

CE/纳米 SiO₂复合材料的改性研究^{*}

王君龙 祝保林 张文根

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 利用纳米 SiO₂对氰酸酯树脂(CE)进行改性。结果表明,适量的纳米 SiO₂可提高 CE/纳米 SiO₂复合材料的冲击强度和弯曲强度;选用不同分子尺寸的偶联剂 KH-560 和 SCA-3 对纳米 SiO₂进行表面处理,扫描电镜(SEM)表明,纳米 SiO₂经偶联剂处理后 CE/纳米 SiO₂复合材料的静态力学性能、动态力学性能都得到了不同程度的提高,特别是经 SCA-3 处理后的效果更加明显,偶联剂的加入改善了纳米 SiO₂在 CE 中的分散状态,使纳米 SiO₂与 CE 之间的界面结合强度进一步提高。

关键词 氰酸酯树脂 纳米 SiO₂ 力学性能 偶联剂 改性

氰酸酯树脂(CE)是一种新型高性能复合材料树脂基体。由于其具有良好的工艺性、耐热性、耐湿热性、尺寸稳定性和优良的微波介电性,已被广泛应用于雷达天线罩、数字化印刷电路板等高性能结构/功能材料领域^[1-10]。商品化的 CE 主要以双酚 A 型 CE 为主,存在固化物脆性较大等缺点,目前主要采用橡胶弹性体、热塑性树脂、热固性树脂等对其进行改性^[11-17],但改性结果仍存在不足。如橡胶弹性体改性 CE,韧性提高时会伴随着强度、模量和耐热性的降低;热固性树脂改性 CE,韧性提高不显著;热塑性树脂改性 CE,存在工艺性差、制备过程复杂等缺点。笔者利用无机纳米粒子的独特性能^[18-21],参考纳米 SiO₂对其它聚合物改性的成功报道^[13-17],选择 KH-560 和 SCA-3 为偶联剂对纳米 SiO₂进行表面处理,将改性纳米 SiO₂用于改性 CE,并对其增韧机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

CE: 双酚 A 型,纯度 98.0%,工业品,中国航空工业济南特种结构研究所;

纳米 SiO₂: DP1, 粒径 20~40 nm, 工业品,浙江舟山明日纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 纯度 98.0%, 工业品,湖北荆州江汉精细化学品公司;

硅烷偶联剂: SCA-3, 纯度 98.0%, 工业品,上海科密欧公司;

其它试剂均为分析纯,市售。

1.2 主要仪器

超声波清洗器: KQ-300DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

切割机: DGF-40 型,济南第一机床厂;

冲击试验机: X CJ-40 型,德国莱比锡公司;

弯曲试验机: ZMF1250 型,德国莱比锡公司;

扫描电子显微镜(SEM): HITACHIS-570 型,日本日立公司;

透射电子显微镜(TEM): H-700 型,日本日立公司;

动态力学性能谱(DMA)仪: Q800H-700 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiO₂的表面处理

纳米 SiO₂表面含有大量硅氧残键,易吸收空气中的水分,对浇铸体性能产生不利影响。实验前将纳米 SiO₂在烘箱中于 120℃下烘干 4 h 后备用。将硅烷偶联剂加入到丙酮中,用乙酸调 pH 值,待硅烷偶联剂水解后,加入烘干的纳米 SiO₂,利用超声波清洗器分散 10~30 min。过滤除去丙酮,将处理好的纳米 SiO₂放入烘箱中,在 200℃下烘干 4 h,密封待用。

(2) CE/纳米 SiO₂复合材料的制备

将 CE 放入真空干燥箱中,在 60℃下抽真空 3 h 除去水分。在 80℃下将预处理过的 CE 加热熔融,加入定量纳米 SiO₂后,再以均质搅拌器分散 30 s,在不断搅拌下升温至 100℃,并在此温度下继续搅拌 30 min,转入已预热好的模具中。放入真空干燥箱中,保持温度在 100℃左右抽真空,待气泡排空后将模具转入鼓风干燥箱中,按 120℃/1 h + 140℃/1 h + 160℃/1 h + 180℃/4 h 的固化工艺进行固化,制

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(2006B25)、陕西省教育厅专项基金项目(07JK241、06JK303)

收稿日期: 2007-07-25

得 CE/纳米 SiO₂ 复合材料。

同法制得纯 CE 浇铸体作对比研究。

1.4 性能测试与表征

试样密度按 GB/T 1033 - 1986 选择浸渍法测试:

$$\rho = \frac{a \times \rho}{a - b}$$

式中: ρ ——温度 t 时试样的密度, g/cm^3 ;

a ——试样在空气中的质量, g ;

b ——试样在蒸馏水中的质量, g ;

ρ ——蒸馏水的密度, g/cm^3 。

树脂浇铸体的弯曲强度按 GB 2570 - 1981 测定; 冲击强度按 GB 2571 - 1981 测定。

动态力学性能用 DMA 仪分析, 试样尺寸为 35 mm × 10 mm × 2 mm, 双臂梁弯曲模式, 测试频率 1 Hz, 以 10℃/min 升温速率从室温扫描至 350℃。

冲击断面及其磨损表面用 SEM 观察, 断面经喷金处理, 扫描加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 及其表面改性对复合材料成型工艺的影响

CE 加热熔融后粘度较低, 加入纳米粒子后其粘度发生变化。若体系粘度过低, 纳米粒子发生沉降, 导致其分散不均匀, 影响复合材料的性能; 但体系粘度过高, 又不利于浇注。图 1 示出纳米 SiO₂ 含量及表面改性对体系粘度 (80℃) 的影响。由图 1 可以看出, 将纳米 SiO₂ 添加到 CE 体系后, 体系的粘度随其含量的增加而不断增大, 其中经偶联剂处理的纳米 SiO₂ 体系的粘度增加幅度较大。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.0% 时, 未处理 SiO₂ 体系粘度为 3.3 Pa·s, 经 KH-560 处理的纳米 SiO₂ 体系的粘度增大到 3.6 Pa·s, 经 SCA-3 处理的纳米 SiO₂ 体系的粘度增大到 3.5 Pa·s。

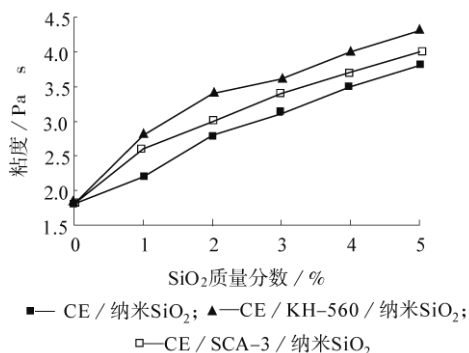


图 1 纳米 SiO₂ 含量及表面改性对体系粘度的影响

研究表明, 经 KH-560 处理后纳米 SiO₂ 的表面由含有少量对 CE 固化起催化作用的羟基变为能与 CE 反应的环氧基团; 而经 SCA-3 处理后纳米 SiO₂ 的表面则变为含有大分子链段的有机基团。这种低粘度的树脂体系为纳米粒子的分散提供了有益的保证。

2.2 纳米复合材料的静态力学性能

(1) 纳米 SiO₂ 含量对复合材料力学性能的影响

纳米 SiO₂ 含量对 CE/纳米 SiO₂ 复合材料弯曲强度和冲击强度的影响如图 2 所示。随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 复合材料的弯曲强度和冲击强度均出现先增大后减小的趋势。当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.0% 时, 弯曲强度和冲击强度均达到最大值, 此时弯曲强度为 136.6 MPa, 比纯 CE 提高了 22%; 冲击强度为 14.4 kJ/m², 比纯 CE 提高了 87%。

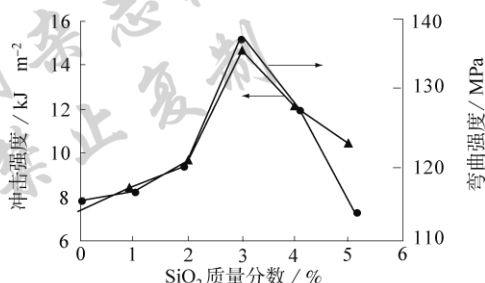


图 2 纳米 SiO₂ 含量对复合材料力学性能的影响

在 CE/纳米 SiO₂ 体系中, 材料的冲击强度与纳米粒子的特性、粒子在基体中的分散以及纳米粒子与基体界面作用有关。当纳米 SiO₂ 含量很少时, 在 CE 中形成的交联点很少, 增强作用不明显; 当纳米 SiO₂ 含量适当增大时, 其在基体中的交联点分布较均匀, 材料受到外力作用时, 应力均匀分布在大网链上, 减少了整体的破坏, 从而提高了基体的强度; 但当纳米 SiO₂ 含量过大时, 纳米 SiO₂ 在基体中的分散性受到影响, 使其交联点分布的均匀性降低, 应力集中在少数网链上, 使材料易断裂。加之纳米 SiO₂ 表面 Si—OH 上含有的活泼 H, 这些活泼 H 可能与 CE 中的一 OCN 发生反应 (图 3), 起到化学交联点的作用, 提高了体系的交联密度, 增加了体系的强度, 从

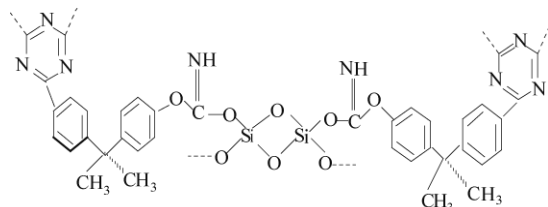


图 3 SiO₂ 表面的活性 H 与 CE 间的化学作用

而使复合材料的力学性能得到明显改善。这一点与纳米 SiO₂ 增加体系的粘度、加快反应进程十分吻合。

此外,纳米 SiO₂ 表面上的 Si—OH 易与 CE 上的 C—O 键形成分子间氢键,从而在纳米 SiO₂ 表面上形成特殊的界面层,如图 4 所示。

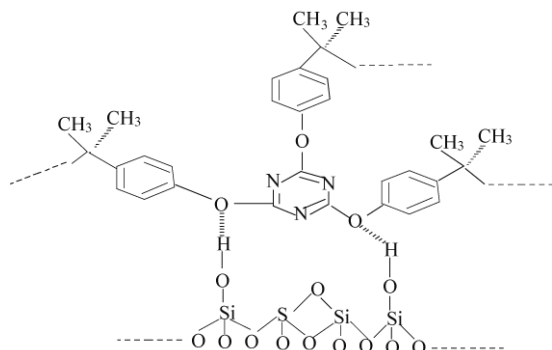


图4 SiO₂ 表面羟基与 CE 之间的氢键作用

通过 X 射线电子谱、紫外光电子能谱及原子力显微分析,发现 CE 三 环上的 N 和 O 可以与无机粒子 Si 发生电荷相互转移作用,从而使 CE 与 Si 具有很好的界面粘结作用,据此推测 CE 与 SiO₂ 表面上的 Si 原子可能也发生一定的电荷转移,使 CE 与 SiO₂ 具有良好的界面粘结作用,如图 5 所示。

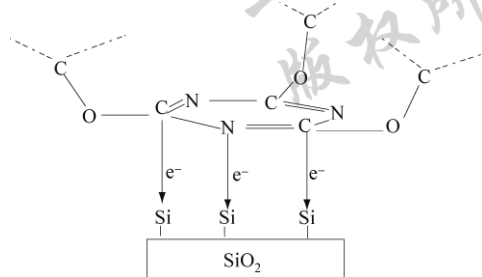
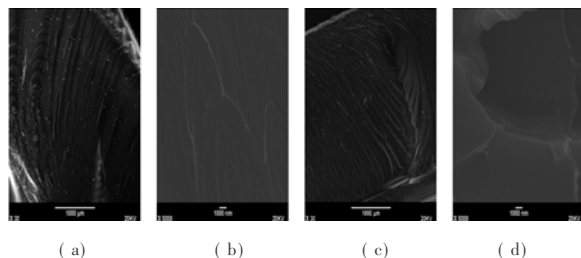


图5 SiO₂ 表面的 Si 原子与 CE 间的电荷转移

纯 CE 和 CE/纳米 SiO₂ 体系的冲击断面形貌如图 6 所示。CE/纳米 SiO₂ 体系单位面积上的韧窝比纯 CE 的多且深,并且河流区的细纹的长径比都比纯 CE 的小。根据 Lange 的裂纹受阻理论^[22],当材料受到应力作用时,填充粒子可以促使银纹发生偏转和分离,导致材料的断裂能增加;另外,纳米 SiO₂ 与 CE 形成的界面层可以起到抑制银纹增长的作用,使银纹尖端集中的动能和应变势能大部分转化为非连续性的边界变形能^[23],所以在研究的范围内纳米复合材料的力学性能均有所提高。由于韧性的提高还与所引发的银纹数量有关,纳米 SiO₂ 含量太少不足以引发银纹,当 SiO₂ 质量分数为 3.0% 时,复合材料的韧性要优于质量分数为 1.0% ~2.0% 时

的韧性。但当 SiO₂ 含量逐渐增大时,大的聚集体增多,这些大的聚集体在应力的作用下容易破坏,导致体系中的薄弱区域增多;同时由于聚集体体积较大,界面缺陷增多,与基体的界面作用降低,复合材料的冲击强度随 SiO₂ 含量的进一步增加而有所下降。



a, b—纯 CE; c, d—CE / 纳米 SiO₂

图6 纯 CE 和 CE/纳米 SiO₂ 体系冲击断面的 SEM 照片

(2) 偶联剂对纳米复合材料力学性能的影响

图 7、图 8 分别是在纳米 SiO₂ 质量分数为 3.0% 条件下纳米 SiO₂ 经不同偶联剂表面处理后对纳米复合材料弯曲强度和冲击强度的影响。经 KH-560 处理后复合材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯 CE 提高了 50.4% 和 29.3%, 经 SCA-3 表面处理后复合材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯 CE 提高了 58.3% 和 40.2%。由此可见, 纳米 SiO₂ 表面经偶联剂处理后能明显改善 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能, 尤其经 SCA-3 处理后的增强增韧作用更显著。

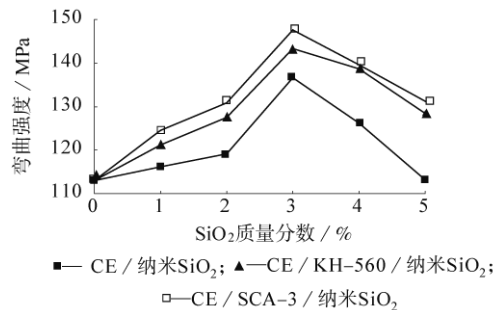


图7 偶联剂对 CE/纳米 SiO₂ 复合材料弯曲强度的影响

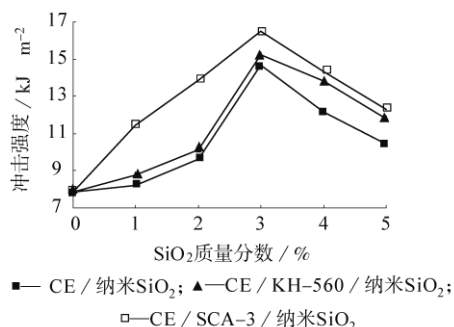
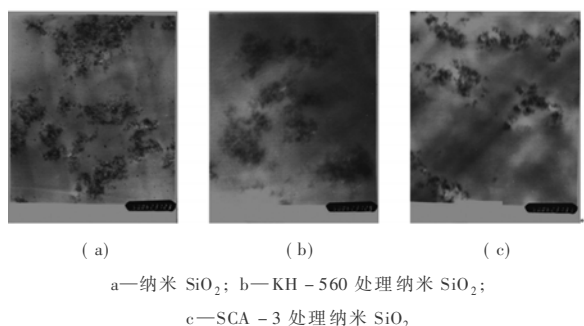


图8 偶联剂对 CE/纳米 SiO₂ 复合材料冲击强度的影响

图 9 为纳米 SiO₂ 经不同偶联剂表面处理后复合

图9 CE/纳米 SiO₂ 复合材料断面的 TEM 照片

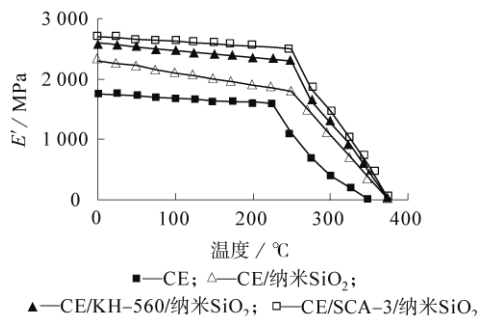
材料的 TEM 照片。由图 9 可知,未经偶联剂处理的纳米 SiO₂ 在 CE 中分散不均匀,存在明显的团聚现象;经 KH-560 处理的纳米 SiO₂ 在 CE 中分散性得到明显改善,分散较均匀,但大部分仍然是以聚集体存在;而经 SCA-3 处理的纳米 SiO₂ 在 CE 中大部分以类似于“莲蓬状”的形式存在,在“莲蓬状”周围是分散得更细更小的纳米 SiO₂ 粒子。

偶联剂对纳米 SiO₂ 表面处理后,增加了粒子间的排斥位能,促使粒子均匀、稳定地分散,降低了纳米粒子的表面能和表面活性,阻止其发生团聚现象。

2.3 纳米复合材料的动态力学性能

(1) 储能模量 (E')

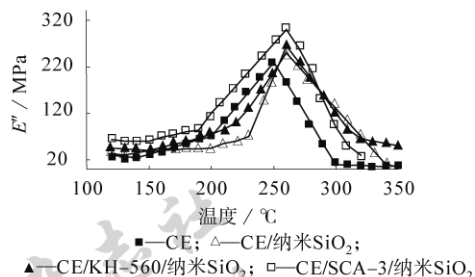
图 10 为 CE 及其纳米复合材料的 E' 随温度的变化曲线。由图 10 可以看出,纳米复合材料的 E' 明显高于纯 CE 的 E' ,且纳米 SiO₂ 的表面经偶联剂处理后复合材料的 E' 提高,经 SCA-3 处理的 E' 略高于 KH-560 处理的。在低温度区 (25 ~ 200℃),复合材料的 E' 增加较多,未处理的纳米 SiO₂ 复合材料的 E' 比纯 CE 最大提高约 30%;而经偶联剂处理的 E' 比纯 CE 最大提高约 58%。在高温度区 (200 ~ 300℃),复合材料的 E' 增幅相对较低,比纯 CE 约提高 15%,且经偶联剂处理的略高于表面未经处理的。

图10 CE 及其纳米复合材料的 E' 随温度的变化曲线

(2) 损耗模量 (E'')

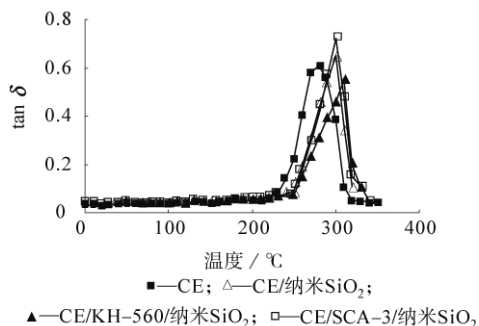
图 11 为纯 CE 及其纳米复合材料的 E'' 随温度

的变化曲线。由图 11 可以看出,在 25 ~ 200℃ 范围内,CE/SCA-3/纳米 SiO₂ 复合材料的 E'' 较大,说明这种复合材料在该温度范围具有较强的界面作用。而 CE/纳米 SiO₂、CE/KH-560/纳米 SiO₂ 复合材料的 E'' 增幅较小;在大于 250℃ 的温度范围内,虽然 4 种材料的 E'' 随温度变化表现出快速下降的趋势,但纳米 SiO₂ 及其表面改性的纳米复合材料依然高于纯 CE。说明纳米 SiO₂ 复合材料在高温区域表现出更强的界面作用。

图11 CE 及其纳米复合材料的 E'' 随温度的变化曲线

(3) 损耗因子 ($\tan \delta$)

图 12 是纯 CE 及其复合材料的 $\tan \delta$ 曲线。由图 12 可知,纳米 SiO₂ 及其复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 均在 310.0℃ 左右,比纯 CE 的 T_g 提高了约 20.2℃。 T_g 是 CE 使用上限温度, T_g 的提高幅度越大,越有利于扩大树脂的使用范围。CF 基复合材料的 $\tan \delta$ 较纯 CE 有所增加,纳米 SiO₂ 与 CE 的界面作用限制了分子链段的运动,使分子运动内摩擦增大,消耗的能量增加,因而 $\tan \delta$ 升高。

图12 CE 及其纳米复合材料的 $\tan \delta$ 随温度的变化曲线

3 结论

(1) 纳米 SiO₂ 可以提高 CE 的静态力学性能,特别是经 KH-560、SCA-3 表面处理后效果更明显。当纳米 SiO₂ 的质量分数为 3.0% 时,经 KH-560 和 SCA-3 表面处理后的复合材料的冲击强度、弯曲强度比纯 CE 分别提高了 50.4%、29.3% 和 58.3%、40.2%,较大幅度地改善了材料的静态力学性能。

(2) 纳米 SiO₂ 的加入能很好地改善 CE 的动态

力学性能,经偶联剂表面处理后效果更加明显。其中,经 SCA-3 表面处理后的 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的 E' 比纯 CE 可提高 4 倍, E'' 可提高 2.4 倍, $\tan \delta$ 可提高 1.8 倍。

(3) 纳米 SiO₂ 与 CE 的界面作用除了氢键作用以及 SiO₂ 表面上的 Si 原子与 CE 间的电荷转移外,还可能存在硅羟基与 CE 之间的化学作用,从而改善纳米 SiO₂ 在 CE 中的分散状态,增加了纳米 SiO₂ 与 CE 的界面粘结作用。

参考文献

- [1] 杨洁颖,梁国正,房红强,等. 环氧改性氰酸酯树脂的研究[J]. 工程塑料应用,2004, 32(2): 64-66.
- [2] Chang Jeryuan, Hong Jinlong. Morphology and fracture toughness of poly (ether sulfone)-blended polycyanurates [J]. Polymer, 2000, 41(12): 4513-4521.
- [3] Iijim a Takao, Kaise Tomohiro, Tomoi Masao. Modification of cyanate ester resin by soluble polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88 (1): 1-11.
- [4] Fan Jing, Hu Xiao, Yue Chee Yoon. Static and dynamic mechanical properties of modified bismaleimide and cyanate ester interpenetrating polymer networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(8): 2000-2006.
- [5] Lijima T, Maeda T, Tompi M. Toughening of cyanate ester resin by *N*-phenylmaleimide-*N*-(*p*-hydroxy) phenyl-maleimide-styrene terpolymers and their hybrid modifiers [J]. Polymer International, 2001, 50(3): 290-302.
- [6] Dinakaran K, Kumar R S, Alagar M. Preparation and characterization of bismaleimide-modified bisphenol dicyanate epoxy matrices [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90(6): 1596-1603.
- [7] 房红强,梁国正,王结良,等. 氰酸酯树脂增韧改性的研究进展 [J]. 材料导报,2004, 18(9): 47-49.
- [8] Hamerton I, Herman H, Mudhar A K. Multivariate analysis of spectra of cyanate ester/bismaleimide blends and correlations with properties[J]. Polymer. 2002, 43: 3381-3386.
- [9] 朱雅红,马晓燕,颜红侠,等. 氰酸酯树脂的增韧改性研究进展 [J]. 塑料工业, 2004, 32(9): 1-4.
- [10] 李海燕,张之圣. Nano-SiO₂ /E-20 /TEOS 复合体系[J]. 天津大学学报, 2004, 37(5): 400-404.
- [11] 张志华,吴广明,沈军,等. 聚氨酯/SiO₂ 纳米复合材料的制备与物性研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 498-502.
- [12] 魏珊珊,张平,王霞瑜. 尼龙/纳米 SiO₂ 复合材料力学性能研究[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2002, 24(4): 42-45.
- [13] 庄清平. 纳米 SiO₂ 粒子链对硅橡胶的补强机理[J]. 机械工程学报, 2004, 28(5): 46-51.
- [14] 魏福庆,李志君,张财明. 超微细 SiO₂ 的制备及其对天然橡胶硫化胶结构与性能的影响[J]. 弹性体, 2003, 13(6): 4-8.
- [15] 王立,孙翠华,李培耀. 插层复合法制备丁腈橡胶/粘土纳米复合材料的研究[J]. 化工新型材料, 2004, 32(2): 13-15.
- [16] 田满红,郭少云. 纳米 SiO₂ 增强增韧聚氯乙烯复合材料的研究[J]. 加工与应用, 2003(1): 26-29.
- [17] 陈兴明,肖波,朱世富,等. 纳米级 SiO₂ 粒子对 HDPE 增强增韧研究[J]. 四川师范大学学报, 2003, 26(1): 67-68.
- [18] 颜红侠,梁国正,马晓燕,等. 聚苯醚改性氰酸酯树脂的研究 [J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(3): 301-303.
- [19] 李文峰,辛文利,梁国正,等. 氰酸酯树脂的固化反应及其催化剂[J]. 航空材料学报, 2003, 23(2): 56-62.
- [20] 房红强,梁国正,王结良,等. 氰酸酯树脂增韧改性的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(9): 47-49.
- [21] 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(1): 75-82.
- [22] 庄清平. 纳米 SiO₂ 粒子链对硅橡胶的补强机理[J]. 机械工程学报, 2004, 28(5): 46-51.
- [23] 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.

STUDY ON MODIFICATION OF CE NANOMETER SiO₂ COMPOSITES

Wang Junlong, Zhu Baolin, Zhang Wengen

(Composite Research Institution, Normal School of Wei Nan, Wei Nan 714000, China;)

Liang Guozheng

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

ABSTRACT CE was modified by nanometer SiO₂. The results showed that proper content of SiO₂ could improve the impact strength and flexural strength of composites. Various molecule size of coupling agent KH560 and SCA-3 were employed to modify nanometer SiO₂ surface. The SEM photos showed that the static mechanical and dynamic mechanical properties of CE/nanometer SiO₂ composites were improved after the modification of nanometer SiO₂ by coupling agent, especially by SCA-3. The adding of coupling agents improved the dispersity of nanometer SiO₂ in CE and the interface bound strength of nanometer SiO₂ and CE.

KEYWORDS CE, nanometer SiO₂, mechanical property, coupling agent, modification

陶氏化学公司推出热塑性聚氨酯弹性体

陶氏化学公司最近推出了一款全新日历级热塑性聚氨酯弹性体,其商品名为 PELLETHANE™。该弹性体加工容

易,具有良好的粘附性和耐化学性能。该弹性体能提供性能和加工优势,可用于各种苛刻的应用场合,包括织物、非织造布和工业产品,如传送带和水下衬里防护。(中化信)