

偶联剂对硼酸铝晶须 / 双马来酰亚胺性能的影响

胡晓兰^{1,2}, 梁国正¹, 贾巧英¹, 马晓燕¹

(1. 西北工业大学 化学工程系, 陕西 西安 710072, E-mail: xiaolanhu72 @163.com;

2. 厦门大学 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用自行合成的一类新型硼酸酯偶联剂及硅烷偶联剂等对硼酸铝晶须进行表面处理, 考察了硼酸铝晶须对双马来酰亚胺树脂体系性能的影响。结果表明, 硼酸酯处理后的晶须对材料的改性作用较硅烷更加显著; 硼酸铝晶须添加到双马来酰亚胺树脂中后, 材料的弯曲强度在晶须含量为 5% 时达到最大值, 而后随晶须含量的增大稍有下降; 随晶须添加量的增大材料的弯曲模量和耐热性逐渐提高; 经硼酸酯处理的晶须与树脂基体具有更好的界面粘接。

关键词: 硼酸铝晶须; 双马来酰亚胺树脂; 偶联剂; 硼酸酯; 界面性能

中图分类号: TQ327.8

文献标识码: A

文章编号: 1005 - 0299(2004)03 - 0307 - 05

Influence of coupling agents on properties of aluminum borate whiskers modified BMI resin

HU Xiao-lan^{1,2}, LIANG Guo-zheng¹, JIA Qiao-ying¹, MA Xiao-yan¹

(1. Dept. of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China,

E-mail: xiaolanhu72 @163.com; 2. Dept. of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The mechanical behavior of aluminum borate whiskers modified BMI resin was investigated. Surface treatment of whiskers by several coupling agents such as silane and borate esters synthesized by our lab were used to improve the interface properties between whiskers and resin. The results showed that borate esters coupling agents treated whiskers made the composites have better surface property than silane treated whiskers and untreated whiskers. Addition of 3% borate ester (BE4) treated whiskers in an BMI resin increased the flexural strength of the composites obviously, and the impact strength of the composites increased, too. The heat distortion temperature and the flexural modulus of the composites increased with the increase of the whisker content. SEM showed that the borate esters coupling agent made the composites have better interface properties. Mixing 3 parts and 100 parts BMI resin, the test piece had impact strength of 12.8 kJ/m², flexural strength of 146.4 MPa, flexural modulus of 3.8 GPa, vs. 12.6, 118.0, 3.5 respectively, without aluminum borate whiskers.

Key words: aluminum borate whisker; bismaleimide (BMI) resin; coupling agent; borate ester; interface properties

硼酸铝晶须是一种从上世纪 80 年代末开始研制并具有优异性能的晶须, 它的尺寸细小, 加入

到树脂基体中分散性好, 能克服连续长纤维在复杂模具中难以分布均匀、易出现贫胶区, 使材料表面光洁度差, 加工时对模具磨损严重等缺点。晶须改性聚合物尤其适于制备细小精密零件, 用晶须改性尼龙等聚合物制备的此类零件已经得到广泛应用。硼酸铝晶须具有很高的性能价格比, 这

收稿日期: 2002 - 09 - 03.

作者简介: 胡晓兰(1972 -), 女, 讲师;

梁国正(1961 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

使硼酸铝晶须的研究及应用受到广泛的重视。目前,硼酸铝晶须在金属基尤其是铝基复合材料中的研究已经得到了迅速的发展^[1~3]。在改性聚合物方面,硼酸铝晶须的应用研究也正在蓬勃进行,硼酸铝晶须可以明显改善 PA、PC、PS、聚烯烃等热塑性树脂的机械、耐磨、耐热等性能^[4~6],而对晶须改性热固性树脂性能的研究报道则很少^[7,8],针对硼酸铝晶须的研究则更少。本文将对硼酸铝晶须改性高性能树脂基体——双马来酰亚胺的性能进行研究,考察硼酸铝晶须经不同偶联剂表面处理对材料力学性能的影响。

1 实验

1.1 实验用原材料

双马来酰亚胺树脂(BMI),西北化工研究院,工业品;0,0-二烯丙基双酚 A(BA),自行合成;硼酸铝晶须,青海海兴科技开发公司(晶须成分: B_2O_3 :13.49; Al_2O_3 :85.17(质量分数);直径 0.5 ~ 1.0 μm ;长度 5 ~ 10 μm);硼酸酯偶联剂,自行合成;硅烷偶联剂(KH550, KH570),南京曙光化工厂,工业品。

1.2 实验方法

1.2.1 硼酸铝晶须的表面处理

先将硼酸铝晶须在 105 $^{\circ}\text{C}$ / 4 h 条件下烘干,配置好计量的硼酸酯无水乙醇溶液和硅烷丙酮溶液,将定量的硼酸铝晶须倒入相应的偶联剂溶液中,搅拌均匀,室温晾置 8 h 后,在 90 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 6 h,密闭贮存备用。

1.2.2 树脂浇铸体的制备

BMI 与 BA 按质量比 1 : 0.8 称量好,先将 BA 倒入烧杯中加热至 130 $^{\circ}\text{C}$,然后将 BMI 树脂缓慢加入其中,在此温度下预聚 20 min 后,加入所需量的晶须,搅拌均匀,浇入预先清理好并涂有脱模剂的玻璃模具中,于 120 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ 下抽真空脱泡 15 min 后,按工艺 140 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h + 160 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h + 180 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h + 200 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h 进行固化,后处理工艺为 220 $^{\circ}\text{C}$ / 8 h,得到浇铸体板材,然后在切割机上裁出所需尺寸试样。

1.3 性能测试

试样冲击性能按 GB/T 2571 - 1995 进行,试样弯曲性能按 GB/T 2570 - 1995 进行,试样热变形温度按 GB 1634 - 79 进行。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

用 HITACHI S - 570 型扫描电子显微镜对复合材料的微观形貌进行表征,观察材料中晶须经不同偶联剂处理后和树脂基体的界面粘接情况。

材料弯曲断面经喷金处理,扫描加速电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂处理对材料弯曲性能的影响

晶须 / 聚合物复合材料的性能不仅取决于树脂和晶须本身的性能,而且取决于基体和晶须间的界面粘接性能。通常,在含有“自由空隙”的复合材料中,影响其性能的最重要因素是基体和增强材料间的界面粘接强度。偶联剂被广泛用作增强材料的表面处理剂以改善增强材料的表面性能,提高增强材料的表面活性及降低孔隙含量,促进增强材料和基体界面间的牢固结合,从而有效提高复合材料的性能。改性材料之间的界面起着第 3 相的作用,如何使这两者间具有良好的界面连接,对材料的最终性能起着重要的作用。

为了对硼酸铝晶须的表面性质有较深入的了解,以便更好地选择合适的偶联剂,实验对硼酸铝晶须进行了红外谱图分析。图 1 为实验用硼酸铝晶须的形貌。烘干后的硼酸铝晶须的红外谱图显示,晶须在 3 500 cm^{-1} 处具有强烈的吸收,说明硼酸铝晶须上有羟基的存在(见图 2)。



图 1 硼酸铝晶须微观形貌

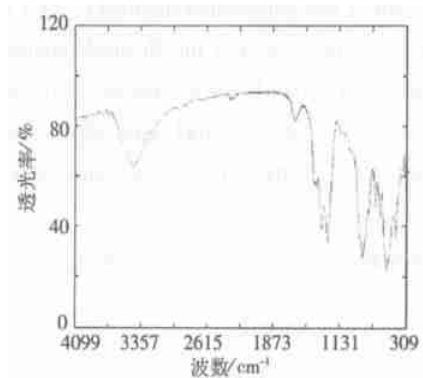


图 2 硼酸铝晶须红外谱图

在此基础上,实验选择了较常用的硅烷类偶联剂对硼酸铝晶须进行了表面处理,结果见图 3。从图 3 来看,用 KH - 550 和 KH - 570 对硼酸铝晶

须进行表面处理,复合材料的弯曲强度得到一定程度的提高,其中 KH-550 对晶须的表面处理效果较 KH-570 的好。未进行表面处理的硼酸铝晶须填充到树脂中后,弯曲强度提高较少,且当晶须含量 > 5% (质量分数) 时,随着晶须含量的提高,弯曲强度下降较大。这主要是由于经表面处理的晶须与树脂基体间的浸润性较好,材料中产生的气泡等缺陷较少,减少了“自由孔隙”,提高了晶须的表面活性,促进了与树脂间的界面粘接,因而使材料的性能较好。

硅烷类偶联剂虽然对复合材料性能的提高具有一定的作用,但效果不是很好,为了进一步发挥硼酸铝晶须的优异性能,实验通过分子结构设计,合成了一类以硼原子为中心的硼酸酯类偶联剂,其中,硼酸酯 BE3 和 BE4 的结构件见图 4。

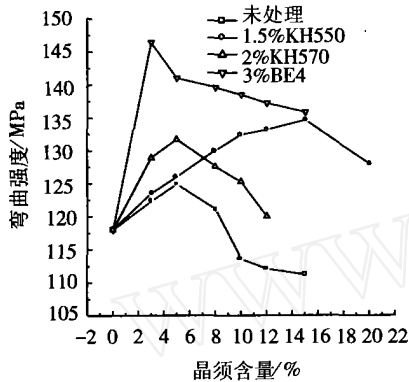


图 3 不同偶联剂处理晶须对材料弯曲强度的影响

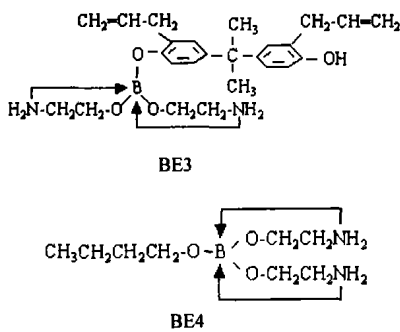


图 4 硼酸酯的结构

从图 3 中可见,用 BE4 对硼酸铝晶须进行表面处理,复合材料的弯曲强度得到了有效的提高,且晶须添加量较小时材料的改性效果就很明显。这主要是因为 BE4 的中心原子与增强材料同样为硼原子,增强了偶联剂和晶须间的物理吸附作用,其上连接的丁氧基促进了偶联剂和晶须间的连接,增强了晶须和基体间的牢固结合,提高了应力传递和晶须的承载能力,使材料的性能得以提高。

图 5 是不同的硼酸酯种类和用量对硼酸铝晶须改性后材料的弯曲强度的影响。从图 5 中可以

看到, BE4 比 BE3 的改性效果较优, BE3 虽然具有能与双马进行化学反应的双键,但可能是由于 BE3 上连接的烯丙基双酚 A 基团体积较大,影响了偶联剂对晶须的紧密包覆作用,而 BE4 的分子体积相对较小,加之又连接有能与晶须表面进行反应的丁氧基,因而表现出更好的表面改性效果。不同用量的硼酸酯对晶须的改性效果不同,是由于偶联剂用量以偶联剂分子正好可以包覆晶须表面为最佳,此时既不会使偶联剂分子不能够完全覆盖晶须表面,又不会使包覆在晶须表面的偶联剂分子不止一层,使偶联剂分子数量既能满足与树脂分子链的连接,又不会减弱与晶须的物理吸附作用,此时偶联剂具有最佳的偶联效果。从图 5 结果来看,3% 的 BE4 偶联效果较佳。

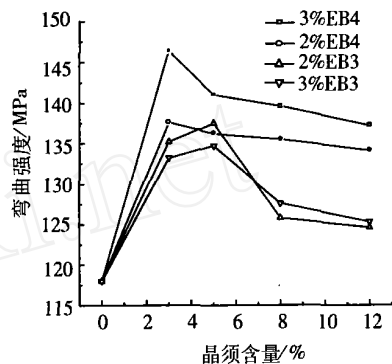


图 5 硼酸酯处理晶须对材料弯曲强度的影响

图 6 是硼酸铝晶须对材料弯曲模量的影响,可以看到,复合材料的弯曲模量随晶须含量的增加逐渐增大。

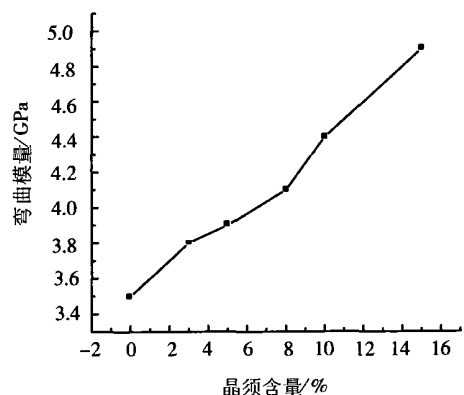


图 6 晶须用量对材料弯曲模量的影响

2.2 不同偶联剂处理对材料冲击性能的影响

图 7 是不同偶联剂处理晶须对材料冲击强度的影响,可以看到,用硅烷 KH-550 和 KH-570 处理的晶须均使材料的冲击强度略有下降,未处理的晶须则使材料的冲击强度下降更多,用 BE4 处理的晶须则使材料的冲击强度略有增大。这是由于用 KH-550 和 KH-570 处理后,晶须的表面性质较未处理晶须的表面性质发生了变化,晶须表

面包覆了一定的偶联剂分子,树脂基体通过偶联剂和晶须发生作用;而未进行表面处理的晶须添加到基体中后,树脂直接与晶须作用形成界面相,无机晶须和有机树脂间作用力较弱,而且未经处理的晶须表面能较高,树脂对其浸润性相对较差,造成树脂和晶须间的粘接较差.当受到外力作用时,未经改性和表面改性效果不好的粘接较差的界面相成为了性能薄弱环节,反而使材料的冲击强度下降.

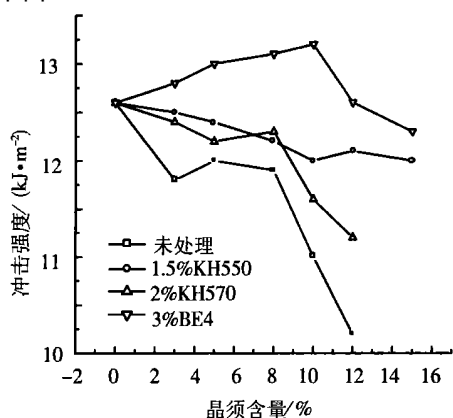


图 7 不同偶联剂处理晶须对材料冲击强度的影响

而经 BE4 改性的晶须使材料的冲击强度增大,则充分说明 BE4 对硼酸铝晶须的表面改性具有良好的作用.当晶须含量超过 10% 后,由于晶须的添加量较大,树脂对晶须的浸润性变差,同时晶须的均匀分散较困难,此时造成材料的内部缺陷增加,使材料的性能有所下降.

图 8 显示用硼酸酯对晶须进行表面处理后,晶须的表面性能发生了改变,提高了表面活性,使材料的冲击强度能得到一定程度的提高.

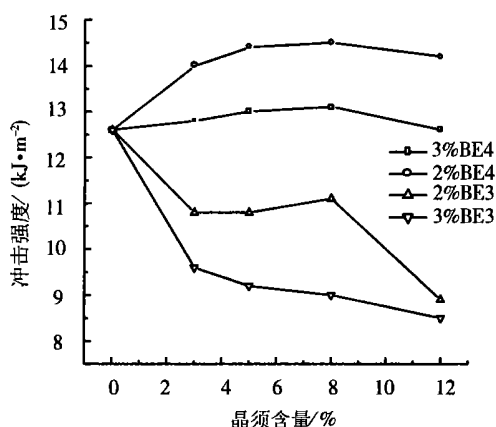


图 8 硼酸酯偶联剂处理晶须对材料冲击强度的影响

2.3 晶须对材料耐热性的影响

硼酸铝晶须不仅具有优良的力学性能,同时还具有很高的热稳定性及耐热性,将硼酸铝晶须添加到 BMI 中对复合材料耐热性的影响见表 1.

从表 1 中结果可见,晶须有效地承担了材料的部分载荷,使材料的热变形温度(HDT)得到有效的提高,HDT随晶须含量的增加而增大,当晶须含量 > 15% 以后,HDT 增大的幅度变小,当晶须含量为 20% 时,材料的 HDT 已从树脂基体的 266 增大到 285.

表 1 硼酸铝晶须对复合材料耐热性的影响

晶须含量 / %	HDT/
树脂基体	266
5	271
10	275
15	282
20	285
30	286

2.4 SEM 分析

图 9 是经不同偶联剂处理后的硼酸铝晶须添加到 BMI 中,复合材料的弯曲断口微观形貌的 SEM 照片.双马来酰亚胺树脂基体的断口微观形貌(图 9(a))表明,基体呈现脆性断裂特征.未经表面处理的硼酸铝晶须填充复合材料的弯曲断口(图 9(b))较 BMI 树脂基体的断口(图 9(a))复杂,说明此时复合材料有了从脆性断裂向韧性断裂转变的趋势.而经 KH-570 处理体系的形貌(图 9(c))则显现出明显的韧性断裂的特征,图中显示许多韧窝的存在.经 BE4 处理的硼酸铝晶须填充体系断口形貌(图 9(d))则能清楚地看到从树脂基体中拔出的晶须,并且从图 9(d)的左下方可见有剪切带的存在.由此可见,此时晶须和树脂基体间具有粘接良好的界面,宏观表现为复合材料具有良好的力学性能.

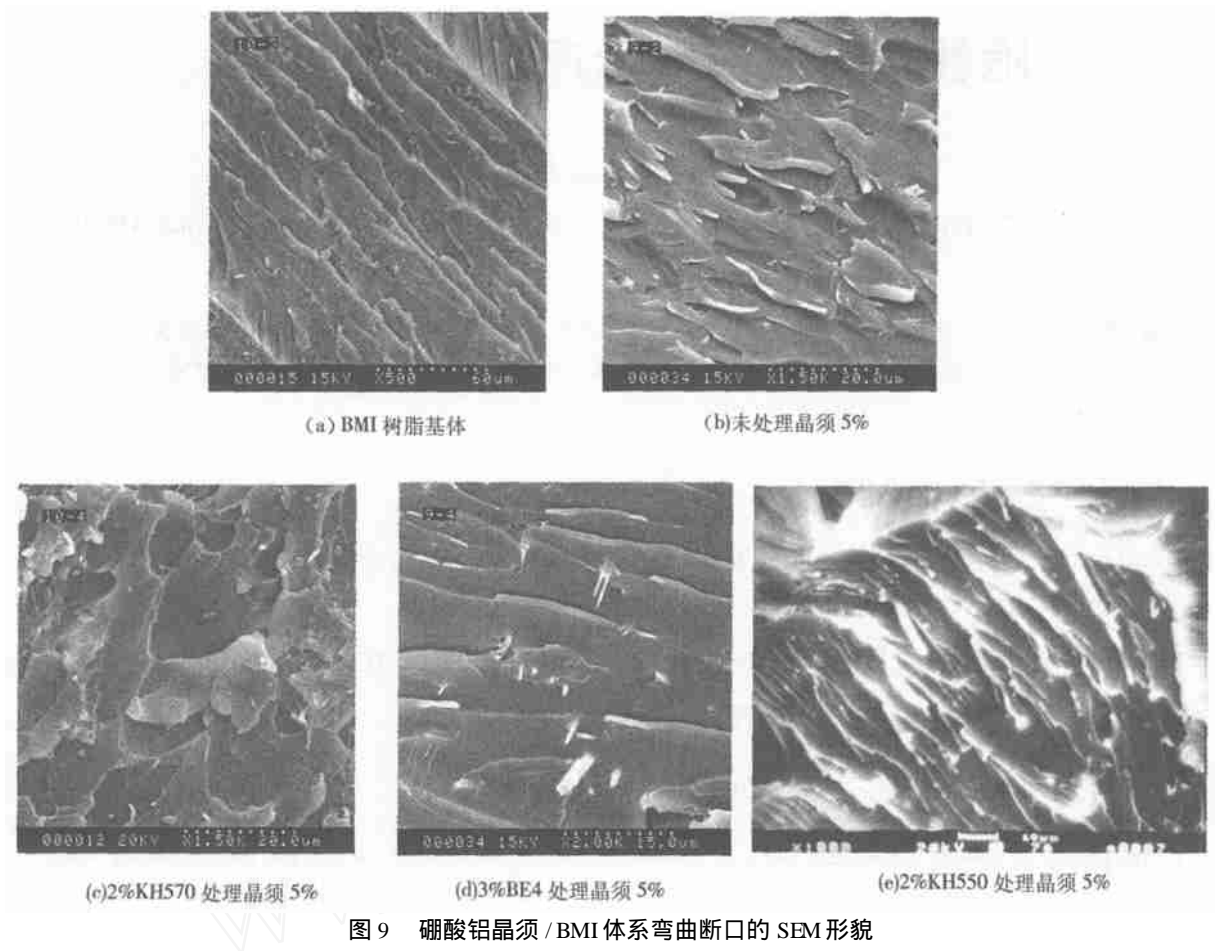
3 结 论

1) 实验合成的硼酸酯偶联剂对硼酸铝晶须/双马树脂体系具有更好的偶联效果,当晶须含量为 3% 时,材料的弯曲强度从树脂基体的 118.0 MPa 提高到 146.4 MPa,弯曲模量随晶须含量的增大逐渐增大;

2) 合成的硼酸酯 BE4 较 BE3 对体系的改性效果明显,BE4 的最佳用量为晶须用量的 3%;

3) 材料热变形温度随晶须含量增加逐渐提高,当晶须含量为 20% 时,HDT 从基体的 266 提高至 285;

4) 经 BE4 处理的晶须与树脂基体具有更好的界面粘接,使材料显示出更好的综合性能.



参考文献:

- [1] 毕刚, 吴人洁, 施忠良, 等. 硼酸铝晶须增强铝基复合材料的研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(3): 18 - 22.
- [2] 丁冬雁, 张文龙, 王德尊, 等. 硼酸铝晶须增强 6061 铝复合材料的界面改性[J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 34 - 37.
- [3] 潘金生, 陈永华. 晶须及其应用[J]. 复合材料学报, 1995, 12(4): 1 - 7.
- [4] PERSSON ANDERS L, BERTILSSON HANS. Viscosity difference as distributing factor in selective absorption of aluminum borate whiskers in immiscible polymer blends[J]. Polymer, 1998, 39(23): 5633 - 5642.
- [5] PERSSON ANDERS L, BERTILSSON HANS. Morphological effects in SAN - PA6 blends induced by aluminum borate whiskers[J]. Composite Interfaces, 1996, 3(4): 321 - 332.
- [6] PERSSON ANDERS L, SCHREIBER H P. Bulk to interface transition in polyamide 6 compounds with high filler content[J]. J of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1997, 35(15): 2457 - 2464.
- [7] ZHANG Y, C A PICKLES, CAMERON J. The production and mechanical properties of silicon carbide and alumina whisker-reinforced epoxy composites[J]. J of Reinforced Plastics and Composites, 1992, 11(10): 1176 - 1186.
- [8] JANG B Z, LIAU J Y, HWANG L R, et al. Structure-properties relationships in thermoplastic particulate and ceramic whisker-modified epoxy resins[J]. J of Reinforced Plastics and Composites, 1989, 8: 312 - 331.

(编辑 吕雪梅)