

双马来酰亚胺复合材料摩擦学性能的研究

Research on Tribology of Bismaleimide Materials

Filled with Graphite and Nanometer Si_3N_4

颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 黄 英

(西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

YAN Hong-xia, NING Rong-chang, MA Xiao-yan, HUANG Ying

(Department of Applied Chemistry,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用浇铸成型法制备了两类双马来酰亚胺复合材料, 分别考察了石墨、纳米 Si_3N_4 的添加量对复合材料摩擦学性能和力学性能的影响, 用扫描电镜对复合材料的磨损表面形貌进行了分析。结果表明: 纳米 Si_3N_4 对改善双马来酰亚胺的摩擦磨损性能方面比石墨更有效, 尤其是当纳米 Si_3N_4 的添加量为 1.5% (质量分数) 时, 复合材料的摩擦磨损性能最佳, 摩擦系数降为 0.25, 磨损率下降 72%。

关键词: 双马来酰亚胺; 复合材料; 摩擦磨损; 纳米 Si_3N_4 ; 石墨

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 02-0029-03

Abstract: The bismaleimide composite materials filled with graphite and nanometer Si_3N_4 were made by casting method. The effects of graphite and nanometer Si_3N_4 content on tribological properties were evaluated. The morphology of the composite worn surface was studied by Scanning Electron Microscopy, and the wear mechanism of composite materials were also investigated. The result showed that nanometer Si_3N_4 have better effect on decreasing the friction and wear of bismaleimide polymer composites than graphite. Especially, the friction coefficient of the pair was lowered from 0.36 to 0.25 and the wear rate was lowered by 72% when the composite contain 1.5% (mass fraction) nanometer Si_3N_4 .

Key words: bismaleimide; composite material; friction and wear; nanometer Si_3N_4 particle; graphite

高聚物复合材料具有化学性质稳定、抗腐蚀能力强、消声减震效果显著、维修保养方便等优点, 作为摩擦件已广泛应用于机械工业。双马来酰亚胺作为一种先进复合材料的树脂基体, 耐热性好、强度高, 尤其是经过烯丙基双酚 A 改性的双马来酰亚胺树脂还具有粘度小、预聚体稳定、易于加工等特点, 在航空和航天领域有广泛使用, 但有关其摩擦磨损性能研究较少。石墨作为一种常用的固体润滑剂, 常用于降低聚合物的摩擦系数, 特别是近年来, 纳米材料的发展, 为改善高聚物摩擦学性能提供了新的途径, 已引起研究者的广泛关注^[1-3]。本工作分别以石墨和纳米 Si_3N_4 填充双马来酰亚胺树脂, 通过研究填料的添加量对材料力学性能、摩擦学性能的影响, 比较了石墨和纳米 Si_3N_4 在改善材料力学性能、摩擦学性能方面的差异。

1 实验方法

1.1 原料

树脂基体: N, N'-二苯甲烷型双马来酰亚胺

(BMI) 和 6,6'-二烯丙基双酚 A (BA) 的共聚物; 填料分别为石墨和纳米 Si_3N_4 (20~50nm)。

1.2 材料制备

将填料按质量分数加入丙酮中, 利用高速均质搅拌机分散均匀后, 加入 BMI 和 BA 的预聚体中, 加热搅拌, 使丙酮挥发完后抽真空, 浇入预热好的模具中放入烘箱中进行固化。固化工艺为: 150 / 2h + 180 / 2h + 220 / 4h。最后在 250 下处理 6h。

1.3 材料性能测试

拉伸强度按 GB/T 2570-95 在 ZMG1250 拉伸试验机上测试, 无缺冲击强度按 GB/T 2571-95 在 SE2 简支梁试验机上测试。

摩擦磨损性能按 GB3960-83 在 M-200 型磨损试验机上测试。偶件为 45# 钢, 其直径为 40mm, 试样尺寸为 6mm × 7mm × 24mm。测试前, 试样和偶件先用 400# 金相砂纸打磨, 再用 600# 金相砂纸打磨。然后, 用丙酮棉球擦洗干净, 吹干。试验载荷为 196N, 转速为 200 r/min, 摩擦时间为 2h。

用 A MRAY-1000B 型扫描电镜 (SEM) 观察材料的磨损表面微观形貌。用日立 H-600 型透射电镜 (TEM) 研究纳米 Si_3N_4 粒子在复合材料中的分散状况。

2 结果与讨论

2.1 石墨和纳米 Si_3N_4 的添加量对复合材料摩擦磨损性能的影响^[4]

图 1 和图 2 分别为石墨和纳米 Si_3N_4 粒子的添加量对双马来酰亚胺复合材料摩擦系数和比磨损率的影响。从图 1 可以看出, 随着石墨添加量的增加, 复合材料的摩擦系数和比磨损率逐渐下降, 当石墨的添加量为 40% (质量分数, 下同) 时, 复合材料的摩擦、磨损综合性能较好。从图 2 可以看出, 纳米 Si_3N_4 粒子的添加也能改善双马来酰亚胺树脂的摩擦性能, 尤其是当 Si_3N_4 的添加量为 1.5% 时, 复合材料的摩擦系数可从纯树脂基体的 0.36 下降为 0.25, 比磨损率下降 72% 左右。当 Si_3N_4 的添加量为 2.0% 时, 虽然复合材料的摩擦系数下降趋缓, 比磨损率有所增加, 但仍低于纯基体很多。

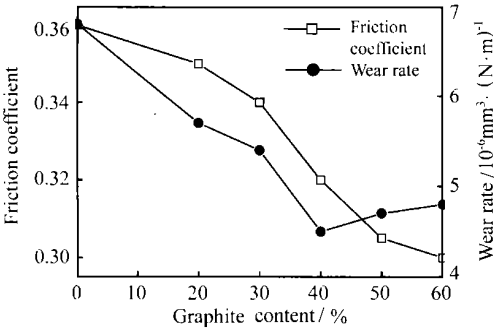


图 1 石墨的添加量对 BMI 复合材料摩擦系数和比磨损率的影响
Fig. 1 Effect of the content of graphite on the friction coefficient and wear rate of composites

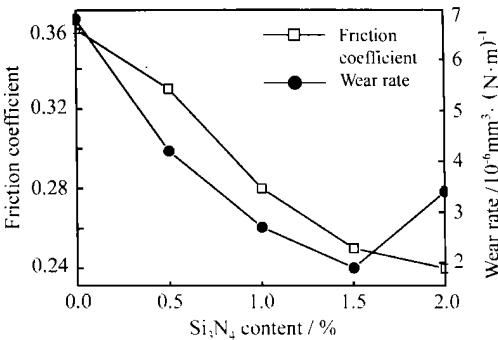


图 2 纳米 Si_3N_4 添加量对复合材料摩擦系数和比磨损率的影响
Fig. 2 Effect of the content of nanomemter Si_3N_4 on the friction coefficient and wear rate of composites

通过比较发现, 纳米 Si_3N_4 粒子对改善双马来酰亚胺树脂的摩擦磨损性能比石墨更加显著, 虽然二者的变化趋势基本相同, 但是纳米 Si_3N_4 粒子具有添加量少、效果明显的特点, 特别是在达到较好的摩擦磨损性能的条件下, 纳米 Si_3N_4 粒子对材料的力学性能影响不大 (见表 1)。从表 1 可以看出, 在材料中添加石墨和纳米 Si_3N_4 均会使材料的弯曲强度和冲击强度有所下降, 并且添加量越多影响越大, 主要原因是由无机物与有机物之间的不相容性引起。

2.2 石墨和纳米 Si_3N_4 对复合材料磨损机理的影响

在图 3a 和图 3b 中分别示出了一定含量的石墨和纳米 Si_3N_4 的复合材料磨损表面 SEM 照片。可以看出, 以石墨填充的复合材料主要受粘着磨损机理控制, 而以纳米 Si_3N_4 填充的复合材料受粘着磨损较轻, 但存在一定的犁削磨损。主要原因在于石墨为层状结构, 在摩擦过程中, 层与层之间易滑移、剥落而向对磨面转移。对于纳米 Si_3N_4 粒子来说, 由于其表面活性更易团聚, 在摩擦过程中, 团聚的纳米 Si_3N_4 粒子脱落, 造成一定的犁削磨损。当然, 这与纳米 Si_3N_4 在基

表 1 石墨和纳米 Si_3N_4 的添加量对复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of the content of graphite and nanomemter Si_3N_4 on mechanical properties of composites					
Graphite/ %	Flexural strength / MPa	Compression strength / (kJ · m ⁻²)	Nano- Si_3N_4 / %	Flexural strength / MPa	Compression strength / (kJ · m ⁻²)
0	114.3	15.9	0	114.3	15.9
20	93.3	15.4	0.5	103	11.1
30	92.6	14.2	1.0	107	12.2
40	84.9	13.5	1.5	105	13.7
50	81.5	12.6	2.0	104	7.4

体中的分散程度有关, 当纳米 Si_3N_4 粒子的添加量为 1.5% 时, 纳米 Si_3N_4 粒子以纳米尺度分散于 BMI-BA 树脂基体中 (见图 4), 若纳米粒子再增多, 分散更加

困难, 产生团聚现象。

3 结论

(1) 石墨和纳米 Si_3N_4 粒子均可改善双马来酰亚

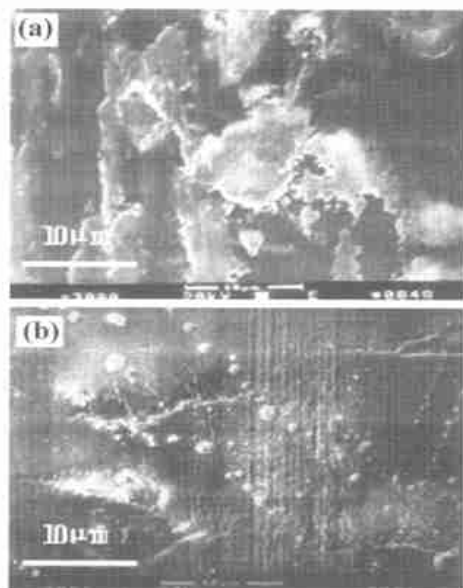


图3 复合材料的磨损表面 SEM 照片

(a) 50% 石墨; (b) 2.0% 纳米 Si_3N_4

Fig. 3 SEM morphology of worn surface of composites

(a) 50% graphite; (b) 2.0% nanometer Si_3N_4

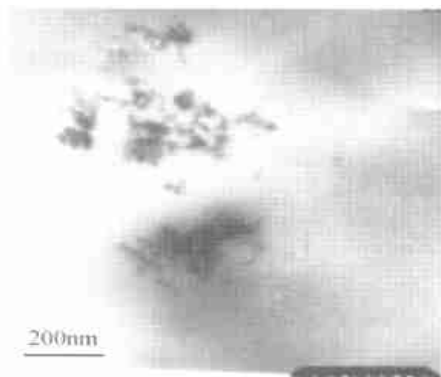


图4 填充 1.5% Si_3N_4 复合材料的 TEM 照片

Fig. 4 TEM photograph of composites with 1.5% nanometer Si_3N_4

胺树脂的摩擦学性能, 但纳米 Si_3N_4 粒子填充的复合材料的性能更好, 当纳米 Si_3N_4 的添加量为 1.5% 时, 材料的摩擦磨损性能最好, 其摩擦系数可从纯树脂基体的 0.36 下降为 0.25, 磨损率也可下降 72%。

(2) 纳米 Si_3N_4 粒子在树脂中的分散程度直接影响复合材料的性能, 如何使纳米 Si_3N_4 粒子在树脂中达到纳米级分散是影响制备工艺的关键因素。

参考文献

- [1] 何春霞, 史丽萍, 沈惠平. 纳米 Al_2O_3 填充聚四氟乙烯摩擦磨损性能的研究 [J]. 摩擦学报, 2000, 20 (2): 153–155.
- [2] WANG Qihua, XU Jinfen, SHEN Weichang, et al. An investigation of the friction and wear properties of nanometer Si_3N_4 filled peek [J]. Wear, 1996, 196: 82–86.

- [3] WANG Qihua, XUE Qunji, SHEN Weichang, et al. The friction and wear properties of nanometer ZrO_2 filled polyetheretherketone [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 135–141.
- [4] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 等. 纳米 Si_3N_4 填充聚双马来酰亚胺摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学报, 2001, 21 (6): 452–455.

收稿日期: 2003-06-15; 修订日期: 2003-11-15

作者简介: 颜红侠 (1967-), 女, 副教授, 博士研究生, 现从事油田化学品及功能高分子材料方面的研究. 联系地址: 西北工业大学化工系 (710072)。

* * * * *

(上接第 28 页)

层使用 (除非不允许涂漆)。由于钛合金与镉镀层接触时在一定温度下可能会引起钛合金产生镉脆^[4,5], 因此必须配合漆层使用; 在不能涂漆的部位应根据具体情况更换镀层或对钛合金进行阳极氧化处理, 因为钛合金的阳极氧化膜是稳定性好、电阻很高的致密氧化膜, 一些研究结果^[6]也证实了对钛合金进行阳极氧化处理后电偶电流可在短时间内迅速下降并趋于稳定。因此在选择防护方法时, 应根据材料应用的具体结构部位, 综合考虑防护效果和其它材料的应用情况, 采用综合防护性能优良的防护方法。从目前湿法装配的角度出发, 应重点考虑涂漆、密封等防护措施。

4 结论

(1) 当 TA15 钛合金与铝合金和结构钢接触时, 必须对铝合金和结构钢进行防护方可使用。

(2) 对铝合金进行阳极氧化可以降低 TA15 钛合金与铝合金之间电偶腐蚀的敏感性; 但要完全防止电偶腐蚀的产生, 必须配合涂漆工艺。

(3) 对钢进行表面处理, 并增加防护底漆是防止钛合金与钢之间产生的电偶腐蚀的有效手段, 但涂漆工艺质量对防护效果影响极大, 必须严格把关。

参考文献

- [1] HB 5374-87, 不同金属电偶电流测定方法 [S].
- [2] Q/6SZ 1928-2002, 7B04 铝合金硫酸阳极氧化工艺 [S].
- [3] Q/6S 1921-2002, 氯化铵镀镉工艺 [S].
- [4] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册 (3) [M]. 北京: 中国标准出版社, 1989. 540, 591.
- [5] GJB 594-88, 金属镀覆层和化学覆盖层选择原则和厚度系列 [S].
- [6] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15 (1): 13–17.

收稿日期: 2003-06-27; 修订日期: 2003-11-11

作者简介: 张晓云 (1967-), 女, 高级工程师, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱 (100095)。