

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.009

SiC 改性氰酸酯树脂 / 三甲氧基乙烯基硅烷材料的制备

祝保林¹, 周胜波², 杨强¹

(1. 渭南师范学院化学与材料学院, 陕西渭南 714099; 2. 广西交通科学研究院有限公司结构与材料重点实验室, 南宁 530007)

摘要: 采用三甲氧基乙烯基硅烷偶联剂 (A-171) 对 SiC 粉体进行表面改性, 制备了氰酸酯 (CE)/SiC 复合材料。研究了 SiC 含量对复合材料的静态力学性能、电绝缘性能、导热性能和摩擦性能的影响, 以扫描电子显微镜对材料的断面形貌进行了观察。结果表明: 适量 SiC 粉体的引入能有效改善 CE 复合材料的静态力学性能、耐磨性和导热性能, 且复合材料仍保持良好电绝缘性能。当 SiC 粉体含量为 8% 时, 复合材料冲击强度为 15.81 kJ/m², 比纯 CE 提高了 89.6%; 当 SiC 粉体含量为 6% 时, 复合材料弯曲强度为 136.68 MPa, 比纯 CE 提高了 67.6%; 当 SiC 的质量分数在 8% 时, 复合材料的导热系数达到 1.28 W/(m·K), 增大 4.6 倍; 复合体系的介电常数随 SiC 的质量分数增大而增大, 但 SiC 粉体含量在 10% 以内时, 复合材料仍能保持良好的电绝缘性能。当 SiC 的质量分数在 8% 时, 复合材料的摩擦系数为 0.26, 比纯 CE 降低 43.5%; 当 SiC 的质量分数在 7% 时, 复合材料的磨损率为 1.21 × 10⁻⁶ mm³/(N·m), 比纯 CE 耐磨性提高了 77.5%。从综合性能考虑, 当复合体系中经 A-171 表面处理后的 SiC 粉体含量在 8% 时, 复合材料性能最佳。

关键词: 氰酸酯树脂; 碳化硅粉体; 力学性能; 导热系数; 介电常数; 耐摩擦性能

中图分类号: TQ323.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0044-07

Preparation of Composites of Cyanate Ester Resin / Trimethoxy Vinyl Silane Modified by Silicon Carbide

Zhu Baolin¹, Zhou Shengbo², Yang Qiang¹

(1. College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China; 2. Guangxi Transportation Research & Consulting Co., Ltd, Key Laboratory of Road Structure and Materials of Guangxi, Nanning 530007, China)

Abstract: The cyanate ester resin / silicon carbide composite was prepared by surface modification of silicon carbide powder (SiC) with trimethoxy vinyl silane coupling agent (A-171). The effects of SiC content on the static mechanical properties, electrical insulation properties, thermal conductivity and friction properties of the composites were studied. The fracture morphology of the composites was observed by scanning electron microscope. The results show that the addition of appropriate amount of SiC powder can effectively improve the static mechanical properties, wear resistance and thermal conductivity of cyanate ester composites, and the composites still maintain good electrical insulation properties. When the content of SiC powder is 8%, the impact strength of the composite is 15.81 kJ/m², 89.6% higher than that of pure CE. When the content of SiC powder is 6%, the flexural strength of the composite is 136.68 MPa, 67.6% higher than that of pure CE. When the content of SiC powder is 8%, the thermal conductivity of the composite is 1.28 W/(m·K), 4.6 times higher than that of pure CE. The dielectric constant increases with the increase of the mass fraction of SiC, but when the content of SiC powder is less than 10%, the composite can still maintain good electrical insulation performance. When the mass fraction of SiC is 8%, the friction coefficient of the composite is 0.26, 43.5% lower than that of pure CE. When the mass fraction of SiC is 7%, the wear rate of the composite is 1.21 × 10⁻⁶ mm³/(N·m), which is 77.5% higher than that of pure CE. Considering the comprehensive properties, when the content of SiC powder treated by A-171 is 8%, the composite has the best properties.

Keywords: cyanate ester resin; silicon carbide powder; mechanical property; thermal conductivity; dielectric constant; friction resistance

基金项目: 广西科技厅重点研发计划项目 (桂科 AB17292032), 西部军民融合技术产业发展研究院项目 (18JMR53), 渭南师范学院重点项目 (17YKF03)

通讯作者: 祝保林, 教授, 主要从事复合材料、纳米材料及功能材料的研究 E-mail: zhubaolin1975@163.com

收稿日期: 2018-08-08

引用格式: 祝保林, 周胜波, 杨强. 氰酸酯树脂 / 三甲氧基乙烯基硅烷改性 SiC 材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):44-50.

Zhu Baolin, Zhou Shengbo, Yang Qiang. Preparation of composites of cyanate ester resin / trimethoxy vinyl silane modified by silicon carbide [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):44-50.

双酚 A 氰酸酯树脂 (CE) 作为一种高性能热固性树脂,与环氧树脂、聚氨酯并列,成为复合材料应用方面的三大基础高分子基体材料。虽然 CE 树脂自身性能较优异^[1-2],但其自身韧性差,耐磨性低,导热性能不佳等缺点,仍限制了其应用领域。随着生产的发展,对新型材料各方面性能的要求越来越苛刻,也越来越严格,CE 树脂自身缺陷已难以满足新型材料的要求,所以对 CE 树脂的改性,已成为该领域研究的热点^[2]。超细 SiC (微米级别) 粉体自身的硬度、导热性能、抗氧化性、电绝缘性都十分优异。所以,在开发新型绝缘、导热性聚合物基复合材料时,得以作为第二项填料被广泛应用^[3-6]。据文献报道,开发新型绝缘、导热性聚合物基复合材料时被用作高分子基体的有机基体主要有:环氧类树脂^[3-4]、聚对苯二甲酸乙二酯 (聚乙烯)^[5]、电木^[6]等。笔者以双酚 A 型 CE 树脂做基体,超细 SiC 粉体为第二相 (导热填料),制备了 CE/SiC 浇铸体复合材料系列板材,研究了第二相引入量对复合材料浇铸体板材在力学、导热、电绝缘、耐热等性能等方面的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CE 树脂:分析纯,扬州天启新材料股份有限公司;

SiC 粉体:分析纯,粒径 120~160 μm ,潍坊邦德特种材料有限公司;

环氧树脂:E-51,分析纯,南通星辰合成材料有限公司;

三甲氧基乙烯基硅烷偶联剂:A-171,分析纯,上海耀华化工厂;

丙酮:分析纯,西安试剂厂;

二月桂酸二丁基锡 (DB):分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

摩擦试验机:DMS-XL112 型,武汉祥龙摩擦材料有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM):Sigma500 型,德国蔡司公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:DSC2500 型,美国 TA Instruments 公司;

导热系数测试仪:DRL-III 型,湘潭仪器仪表有限公司;

高频 Q 表:AS2853 型,上海爱仪电子有限公司;

均质分散机:FJ-200 型,50~23000 r/min,上海标本模型厂;

材料试验机:XCL-40 型,德国莱比锡公司;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海琅环实验设备有限公司;

可调砂轮切割机:自制。

1.3 SiC 粉体的界面处理

取 100 mL 磨口三颈瓶,加入 95% 的乙醇 50 mL,2 g 大分子硅烷偶联剂 A-171,室温匀速搅拌,确保硅烷偶联剂水解完全后,再定量加入 SiC 粉体 (经 110 $^{\circ}\text{C}$,烘干 60 min),升温至 65 $^{\circ}\text{C}$,恒温油浴搅拌 120 min,自然冷却至室温后,过滤、纯水洗涤、80 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥,得经 A-171 改性 (表面有机化) 的 SiC 粉体,表面改性的目的在于:经乳液聚合后,A-171 与 SiC 粉体表面残键发生键合,使 A-171 有机链段通过乳液聚合,接枝于 SiC 粉体表面,即在 SiC 粉体表面生成一层有机壳层,根据“相似相溶原理”,以便后期复合材料制备过程中减弱相分离,有利于无机粉体在有机基体中的分散。

1.4 CE/SiC 复合材料的制备

在 100 mL 的三颈瓶中,加入 CE 单体粉末 50 g,E-51 环氧树脂 0.25 g,DB 引发剂 0.15 mL,80 $^{\circ}\text{C}$ 油浴熔融得澄清无色透明液体,定量加入不同质量分数的改性 SiC 粉体,以均质搅拌器分散 15 s,升温至 115 $^{\circ}\text{C}$,恒温搅拌 40 min,此时三颈瓶内体系达到特定黏稠度 (平板小刀法拉丝实验,拉丝长度达到 20 cm),停止加热,加入丙酮 5.0 mL,搅拌稀释,降低黏度,再将三颈瓶内体系定量转入经预热 (模具提前预热至 85 $^{\circ}\text{C}$ 备用) 后的自制模具。将模具转入真空恒温箱,90 $^{\circ}\text{C}$ ~95 $^{\circ}\text{C}$ 下,抽尽稀释剂丙酮 (模具内无密集小气泡上升,出现大气泡缓慢上升即可)。按如下工艺实现固化:95 $^{\circ}\text{C}$ / 120 min + 110 $^{\circ}\text{C}$ / 120 min + 115 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min + 130 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min + 150 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min + 180 $^{\circ}\text{C}$ / 60 min + 200 $^{\circ}\text{C}$ / 30 min。

自然冷却后,取出板材,按照国标 GB/T 2570-1995,2571-1995 裁割浇铸体板材,干燥备用。

1.5 性能测试

(1) 力学性能。

将复合材料浇铸体板材裁割成长 6 cm、宽 1 cm、厚 0.4 cm (精确尺寸需要以游标卡尺测量) 样条,按照 GB/T 2570-1995 检测;将浇铸体板材裁割成长 3 cm、宽 1 cm、厚 0.4 cm (精确尺寸需要以游标卡尺测量) 的样条,按照 GB/T 2571-1995 检测^[2]。

(2) SEM 观察。

对纯 CE 及复合材料浇铸体板材的新鲜断面,先以氩离子束轰击,形成镜面,保留新鲜断面真实孔隙。真空状态下,再在断面表面镀 1020 nm 厚的金膜,以扫描电子显微镜观察材料断口形貌及区域的脆断面。

(3) 导热性能。

按 ASTM D5470-2006 标准,测定复合材料的导热系数。

(4) 介电性能。

以高频 Q 表,按 GB/T 5653-2008 测定复合材料的介电常数,测试频率为 10 MHz。

(5) 摩擦、磨损性能。

测定前对纯 CE 浇铸体板材和复合材料浇铸体板材的预处理:测定前,以超细专用砂纸研磨偶件和试样板材,进行表面抛光后,再以特殊清洗剂将抛光面清洗、烘干后备用。

摩擦性能测试按 GB/T 3960-2016 进行测试。

(6) DSC 测定。

按照 GB/T19466.1-2004 测定复合材料放热峰数据。气氛为高纯 N_2 ,升温速率为 $10^\circ C/min$ 。

2 结果与讨论

2.1 SiC 用量对固化反应的影响

表 1 为 CE/SiC 复合材料 DSC 数据测试中的峰顶温度, SiC 含量为 0~10% 时, CE/SiC 复合材料依次标注为 0[#]~10[#]。由表 1 可知,随第二相(改性 SiC 粉体)含量递增,峰顶温度呈现下降趋势,当第二相含量为 10% 时,固化温度由 $297.6^\circ C$ 降为 $249.2^\circ C$,下降 16.3%,表明第二相粉体的引入,对基体树脂固化具有催化作用,有利于 CE 树脂自身的固化。这种促进作用主要来自以下方面: SiC 粉体由于粒径小,表面不饱和残键较多, SiC 粉体虽然经 A-171 改性,实现了表面有机化,但 SiC 粉体表面的 Si-C 残键仍未被完全饱和, SiC 粉体表面仍存在着一定量的 Si-C 残键,这些不饱和键的存在起到了诱导引发作用,导致 CE 树脂单体的聚合温度降低,有利于 CE 单体聚合^[7]。

表 1 CE/SiC 复合体系固化过程的 DSC 数据 $^\circ C$

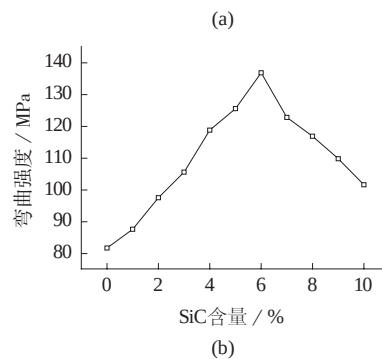
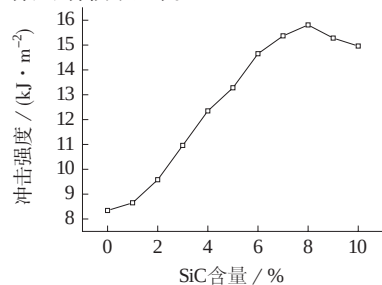
项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
峰顶温度	297.6	291.5	276.8	269.4	265.3	261.2	258.4	256.3	254.21	252.02	249.2

2.2 SiC 含量对复合材料静态力学性能的影响

新型复合材料能否得以推广应用,力学性能至

关重要,实验首先对复合材料的冲击强度和弯曲强度进行了测试。

图 1 是复合材料的冲击、弯曲强度随 SiC 粉体含量的变化曲线。可知,随 SiC 粉体浓度的增加,复合材料的冲击、弯曲强度均出现先增后减的趋势。对于 CE/SiC 复合材料,当 SiC 粉体的含量为 8.0% 和 6.0% 时,冲击、弯曲强度分别达最大值。冲击强度达到 $15.81 kJ/m^2$ (纯 CE 冲击强度为 $8.34 kJ/m^2$),与 CE 纯板材相比,提高了 89.6%。弯曲强度在 SiC 粉体含量为 6% 时最大,达到 136.68 MPa (纯 CE 弯曲强度为 81.56 MPa),比纯 CE 提高了 67.6%。分析其原因,冲击、弯曲强度得到提高的关键在于^[8]: (1) 当 SiC 粉体含量低于 8% (弯曲强度低于 6%) 时,由于 SiC 粉体预先经过乳液接枝,表面部分实现有机化,有利于其在有机高分子基体中分散,可引入更大量的 SiC 粉体; (2) SiC 粉体表面的接枝有机链段促进并参与了高分子树脂基体内三嗪环的形成有效延长了有机链段的长度,有效降低了基体树脂的交联密度,促进了冲击、弯曲强度的提高; (3) SiC 粉体表面的乳液接枝的有机链段与 CE 基体通过逾渗效应实现键合和缠绕,而不会阻断基体 CE 树脂单体自身三嗪环的聚合,同步实现了复合材料的增强增韧目的。



a—冲击强度; b—弯曲强度

图 1 复合材料的静态力学性能

相反,当 SiC 粉体含量高于 8% (弯曲强度含量高于 6%) 时,随其含量的增加, SiC 粉体对 CE 基体

本体聚合产生影响,不仅阻碍了基体树脂内三嗪环的交联,而且限制了基体高分子有机碳链的延长,宏观体现为力学性能反而下降。因此,可推断: SiC 粉体的引入量在 6%~8% 之间时,可改善复合材料力学性能,实现增韧。

微观形貌上,断裂面分为脆性断裂面和韧性断裂面两种。脆性断裂面表现为河流状形貌,即断裂面较平滑,韧窝虽有出现,但较浅,韧窝边沿基本观察不到塑性形变,此时复合材料浇铸体板材力学性能较差;韧性断裂面表现为断裂面上出现大量韧窝,韧窝自身较深,分布均匀,韧窝周边可明显观测到塑性形变,此时复合材料浇铸体板材力学性能优良^[9]。

图 2 为纯 CE 基体及在冲击、弯曲性能最佳点上的 CE/SiC 浇铸体板材的 SEM 图。

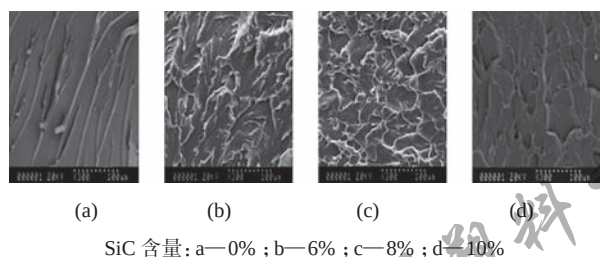


图 2 CE/SiC 粉体复合材料的 SEM 图

由图 2 可看出,纯高分子树脂 CE 基体的断面(图 2a)较平整,为典型的脆性断裂河流状形貌,韧窝尚未出现,塑性形变基本观测不到,符合银纹断裂机理^[4]。在 CE 中引入 SiC 粉体后,断面微观形貌明显改变,图 2b 中 SiC 粉体含量为 6%,可归属为高分子基体微晶界面脱粘导致的滑移而形成的孔隙(即韧窝出现),韧窝边缘及表层粗糙、深浅不一、尺寸较大,韧窝周边已经呈现塑性形变痕迹,为韧性断裂。在图 2c 上(SiC 粉体含量为 8%),断面上韧窝的密度、深度和均匀度与图 2a 相比,变化巨大,为理想韧性断裂微观形貌。原因在于,一方面,当浇铸体板材承受外加载荷时, SiC 粉体周边,首先会形成应力集中区^[10],位错线延伸过程中,由于受到 SiC 粉体阻碍,导致位错线绕位,从而实现外加载荷能量的耗散。另一方面,由于 SiC 粉体经过了表面有机化处理,表面存在大量不饱和有机残键,从而使基体树脂相与 SiC 粉体添加相之间易发生化学键合作用,强化了两相间的界面作用,减弱了相分离。所以,在外加载荷施加过程中,两相间作用力较强,致使界面间化学键拉伸,导致 SiC 粉体周边基体的塑性形变,此过程中耗散外加载荷能量较大,有效改善了复

合材料的力学性能^[11]。

当纳米 SiC 粒子含量大于 8% 时,浇铸体板材内部的位错滑移数量上升,当大量位错塞积时,塞积点会出现应力集中,造成复合材料浇铸体板材内部产生“银纹”;“银纹”的相互贯通和加深,导致复合材料浇铸体板材内部出现“裂纹”;外加载荷继续增大,又导致“裂纹”的加深和贯通,最终导致浇铸体板材断裂^[12]。如图 2d 所示,浇铸体板材微观形貌上,韧窝数目不仅减少,而且韧窝又开始变浅并不均匀。说明复合材料体系对于纳米 SiC 粒子的容纳,有特定的上限(纳米 SiC 粒子含量应低于 8%),超过该上限,复合材料性能又开始下降。所以对于 CE 基体中引入经表面处理的纳米 SiC 粒子时,纳米 SiC 粒子含量在 6%~8% 之间,可提高复合材料的静态力学性能。

2.3 SiC 含量对复合材料导热性能的影响

图 3 为 CE/SiC 复合材料导热系数随 SiC 粉体含量的变化曲线。

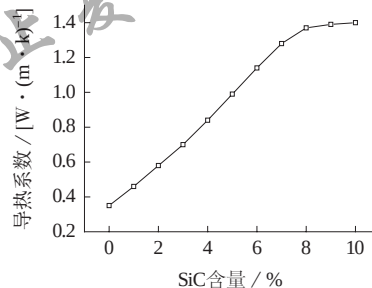


图 3 SiC 粉体含量不同时 CE/SiC 复合材料导热系数

由图 3 可知,随第二相引入量的增加,复合材料固化板材的导热系数呈现出递增趋势,当 SiC 粉体的质量分数达到 8% 时,复合材料的导热系数为 1.28 W/(m·K),比纯 CE 树脂[导热系数为 0.28 W/(m·K)]提高了 120.6%。第二相含量为 8% 时,也是复合材料浇铸体板材导热系数变化率的转折点,当第二项含量超过 8% 时,复合材料浇铸体板材的导热系数增大趋势变缓。分析造成此现象的原因,在于当第二相粉体开始引入至含量较低时,复合材料浇铸体固化板材中,连续相为高分子基体树脂,第二相 SiC 粉体为分散相。此阶段,导热介质主要为高分子树脂基体,而高分子基体导热性能较差,导热系数较低。随第二相引入量的增加,第二相粉体之间由于引入量的增加,会相互接触,形成良好的导热通道(SiC 粉体自身导热性能良好)决定了当第二相含量在 8% 之前,导热系数增长率较大^[13]。虽然

随经表面有机化处理后的 SiC 粉体含量增大,体系导热系数持续增大,但在 8% 以后,增大幅度不大,所以结合力学性能考虑,复合体系中 SiC 粉体含量在 8% 时力学性能和导热性能均达到最佳。

课题组采用麦克斯韦模拟方程 (Maxwell)^[7] 对复合材料浇铸体板材料导热系数的变化率进行数学模拟。方程表达式如 (1) 所示:

$$\lambda_c = \lambda_p \frac{[2\lambda_p + \lambda_f + 2v_f(\lambda_f - \lambda_p)]}{[2\lambda_p + \lambda_f - v_f(\lambda_f - \lambda_p)]} \quad (1)$$

其中, λ_c , λ_p , λ_f 分别代表浇铸体复合材料板材、高分子有机纯基体及引入的第二相的导热系数,为引入第二相无机相质量分数。

经计算,结果表明:第二相引入量在转折点 (8%) 之前,理论计算的导热系数数值与实测导热系数数值基本一致,第二项的引入量超过转折点 (8%) 之后,理论计算的导热系数数值与实测导热系数数值偏离较大。原因归结于当第二相粉体含量超过转折点 (8%) 之后, SiC 粉体微粒间通过物理接触,实现热传导,形成导热通道,不再满足 Maxwell 方程的假设条件。

2.4 SiC 含量对 CE/SiC 复合材料介电常数影响

图 4 为 CE/SiC 复合材料介电常数随 SiC 含量的变化曲线。

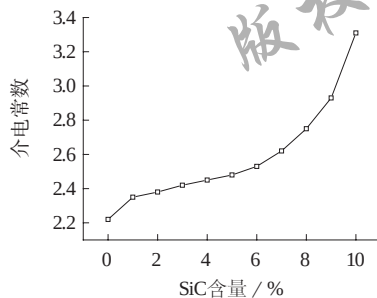


图 4 不同 SiC 含量时 CE/SiC 复合材料的介电常数

由图 4 可知,随 SiC 引入量的递增介电常数呈现递增趋势。在研究范围内,当第二相引入量质量分数为 10% 时,浇铸体板材的介电常数达到最大,为 3.31,相对于其它导体来说,仍处于较低值,仍具有良好的绝缘性。使复合材料浇铸体板材保持电绝缘性的原因,在于基体树脂自身的介电常数较低 ($\epsilon \approx 2.2$),第二相 (SiC 粉体) 自身的介电常数 ($\epsilon \approx 5$) 虽然比较大,但由于第二项的质量分数最大仅引入 10%,引入第二相后,虽然由于界面极化导致浇铸体板材的介电常数有所增加,但由于第二相引入量有限,使浇铸体板材仍具有良好的电绝缘性。所以,由

数据可知,在力学性能最佳点 (SiC 粉体含量在 8% 时,介电常数为 2.76,比纯 CE 增大 25.5%), CE/SiC 复合材料仍具有良好的电绝缘性能。

2.5 SiC 含量对 CE/SiC 材料摩擦系数影响

表 2 是摩擦系数随 SiC 粉体含量的变化数据。SiC 粉体的引入,降低了 CE/SiC 复合材料体系的摩擦系数。SiC 粉体含量为 8% 时, SiC/CE 复合材料体系的摩擦系数最小,仅为 0.26,比纯 CE 降低了约 43.5%。

表 2 不同 SiC 含量时 CE/SiC 复合材料的摩擦系数

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
摩擦系数	0.45	0.43	0.40	0.37	0.35	0.31	0.28	0.26	0.27	0.29

Boeden 理论^[14]认为:摩擦实验开始的初期,摩擦组件表面 (对摩钢环表面) 与测试面 (复合材料固化物表面) 属于嵌入式对接。即摩擦组件表面与待测试面仅存在少数凸点间的接触,而且是摩擦组件表面的凸峰刺入测试面 (摩擦组件表面硬度大)。测试外加载荷恒定后,由于摩擦组件表面与测试面属于嵌入式对接初始仅存在嵌入式对接,接触面之间嵌入式对接产生的犁沟力作为摩擦阻力,导致初始摩擦系数较大,摩擦阻力转化为接触面间的热能。又由于基体为有机体,属热不良导体,随测试时间延长,热能在接触面表面积累,接触面温度上升,导致复合材料测试面表层软化,即复合材料测试面表层由测试前的刚性玻璃态转化为高弹态或黏流态,产生塑性变形,塑性形变产生后,摩擦组件表面与复合材料测试面之间实际接触面面积增大,脱离了“嵌入式对接”接触模式,进入“黏流层”接触模式。嵌入式对接接触模式与黏流层接触模式是一对相互“矛盾”的作用。一方面嵌入式对接产生犁沟力及黏流层接触模式产生黏着力,两者导致体系摩擦系数递增。另一方面,复合材料测试面温度达到复合材料黏流态温度时,在复合材料测试面表面会生成黏流层,黏流层的生成又有利于摩擦系数降低,两者处于一对矛盾体中,并最终达到平衡后,宏观摩擦系数数值趋于稳定。也就是说,黏流层生成后,黏流层容易向对摩擦组件面进行依附和转移,在摩擦组件表面生成黏流态转移膜。黏流态转移膜的生成,既改变了摩擦组件表面粗糙度,又转换了摩擦组件表面与复合材料测试面的摩擦形式,两者协同作用,促使体系摩擦系数降低,并最终趋于稳定。

图 5 是黏流态转移膜的 SEM 图。图 5a 为纯 CE 基体树脂的转移膜,该转移膜较厚,整体不均,犁

沟明显,易剥离,剥离掉落部分存在于测试体系的摩擦面上,测试过程中,造成二次磨损,对于改善体系摩擦系数不利;图 5b 中,成形的转移膜较薄,分布均匀,有利于附着,故比图 5a 要好。缺点在于由于转移膜较薄,对摩擦面覆盖不均匀,存在部分裸露的第二相,较浅的犁沟磨损仍能被观测到;图 5c 效果最佳,生成的转移膜厚薄合适,致密均匀,不易剥离。所以,当第二相引入量为 8% 时,复合材体系摩擦系数改善幅度最大,耐摩擦性能最佳。



(a) (b) (c)
SiC 含量: a—0%; b—6%; c—8%

图 5 材料对磨钢环表面的 SEM 微观形貌

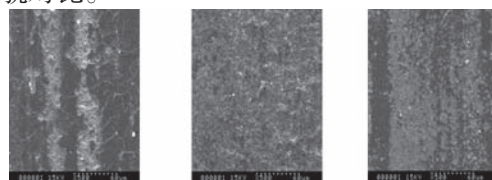
2.6 SiC 含量对 CE/SiC 复合材料磨损率的影响

表 3 列出纳米 SiC 含量对复合材料磨损率的影响。由表 3 可知,当经过大分子偶联剂 A-171 表面处理后的 SiC 粉体含量为 7% 时,CE/SiC 复合材料浇铸体磨损率降至最低,为 $1.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,浇铸体板材耐磨性相对于纯树脂基体浇铸体板材提高 77.5%。

表 3 SiC 不同含量时 CE/SiC 复合材料的磨损率

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
磨损率 / [$\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$]	3.41	2.47	1.66	1.47	1.35	1.29	1.17	1.22	1.23	1.26

SiC 含量为 8% 时,复合材料磨损率得以改善的原因为:复合材料浇铸体板材的磨损机理发生了改变。复合材料中,第二相 SiC 引入后,要发挥摩擦学作用,就要求在复合材料制备过程中,第二相必须以合适的分散度和适当的比例均匀分散于高分子基体内部^[15]。图 6 为纯树脂基体浇铸体板材磨损面与复合材料浇铸体板材磨损面(放大 500 倍)的微观形貌对比。



(a) (b) (c)
SiC 含量: a—0%; b—6%; c—8%

图 6 CE 树脂及其复合材料的磨损面

由图 6 可知,由于纯树脂基体固化后,内部会聚合生成大量的三嗪环结构,导致纯树脂基体固化产物宏观性质为硬度高、交联密度大,施加摩擦载荷时,摩擦接触部位黏流层难以生成,测试面塑性形变小,摩擦组件表面难于生成黏流态转移膜,测试面部位易发生基体剥离,所以图 6a 能明显观测到鱼鳞状剥落条纹,主要表现为犁削磨损。图 6b 鱼鳞状剥离虽有减弱,但表层脱落现象、犁沟印痕依然存在。原因在于:首先,第二相(SiC 粉体)虽经表面有机化处理,但两相间仍存在相分离现象,导致生成的黏流层与树脂基体之间的附着度仍不牢固,同时,黏流层内剥离的第二相无机 SiC 刚性粒子,由于摩擦运动,重新随机聚集分布于测试面表层,测试过程中对待测试板材造成二次磨损,主要表现为犁削磨损。其次,剥离的第二相无机 SiC 刚性粒子自身基本为球形粒子,在承受外加载荷时,可部分将滑动摩擦转变为滚动摩擦。这样,无机 SiC 刚性粒子在摩擦面的随机聚集、滚动,又起到了一定的润滑作用。所以,在相互矛盾的“协同作用”之下,体系将最终达到平衡,微观表现为犁削磨损为主,粘着磨损为辅。

图 6c 中,微观形貌表现为粘着磨损为主导,同时存在微弱的犁削磨损。分析其产生的机理,有以下原因:首先,引入的第二相粒子,在引入前其表面已经乳液聚合,大分子偶联剂 A-171 的有机连段与 SiC 粉体表面残键发生键合,使 A-171 有机连段接枝于 SiC 粉体表面,即在 SiC 粉体表面生成一层有机壳层,根据“相似相溶原理”改善了无机-有机两相相界面的相容性,减弱了由于相容相差导致的相分离和剥落现象。其次,当引入第二相无机相时,两相间由于发生了键合,体系内部分区域阻断了三嗪环的形成,降低了交联密度,延长了有机碳链长度,使复合材料浇铸体板材硬度下降、韧性增强。即有利于复合材料测试面黏流层的生成,也有利于黏着态转移膜在对磨钢环内表面的附着,使待测复合材料摩擦面的微观形貌表现为粘着磨损为主导,犁削磨损为辅,改善了体系的磨损性能,提高了复合材料的耐磨性。

由上述讨论可知,当经过大分子硅烷偶联剂 A-171 表面处理的 SiC 粉体含量在 8% 时,实测数据与理论分析结果一致,复合体系的耐磨损性能达到最佳。

3 结论

(1) 采用硅烷偶联剂 A-171 对 SiC 粉体进行了

表面有机化处理, SiC 粉体对 CE 树脂固化反应具有一定促进作用。

(2) 经大分子硅烷偶联剂 A-171 处理后的 SiC 粉体的引入,能有效改善 CE/SiC 复合材料的力学性能、导热性能和电绝缘性能。当 SiC 粉体含量为 8% 时,复合材料冲击强度为 15.81 kJ/m^2 ,比纯 CE 提高了 89.6%;当 SiC 粉体含量为 6% 时,复合材料弯曲强度为 136.68 MPa,比纯 CE 提高了 67.6%;当 SiC 的质量分数在 8% 时,复合材料的导热系数达到 $1.28 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,增大 4.6 倍;复合体系的介电常数随 SiC 的质量分数增大而增大,但 SiC 粉体含量在 10% 以内时,复合材料仍能保持良好的电绝缘性能。

(3) 经大分子硅烷偶联剂 A-171 处理后的 SiC 粉体的引入,能有效改善 CE 复合材料的耐摩擦性能。当 SiC 粉体含量为 8% 时,复合材料的摩擦系数为 0.26,比纯 CE 降低了 43.5%;当 SiC 粉体含量为 7% 时,复合材料的磨损率为 $1.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,耐磨性相对于纯 CE 提高 77.5%。

参考文献

- [1] Yuan Liang, Liang Guozheng, Gu Aijuan. The thermal and dielectric properties of high performance cyanate ester resins/microcapsules composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(1):84-90.
- [2] Zhang Hongying, Zhang Xiaojuan, Chen Min, et al. Effect of the filler structure of carbon nanomaterials on the electrical and rheological properties of epoxy composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(6):3 366-3 372.
- [3] Gu Jiang, Zhang Qin, Dang Jifeng, et al. Thermal conductivity epoxy resin composites fill with boron nitride[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(6):1 025-1 028.
- [4] Jung-Pyo Hong, S W Yoon, T Hwang, et al. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers[J]. Thermochimica Acta, 2012, 537:70-75.
- [5] Zhou Wenying, Shi Qi, Quan Anmin, et al. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites[J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(10):1 863-1 873.
- [6] Yuan Feng, Zhang Hong, Li Xiaoli, et al. Synergistic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 53:137-144.
- [7] Hamerton I, Takeda S. A study of the polymerization of novel cyanate ester/acrylate blends[J]. Polymer, 2000, 41(5):1 647-1 656.
- [8] 杨金水,李娟,魏凯耀. 石英/双酚 E 型氰酸酯复合材料的制备与性能 [J]. 国防科技大学学报, 2016, 38(1):26-33.
Yang Jinshui, Li Juan, Wei Kaiyao. Preparation and properties of quartz fiber/bisphenol-Eisocyanate ester composites[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2016, 38(1):26-33.
- [9] 周琪,钟永辉,陈星等. 石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2014, 34(2):255-262.
Zhou Qi, Zhong Yonghui, Chen Xing, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano- TiO_2 composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica composites, 2014, 34(2):255-262.
- [10] Prokopec R, Humer K, Maix R K, et al. Characterization of advanced cyanate ester/epoxy insulation systems before and after reactor irradiation[J]. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(2):227-233.
- [11] 朱婷,胡德安,王毅刚. PMMA 材料裂纹动态扩展及止裂研究 [J]. 应用力学学报, 2017, 34(2):230-238.
Zhu Ting, Hu Dean, Wang Yigang. Study on dynamic crack propagation and arrest of PMMA materials[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2017, 34(2):230-238.
- [12] 管公顺,王少恒,成方圆. 不同加载应变率下有机玻璃的压缩破坏与力学行为 [J]. 航空材料学报, 2012, 32(6):96-101.
Guan Gongshun, Wang Shaoheng, Cheng Fangyuan. Compression failure and mechanics behavior of PMMA under different loading strain rates[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6):96-101.
- [13] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛/氰酸酯基复合材料的研究 II: 固化动力学、静态、动态力学性能与耐热性能测试 [J]. 热固性树脂, 2015, 30(1):5-12.
Zhu Baolin. Study of Nd-doped anatase nano TiO_2 /cyanate ester composites II: Testings of curing kinetics, static mechanical properties, dynamic mechanical properties and heat resistances[J]. Thermosetting Resin, 2015, 30(1):5-12.
- [14] Bowden F P, Talbot D. Friction and lubrication of solids[M]. Beijing: China Machine Press, 1982.
- [15] 祝保林. 钕掺杂二氧化钛/氰酸酯树脂基复合材料的研究 III: 耐热、摩擦与介电性能测试 [J]. 热固性树脂, 2016, 31(2):9-16.
Zhu Baolin. Preparation and performance characterization of Nd-doped anatase titaniumdioxide/cyanate ester composites III: testings of heat resistance, friction and dielectric performance[J]. Thermosetting Resin, 2016, 31(2):9-16.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告