

双马来酰亚胺树脂/SiO₂ 纳米复合材料的制备及性能

柳 准, 赵梦溪, 孙 闯, 徐启杰*

(黄淮学院 化学化工系, 河南 驻马店 463000)

摘 要: 以表面含有胺基官能团的纳米 SiO₂ 为填料, 通过一步原位聚合法制备双马来酰亚胺树脂/SiO₂ 纳米复合材料(BMI/SiO₂)。采用热重分析仪(TGA)、红外光谱分析仪(FTIR)、邵氏 D 硬度计(H)等仪器设备对 BMI/SiO₂ 纳米复合材料进行测试分析, 探讨纳米 SiO₂ 对双马来酰亚胺聚酯树脂的热稳定性能、硬度和界面强度的影响。结果表明, 所制备的 BMI/SiO₂ 纳米复合材料的硬度随加入的纳米 SiO₂ 含量的增加, 呈现逐渐升高趋势。当纳米 SiO₂ 含量为 3% 时, 相对于双马来酰亚胺聚酯, 复合材料的硬度提高了 80%。通过热稳定性分析可知, 纳米 SiO₂ 的加入降低了双马来酰亚胺树脂基体材料的热分解温度, 使其从 458 °C 降低到 451 °C。通过对双马来酰亚胺/SiO₂ 纳米复合材料的界面分析发现, 纳米 SiO₂ 的表面接枝了双马来酰亚胺分子链, 说明纳米 SiO₂ 参与了双马来酰亚胺的聚合过程, 有利于提高聚合物基体材料与填料间的界面强度, 进而提高复合材料的机械性能。

关键词: 原位聚合; 纳米复合材料; 力学性能; 硬度; 纳米 SiO₂; 交联度

中图分类号: O635.2

文献标志码: A

文章编号: 1008-1011(2016)02-0241-05

Preparation and properties of bismaleimides resin/SiO₂ nanocomposites

LIU Zhun, ZHAO Mengxi, SUN Chuang, XU Qijie*

(The department of chemistry and chemical engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, Henan, China)

Abstract: Bismaleimides/SiO₂ nanocomposites (BMI/SiO₂) was prepared readily by in situ polymerization method with nano-SiO₂ with surface amino groups used as the filler. The characteristics of nanocomposites were studied by TGA, FT-IR, Shore hardness tester (D), and so on. Furthermore, the effects of nano-SiO₂ on the thermal stability performance, hardness of bismaleimides, and interfacial strength between nano-SiO₂ and bismaleimides were studied. The results showed that the hardness of as-prepared BMI/SiO₂ nanocomposites were gradually improved with increasing the amount of nano-SiO₂, increased by 80% in comparison with BMI imide polyester when the nano-SiO₂ content was 3%. It indicated that nano-SiO₂ significantly improved the hardness of bisimide. The thermal stability analysis showed that the thermal decomposition temperature of BMI was 458 °C, however, the addition of nano-SiO₂ led to decreasing the decomposition temperature of BMI matrix. Thermal decomposition temperature reached to 451 °C when the amount of nano-SiO₂ was added to 9%. This showed that thermal decomposition temperature of bismaleimide polyester gradually decreased with the addition of nano-SiO₂. Additionally, BMI molecular chains anchored on the surface of nano-SiO₂ by chemically bonding action because the surface amino groups of nano-SiO₂ particulated in the polymeri-

收稿日期: 2015-08-26.

基金项目: 驻马店市科技攻关, 黄淮学院校级科研项目(201512713, 201512701).

作者简介: 柳 准(1982-), 男, 助教, 主要从事聚合物基复合材料的合成及应用研究. * 通讯联系人, E-mail: qjje001@163.com.

zation process of BMI. It resulted in the improvement for the interfacial strength of nano-SiO₂ and BMI.

Keywords: in situ polymerization; nanocomposite; mechanical properties; hardness; nano-SiO₂; cross-linking degree

双马来酰亚胺树脂(BMI)具有优异的透波性、阻燃性、耐热性、耐辐射、电绝缘性、尺寸稳定性和良好的力学性能,且其成型工艺与环氧树脂相似,可用于先进复合材料的树脂基体、耐高温绝缘材料和胶粘剂等^[1-7]。目前,双马来酰亚胺被广泛应用于航天、机械、航空和电子等工业领域中,成为人们研究的热点。然而,双马来酰亚胺树脂在耐热性和力学性能方面存在缺陷,这成为制约该产品应用的主要因素。学者们通过引入苯环改变双马来酰亚胺的结构和提高交联度来实现提高耐热性和力学性能的目的^[8-10]。然而分子链刚性的提高虽然提高了力学性能,也使得材料的韧性大大降低。

近年来,聚合物基杂化材料以其特有的物理、化学性能引起了学者们广泛的重视,并取得了较快的发展。碳纳米管、石墨烯、Si₃N₄作为BMI的改性剂用于改性聚酰胺、环氧树脂、聚甲醛等材料已经有一些报道^[11-13]。纳米SiO₂作为改性剂具有优异的性能,在与聚合物基体材料复合形成复合物的过程中能够消除有机物和无机物热膨胀系数,解决复合材料尺寸不稳定的问题,还能充分发挥无机物优异的力学性能和高耐热性能,并赋予其良好的加工适应性^[14-16]。原位聚合使无机纳米粒子能够均匀地分散于聚合物基体材料中,并可改变聚合物分子的结构,在聚合物分子中形成均相体系,能满足不同行业的需求。

基于此,本文作者利用原位修饰的纳米SiO₂(表面含有可反应性胺基或环氧基团)作为改性剂,在BMI聚合过程中原位加入纳米SiO₂,使纳米SiO₂参与BMI的聚合过程,制备以纳米SiO₂为核心的“微交联网络”结构的双马来酰亚胺树脂/SiO₂纳米复合材料。通过热重分析仪(TGA)、红外光谱分析仪(FT-IR)、邵氏D硬度计(H)等仪器设备分析双马来酰亚胺树脂与纳米SiO₂界面效应,探讨纳米SiO₂对双马来酰亚胺树脂的热稳定性能、力学性能和硬度的影响。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

红外光谱分析仪(FTIR, Avat-AR360, Thermo Nicolet 公司, 美国); 邵氏 D 硬度计(上海钜晶精密

仪器制造有限公司); 热重分析仪(TGA, Exstar 6000 型, Seiko Instruments 公司, 日本); 真空干燥箱(ZK-82B, 上海市实验仪器总厂)。

双马来酰亚胺(BMI, 华鼎树脂高分子有限公司, 河南遂平); 双酚 A(BPA 华鼎树脂高分子有限公司, 河南遂平); 纳米 SiO₂(RNS-A, 表面修饰含有胺基, 河南省纳米材料工程技术研究中心, 河南济源); 其他试剂均为市售分析纯。

1.2 BMI/SiO₂ 纳米复合材料的制备

纳米复合材料的制备: 将纳米 SiO₂(含量 1%、3%、5%、7%、9%)、双马来酰亚胺(90 g)、双酚 A(60 g)加入烧杯中, 混合后在磁力搅拌器上加热熔融; 调节反应体系温度 140 °C, 反应 1.5 h 后浇铸成型, 于 200 °C 烘箱中固化 3 h, 得 BMI/SiO₂ 纳米复合材料。

通过从制备的 BMI/SiO₂ 纳米复合材料中抽提纳米 SiO₂, 研究纳米 SiO₂ 与 BMI 基体材料的界面强度。具体制备程序为: 将纳米 SiO₂(质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、9%)、双马来酰亚胺(90 g)、双酚 A(60 g)加入烧杯中, 混合后在磁力搅拌器上加热熔融; 调节反应体系温度 140 °C, 待混合物由固体粉末逐渐溶解又逐渐变稠后迅速加入丙酮, 使其完全溶解。加入离心试管中离心分析, 然后取出上清液, 加入少量丙酮, 继续离心, 直至上清液变澄清为止, 此过程可通过红外光谱分析仪测试。

2 结果与讨论

2.1 不同含量 SiO₂ 纳米复合材料的形状和颜色对比分析

纳米 SiO₂ 对双马来酰亚胺聚酯树脂的颜色和形状变化如图 1 所示。由图可知, 随着纳米 SiO₂ 含量的增加纳米复合材料的颜色逐渐变浅, 造成这种现象的原因可能是纳米 SiO₂ 表面的胺基功能基团能够参与双马来酰亚胺的聚合过程, 在双马来酰亚胺树脂的分子内部形成“微网络”结构; 其次, 纳米 SiO₂ 能够均匀分散于基体树脂材料中, 有利于形成色散作用; 再次, 随着纳米 SiO₂ 的加入, 双马来酰亚胺/SiO₂ 纳米复合材料的加工性能也得到很好的改善, 有利于得到规则形状的材料。这可从两个方面加以说明, 一是无机纳米材料具有高刚性、高强度、

高韧性等特点,纳米 SiO₂使得纳米复合材料的强度增大,不易碎裂;二是纳米 SiO₂在参与双马来酰亚胺聚合过程中,降低了基体树脂内部的交联密度,从而有利于材料韧性的提高。

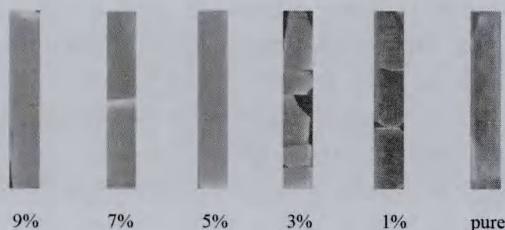


图1 纳米 SiO₂对 BMI/SiO₂纳米复合材料的形状和颜色的影响

Fig.1 Effect of nano-SiO₂ on the shape and color of BMI/SiO₂ nanocomposite

2.2 BMI/SiO₂纳米复合材料的硬度分析

在双马来酰亚胺聚酯聚合过程中加入表面含有胺基的纳米 SiO₂,可实现对双马来酰亚胺树脂增强、增韧的目的。纳米 SiO₂对双马来酰亚胺树脂的硬度的影响如图2所示。由图可知,随着纳米 SiO₂的加入,BMI/SiO₂纳米复合材料的硬度逐渐增大,在 SiO₂的浓度为1%时增加最快,达到63%;当纳米 SiO₂的添加量为5%时硬度为90 HA,基本达到最大值,相较于双马来酰亚胺聚酯提高了270%。以上分析说明,纳米 SiO₂的加入改善了双马来酰亚胺树脂的硬度。这主要是因为纳米 SiO₂作为无机填料具有很好的硬度,当其参与双马来酰亚胺的聚合过程,将改变双马来酰亚胺的分子链长度,形成以 SiO₂为核心的“微网络”结构,从而有利于提高纳米复合材料的硬度^[14-16]。

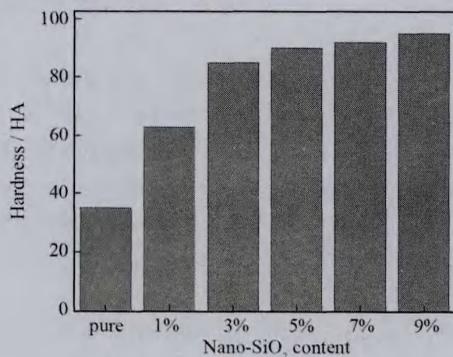


图2 纳米 SiO₂对 BMI/SiO₂纳米复合材料硬度的影响

Fig.2 Effect of nano-SiO₂ on the hardness of BMI/SiO₂ nanocomposite

2.3 热稳定性分析

纳米复合材料的热分解温度与其交联度有着密切的关系,通常热分解温度随着交联度的升高而增大。图3为不同含量的纳米 SiO₂对 BMI/SiO₂纳米复合材料的热稳定性能的影响。由图可知,纳米复合材料的热分解过程相似,低于400℃时分解速度较为缓慢,高于450℃时分解速度开始加快。然而,纳米 SiO₂的加入却降低了双马来酰亚胺树脂的热分解温度,并且这种结果可以通过不同含量纳米 SiO₂纳米复合材料的热失重曲线的一阶微分(DTG)更清晰地看出。BMI的热分解温度为458℃,随着纳米 SiO₂的加入纳米复合材料热分解温度逐渐降低,当纳米 SiO₂的加入量为9%时,热分解温度为451℃,与未加纳米 SiO₂的双马来酰亚胺相比,温度降低了7℃。造成这种现象的原因可能是纳米 SiO₂表面的胺基功能基团与双马来酰亚胺分子发生了化学反应,改变了双马来酰亚胺的分子链结构,降低了交联密度,从而使其热分解温度下降^[17-18]。

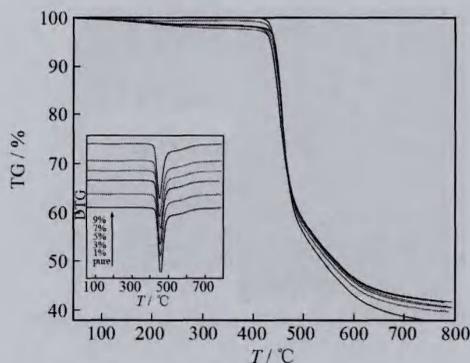


图3 纳米 SiO₂对 BMI 基体材料的热稳定性能的影响

Fig.3 Effect of nano-SiO₂ on the thermal stability of BMI matrix

2.4 双马来酰亚胺与纳米 SiO₂的界面效应

判断无机纳米微粒与聚合物基体材料间是否发生化学键合作用以及化学界面效应的强弱,红外光谱分析仪是一个重要检测工具。通常,聚合物基体材料的分子链接枝到无机纳米材料表面,有利于提高填料与基体材料之间的界面效应,进而提高聚合物基纳米复合材料的机械性能。图4为纳米 SiO₂和从复合材料中抽提的纳米 SiO₂的红外光谱图。所抽提的纳米 SiO₂经过了丙酮的反复洗涤和离心分离,并对所得的上层清液经红外光谱仪确认没有双马来酰亚胺分子链存在。因此可以推断纳米 SiO₂表面接

枝的双马来酰亚胺分子链不是以物理吸附的方式存在,而是通过化学键合的作用方式存在的. 在 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处是 C-N 的伸缩振动峰, 在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰, $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 是 N-H 的伸缩振动峰. 由图可知, 纳米 SiO_2 和抽提的纳米 SiO_2 在 $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现 N-H 的伸缩振动峰, 在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰, 而抽提的纳米 SiO_2 在 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 C=O 的伸缩振动峰, 在 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 C-N 的伸缩振动峰, 在 $1\ 520\ \text{cm}^{-1}$ 出现 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 而在纳米 SiO_2 的谱图中未出现此特征峰. 这些双马来酰亚胺的特征吸收峰的出现说明, 在纳米 SiO_2 表面接枝了一定量的双马来酰亚胺分子链. 纳米 SiO_2 的 NH_2 作为桥接点使纳米 SiO_2 以化学键结合于双马来酰亚胺的分子结构中, 改变了双马来酰亚胺的分子链长度, 形成以纳米 SiO_2 为核心的“微网络”结构^[19-23].

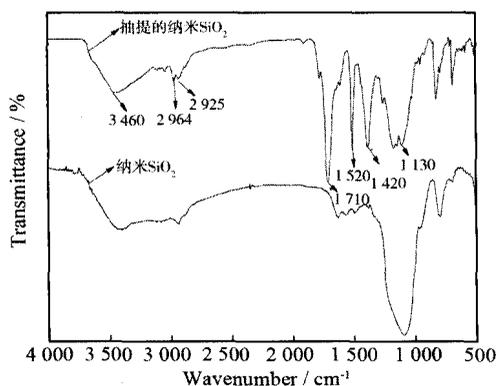


图4 纳米 SiO_2 以及抽提的纳米 SiO_2 红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of nano- SiO_2 and the extracted nano- SiO_2

3 结论

采用原位聚合法制备了双马来酰亚胺树脂/ SiO_2 纳米复合材料, 并通过一系列手段对所制备的材料进行表征. 结果表明, 纳米 SiO_2 的加入降低了热分解温度, 增强了纳米复合材料的硬度, 增大了界面效应, 这可能是因为纳米 SiO_2 通过化学键的作用和双马来酰亚胺分子链结合, 在分子内部形成“微网络”结构, 改变了双马来酰亚胺的分子结构, 降低了分子的交联度. 所制备的纳米复合材料的性能分析显示, 含量为 5% 的纳米复合材料的硬度较纯树脂提高了 270%. 含量为 9% 纳米 SiO_2 的纳米复合材料的热分解温度比纯双马来酰亚胺树脂降低了 $7\ ^\circ\text{C}$.

参考文献:

- [1] 杨建国. 聚合物/石墨纳米复合材料的制备与表征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2004: 35-43.
- [2] 魏连启. 酚醛树脂纳米复合材料及其在摩擦材料中的应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004: 13-19.
- [3] 何健. 原位聚合制备尼龙 6/纳米 SiO_2 复合材料及性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2012: 76-80.
- [4] 陈少杰, 张教强. 纳米复合材料的制备方法的研究进展[J]. 玻璃钢复合材料, 2008, (5): 41-45.
- [5] 孙秀新, 闫国婷, 李伟, 等. 聚合法在纳米复合材料中的应用[J]. 河北工业科技, 2008, (5): 318-320.
- [6] 刘燕. 纳米复合材料的研究及应用[J]. 广西轻工业, 2007, 23(5): 17-19.
- [7] 杨润泽, 李艳, 王敏, 等. 聚合物纳米复合材料结晶行为研究综述[J]. 塑料工业, 2007, 35(6): 39-42.
- [8] 张瑞玲. 新型耐热复合材料基体树脂的研究[D]. 电子科技大学, 2006.
- [9] 刘司飞, 潘骄阳, 卢星河. 电子封装级特种树脂的研究进展[J]. 广州化工, 2012, 40(2): 32-35.
- [10] 朱孙欣. 聚醚酰亚胺/热固性树脂体系的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011: 40-56.
- [11] 金珂佳. 新型含二氮杂萘酮结构双马来酰亚胺的合成[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 47-56.
- [12] 王汝敏, 舒武炳, 宁荣昌, 等. 韧性双马来酰亚胺树脂基复合材料的研究[J]. 纤维复合材料, 2000, (1): 3-6.
- [13] 宫大军, 郁杰, 金双华, 等. 双马来酰亚胺增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2011, (1): 41-46.
- [14] 蒋洋, 寇开昌, 吴广磊, 等. 双马来酰亚胺树脂合成与改性研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(7): 48-52.
- [15] 徐启杰, 赵崇镇, 陈方飞, 蔡天聪, 董立玉, 李小红, 张治军. 尼龙 6/氧化硅纳米复合材料的制备及其力学性能和热稳定性[J]. 化学研究, 2015, 26(2): 196-200.
- [16] 王娟娟, 马晓燕, 梁国正, 等. 双马来酰亚胺树脂改性研究进展[J]. 热固性树脂, 2003, 18(5): 25-29.
- [17] 赵丽梅, 夏华, 龚荣洲. 双马来酰亚胺改性酚醛型环氧树脂的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 404-407.
- [18] 李全步, 胡程耀, 叶炜, 等. 双马来酰亚胺改性酚醛型环氧树脂性能研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 82-86.
- [19] 程雷, 王汝敏, 王小建, 等. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4): 58-63.
- [20] 石璞, 晋刚, 吴宏武, 瞿金平, 何和智, 等. 纳米 SiO_2 增强增韧聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(1): 37-40.
- [21] 陈玉, 廖功雄, 王锦艳等. 新型耐热双马来酰亚胺改性

- 环氧树脂性能研究 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(2): 1—6.
- [22] 王汝敏, 陈立新, 张宏伟. 双马来酞亚胺改性芳香胺固化环氧树脂的研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(6): 30—34.
- [23] 贺旷弛, 王蒙, 赵斌, 等. 介孔 SiO₂ 纳米复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2014, (7): 33—37.

[责任编辑:毛立群]