

CE/纳米SiO₂复合材料的力学性能和耐磨性研究*

张文根 张学英 祝保林 王君龙

梁国正

(渭南师范学院复合材料研究所,渭南 714000) (西北工业大学理学院,西安 710072)

摘要 采用模塑成型法制备了不同配比的氰酸酯树脂(CE)/纳米SiO₂复合材料,通过力学性能测试、磨损率测试和扫描电子显微镜(SEM)表征,发现纳米SiO₂对复合材料的力学性能和耐磨性具有显著的协同改性作用。相对纯CE而言,当纳米SiO₂经偶联剂SEA-171表面处理后,且其质量分数为3.0%时,CE/纳米SiO₂复合材料的缺口冲击强度提高了83.58%,弯曲强度提高了18.42%,耐磨性提高了77%。

关键词 氰酸酯树脂 纳米SiO₂ 力学性能 磨损率

氰酸酯树脂(CE)是继环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI)之后,新开发的一类兼具结构和功能相结合的热固性树脂^[1-3]。但由于CE单体聚合后的交联密度大,网络分子中三环结构高度对称,结晶度高,造成固化物较脆,对于许多应用领域仍不能满足其要求。目前用热固性树脂、热塑性树脂、橡胶弹性体、含不饱和双键化合物对CE进行改性,以及将不同结构的CE单体进行共聚或共混等改性已取得了较大进展,但在CE及其复合材料的摩擦磨损性能研究方面却鲜见报道^[4-5]。

笔者曾利用纳米粒子特殊的小尺寸效应、量子效应和表面界面效应,采用不同无机纳米粒子对CE进行过改性研究^[6-9],现在此基础之上进一步探讨纳米SiO₂(表面处理和未处理)对CE改性体系力学性能和耐磨性的协同改性作用,从而为其摩擦学性能的深入研究创造条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚A型CE:纯度96.0%,中国航空工业济南特种结构研究所;

纳米SiO₂:工业品,球状,粒径20~40 nm,浙江弘崴材料科技股份有限公司;

低分子硅烷偶联剂KH-560:分析纯,纯度98.0%,湖北荆州江汉精细化学品公司;

高分子硅烷偶联剂SEA-171:纯度98.0%,西北工业大学应用化学系;

丙酮:分析纯,沈阳化学试剂厂;

其它试剂均为分析纯,市售。

1.2 主要设备及仪器

材料试验机:XCL-40型/ZMF1250型,德国莱比锡公司;

磨损试验机:MM-200型,河北宣化材料试验

厂;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHIS-570型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米SiO₂的预处理及表面处理

由于纳米SiO₂表面含有大量羟基,易吸收空气中的水分,对浇铸体的性能产生不利影响,使用前将纳米SiO₂在120℃烘箱中烘4 h,密封备用。

将硅烷偶联剂加入到丙酮中,用乙酸调节pH,待偶联剂水解后,将(1)中处理过的纳米SiO₂按一定质量分数加入含有硅烷偶联剂的丙酮溶液中,利用超声波清洗器分散10~30 min,然后过滤除去丙酮,将处理过的纳米SiO₂放入烘箱中,在200℃下烘4 h,密封待用。

(2) CE/纳米SiO₂复合材料的制备

将双酚A型CE放于真空干燥箱中,于40℃、66.7 MPa下抽真空3 h,除去吸收的水分及低分子杂质,密封备用。

在80℃下将上述处理过的CE油浴加热熔融,加入定量经偶联剂表面处理(或未处理)的纳米SiO₂,在不断搅拌下升温至100℃,并在此温度下用高速分散均质机继续搅拌30 s,倒入预热好的模具中,再将其放入真空干燥箱中,开始抽真空,保持温度在100℃左右,当混合物中只有个别大的气泡出现且气泡缓慢上升时,表明气泡已大部分抽出,这时可以停止抽真空,取出模具,放入鼓风干燥箱中进行固化。固化工艺为120℃/1 h+140℃/1 h+160℃/1 h+200℃/2 h。最后在220℃下后处理4 h,得CE/纳米SiO₂复合材料。

* 陕西省自然科学基金项目(2006B25)、陕西省教育厅专项科研基金计划资助项目(06JK304)

收稿日期:2008-05-15

用同样的方法和固化工艺制备纯 CE 浇铸体,进行性能比较。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 2571 - 1995 测试;
弯曲强度按 GB/T 2570 - 1995 测试;
磨损率按 GB/T 3960 - 1983 测试,在磨损试验机上进行摩擦学性能中的磨损率测试表征和对比分析。对偶件为 45[#] 钢,直径为 40 mm,试样尺寸为 6 mm × 7 mm × 24 mm。试样和对偶件用 600[#] 金相砂纸打磨后,用丙酮棉球擦洗干净,吹干。试验载荷 $F_N = 196\text{ N}$, 转速 200 r/min, 摩擦时间为 2 h。通过测定材料的 Δm 、 ρ 和 L , 用式 (1) 计算 ω 。

$$\omega = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot L} \tag{1}$$

式中: ω ——磨损率, $\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$;
 Δm ——摩擦耗损质量, g;
 ρ ——材料密度, g / cm^3 ;
 L ——总滑动距离, m。

试样冲击断面及磨损表面喷金处理后用 SEM 观察并拍照,扫描加速电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 含量对复合材料力学性能的影响

选用高分子硅烷偶联剂 SEA - 171 表面处理纳米 SiO₂, 对不同质量分数的纳米 SiO₂ 与 CE 的复合材料进行力学性能表征。图 1 所示为 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度测定结果。

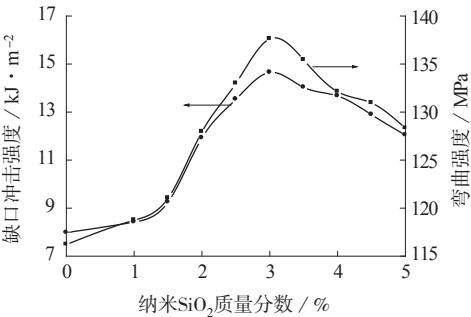


图 1 纳米 SiO₂ 含量对 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度的影响

从图 1 可以看出,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度都呈峰形变化。当纳米 SiO₂ 的质量分数为 3.0% 时,复合材料的缺口冲击强度和弯曲强度均达到最高值,缺口冲击强度为 14.65 kJ/m², 弯曲强度为 137.62 MPa。相对纯 CE 的缺口冲击强度 7.98 kJ/m² 和弯曲强度 116.21 MPa 而言,复合材料的缺口冲击强度提

高了 83.58%, 弯曲强度提高了 18.42%。可见,纳米 SiO₂ 对 CE 具有明显的增韧增强作用。因此,当把 CE/纳米 SiO₂ 复合材料作为研究对象,来考察其耐磨性及其与力学性能的协同改性作用时,纳米 SiO₂ 的最佳质量分数为 3.0%。

2.2 纳米 SiO₂ 及其表面改性对复合材料磨损率的影响

表 1 列出纳米 SiO₂ 及其表面改性对复合材料磨损率的影响。

表 1 纳米 SiO₂ 及其表面改性对复合材料磨损率的影响

材料	纯 CE	CE/纳米 SiO ₂		
		未处理	KH - 560 处理	SEA - 171 处理
磨损率 / $10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	4.75	2.32	1.16	1.09

从表 1 可以看出,纯 CE 的磨损率为 $4.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 未经偶联剂表面处理的 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的磨损率为 $2.32 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 比纯 CE 的磨损率降低了 1/2。而经偶联剂表面处理的纳米复合材料的磨损率更低,经低分子偶联剂 KH - 560 表面处理的 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的磨损率为 $1.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 是纯 CE 磨损率的 1/4 左右;经高分子偶联剂 SEA - 171 表面处理的 CE/纳米 SiO₂ 复合材料的磨损率最低,只有 $1.09 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 相对纯 CE 其耐磨性提高了 77%。

综合考虑以上数据,充分说明了当纳米 SiO₂ 质量分数为 3.0% 时,不仅能够有效地改善 CE 的静态力学性能,大大提高其强度和韧性,而且同时对复合材料的摩擦学性能具有协同改性作用,大大地降低其磨损率;尤其当纳米 SiO₂ 经低分子偶联剂 KH - 560 和高分子偶联剂 SEA - 171 表面处理后,对复合材料耐磨性的改善则更加显著。两种偶联剂表面处理纳米 SiO₂ 相比较,对复合材料的磨损率改变则不明显,大分子偶联剂的较低。

2.3 协同改性作用和磨损机理分析

纳米 SiO₂ 对 CE 的静态力学性能和磨损性能的显著协同改性作用,首先应归功于纳米 SiO₂ 粒子特殊的小尺寸效应、量子效应和表面界面效应。其次,纳米 SiO₂ 的引入改变了聚合物的内部结构、界面现象、界面作用和磨损机理,甚至在纳米 SiO₂ 与聚合物链间产生了“氢键”、“硅氧键”、“电荷转移”等化学作用^[9]。而偶联剂对纳米 SiO₂ 的表面处理则降低了纳米 SiO₂ 粒子的表面能^[10], 有效克服了纳米

SiO₂在聚合物分散过程中出现的“软团聚”现象^[6],提高了其分散均匀度,加强了纳米SiO₂粒子与聚合物链间的界面作用。因此纳米SiO₂的引入尤其当纳米SiO₂经偶联剂表面处理后,能够同时明显地改善CE的力学性能和耐磨性,产生显著的协同改性作用。

同时也应注意到,纳米SiO₂填料发挥摩擦学作用的前提是在摩擦过程中它能以适当的比例出现在摩擦接触面上。图2示出纯CE及其纳米复合材料(97/3)磨损表面的SEM照片。

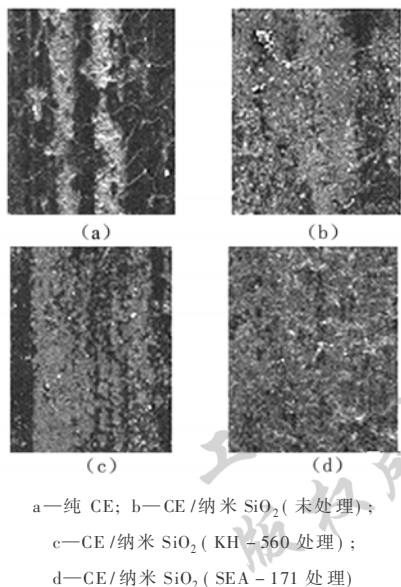


图2 纯CE及其纳米SiO₂复合材料磨损面的SEM照片(×500)

从图2可以看出,纯CE由于强度较低、韧性差、软化温度较低,在摩擦过程中由于摩擦产生的热而部分软化,发生了塑性变形,在磨损表面上形成“鱼鳞状”的条纹,同时伴随有少许的疲劳磨损,见图2a;与纯CE相比,添加未处理纳米SiO₂后,复合材料的磨损表面SEM照片见图2b,其磨损表面只发生了轻度的脱落及塑性形变,磨损性能得到了改善。说明加入纳米SiO₂后,在摩擦过程中有利于纳米SiO₂复合材料向对偶钢环的表面发生转移和依附。在表征过程中发现,在摩擦的稳定阶段,对偶环上形成了一层不太致密的转移膜,因此推测摩擦发生在转移膜和复合材料之间,大大降低了材料的磨损率。但这种转移膜不够致密,所以在摩擦过程中容易发生脱落,使复合材料发生的主要是粘着转移磨损。由图2c、图2d可以看出,当纳米SiO₂质量分数为3.0%时,经低分子偶联剂KH-560表面处理的CE/纳米SiO₂复合材料的磨损面上粘着转移磨

损的痕迹已变得很轻,且伴有少量的犁削磨损;而经高分子偶联剂SEA-171表面处理的CE/纳米SiO₂复合材料的磨损表面上只有一些“桔皮状”的磨痕,基本上看不到犁削磨损的痕迹。因此,纳米SiO₂的引入以及偶联剂的表面处理,改变了CE及其复合材料的磨损机理,使磨损机理从纯CE主要表现出的塑性变形和疲劳磨损,演变成了主要以粘着转移磨损为主并伴随有轻微的犁削磨损。

3 结论

(1) 纳米SiO₂对CE复合材料的力学性能和耐磨性能够产生显著的协同改性作用,尤其是当纳米SiO₂经偶联剂KH-560和SEA-171表面处理后,改性效果更加明显。相对于纯CE,当经SEA-171处理的纳米SiO₂质量分数为3.0%时,CE/纳米SiO₂复合材料的缺口冲击强度提高了83.58%,弯曲强度提高了18.42%,耐磨性提高了77%。

(2) 产生协同改性作用的主要原因是,纳米粒子特殊的小尺寸效应、量子效应和表面界面效应,以及纳米SiO₂的引入改变了聚合物材料的内部结构、界面现象和磨损机理,加强了纳米SiO₂与聚合物基体间的界面作用甚至化学作用。而偶联剂对纳米SiO₂的表面处理,则更有助于这些现象和作用的发挥。

(3) 对于CE及其纳米SiO₂复合材料而言,偶联剂的选择、耐磨性的提高,以及与磨损机理的演变之间具有一定的内在规律性:从纯CE、未表面处理、低分子偶联剂到高分子偶联剂处理纳米SiO₂,材料的耐磨性依次不断提高,而磨损机理的演变则表现为塑性变形和疲劳磨损-粘着转移磨损-犁削磨损-轻微的犁削磨损。

参考文献

- [1] Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate esters [M]. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994.
- [2] Lin Rong Hsien, Lu Weihua, Lin Chihwei. Cure reactions in the blend of cyanate ester with maleimide [J]. Polymer, 2004, 45 (13): 4423-4435.
- [3] Liu Xiaoyun, Yu Yingfeng, Li Shanjun. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester [J]. Polymer, 2006, 47 (11): 3767-3773.
- [4] Gu Aijuan. High performance bismaleimide/cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66 (11/12): 1749-1755.
- [5] Hwang H J, Pommerening K, Becker M, et al. Dielectric and thermal properties of dicyanatadiene containing bismaleimide and cyanate ester part IV [J]. Polymer, 2006, 47: 1291-1299.

- [6] 王君龙,梁国正,祝保林. 纳米 SiO_2 对 CE 的增韧改性研究[J]. 宇航学报,2006,27(4):745-750.
- [7] Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin. Modification of cyanate resin by nanometer silica[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2007, 26(4):419-429.
- [8] 王君龙,梁国正,祝保林. CE/EP/纳米 SiC 复合材料研究[J].

工程塑料应用,2007,35(6):16-19.

- [9] 王君龙,祝保林,张文根,等. CE/纳米 SiO_2 复合材料的改性研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(10):21-25.
- [10] 方芬,颜红侠,李倩,等. 偶联剂表面处理纳米 SiO_2 填充 CE/BMI 体系的力学性能[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(5):731-734.

MECHANICAL AND FRICATIVE PROPERTIES OF CE/NANO- SiO_2 COMPOSITES

Zhang Wengen, Zhang Xueying, Zhu Baolin, Wang Junlong

(Composite Research Institution, Weinan Teachers College, Weinan 714000, China)

Liang Guozheng

(School of Sciences, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The CE/nano- SiO_2 composites were made by moulding method. It was discovered that the mechanical and fricative performance of the composites modified with nano- SiO_2 had marked modified function in coordination by discussion of mechanical properties, wear rate, and results of SEM. The impact strength of the 3.0% CE/nano- SiO_2 composite modified by SEA-171 increased 83.58%, the flexural strength improved 18.42%, and the wear rate lowered by 77% compared to the pure CE.

KEYWORDS CE, nano- SiO_2 , mechanical properties, wear rate

陶氏和杜邦研发高级材料为奥运选手助力

美国两大化工巨头陶氏化学和杜邦公司的管理人员日前表示,其开发的应用于运动器材中的新型高级材料将帮助运动员在即将到来的北京 2008 年奥运会上取得更好的成绩。

陶氏弹性体公司消费品市场开发经理 Jordan Bast 表示:“公司最新的高性能弹性体——INFUSE 烯烃嵌段共聚物(OBCs),可广泛应用于运动器材的软触觉领域,包括从游泳护目镜的密封和橡皮带,到自行车把手、球拍手柄和用于护颈的泡沫填料等。今年 4 月份陶氏化学公司新推出 9 款开发型 OBCs,面市后将作为 INFUSE OBCs 销售。”目前,陶氏的弹性体产品已广泛应用于运动器材领域,使用这种高性能弹性体制造的软触觉材料,具有更好的触觉、舒适性和冲击吸收性能,可以使得运动员更加专注于比赛。

杜邦公司最新的高级材料产品将来自于新一代聚合物/纳米结晶金属混合技术,可用于生产运动器材中所需的超轻部件。这种新型材料具有与金属一样的强度和硬度,同时又具有高性能弹性体柔韧和轻质的优点。不过据杜邦公司公共事务经理 Catherine Andriadis 表示,这种材料当前仍处于投放市场的早期阶段。杜邦公司于 2007 年 10 月底开始与 Morph 技术有限公司、Integran 技术有限公司以及 Power Metal 技术有限公司组建技术联盟对这种技术进行开发和商业化推广。(慧聪网)

最新 Pregis 环保型缓震气泡塑料包装薄膜问世

Pregis 公司推出 Astro-Bubble Green 缓震气泡产品,含有 30%~40% 的可回收成分(取决于可利用的用前废料和用后废料)。Astro-Bubble Green 含有高含量的可回收成分,不会损害产品的功能性(例如产品的气密性等)。该缓震气泡产品含有高达 20% 的可回收成分和 20% 工业废

料,并且采用有机绿色颜料来创造出一种透明的视觉效果,是一种绿色环保型产品。

Pregis 北美区市场部主管 Josephine Lee 指出:“在 Pregis,我们承诺为我们的顾客提供环保型的产品和实践,我们相信回收消费后废料是达到可持续发展目标中至关重要的一步,我们正在努力来保证这一条产品生产线的供给来源”。

该新型缓震气泡产品可以保护易碎物品,通过共挤出,原料为线性低密度聚乙烯(LLDPE)/尼龙或者单层 LLDPE,根据气泡直径大小有四种不同的型号尺寸可供选择:直径可从 3.2~12.7 mm,包括复合层和单层的包装规格,可以满足一系列的包装需要(每种规格还分有标准级别和经济级别,取决于材料的厚度)。

Pregis' Astro-Bubble Green 缓震气泡产品小巧,质量轻,柔韧性好,应用范围包括航空、农业、汽车、建筑材料、电子、电器、食品、家具、玻璃制品、产业设备、珠宝、医药、军事、存储、出版业、零售和运输等。(中聚网)

日本新型增塑剂研发生物降解塑料

日本大八化学工业公司研制出生物降解型聚乳酸塑料用己二酸酯类增塑剂,该产品具有良好的增塑性和耐析出性能,成品与软质聚氯乙烯塑料的柔韧性相当,用于食品包装安全可靠。

聚乳酸是以植物为原料的可降解树脂,开发的新型增塑剂是加工和提高硬树脂使之成为可塑的软质薄膜和片材不可或缺的材料。该公司在聚乳酸中添加 15% 的己二酸酯类增塑剂后,可制成透明、耐析出的与聚氯乙烯柔韧性相媲美的薄膜。

另外,该增塑剂耐水解,可用于胶粘剂和涂层材料,同时又可作为挤压成型改性剂使用。该增塑剂安全适用,应用于食品包装袋或容器具有良好的生物降解性能,有利于环境保护,值得普及推广。(慧聪网)