

异氰酸酯硅烷处理石英布/PSA 树脂复合材料的影响

扈艳红 梁秀华 杜磊

(华东理工大学材料科学与工程学院,特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

文 摘 设计并选用一种分子结构中带有异氰酸酯基的硅烷偶联剂对石英布进行了表面处理,对比了石英纤维改性对含硅芳炔树脂复合材料部分力学、介电及耐热性能等的影响。结果表明:偶联剂处理石英纤维后,偶联剂与石英纤维表面发生化学键合,明显改善石英纤维与含硅芳炔树脂的界面粘接,复合材料的层间剪切强度比未处理的提高了 24.7%,弯曲强度提升了 12.4%,偶联剂的加入不会降低复合材料的 T_g 和介电性能。

关键词 异氰酸酯,硅烷偶联剂,石英纤维,含硅芳炔树脂,复合材料界面改性

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.011

Effects of Isocyanate Coupling-Agent-Modification on Properties of QF/PSA Resin Composite

HU Yanhong LIANG Xiuhua DU Lei

(Key Laboratory for Special Polymer Materials and Related Technology, School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A silane coupling agent containing isocyanate was designed and employed to modify the interface of quartz fiber reinforced silicon containing arylacetylene (PSA) composite. The flexural properties, dielectric properties, heat-resistant properties and mechanical properties of GF/PSA composite were compared. The results showed that, the interfacial adhesion performances between the fibers and the resin are improved by the chemical bonding between the coupling agent and the active groups on fibers surfaces. The interlaminar shear strength of the treated quartz fiber-PSA composite has been greatly improved by 24.7% compared with those untreated. The results revealed that the flexural strength of composite increased 12.4% after modified. The treating process on quartz fiber by IPTS had ignored effect on the dielectric properties of composite, and the insulating properties of composite are still excellent. No glass transition happened under the tested conditions, which meant the addition of IPTS wouldn't influence the heat-resistant of composite.

Key words Isocyanate, Coupling agent, Quartz fiber, Silicon containing arylacetylene resin, Interface modification

0 引言

2002 年以来,华东理工大学研制了一系列含硅芳炔树脂(PSA),它们表现出优良的耐烧蚀及介电性能等,在航空航天等领域具有良好的应用前景^[1-4]。但由于 PSA 树脂极性较弱,与增强纤维的界面粘接强度较弱,影响了复合材料的潜在应用,必须改善复合材料的界面粘接。

针对石英纤维(QF)/PSA 复合材料的结构特点,设计选用了一种硅烷偶联剂(IPTS)对 QF 进行表面

处理,并着重考察了 IPTS 的加入对复合材料部分性能如弯曲、介电、耐热性能以及高温保留率等的影响。

1 实验

1.1 主要原料

PSA,自制;QF 编织布,湖北菲利华石英玻璃纤维股份有限公司。四氢呋喃(THF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司,经钠丝蒸馏回流除水。异氰酸酯硅烷偶联剂(IPTS),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

收稿日期:2013-10-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51073054),上海市重点学科资助(B502)

作者简介:扈艳红,1972 年出生,副研究员,主要从事树脂基复合材料的表界面改性研究。E-mail:huyhyx@ecust.edu.cn

1.2 主要仪器设备及性能测试

复合材料的力学性能在深圳市新三思材料检测有限公司的 GDJ 型电子拉力机上进行测定,测试最高温度为 200℃。层间剪切强度测试标准为 ASTM—2344,试验速度 1.0 mm/min,定力 2.0×10^4 N,定力衰减率 30.0%/s。弯曲性能测试标准为 GB/T9341—2000。

复合材料的介电性能在德国 NOVOCONTROL 的 Concept40 型宽频介电阻抗谱仪上测定。测试频率为 $(0.1 \sim 1.0) \times 10^7$ Hz,试样为 $\Phi 30.0$ mm $\times 2.0$ mm。

复合材料的耐热性能测试(T_g)在美国 TA 仪器公司的 Q800 型动态机械热分析(DMA)测试仪上进行。测试方法为三点弯曲,温度范围为常温~400℃,升温速率 5℃/min,频率 1 Hz;样条尺寸为 12 mm $\times 60$ mm $\times 2$ mm。

1.3 石英布表面处理

称取相对于 QF 质量为 2% 的 IPTS 溶于适量的除水 THF 中,封闭浸泡 QF 1 h 后,放置于通风橱中使溶剂挥发。同时制备未经偶联剂处理的空白样作为参比。

1.4 复合材料制备

分别以 IPTS 处理前后的 QF 为增强材料,PSA 树脂

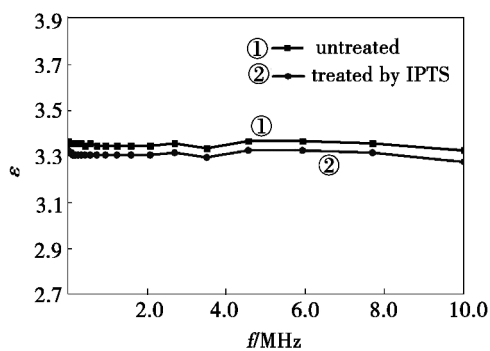
为基体,采用模压法制备复合材料:用 35wt% 的 PSA 树脂 THF 溶液浸渍经 IPTS 处理前后的 QF,挥发溶剂,裁剪、铺层,真空烘箱抽除未完全挥发的溶剂后,置于已预热的平板硫化机上,按一定的成型工艺热压固化成型^[5],制得厚度为 (2.0 ± 0.1) mm 的复合材料。

2 结果与讨论

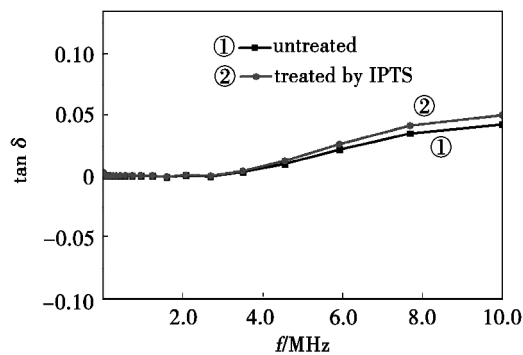
2.1 复合材料的介电性能

对偶联剂改性前后 QF/PSA 复合材料的介电性能进行考察,结果如图 1 所示。与改性前的复合材料相比较,IPTS 改性后复合材料的介电常数在较大的频率范围内均没有明显变化,仍然低于 3.40 [图 1(a)],表明 IPTS 改性 QF 不会影响复合材料的绝缘性能。

图 1(b)给出了 IPTS 处理 QF 前后,PSA 复合材料的介电损耗变化。当交流电的频率低于 3.0 MHz 时,偶联剂处理纤维对复合材料的介电损耗基本没有影响, QF/PSA 复合材料的介电损耗基本不变,接近于零;当交流电的频率在 3.0~10 MHz 时,偶联剂改性后复合材料的介电损耗略有上升,处于 0~0.05。综合图 1 认为偶联剂预处理 QF 表面的方法对 QF/PSA 复合材料介电性能的影响很小,仍然具有良好的绝缘性能。



(a) 介电常数



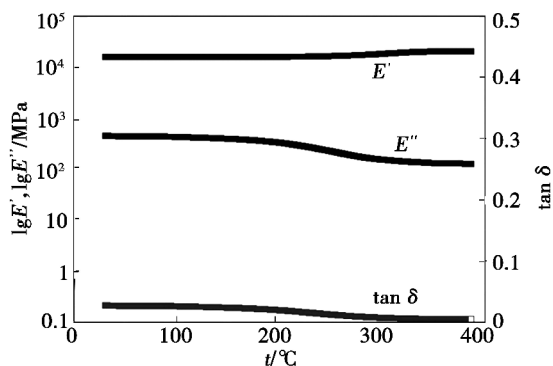
(b) 介电损耗

图 1 QF/PSA 复合材料的介电性能

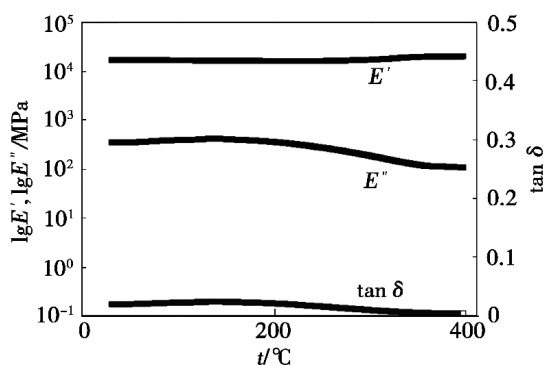
Fig. 1 Relationship between dielectric properties and frequency of QF/PSA composite

2.2 复合材料的耐热性能

图 2 为对 IPTS 改性前后复合材料的耐热性能。



(a) 处理前



(b) 处理后

图 2 GF/PSA 复合材料的动态力学—温度图谱

Fig. 2 Dynamic mechanical properties and temperature spectra of GF/PSA composites before and after modification

可以看出:室温~400℃,QF/PSA 复合材料的 E' 和 $\tan\delta$ 基本上没有变化,即复合材料在这个温度区间内没有发生玻璃化转变,具有高的 T_g ,耐热性能好。偶联剂改性后复合材料的 E' 和 $\tan\delta$ 与处理前相比基本没有变化,具有相同的变化趋势,表明偶联剂处理石英纤维表面不会对复合材料的耐热性能造成影响。

2.3 复合材料 200℃力学性能保留率

复合材料经偶联剂改性后,提高了常温下复合材料的力学性能。从表 1 中可以看出:其 ILSS 值从 17.0 MPa 提高到了 21.2 MPa,提升了 24.7%;弯曲强度由 265.9 提高到了 298.8 MPa,提升了 12.4%,而弯曲模量没有变化。这些力学数据表明,偶联剂 IPTS 对 QF/PSA 复合材料进行界面改性,界面粘接强度有了较好的改善。

由表 1 还可以看出:在 200℃ 时复合材料的各项力学性能均呈现下降趋势。在 200℃ 时,经偶联剂处理前后复合材料的力学性能均相差不大,但与常温下复合材料的力学性能相比,200℃ 下,空白样的 ILSS 值下降了 27.1%,处理样的下降了 33.5%,空白样的弯曲强度下降了 24.4%,处理样的下降了 33.2%,而空白样和处理样的弯曲模量均急剧下降,衰减率约 92.0%。偶联剂 IPTS 与石英纤维表面作用的产物在 200℃ 发生部分分解,不再能起到良好的复合材料界面粘接增强作用。经 IPTS 处理后,复合材料力学性能的高温保留率稍有降低,表明偶联剂会对复合材料的高温力学性能产生一定的影响。需进一步设计选用高温下仍能发挥良好界面增强作用的界面处理剂。

表 1 偶联剂改性前后复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of composite before and after modification

| condition | ILSS/ MPa | flexural strength /MPa | flexural module /GPa |
|--------------------|--------------|---------------------------|-------------------------|
| (RT) | | | |
| untreated | 17.0±0.7 | 265.9±9.5 | 23.5±3.4 |
| treated | 21.2±0.1 | 298.8±0.1 | 23.0±3.1 |
| (200℃) | | | |
| untreated | 12.4±0.8 | 201.0±8.0 | 1.7±0.04 |
| treated | 14.1±1.2 | 199.5±0.1 | 1.8±0.2 |
| attenuation rate/% | | | |
| untreated | 27.1 | 24.4 | 92.8 |
| treated | 33.5 | 33.2 | 92.2 |

2.4 RTM 成型工艺的应用

为进一步考察 IPTS 改性 QF/PSA 树脂复合材料的影响,同时验证了它在 RTM 成型工艺中的效果。表 2 的数据显示,RTM 成型制备的复合材料试样经偶联剂改性后,其力学性能具有相同的变化趋势,即 ILSS 和弯曲强度增加,弯曲模量下降:ILSS 提高了 37.4%,弯曲强度提高了 25.3%。

以上结果表明,IPTS 对 QF/PSA 复合材料的界面性能具有较好的改性效果,可以适应于 RTM 复合材料成型工艺。

表 2 RTM 成型方法对复合材料力学性能的影响

Tab.2 Impact of RTM molding on composites' mechanical properties

| 试样 | ILSS/MPa | flexural strength/ MPa | flexural module/ GPa |
|-------|----------|---------------------------|-------------------------|
| 未处理 | 18.7±0.7 | 209.9±5.3 | 18.9±0.6 |
| 已处理 | 25.7±0.8 | 263.0±8.8 | 18.6±0.7 |
| 提高率/% | 37.4 | 25.3 | -1.6 |

3 结论

(1) 偶联剂处理对 QF/PSA 复合材料的界面性能影响较大,处理后复合材料的 ILSS 值与未处理的相比可提升 24.7%。

(2) 偶联剂改性处理不影响复合材料的弯曲、介电和耐热性能,但会对复合材料的高温力学性能产生一定的影响。改性前后复合材料的力学性能均随温度的升高而降低。实际应用中,仍需设计选用高温下仍能发挥良好界面增强作用的界面处理剂。

(3) 偶联剂 IPTS 处理 QF/PSA 复合材料的界面可以适应于不同模压、RTM 等复合材料成型工艺。

参考文献

- [1] 严浩,齐会民,黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. 石油化工,2004,33(9):880-883
- [2] Wang F,Zhang J,Huang J X,et al. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene[J]. Polym. Bull. ,2006, 56:19-26
- [3] 黄琛,周燕,邓鹏,等. 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J]. 宇航材料工艺,2010,40(2):33-38
- [4] 邓鹏,石松,周燕,等. 含硅芳炔树脂的化学流变特性[J]. 宇航材料工艺,2011,41(4):24-26
- [5] 梁秀华,扈艳红,杜磊,等. 异氰酸酯基硅烷偶联剂改性石英纤维/含硅芳炔复合材料界面[J]. 玻璃钢/复合材料,2013(8):44-50

(编辑 吴坚)