

纳米坡缕石复合材料的摩擦性能及其作用机制的研究

王满力¹ 王佳佳¹ 周元康²

(1 贵州大学化学工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2 贵州大学机械与自动化工程学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要 对以原位法合成的纳米坡缕石复合酚醛树脂(P/TPF凝胶)的耐热性和以P/TPF凝胶为基体树脂制备的无石棉编织型制动带的摩擦性能进行了测试和分析。结果表明,P/TPF摩擦材料的抗热衰退和抗磨损能力明显增强,并进一步对纳米坡缕石作用机制进行了研究。

关键词 坡缕石 酚醛树脂 耐热性 摩擦性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-8098(2009)01-0084-03

Study on Friction Property of Phenolic Resin Complex Materials and Action Mechanism of Nano-palygorskite

Wang Manli¹ Wang Jiajia¹ Zhou Yuankang²

(1 College of Chemical Engineering, Guizhou University, Guizhou Guiyang 550003; 2 College of Mechanical Engineering and Automation, Guizhou University, Guizhou Guiyang 550003)

Abstract This paper introduced the test and analysis on heat-resistance of nano-palygorskite/phenolic resin which was synthesized with in-situ method (P/TPF gel) and friction property of non-asbestos braided brake ribbon prepared by P/TPF gel as the matrix resin. The results showed that thermal fade resistance and wear resistance ability of P/TPF friction material were significantly enhanced, and further research on action mechanism of nano-palygorskite was carried out.

Key words palygorskite phenolics heat-resistance friction property

坡缕石是一种层链状含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,又称凹凸棒石,具有独特的层链状分子结构,晶体呈针状、纤维状或纤维状的集合体,单根纤维晶的直径在20nm左右,长度可达1 μ m,符合一维纳米材料的尺度标准,热稳定性好,在我国有丰富的资源,是一种很有潜力的一维纳米增强材料^[1-3]。酚醛树脂(PF)常用作摩擦制动材料中的基体树脂,能使各增强纤维牢固地黏结在一起,并赋予材料一定的结构强度。根据摩擦材料的摩擦性能失效机制^[4],可知其基体树脂的耐热性是影响摩擦材料摩擦磨损性能的主要因素之一。由于现代工业的发展和环境保护的要求,对无石棉摩擦材料的摩擦磨损性能要求越来越高。文献[1]讨论了纳米坡缕石复合酚醛树脂(简称P/TPF凝胶)的原位聚合及其理化特征,研究了坡缕石表面处理和分散,本研究在文献[1]的基础上,进一步研究了以P/TPF凝胶为基体树脂制备的摩擦材料(简称P/TPF试样)的摩擦性能,并探讨了纳米坡缕石在P/TPF试样中的作用机制。

1 P/TPF凝胶合成方法

1.1 坡缕石矿的预处理和坡缕石表面化学处理 先将坡缕石矿(产自贵州大方县)经过简单选矿,在80℃下烘干后手工剥成片状, SF-120粉碎机粉碎并过

筛得到100目坡缕石矿粉体,制浆、离心分离,得一维纳米纤维的坡缕石。取一定量纳米坡缕石置于装有40%乙醇溶液的烧杯中,在SW-101Z型超声波清洗仪中进行超声波分散60min,以达到坡缕石纤维进一步解束;在烧杯中加入以坡缕石质量的1%KH550硅烷偶联剂,充分搅拌后转移到研钵中研磨30min,在室温下晾干,备用。

1.2 P/TPF凝胶的原位合成及其耐热性 P/TPF凝胶合成周期略需8~10h.并对其进行热失重分析,见文献[1]。将P/TPF凝胶定量溶解于工业酒精,形成50%固体含量的凝胶溶液,用于摩擦材料试样的制作。

另外,制备无纳米坡缕石的酚醛树脂(简称TPF凝胶)。TPF凝胶制备方法同上,以备对比试验。

1.3 P/TPF试样的制备 无石棉编织型白带由贵阳天龙摩擦材料有限公司提供,使用铜质、玻璃、锦纶、尼龙等纤维优化配比,捻纺成粗线状,然后在W-1编织机上编织成10mm厚的原始白带。将无石棉编织型白带在P/TPF凝胶混合液浸渍、低温干燥、高温固化、辊压打磨后,加工成P/TPF试样。

另将上述原始白带在TPF凝胶混合液中作同样操作,制备以TPF凝胶为基体树脂的摩擦材料(简称TPF试样),以备对比试验。

1.4 测试与分析条件 摩擦系数、磨损率和热衰退温度等摩擦性能测试,在DMS-1定速式摩擦磨损试

收稿日期: 2008-10-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号50563001)

验机上按 GB/T11834-2000 规范(工业制动带产品测试标准)进行测试。测试条件:试件尺寸为 25mm×25mm×5mm;转速为 400 r/min;压力为 0.98MPa,从 100℃加温至 350℃,每间隔 50℃即读取运转中的摩擦系数和运转后的磨损率。观察连续温升至 350℃的摩擦系数变化曲线,判断热衰退温度点。

2 结果与讨论

2.1 P/TPF 凝胶中坡缕石纳米粒子的分散性 据文献[1],由于采用原位生成法,超声分散技术及纳米粒子表面处理技术,纳米坡缕石在 P/TPF 凝胶中分散良好。

2.2 摩擦性能测试结果 表 1 和表 2 为 TPF 试样和 P/TPF 试样在各温度点的摩擦系数及磨损率。

表 1 各温度点试样的摩擦系数(μ)

温度/℃	100	150	200	250	300	热衰退温度
TPF 试样	0.35	0.46	0.45	0.42	0.18	230℃
P/TPF 试样	0.34	0.40	0.41	0.42	0.23	280℃

表 2 各温度点试样的磨损率($10^{-7} \text{cm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)

温度/℃	100	150	200	250	300
TPF 试样	0.37	0.60	0.48	0.67	0.94
P/TPF 试样	0.34	0.48	0.37	0.51	0.82

从表 1 可看出,在各正常工作阶段,小于 200℃温度的各点上 P/TPF 试样的摩擦系数较 TPF 试样稍低,但却稳定;给出的数据可分析出摩擦系数连续变化曲线的突变点,即 TPF 试样热衰退温度点为 230℃左右, P/TPF 试样热衰退温度点为 280℃, TPF 试样的热衰退温度明显低于 P/TPF 试样的热衰退温度;而从表 2 可看出, P/TPF 试样的磨损率又比 TPF 试样明显偏低。一般而言,在编织型摩擦材料的所有组分中,与各强化纤维比较,基体树脂对热稳定性是较弱的环节,上述结果表明由于该 P/TPF 凝胶的耐热性有了较大的提高,使得其摩擦材料具有更强的抗热衰退性能和抗磨损性,从而全面改善材料的摩擦性能。

2.3 结果分析

2.3.1 热衰退性能和摩擦系数机制分析:当树脂受热达到其初始分解的温度时,树脂有所软化,当树脂受热达到其大量分解的温度时,树脂开始严重软化,即 P/TPF 试样达到热衰退温度点,其摩擦系数随后急剧下降,故基体树脂的对热稳定性直接影响摩擦材料抗热衰退性能。根据文献[1],利用 NETZSCH STA 409 PG/PC 热分析仪对复合树脂进行测试,得出下列数据:从 P/TPF 凝胶(纳米坡缕石含量为 1%)的 TG(热失重)曲线来看,初始热分解温度为 205℃,此时总失重率是 10%,已失去的主要是游离水、有机单体等小分子;大量热分解温度为 400℃,此时总失重率

是 14%,此温度间的失重是树脂中碳分子链的断裂所致。从 205℃到 400℃,树脂中碳分子链受热断裂仅造成失重率为 4% 以下,这说明 P/TPF 凝胶中纳米坡缕石的存在延长了初始分解温度到大量分解温度的距离,即大大提高了树脂大量分解时的温度点,由于摩擦材料的热衰退温度点正比于树脂大量分解温度点,也就相应提高了摩擦材料的抗热衰退能力。文献[1]还给出 P/TPF 凝胶(坡缕石含量为 3%)的 TG 曲线,初始热分解温度为 200℃,此时总失重率是 22%;大量热分解温度为 400℃,此时总失重率是 28%,从 200℃到 400℃,树脂中碳分子链受热断裂造成失重率为 6% 以下。坡缕石含量为 1% 的 P/TPF 凝胶耐热性高于坡缕石含量为 3% 的 P/TPF 凝胶的耐热性,可能是因为坡缕石含量为 1% 的 P/TPF 中纳米坡缕石分散性更好。

P/TPF 试样抗热衰退性能提高,是纳米坡缕石起了作用,纳米坡缕石矿是孔道晶体,其比表面积和表面能高。极高的比表面积使表面原子不饱和,堆积大量残键。具有强大的吸附性和化学性。通常在无机/聚合物体系中,无机纳米粒子与有机高分子链形成的作用力界面,在高温下界面形成裂纹(银纹),银纹扩展为宏观裂纹需要吸收附加的热量。树脂中纳米粒子附着在有机高分子骨架的极性节点周围形成的作用力界面,使键能提高,界面裂纹的形成需要吸收更多的热量,才能断裂界面键能,这样就推迟了热分解,提高了树脂的对热稳定性。

另外,在高温下,坡缕石中的硅、镁等主要成分与有机物同时受热氧化,易形成蜂窝状结构的碳化硅、碳化镁绝热层,可阻止热量向材料内部扩散,耐热性增强。纳米坡缕石粒子透过率低,可阻止受热挥发物逸出,也是提高了其耐热性的原因。总之,树脂耐热性增强,摩擦材料抗衰退能力增强。

从表 1 看出,在测试温度范围内,各温度点上 P/TPF 试样的摩擦系数较 TPF 试样稍低,但随着温度的提高其差值逐渐减小。这是由于在 P/TPF 试样中存在无机纳米粒子,由黏着理论可知:实际黏着面积 $\pi a^2 = W/\sigma_s$ [5] 变得较小,使黏着效应形成的摩擦阻力减小。另外,纳米粒子的本身的自润滑性和其球状粒子的滚动效应也可能造成摩擦系数有所下降。上述适当的减摩性,并不影响 P/TPF 试样的摩擦能力,还可能增加摩擦材料在制动过程中的柔和与平稳性。所以,在热衰退温度前 P/TPF 试样的摩擦系数虽然较 TPF 略低,但 P/TPF 试样却表现出较好的抗热衰退性能。

2.3.2 磨损性能机制分析:影响磨损的因素很多,凡

是影响摩擦特性的因素,对磨损都有影响。表2表明P/TPF试样的磨损率比TPF试样明显偏低,特别是高温范围内P/TPF试样的抗磨损性能增强显著。在P/TPF试样中树脂凝胶是由单体直接在坡缕石纳米纤维表面聚合得到的,即每根刚性无机纤维上长有许多根柔性高分子链,形成一种有机/无机“梳型”结构^[6]。其中坡缕石纳米纤维是“梳柄”,酚醛高分子链是“梳齿”。随着聚合反应中酚醛高分子链不断增长,“梳齿”不断对“梳柄”缠绕,同时也对其它“梳子”的“梳柄”缠绕。各“梳齿”之间也相互缠绕。即形成高分子链间缠绕。相对而言“梳齿”之间的缠绕是相互的,为双向缠绕;“梳齿”与“梳柄”间缠绕,是单向缠绕。通过缠绕,酚醛高分子链最终将坡缕石纳米纤维“包缚”起来,使之以纳米级纤维形式分散在酚醛树脂基体之间,从而形成一种独特的酚醛树脂—坡缕石纤维交联网状结构,见图1。

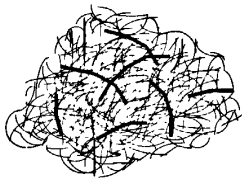


图1 P/TPF凝胶模型结构图

与无纳米的TPF凝胶比较,TPF凝胶只有双向缠绕,对于解双向缠绕也是双向的,易解;而单向缠绕仅存在于P/TPF凝胶中,解单向缠绕时,能够运动的只有“梳齿”——酚醛树脂分子链,即只是单向的解缠绕,显然极不易解开,P/TPF凝胶中由于这种独特的凝胶结构及无机纳米纤维与树脂间有良好的界面相互作用,所以具有极好的耐冲击性能,在宏观上则体现极强的抗磨损性能。

图2为利用EPM-1600电镜(SEM)进行测试,分别得到的TPF试样(a)和P/TPF试样(b)的磨损表面的形貌,前者表面有裂纹和转移凹坑,后者没有明显的材料转移特征。摩擦材料的磨损在低温区主要属于磨粒磨损和黏着磨损,在高温则受磨粒磨损、黏着磨损、热疲劳磨损和热氧化磨损的影响,但由于后两者的作用强度远大于前两者,所以高温区磨损主要由热疲劳磨损和热氧化磨损控制。热疲劳磨损主要取决于各增强纤维的特性,对于TPF试样和P/TPF试样,由于其纤维成分的共同性,其磨损差异主要取决于树脂体系低温时磨粒磨损、黏着磨损和高温时的热氧化磨损。

P/TPF凝胶具有独特的交联网状结构使其在低温时就有比TPF凝胶具有良好的抗磨损性能;同样,在高温时,由于P/TPF凝胶独特的结构和无机纳米纤

维本身的强抗氧化性,其磨耗更远小于TPF树脂。由图2b还可观察到P/TPF试样的磨损表面上分布的坡缕石纳米粒子,这种嵌入粒子也有可能致摩擦界面的宏观抗剪力下降,使粒子周围的摩擦表面的磨损率降低和摩擦系数有所下降。所以无论从磨粒磨损和黏着磨损还是热氧化磨损来看,P/TPF试样的抗磨损性能都显著增强。

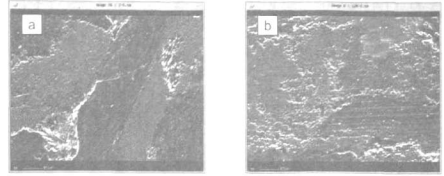


图2 TPF试样和P/TPF试样表面磨损形貌SEM照片

3 结论

1. 对以原位法合成的纳米坡缕石复合酚醛树脂(P/TPF凝胶)的耐热性和以P/TPF凝胶为基体树脂制备的无石棉编织型制动带(P/TPF试样)的摩擦性能进行了测试和分析。结果表明,P/TPF试样的抗热衰退和抗磨损能力明显增强。

2. 对纳米坡缕石作用机制进行了探讨。摩擦材料的热衰退性能主要取决于基体树脂的耐热性,在P/TPF凝胶中,纳米坡缕石与有机高分子链极性节点周围形成作用力界面,键能增强,提高了树脂的对热稳定性,P/TPF试样的抗热衰退性能得到提高;P/TPF试样抗磨损性能明显,除以上原因之外,更多的是得益于纳米坡缕石与树脂形成的有机/无机“梳型”凝胶结构,这种独特的结构有效地抵御了各类性质的磨损。

3. 坡缕石矿物经提纯解束,是一种天然的镁铝硅酸盐一维纳米纤维,原料来源广泛,制备成本较低,易于批量生产,但由于受自身特殊结构及传统生产工艺的局限,与聚合物复合往往只能起到填充增量的作用,而坡缕石/聚合物纳米复合材料的功能性研究及开发将成为新材料科学的热点之一。

参考文献:

- [1] 王满力,王佳佳,周元康. 纳米坡缕石增强PF复合材料的研究[J]. 非金属材料,2008,31(1): 62-64.
- [2] 冉松林,沈上越,汤庆国,等. 坡缕石/聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 地球科学与环境学报,2004,26(4): 28-31.
- [3] Junfeng Rong, Miao Sheng, Hanguan Li. Polyethylene-palygorskite nanocomposite prepared via in situ coordinatedpoly merization[J]. Polymer composites, 2002, 23(4): 658-665.
- [4] 许立岭. 树脂含量对湿式离合器碳质摩擦材料摩擦性能的影响[J]. 汽车技术,2001(10): 33-35.
- [5] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社,2002.
- [6] 张玉龙. 纳米复合手册[M]. 北京: 中国石化出版社,2005.