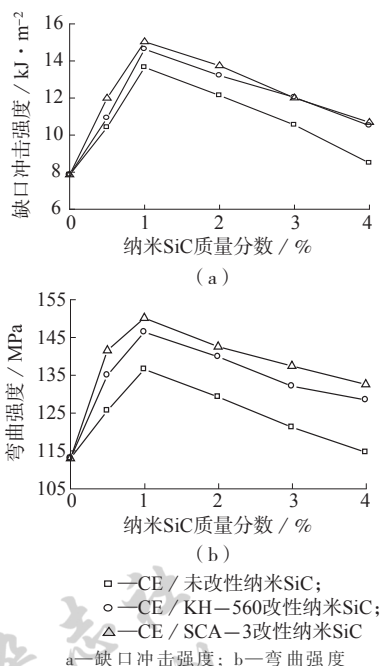
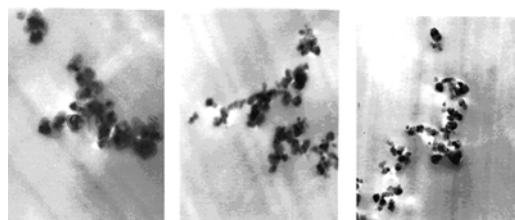


图 1 纳米 SiC 用量和偶联剂对 CE/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响

米 SiC 复合材料力学性能影响的原因, 先利用 TEM 分析了纳米 SiC 在 CE 基体中的分散状况。图 2 为纳米 SiC 质量分数为 1% 时, 改性及未改性 CE/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片。从图 2a 可以看出, 未经偶联剂表面改性的纳米 SiC 在 CE 基体中分散不均匀, 分散粒子直径大, 存在明显的团聚现象, 在 10 万倍放大倍率下, 这种团聚现象更为清晰, 团聚体中的粒子之间的距离较小, 表面吸附现象较为严重。这是因为纳米 SiC 表面能高, 在树脂基体中的分散常常会导致“软团聚”现象。比较图 2b 和 2a 可以发现, 经 KH-560 改性的纳米 SiC 在 CE 基体中的分散状况得到明显改善, 分散比较均匀, 虽然仍有团聚现象, 但分散粒子直径变小, 团聚粒子之间的距离变大, 出现了二次分散现象, 在 5 万倍放大倍率下也能观察到这种现象, 说明团聚粒子之间出现了相对的排斥作用。

进一步比较图 2c 与图 2a、图 2b 可以看出, 纳米 SiC 经 SCA-3 改性后, 其在 CE 基体中的分散更加均匀, 团聚粒子直径进一步变小, 粒子之间的距离进一步变大, 二次分散现象更加明显, 甚至在部分粒子表面出现了发白区, 说明团聚粒子之间的相对排斥作用进一步增强。总之, 纳米 SiC 经偶联剂表面改性后, 更有利于其在 CE 基体中的分散, 而且经 SCA-3 表面改性的纳米 SiC 在 CE 基体中的分散效果更好, 能够进一步提高 CE/纳米 SiC 复合材料的力



(a) (b) (c)

a—CE/未改性纳米 SiC(10 万倍) ;
b—CE/KH-560 改性纳米 SiC(5 万倍) ;
c—CE/SCA-3 改性纳米 SiC(5 万倍)

图2 CE/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片

学性能。

2.3 偶联剂的表面改性机理

纳米 SiC 在长时间烘干和气流粉碎的条件下,经偶联剂表面改性后之所以能够抑制其团聚,主要原因是偶联剂改变了其表面性质。偶联剂包覆于被机械力作用打散而形成的独立原生粒子或较小团聚体的纳米 SiC 表面,从而降低了纳米 SiC 粒子的表面能,使再生团聚变得较为困难。从理论上来说,偶联剂对纳米 SiC 表面改性后,增加了粒子间的排斥位能,促使其更加均匀、稳定地分散。因此偶联剂的表面改性可进一步提高纳米 SiC 在 CE 基体中的分散性乃至复合材料的力学性能。

至于 KH-560、SCA-3 偶联剂对纳米 SiC 粒子的分散性及对复合材料力学性能的不同影响,可从其不同的结构和表面作用来说明。如图 3 所示,纳米 SiC 粒子吸附 KH-560 后,表面上形成了环氧基团和醚键(式 1),而醚键和环氧基团在一般条件下只能与 CE 分子形成氢键;纳米 SiC 粒子吸附 SCA-3 后在表面上形成了多活性的高分子链端基团(式 2),其中的柔性长链键可以起到转移应力、耗散冲击能量的作用;类聚苯乙烯结构的高分子链可以使复合材料的熔体粘度相对降低,从而为纳米粒子的分散提供有利条件;不仅如此,其分子链上的酯基在纳米 SiC 表面改性的过程中还可能水解为易与氰酸酯反应的羧基(式 3)。因此,纳米 SiC 粒子经 SCA-3 表面改性后,其在 CE 基体中的分散性得到提高,同时与 CE 之间的界面粘结强度也得到了增强,从而进一步提高了 CE/纳米 SiC 复合材料的力学性能。

2.4 SEM 分析

图4为纳米SiC质量分数为1%时,未改性及经不同偶联剂改性的CE/纳米SiC复合材料冲击断面的SEM照片。从图4a可以看出,CE/未改性纳米

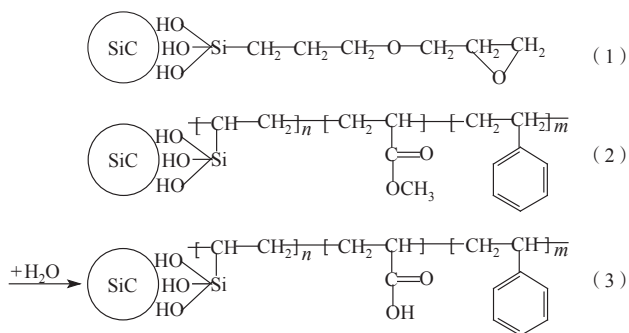
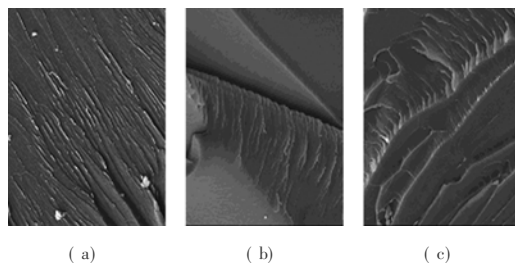


图 3 KH-560 和 SCA-3 对纳米 SiC 的表面改性机理

SiC 复合材料的断口表面呈现明显的脆性断裂; CE/KH-560 改性纳米 SiC 复合材料的断口形貌发生了根本变化, 在河流区开始出现银纹和细小的韧带 (图 4b), 说明 CE 与纳米 SiC 的界面结合得到了增强。根据 Lange 的裂纹受阻理论, 当材料受到应力作用时, 填充粒子可促使银纹发生偏转和分离, 导致材料的断裂能增加。进一步比较图 4c 与图 4a、图 4b 可以看出, CE/SAC-3 改性纳米 SiC 复合材料断口表面上河流区的韧带进一步变粗变深, 而且出现了不规则的应力发白区, 这些应力发白正是纳米 SiC 粒子引发大量银纹并促使银纹发生偏转和分离的结果。韧带越深, 应力发白区越不规则, 说明复合材料吸收的断裂能越多, 力学性能越好。这与前述的理论分析一致, 证明了 SAC-3 比 KH-560 更能进一步增强纳米 SiC 与 CE 的界面结合。



a—CE/未改性纳米 SiC; b—CE/KH-560 改性纳米 SiC;
c—CE/SCA-3 改性纳米 SiC

3 结论

(1) 纳米 SiC 经偶联剂表面改性后,可进一步提高 CE/纳米 SiC 复合材料的力学性能;偶联剂不同,改性效果不同。相对于纯 CE,加入质量分数为 1% 的纳米 SiC,对复合材料冲击强度和弯曲强度的贡献分别为:KH-560 提高了 86.28% 和 29.55%;SCA-3 提高了 91.38% 和 32.84%。

(2) TEM 分析表明,偶联剂能够有效抑制纳米 SiC 粒子的团聚。理论分析表明,偶联剂可降低纳米 SiC 粒子的表面能,减小分散粒子的直径,增加粒

子间的排斥位能,促使纳米 SiC 在 CE 基体中更加均匀、稳定地分散。其中,SCA-3 的改性效果较好。

(3) SEM 分析证实,不同偶联剂改性的纳米 SiC 对复合材料力学性能的影响不同,可归因在在纳米 SiC 表面形成的端基基团不同;由于 SCA-3 包覆纳米 SiC 粒子后在其表面形成多活性的高分子链端基团,所以其改性效果明显优于 KH-560。

参考文献

- [1] Iijima Takao, Kaise Tomohiro, Tomoi Masao. Modification of cyanate ester resin by soluble polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(1): 1-11.
- [2] Zhu Yahong, Ma Xiaoyan, Yan Hongxia, et al. Current study on reinforced modifications of cyanate ester resins[J]. Journal of Astronautics, 2004, 9(9): 1-4.
- [3] Huang Chuanjun, Zhang Yihe, Fu Shaoyun. Mechanical properties of epoxy composites filled with SiO₂ nano-particles at room and cryogenic temperatures [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 77-81.
- [4] Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Zheng Yongxiang. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer, 2001, 42(7): 3301-3304.
- [5] Zou Wenjun, Peng Jin, Yang Yun, et al. Effect of nano-SiO₂ on the

performance of poly(MMA/BA/MAA)/EP[J]. Materials Letters, 2007, 61(3): 725-729.

- [6] 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(5): 3-6.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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(1): 61-64.
- [11] Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin. Modification of cyanate resin by nanometer silica[J]. Journal of Reinforced Plastic & Composites, 2007, 26(4): 419-429.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 李苗苗. 纳米 TiO₂ 改性氰酸酯树脂的研究[J]. 渭南师范学院学报, 2006(5): 183-185.
- [15] 姚雪丽. 二氧化硅/氰酸酯树脂基纳米复合材料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

EFFECT OF NANO-SiC MODIFIED BY COUPLING AGENT ON MECHANICAL PROPERTY OF CE/NANO-SiC COMPOSITES

Zhang Xueying, Zhang Wengen, Zhu Baolin, Wang Junlong

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

Liang Guozheng

(School of Sciences, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Nano-SiC was modified by the macromolecule silane coupling agent (SCA-3) and the low molecule silane coupling agent (KH-560), cyanate ester resins (CE)/nano-SiC composites were prepared respectively. The effect of two coupling agent on mechanical properties of CE/nano-SiC composites were investigated. The microstructure and morphology of CE/nano-SiC composites were showed through TEM and SEM, and the surface modification mechanism of coupling agent was discussed. The results indicated that SCA-3 had better effect on improving the mechanical properties of CE than KH-560. Compared with pure CE, the impact strength and the flexural strength of CE/nano-SiC composite were increased by 91.38% and 32.84% respectively when nano-SiC was modified by SCA-3 and its mass fraction was 1%.

KEYWORDS CE, coupling agent, nano-SiC, mechanical property

齐鲁石化苯乙烯储存技术阻聚效果显著

由齐鲁石化研究院开发的苯乙烯储存技术历时一年的工业应用试验,阻聚效果显著,达到预期目标。该课题于近日通过院级评审。该技术实施后,预计每年直接经济效益近一百万元,还可延长储罐的清理周期,减少生产厂的劳动强度,具有显著的环保和社会效益。

齐鲁石化储运厂苯乙烯在储存过程中,会在储罐顶部形成大量类似“钟乳石”般倒挂的聚合物,易造成装置堵塞,并影响到产品质量,需要经常对罐体进行清理检修,浪费大量

人力物力,给生产和装置带来不利后果。齐鲁石化研究院承担的齐鲁公司课题“苯乙烯储存应用技术研究”旨在解决储运厂苯乙烯储罐顶部聚合严重的问题。该院开发的储存技术,是用含有阻聚剂的涂料对储罐内部进行涂刷,可有效阻止苯乙烯的聚合。课题组 2007 年 11 月在储运厂 142 号苯乙烯储罐开始工业应用试验,经过近一年的使用,该储存技术对苯乙烯产品质量无不利影响,储罐顶部无挂壁聚合物产生,阻聚效果显著,且漆膜完好,无起皮、脱落现象发生。

(慧聪网)