

纳米 SiO₂ 增韧增强氰酸酯制备工艺的研究

Preparing Process on Toughening and Strengthening
Cyanate Ester with Nano-SiO₂

姚雪丽, 马晓燕, 屈小红, 覃宇夏, 陈芳
(西北工业大学 应用化学系, 西安 710072)

YAO Xue li, MA Xiao-yan, QU Xiao-hong, QIN Yu-xia, CHEN Fang
(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 从纳米 SiO₂ 三种不同的分散工艺(研磨法、偶联剂表面处理法和高速均质剪切法)着手,通过原位聚合法制得 SiO₂/氰酸酯(CE)纳米复合材料;采用透射电镜分析(TEM)、扫描电镜分析(SEM)和热失重分析(TGA)研究了三种分散工艺对纳米 SiO₂ 的分散以及复合材料的力学性能和热性能的影响。结果表明,研磨对纳米 SiO₂ 的分散优于高速均质剪切,偶联剂表面处理分散较差;高速均质剪切对复合材料力学性能和热性能的提高程度优于研磨法,当纳米 SiO₂ 含量为 1phr 时,高速均质剪切所得复合材料的冲击强度和弯曲强度分别比纯 CE 提高 35.0% 和 12.1%;当质量损失为 5% 时复合材料的热分解温度较纯 CE 提高 23.8℃;偶联剂表面处理法则降低了复合材料的弯曲强度和热分解温度。

关键词: 纳米 SiO₂; 氰酸酯; 纳米复合材料; 研磨; 偶联剂表面处理; 高速均质剪切

中图分类号: TB332; TQ323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)05-0003-04

Abstract: SiO₂/cyanate ester(CE) nanocomposites were prepared *in situ* polymerization, and three different methods of dispersing nano-SiO₂(attrition treatment, coupling agent surface treatment, high speed homogeneous shearing) were investigated. Nano-particle dispersion, mechanical and thermal properties of nanocomposites under three dispersing methods were characterized by transmission electron microscopy(TEM), scanning electron microscopy(SEM) and thermogravimetric analysis(TGA). The characterization results showed that attrition treatment produced nanocomposites with more excellent nano-particle dispersion than high speed homogeneous shearing, however, coupling agent surface treatment couldn't disperse SiO₂ in nanometer size range. High speed homogeneous shearing better improved mechanical and thermal properties of composites, and when nano-SiO₂ was 1phr (per hundred resin), the impact strength and the flexural strength of composites were respectively 35.0% and 12.1% higher than pure CE; and when the mass loss of composites was 5%, its degradation temperature improved 23.8℃ compared with pure CE. Coupling agent surface treatment decreased the flexural strength and degradation temperature of composites.

Key words: nano-SiO₂; cyanate ester; nanocomposite; attrition treatment; coupling agent surface treatment; high speed homogeneous shearing

氰酸酯树脂(CE)由于具有优异的介电性能、耐热性能、极低的吸水率、良好的力学综合性能以及与环氧树脂相近的成型工艺,使它在航空航天领域具有极其广阔的发展潜力^[1-3]。但由于氰酸酯树脂单体聚合后交联密度大,造成固化物较脆。纳米 SiO₂ 由于所特有的小尺寸效应以及表面界面效应,可以有效改善树脂基体的力学性能、耐热性等^[4,5]。但是纳米粒子具有比表面积大、表面自由能高等特点,其本身具有很强的团聚趋势。纳米粒子的团聚除了以范德华力和静电力为主的软团聚外,还有由于吸附的水分等造成的液体

桥架力等引起的硬团聚。因此纳米粒子的分散较一般微米粒子的分散困难得多。本工作从纳米 SiO₂ 的分散工艺着手,研究三种不同的分散工艺对复合材料性能的影响,找出分散工艺与复合材料结构和性能间的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

氰酸酯(CE)为双酚 A 型氰酸酯单体,白色颗粒

状晶体, 熔点为 74°C , 中国航空工业济南特种结构研究所与西北工业大学共同研制, 工业品; 硅烷偶联剂 KH-560, 南京曙光化工厂生产; 纳米 SiO_2 , 舟山明日纳米材料有限公司; 其他试剂均为工业品。

1.2 不同分散工艺下预聚体的制备

工艺 1(研磨法): 取 1 份干燥后的 SiO_2 和 10 份 CE, 放入研钵中研磨 3h, 再加入 90 份 CE, 在 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 油浴中加热熔融, 升温至 140°C , 高速均质剪切 30min。

工艺 2(偶联剂表面处理法): 将 0.03 份 KH-560 加入一定量丙酮中, 高速均质搅拌分散 15min, 加入 1 份 SiO_2 , 高速均质搅拌分散 15min, 抽滤, 自然干燥, 并于真空干燥箱中干燥 4h 以上。然后将其加入到 100 份氰酸酯中, 在 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 油浴中加热熔融, 升温至 140°C , 高速均质剪切 30min。

工艺 3(高速均质剪切法): 将 100 份氰酸酯在 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 油浴中加热熔融, 加入 1 份干燥后的纳米 SiO_2 , 升温至 140°C , 高速均质剪切 30min。

1.3 纳米复合材料的制备

将经过上述三种工艺制得的预聚体, 浇入涂有硅脂提前预热的模具中, 在 130°C 真空下脱气泡 40min 左右, 然后按工艺 $170^{\circ}\text{C}/1\text{h}+180^{\circ}\text{C}/1\text{h}+200^{\circ}\text{C}/2\text{h}+220^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ 进行固化。

1.4 测试与表征

用德国产 XCL-40 型材料试验机按 GB2571-1995 测定材料的冲击强度。

用德国产 ZMF1250 型材料试验机按 GB2570-1995 测定材料的弯曲强度。

用 SDT2960DTA-TGA 型热失重分析仪测定材料的热失重, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气氛围。

将材料冲击断口试样喷金处理后, 用日本产 Quantar 200 型扫描电子显微镜观察材料的断口形貌。

将材料超薄切片后, 用日本产 HITACHI-600 型透射电子显微镜观察材料的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 不同分散工艺对纳米 SiO_2 分散的影响

通常认为粒子间的作用能是排斥位能和引力位能的综合作用, 引力位能与粒径成正比, 排斥位能与粒径的平方成正比。对于纳米粒子而言, 引力位能减小的速度远小于排斥位能减小的速度。因此纳米粒子自身的聚集体内表现出极强的引力作用, 要使其保持原生粒子的分散是很困难的。从图 1a 纳米 SiO_2 的原生粒子图可以看出, 其原生粒子直径在 $20\sim 30\text{nm}$ 左右, 但以团聚体形式存在, 团聚体大小超过 100nm 。

为解决这一问题, 分别采用研磨法, 偶联剂表面处理法和高速均质剪切法对其进行分散处理。图 1b, c, d 是经三种分散工艺处理后纳米粒子在基体中的分布图, 其中纳米 SiO_2 含量为 1% (质量分数, 下同)。从图 1b, d 可以看出, 纳米 SiO_2 大的链状聚集体被打开,

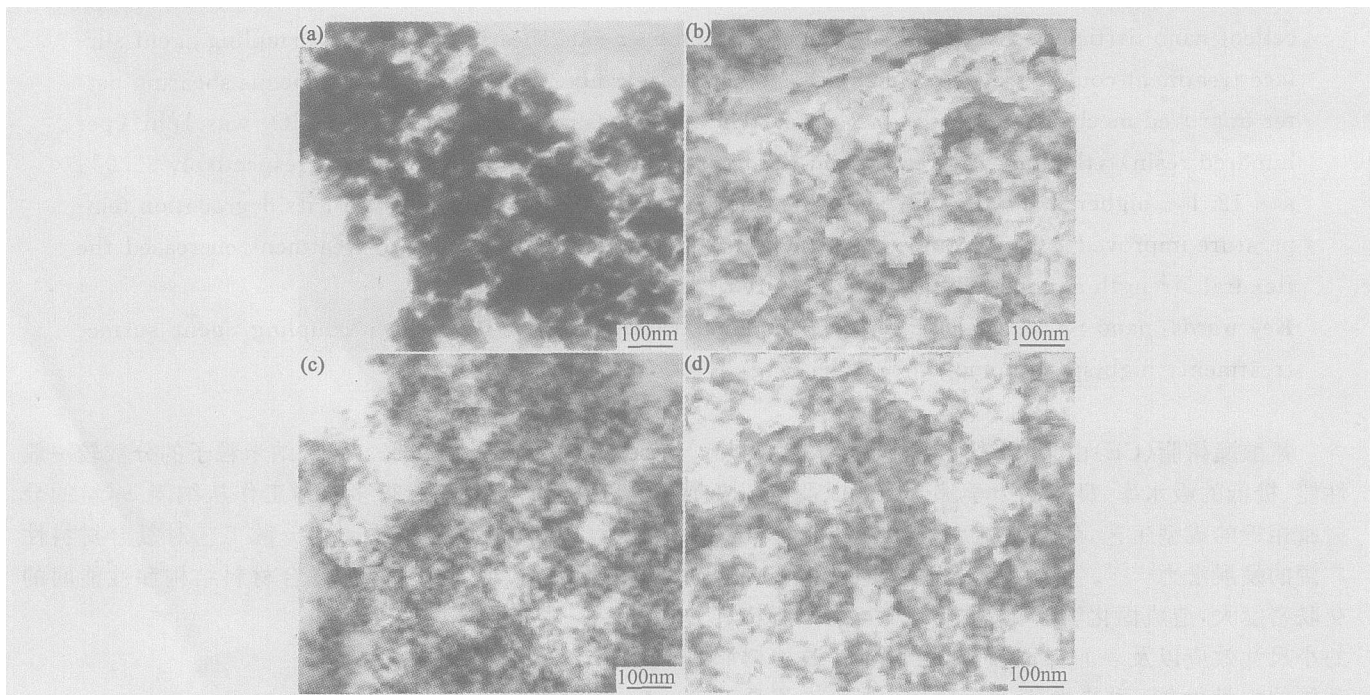


图 1 不同工艺下纳米 SiO_2 分散的 TEM 照片 (a) 纳米 SiO_2 的原生粒子; (b) 工艺 1; (c) 工艺 2; (d) 工艺 3

Fig. 1 TEM photos of nanoscale SiO_2 dispersion under the different processes

(a) nanoscale SiO_2 ; (b) process 1; (c) process 2; (d) process 3

大部分 SiO₂ 已达到纳米级分散,形成的聚集体的尺寸小于或接近于 100nm。相比较而言,图 1b 工艺 1(研磨法)处理的纳米 SiO₂ 分散更加均匀,团聚体颗粒相对较小;图 1d 工艺 3(高速均质剪切法)处理的纳米 SiO₂ 分散也较均匀,但有部分团聚体颗粒大于 100nm。而从图 1c 明显可看出工艺 2(偶联剂表面处理法)分散的均匀性差于工艺 1 和工艺 3,纳米 SiO₂ 团聚体增多,且团聚体颗粒增大。由此说明研磨和高速均质剪切都可将 SiO₂ 以纳米级尺寸分散在树脂基体中,其中研磨法较优;而偶联剂表面处理分散效果相对较差。

高速均质剪切是通过高速均质搅拌器中转子的高速旋转,将纳米 SiO₂ 和树脂共混液吸入转子与定子之间,在剪切力的作用下, SiO₂ 团聚体被细化而分散;研磨法是将研磨与高速剪切结合在一起,大尺寸 SiO₂ 团聚体在研磨下产生连续的塑性变形,可细化到很小的尺寸,再结合高速剪切,将小尺寸的粒子更好地分散。偶联剂表面处理法是将偶联剂包覆于在机械力作用下打开成独立的原生粒子或较小的团聚体表面,降低纳米粒子的表面能和表面活性,阻止再发生团聚^[6]。但是由于高速均质剪切所施加的剪切力不足以将纳米粒子完全分散成单个纳米粒子,偶联剂包裹的不是单颗纳米 SiO₂,而是纳米 SiO₂ 的聚集体,聚集体表面包裹了偶联剂后就变得更加难以分散,导致分散效果差于未经表面处理的分散效果。

2.2 不同分散工艺对复合材料力学性能的影响

图 2 为三种不同分散工艺制得的 SiO₂ 含量为 1% 的纳米复合材料的力学性能。由图 2 可见,工艺 1 所得复合材料的冲击强度由纯 CE 的 7.25kJ/m² 提高到 9.09kJ/m²,增幅达 25.4%,弯曲强度从纯 CE 的 116MPa 提高到 127MPa,增幅达 9.5%;工艺 2 所得复合材料的冲击强度为 7.73kJ/m²,与 CE 相差不大,弯曲强度下降到 106MPa,降低了 8.6%;工艺 3 所得复合材料的冲击强度为 9.79kJ/m²,增幅达 35.0%,弯曲强度为 130MPa,增幅达 12.1%。上述数据表明研磨和高速均质剪切都可使纳米 SiO₂ 对 CE 同时起到增韧、增强的作用,且高速均质剪切法对复合材料力学性能提高的幅度优于研磨法;而偶联剂表面处理法却降低了复合材料的弯曲强度,对体系的韧性没有明显改善。

从图 1 的 TEM 照片已知研磨法的分散效果优于高速均质剪切法,理论上说纳米粒子的分散颗粒越小越均匀,就可以促使更多的银纹发生偏转和分离,导致材料的断裂能增加^[7];同时纳米粒子颗粒越小,表面能越高,更易与树脂基体由于物理或化学吸附形成特殊

的界面层,材料受到应力时,此界面层可以起到抑制银纹增长的作用^[8],提高材料的断裂韧性。但这与力学性能的测试结果不相符。分析原因主要是因为纳米 SiO₂ 表面含有大量活性羟基,易吸水,在研磨过程中难免会吸收空气中的水分,而 CE 中的 -OCN 极易发生水解,生成小分子副产物,从而影响到 CE 固化物的性能。偶联剂表面处理法将偶联剂包覆于纳米 SiO₂ 表面,这样就成为偶联剂与树脂的接触,对纳米粒子来说完全是一种已有活性的“钝化”^[9],不能充分发挥纳米粒子本身已有的优点;同时由于偶联剂包裹的聚集体颗粒相对增大,大的聚集体在应力的作用下很容易破坏,导致材料中的薄弱环节增多,并且比小粒子产生的应力集中作用要强得多,从而降低材料的力学性能。

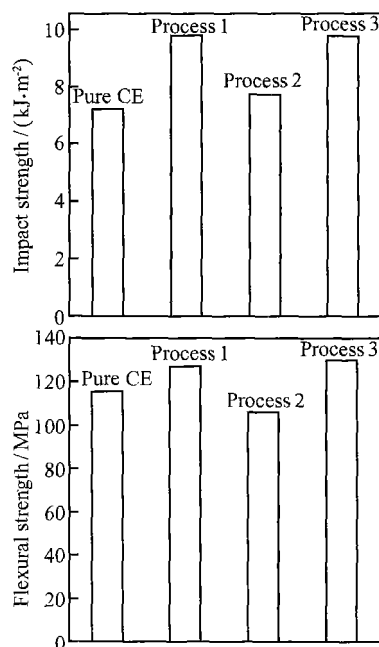


图 2 CE 和不同工艺下复合材料的力学性能

(a) 冲击强度; (b) 弯曲强度

Fig. 2 Mechanical properties of CE and composites under the different processes

(a) impact strength; (b) flexural strength

图 3 为纯 CE 和三种不同工艺制得的纳米复合材料冲击断面 SEM 照片。图 3a 纯 CE 的冲击断面呈明显的脆性断裂;图 3b, d 分别为工艺 1 和工艺 3 所得复合材料的冲击断面,可以看出断面表面粗糙,存在大量韧窝和细碎不规则的应力发白区域,纳米粒子可以引发大量银纹并促使银纹发生偏转和分离,其与基体形成的界面层可以阻止银纹增长,应力发白就是多重银纹化的结果,这与上述力学性能结果相符。而从图 3c 可看出工艺 2 所得复合材料的表面类似于纯基体的脆性断裂,且在脆性表面上有大量气孔存在,

是因为此方法采用在丙酮溶剂中分散偶联剂, 后虽经蒸发、抽真空处理, 但从微观分子角度来说不可能把丙酮完全挥发掉, 残留的少量丙酮小分子会在 CE 高温

固化时逸出, 从而在树脂基体内形成很多微小的气孔, 当基体受到外界冲击作用时, 气孔成为缺陷从而引发大量裂纹的产生。

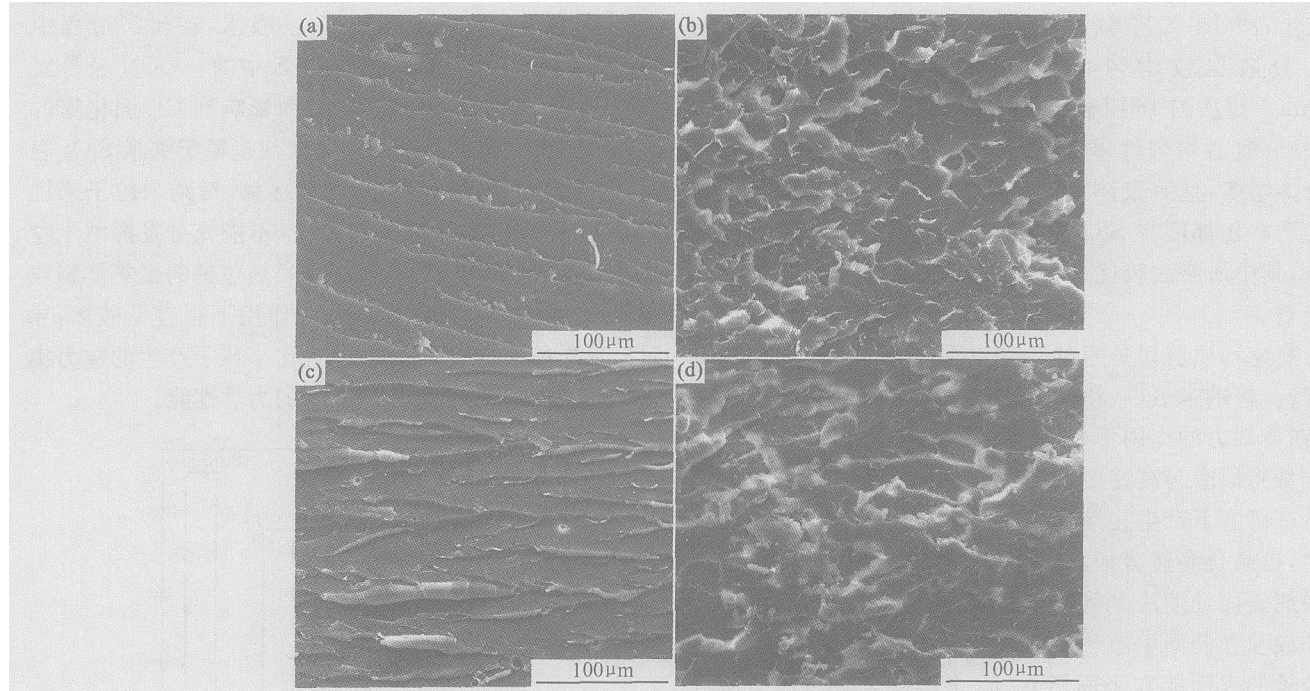


图 3 CE 和不同工艺下复合材料的 SEM 照片 (a) 纯 CE; (b) 工艺 1; (c) 工艺 2; (d) 工艺 3

Fig. 3 SEM photos of CE and composites under the different processes (a) pure CE; (b) process 1; (c) process 2; (d) process 3

2.3 不同分散工艺对复合材料热性能的影响

图 4 为不同工艺下复合材料的热失重曲线。可以看出, 工艺 1 和工艺 3 制得的复合材料的热分解温度高于纯树脂体系, 并且工艺 3 的热分解温度略高于工艺 1, 但工艺 2 的热分解温度却低于纯树脂体系。质量损失 5% 时纯树脂的热分解温度为 409. 6℃, 工艺 1 所得纳米复合材料的热分解温度为 429. 8℃, 工艺 3 的热分解温度为 433. 4℃, 而工艺 2 的热分解温度为 388. 8℃。当温度达到 500℃ 时, 纯树脂的质量损失为 47. 3%, 工艺 1 所得复合材料的质量损失为 44. 7%, 工艺 3 的质量损失为 43. 4%, 而工艺 2 的质量损失为

49. 7%。分析认为, 纳米 SiO₂ 在基体中起到物理交联点的作用以及纳米 SiO₂ 与基体间良好的界面作用都会使复合材料的耐热性有所提高^[10], 故研磨和高速均质剪切都可以提高复合材料的热分解温度。而偶联剂表面处理法中的偶联剂分子量低且柔性大, 并且材料的热分解温度也和纳米粒子在基体中的分散有关, 因此偶联剂表面处理法降低了复合材料的抗热分解能力。

3 结论

(1) 研磨和高速均质剪切均可将 SiO₂ 以纳米级均匀分散在树脂基体中, 其中研磨法分散效果较优; 偶联剂表面处理法由于偶联剂的包覆作用反而不利于 SiO₂ 的分散。

(2) 研磨和高速均质剪切可使纳米 SiO₂ 对氰酸酯同时起到增韧增强的作用, 但由于纳米 SiO₂ 表面大量羟基易吸水的特点, 致使研磨分散工艺制得的复合材料的力学性能差于高速均质剪切法; 偶联剂表面处理由于偶联剂的包覆“钝化”、团聚体的应力集中作用和溶剂的影响, 导致复合材料的力学性能降低。

(3) 研磨和高速均质剪切可提高复合材料的热分
(下转第 11 页)

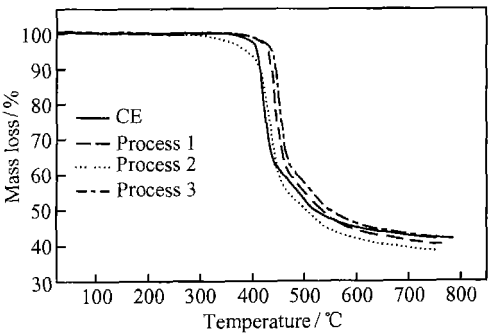


图 4 CE 和不同工艺下复合材料的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of CE and composites under the different processes

此外,由图 6 看出,CF/VE 复合材料经过偶合和未偶合全浸后,其内耗较未浸泡试样分别升高 0.0976 和 0.0646。这是因为水浸入复合材料,由于树脂与碳纤维的吸湿性差异,在界面处产生内应力,从而导致界面脱粘与开裂^[13]。这样脱粘的纤维和基体之间的摩擦导致材料损耗的提高;同时,界面的破坏程度不同,损耗的增加幅度也不同。偶合条件下内耗峰峰值升高更为明显,说明其界面破坏较严重,这与层间剪切强度的分析结果相对应。

3 结论

(1) CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液中的开路电位较正,开路状态下不易受到电化学腐蚀;在极化状态下,阴极反应为碳纤维复合材料表面的吸氧反应,而阳极反应与电解质溶液中的 OH^- 浓度有关。

(2) 抽油杆用 CF/VE 复合材料在 65℃ 3% NaCl 溶液中,与金属偶合后的吸湿行为和未偶合复合材料的类似,均符合 Fick 定律,但平衡吸湿量略有增加,从而导致复合材料的 T_g 略微下降。

(3) 在模拟抽油杆服役的腐蚀环境下,与抽油杆接头合金的偶合作用对于 CF/VE 复合材料的性能影响主要在于其表面发生吸氧腐蚀产生的 OH^- 对基体和界面产生的破坏,从而导致剪切和弯曲强度比未偶合复合材料的略有下降,而内耗略微增加。

参考文献

- [1] 杨小平,李鹏,王成忠,等. 乙烯基酯树脂基碳纤维连续抽油杆的研制[J]. 石油机械, 2003, 31(4): 35– 38.
- [2] 胜利石油管理局工程机械总厂, 北京化工大学. 纤维增强复合材料连续抽油杆及其制备方法[P]. 中国专利: 02117884. 4, 2003–

12– 17.

- [3] 胜利石油管理局工程机械总厂, 北京化工大学. 纤维增强复合材料连续抽油杆接头[P]. 中国专利: 02235734. 3, 2003– 12– 17.
- [4] 王莉莉, 于运花, 杨小平, 等. 抽油杆用 CF/VE 拉挤复合材料在盐溶液中的老化机理[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(2): 31– 35.
- [5] 王莉莉, 杨小平, 于运花, 等. 湿热环境对抽油杆 CF/VE 拉挤复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 131– 136.
- [6] 陆峰, 汤智慧, 张晓云. 先进复合材料的腐蚀及与金属偶接的相容性原则[J]. 装备环境工程, 2004, (8): 26– 29.
- [7] TUCKER W C, BROWN R. Corrosion between a graphite/polymer composite and metals [J]. Journal of Composite Materials, 1990, 24(1): 92– 102.
- [8] TUCKER W C, BROWN R. Blister formation on graphite/polymer composites galvanically coupled with steel in seawater [J]. Journal of Composite Materials, 1989, 23(4): 389– 395.
- [9] SLOAN F E, TALBOT J B. Corrosion of graphite fiber reinforced composites I – galvanic coupling damage [J]. Corrosion, 1992, 48(10): 830– 838.
- [10] 陆峰, 张晓云, 汤智慧, 等. 碳纤维环氧复合材料腐蚀行为的研究[J]. 材料工程, 2004, (4): 16– 19.
- [11] YEAGER E, MOLLA J A, GUPTA S. The electrochemistry of carbon[M]. New York: the Electrochemical Society, 1984.
- [12] KINOSHITA K. Carbon electrochemical and physicochemical properties[M]. New York: Wiley-Interscience, 1988.
- [13] ERNEST G W. Polymer matrix composites: moisture effects and dimensional stability [M]. New York: VCH Publishers Inc, 1990. 279– 323.

基金项目: 国家 863 资助项目 (2001AA335030, 2004AA33G140); 中石化 2003 年度重点资助项目 (P03066)

收稿日期: 2005-06-13; 修订日期: 2006-03-07

作者简介: 周同悦 (1980–), 女, 硕士研究生, 主要从事碳纤维树脂基复合材料方面的研究, 联系地址: 北京化工大学 34 号信箱 (100029)。

(上接第 6 页)

解温度, 高速均质剪切的热分解温度较高; 偶联剂表面处理法则降低了复合材料的热分解温度。

参考文献

- [1] FANG T, SHIMP D A C Y A N. Poly ate esters: science and applications [J]. Prog Polym Sci, 1995, 20(1): 61– 118.
- [2] IAN HAMERTON, JOHN N HAY. Recent developments in the chemistry of cyanate ester [J]. Polymer International, 1998, 47: 465– 473.
- [3] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 46– 54.
- [4] 吴唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2000, (1): 99– 104.
- [5] RONG Min zhi, ZHANG Ming qiu, ZHENG Yong xiang. Improvement of tensile properties of nano SiO_2 /PP composites in relation to percolation mechanism [J]. Polymer, 2001, 42: 3301– 3304.

- [6] 王相田, 胡黎明, 顾达, 等. 超细颗粒分散过程分析[J]. 化学通报, 1995, (5): 13– 17.

- [7] 吴人洁. 高聚物的表面与界面[M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 1998. 299– 301.
- [8] 张彦奇, 华幼卿. LLDPE/纳米 SiO_2 复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报, 2003, (5): 683– 687.
- [9] 罗忠富, 黄锐. 无机纳米粒子填充聚合物的研究进展[J]. 功能高分子学报, 1998, 11(4): 555– 560.
- [10] AKATSU KA M, TAKEZAWA Y, AMAGI S. Influences of inorganic fillers on curing reactions of epoxy resins initiated with a boron trifluoride amine complex [J]. Polymer, 2001, 42: 3003– 3007.

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目 (N4CS0003)

收稿日期: 2005-08-08; 修订日期: 2005-12-20

作者简介: 姚雪丽 (1979–), 女, 工学硕士, 主要从事高分子材料的改性研究, 联系地址: 西北工业大学应用化学系 (710072)。