

修饰碳纳米管对硼酚醛树脂摩擦性能的影响

刘 琳^{1,2}, 宋 静², 叶紫平²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 采用共价接枝法制备了羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH)、二氨基二苯基甲烷修饰碳纳米管(MWCNTs-DDM)、硼酸化碳纳米管(MWCNTs-Borate)修饰碳纳米管(MWCNTs)。通过原位聚合的方法制备了修饰碳纳米管/硼酚醛树脂。使用 3 种碳纳米管改性的树脂制备了摩擦材料并研究了其摩擦性能。结果表明, 修饰碳纳米管的加入, 有助于提高摩擦材料摩擦系数的稳定性, 减小磨损率, 改善热衰退性。其中添加质量分数为 1% 的 MWCNTs-Borate 的情况改善最大, 磨损率减小 43.2%, 摩擦系数和磨损率衰退率仅为 10.3% 和 28.6%, 摩擦表面保持完好。

关键词: 多壁碳纳米管; 摩擦材料; 摩擦性能; 硼酚醛树脂
中图分类号: TQ 323 **文献标识码:** A

Effect of Modified Multi-walled Carbon Nanotubes on Friction Properties of Boron Phenolic Resin

LIU Lin^{1,2}, SONG Jing², YE Ziping²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Shanghai 200092, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Three kinds of carbon nanotubes, carboxylated carbon nanotubes (MWCNTs-COOH), diamino biphenyl methane modified carbon nanotubes (MWCNTs-DDM) and boric acid modified carbon nanotubes (MWCNTs-Borate), are prepared by covalent grafting method. The modified MWCNTs with phenolic resin (BPR) are composed by in-situ polymerization. These modified carbon nanotubes (m-MWCNTs) are added into the phenolic resin-based friction materials. The results show that the stability of the friction coefficient of friction material is improved, wear rate is reduced and thermal recession is improved after adding the m-MWCNTs. 1wt% of the MWCNTs-Borate brings the largest improvement, wear rate is decreased by 43.2%, decline rate of the friction coefficient and wear rate are only 10.3% and

28.6%, also, the friction surface remains intact.

Key words: multi-wall carbon nanotubes; friction material; friction performance; boron phenolics

酚醛树脂(PF)具有很好的力学性能, 耐高温、耐湿、阻燃且价格低廉, 广泛应用于防腐蚀工程、模塑料、胶粘剂、阻燃材料、砂轮片制造等行业。但其硬度高、质脆、工作温度超过 250 °C 热分解严重等性质, 影响了其在摩擦材料中的应用。何筑华^[1]研究发现, 硼改性酚醛树脂的耐热性明显优于普通酚醛树脂, 其初始分解温度较改性前提高了 130 °C 左右, 并具有稳定的摩擦系数和较低的磨损率。Jungang Gao 等^[2]制备的硼改性酚醛树脂具有更好的抗氧化性能且热衰退小。

碳纳米管(MWCNTs)是一种新型的一维纳米材料, 为单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状壳层结构, 具有优异的力学性能和良好的耐高温性能, 将其作为一种增强纤维的想法得到了学者的广泛关注。通过一定的化学反应对碳纳米管进行化学修饰可以解决碳纳米管分散性差的特性, 既保留碳纳米管的特性又进行功能化而赋予其特殊的性能。L. C. Zhang 等^[3]在环氧树脂中添加碳纳米管, 发现碳管能很好地改善其耐摩擦性, 并能够很好保护其周边的树脂基体。王世凯等^[4]研究了碳纳米管的添加量及分散程度对多壁碳纳米管/环氧树脂摩擦材料表面形貌和摩擦、磨损性能的影响。碳纳米管的加入有效地降低了摩擦材料的摩擦系数和磨损率, 并具有一定的自润滑作用, 显著减轻了摩擦材料的粘着磨损和疲劳剥落。

本试验采用 MWCNTs-COOH, MWCNTs-DDM, MWCNTs-Borate 等修饰 MWCNTs 对硼酚醛树脂进行改性, 添加了玻璃纤维和碳纤维作为增

收稿日期: 2010-09-20;

第一作者: 刘 琳(1964—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为功能高分子的合成和改性. E-mail: llsp@tongji.edu.cn

强纤维,制备了树脂基摩擦材料.本试验着重改善树脂基体的摩擦性能.对摩擦材料中修饰碳纳米管修饰方法、用量、热衰退性能、摩擦表面形貌等常规性能进行了测试与分析,探讨其摩擦、磨损机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

多壁碳纳米管(MCWNTs),黑色粉末,直径 8~15 nm,最大长度 50 μm ,纯度大于 95%,中国科学院成都有机化学有限公司.65%(质量分数)浓硝酸,N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、硼酸、氢氧化钠、37%(质量分数)甲醛溶液、苯酚、甲苯、丙酮、氨水(分析纯,国药集团上海化学试剂公司).短切玻璃纤维,长度 2~6 mm,3 K,上海诚伊摩擦材料有限公司,使用前 250 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理 30 min.短切碳纤维,长度 3~6 mm,6 K,南京嘉汉摩擦材料有限公司,使用前 250 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理 30 min.重晶石,白色粉末,400 目,上海跃江钛白化工制品有限公司.石墨,3 500 目,上海一帆石墨有限公司.95%(质量分数)乙醇,工业纯,国药集团上海化学试剂公司.

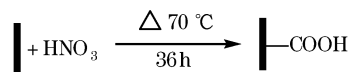
1.2 实验仪器

场发射环境扫描电子显微镜:Quanta200 FEG,美国 FEI 公司.微机控制电子万能试验机:CMT 4210,深圳市新三思材料检测有限公司.摩擦磨损试验机:M2000,宣化北伦平衡机制造有限公司.

1.3 试样制备

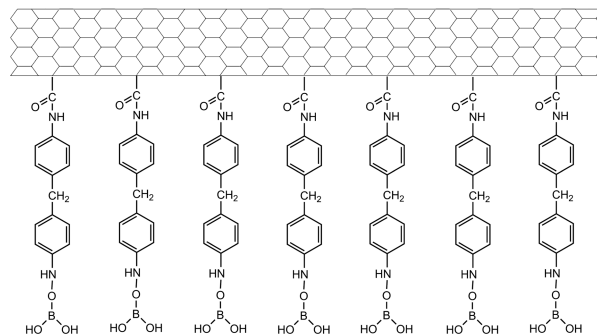
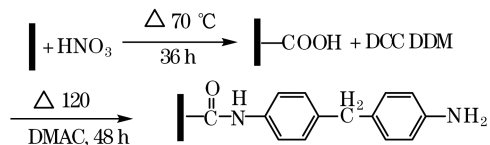
1.3.1 修饰碳纳米管的制备

刘琳等对碳纳米管的改性做了大量的工作,MWCNTs-COOH 合成反应过程为^[5]



MWCNTs-DDM 合成反应过程为

由 MWCNTs-DDM、硼酸、N,N'-二环己基碳二亚胺、甲苯和 N,N-二甲基乙酰胺可制得 MWCNTs-Borate 为



1.3.2 硼酚醛树脂、修饰碳纳米管/硼酚醛树脂的制备

硼酚醛树脂的制备:将 30 g 苯酚、31 g 甲醛溶液加入到三口烧瓶中,缓慢滴加 1.6 g 40%(质量分数)的 NaOH 溶液,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应 1 h,使用真空循环泵脱水一定时间,然后再向体系中边搅拌边缓慢加入 5.3 g 硼酸,将体系升温至 102~104 $^{\circ}\text{C}$,反应 40 min,再脱水 30 min,倒出反应物,冷却得到墨绿色固体产物.

修饰碳纳米管/硼酚醛树脂的制备:将 30 g 苯酚、31 g 甲醛溶液以及一定量修饰碳纳米管加入到三口烧瓶中,超声分散 10 min,后续步骤同硼酚醛树脂的制备,得到黑色固体产物.

1.3.3 摩擦材料的制备

分别称取 140 g 上述各种树脂并加入适量 95%(质量分数)的乙醇将树脂溶解.按比例称量石墨、重晶石、玻璃纤维、碳纤维并依次加入树脂溶液.充分搅拌 10 min 后,转移至铁丝网上,并置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 4 h,将溶剂烘干,待恒重后装入自封袋备用.

将 100 g 上述干燥的混合物置于尺寸为 150 mm \times 150 mm \times 3 mm 的模具,通过硫化机预压 1 min,放入 150 $^{\circ}\text{C}$ 压机预热 2 min,加压 20 MPa,30 s 后去掉压力放气,将固化产生的小分子气体排出.10 s 后恢复压力,重复放气 3 次.然后在 150 $^{\circ}\text{C}$,20 MPa 下压制 1.5 h,热压完成后将复合材料放入 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱处理 4 h.用万能制样机制备性能测试所用样条.

1.4 性能测试

摩擦磨损性能测试:样品尺寸为 31.0 mm \times 6.8 mm \times 30 mm,干摩擦;对偶面材质为 45 号钢;转速为 400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$;压紧力为 400 N.

摩擦系数通过扭矩计算得到

$$\mu = \frac{FR}{F_N r} \quad (1)$$

式中: μ 为试样摩擦系数; F 为试验机读数,N; R 为大

转矩直径, cm; F_N 为试样正压力, N; r 为小转矩直径, cm.

磨损率 V 按下式计算:

$$V = \frac{A(d_2 - d_1)}{W} \quad (2)$$

式中: A 为实验时摩擦总面积, cm^2 ; d_1 为实验前试片的平均厚度, cm; d_2 为实验后试片的平均厚度, cm; W 为实验时的总摩擦功, $\text{N} \cdot \text{m}$.

2 结果与讨论

2.1 摩擦性能测试

2.1.1 碳纳米管修饰方法对摩擦材料摩擦性能的影响

图 1 是试样的摩擦系数随转数的变化情况. 从图中可以看出各试样的摩擦系数变化大体趋势相同, 前期摩擦系数突然上升是因为试样表面的不平整性造成的. 试样表面存在高低不同的小峰, 在摩擦过程中不断被磨平, 并逐渐形成一层转移膜^[6], 起到了润滑作用, 因此摩擦系数在一段时间后又逐渐减小. 在摩擦系数稳定一段时间后, 摩擦产生的大量热量导致摩擦材料及对偶面温度上升, 使树脂基体有一定程度的分解, 影响了摩擦材料摩擦系数的稳定性.

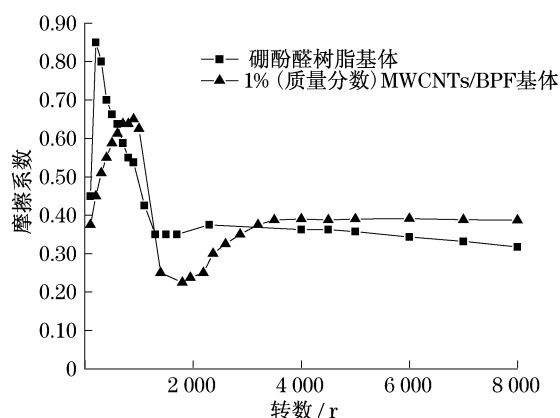


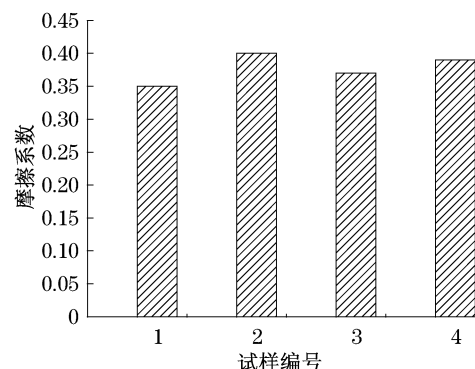
图 1 试样的摩擦系数随转数的变化情况

Fig.1 Relations between friction coefficient and revolution of the sample

图 1 中以硼酚醛树脂(BPR)为基体的摩擦材料在旋转5 000圈后摩擦系数有明显下降, 到8 000圈时降低约12.4%. 而以碳纳米管/硼酚醛树脂为基体的摩擦材料旋转8 000圈后, 摩擦系数还十分稳定, 无明显的波动.

图 2 列出了不同修饰碳纳米管摩擦材料的摩擦系数. 从图中可以看出, 未添加碳纳米管的摩擦材料

摩擦系数为 0.35, 添加修饰碳纳米管后最大摩擦系数为 0.40. 由此可知, 添加修饰碳纳米管对试样的摩擦系数影响不大.



1 为未添加碳纳米管; 2 为添加 1% (质量分数) MWCNTs-COOH; 3 为添加 1% (质量分数) MWCNTs-DDM; 4 为添加 1% (质量分数) MWCNTs-Borate; 下同.

图 2 不同修饰碳纳米管对摩擦材料摩擦系数的影响

Fig.2 The effects of different m-MWCNTs on the friction coefficient

图 3 列出了不同修饰碳纳米管对摩擦材料的磨损率的影响情况. 未添加碳纳米管的硼酚醛树脂体系的磨损率为 $0.74 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 添加 1% (质量分数) 的 MWCNTs-COOH 后降低 20.2%, 添加 1% (质量分数) 的 MWCNTs-DDM 后降低 25.0%, 添加 1% (质量分数) 的 MWCNTs-Borate 改善最为明显, 降低幅度达到 42.6%.

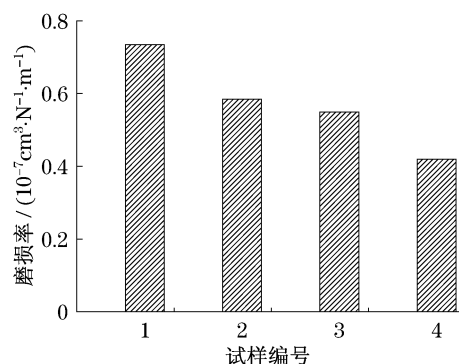


图 3 不同修饰碳纳米管对摩擦材料的磨损率的影响

Fig.3 The effects of different m-MWCNTs on the wear rate

本文所使用的碳纳米管管径在 8~15 nm 之间, 比表面积很大, 经过修饰后表面还具有大量的极性基团. 因此在树脂体系中, 碳纳米管一方面与树脂分子链缠结在一起产生物理作用, 另一方面, 碳纳米管表面的基团通过氢键或者共价键的形式与树脂分子产生化学作用. 摩擦材料磨损率的改善一方面是由

于修饰碳纳米管的加入,较大程度地改善了树脂的耐热性能,在摩擦产生大量热量时依然能保持良好的性能;另一方面是由于修饰碳纳米管在树脂固化过程中参与了网络结构的形成,发挥了它机械性能良好的特点.而 MWCNTs-Borate 能与树脂基体形成更多的交联点,所以 3 种修饰碳纳米管中 MWCNTs-Borate 的改善最为明显.

2. 1. 2 修饰碳纳米管用量对摩擦材料摩擦性能的影响

图 4 为 MWCNTs-Borate 对摩擦材料磨损率影响的测试结果.

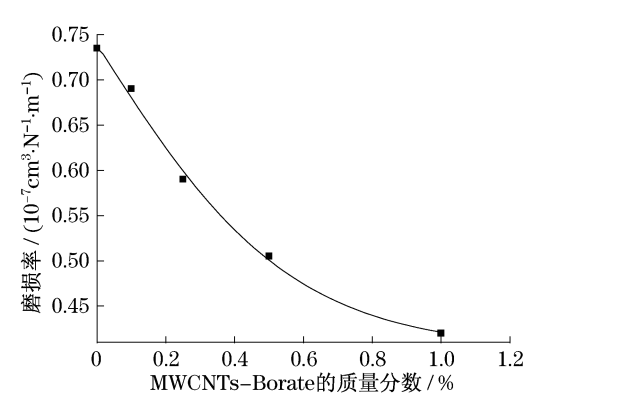


图 4 MWCNTs-Borate 添加量对试样磨损率的影响
Fig.4 The effects of different MWCNTs-Borate content on the wear rate

添加了 1% (质量分数) MWCNTs-Borate 的摩擦材料的磨损率为 $0.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,而未添加修饰碳纳米管的摩擦材料磨损率为 $0.74 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,减少幅度达 43.2%. 这主要是因为,在用量不大的前提下,基体树脂中修饰碳纳米管含量越多,就能产生更多的交联点.其次,在摩擦过程中产生的高分子转移膜中,就会有更多的修饰碳纳米管,从而使摩擦材料拥有更小的磨损率.

2. 1. 3 摩擦材料热衰退性能的研究

摩擦过程会产生大量的热量,使摩擦材料及其对偶面温度上升,影响其摩擦性能.表 1 是不同温度处理 0.5 h 后的摩擦的性能.

从表 1 可以看出,硼酚醛树脂体系摩擦材料的摩擦系数在实验温度范围内并没有出现较大的波动,磨损率变化较明显,从室温到 400 ℃ 磨损率增大 37.8%. MWCNTs-Borate/BPR 体系摩擦材料则表现出更为优异的耐热性能.在实验温度范围内,其摩擦系数变化为 10.3%,磨损率变化为 28.6%.这主要是因为经过高温处理后,摩擦材料表面的树脂会有不同程度的降解,表面由原来紧密的交联网状

结构变得有缺陷,试样在摩擦过程中易被磨损,这些被磨下的物质在摩擦界面间形成一层润滑膜,一定程度上降低了试样的磨损率.在硼酚醛树脂体系中添加适量的碳纳米管能帮助树脂获得更好的耐热性能以及机械性能,从而使其拥有更小的磨损率.

表 1 不同温度处理后的摩擦的性能
Tab.1 Fiction and wear performance of samples after processing under different temperatures

温度/℃	摩擦系数		磨损率/($10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	
	BPR	MWCNTs/BPR	BPR	MWCNTs/BPR
室温	0.35	0.39	0.74	0.42
200	0.36	0.39	0.75	0.42
250	0.35	0.39	0.76	0.43
300	0.34	0.38	0.79	0.46
350	0.32	0.38	0.91	0.48
400	0.30	0.35	1.02	0.54

2. 1. 4 摩擦表面形貌观察

图 5 是 BPR 体系和 1% (质量分数) MWCNTs-Borate/BPR 体系摩擦表面形貌的低倍放大场发射扫描电镜 (ESEM) 照片.

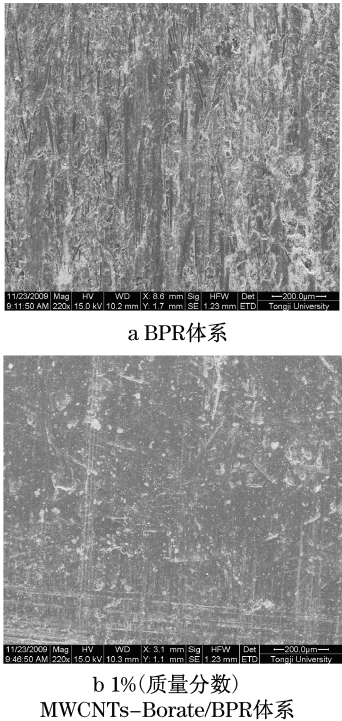


图 5 摩擦表面形貌 (× 220)
Fig.5 ESEM friction surface morphology photos

对比图 5a, 5b 可以发现, BPR 体系的摩擦表面有明显的纹路. 这是因为, 一方面未添加修饰碳纳米管的摩擦材料表面硬度比添加的低; 另一方面, 摩擦材料表面经过反复的摩擦, 温度急剧上升使硼酚醛

树脂部分分解,树脂和纤维、填料的粘结力减弱,在摩擦材料的表面就会形成比较明显的纹路.而 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/BPR 体系的摩擦材料的摩擦表面则完好无损,仅有零星的亮斑,应该是在摩擦过程中受到的物理损伤.

图 6 是摩擦表面形貌的高倍放大照片,图 6a~6c 是以硼酚醛树脂为基体的摩擦材料,6d~6f 是以 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/硼酚醛树脂为基体的摩擦材料.从图 6a 可以看到,摩擦材料表面产生了裂纹,部分纤维几乎开始裸露到表面,周围还有

很多的磨屑.图 6d 中的情况则好得多,仅有零星的磨屑,纤维仍然很好地被包裹着.从图 6b 可以看到,摩擦表面有明显的裂纹,有大量的磨屑,甚至可能出现整块脱落的情况,而同样放大倍率下的图 6e,则依然保持着完好的形貌,甚至连摩擦纹路都观察不到.在放大到 12 000 倍后,发现硼酚醛树脂体系摩擦材料的某些部位存在着很多气孔,而 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/BPR 体系摩擦材料的表面则十分完好,并未发现有类似的气孔存在.

由于多壁碳纳米管(外径为 10 nm 左右)可形成

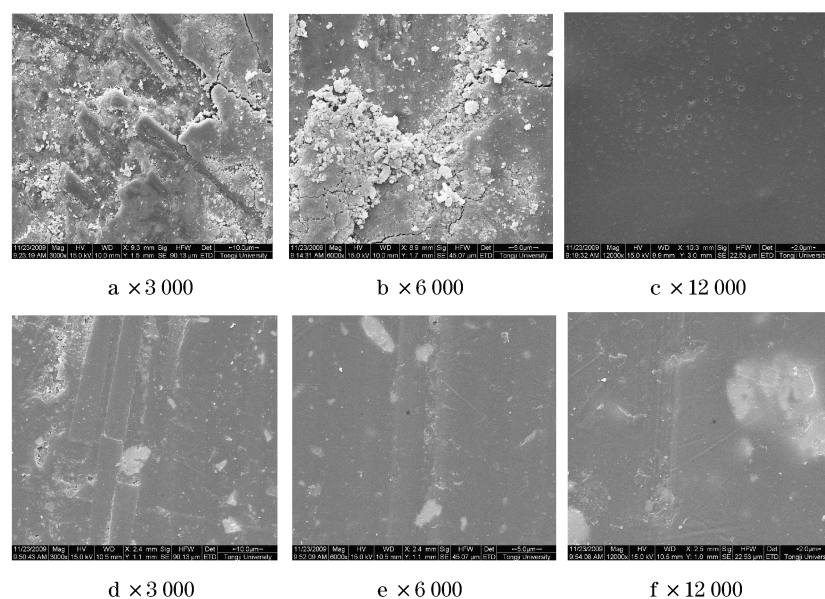


图 6 摩擦表面形貌 ESEM 照片

Fig.6 ESEM friction surface morphology photos

规则的堆积孔,这种独特的孔隙结构导致它无论对液体和气体都有显著的吸附性,可以发生极强的毛细凝聚现象.对于碳纳米管,发生毛细凝聚的物质表面张力应低于 $100 \sim 200 \text{ mN} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$,可以填充的物质主要有水(水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)、油(油的表面张力为 $30 \sim 60 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)、乙醇、酸、低表面张力的氧化物、低熔点物质(硫、艳、硒)等^[7].硼酚醛树脂发生缩聚反应和固化反应过程中会产生水, N_2 , NH_3 等,这些物质在高温下以气体的形式存在.硼酚醛树脂体系摩擦材料中加入修饰碳纳米管后,修饰碳纳米管的表面可以发生气体的填充和气、液的毛细凝聚等效应,同时摩擦材料的孔隙度即气体的逸出通道随之增多,残留的气态低分子物得以顺畅挥发,从而有效降低了摩擦材料的气孔数.

2.1.5 摩擦机理分析

在制动过程中,摩擦材料一方面受到挤压、摩擦等作用力的反复作用,另一方面受到摩擦过程中产

生的高温影响,在材料表面会发生一系列复杂的物理-化学变化.国外学者^[8]研究发现,摩擦材料在摩擦过程中,容易在表面形成一层致密的聚合物转移膜,这层转移膜在一定程度上承担了整个摩擦材料的摩擦力,因此转移膜的结构和性能最为关键.在测试过程中,摩擦表面会产生大量的热量,导致树脂与纤维、填料粘结力下降,使转移膜产生裂纹,在表面形成磨屑.

通过微观形貌的观察,硼酚醛树脂体系的摩擦表面就出现了类似情况,这说明硼酚醛树脂在耐热性能以及力学性能上,仍有待提高.而对于 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/硼酚醛树脂体系,由于碳纳米管对树脂基体的改性,在摩擦过程中,转移膜一直保持完好,说明它具有较好的耐热性以及力学性能.修饰碳纳米管以交联状态分布于基体中,抑制了硼酚醛树脂的粘着和犁削磨损,提高了树脂基摩擦材料的耐磨性能.同时,在摩擦过程中,剥落的修饰碳

纳米管分布在摩擦界面上,作为转移膜的组成部分隔离了摩擦界面的粗糙接触,而且,界面上的修饰碳纳米管具有一定的自润滑作用.

3 结论

目前,对于硼掺杂碳纳米管的研究主要集中在碳纳米管的电子结构和由此带来的独特的力学及电学性质方面,对于碳纳米管在摩擦材料方面的研究较少.本文利用修饰碳纳米管的自润滑性能,采用羧基化碳纳米管(MWCNTs-COOH)、二氨基二苯基甲烷修饰碳纳米管(MWCNTs-DDM)、硼酸化碳纳米管(MWCNTs-Borate),通过原位聚合改性硼酚醛树脂,制备了改性酚醛树脂的摩擦材料.性能测试表明,修饰碳纳米管的加入,能够改善摩擦材料的摩擦性能,对制造高性能摩擦材料具有参考价值.

(1) 修饰碳纳米管有助于提高摩擦材料摩擦系数的稳定性,但对摩擦系数数值影响不大.修饰碳纳米管能有效减小摩擦材料的磨损率.其中以添加 1%(质量分数)MWCNTs-COOH 的情况改善最大,磨损率减小 43.2%.

(2) 不同修饰方法对摩擦材料摩擦系数及磨损率的影响不同.添加不同修饰碳纳米管对摩擦材料的摩擦系数影响不大,添加 1%(质量分数)的 MWCNTs-COOH, MWCNTs-DDM, MWCNTs-Borate 后的试样磨损率分别降低 20.2%, 25.0%, 42.6%.

(3) 修饰碳纳米管能改善摩擦材料的热衰退性.从室温到 400 °C 之间,硼酚醛树脂体系摩擦材料的摩擦系数相对稳定,磨损率衰退率为 37.8%,而 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/硼酚醛树脂体系摩擦材料的摩擦系数和磨损率衰退率则仅为 10.3% 和 28.6%.

(4) 通过观察摩擦表面形貌发现,硼酚醛树脂体系摩擦材料的摩擦表面出现了明显裂纹、纤维突

出以及大量磨屑;而 1%(质量分数)MWCNTs-Borate/硼酚醛树脂体系摩擦材料由于修饰碳纳米管以交联状态分布于基体中,并组成摩擦材料表面转移膜的有效成分,从而有效抑制了硼酚醛树脂的粘着和犁削磨损,摩擦表面基本保持完好.

参考文献:

- [1] 何筑华. 硼改性酚醛树脂在摩擦材料上的应用[J]. 贵州化工, 1999(3):11.
HE Zhuhua. Synthesis of phenolic aldehyde resin modified by boron for anti-friction materials use [J]. Guizhou Chemical Industry, 1999(3):11.
- [2] Gao J G, Liu Y F, Yang L T. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63(1):19.
- [3] Zhang L C, Zarudi I, Xiao K Q. Novel behavior of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes[J]. Wear, 2006, 261(7):806.
- [4] 王世凯, 陈晓红, 宋怀河, 等. 多壁碳纳米管/环氧树脂纳米复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(5):387.
WANG Shikai, CHEN Xiaohong, SONG Huaihe, et al. Tribological behavior of multi-walled carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites[J]. Tribology, 2004, 24(5):387.
- [5] 刘琳, 叶紫平, 胡楠. 修饰碳纳米管对树脂基摩擦材料力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9):3.
LIU Lin, YE Ziping, HU Nan. Effect of modified multi-walled carbon nanotubes on mechanical performance of resin-based friction materials[J]. Engineering Plastics Applications, 2009, 37(9):3.
- [6] Hayashi N, Matsui A, Takahashi S. Effect of surface topography on transferred film formation in plastic and metal sliding system [J]. Wear, 1999, 225-229(1):329.
- [7] Yang Q H, Hou P X, Bai S, et al. Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes[J]. Chem Phys Lett, 2001, 345(1):18.
- [8] Wirth A, Eggleston D, Whitaker R. A fundamental tribochemical study of the third body layer formed during automotive friction braking[J]. Wear, 1994, 179(1):75.