

一种新型双马来酰亚胺复合材料摩擦学性能研究

耿东兵^{1,2} 曾黎明¹ 黎义² 胡兵¹

(1 武汉理工大学,武汉 430070)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用模压成型法制备了耐高温双马来酰亚胺复合材料,研究了石墨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:新型 BM I 复合材料 T_g 高达 392 ,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,其中含 30% (质量分数) 石墨填料的 BM I 复合材料在水润滑下的最低磨损率仅为 $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

关键词 双马来酰亚胺,石墨,复合材料,摩擦磨损

Tribology Properties of Novel Bismaleimide Composite Materials

Geng Dongbing^{1,2} Zeng Liming¹ Li Yi² Hu Bing¹

(1 Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(2 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The bismaleimide composite materials with high temperature resistance and filled with graphite are made by molding method. The effects of graphite content on tribological properties are evaluated. The morphology worn surface of the composite is studied by scanning microscopy. The result shows that the T_g of the novel bismaleimide composites is up to 392 and with increasing of graphite content the friction and wear of bismaleimide composites are decreased. Especially, the wear rate is $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ when the composite contains 30% graphite.

Key words Bismaleimide, Graphite, Composite material, Friction and wear

0 引言

固体润滑是用固体微粉、薄膜或复合材料代替润滑油脂,隔离相对运动的摩擦面以达到减摩、耐磨和密封的目的^[1]。随着现代科学技术的进步,在民用工业、军工领域以及航空航天领域中,越来越多的轴衬、轴承、滑块及其他部件需要在无油润滑工况下工作。在超高压、高温(400)、强辐射、高磨损和腐蚀环境,以及在纺织、食品工业等不允许有润滑油脂污染的工业中,固体润滑成为唯一可选择的润滑或密封形式^[2-3]。固体润滑材料的润滑特性是工况条件与材料的机械、物理和化学性能综合反映的结果^[4]。国际摩擦学界已将耐高温聚合物基复合材料作为摩擦学应用研究的重点之一^[5]。双马来酰亚胺树脂(BMI)是一种高性能加成型聚酰亚胺树脂(PI),由于其在固化成型过程中没有小分子放出且便于加工,因而发展很快,国内外均开展了大量研究^[6-11],但工作

主要集中在树脂改性、复合材料界面和力学性能等方面,而有关 BMI 的摩擦学性能研究报道较少。

本研究针对一种新型耐高温双马来酰亚胺碳纤维复合材料,通过研究石墨填料的添加量对复合材料摩擦学性能、力学性能的影响,为耐高温聚合物基固体润滑材料的进一步发展积累了必要的数据库。

1 实验

1.1 原料和设备

原料主要包括 BMI 树脂、短切碳纤维和石墨粉。其中 BMI 树脂为自制,主要组分:双马来酰亚胺单体(湖北峰光化工厂)、对苯二酚(北京市化学试剂公司)和添加剂(自制)。

设备主要有:FW 177 万能粉碎机、30 t 高温压机(自制)、Perkin - Elmer 7 系列热分析仪、Instron 1122 万能试验机、JSM - 5600LV 扫描电子显微镜和 MM - 200 型摩擦磨损试验机。

收稿日期:2006 - 09 - 26;修回日期:2007 - 01 - 29

作者简介:耿东兵,1969 年出生,博士研究生,主要从事高性能复合材料等方面的研究

1.2 复合材料制备

将质量分数为 15% 的短切碳纤维和不同质量分数的石墨填料加入到 BM I 树脂的丙酮溶液中, 利用万能粉碎机分散均匀后, 在真空下加热搅拌直至丙酮完全挥发, 装入预热好的模具中放入高温压机进行固化。固化工艺为: 100 / 1 h + 180 / 2 h + 220 / 4 h, 最后在 300 下后处理 8 h。

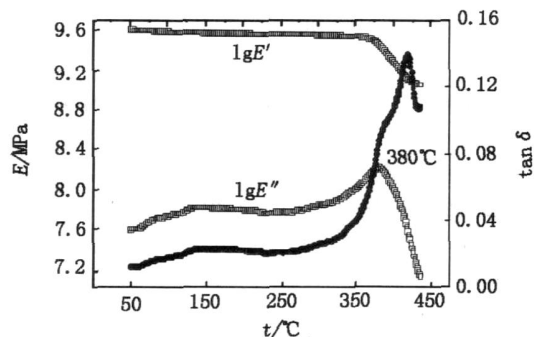
1.3 复合材料性能测试

按 GB/T 1447—2005 标准测试拉伸性能, 按 GB/T 1449—2005 标准测试弯曲性能; 摩擦磨损试验按 GB 3960—83 进行, 对偶为直径为 40 mm 的 45# 钢, 试验载荷为 200 N, 转速为 200 r/min, 试验时间 2 h。

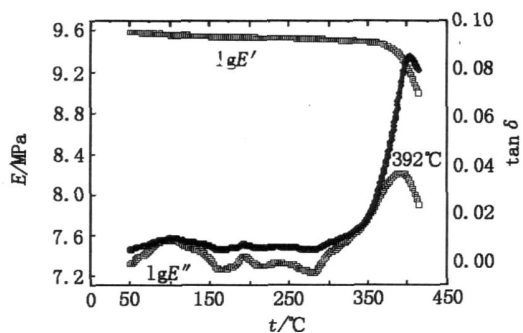
2 结果与讨论

2.1 DMA 分析

在外界压力和水平方向剪切作用下 T_g 对材料的摩擦学性能有重要影响, 尤其在高温条件下, 聚合物 T_g 的提高可能使其摩擦磨损性能产生根本性的变化。为了研究 BM I 复合材料的摩擦学性能, 采用 DMA 方法对树脂固化产物进行了 T_g 研究 (图 1)。



(a) BM 固化产物



(b) BM 复合材料

图 1 BM I 复合材料固化产物 DMA 曲线

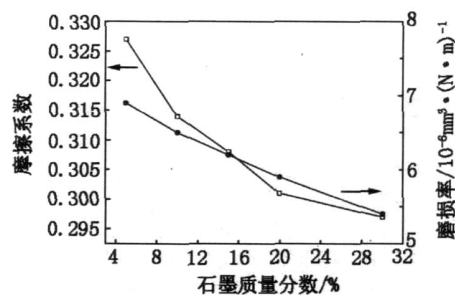
Fig 1 DMA curves for cured BM I and BM I composite

图 1(a) 表明, 纯树脂的 $T_g = 380$ 。从图 1(b) 可以看出在 365 之前复合材料的储存模量基本保持不变, 下降拐点出现在 378 左右, 损耗模量的拐点温度即 $T_g = 392$, 说明材料有很好的高温性能, 可在 350 左右使用。同时复合材料的 T_g 与纯树脂相比高出约 12。研究认为: T_g 的提高是由于短切碳纤维以及石墨粉具有较高的热导率, 这些增强材料和改性填料的加入, 提高了复合材料的整体导热性能, 使得复合材料的固化更加完全, 从而提高了 T_g 。

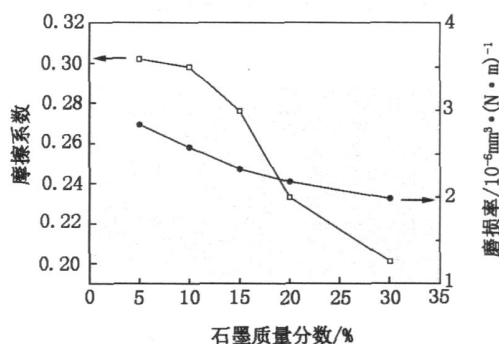
碳纤维以及石墨粉具有较高的热导率, 这些增强材料和改性填料的加入, 提高了复合材料的整体导热性能, 使得复合材料的固化更加完全, 从而提高了 T_g 。

2.2 石墨添加量对复合材料力学及摩擦性能影响

图 2 为干摩擦和水润滑条件下石墨的添加量对 BM I 复合材料摩擦系数和比磨损率的影响。从图 2(a) 可以看出, 在干摩擦下, 在石墨添加量在 30% 范围内, 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 30% 时, 复合材料的摩擦、磨损综合性能最佳, 表明在干摩擦下石墨的减摩作用十分明显。从图 2(b) 可以看出, 在水润滑条件下, BM I 复合材料的磨损率比干摩擦条件下大幅降低, 其中含 30% 石墨填料的 BM I 复合材料在水润滑下的最低磨损率仅为 $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。经分析认为, 这可能是由于复合材料中含有极性酰亚胺基团, 而酰亚胺基团易通过氢键与水分子结合, 从而在摩擦表面形成吸附水膜, 起到减摩作用。



(a) 干摩擦



(b) 水润滑

图 2 石墨的添加量对 BM I 复合材料摩擦系数和磨损率的影响

Fig 2 Effect of graphite content on friction coefficient and wear rate of composites

表 1 列出了不同石墨添加量的 BM I 复合材料力学性能。从表 1 可以看出, 在复合材料中添加石墨使材料的拉伸强度、模量以及弯曲强度、模量有所下降, 并且添料量越高强度、模量下降越大, 其主要原因是无机物石墨与有机物 BM I 之间的不相容, 从而

形成弱的界面所引起。

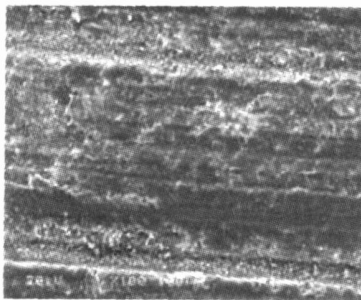
表 1 石墨添加量对复合材料力学性能的影响

Tab 1 Effect of graphite content on mechanical properties of composites

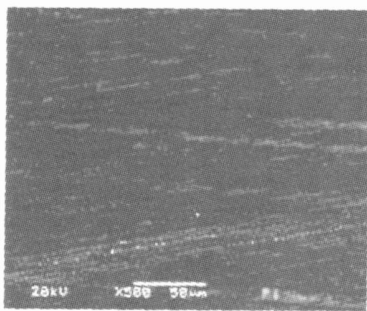
石墨 / % (质量分数)	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
5	69	2.7	110	7.0
10	67	2.5	101	6.8
15	63	2.4	100	6.7
20	61	2.3	92	6.6
30	52	2.2	82	6.0

2.3 磨损表面的 SEM 分析

图 3 分别给出了 BM I 复合材料在干摩擦和水润滑状态下的磨损表面 SEM 照片。可以看出,以石墨填充的复合材料主要受黏着磨损机理控制,主要原因为石墨为层状结构,在摩擦过程中,层与层之间易滑移、剥落而向对磨面转移。干摩擦下磨损表面出现了“银纹”,同时磨损表面存在明显的犁沟,以及散落的摩擦氧化形成的磨屑 [图 4 (a)],表现为黏着磨损和磨粒磨损特征。



(a) 干摩擦



(b) 水润滑

图 3 BM I 复合材料磨损表面形貌 SEM 照片

Fig 3 SEM morphology of worn surface of composites

在水润滑条件下,BM I 复合材料磨损表面较为平整光滑 [图 4 (b)],仅有微切削的痕迹,黏着明显减轻。这可能是由于 BM I 分子中存在易通过氢键与水分子结合的酰亚胺基团,从而促进水分子在摩擦副接触表面上的铺展,形成水膜,部分阻止摩擦副表面的

直接接触,从而改善材料的摩擦磨损性能;同时水的冷却作用也使摩擦表面不易发生黏着和摩擦氧化,摩擦面仅受到偶件表面微突体的轻微切削作用。因此,水润滑下 BM I 复合材料磨损表面较为平整光滑。另外,由于存在水吸附膜的“拉平效应”,不同石墨添加量的复合材料在水润滑条件下的耐磨性接近。

3 结论

新型 BM I 复合材料 T_g 高达 392,说明材料具有很好的耐高温性能,可望在 350 左右使用。

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 30% 时,复合材料的摩擦、磨损综合性能最佳,其中含 30% 石墨填料的 BM I 复合材料在水润滑下的最低磨损率仅为 $1.98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

在水润滑条件下,BM I 复合材料磨损率的降低可能与材料存在极性酰亚胺基团有关,同时由于存在水吸附膜的“拉平效应”,不同石墨添加量的复合材料在水润滑条件下的耐磨性接近。

参考文献

- 1 石森森. 固体润滑材料. 北京: 化学工业出版社, 2000: 9
- 2 Campbell W E. Boundary lubrication: an appraisal of world literature. ASME, 1969: 197 ~ 227
- 3 Clauss F J. Solid lubrication and self lubricating solids. Academic Press, 1972: 133 ~ 163
- 4 克拉盖尔斯基 N B 等著, 汪一麟等译. 摩擦磨损计算原理. 北京: 机械工业出版社, 1982: 10
- 5 Jost H P. The first 25 years and beyond-achievements shortcomings and future tasks. In: 8th International Colloquium TRIBOLOGY 2000, 1992: 14 ~ 16
- 6 张宝艳, 李萍, 陈祥宝. 新型改性双马来酰亚胺树脂体系. 高分子材料科学与工程, 2000; 16(2): 67 ~ 69
- 7 李玲, 蓝立文. 烯丙基化合物改性 BM I 的研究进展. 华北工学院学报, 2001; (1): 29 ~ 37
- 8 Zhong W. Degradation product analysis of bismaleimide composite. M. S. thesis at Western Kentucky University. Bowling Green, KY 42101, 1996
- 9 Morgan R J, Shin E E, Zhou J. High temperature polymer matrix-carbon fiber composites-performance. Issues and future Needs. In: Proc of 44th International SAMPE Symp, Long Beach, CA, 1999: 1 098 ~ 1 110
- 10 Rozenberg B A, Boiko G N, Morgan R J. The cure mechanism of the 4, 4'-(N, N'-Bismaleimide) diphenylmethane-2, 2'-diallyl bisphenol a system. Polymer Science, Ser A, 2001; 43: 386 ~ 392
- 11 Baek J B, Qin Haihu, Patrick T. A new hyperbranched poly(arylene-ether-ketone-imide): synthesis, chain-end functionalization, and blending with a bismaleimide. Macromolecules, 2002; 35: 4 951 ~ 4 959

(编辑 任涛)