

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.018

改性纳米 SiO_2 对苯并恶嗪树脂摩擦性能的影响^{*}

马雷, 颜红侠, 李美丽, 管兴华
(西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要: 用超支化聚硅氧烷修饰纳米 SiO_2 粒子 (HBPSi- SiO_2), 将其加入到苯并恶嗪 (BOZ) 树脂中制备了 BOZ/HBPSi- SiO_2 复合材料, 并与普通处理的纳米 SiO_2 (Nano- SiO_2) 进行比较, 研究了该复合材料的摩擦性能。结果表明, HBPSi- SiO_2 具有比 Nano- SiO_2 更优异的减摩抗磨效果。相对于纯 BOZ 树脂, BOZ/Nano- SiO_2 复合材料的磨损率降低了 59.4%, 而 BOZ/HBPSi- SiO_2 复合材料的磨损率降低了 87.2%, 摩擦系数也有所降低。

关键词: 苯并恶嗪; 纳米 SiO_2 ; 超支化聚合物; 改性; 摩擦性能

中图分类号: TQ323.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0069-04

Effect of Modified SiO_2 Nanoparticles on Tribological Properties of Benzoxazine Composite

Ma Lei, Yan Hongxia, Li Meili, Guan Xinghua

(School of Natural and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: SiO_2 nano-particle was modified by hyperbranched polysiloxane (HBPSi), and HBPSi- SiO_2 was put into benzoxazine (BOZ) resin to prepare BOZ/HBPSi- SiO_2 composite. The tribological properties of the composite were studied and compared with the BOZ composite filled conventional treated nano- SiO_2 (Nano- SiO_2). The results showed that HBPSi- SiO_2 had excellent friction-reduction and anti-wear performance than the Nano- SiO_2 . Compared with the matrix, the wear rate of BOZ/Nano- SiO_2 composite decreased by 59.4%, and that of BOZ/HBPSi- SiO_2 composite decreased by 87.2%, and the friction coefficient of the composite was also reduced.

Keywords: benzoxazine; SiO_2 nanoparticle; hyperbranched polymer; modify; tribological property

苯并恶嗪 (BOZ) 是由酚类化合物、甲醛和伯胺类化合物经缩合闭环反应得到的含氧和氮的六元杂环化合物, 能够在高温或催化剂如 Lewis 酸、咪唑等的作用下发生开环聚合, 形成结构类似于酚醛树脂的含氮固化产物。固化时无小分子放出, 固化物收缩小、耐热性好、玻璃化转变温度高、力学性能优良, 并且具有一定的阻燃性、分子可设计性等优点^[1]。虽然 BOZ 树脂具有优异的性能, 但其性脆的缺点制约了它的应用, 尤其是作为高性能的工程材料使用, BOZ 的耐磨性需要进一步提升。

纳米 SiO_2 具有独特的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应等特性^[2], 将其作为添加剂加入到聚合物树脂基体中可以获得耐高温、耐摩擦、低磨损等一系列优良的性能^[3]。但是纳米颗粒在树脂基体中分散较差, 稳定性不高, 纳米颗粒之间易团聚, 这影响了其性能的发挥, 需要对其表面进行改性^[4]。近年来, 超支化聚合物 (HBP) 的发现和运用受到了广泛的关注。由于 HBP 具有大量支化结构, 难以发生分子间缠结, 具有良好的溶解性、较低的熔体和溶液

黏度以及较低的力学性能, 同时具有大量的活性链端官能团, 因此, 对纳米粒子表面进行超支化改性可以降低其表面张力, 减弱团聚, 提高其在聚合物基体材料中的分散性, 从而可以获得性能优良的有机/无机纳米复合材料^[5-8]。笔者研究了超支化聚硅氧烷 (HBPSi) 修饰的纳米 SiO_2 (HBPSi- SiO_2) 粒子对 BOZ 树脂摩擦性能的影响, 并与普通偶联剂处理的纳米 SiO_2 (Nano- SiO_2) 对比, 以获得高性能耐磨材料。

1 实验部分

1.1 原材料

BOZ 树脂: 工业品, 四川大学高分子科学与工程学院;

纳米 SiO_2 : 工业品, 浙江舟山明日纳米材料有

^{*} 航空科学基金项目 (2011ZF53064)、西北工业大学基础研究基金项目 (JC201158)

联系人: 颜红侠, 教授, 主要研究方向为有机-无机高性能杂化材料

收稿日期: 2011-10-11

限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,工业品,荆州市江汉精细化工有限公司;

盐酸:分析纯,北京化工厂;

无水乙醇、冰醋酸:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):570型,日本日立公司;

电子天平:FA1004型,上海精密科学仪器有限公司;

超声波清洗仪:KQ-300DE型,昆山超声仪器厂;

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;

摩擦磨损试验机:MM-200型,宣化材料试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 纳米 SiO₂ 粒子的处理

HBPSi-SiO₂ 的制备:将纳米 SiO₂ 粒子加入到一定的 KH-560 中,利用超声波分散器进行分散,然后逐渐滴加 1 mol/L 的 HCl 溶液,滴加完毕后用 70℃ 恒温水浴加热并搅拌 6 h,得到 HBPSi 修饰的纳米 SiO₂。

Nano-SiO₂ 的制备:将 KH-560 加入到丙酮中,用乙酸调节 pH 值,待 KH-560 水解后,将烘干的纳米 SiO₂ 按一定配比加入上述溶液中,利用超声波分散 10~30 min,然后过滤除去丙酮,将处理的纳米 SiO₂ 放入烘箱中,在 200℃ 下处理 4 h 即可。

(2) BOZ/SiO₂ 纳米复合材料的制备

分别将 HBPSi-SiO₂ 和 Nano-SiO₂ 按一定的配比加入乙醇中,利用超声波分散器分散均匀后,置于 BOZ 树脂中加热搅拌进行预聚,预聚温度为 140~145℃,待乙醇完全挥发后于 145℃ 环境中抽真空,再浇入预热的模具中并置于烘箱中进行固化。固化工艺:150℃/2 h,175℃/2 h,最后自然冷却至室温。

1.4 性能测试

按 GB 3960-1983 方法在摩擦磨损试验机上测试加入不同纳米 SiO₂ 粒子的复合材料的摩擦磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 粒子对摩擦系数的影响

纳米 SiO₂ 对树脂的改性效果与其在树脂中的含量及其分散性有很大关系。前期的研究发现,用 Nano-SiO₂ 来改性 BOZ 树脂,当 Nano-SiO₂ 质量分数为 1% 时,会使树脂基体的摩擦性能和力学性能达到最优,而用 HBPSi-SiO₂ 改性 BOZ 树脂时,由于在纳米 SiO₂ 的表面引入了大量可与 BOZ 树脂反应的活性基团,不仅提高了纳米 SiO₂ 的流动性和分散性,且提高了其与树脂的相容性和界面粘结性,因而可在较高含量(如 5%)的条件下使树脂的摩擦性能和力学性能达到最优。基于此,笔者分别选择 BOZ 树脂、1% Nano-SiO₂ 改性 BOZ 复合材料和 5% HBPSi-SiO₂ 改性 BOZ 复合材料进行性能对比。

图 1 为 3 种材料的摩擦系数随时间的变化曲线。由图 1 可以看出,3 种材料的摩擦系数均呈现出先增大后降低的趋势。这是因为当材料与金属表面摩擦时,在金属表面上产生了转移膜,使基底材料的表面接触转化为树脂与其同质表层的相互作用。转移膜与对偶表面的结合力大于聚合物本体内的结合力,从而使聚合物在滑动过程中不断地被磨损,使转移膜厚度增加,但是界面中生成的磨粒将对转移膜产生磨损,当界面上的转移膜厚度达到稳定状态时,摩擦和磨损达到最低值。由图 1 还可以看出,3 种材料的摩擦系数在 0.24~0.4 间波动。这是由于 Nano-SiO₂ 和 HBPSi-SiO₂ 在树脂基体中仍会发生一定的团聚致使分散不均匀,使复合材料的内部产生部分缺陷造成摩擦系数的上下波动。复合材料的摩擦系数均比 BOZ 树脂的低。随着试验时间的增加,BOZ/HBPSi-SiO₂ 复合材料的摩擦系数下降很快,且稳定最快,稳定后的摩擦系数为 0.29。

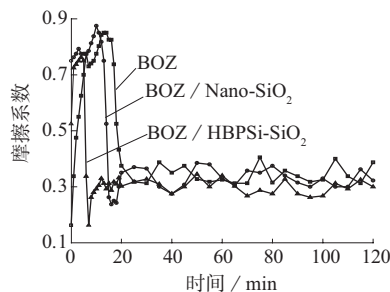


图 1 种材料摩擦系数随时间的变化曲线

之所以出现这样的情况,是由于固化后的 BOZ 树脂含有羟基^[9]。采用 KH-560 对纳米 SiO₂ 粒子进行普通的处理,KH-560 上的硅氧烷水解后的硅

羟基可与纳米 SiO₂ 粒子表面的羟基进行反应,从而在纳米 SiO₂ 粒子的表面引入可与 BOZ 树脂反应的环氧基,改善了纳米 SiO₂ 粒子的表面性能,使其与 BOZ 树脂基体的结合能力提高,一定程度上改善了其摩擦性能。而采用超支化处理,可以形成以纳米 SiO₂ 为核、HBPSi 为壳的独特结构。这样,纳米 SiO₂ 表面的 HBPSi 中存在的大量环氧基和羟基,不仅提高了与 BOZ 的反应性,且与 BOZ 树脂基体的相容性大大提高,界面结合能力增强,纳米粒子的团聚现象减弱,从而极大地提高了摩擦性能。

2.2 纳米 SiO₂ 粒子对磨损率的影响

图 2 是 3 种材料的磨损率。由图 2 可以看出,复合材料的磨损率要明显低于纯 BOZ 树脂。与纯 BOZ 树脂相比,BOZ/Nano-SiO₂ 复合材料的磨损率降低了 59.4%,而 BOZ/HBPSi-SiO₂ 复合材料的磨损率降低了 87.2%,即耐磨性比纯树脂提高了近 9 倍。这表明纳米 SiO₂ 粒子的加入能够显著改善 BOZ 树脂的摩擦磨损性能。并且,不同表面处理的纳米 SiO₂ 粒子的改性效果不同。

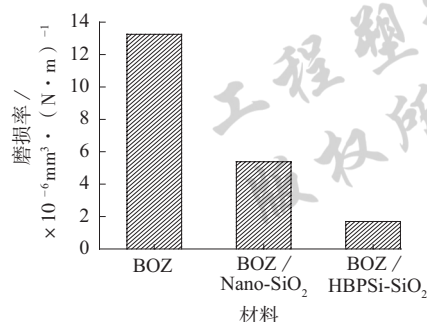
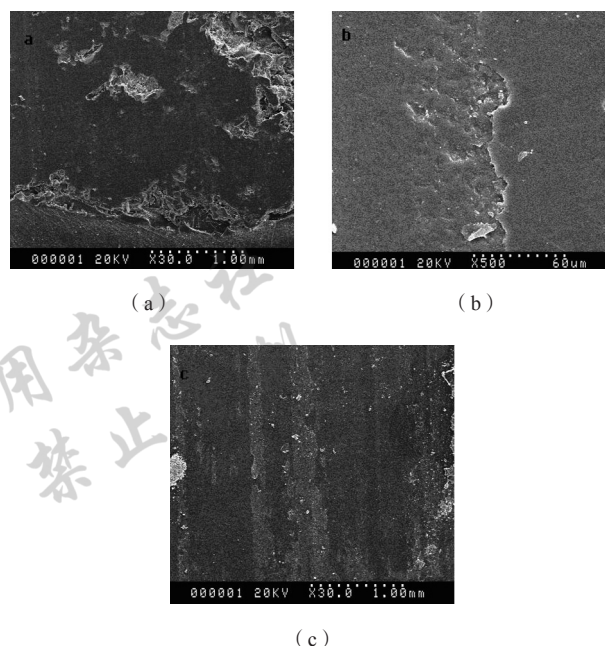


图 2 种材料的磨损率

究其原因,一方面,纳米 SiO₂ 粒子改性的 BOZ 复合材料的弯曲强度增大,在摩擦过程中承受载荷的能力增大。另一方面,不同表面处理的纳米 SiO₂ 粒子由于其在树脂基体中的分散性不同,使其改性的复合材料在摩擦过程中表现出不同的磨损机理。

图 3 为 3 种材料磨损面的 SEM 照片。通过对比可以发现,纯 BOZ 树脂由于强度低、韧性差、软化温度低,在摩擦过程中大量的树脂由于摩擦产生的热而软化,发生塑性变形从基体中剥离出来,在磨损面上形成小坑,同时伴随有疲劳磨损(见图 3a)。加入 Nano-SiO₂ 纳米粒子的复合材料,在摩擦发生时纳米 SiO₂ 粒子减缓了塑性形变的发生,但由于其与树脂基体的结合强度较弱,在摩擦过程中部分纳米 SiO₂ 粒子脱落形成了磨粒,产生了一定的磨粒磨损(见图 3b),只能在一定程度上改善摩擦性能。而加

入 HBPSi-SiO₂ 纳米粒子的复合材料,由于纳米 SiO₂ 粒子在树脂基体中的分散性得到明显改善,并且由于粒子尺寸小,比表面积大,与基体接触面积大,纳米粒子表面活性中心多,当受到摩擦外力时,粒子不易与基体脱离。另外,个别脱落下来的纳米粒子,在瞬间摩擦升温下会镶嵌在摩擦副表面,对摩擦表面起到修复作用,使改性的 BOZ 复合材料表现出粘着磨损的特征(见图 3c)。



a—BOZ ; b—BOZ / Nano-SiO₂ ; c—BOZ / HBPSi-SiO₂

图 3 种材料磨损面的 SEM 照片

3 结论

纳米 SiO₂ 粒子的加入能够显著改善 BOZ 树脂的摩擦磨损性能。并且,不同表面处理的纳米 SiO₂ 粒子的改性效果不同。加入 1% 的 Nano-SiO₂ 纳米粒子能使磨损率降低 59.4%,而加入 5% 的 HBPSi-SiO₂ 纳米粒子能使其降低 87.2%,并且摩擦系数也有所降低。三种复合材料表现出不同的磨损机理。纯 BOZ 树脂以塑性变形为主,同时伴有疲劳磨损。加入 1% Nano-SiO₂ 纳米粒子的复合材料以磨粒磨损为主,而加入 5% HBPSi-SiO₂ 纳米粒子的复合材料表现出粘着磨损的特征。

参考文献

- [1] 顾宜. 苯并恶嗪树脂——一类新型热固性工程塑料[J]. 热固性树脂, 2002, 17 (2): 31-39.
- [2] 张代军, 刘刚, 张晖, 等. 纳米粒子改性环氧树脂固化反应动力学研究[J]. 热固性树脂, 2010, 25 (2): 5-10.
- [3] 颜红侠, 马晓燕, 梁国正, 等. 纳米材料在聚合物摩擦学中的研究进展[J]. 中国塑料, 2003, 17 (12): 9-13.

- [4] Yan Hongxia, Li Pengbo, Ning Rongchang, et al. Tribological properties of bismaleimide composites with surface-modified SiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110 (3): 1375-1381.
- [5] 赵辉, 罗运军, 李杰, 等. 纳米 SiO₂ 表面超支化聚合物接枝改性的新方法 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (3): 188-191.
- [6] Sedat O, Lars W, Lars-Erik E. The adsorption of hyperbranched polymers on silicon oxide surfaces [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 301 (1): 32-39.
- [7] Li Xin, Hong Chunyan, Pan Caiyuan. Preparation and characterization of hyperbranched polymer grafted mesoporous silica nanoparticles via self-condensing atom transfer radical vinyl polymerization [J]. Polymer, 2010, 51: 92-99.
- [8] Yu Ying, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu. Grafting of hyperbranched aromatic polyamide onto silica nanoparticles [J]. Polymer, 2010, 51: 492-499.
- [9] 李曹, 高念, 顾宜. 苯并恶嗪聚合物耐热性能研究进展. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5 (5): 8-11.

茂名石化开发成功瓶盖专用料

近日, 茂名石化化工分部 1 号聚丙烯装置试产成功高抗冲共聚聚丙烯瓶盖料 EPX37V。该瓶盖专用料生产成本较普通聚丙烯产品每吨高出 400 元, 市场售价比普通聚丙烯每吨高出 800 元, 市场前景良好。

高抗冲共聚聚丙烯瓶盖料 EPX37V 具有良好的刚韧平衡性、高光泽度、低收缩率、爽滑性和加工性能, 可满足不同高速制盖加工设备的工艺要求, 主要用于碳酸型饮料、矿泉水、果汁、啤酒和热灌装饮料等瓶装饮料的包装。(中化报)

陶氏推出高性能车用微孔聚氨酯材料

陶氏汽车系统业务部将携手陶氏 Hyperlast 业务部 (Dow Hyperlast) 和位于马来西亚的 Kumpulan Jebco 公司于 2012 年初在中国汽车市场推出 AUTOTHANE 材料体系。AUTOTHANE 是一种高性能微孔聚氨酯材料体系, 采用了陶氏 Hyperlast 业务部的混合多醇和 MDI 半预聚体技术。这种材料体系是专为汽车底盘和悬挂系统 (包括弹力辅助装置和 NVH 零部件) 而量身打造的, 用以控制振动、碰撞和冲击对车体造成的影响。该技术将由陶氏的授权合作伙伴 Kumpulan Jebco 公司加工生产、陶氏汽车系统业务部进行全球推广。

“充分利用陶氏其他业务部门的宝贵资源和先进技术来推动汽车行业发展正是陶氏汽车系统业务部能够从众多供应商中脱颖而出的重要原因。”陶氏汽车系统业务部总裁韩德申 (Steve Henderson) 表示, “陶氏 Hyperlast 等业务部均拥有丰富的材料科学研究技术和种类繁多的产品组合——这无疑将为我们的客户带来巨大的效益。”

Kumpulan Jebco 在江苏扬州新建生产工厂是该公司 800 万美元投资计划之一。这家工厂将于 2012 年 2 月正式投入运营, 主要生产用于 AUTOTHANE 材料体系的 NVH (噪音、振动与舒适性) 零部件。这种材料体系主要是一种自结皮闭孔结构, 有助于为零部件赋予出色的抗摩擦性能、优异的水解稳定性和抗微生物降解性、高阻尼特性以及较长的“车上”使用寿命。

多年以来, 设计工程师们一直在探索高密度聚氨酯微孔弹性体独特的力学和动态性能的新用途。当这种材料被用于悬挂系统或振动隔离场合时, 它们有助于改善车辆的操纵性能、舒适度以及行驶平顺性。

目前, AUTOTHANE 的生产基地分布于欧洲、北美洲、印度、韩国以及马来西亚。位于中国境内的新工厂的成立将进一步增强该产品的生产能力。这家新工厂将由 AUTOTHANE 的授权加工商 Kumpulan Jebco 公司经营。该公司在 1996 年即成功打入东盟 (ASEAN) 市场。

“当此类应用市场的目光从橡胶转向微孔聚氨酯系统的时候, 我们已经和陶氏 Hyper last 业务部以及陶氏汽车系统业务部建立了长期合作伙伴关系。”Kumpulan Jebco 公司的首席执行官 Kebvin Loke 表示, “生产基地向中国转移是我们的长期计划之一——我们希望生产基地能够更加接近于汽车制造商, 从而为我们生产的聚氨酯和橡胶元件提供优质的服务和全面的支持。扬州工厂将是我们实现这一目标的第一步。我们非常期待能有机会与中国各大汽车制造商以及一级供应商开展密切合作。”

陶氏汽车系统业务部会全力支持 Kumpulan Jebco 公司的拓展计划。同时, 位于英国和大陆地区的陶氏研发基地也将持续为该公司提供技术支持。(色母粒网)

全球生物塑料 2015 年市值将达 29 亿美元

据美国工业市场研究机构 Freedonia 集团公司最新的一份研究报告显示, 2015 年, 全球包装市场对生物塑料及相关生物包装材料的需求量将会实现三番, 预计为 100 万 t, 市值将达 29 亿美元。

Freedonia 集团相关负责人称, 生物塑料已经渡过了初级阶段时期, 目前在全球各地的需求量已经突显出繁荣景象。促使出现这种情况的主要因素包括: 消费者对环保包装材料的要求, 生物树脂与传统塑料相比的优越性, 基于生物基础塑料产品种类的增多。

价格是决定生物包装材料市场未来需求量是否有大发展的主要原因, 石油成本价格的上涨将会导致生物包装材料在未来 10 年里快速发展。基于生物树脂和聚乳酸的生物塑料需求量将在 2015 年实现成倍增长。同时, 对非生物降解的生物塑料需求量预计将从 2010 年的 3 万 t 增加到 2020 年的 130 万 t。

据 Freedonia 集团公布的名为“世界生物塑料”的调查报告称, 未来生物塑料树脂在价格上将与传统塑料不相上下。其中, 推动生物塑料发展的主要因素将是非生物可降解树脂所带来的, 包括生物基聚乙烯和聚丙烯。(慧聪网)