

坡缕石纳米份数对原位复合的 PF 及其摩擦材料性能的影响

Effect of Mass Fraction of Palygorskite Nano-particles on Phenolic Resin and Tribological Behavior of Friction Materials by *in-situ* Method

张大斌¹, 周元康¹, 杨 绿¹, 王满力²

(1 贵州大学 机械工程学院, 贵阳 550003; 2 贵州大学 化学工程学院, 贵阳 550003)

ZHANG Da-bin¹, ZHOU Yuan-kang¹, YANG Lu¹, WANG Man-li²

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

摘要: 分别在预聚物体系中添加质量份数为 0.3%, 0.7%, 1.0%, 1.3% 的坡缕石纳米(称为 P 纳米), 原位合成坡缕石/桐油酚醛树脂(P/TPF)。用 TEM 观察纳米粒子在树脂中的分散状况, 用 SETARAM TG-DSC92-16 热分析仪对合成的树脂进行了 TG 分析; 将所合成的树脂分别制作成编织摩擦材料并在 DMS-1 试验机上对其摩擦学性能进行测试。结果表明: P 纳米份数在 0.3% ~ 1.0% 范围内 P/TPF 热失重率在 240 ~ 600℃ 的中温区近于线性递减; 当 P 纳米份数为 1.0% 时树脂的耐热性及其摩擦材料综合性能最佳, 抗热衰温度可达 280℃, 200℃ 耐磨性最好, 磨损率比无纳米桐油酚醛树脂摩擦材料提高 15%。

关键词: 坡缕石纳米份数; 复合酚醛树脂; 耐热性; 摩擦性能

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0187-04

Abstract: 0.3%, 0.7%, 1.0% and 1.3% of the palygorskite nano-particles (P nano-particles) were separately added in prepolymer. Palygorskite/tung oil phenolic resin was synthesized with *in-situ* method (it is called P/TPF). The disperse state of nano-particles in phenolic resin was observed by TEM, the synthetic resin was carried out TG analysis by SETARAM TG-DSC92-16 thermal analyzer, and the synthetic resin was woven into the production of friction materials and the production was tested on its tribological behavior by DMS-1. The results show that thermal weight loss rate of the resin in the range 0.3%~1.0% of P nano-paricles is linear descending from 240℃ to 600℃. When the mass number of P nano-particles is 1.0% in the resin, the integrative behavior of friction material is most optimized. Temperature of the heat resistance can be up to 280℃. Abrasion resistance of the friction materials is also best and its wear rate is an increase of 15% compared with tung oil phenolic resin without P nano-particles.

Key words: mass fraction of palygorskite nano-particle; composite phenolic resin; heat resistance; tribological behavior

文献[1] 用原位法制备了坡缕石纳米(简称 P 纳米)复合桐油酚醛 P/TPF, 所制备的 P/TPF 耐热性能及其编织摩擦材料的抗热衰退能力和摩擦磨损性能也随之获得明显的提高。编织型摩擦材料对于其基体树脂溶液体系均匀性要求较高, 故用于复合的 P 纳米的份数受到限制, 否则将出现体系中团聚沉降现象; 另一方面, P 纳米添加量对基体树脂乃至摩擦材料性能

的影响规律尚不清楚。针对这一问题, 本研究在预聚物体系 0.3% ~ 1.3% 范围内选择不同水平的 P 纳米来原位复合 P/TPF, 并用于制成编织摩擦材料, 分别对各 P/TPF 及其摩擦材料的性能进行了对比试验分析, 探索 P 纳米添加量对 P/TPF 的耐热性及其编织摩擦材料的抗热衰退能力、摩擦系数的稳定性和耐磨性的影响规律, 获得优化的 P 纳米添加量的工艺参数。

1 实验

1.1 主要原料和仪器设备

自制备的经过 KH 550 硅烷偶联剂修饰的坡缕石纳米粒子^[2], 用于酚醛树脂聚合和改性的苯酚(化学纯)、多聚甲醛(化学纯)、桐油(工业品)和催化剂氨水(化学纯)等。编织摩擦制动原始纤维带(贵阳天龙摩擦材料有限公司提供)。

用于合成反应的聚合回流系统、ZXZ-2 抽真空系统、ZDHW 电热套; 检测分析用的 SETARAM TG-DSC92-16 热分析仪; DMS-1 定速式摩擦磨损试验机、

JEM-2000FX- II TEM 透射电镜等。

1.2 P 纳米份数水平的选择

编织型摩擦材料的需要固液相较均匀的树脂溶液体, 而坡缕石密度较低近于 2 g/mm^3 , 在体系中的体积比较大, 一般情况下为了抑制颗粒团聚而发生的沉降, P 纳米添加量范围为预聚物质量的 0.3% ~ 1.3%。整个试验除了两个极限值以外, 取中间均值附近的三个水平, 见表 1。

1.3 树脂的原位合成过程

1.3.1 酯化反应获取预聚物

在装有电动搅拌器、分水回流凝管及温度计的三

表 1 P 纳米占预聚物体系的水平
Table 1 Levels of P nano-particles in prepolymer

| Number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Mass fraction of P nano-particles in prepolymer / % | 0.0 | 0.3 | 0.7 | 1.0 | 1.3 |
| Resin sample name | TPF-0.0 | P/TPF-0.3 | P/TPF-0.7 | P/TPF-1.0 | P/TPF-1.3 |
| Friction sample name | T0.0 | P0.3 | P0.7 | P1.0 | P1.3 |

口烧瓶中投入一定量摩尔比为 10:1 的苯酚与桐油, 在高速搅拌下加热并保持温度在 100~110℃范围内, 回流分水反应 1.5h 即获得桐油-苯酚的反应物也是后续合成的预聚物。

1.3.2 P/TPF 的原位聚合。

在上述的桐油-苯酚反应物体系中分别添加如表 1 中的质量分数经过在 80℃用硅烷偶联剂 KH-550 处理过的 P 纳米粉末, 然后经过高速搅拌和 45min 的超声分散, 得到预聚物 P 纳米混合体系。将该体系加热至 60℃左右, 边低速搅拌边缓慢加入与体系中苯酚的摩尔比为 1.2:1 的多聚甲醛及催化剂等, 加热升温至 100~110℃保温, 随 P 纳米份数不同回流反应时间在 2h 左右加减, 然后抽真空脱去低分子、低沸点物质, 使温度逐渐升至 120℃, 出料, 凝胶化时间不高于 1.5min/160℃, 获得不同含量 P 纳米复合的热固性 TPF, 其名称见表 1。

1.4 摩擦试样的加工制备

编织型无石棉摩擦材料的原始带由贵阳天龙摩擦材料有限公司提供, 使用铜质、玻璃、酚醛、锦纶、尼龙以及棉纤等纤维按照优化的体积配比^[3]捻纺成粗线状, 然后再在 W-1 编织机上编织成 10mm 厚的原始带。将 P/TPF-0.3, P/TPF-0.7, P/TPF-1.0, P/TPF-1.3 和无纳米的 TPF-0.0 分别用无水乙醇配置成固体含量为 50% 的溶液体系。

将上述编织的原始带分成若干组干燥后, 分别在

上述溶液体系中浸渍、烘烤、整形和固化成为成品, 其工艺参数选择参照文献[4]。将成品分别加工成 25mm×25mm×7mm 的摩擦材料试样, 其名称和编号见表 1, 供摩擦性能对比实验研究。

1.5 测试内容与条件

1.5.1 树脂的 P 纳米分散表征与热分析

P 纳米分散表征是在 JEM-2000FX- II TEM 透射电镜在 180kV 加速电压下成像。

利用法国产 SETARAM TG-DSC92-16 分析仪对各树脂样品进行 TG 和 DSC 热分析, 温度范围 50~1200℃, 升温速度 10℃/min。

1.5.2 摩擦性能测试

分别对 P0.0, P0.3, P0.7, P1.0, P1.3 的摩擦系数、磨损率和热衰退温度等摩擦学性能按照 GB/T11834-2000 标准在 DMS-1 定速式摩擦磨损试验机上进行。试验机摩擦盘转速为: 400r/min, 压力: 0.98MPa, 对偶摩擦件材质 HT250, 分别以 50℃为间隔分级从 100℃加温至 300℃, 每隔 50℃运转 5000r 读取运转中的摩擦系数和运转后的磨损率。观察连续升温至 300℃的摩擦因数变化曲线, 判定热衰退温度点。

2 结果与讨论

2.1 P/TPF 的热分析结果及其机理

从图 1 可以看到 P/TPF-0.3, P/TPF-0.7, P/

TPF-1.0, P/TPF-1.3 和 TPF-0.0 的热失重 TG 的变化规律: (1) P 纳米复合的 P/TPF 的热失重均低于未复合的 TPF 树脂, 且 P 纳米复合的树脂耐热性随纳米份数的增加而提高; (2) 除了 P/TPF-1.3 与 TPF-1.0 热失重差异较小外, 各试样在 240℃至 600℃附近热失重率差值近于相等, 成线性变化, 在 600℃时 P/TPF-1.3 比 P0.0 失重率低 7%。

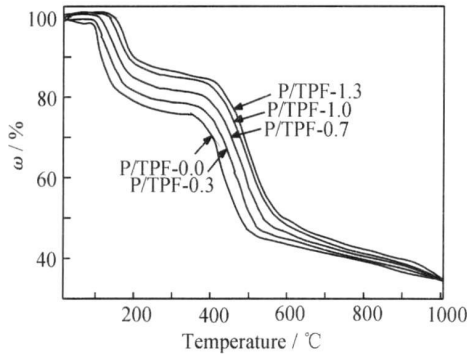


图 1 各 P/TPF 与 TPF 的 TG 图
Fig. 1 TG curves of P/TPF and TPF

无机 P 纳米复合树脂促使其耐热性提高的主要机理是: 坡缕石矿物是具有较高的耐热性的无机硅酸盐矿物, 据 DTA 分析在 827℃左右仍存在放热效应, 才开始转换新物相结构所致^[5], 故具有很好的化学稳定性。经过硅烷偶联剂 KH550 修饰 P 纳米用乙醇洗涤萃取后, 在 IR 吸收光谱上出现了 860, 830cm⁻¹和 793cm⁻¹处的新吸收峰, 表明 KH550 与 P 纳米的羟基

基团形成了化学键结合, 如图 2 所示。

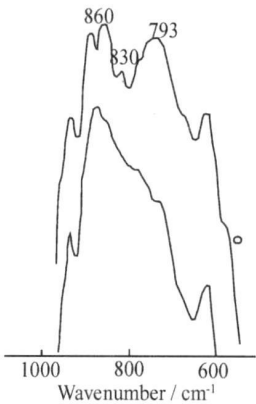


图 2 KH550 修饰 P 纳米的 IR 图
Fig. 2 IR curve of P nanoparticles modified by KH550

一般认为, 聚合物中含有硅醇基团的 P 纳米通过偶联剂的有机基团和硅氧烷基团分别与无机纳米和聚合物硅醇基团反应生成化学共价键结合^[6]。一方面, 这种“桥键”能够促使 P 纳米粒子在体系中的分散, 另一方面聚合物中众多的化学键在分解时需要吸收较多能量, 因而提高了热分解温度和耐热性。当纳米份数增多, 而无明显团聚时, P 纳米与聚合物之间通过 KH550 形成的化学键总数近似于线性增加, 耐热性也线性上升。

图 3a, b 分别是 P 纳米在 P/TPF-0.3, P/TPF-1.0 中的分散状态分散状况良好, TG 曲线呈等距分布; 而图 3c 是 P/TPF-1.3 的 P 纳米出现部分团聚, 故致使

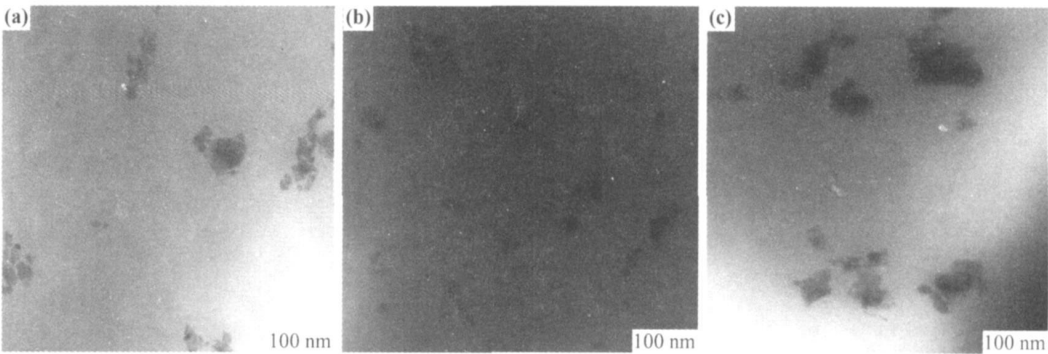


图 3 P 纳米在 TPF 中的分散的 TEM 图 (a) P/TPF-0.3; (b) P/TPF-1.0; (c) P/TPF-1.3
Fig. 3 TEM on dispersive state of P nanoparticles in TPF (a) P/TPF-0.3; (b) P/TPF-1.0; (c) P/TPF-1.3

耐热性进一步提高不显著。

2.2 摩擦材料的摩擦学性能检测结果

2.2.1 摩擦系数与热衰退分析

从图 4 可以看出所有 P 纳米复合的 P/TPF 的摩擦试样的摩擦系数衰减点明显高于未复合的 TPF 摩擦试样约 30~50℃, 而在 P0.3 至 P1.3 试样之间抗热衰退温度近于一致。摩擦系数在 150℃以上当 P 纳米

份数增加时摩擦系数稍稍降低但随温度变化的稳定性较好。

这是由于树脂摩擦材料的抗热衰退性能主要取决于树脂的耐热性^[7]和增强纤维的高温强度。由于上述研究的结果表明 P/TPF 比 TPF 的耐热性明显提高, 故相应的摩擦试样的抗热衰退能力也明显提高, 同时也预示在低于热衰退温度范围内试样摩擦系数受温度变化

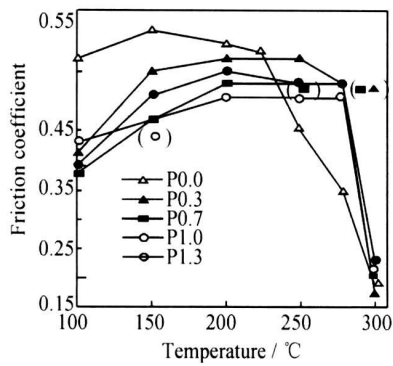


图 4 各种摩擦试样随温度变化的摩擦系数
Fig 4 Friction coefficient curves of five friction samples with temperature change

的影响较小, 由于不同 P 纳米水平的 P/TPF 在摩擦材料中与增强长纤维的交互作用, 使摩擦试样的抗热衰能力的差异并不显著。另外, 摩擦试样中由于 P 纳米的滚珠作用、自润滑作用使摩擦系数在 200℃以内略有下降。

2.2.2 耐磨性分析

从图 5 可以看到除 P1.3 以外, 各摩擦试样的磨损率随 P 纳米含量增加磨损率降低、抗磨性提高, 而以 P1.0 的抗磨性最好, 表现为各温度段的磨损率均匀, 在 200~250℃高温段比 P0.0 低 9%~19%。摩擦材料在高温运行时, 以粘着和疲劳磨损为主, 由于 P/TPF 树脂有较高的耐热性其软化温度点高, 故在低于软化点的相同温度下粘着趋势较小。P/TPF 的摩擦表面可以观察到嵌入的 P 粒子, 使材料的剪切面积减小, 材料的转移趋缓, 磨损率降低和摩擦系数有所下降。另一方疲劳过程, 涉及 P 纳米粒子与聚合物界面上“银纹”的发生和扩展。这种过程需要吸收足够能量导致 P/TPF 试样疲劳碎片的形成和脱落^[8], 能量来自于摩擦功或摩擦热。无论从粘着磨损还是疲劳磨损来

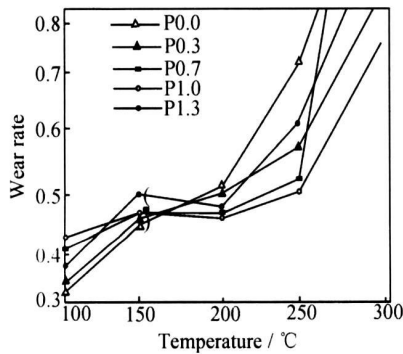


图 5 各种摩擦试样各温度下的磨损率
Fig 5 Wear rate curves of five friction samples with temperature change

看, P/TPF 试样的抗高温磨损能力得到提高。但当 P 纳米份数较大, 容易在聚合物中团聚, 团聚块与聚合物之间可能是非化学键结合, 弱化了 P 粒子与聚合物之间的结合力, 在摩擦及其高温作用下使界面银纹易于扩展, 而形成碎片转移, 同时由于大颗粒的缘故材料的转移量也增大导致耐磨性下降, 如 P1.3 试样就可能属于这种情况。

3 结论

(1) P 纳米复合的树脂在占预聚物质量分数的 0.3%~1.0% 时分散性较好, 所制备的 P/TPF 在 240~600℃ 范围耐热性随 P 纳米份数而近于线性增加, P/TPF 热失重最佳可降低 7%。当 P 纳米质量分数为 1.3% 时耐热性能提高变得不显著性。

(2) 当 P 纳米占预聚物含量在 0.3%~1.3% 所制备的 P/TPF 用于编织摩擦材料其抗热衰能力提高 30~50℃, 抗磨损均明显提高。当含量为 1.0% 时, 磨损率最低, 高温耐磨能力比 TPF 提高 9%~15% 且摩擦系数稳定性好, 具有良好的综合摩擦性能。

(3) 通过 P 纳米复合的 P/TPF 及其摩擦材料性能的改善, 只有当纳米分数增加而且粒子分散性良好才能获得显著效果。因此进一步提高 P 纳米分散度、提高 P 纳米的投入量的相关研究具有十分重要的意义。

参考文献

[1] 周元康, 张大斌, 曾立宏, 等. 坡缕石纳米/酚醛树脂的制备及其摩擦材料的性能[J]. 润滑与密封, 2008, 33(4): 47-50.
[2] ZHOU Y K. Preparation and analysis of nan-palygorskite and its modified[J]. PF Applied Mechanics and Materials, 2007, 10-12: 312-315.
[3] 李屹, 姚进, 周元康. 无石棉编织型制动带纤维配方优选研究[J]. 贵州工业大学学报, 2004, 33(5): 9-12.
[4] 周元康, 戴圣海, 疏达, 等. 酚醛树脂的 SiO₂ 纳米复合对摩擦材料性能的影响[J]. 润滑与密封, 2006, (8): 62-63.
[5] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
[6] 冯启明. 坡缕石粘土的硅烷偶联剂表面改性研究[J]. 矿产综合利用, 1996, 6: 38-39.
[7] 周元康, 戴圣海, 疏达, 等. 酚醛树脂的 SiO₂ 纳米复合对摩擦材料性能的影响[J]. 润滑与密封, 2006, (8): 62-63.
[8] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002.

基金项目: 国家自然科学基金(50563001)

收稿日期: 2008-06-27; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 张大斌(1976—), 男, 博士研究生, 主要从事摩擦材料研究, 联系地址: 贵州大学蔡家关校区机械工程学院(550003)。E-mail: zhangdabin8056760@163.com