

偶联剂对钛酸钾晶须/双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的影响*

胡晓兰^{1,2} 梁国正^{1**}

(¹西北工业大学化学工程系 西安 710072) (²厦门大学材料科学与工程系 厦门 361005)

摘要 研究了不同偶联剂及钛酸钾晶须添加量对钛酸钾晶须/双马来酰亚胺树脂复合材料的摩擦磨损性能的影响. 结果发现, 钛酸钾晶须能明显提高复合材料的耐磨性, 晶须的加入使材料的磨损率得到显著降低; 钛酸钾晶须对材料具有一定的润滑性, 添加晶须后材料的摩擦系数与树脂基体基本相当; 偶联剂对复合材料的摩擦系数影响不大, 但是合适的偶联剂对材料耐磨性的提高则具有明显的作用. 晶须添加量较低时, 复合材料的磨损机理主要为较严重的粘着磨损, 晶须添加量较高时, 疲劳磨损占主导地位.

关键词 双马来酰亚胺树脂, 钛酸钾晶须, 摩擦磨损, 表面处理

钛酸钾晶须是目前已开发出来的近百种晶须中已产业化的少数几种晶须之一. 钛酸钾晶须性能优良, 价格低廉, 应用已覆盖复合材料增强剂、摩擦材料、高温隔热材料、绝缘材料、触媒载体等诸多领域. 钛酸钾晶须不仅具有优良的耐磨性, 还具有良好的润滑性. 目前汽车制动器、离合器主要用石棉作为摩擦材料, 而石棉材料由于存在致癌因素被许多国家禁用, 也有用半金属型、金属陶瓷型、粉末冶金型摩擦材料^[1], 但这些摩擦材料不仅制造工艺复杂, 能耗大, 成本高, 同时还存在磨损对偶材料、粘接强度差、制动噪音大等问题. 钛酸钾晶须较软, 不损伤对偶件, 制成的摩擦材料摩擦力比石棉制品高, 磨损小, 同时能降低摩擦噪音和环境污染, 而且晶须改性型摩擦材料的制造工艺简单, 生产成本低, 显示出非常好的应用前景.

双马来酰亚胺树脂是一种综合性能优良的热固性树脂, 它不仅具有比酚醛树脂更高的耐热性, 同时还具有和环氧树脂相当的工艺性. 研究表明, 双马来酰亚胺树脂具有良好的摩擦磨损性能^[2-4], 可望成为一类新型的有机摩擦材料基体. 但双马来酰亚胺树脂的摩擦系数会随摩擦时间的延长逐渐下降, 并且还会与对偶件发生较严重的粘着磨损. 本文研究了钛酸钾晶须对双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的影响, 并对材料的磨损机理进行了初步的探索.

1 实验部分

1.1 主要原材料

N,N-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI, 分子量为358, 熔点156℃), 西北化工研究院; *O,O*-二烯丙基双酚A(BA), 自行合成; 钛酸钾晶须(TKw), 沈阳金建短纤维复合材料有限公司; 硅烷偶联剂(KH-550, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷; KH-921, 乙烯基三乙氧基硅烷), 钛酸酯偶联剂(NDZ311, 二(二辛基焦磷酸氧基)钛酸乙二醇酯), 南京曙光化工总厂, 工业品.

1.2 试样制备

事先将钛酸钾晶须在105℃下烘干4h, 配置好计量的硅烷丙酮溶液和钛酸酯丙酮溶液, 将定量的钛酸钾晶须倒入相应的偶联剂溶液中, 搅拌均匀, 室温晾置8h后, 在85~90℃下烘干2h, 密闭贮存备用.

BMI与BA按重量比1:0.8称量好, 将BA在烧杯中加热至130℃, 缓慢加入BMI树脂, 130℃预聚20min后, 加入所需量的晶须, 搅拌均匀, 浇入预先清理好并涂有脱模剂的玻璃模具中, 于120~130℃下真空脱泡15min, 固化工艺为145℃/2h+160℃/2h+180℃/2h+200℃/2h, 后处理工艺为220℃/8h, 之后在切割机上裁出所需尺寸试样, 烘干, 得到试样.

1.3 摩擦磨损性能测试

按GB3960-83进行, 在MMF-200型摩擦磨损试验机上进行, 对偶件为 $\phi 40$ mm, 厚10 mm的45#钢

*2003-10-08 收稿, 2003-12-23 修稿; **通讯联系人

环,测试之前,对偶件用金相砂纸打磨至表面粗糙度 R_a 为 $0.08 \sim 0.12 \mu\text{m}$,试样表面用丙酮擦拭干净。

试验条件为载荷 20 kg ,转速 200 r/min ,试验时间 2 h 。以单位载荷单位磨损行程内试样的磨损体积损失作为磨损率。对测定的摩擦力矩进行计算得出摩擦系数,摩擦系数取值为达到稳定磨损状态后 1 h 内的平均值。试样磨损宽度用 FOIC 0098 读数工具显微镜测量。

用 HITACHI-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料磨损表面、对偶件及磨屑的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂对 TKw/BMI 摩擦磨损性能的影响

晶须和基体之间的应力传递主要依赖于界面的剪切应力,界面传递应力能力的大小取决于界面粘接情况。偶联剂常被用来促进晶须与树脂基体的界面粘接,从而通过牢固的界面结合来改善复合材料的性能。

图 1 是经不同偶联剂处理的钛酸钾晶须添加到树脂基体中,材料的摩擦系数随时间变化的曲线,从中可见,双马来酰亚胺树脂在摩擦过程中,随着摩擦时间的延长,摩擦系数逐渐下降。而添加钛酸钾晶须后材料的摩擦系数在摩擦 40 min 后基本保持稳定。说明钛酸钾晶须使双马来酰亚胺树脂摩擦系数不稳定的情况得到了很好的改善。结合表 1 中摩擦系数数据可以发现,用 NDZ311 处理的钛酸钾晶须改性体系的摩擦系数相对较大,其原因是这一表面改性体系的晶须与树脂的界面粘接较差^[5],在摩擦过程中晶须较易从基体中脱落,造成磨粒磨损相对较严重,由此使材料的摩擦系数较大。

经不同偶联剂处理的钛酸钾晶须对复合材料磨损性能的影响(见表 1)表明,添加钛酸钾晶须后复合材料的磨损率明显下降。在晶须含量同为 5% 的情况下,KH550 处理的钛酸钾晶须对材料磨损性能的改善效果最为明显,KH921 处理体系与 KH550 接近,而 NDZ311 处理体系对复合材料磨损性的改善虽然较 KH921 和 KH550 处理体系稍差,但对 BMI 树脂基体磨损性能的改善作用也很明显。未经表面处理的晶须改性体系材料的磨痕宽度相对 KH550 处理的晶须改性体系复合材料的磨痕宽度大,磨损率也较大。这主要是由于经 KH550 和 KH921 改性后晶须和树脂基体的界面

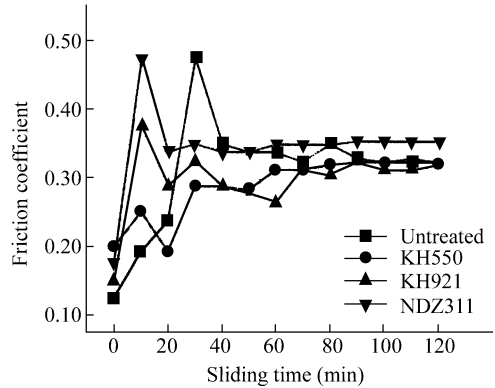


Fig. 1 Coupling agents versus the friction coefficient of the composites

粘接较好,试样在与对偶件进行摩擦的过程中,界面的应力传递作用明显,使晶须在复合材料中有效地参与承载,同时晶须也不易从树脂基体中剥落。未经表面处理和 NDZ311 处理的晶须与树脂基体的粘接较差,试样在与对偶件进行摩擦的过程中晶须较容易从基体中剥落下来,使复合材料在摩擦过程中的磨粒磨损相对较严重,同时也使复合材料中承担摩擦的晶须减少,因而造成磨损相对较大。

Table 1 Coupling agents versus the friction and wear resistance of the composites

Properties	Friction coefficient	Wearing width (mm)	Volume wearing capacity (mm^3)	Wear rate ($10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$)
BMI resin	0.322	4.51	2.60	4.39
KH550 5 wt %	0.322	2.76	0.61	1.03
KH921 5 wt %	0.322	2.83	0.65	1.10
NDZ311 5 wt %	0.351	3.06	0.83	1.40
Untreated 5 wt %	0.331	3.19	0.96	1.62

Note: 3 wt % means 3 % whiskers of resin

2.2 晶须添加量对 TKw/BMI 摩擦磨损性能的影响

钛酸钾晶须添加量对复合材料摩擦性能的影响见图 2。可以看出,钛酸钾晶须具有良好的自润滑性;晶须添加量达到 12% 时,复合材料的摩擦系数仍然与树脂基体的基本相同,只是摩擦 100 min 后材料的摩擦系数有增大趋势。

表 2 是不同晶须添加量对双马来酰亚胺树脂的摩擦磨损性能的影响结果。晶须添加到树脂中后,材料的磨痕宽度和磨损率明显减小。基体磨损率为 $4.39 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,添加 5% 晶须后,复合材料的磨损率降低到 $1.03 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

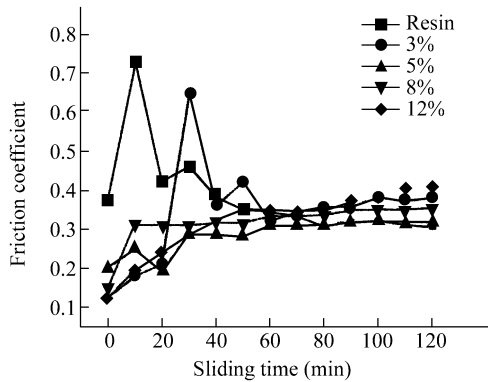


Fig. 2 Whisker content versus the friction coefficient of the composites

在复合材料的摩擦过程中,钛酸钾晶须不仅有效地参与承载,限制了偶件表面的微凸体和摩擦过程中脱落的晶须颗粒对基体的切削作用,钛酸钾晶须更重要的作用是它非常有效地改善了基体与钢偶件摩擦过程中出现的严重粘着现象.这使得复合材料在摩擦过程中在偶件钢表面形成厚度合适的转移膜,从而很好地抑制了由于转移膜厚度太大造成的磨屑形成及脱落现象,极大地改善了复合材料与偶件之间的摩擦特性.

之后随晶须含量增加 (< 12% 范围内时) 材料的磨损率基本保持不变趋势. 这充分说明钛酸钾晶须的加入可以有效地提高材料的耐磨性,而且

晶须的添加量较小时材料就表现出优良的摩擦磨损性能.

Table 2 Whisker content versus the friction and wear resistance of the composites

Properties	Friction coefficient	Wearing width (mm)	Volume wearing capacity (mm^3)	Wear rate ($10^{-6} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)
BMI resin	0.322	4.51	2.60	4.39
3 wt %	0.372	3.37	1.05	1.78
KH500 5 wt %	0.322	2.76	0.61	1.03
8 wt %	0.352	2.83	0.65	1.10
12 wt %	0.382	2.82	0.64	1.08

Note :3 wt % means 3 % whiskers of resin

2.3 TKw/BMI 磨损机理初探

图 3 是树脂基体及 TKw/BMI 复合材料的磨损 SEM 照片. 树脂基体磨损表面(图 3a)形成大面积的粘着膜,并且在摩擦副表面也形成一层致密且很厚的转移膜(图 4a),这虽然能使材料和钢之间的摩擦变为材料本体之间的摩擦,但由于转移膜的厚度较大,膜基与钢表面的结合力较弱,易脱落形成磨屑,因此磨损量大. 基体树脂在摩擦热作用下还会发生软化导致一定程度的塑性变形. 基体在这种干摩擦条件下发生的主要是严重的粘着磨损,并伴有一定的塑性变形,其中的磨粒磨损较轻微.

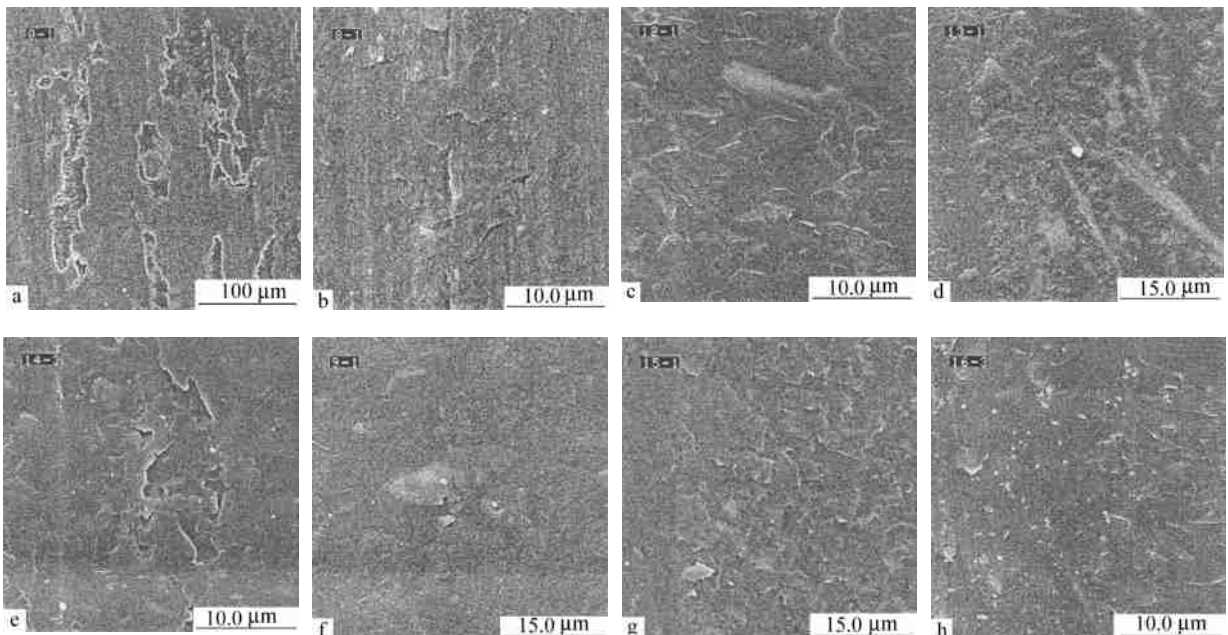


Fig. 3 SEM photographs of the worn surface of the composites

a) BMI resin; b) Untreated TKw(5%); c) KH-921 treated TKw(5%); d) NDZ311 treated TKw(5%); e) KH-550 treated TKw(3%); f) KH-550 treated TKw(5%); g) KH-550 treated TKw(8%); h) KH-550 treated TKw(12%)

未进行表面处理钛酸钾晶须改性体系(图 3b)和 NDZ311 处理钛酸钾晶须改性体系(图 3d)由于界面粘接较差,摩擦过程中晶须较易从基体中剥落,摩擦表面除了出现有疲劳磨损和粘着磨损特征外,同时磨粒磨损特征相对明显,造成材料的磨损量相对较大.而界面粘接较好的 KH-921 和 KH-550 处理钛酸钾晶须改性体系(图 3c 和图 3f),脱落的晶须少,磨粒磨损很轻,主要表现为疲劳磨损,同时还伴有较轻的粘着磨损.

从 KH-550 处理钛酸钾晶须 3% 改性体系的磨痕 SEM 照片(图 3e)可见,由于晶须含量较小,导致承担摩擦的晶须减少,材料表现出相对较严重的粘着磨损,同时抵抗钢表面微凸体和脱落晶须造成的磨粒磨损的单位行程内晶须的数量减少,使材料表现出严重的磨粒磨损特征,同时还伴有疲劳磨损特征.

随着钛酸钾晶须含量的增加,更多的晶须参与承载,一方面使偶件表面的微凸体和脱落的晶须不易较深地切入基体,另一方面,磨粒在运行过程中,单位距离内出现更多的晶须,减轻了对基体的切削、刨犁作用,从而限制了磨粒磨损的发生,结果使得疲劳磨损的特征相对明显(图 3f、3g、3h 所示).这说明晶须使基体抵抗犁削和磨粒磨损的能力增强,同时也使基体的严重粘着现象得以改善,这也是复合材料耐磨性提高的重要原因.

从图 4 摩擦材料的对摩副转移膜 SEM 照片

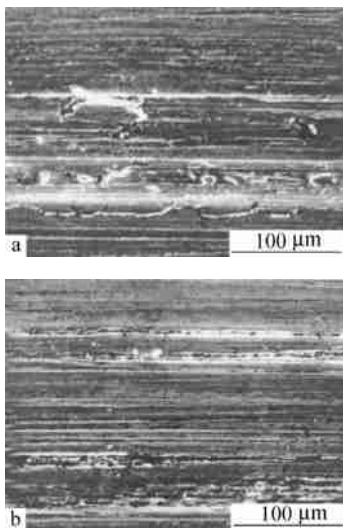


Fig. 4 SEM photographs of the transfer films of pure resin and TKw/BMI

a) BMI resin; b) TKw/BMI(8%)

来看,TKw/BMI 复合材料形成的转移膜比树脂基体的转移膜薄而致密,虽然图 5 中复合材料及树脂基体的磨屑 SEM 照片均显示磨屑为尺寸较小的小片状,但由于树脂基体形成的转移膜厚,与膜基的结合力差,容易形成磨屑并脱落下来,造成树脂基体的磨损严重.

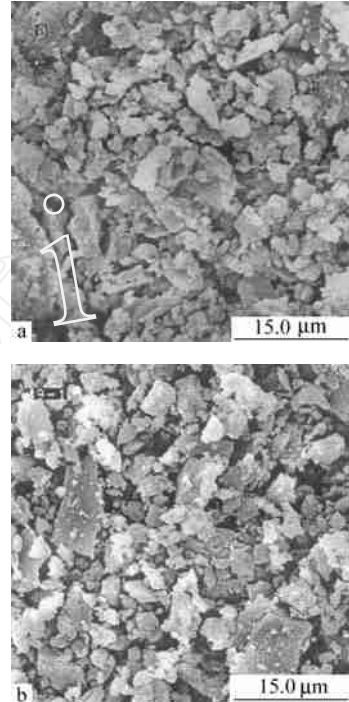


Fig. 5 SEM photographs of the wear debris of resin and the composite

a) BMI resin; b) KH550 treated TKw (5%)

综上所述,钛酸钾晶须添加到双马来酰亚胺树脂中能有效地提高材料的耐磨性,添加量为 5% 时复合材料的磨痕宽度从 451 mm 减小到 2.76 mm;磨损率从树脂基体的 $4.39 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 降低到 $1.03 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$;钛酸钾晶须具有良好的润滑性,双马来酰亚胺树脂中添加钛酸钾晶须后材料的摩擦系数基本不变.钛酸钾晶须经偶联剂处理后对复合材料的摩擦系数影响不大,但是合适的偶联剂处理晶须后,复合材料的耐磨性能得到明显的提高;硅烷 KH-550 和 KH-921 比钛酸酯 NDZ311 具有更好的效果.当钛酸钾晶须添加量较低时(如 3%),磨损机制主要是较严重的粘着磨损和较轻微的疲劳磨损和磨粒磨损,当晶须添加量较大时,疲劳磨损占主导地位,同时伴有较轻微的磨粒磨损和粘着磨损.

REFERENCES

- 1 He Fengjia (贺奉嘉), Huang Boyun (黄伯云). *Power Metallurgy Technology (粉末冶金技术)*, 1993, 11(3): 213 ~ 217
- 2 Yan Hongxia (颜红侠), Ning Rongchang (宁荣昌), Ma Xiaoyan (马晓燕), Zhang Qiuyu (张秋禹). *Tribology (摩擦学学报)*, 2001, 21(6): 452 ~ 455
- 3 Yan Hongxia (颜红侠), Ning Rongchang (宁荣昌), Chang Pengshan (常鹏善). *Mechanical Science and Technology (机械科学与技术)*, 1999, 18(3): 472 ~ 474
- 4 Luo Yunxia (罗云霞), Qu Jianjun (曲建俊), Zhang Zhiqian (张志谦). *Lubrication and seal (润滑与密封)*, 2001, (2): 26 ~ 27
- 5 Hu Xiaolan (胡晓兰). *Study on Whisker Modified Thermsetting Resin*, Dissertation for the degree of Ph. D., Northwestern Polytechnical University, 2002

FRICITION AND WEAR PROPERTIES OF POTASSIUM TITANATE WHISKERS MODIFIED BISMAL EIMIDE RESIN

HU Xiaolan^{1,2}, LIANG Guozheng¹

⁽¹⁾ Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

⁽²⁾ Department of Material Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

Abstract The friction and wear behaviors of potassium titanate whiskers modified bismaleimide resin under different coupling agent and whisker content were investigated. The results show that wear resistance can be improved and the wearing ratio of the composites decrease markedly by adding potassium titanate whiskers. The friction coefficients of the composites are corresponding with the resin matrix. Coupling agents have no notable influence on the friction coefficient. However, appropriate coupling agent can improve wear resistance remarkably. At a relatively lower whisker content, the wear of the composites is characteristic of adhesion. While at higher whisker content, it is dominated by fatigue.

Key words Bismaleimide resin, Potassium titanate whisker, Friction and wear-resistance, Surface modification