

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.002

CE/BMI/GO 复合材料的制备与性能^{*}

李朋博, 李铁虎

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要:以双马来酰亚胺树脂(BMI)预聚体改性氰酸酯树脂(CE)(CE/BMI)作为基体树脂,以氧化石墨烯(GO)作为增强体,通过浇铸成型工艺制备了CE/BMI/GO复合材料。研究了GO的质量分数对CE/BMI/GO复合材料力学和摩擦学性能的影响。结果表明,GO的加入有益于复合材料力学性能和摩擦学性能的提高。GO的质量分数为0.8%时复合材料获得最好的韧性和耐磨性。对比基体树脂,CE/BMI/GO复合材料的冲击强度和弯曲强度分别提高了33.6%和27.6%;摩擦系数和磨损率分别降低了22.5%和77.6%。

关键词:双马来酰亚胺;氰酸酯;氧化石墨烯;力学性能;摩擦学性能

中图分类号: TB 324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0006-04

Preparation and Properties of Cyanate Resin/Bismaleimide/Graphene Oxide Composite

Li Pengbo, Li Tiehu

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract : Cyanate resin (CE) modified by bismaleimide (BMI) pre-polymer (CE/BMI) was used as resin matrix, graphene oxide (GO) was used as reinforcer to prepare CE/BMI/GO composites by casting method. The influences of mass fraction of GO on the mechanical and tribological properties of the CE/BMI/GO composites were studied systematically. Results show that the addition of GO is beneficial to improve the mechanical and tribological properties of the composites. When the mass fraction of GO is 0.8%, the toughness and wear resistance of the composite are optimized. Compared with CE/BMI matrix, the impact and flexural strength of composite are increased by 33.6% and 27.6% respectively; and the frictional coefficient and wear rate are decreased by 22.5% and 77.6% respectively.

Keywords : bismaleimide; cyanate ester; graphene oxide; mechanical property; tribological property

氰酸酯树脂(CE)是一种具有良好介电性能、力学性能、耐化学腐蚀、收缩率低的工程塑料,被广泛地应用于航空航天、高频印刷电路板、高温胶粘剂等许多领域^[1-3]。双马来酰亚胺树脂(BMI)耐高温、耐湿热、耐辐射、尺寸稳定,且力学性能优良,作为耐高温胶粘剂、耐高温绝缘材料以及先进复合材料的树脂基体被广泛地应用于国防、电子、机械等工业领域^[4-6]。

BMI改性CE的固化物可通过共聚反应生成双马来酰亚胺三嗪树脂(BT树脂),BT树脂综合了BMI和CE的优点,不仅保持了两者的耐热性,而且吸湿率低、介电性能优良,是一种发展潜力极大的高性能树脂基体。但BT树脂的刚性结构导致其韧性较差,使其应用空间受到了一定程度的限制,因此对其进行增韧改性就显得尤为重要^[7-8]。作为一种新型的二维平面纳米材料,氧化石墨烯(GO)具有优异的力学、热学和电学性能,是一种复合材料的理想

增强材料,特别是GO的表面带有羧基、羟基基团和环氧基官能团,这些活性基团可使GO易于分散在聚合物基体中,吸附极性分子和极性聚合物的同时与其进行化学反应,形成分散均匀、界面结合优良的聚合物基GO复合材料^[9-12]。此外,GO本身具有优异的自润滑性能,以GO为增强体不仅可以有效改善聚合物基体的力学性能,还可以提高聚合物基体的抗摩擦耐磨损性能,获得综合性能优良的聚合物基复合材料^[13-14]。

笔者以BMI预聚体改性的CE为基体树脂,通过浇铸成型工艺制备了CE/BMI/GO复合材料,并研究了GO的质量分数对复合材料力学和摩擦学性能的影响。

^{*} 国家自然科学基金项目(51172184)

联系人:李朋博,在读博士,主要从事聚合物基纳米复合材料的研究

收稿日期:2016-03-02

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 型 CE : 工业品, 济南航空特种结构研究所;

BMI 预聚体: 工业品, 湖北峰光化学工厂;

GO : 西北工业大学颜红侠课题组;

硅烷偶联剂 (KH-560) : 分析纯, 湖北荆州江汉精细化学品公司;

丙酮: 分析纯, 西安三浦精细化工厂。

1.2 主要仪器及设备

电子天平: FA1004 型, 上海精密科学仪器有限公司;

真空干燥箱: DZ-1BC 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101A-1 型, 北京科伟永兴仪器有限公司;

冲击试验机: XCL-41 型, 德国莱比锡公司;

电子万能试验机: CMT7204 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

洛氏硬度仪: XHR-150 型, 上海联尔试验设备有限公司;

摩擦磨损试验机: MM-200 型, 宣华材料试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM): AMRAY-1000B 型, 美国 AMRAY 公司。

1.3 试样制备

称取一定质量的 CE 和 BMI (质量比为 2 : 1), 在烧杯中混并加热至熔融状态, 称取一定质量的 GO 加入丙酮溶液中, 并加入一定质量的 KH-560, 超声分散 30 min 后加入熔融的 CE/BMI 中, 在不断搅拌下升温至 120℃, 并在此温度下继续搅拌 30 min, 将大部分丙酮挥发出去, 在体系具有一定的黏度时, 倒入已于 140℃ 预热 1 h 以上的模具中, 再将其放入真空干燥箱中于 140℃ 抽真空约 1 h, 直至没有气泡冒出。取出模具, 放入鼓风干燥箱中以 130℃ / 1 h + 150℃ / 1 h + 180℃ / 2 h + 200℃ / 2 h 的工艺进行固化。最后冷却脱模得到 CE/BMI/GO 复合材料浇铸件, 在 220℃ 下后处理 4 h 后加工制成所需尺寸。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

洛氏硬度按 GB/T 3392.2-2008 测试, 选择 HRL 标尺;

摩擦磨损性能按 GB 3960-1983 测试, 载荷 196 N, 转速为 200 r/min, 测试 120 min ;

用 SEM 观察冲击断面和磨损面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 CE/BMI/GO 复合材料力学性能分析

图 1 示出 GO 含量对复合材料的冲击强度和弯曲强度的影响。从图 1 可以看出, GO 的加入可以有效地提高树脂基体的冲击强度和弯曲强度, 且在 GO 的质量分数为 0.8% 时达到最大值 13.52 kJ/m² 和 123.56 MPa, 比基体树脂分别提高了 33.6% 和 27.6%。当 GO 的质量分数继续增加至 1.0% 时, 复合材料的冲击强度和弯曲强度反而下降, 最主要的原因可能是添加量过多时 GO 容易发生团聚, 从而减弱了其与基体树脂之间的界面结合强度。

厚度为纳米级别的 GO 本身具有极大的比表面积, 在 CE/BMI/GO 复合材料中可以与基体树脂之间形成非常大的相界面面积; 同时, GO 表面带有活性官能团, 可以与基体树脂发生化学反应, 形成较强的界面结合, 起到更好的传递应力的作用; 另外, 偶联剂的表面处理可以使 GO 的分散性大大增加, 使材料在承受外力时受力均匀, 从而起到增强增韧的作用。

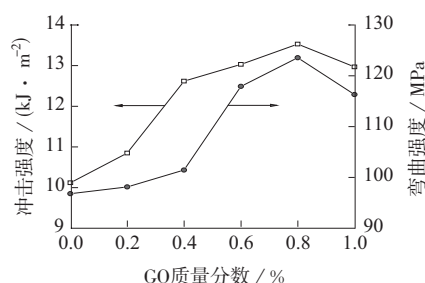
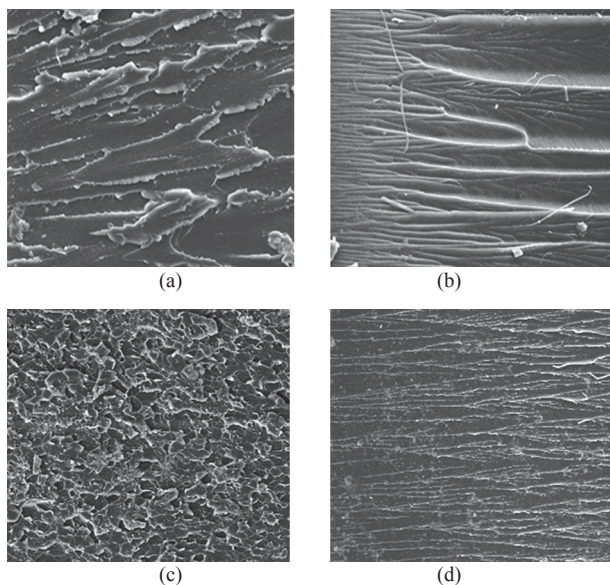


图 1 GO 含量对 CE/BMI/GO 复合材料冲击和弯曲强度的影响

2.2 CE/BMI/GO 复合材料断面形貌分析

利用 SEM 研究了 CE/BMI 基体树脂和 GO 质量分数为 0.8% 时 CE/BMI/GO 复合材料的冲击断面形貌, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, CE/BMI 的断裂面比较光滑, 单位面积上只有少量较大的韧窝, 表现出比较明显的脆性断裂。与之相比, 复合材料的断裂面更粗糙, 出现了大量韧窝, 如图 2c 所示; 另外, 复合材料断裂面河流状区 (图 2d) 的细纹明显要比 CE/BMI 断裂面的细密 (图 2b)。这说明复合材料在断裂的过程中产生了比其基体树脂更



a—CE/BMI, 韧带区; b—CE/BMI, 河流状区;

c—CE/BMI/GO, 韧带区; d—CE/BMI/GO, 河流状区

图2 CE/BMI和CE/BMI/GO复合材料的冲击断面SEM照片

多的微裂纹,这个过程中必然会吸收更多的能量。表现为复合材料韧性的增加。显然,这一现象是由于GO的加入引起的,GO的存在使复合材料在断裂过程中裂纹扩展受阻和钝化,不易发生破坏性开裂,起到增韧增强的作用。

2.3 CE/BMI/GO复合材料摩擦学性能分析

图3示出GO含量对CE/BMI/GO复合材料的摩擦系数和磨损率的影响。从图3可以看出,GO的加入可以有效地提高CE/BMI树脂基体的摩擦学性能,且在GO的质量分数为0.8%时,CE/BMI/GO复合材料的摩擦系数和磨损率达到最低值,分别为0.31和 $0.55 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。比基体树脂分别降低了22.5%和77.6%。随着GO的质量分数继续增加至1.0%,复合材料的摩擦系数和磨损率反而有一定程度的增加,这可能是因为过量的GO会在基体树脂中发生团聚,从而影响了基体树脂的交联网络结构,进而降低了基体树脂的摩擦学性能。

高分子材料的耐磨性能取决于:基体树脂本身

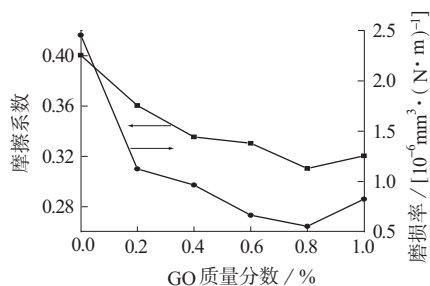


图3 GO含量对CE/BMI/GO复合材料摩擦系数和磨损率的影响

的润滑性能;增强体的润滑作用;基体和增强体之间的界面结合作用;增强体在基体中的分散;基体本身之间的界面结合^[15]。GO本身极大的比表面积、表面褶皱形貌、表面丰富的活性官能团以及偶联剂的表面改性处理使得GO与基体树脂之间通过共价键和非共价键形成较强的相界面结合,在摩擦过程中GO不易与基体树脂脱落与分离;而且偶联剂的改性可以使GO更好地分散在基体树脂中,在一定程度上抑制了摩擦过程中由于应力集中造成的较大范围的破坏;此外,在摩擦磨损过程中产生的大量摩擦热会使材料表面温度过高,对材料的结构产生一定的破坏,GO优异的热性能可以使摩擦热更好地传输,从而抑制这种破坏;再加上GO本身优良的力学性能和润滑性能,使得CE/BMI/GO复合材料在摩擦过程中可以形成具有较高强度且均匀稳定的转移膜,阻止了材料本身与金属对偶环之间的直接接触,改善了转移膜与金属对偶环之间的附着,减轻了摩擦过程中转移膜的磨损,从而抑制了材料的转移,有效地改善了基体树脂的摩擦学性能。

2.4 CE/BMI/GO复合材料洛氏硬度分析

材料的硬度通常与材料的摩擦学性能紧密相关,因此有必要研究CE/BMI/GO复合材料的硬度。图4示出了GO含量对CE/BMI/GO复合材料洛氏硬度的影响。从图4可以看出,CE/BMI/GO复合材料的洛氏硬度随GO含量的增加逐渐提高直至趋于平稳,这与复合材料的摩擦系数和磨损率变化趋势基本一致。

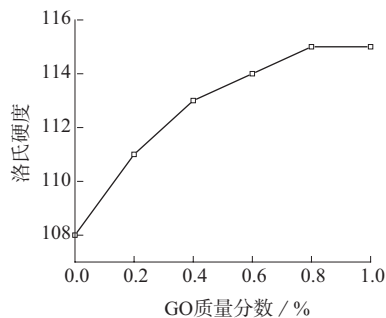


图4 GO含量对CE/BMI/GO复合材料洛氏硬度的影响

2.5 CE/BMI/GO复合材料磨损面形貌分析

图5是CE/BMI树脂基体和GO质量分数为0.8%时CE/BMI/GO复合材料磨损面的SEM照片。从图5a可以看出,CE/BMI基体的磨损面有不少明显的裂纹和剥落伤痕,磨损比较严重,发生了一定程度的塑性形变。而复合材料的磨损面明显比较光滑(图5b),只有少量的磨屑。这种现象与树脂

基体和复合材料的磨损率变化趋势相一致。

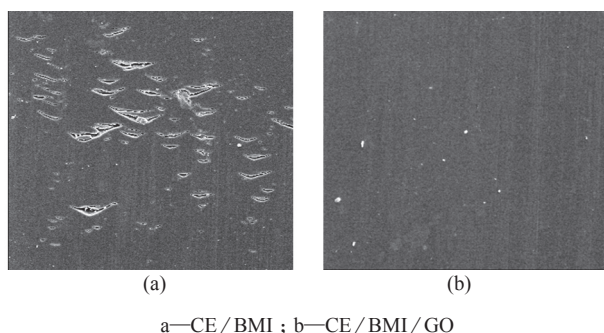


图5 CE/BMI 基体树脂和 CE/BMI/GO 复合材料
磨损面的 SEM 照片

3 结论

(1) GO 的加入可以有效地提高 CE/BMI 基体树脂的韧性和强度,在 GO 质量分数为 0.8% 时 CE/BMI/GO 复合材料的冲击强度和弯曲强度分别达到最大值 13.52 kJ/m^2 和 123.56 MPa 。GO 的加入使复合材料在断裂过程中裂纹扩展受阻和钝化,不易发生破坏性开裂,起到增韧增强的作用。

(2) GO 的加入可以有效地提高 CE/BMI 基体树脂的摩擦学性能,在 GO 质量分数为 0.8% 时 CE/BMI/GO 复合材料的摩擦系数和磨损率分别达到最低值 0.31 和 $0.55 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。GO 的存在抑制了基体树脂在摩擦磨损过程中的剥落和形变,有效地提高了复合材料的抗摩耐磨性。

参考文献

- [1] Jiang Deyi, Zhou Quan, Fan Qin, et al. Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly(methylbenzene diethynylbenzene) silane[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(9):2201–2214.
- [2] 焦剑, 赵莉珍, 汪雷, 等. 具有低介电常数的 CE/POSS-MPS 复合材料的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(10):1–6.
Jiao Jian, Zhao Lizhen, Wang Lei, et al. Structures and properties of CE/POSS-MPS composites with low dielectric constant[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):88–93.
- [3] 祝保林, 王君龙. 多步接枝改性锐钛矿型二氧化钛/氰酸酯树脂基复合材料——静态、动态力学性能与耐热性能测试[J]. 应用化工, 2015, 44(9):1661–1667.
Zhu Baolin, Wang Junlong. Grafting modification onto anatase TiO_2 by multistep and its effect on dispersion properties of CE composite materials—the properties test of static mechanical, dynamic mechanical and heat resistance[J]. Applied Chemical Industry, 2015, 44(9):1661–1667.
- [4] Chen Xiangxiu, Yuan Li, Zhang Zhiyong, et al. New glass fibre / bismaleimide composites with significantly improved flame retardancy, higher mechanical strength and lower dielectric loss[J]. Composites Part B:Engineering, 2014, 71:96–102.
- [5] Zhou Jintang, Yao Zhengjun, Zhen Wenjian, et al. Dielectric and thermal performances of the graphene / bismaleimide / 2, 2'-diallylbisphenol A composite[J]. Materials Letters, 2014, 124:155–157.
- [6] 文友谊, 刘立朋, 叶宏军, 等. BMI 树脂化学流变特性及化学流变模型研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):101–104.
Wen Youyi, Liu LiPeng, Ye Hongjun, et al. Chemorheological characteristics and chemorheological model of bismaleimide resin[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):101–104.
- [7] Xia Jianwen, Li Jinhui, Zhang Guoping, et al. Highly mechanical strength and thermally conductive bismaleimide-triazine composites reinforced by Al_2O_3 @ polyimide hybrid fiber[J]. Composites Part A:Applied Science & Manufacturing, 2016, 80:21–27.
- [8] 陈虹, 寇开昌, 李子寓, 等. 双马来酞亚胺-三嗪树脂改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(3):118–121.
Chen Hong, Kou Kaichang, Li Ziyu, et al. Research progress in modification of bismaleimide-triazine resin[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):118–121.
- [9] Ribeiro H, Silva W M D, Neves J C, et al. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy[J]. Polymer Testing, 2015, 43:182–192.
- [10] Mensah B, Kim S, Arepalli S, et al. A Study of graphene oxide-reinforced rubber nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16):590–600.
- [11] 洪晓东, 林海云. 改性氧化石墨烯协同聚磷酸铵阻燃环氧树脂的性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):35–39.
Hong Xiaodong, Lin Haiyun. Properties of synergistic flame retarded epoxy resin with ammonium polyphosphate and modified graphene oxide[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):35–39.
- [12] 李国兴, 赵景珊, 孙科, 等. 原位聚合制备聚氨酯/氧化石墨烯纳米复合材料的力学性能和热稳定性能研究[J]. 材料研究学报, 2014, 28(12):901–908.
Li Guoxing, Zhao Jingshan, Sun Ke, et al. Study on mechanical property and thermal stability of in-situ nanocomposites of polyurethane / oxidized graphene[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(12):901–908.
- [13] Liu Chao, Yan Hongxia, Chen Zhengyan, et al. Effect of surface-functionalized reduced graphene oxide on mechanical and tribological properties of bismaleimide composites[J]. Rsc Advances, 2015, 5(58):46632–46639.
- [14] 苏乐, 韦春, 付俊, 等. 热致性液晶/氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料的力学性能与摩擦性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2):108–110.
Su Le, Wei Chun, Fu Jun, et al. Study on mechanical and tribological properties of TLCP / GO / PF hybrid composites[J]. New Chemical Materials, 2015, 42(2):108–110.
- [15] Liu Lina, Gu Aijuan, Fang Zengping, et al. The effects of the variations of carbon nanotubes on the micro-tribological behavior of carbon nanotubes / bismaleimide nanocomposite[J]. Composites Part A:Applied Science & Manufacturing, 2007, 38(9):1957–1964.