

纳米二氧化硅的表面处理对纳米二氧化硅 改性氰酸酯树脂摩擦学性能的影响

张文根¹, 张学英¹, 祝保林¹, 王君龙¹, 梁国正²

(1. 渭南师范学院 复合材料研究所, 陕西 渭南 714000; 2. 西北工业大学 理学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用模塑成型法制备氰酸酯树脂 (CE) / 纳米二氧化硅 (nano - SiO₂) 复合材料, 通过磨损率和摩擦系数测试、扫描电子显微镜 (SEM) 表征, 分别考察了 nano - SiO₂ 及其经两种偶联剂 KH - 560 和 SEA - 171 表面处理对 CE 摩擦学性能的影响。测试结果表明, 经偶联剂表面处理后的 nano - SiO₂ 能够更加有效地改善 CE 的摩擦磨损性能, 两种偶联剂相比, SEA - 171 的改性效果较好。SEM 分析表明, 不同性质的 nano - SiO₂ 形成的复合材料, 其磨损方式主要表现为磨粒磨损, 黏着磨损则随着 nano - SiO₂ 未表面处理、KH - 560 和 SEA - 171 分别表面处理的顺序依次减轻。

关键词: 氰酸酯树脂; 纳米二氧化硅; 偶联剂; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0595 (2009) 03 - 0288 - 05

氰酸酯树脂 (CE) 具有优异的力学性能、介电性能、耐热性能、极低的吸水率以及环氧树脂 (EP) 相近的良好成型工艺性, 在航空航天承力结构件、透波材料、隐身材料、高性能电子印刷线路板等领域具有广阔的发展潜力^[1]。由于 CE 单体聚合后交联密度大, 结晶度高, 造成固化物较脆, 故人们通常采用与热固性树脂、热塑性树脂、弹性橡胶体等共混或共聚对其进行增韧改性^[2-4]。但到目前为止, 还未见 CE 及其复合材料摩擦磨损方面的研究报道^[5-12], 而摩擦学性能对于 CE 承力结构件则是一种很重要的技术参数。我们课题组曾用 nano - SiO₂ 对氰酸酯树脂进行过改性研究^[9-12], 本文在此基础上进一步探讨 nano - SiO₂ 及其偶联剂表面处理对 CE 磨损率和摩擦系数的影响。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

双酚 A 型 CE, 纯度为 96.0%, 中国航空工业济南特种结构研究所研制; nano - SiO₂, 工业品, 粒径 20 ~ 40 nm, 浙江弘崑材料科技股份有限公司研制; 小分子硅烷偶联剂 KH - 560, 分析纯, 纯度 98.0%,

湖北荆州江汉精细化学品公司; 大分子硅烷偶联剂 SEA - 171, 纯度 98.0%, 西北工业大学应用化学系研制; 其他试剂均为分析纯。

超声波器, 型号 KQ - 300DE, 昆山市超声仪器有限公司; 鼓风干燥箱, 型号 101A - 1, 上海市实验仪器总厂; 恒温真空干燥箱, 型号 608, 大连第四仪表厂; 切割机, 型号 DGF - 40, 济南第一机床厂; 磨损试验机, 型号 MM - 200, 河北宣化材料试验厂; 扫描电子显微镜 (SEM), 型号 HITACHI - 570, 日本日立公司。

1.2 Nano - SiO₂ 的预处理及表面处理

Nano - SiO₂ 由于表面含有大量羟基, 易吸附空气中的水分, 对浇铸体的性能会产生不利影响。试验前将其在 120 °C 烘箱中烘 4 h, 气流粉碎, 密封待用。

将硅烷偶联剂加入丙酮中, 用乙酸调节 pH 值, 待硅烷偶联剂水解后, 将 nano - SiO₂ 按质量分数加入该丙酮溶液中, 利用超声波分散 30 min, 过滤除去丙酮, 200 °C 下烘箱中烘干 4 h, 气流粉碎, 密封待用。

1.3 CE 的预处理及其复合材料的制备

将氰酸酯放于真空干燥箱中, 40 °C / 500 mmHg 下抽真空 3 h, 除去吸附的水分及小分子杂质, 密封

收稿日期: 2008 - 09 - 23; 修回日期: 2008 - 12 - 08; 联系人: 张文根, e-mail: wntczvg@163.com

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2006B25); 渭南师范学院科研基金项目 (08YKF016)。

作者简介: 张文根 (1959 -), 男, 教授, 主要从事氰酸酯基纳米复合材料改性研究。

备用。

在 80 ℃ 下将预处理过的氰酸酯加热熔融,定量加入经偶联剂表面处理(或未处理)的 nano-SiO₂,在不断搅拌下升温至 100 ℃,并在此温度下用均质机继续搅拌 30 s,倒入预热好的模具中,放入恒温真空干燥箱中,保持温度(100 ± 1) ℃,抽真空至无气泡放出,按照工艺 120 ℃/1 h + 140 ℃/1 h + 160 ℃/1 h + 200 ℃/2 h (+ 220 ℃/4 h)进行固化和后处理,按要求切割成标准试样,分别制得 3 种复合材料: nano-SiO₂ 未经表面处理的 CE/nano-SiO₂ (1),以及 nano-SiO₂ 经 2 种偶联剂 KH-560 和 SEA-171 分别表面处理的 CE/nano-SiO₂/KH-560 (2) 和 CE/nano-SiO₂/SEA-171 (3)。同法制取纯 CE 试样: Pure CE (0),作为参照。

1.4 性能测试与表征

摩擦学性能测试:按照 GB/T3960-83 进行测试。偶件采用 45# 钢,直径 40 mm。试样尺寸 6 mm × 7 mm × 24 mm。试样和偶件用 600# 金相砂纸打磨后,用丙酮棉球擦洗干净,吹干。试验载荷 196 N,转速 200 r/min,摩擦时间 2 h。通过测定摩擦力矩计算摩擦系数,稳定摩擦系数取值为达到稳定磨损状态后 1 h 内的平均值。通过测定摩擦耗损质量 m (g)、材料密度 ρ (g/cm³) 和总滑动距离 L (m),用以下公式计算磨损率 $[mm^3/(N \cdot m)]$ 。

$$= \frac{m}{\rho \cdot F_N \cdot L}$$

SEM 观察:磨损面和对磨环表面分别喷金处理并拍片,扫描加速电压分别为 15 kV 和 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 Nano-SiO₂ 及其表面处理对复合材料磨损率的影响

图 1 为纯 CE 及其 (1)、(2)、(3) 3 种复合材料的磨损率与 nano-SiO₂ 含量变化的测试曲线。随着 nano-SiO₂ 含量的增加,复合材料的磨损率呈现凹峰形变化,当 nano-SiO₂ 的质量分数为 3.00% 时,3 种复合材料的磨损率均达到最低值。从测试数据来看,纯 CE 的磨损率为 $4.75 \times 10^{-6} mm^3/(N \cdot m)$,3.00% nano-SiO₂ 时,(1) 体系的磨损率为 $2.32 \times 10^{-6} mm^3/(N \cdot m)$,比纯 CE 降低 51.16%;(2) 体系的磨损率为 $1.16 \times 10^{-6} mm^3/(N \cdot m)$,比纯 CE 降低 75.58%;(3) 体系的磨损率更小,只有 $1.09 \times 10^{-6} mm^3/(N \cdot m)$,相对纯 CE 降低了 77.05%。由此可见,适量 nano-SiO₂ 可极大提高 CE 的耐磨性,

其改性效果最佳点为 3.00% nano-SiO₂;而且不管是小分子还是大分子偶联剂表面处理 nano-SiO₂ 后均可进一步降低 CE 磨损率,两种偶联剂相比,SEA-171 的改性效果更好。

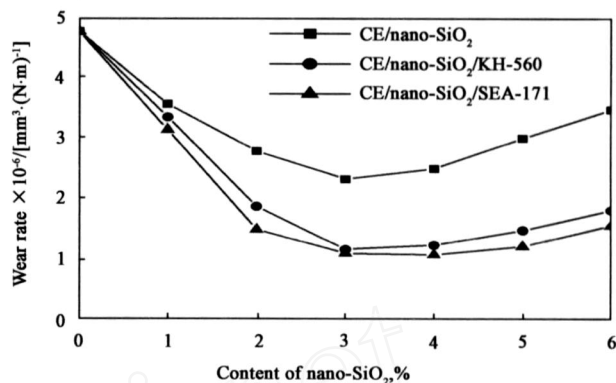


Fig 1 Influence of content of nano-SiO₂ on wear rate of composites

图 1 Nano-SiO₂ 含量对复合材料磨损率的影响

在聚合物基纳米复合材料中,填料发挥抗磨作用的前提是在摩擦过程中填料能够以适当的比例出现于摩擦接触面上。Nano-SiO₂ 作为一种刚性粒子,随着其含量的增加,在摩擦接触面上参与应力承载的粒子数也随之增加,因此其复合材料的磨损率也随之减小。但是,当 nano-SiO₂ 的含量超过 3.00% 后,由于 nano-SiO₂ 分散性受到一定影响^[12],其磨损率反而会随之增加。

图 2 为纯 CE 及含 3.00% nano-SiO₂ 时复合材料磨损面的 SEM 图片。由图 2 可见,纯 CE 在摩擦过程中由于产生摩擦热而部分软化,发生了塑性变形,表现为较强的疲劳磨损。与之相比较,(1) 体系的磨损面只有轻度的塑性形变,主要特征为磨粒磨损和黏着磨损,说明磨损面上的 nano-SiO₂ 有效地参与了应力承载,因此 nano-SiO₂ 粒子的填充能够极大地提高 CE 的耐磨性;但由于未表面处理的 nano-SiO₂ 粒子存在软团聚现象^[8],所以磨粒给出的磨痕半径较大。从图 2(c) 可以看出,(2) 体系磨损面上的黏着磨损已变轻,磨粒半径相对较小,并开始出现轻微的犁削磨损,说明 nano-SiO₂ 经 KH-560 表面处理改善了其分散性和界面黏接强度^[12],提高了材料的耐磨性。从图 2(d) 可以看出,(3) 体系磨损面上只出现了一些“桔皮状”磨痕,基本上看不到黏着磨损,磨粒半径相对更小,说明 nano-SiO₂ 经 SEA-171 表面处理在基体中分散地更加均匀,在

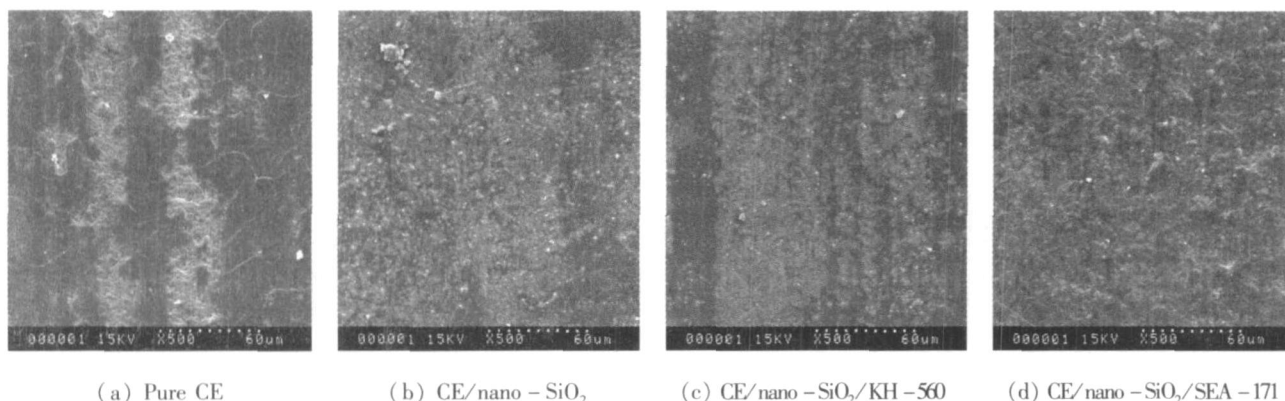


Fig 2 SEM micrographs of the worn surfaces of pure CE and its composites

图 2 纯 CE 及其复合材料的磨损面 SEM 图片

反复摩擦过程中不易从基体中脱落,从而有效地改善了纳米粒子与基体的黏结强度,进一步提高了材料的磨损性能。

2.2 Nano-SiO₂ 及其表面处理对复合材料摩擦系数的影响

图 3 为 nano-SiO₂ 含量为 3.00% 时,纯 CE 及其复合材料的摩擦系数随磨损时间的变化曲线。可以看出,3 种复合材料的摩擦系数随时间的变化与纯 CE 的变化规律基本相似,即在摩擦初期摩擦系数先达到相应的峰值(约 0.56~0.82),然后随着时间的延长逐渐降低,大约 40min 后基本趋于平稳。但从平稳后的变化幅度来看,却有明显差异。相对纯 CE 的稳定摩擦系数 0.40, (1) 体系的稳定摩擦系数为 0.34, 下降率 15.00%; (2) 体系的稳定摩擦系数为 0.32, 下降率 20.00%; (3) 体系的稳定摩擦系数为 0.30, 下降率 25.00%。可见, nano-SiO₂ 在极大降低 CE 磨损率的同时,也能够有效地降低其摩擦系数,而且 nano-SiO₂ 经 2 种偶联剂表面处理后,其改性复合材料的摩擦系数仍能进一步降低;两种偶联剂相比较, SEA-171 比 KH-560 更能有效地改善材料的减摩性。

为什么在摩擦初期,不同性质的 nano-SiO₂ 会对材料的摩擦系数产生如此大的影响,且表现出了相同的规律性? 其主要原因是由于磨损时间的逐渐延长,摩擦热导致材料表面的物理状态发生了变化。根据摩擦黏着理论,试验材料与对磨环的接触,并非表观面积的全部接触。在摩擦起始阶段,由于材料表面温度比较低,处于玻璃态,摩擦只发生在少数 nano-SiO₂ 粒子的微凸峰之间,摩擦力主要以犁沟效应产生的阻力为主,所以摩擦系数比较小。随着摩擦的继续进行,会产生较多的摩擦热,但由于 nano-

SiO₂ 复合材料是热的不良导体,致使摩擦热在摩擦表面积聚,局部温度不断升高,磨块表面层变软,有些微凸体开始发生塑性变形,出现黏着效应,产生一定的黏着力,使摩擦系数很快不断升高。当摩擦进行到一定程度后,摩擦热使得接触面产生了易流动的黏流层,这时摩擦系数便开始降低。随着磨损时间的进一步延长,温度升高使磨块表面由玻璃态逐渐向黏弹态转变,到了一定时间后,犁沟效应逐渐减小到了一定程度,黏着效应成为摩擦的主要阻力,摩擦系数便趋于一个波动状态。

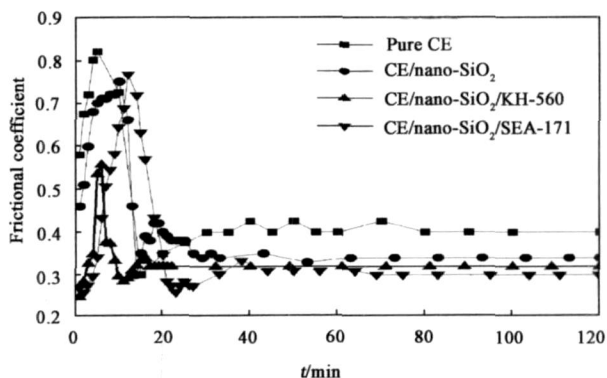


Fig 3 Friction coefficient of pure CE and its composites

图 3 纯 CE 及其复合材料的摩擦系数

图 4 为纯 CE 及其 3.00% nano-SiO₂ 时复合材料对磨环表面的 SEM 图片。比较前两幅图片可以看出,纯 CE 的对磨环表面很粗糙,磨痕不规则;而 (1) 体系的对磨环表面粗糙度明显降低,且磨痕宽度变窄,磨痕之间距离变小,说明材料在摩擦过程中脱落的粒子半径变小,其形成的转移膜变薄,这与试验的观察结果一致。而材料在对磨过程中,转移膜可将钢环表面同摩擦面隔开,使摩擦时的相对运动发生在

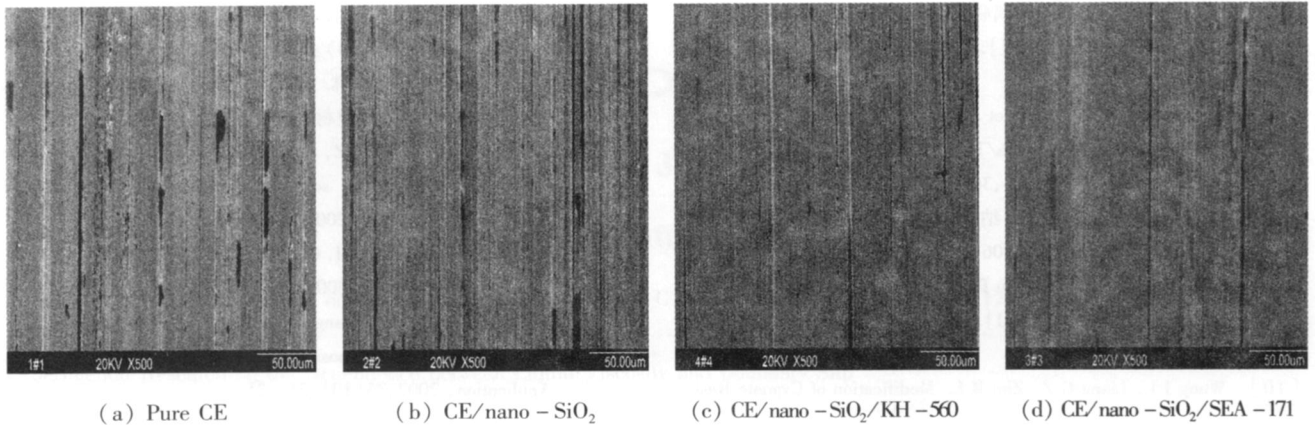


Fig 4 SEM micrographs of the ring surfaces sliding against pure CE and its composites

图 4 纯 CE 及其复合材料对摩环表面的 SEM 照片

转移膜与磨损表面之间,起到较好的减摩润滑作用,使材料的摩擦系数降低.但是,转移膜的形成是一个动态过程,厚的转移膜容易脱落,造成材料再次磨损.所以,从转移膜薄厚的变化来看,nano-SiO₂的引入使(1)体系的耐磨性明显优于纯 CE.进一步比较图 4(c)和图 4(d)可以看出,(2)体系的对摩环表面粗糙度进一步降低,磨痕宽度进一步变窄,磨痕之间距离进一步变小,表明形成的转移膜进一步变薄;(3)体系的对摩环表面粗糙度相对平滑,磨痕宽度最窄,磨痕之间距离最小,表明形成的转移膜最薄.因此,经大分子偶联剂 SEA-171 表面处理 nano-SiO₂后的复合材料,其摩擦系数最小.

3 结论

a 在本文试验条件下,nano-SiO₂能够有效地改善 CE 的摩擦磨损性能.当 nano-SiO₂ 质量分数为 3.00% 时,CE/nano-SiO₂ 复合材料与纯 CE 相比较,其磨损率下降了 51.16%,摩擦系数下降了 15.00%.

b Nano-SiO₂ 经偶联剂表面处理后,能够进一步提高 CE 的摩擦学性能.2 种偶联剂相比较,SEA-171 的改性效果比 KH-560 好,相对于纯 CE,复合材料中 nano-SiO₂ 含量为 3.00% 时,SEA-171 改性使磨损率和摩擦系数下降 77.05% 和 25.00%;KH-560 改性使磨损率和摩擦系数的下降 75.58% 和 20.00%.

c SEM 分析表明,nano-SiO₂ 及其表面处理,改变了复合材料的磨损机理,使对摩环表面上的转移膜相对变薄;对于未改性的 nano-SiO₂,其复合材料的磨损机理主要为磨粒磨损和黏着磨损,对于

KH-560 改性 nano-SiO₂,复合材料主要为轻微的黏着磨损和犁削磨损,SEA-171 改性 nano-SiO₂ 复合材料主要表现为更细小的磨粒磨损.

参考文献:

- [1] Pazhanikumar T, Sivasankar B, Sugumaran T. Synthesis, Characterization and applications of polyurethane aryl cyanate ester resin[J]. High Performance Polymers, 2007, 19(2): 97-112.
- [2] 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.
- [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] Anuradha G, Sarojadevi M. Synthesis and characterization of schiff base functionalized cyanate esters/BMI blends[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(10): 1003-1018.
- [5] 姚雪丽,马晓燕,屈小红,等.纳米 SiO₂ 增韧增强氰酸酯制备工艺的研究[J].材料工程,2006,(5):3-6.
Yao X L, Ma X Y, Qu X H, et al. Preparing process on toughening and strengthening cyanate ester with nano-SiO₂ [J]. Journal of Materials Engineering, 2006, (5): 3-6.
- [6] 姚雪丽,马晓燕,陈芳,等. SiO₂/氰酸酯纳米复合材料的力学性能和热性能[J].复合材料学报,2006,23(3):54-59.
Yao X L, Ma X Y, Chen F, et al. Mechanical and thermal properties of SiO₂/cyanate ester nano-composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 54-59.
- [7] 方芬,颜红侠,李倩,等.偶联剂表面处理纳米 SiO₂ 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.
Fang F, Yan H X, Li Q, et al. Mechanical Properties of Nano-SiO₂ Treated by Coupling Agent Filled CE/BMI [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(5): 731-734.

- [8] 刘杰,顾媛娟,袁莉,等.偶联剂对氰酸酯树脂/二氧化钛复合材料固化行为的影响[J].工程塑料应用,2008,36(11):15-18.
Liu J, Gu A J, Yuan L, et al Effect of coupling agent on the curing behavior of cyanate/ TiO_2 composites [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11): 15 - 18
- [9] 王君龙,梁国正,祝保林.纳米 SiO_2 对氰酸酯树脂的增韧改性研究[J].宇航学报,2006,27(4):745-750.
Wang J L, Liang G Z, Zhu B L. Research on modifying cyanate resin by nanometer silica [J]. Journal of Astronautics, 2006, 27(4): 745 - 750.
- [10] Wang J L, Liang G Z, Zhu B L. Modification of Cyanate Resin by Nanometer Silica [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007; 26(4): 419 - 429.
- [11] 王君龙,梁国正,祝保林.溶胶-凝胶法制备纳米 SiO_2 /CE 复合材料研究[J].航空材料学报,2007,27(1):61-64.
Wang J L, Liang G Z, Zhu B L. Nano - SiO_2 /BADCy composites prepared by sol - gel method [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(1): 61 - 64.
- [12] 王君龙,祝保林,张文根. 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.
Wang J L, Zhu B L, Zhang W G. Study on modification of CE/ nanometer SiO_2 composites [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(10): 21 - 25.

The Influence of the Surface Treatment of Nano - SiO_2 on the Tribological Properties of Nano - SiO_2 Modified Cyanate Ester Resin

ZHANG Wen - gen¹, ZHANG Xue - ying¹, ZHU Bao - lin¹,
WANG Jun - long¹, LIANG Guo - zheng²

(1. Composite Research Institution, Weinan Teachers College, Weinan 714000, China;

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

Abstract: The influence of the nano - SiO_2 powders surface treated by coupling agent KH - 560 and SEA - 171 on the tribological properties of the CE/nano - SiO_2 composite was investigated by the moulding method. Results indicated that the nano - SiO_2 treated by coupling agent effectively improved the friction and wear performance of CE and SEA - 171 showed better effect of modification as compared with KH - 560. SEM analysis indicated that the wear mechanism of the composite with nano - SiO_2 of various nature was mainly abrasive wear. The extent of adhesive wear decreased in the following sequence: untreated nano - SiO_2 , nano - SiO_2 treated by KH - 560 and SEA - 171.

Key words: Cyanate Ester Resin (CE), nano - SiO_2 , coupling agent, friction and wear

Author: ZHANG Wen - gen, male, born in 1959, Professor, e - mail: wntczwg@163.com