

# 有机-无机 Nano-SiO<sub>2</sub> /DCPDCE 杂化材料的性能

贾园 颜红侠 唐玉生 马雷

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

**文 摘** 为解决传统商用 nano-SiO<sub>2</sub> 粒子在双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE)树脂基体中容易团聚的问题,利用 Sol-Gel 法制备的有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 为填料对 DCPDCE 进行改性。研究了有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量对 nano-SiO<sub>2</sub>/DCPDCE 杂化材料力学性能、介电常数、介电损耗因子的影响。结果表明:有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 较商用 nano-SiO<sub>2</sub> 在 DCPDCE 中分散更优;当有机-无机纳米 SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时,杂化材料的综合性能最优。

**关键词** 双环戊二烯型氰酸酯树脂, Sol-Gel 法, 介电常数, 杂化材料

## Properties of Organic-Inorganic Nano-SiO<sub>2</sub> /Dicyclopentadiene Cyanate Ester Resin Hybrid Materials

Jia Yuan Yan Hongxia Tang Yusheng Ma Lei

(School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

**Abstract** To resolve the problem of ordinary nano-SiO<sub>2</sub> easy-agglomeration in the dicyclopentadiene cyanate ester(DCPDCE) resin system, DCPDCE, was modified utilizing organic-inorganic nano-SiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel process. This article discussed the properties of organic-inorganic nano-SiO<sub>2</sub>/DCPDCE, such as dielectric properties and mechanical properties. The result showed that, compared with ordinary SiO<sub>2</sub>, organic-inorganic SiO<sub>2</sub> can be well-dispersed in DCPDCE. When the content of organic-inorganic nano-SiO<sub>2</sub> is 3.0wt%, the total properties of hybrid materials is the best.

**Key words** Dicyclopentadiene cyanate ester resin, Sol-Gel process, Dielectric constant, Hybrid materials

### 0 引言

氰酸酯(CE)树脂具有良好的耐热性、较低的介电常数和介质损耗、高尺寸稳定性以及较低的吸湿率和良好的耐腐蚀性能等<sup>[1-2]</sup>,在航空航天领域具有广泛的应用。双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE)树脂除具备以上优点之外,其双环戊二烯等间隔基增加双酚主链的长度,还可以进一步降低 CE 的介电常数,使其具有更高的  $T_g$  和使用温度,非常适合作为电子封装材料的树脂基体。但 DCPDCE 韧性不足,需要通过改性来增加其韧性。

目前用于改性 CE 的方法很多,常用的有热塑性树脂改性<sup>[3]</sup>、热固性树脂改性<sup>[4]</sup>以及纳米粒子<sup>[5]</sup>改性。其中,纳米粒子的引入不仅会提高树脂的  $T_g$ ,降低热胀系数,提高模量,而且能够提高树脂体系的耐热性,因

此成为 CE 增韧改性研究中的热点<sup>[6]</sup>。在无机纳米粒子中, nano-SiO<sub>2</sub> 粒子的热胀系数接近芯片与框架,可以进一步降低体系的内应力,提高电子元件的可靠性。但是传统商用 nano-SiO<sub>2</sub> 即使经过表面处理后,在有机树脂基体中仍易发生团聚现象,不仅使所得的高分子材料性能不稳定,而且严重影响其力学性能与介电性能<sup>[7]</sup>。为解决传统 nano-SiO<sub>2</sub> 粒子的团聚问题,本文利用 Sol-Gel 法制备的有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 为填料来改性 DCPDCE,以期得到介电损耗低、电绝缘性能好、使用温度高的有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub>/DCPDCE 电子封装材料,以满足高端领域的特殊要求。

### 1 实验

#### 1.1 主要原料及设备

DCPDCE:棕色黏稠液体,工业级,江都市吴桥树

收稿日期:2011-10-26;修回日期:2011-12-20

基金项目:航空科学基金(2011ZF53064);西北工业大学基础研究基金(JC201047)

作者简介:贾园,1988 年出生,硕士研究生,主要从事纳米复合材料方面的研究。E-mail :jiayu\_an\_happy@126.com

脂厂;  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-560): 无色透明液体, 工业级, 荆州精细化工厂; 正硅酸乙酯: 无色透明液体, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 甘油: 无色黏稠液体, 天津市化学试剂三厂; 丙酮: 无色透明液体, 天津市富宇精细化工; 正庚烷: 无色透明液体, 天津市津宇精细化工有限公司; 乙醇: 无色透明液体, 天津天大化学试剂厂。以上均为分析纯。

ZBC-50A 型塑料摆锤冲击试验机、CMT6303 型电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司; QBC-3D 型高频 Q 表配合 S914 型介质损耗测试装置, 上海爱使电子仪器厂。

## 1.2 试样的制备

### (1) Sol-Gel 法制备有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub>

将 20 g KH-560 和一定量的正硅酸乙酯分别加入含有乙醇的三口烧瓶中, 搅拌, 同时逐滴滴加 24 g 蒸馏水和 20 mL 乙醇混合溶液, 在 60℃ 水浴中回流 6 h。将所得产品置于真空干燥箱 24 h 后取出, 碾细, 用丙酮清洗 3 次, 干燥备用。

### (2) 有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub>/DCPDCE 杂化材料的制备

将有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 倒入丙酮共混, 在超声波清洗器中超声分散 30 min, 再加入一定量的 DCPDCE 共混, 并在超声波清洗器中超声分散 30 min, 在 110℃ 下预聚一段时间后, 倒入预热好模具中。最后放入真空干燥箱中于 130℃ 下除去气泡, 按 140℃/2 h+170℃/2 h+200℃/4 h 进行固化, 在 240℃ 后处理 3 h。

## 1.3 性能测试

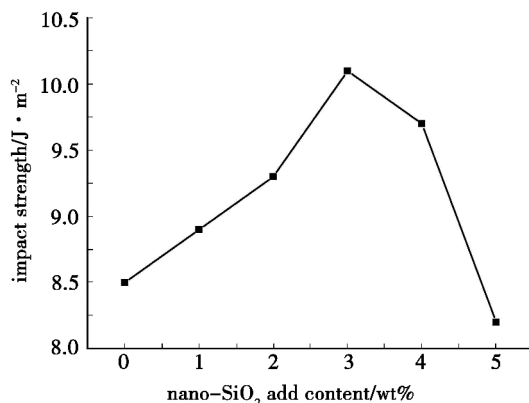
用 ZBC-50A 型塑料摆锤冲击试验机按照 GB/T 2571—1981, 测定浇注材料冲击强度(冲击速率为 2.9 m/s); 用 CMT6303 型电子万能试验机按照 GB/T 2571—1995, 测定浇注材料弯曲强度(加载速率为 2 mm/min); 用 QBC-3D 型高频 Q 表配合 S914 型介质损耗测试装置按照 GB/T1694—1981, 测定浇注材料  $\epsilon$  和  $\tan\delta$ 。用日立 H-600 型透射电镜(TEM)分析有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 在 DCPDCE 树脂中的分散情况。

## 2 结果与讨论

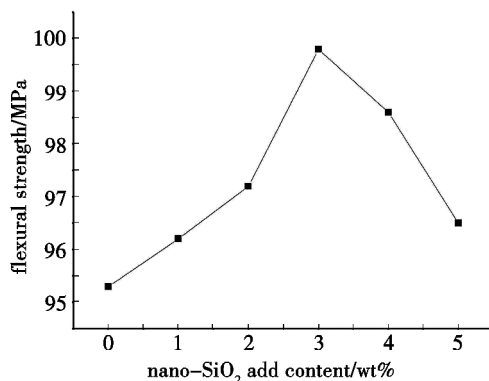
### 2.1 有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量对杂化材料力学性能的影响

图 1 为不同含量的有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 对杂化材料的冲击和弯曲强度的影响。可以看到, 当有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时, 杂化材料的力学性能达到最大, 比未改性的 DCPDCE 树脂的冲击和弯曲强度分别提高了 18.8% 和 4.7%。这是因为有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 可以使 KH-560 偶联剂的有机分子链 R 在分子尺寸上与 nano-SiO<sub>2</sub> 无机网络相结合, 极大地增大 nano-SiO<sub>2</sub> 的接触角, 使 nano-SiO<sub>2</sub> 的表面能降

低。图 2 给出了杂化材料中有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时的 TEM。



(a) 冲击强度



(b) 弯曲强度

图 1 有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 的含量对杂化材料力学的影响

Fig. 1 Effect of organic-inorganic nano-SiO<sub>2</sub> content on mechanical properties of hybrid materials

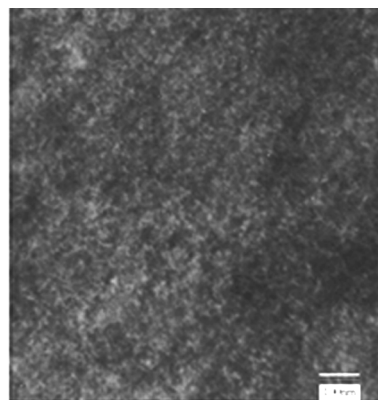


图 2 含 3.0wt% 有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 杂化材料的 TEM

Fig. 2 TEM of hybrid material with 3.0wt% organic-inorganic nano-SiO<sub>2</sub>

从 TEM 可以看出有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 在 DCPDCE 树脂中分散均匀, 且其粒径仅有 5 ~ 10 nm。但是当有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量过大 (>3.0wt%) 时, 由于其本身与 DCPDCE 树脂的不相容性的存在, 导致材料中的薄弱环节增多, 故杂化材料的力学性能随有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量增加而有所下降。因此, 当

有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 为 3.0wt% 时,杂化材料的力学性能最优。

## 2.2 有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量对杂化材料介电性能的影响

图 3 为有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 0 和 3.0wt% 时杂化材料的  $\epsilon$  和  $\tan\delta$  随频率的变化关系。

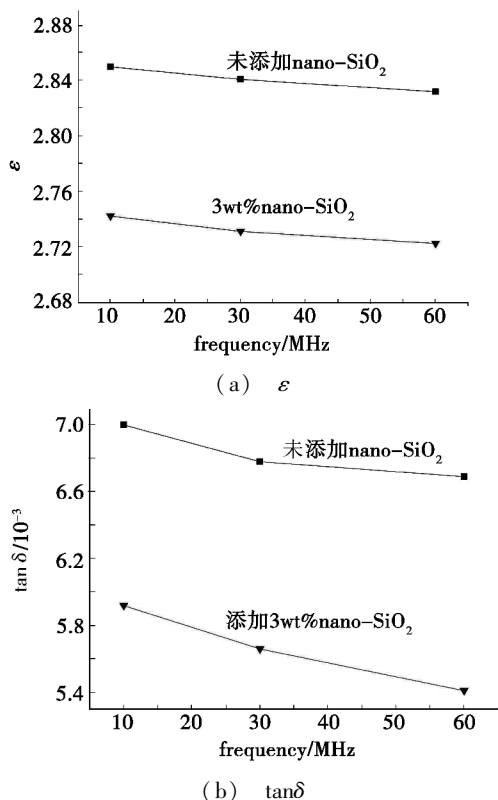


图 3 杂化材料介电性能随频率的变化关系

Fig. 3 Dielectric properties of hybrid materials vs frequency

可以看出,当有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时,杂化材料的  $\epsilon$  和  $\tan\delta$  在所测定的频率范围内变化不大,且均有所降低,说明一定量有机-无

机 nano-SiO<sub>2</sub> 的加入能有效降低体系的  $\epsilon$  和  $\tan\delta$ 。

## 3 结论

(1) 当有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时,杂化材料的综合性能最优:冲击强度为 10.1 kJ/m<sup>2</sup>,弯曲强度为 99.8 MPa,相对于 DCPDCE 固化树脂分别提高了 18.8% 和 4.7%。

(2) 当有机-无机 nano-SiO<sub>2</sub> 含量为 3.0wt% 时, $\epsilon$  和  $\tan\delta$  均有下降,并在一定的频率范围内保持稳定。

## 参考文献

- [1] 许可,吴晓青. 氰酸酯/环氧树脂共混体系固化反应[J]. 宇航材料工艺,2009,39(5):28-31
- [2] Yuan Wei, Feng Junluo, Judeh Zaher, et al. Use of polyimide-graft-bisphenol a diglyceryl acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite[J]. Chem., Mater., 2010, 22: 6542-6554
- [3] Sargent J P. The influence of inclusions on the strength of adhesive joints[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2006, 26: 151-161
- [4] Ren Penggang, Liang Guozheng, Zhang Zengping. Epoxy-modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites[J]. Polymer Composites, 2006, 27: 402-409
- [5] Ganguli S, Dean D, Jordan K, et al. Chemorheology of cyanate ester-organically layered silicate nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44: 6901-6911
- [6] Fang Zhengping, Wang Jianguo, Gu Aijuan. Structure and properties of multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 670-679
- [7] Ren Li, Cheng Guoxiang, Wang Lixin. Application of silane coupling agent in the preparation of PPy/SiO<sub>2</sub> conducting nanocomposites[J]. Functional Material, 2005, 36(6): 945-947

(编辑 吴坚)

(上接第 41 页)

## 参考文献

- [1] 宋秋霞,刘华武,钟智丽,等. 硅烷偶联剂处理对玄武岩单丝拉伸性能的影响[J]. 天津工业大学学报,2010,29,(1):20-22
- [2] 史亚君. 硅烷偶联剂的界面性能研究及机理探讨[J]. 国外建材科技,2005,26(4):70-71
- [3] 张莉,申士杰,刘亚兰. 玄武岩纤维增强环氧树脂复

合材料界面的 FTIR 和 XPS 表征[J]. 玻璃钢/复合材料,2012(1):13-18

- [4] Liu Yalan, Shen Shijie, Li zhang, et al. X-Ray photoelectron spectroscopy study of silane coupling agents/basalt fiber interface [J]. Advanced Materials Research Vols. 2011 (236-238): 1467-1471

(编辑 李洪泉)