

氰酸酯树脂/ γ -巯丙基三甲氧基硅烷改性碳化硅复合材料的制备及性能研究

姚焕英¹ 祝保林^{1*} 周胜波²

(1.渭南师范学院化学与材料学院,渭南 714099;

2.广西交通科学研究院有限公司结构与材料重点实验室,南宁 530007)

摘 要 采用 γ -巯丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH-590)对碳化硅粉体(SiC)进行了表面改性,制备了氰酸酯树脂/碳化硅(CE/SiC)复合材料。研究了 SiC 含量对复合材料的静态力学性能、电绝缘性能、导热性能和摩擦性能的影响,以扫描电子显微镜对复合材料的断面形貌进行了观察。结果表明,少量 SiC 粉体的引入能有效改善复合材料的静态力学性能、耐磨性能,且复合材料仍保持良好的电绝缘性能。当 SiC 的质量分数在 6%~8%时,复合材料的冲击强度、弯曲强度相对于纯 CE 分别提高了 89.6%和 67.6%;当 SiC 的质量分数在 8%时,复合材料的导热系数增大 4.6 倍,摩擦系数比纯 CE 降低了 43.5%,耐磨性相对于纯 CE 提高 77.5%。

关键词 氰酸酯树脂,碳化硅粉体,力学性能,导热系数,介电常数,耐摩擦性能

Preparation and property of CE/KH-590 modified SiC composite

Yao Huanying¹ Zhu Baolin¹ Zhou Shengbo²

(1.College of Chemistry and Materials Chemistry Science,Weinan Normal University,
Weinan 714099;2.Guangxi Transportation Research & Consulting Co.,Ltd.,Key Laboratory of
Road Structure and Materials of Guangxi,Nanning 530007)

Abstract γ -mercaptopropyl trimethoxysilane (KH-590) powder was modified by silane coupling agent KH-590 and a series of cyanate ester resin composites containing the modified SiC were prepared.The effects of SiC content on the static mechanical properties,electrical insulation and friction properties of the composites were investigated.The cross-section morphology of the materials was observed by scanning electron microscope.The results shown that the introduction of a small amount of SiC powder can effectively improve the static mechanical properties and wear resistance of the cyanate ester composite,and the composite still maintained good electrical insulation properties.When the mass fraction of SiC was at 6%~8%,the impact strength and bending strength of the composites were increased by 89.6% and 67.6%,respectively,compared with pure cyanate ester resin (CE).When the mass fraction of SiC was 8%,the friction coefficient of the composite was 43.5% lower than that of pure CE,and the wear resistance of the composite was increased by 77.5% for pure CE.

Key words cyanate ester resin(CE),silicon carbide(SiC),mechanical property,thermal conductivity,dielectric constant,friction resistance

氰酸酯树脂(CE)作为一种高性能热固性树脂,与环氧树脂、聚氨酯并列,成为复合材料应用方面的三大基础高分子基体材料。CE 自身具有优异的力学性能、耐化学性能、热稳定性及良好的介电性能,尤其是其较低的介电常数和介电损耗(0.001~0.008)在电子封装及基板材料方面的应用已显示出

明显的优势^[1-2]。但是,随着电子产品的高速高频化发展,CE 的低导热特性已很难满足未来微电子技术发展的需要,因此开发具有更高导热系数的氰酸酯复合材料已成为当务之急。

碳化硅(SiC)具有优异的耐高温、电绝缘、抗氧化以及相对较高的导热系数等优点,在导热绝缘聚

基金项目:广西科技厅重点研发计划项目(桂科 AB17292032);西部军民融合技术产业发展研究院项目(18JMR53);渭南师范学院重点项目(17YKF03)

作者简介:姚焕英(1962-),女,副教授,主要从事复合材料和功能材料的研究。

联系人:祝保林(1975-),男,硕士,教授,主要从事复合材料和功能材料的研究。

合物基复合材料中已得到广泛应用^[3-6],其中涉及的基体主要包括环氧树脂^[3-4]、聚乙烯^[5]、酚醛树脂^[6]等。本研究以 CE 为基体, SiC 为导热填料,制备了 CE/SiC 复合材料,研究了填料含量对该复合材料力学、导热、电绝缘、耐热等性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 型 CE 单体(分析纯),扬州天启新材料股份有限公司; SiC 粉体(分析纯,粒径 120~160 μm),潍坊邦德特种材料有限公司;环氧树脂(E-51, WSR6101 型,分析纯),南通星辰合成材料有限公司; γ -巯丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH-590,分析纯),上海耀华化工厂;丙酮(分析纯),西安试剂厂;二月桂酸二丁基锡(DB,引发剂,分析纯),成都市科龙化工试剂厂。

摩擦实验机(DMS-XL112 型),武汉祥龙摩擦材料有限责任公司;扫描电子显微镜(SEM, Sigma 500 型),德国蔡司公司,断面喷金处理;导热系数测试仪(DRL-III 型),湘潭仪器仪表有限公司,按 ASTM D 5470-2006 标准测试;高阻计测量仪(ZC36 型),上海安标电子,按照 GB 1410—78 标准测试体积电阻率;高频 Q 表(AS2853 型),上海爱仪电子有限公司,测量介电常数,测试频率为 10 MHz;均质分散机(FJ-200 型),50~23000 r/min,上海标本模型厂;材料试验机(XCL-40 型),德国莱比锡公司,按 GB 2571—1995、GB 2570—1995 测试浇铸体板材的冲击、弯曲强度;真空干燥箱(DZF-6050 型),上海琅环实验设备有限公司;差示扫描量热仪(DSC-3+ 型),瑞士梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;可调砂轮切割机,自制。

1.2 SiC 粉体的表面改性

在三颈瓶中,定量将 KH-590 溶于 95% 的乙醇溶液, 25℃ 恒温搅拌 45 min, 确保硅烷偶联剂水解完全;再定量加入 SiC 粉体(在 110℃ 下烘干 60 min), 升温至 65℃, 恒温油浴搅拌 120 min; 然后自然冷却至室温后, 过滤、纯水洗涤、80℃ 鼓风干燥, 得到经 KH-590 改性(表面有机化)的 SiC 粉体。表面改性的目的在于: 经乳液聚合后, KH-590 与 SiC 粉体表面残键发生键合, 使 KH-590 有机链端通过乳液聚合, 接枝于 SiC 粉体表面, 即在 SiC 粉体表面生成一层有机壳层, 根据“相似相溶原理”, 以便在后期复合材料制备过程中减弱相分离, 有利于无机粉体在有机基体中的分散。

1.3 CE/SiC 复合材料的制备

在 100 mL 的三颈瓶中, 加入 CE 单体粉末 50 g、E-51 环氧树脂 0.25 g、DB 引发剂 0.15 mL, 经 80℃ 油浴熔融后得到澄清无色透明液体; 然后定量加入上述制得的不同质量分数的改性 SiC 粉体(含碳化硅粉体质量分数为 0%~10%, 分别编号为 0#~10#, 共制备了 11 块浇注体板材), 以均质搅拌器分散 15 s, 升温至 115℃, 恒温搅拌 40 min, 此时三颈瓶内体系达到特定黏稠度(平板小刀法拉丝实验, 拉丝长度达到 20 cm); 停止加热, 加入丙酮 5.0 mL, 搅拌稀释, 降低黏度; 再将三颈瓶内体系定量转入经预热(模具提前预热至 85℃ 备用)后的自制模具; 将模具转入真空恒温箱, 在 90~95℃ 下抽尽稀释剂丙酮(模具内无密集小气泡上升, 出现大气泡缓慢上升即可), 按如下工艺实现固化: 95℃/120 min + 110℃/120 min + 115℃/60 min + 130℃/60 min + 150℃/60 min + 180℃/60 min + 200℃/30 min; 自然冷却后, 取出板材, 按照国标 GB/T 2567—2008 规定裁割为相应尺寸, 干燥密封备用。

2 结果与讨论

2.1 SiC 对 CE 固化反应的影响分析

表 1 为纯 CE 以及 CE/SiC 复合体系固化过程的 DSC 数据。由表 1 可知, 随着改性 SiC 粉体含量(wt, 质量分数, 下同)的增加, 峰顶温度逐渐降低; 当体系中 SiC 的质量分数达到 7% 时, 峰顶温度由 296.7℃ 降至 256.3℃。说明改性 SiC 对 CE 固化反应有一定的催化作用, 这种促进作用主要来自于以下方面: SiC 粉体由于粒径小, 表面不饱和残键较多, 虽然经 KH-590 改性, SiC 粉体实现了表面有机化, 但有机链端并未完全饱和和其表面的 Si—C 残键, 这些不饱和键的存在起到了诱导引发作用, 导致 CE 树脂单体的聚合温度降低, 有利于 CE 单体的聚合^[7]。

表 1 CE/SiC 复合体系固化过程的 DSC 数据

样品	SiC 粉体 含量/%	峰顶 温度/℃	样品	SiC 粉体 含量/%	峰顶 温度/℃
0#	0	297.6	6#	6.0	258.4
1#	1.0	291.5	7#	7.0	256.3
2#	2.0	276.8	8#	8.0	254.21
3#	3.0	269.4	9#	9.0	252.02
4#	4.0	265.3	10#	10.0	249.21
5#	5.0	261.2			

2.2 CE/SiC 复合材料的静态力学性能分析

优良的力学性能是复合材料得以推广应用的前提, 本实验首先对 CE/SiC 复合材料的冲击强度和弯曲强度进行了测试。

图 1 是复合材料的冲击、弯曲强度随 SiC 粉体含量的变化曲线。由图可知, 随 SiC 粉体含量的增加, 复合材料的冲击、弯曲强度均出现先增后减的趋势。对于 CE/SiC 复合材料, 当 SiC 粉体的含量为 8.0% 时, 冲击强度达到最大值 15.81 kJ/m^2 , 与 CE 纯板材 (冲击强度为 8.34 kJ/m^2) 相比, 提高了 89.6%。CE/SiC 复合材料的弯曲强度在 SiC 粉体含量为 6% 时最大, 达到 136.68 MPa, 比纯 CE (弯曲强度为 81.56 MPa) 提高了 67.6%。分析认为, 冲击、弯曲强度得到提高的关键在于^[8]: (1) 当 SiC 粉体含量低于 8% (冲击强度) 或 6% (弯曲强度) 时, 由于 SiC 粉体预先经过乳液接枝, 表面部分实现有机化, 有利于其在有机高分子基体中分散, 可引入更大量的 SiC 粉体; (2) SiC 粉体表面的接枝有机链端促进并参与了高分子树脂基体内三嗪环的形成, 有效延长了有机链段的长度, 有效降低了基体树脂的交联密度, 促进了冲击、弯曲强度的提高; (3) SiC 粉体表面的乳液接枝的有机链段与 CE 基体通过逾渗效应实现键合和缠绕, 而不会阻断基体 CE 树脂单体自身三嗪环的聚合, 同步实现了复合材料的增强、增韧目的。

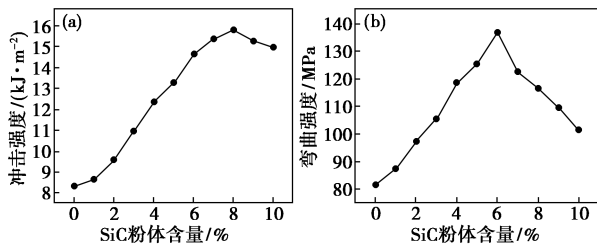


图 1 CE/SiC 复合材料的静态力学性能曲线

[(a) 冲击强度; (b) 弯曲强度]

相反, 当 SiC 粉体含量高于 8% (冲击强度) 或 6% (弯曲强度) 时, 随其含量的增加, SiC 粉体对 CE 基体本体聚合产生影响, 不仅阻碍了基体树脂内三嗪环的交联, 而且限制了基体高分子有机碳链的延长, 宏观体现为力学性能反而下降。因此, 可推断 SiC 粉体的引入量在 6%~8% 之间时, 可改善复合材料力学性能, 实现增强、增韧的目的。

微观形貌上, 断裂面分为脆性断裂面和韧性断裂面两种。脆性断裂面表现为河流状形貌, 即断裂面比较平滑, 韧窝虽有出现, 但较浅, 且韧窝边沿基

本观察不到塑性形变, 此时复合材料浇铸体板材力学性能较差; 韧性断裂面则表现为断裂面上出现大量韧窝, 韧窝自身较深, 分布均匀, 且韧窝周边可明显观测到塑性形变, 此时复合材料浇铸体板材力学性能优良^[9]。

图 2 为纯 CE 基体及在冲击、弯曲性能最佳点上的浇铸体板材的 SEM 图。纯高分子树脂 CE 基体的断面[图 2(a)]较平整, 为典型的脆性断裂河流状形貌, 韧窝尚未出现, 塑性形变基本观测不到, 符合银纹断裂机理^[4]。在 CE 中引入 SiC 粉体后, 断面微观形貌明显改变, 图 2(b) (SiC 粉体含量为 6%) 可归属为高分子基体微晶界面脱粘导致的滑移而形成的孔隙 (即韧窝出现), 韧窝边缘及表层粗糙、深浅不一、尺寸较大, 并且韧窝周边已经呈现塑性形变痕迹, 为韧性断裂。图 2(c) (SiC 粉体含量为 8%) 断面上韧窝的密度、深度和均匀度与图 2(a) 相比, 变化较大, 为理想韧性断裂微观形貌。原因在于: 一方面, 当浇铸体板材承受外加载荷时, SiC 粉体周边首先会形成应力集中区^[10], 位错线延伸过程中, 由于受到 SiC 粉体阻碍, 导致位错线绕位, 从而实现外加载荷能量的耗散; 另一方面, 由于 SiC 粉体经过了表面有机化处理, 表面存在大量不饱和有机残键, 从而使 CE 基体树脂相与 SiC 粉体添加相之间易发生化学键合作用, 强化了两相间的界面作用, 减弱了相分离。所以, 在外加载荷施加过程中, 两相间作用力较强, 致使界面间化学键拉伸, 导致 SiC 粉体周边基体的塑性形变, 此过程中耗散外加载荷能量较大, 有效改善了复合材料的力学性能^[11]。

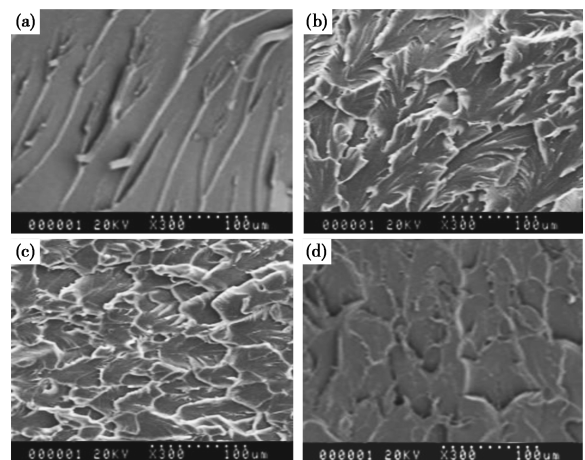


图 2 CE/SiC 复合材料的 SEM 图

[(a) 纯 CE; (b) SiC 粉体含量 6%; (c) SiC 粉体含量 8%; (d) SiC 粉体含量 10%]

当纳米 SiC 粒子含量大于 8% 时, 浇铸体板材

内部的位错滑移数量上升,当大量位错塞积时,塞积点会出现应力集中,造成复合材料浇铸体板材内部产生“银纹”;“银纹”的相互贯通和加深,导致复合材料浇铸体板材内部出现“裂纹”;外加载荷继续增大,又导致“裂纹”的加深和贯通,最终导致浇铸体板材断裂^[12]。如图 2(d)(SiC 粉体含量为 10%)所示,浇铸体板材微观形貌上,韧窝数目不仅减少,而且开始变浅并且不均匀。说明复合材料体系对于纳米 SiC 粒子的容纳,有特定的上限(纳米 SiC 粒子含量应低于 8%),超过该上限,复合材料性能又开始下降。所以对于 CE 基体中引入未经表面处理的纳米 SiC 粒子时,纳米 SiC 粒子含量宜在 6%~8%之间,此时可提高复合材料的静态力学性能。

2.3 CE/SiC 复合材料的导热性能分析

图 3 为 CE/SiC 复合材料导热系数与 SiC 粉体加入量的关系曲线。由图可见,CE/SiC 复合材料的导热系数随 SiC 粉体含量的增加而增大,当 SiC 粉体的质量分数达到 8%时,复合材料的导热系数为 1.28 W/(m·K),比纯树脂提高了 120.6%。当 SiC 粉体的质量分数超过 8%后,复合材料的导热系数增长趋势变缓,这主要是因为 SiC 粉体含量较低时, SiC 粉体被 CE 树脂基体隔离,体系中主要导热介质为树脂基体;而当 SiC 粉体含量逐步增大时, SiC 粉体之间相互接触,能形成良好的导热通道,保证了导热系数的增加^[13]。当 SiC 粉体含量大于 8%后,导热系数增长趋势变缓,原因在于: SiC 粉体加入量小于 8%时,复合材料基体连续相为 CE。此时, SiC 粉体与基体树脂 CE 间主要以键合方式交联,基体致密、空隙率小,热量传递方式主要为传导;当 SiC 粉体含量大于 8%时, SiC 粉体与基体树脂 CE 之间的键合点减少,基体产生相变, SiC 粉体由初始的与 CE 键合,转变为部分 SiC 粉体在复合材料内部呈现松散堆积态。由上述冲击强度、弯曲强度先增大后减小的变化规律,也证明了 SiC 粉体在含量大于 8%后,复合材料内部的 SiC 粉体开始出现堆积态,部分 SiC 粉体未键合到基体树脂 CE 上。呈堆积态

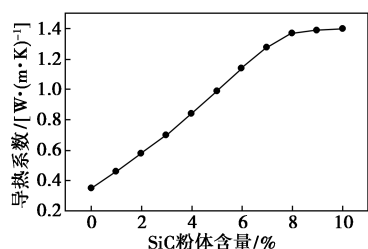


图 3 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料导热系数的影响

的 SiC 粉体间含气量增大,气体的引入改变了复合材料热量的传递方式,热量传递中传导传热减弱,增加了部分辐射传热,而气体的辐射传热效率远低于传导传热方式,所以在 SiC 粉体含量高于 8%后,复合材料的导热系数增长变缓。

采用 Maxwell 方程模型^[7]对 CE/SiC 复合材料的导热系数进行了模拟计算。Maxwell 方程如式 (1) 所示。

$$\lambda_c = \lambda_p \frac{[2\lambda_p + \lambda_f + 2v_f(\lambda_f - \lambda_p)]}{[2\lambda_p + \lambda_f - v_f(\lambda_f - \lambda_p)]} \times 100\% \quad (1)$$

式中, λ_c 、 λ_p 、 λ_f 分别为复合材料、树脂基体及填料的导热系数, W/(m·K); v_f 为填料的质量分数, %。

计算结果显示: SiC 含量在 8% 以下时, 实测值基本满足方程 (1); 当含量超过 8% 时, 实测值与方程出现较大偏差。造成这一现象的主要原因是, 当 SiC 粉体含量较高时, SiC 粉体微粒间通过物理接触, 实现热传导, 形成导热通道, 不再满足 Maxwell 方程的假设条件。

2.4 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料介电常数的影响分析

图 4 为 CE/SiC 复合材料的介电常数与 SiC 粉体含量的关系曲线。由图可见, 随着 SiC 含量的增加, 复合材料的介电常数逐渐增加。当 SiC 质量分数达 10% 时, 复合材料的介电常数为 3.31, 但仍处于较低值。产生这一变化的主要原因是 SiC 粉体的介电常数 ($\epsilon \approx 5$) 比 CE 高 ($\epsilon \approx 2.2$), 并且较多 SiC 粉体的引入引发的界面极化也会导致复合材料介电常数的增加。所以, 在力学性能最佳点范围内 (SiC 粉体含量在 6%~8%), CE/SiC 复合材料仍具有良好的电绝缘性能。

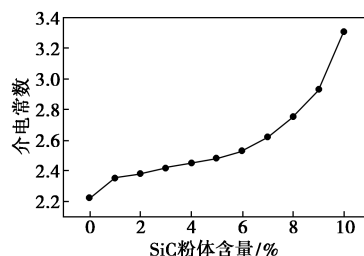


图 4 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料介电常数的影响

2.5 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料摩擦系数的影响分析

表 2 是摩擦系数随 SiC 粉体含量的变化数据。由 2 表可见, SiC 粉体的引入, 降低了 CE/SiC 复合材料体系的摩擦系数。当 SiC 粉体含量为 8% 时,

SiC/CE 复合材料体系的摩擦系数最小, 仅为 0.26, 比纯 CE 降低了约 43.5%。

表 2 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合体系摩擦系数的影响

样品	SiC 粉体 含量/%	摩擦系数	样品	SiC 粉体 含量/%	摩擦系数
0#	0	0.46	6#	6.0	0.31
1#	1.0	0.45	7#	7.0	0.28
2#	2.0	0.43	8#	8.0	0.26
3#	3.0	0.40	9#	9.0	0.27
4#	4.0	0.37	10#	10.0	0.29
5#	5.0	0.35			

Boeden 理论^[14]认为, 摩擦实验开始的初期, 摩擦组件表面(对摩钢环表面)与测试面(复合材料固化物表面)属于嵌入式对接。即摩擦组件表面与测试面仅存在少数凸点间的接触, 而且是摩擦组件表面的凸峰刺入测试面(摩擦组件表面硬度大)。测试外加载荷恒定后, 摩擦组件表面与测试面也属于嵌入式对接, 接触面之间嵌入式对接产生的犁沟力作为摩擦阻力, 导致初始摩擦系数较大, 摩擦阻力转化为接触面间的热能。又由于基体为有机体, 属热不良导体, 随着测试时间的延长, 热能在接触面表面积累, 使接触面温度上升, 导致复合材料测试面软化, 即复合材料测试面由刚性玻璃态逐步转变为高弹态或黏流态, 即复合材料测试面产生塑性变形; 塑性形变产生后, 摩擦组件表面与复合材料测试面之间实际接触面面积增大, 脱离了“嵌入式对接”接触模式, 进入“黏流层”接触模式。

嵌入式对接接触模式与黏流层接触模式是一对相互“矛盾”的作用。一方面嵌入式对接产生的犁沟力及黏流层接触模式产生的黏着力, 两者导致体系摩擦系数递增; 另一方面, 复合材料测试面温度达到复合材料黏流态温度时, 在复合材料测试面表面会生成一层易流动、低摩擦的黏流层; 黏流层的生成, 又使体系摩擦系数下降, 并最终稳定在特定数值。也就是说, 黏流层生成后, 黏流层容易向摩擦组件面进行依附和转移, 在摩擦组件表面形成高度润滑的黏流态转移膜。转移膜附着于摩擦组件表面起到双重作用: 首先, 减小了摩擦组件表面粗糙度, 有利于摩擦系数降低; 其次, 将测试时摩擦组件表面与复合材料测试面的相对运动, 转变为转移膜与摩擦组件面表层之间的相对运动, 起到良好的减摩润滑作用。两者协同作用, 促使体系摩擦系数降低, 并最终趋于稳定。

图 5 是黏流态转移膜的 SEM 图。图 5(a)为纯 CE 基体树脂的转移膜, 该转移膜较厚, 整体不均, 犁沟明显, 易脱落, 且脱落部分在测试过程中会造成摩擦面的二次磨损, 不利于摩擦系数降低; 图 5(b) (SiC 粉体含量为 6%) 的转移膜较薄, 不易脱落, 整体分布上比图 5(a)均匀, 且存在无机相裸露, 仍能观测到犁沟; 图 5(c) (SiC 粉体含量为 8%) 显示该转移膜既薄且致密均匀, 不易脱落, 润滑效果好。所以, 当 SiC 含量为 8% 时, 复合材体系摩擦系数最小。

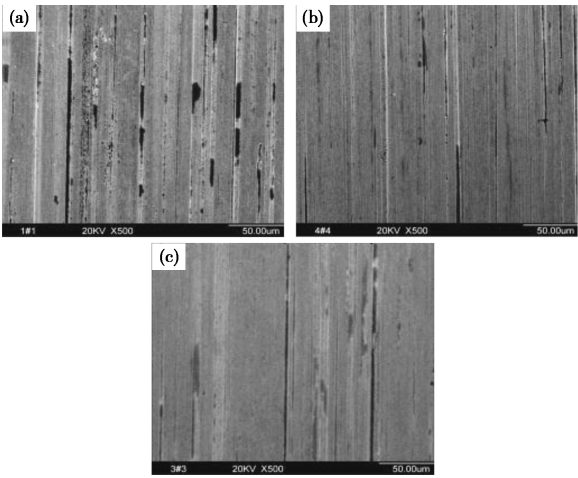


图 5 体系对磨钢环表面的 SEM 图
[(a) 纯 CE; (b) CE/SiC(6%); (c) CE/SiC(8%)]

2.6 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料磨损率的影响分析

表 3 为 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料磨损率的影响。由表可知, 随着 SiC 粉体含量的增加, CE/SiC 复合材料磨损率呈下降趋势, 当 SiC 粉体含量为 8.0% 时, CE/SiC 复合材料磨损率达到最低值, 为 $1.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 耐磨性相对于纯 CE 提高了 77.5%。而后, 随着 SiC 粉体含量的增加, CE/SiC 复合材料磨损率开始呈上升趋势。

表 3 SiC 粉体含量对 CE/SiC 复合材料磨损率的影响

样品	SiC 粉体 含量/%	磨损率/ [$\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot$ ($\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$]	样品	SiC 粉体 含量/%	磨损率/ [$\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot$ ($\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$]
0#	0	5.21	6#	6	1.29
1#	1	3.41	7#	7	1.21
2#	2	2.47	8#	8	1.17
3#	3	1.66	9#	9	1.23
4#	4	1.47	10#	10	1.26
5#	5	1.35			

随着 SiC 粉体含量的增加, CE/SiC 复合材磨损

率大幅降低,原因在于:第二相(SiC 粉体)的引入,改变了原 CE 体系的磨损机理。复合材料中,第二相引入后,若要发挥摩擦学作用,前提是第二相能以适当的分散度和比例分布于复合材料的测试面上^[15]。图 6 是纯 CE 及 CE/SiC 复合材料的磨损面放大 500 倍的 SEM 图。

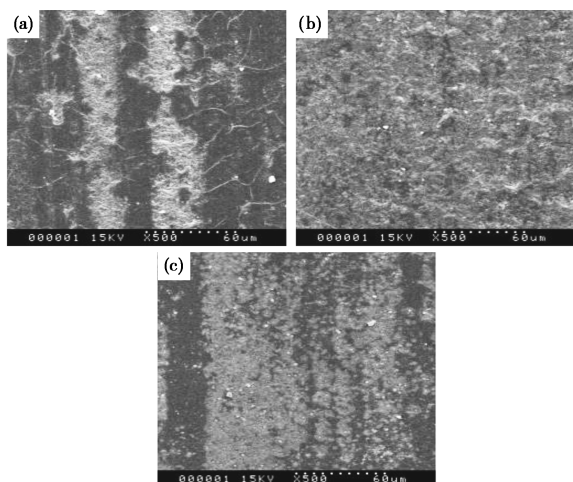


图 6 CE 树脂及 CE/SiC 复合材料的磨损面 SEM 图
[(a)纯 CE;(b)CE/SiC(6%);(c)CE/SiC(8%)]

纯 CE 固化后,固化产物内部生成大量三嗪环,交联密度大、硬度高,测试面部位难以生成黏流层,测试面塑性形变小,摩擦组件表面难于生成黏流态转移膜,测试面部位易发生基体剥离,所以图 6(a)(纯 CE)能明显观测到鱼鳞状剥落条纹,主要表现为犁削磨损。图 6(b)(SiC 粉体含量为 6%)虽未观测到明显鱼鳞状剥落条纹,但依然存在犁沟现象和表层脱落现象。这是由于第二相(SiC 粉体)虽经表面有机化处理,但两相间仍存在相分离现象,导致生成的黏流层易与基体分离剥落;分离剥落的第二相分布于测试面,造成二次摩擦损伤,产生犁沟。另一方面,随剥落的第二相在摩擦面上的聚集,又起到了一定的润滑作用。此时,体系处于矛盾平衡之中,表现为犁削磨损为主,黏着磨损为辅。

图 6(c)(SiC 粉体含量为 8%)中,CE/SiC 微观形貌表现为黏着磨损为主,犁削磨损为辅。原因在于:经过表面处理后,第二相表面已实现部分有机化,初步改善了相界面的黏结强度及相容性,减弱了无机相分离剥落的趋势,避免了二次磨损。另外,第二相的引入,降低了 CE 自身的聚合度,减小了其交联密度,使复合材料的硬度和刚性有所下降,有利于复合材料测试面黏流层的生成,也有利于摩擦组件表面黏着态转移膜的生成,使黏着磨损加强,犁削磨损减弱,改善了体系的磨损性能,提高了复合材料的

耐磨性。

3 结论

(1)采用硅烷偶联剂 KH-590 对 SiC 粉体进行表面改性,改性后的 SiC 对 CE 的固化反应具有一定的促进作用。

(2)SiC 粉体的引入能有效地改善 CE/SiC 复合材料的力学性能和电绝缘性能。当 SiC 粉体含量为 8% 时,CE/SiC 复合材料的冲击强度提高 89.6%;当 SiC 粉体含量为 6% 时,复合材料的弯曲强度提高 67.6%。当复合体系中 SiC 的质量分数达到 8% 时,复合材料的介电常数随之有所增大,但仍能保持良好的电绝缘性能。

(3)SiC 粉体的引入能有效地改善 CE/SiC 复合材料的耐摩擦性能。当 SiC 粉体含量为 8% 时,CE/SiC 复合材料的摩擦系数为 0.26,比纯 CE 降低了 43.5%;当 SiC 粉体含量为 8% 时,复合材料的磨损率为 $1.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,耐磨性相对于纯 CE 提高 77.5%。

参考文献

- [1] Yuan L, Liang G, Gu A. The thermal and dielectric properties of high performance cyanate ester resins/microcapsules composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(1): 84-90.
- [2] He Z, Zhan X, Chen M, et al. Effect of the filler structure of carbon nanomaterials on the electrical and rheological properties of epoxy composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(6): 3366-3372.
- [3] Gu J, Zhang Q, Dang J, et al. Thermal conductivity epoxy resin composites fill with boron nitride[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(6): 1025-1028.
- [4] Hong J, Yoon S, Hwang T, et al. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers[J]. Thermochimica Acta, 2012, 537(11): 70-75.
- [5] Zhou W, Qi S, An Q, et al. Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites [J]. Materials Research Bulletin, 2007, 42(10): 1863-1873.
- [6] Yuan F, Zhang H, Li X, et al. Synergistic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 53(19): 137-144.
- [7] Hamerton I, Takeda S. A study of the polymerization of novel cyanate ester/acrylate blends[J]. Polymer, 2000, 41(5): 1647-1656.

(下转第 93 页)