

修饰碳纳米管对树脂基摩擦材料力学性能的影响

刘琳^{1,2} 叶紫平² 胡楠²

(1. 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 通过超声及表面化学修饰等手段提高多壁碳纳米管(MWNTs)在树脂基体中的分散性。研制了以酚醛树脂(PF)为基体的无金属摩擦制动材料。添加经过表面修饰的MWNTs对摩擦材料进行增强。系统分析了MWNTs的表面修饰、用量等对摩擦材料力学性能的影响。结果表明,经过氨基化修饰的MWNTs(MWNTs-NH₂)对摩擦材料的改性效果比酸化修饰的MWNTs(MWNTs-COOH)好。当修饰MWNTs的用量为PF质量的1%时,摩擦材料弯曲强度、冲击强度和硬度均达到最大,其中添加1% MWNTs-NH₂时各项性能分别提高82.1%、145.4%和86.5%。

关键词 碳纳米管 纳米复合材料 摩擦材料 酚醛树脂

摩擦材料广泛用于各种交通工具(如汽车、火车、飞机、舰船等)和各种机器设备的制动器、离合器及摩擦传动装置中的制动材料。2005年,我国摩擦材料行业总产量达到34万t,是2000年的3.1倍。2006年,全行业产值67.34亿元,出口交货值多达20.5亿元,连年以30%以上的速度增长,比1999年增长了20多倍^[1]。半金属摩擦材料目前在汽车刹车片市场上占的比重最大,达到了80%。它采用金属纤维替代已被禁用的石棉纤维,其主要优点是耐磨性和热衰退性良好,在400℃以下时摩擦系数非常稳定;但其中掺杂的金属纤维容易锈蚀,造成粘结树脂与纤维之间的粘结性降低,产生安全隐患;而且摩擦材料中金属纤维的比例不宜过高,否则会粘着或损伤对偶材料。目前,国外的研究热点之一就是如何逐步降低摩擦材料中的金属纤维用量^[2]。

玻璃纤维(GF)在摩擦材料中使用较广泛,具有较高的强度、良好的导热性能。通过采用偶联剂对GF表面进行处理,能较大程度改善GF与树脂基体之间的粘结性。

碳纤维(CF)是含碳量高于90%的无机高分子纤维,不仅具有碳材料的固有无本征特性,又兼备纺织纤维的柔软可加工性,是新一代增强纤维。与传统的GF相比,CF的拉伸弹性模量是GF的3倍多;而且它在有机溶剂、酸、碱中均不溶不胀,耐腐蚀性好。用CF增强摩擦材料的突出优点是其耐热性能好,高温摩擦稳定性好以及具有良好的耐磨性。虽然现在CF的价格已经一降再降,但相对较高的价格仍然限制了其应用范围。因此笔者将GF与CF复合使用,一方面为摩擦材料提供了性能保证,另一方面又有效控制了制造成本。

碳纳米管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,其超强的力学性能可极大改善聚合物基复合材料的强度和韧性。而大量的研究证明^[3-4],通过对纯多壁碳纳米管(MWNTs)进行表面化学接枝修饰可以有效地改善其易团聚的情况,提高其分散性,更有利于它的优良性能的发挥。近年来,MWNTs/聚合物复合材料的研究也是MWNTs应用研究的一个新热点。

笔者研制了CF和GF复合使用代替金属纤维的摩擦材料,并在摩擦材料中添加经过表面修饰的MWNTs,以期改善摩擦材料的力学性能、热性能及耐磨性能等。研究了不同基团修饰的MWNTs在树脂溶液中的分散性,系统分析了MWNTs的分散、含量等对摩擦材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

2123 酚醛树脂(PF): 游离酚 < 5%, 细度(74 μm) > 95%, 河南邦得化工有限公司;

短切GF: 长度2~6 mm, 3 k, 使用前250℃高温处理, 上海诚伊复合材料有限公司;

短切CF: 长度3~6 mm, 6 k, 使用前250℃高温处理, 南京嘉汉复合材料有限公司;

重晶石: 白色粉末, 38 μm, 上海跃江钛白化工制品有限公司;

石墨: 4.5 μm, 上海一帆石墨有限公司;

MWNTs: 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;

浓硝酸(60%)、4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、

N,N'-二环己基碳酰亚胺(DCC)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、95%乙醇: AR, 国药集团上海化学试剂公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 上海耀华化工厂。

1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 470 型, 美国 Nicolet 公司;

热失重(TG)分析仪: NETZSCH STA 449C 型, 德国耐驰公司;

冲击试验机: Charpy X CJ-50 型, 河北承德市试验机厂;

微机控制电子万能试验机: CMT 4210 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

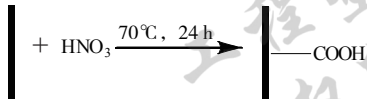
塑料球压痕硬度测定仪: TQY-96 型, 吉林省泰和试验机有限公司;

热机械分析(DMA)仪: Q800 型, 升温速率为 20 K/min, 采用 N_2 气氛, 美国 TA 公司。

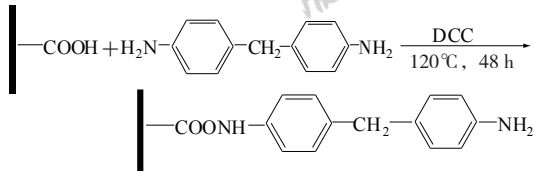
1.3 试样制备

(1) MWNTs 的修饰

a. 酸化修饰 MWNTs(MWNTs-COOH) 的制备



b. 氨基化修饰 MWNTs(MWNTs-NH₂) 的制备



(2) 复合材料试样的制备

将 PF 溶于一定量的 95% 乙醇中, 按质量比(0~0.01):1 将修饰 MWNTs 加入 PF 溶液中, 超声分散一定时间后, 再往 PF 溶液中依次加入粉状填料及摩擦改性剂, 最后加入 GF、CF 及一定量硅烷偶联剂 KH-570, 高速搅拌。分散均匀后, 将混料撕松平铺在铁丝网上, 置于通风处室温放置 48 h, 自然晾干。

模压条件: 150℃、20 MPa、90 min; 后处理条件: 180℃、4 h。

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试, 试样尺寸为 100 mm × 15 mm × 3 mm;

冲击性能按 GB/T 1451-2005 测试, 摆锤冲击速度为 3.8 m/s, 试样尺寸为 60 mm × 6 mm × 4 mm;

硬度测试: 钢球直径为 5 mm, 压力为 358 N, 持续时间为 30 s;

DMA 测试: 测试温度为 50~350℃, 采用双悬臂梁模式, 振幅为 10 μm, 频率为 1 Hz, 试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm。

1.5 化学修饰 MWNTs 的接枝率计算

通过 800℃ 下修饰 MWNTs 的失重率来计算其接枝率^[5]。

$$P = \frac{\omega_2/M_2}{\omega_1/M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P ——接枝率;

ω_1 ——待接枝活性基团比重;

ω_2 ——接枝基团比重;

M_1 ——待接枝 MWNTs 或基团相对分子质量;

M_2 ——接枝基团相对分子质量。

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 的表面修饰

(1) FTIR 分析

图 1 示出 MWNTs-NH₂ 和 MWNTs-COOH 的 FT-IR 谱图。由图 1 可以看出, MWNTs-COOH 除了在 1000~1200 cm^{-1} 处有较强的 C—C 键吸收峰外, 在 1700 cm^{-1} 处均有 C=O 的吸收峰, 3500 cm^{-1} 处附近也有一定的吸收, 这说明有羧基的存在, 即采用硝酸处理 MWNTs 可以在其表面引入羧基。而从 MWNTs-NH₂ 的 FTIR 谱图可以看出, 1000~1200 cm^{-1} 处仍然是较强的 C—C 键吸收峰, 1500~1550 cm^{-1} 处的峰应为苯环骨架振动峰或 C—N 振动吸收峰, 1725 cm^{-1} 处为酯羰基峰, 3300~3500 cm^{-1} 处有很多尖锐的游离氨基的吸收峰, 说明已在 MWNTs 表面引入氨基。

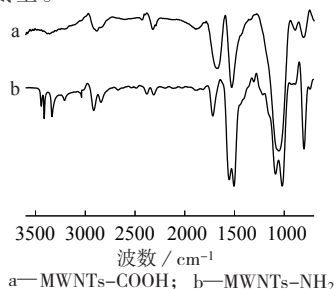
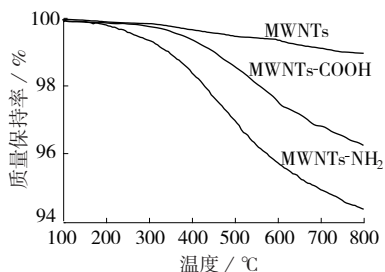


图 1 MWNTs-COOH 和 MWNTs-NH₂ 的 FTIR 谱图

(2) TG 分析

图 2 为 MWNTs、MWNTs-NH₂ 和 MWNTs-COOH 的 TG 曲线。由图 2 可知, 纯 MWNTs 在 800℃ 内并未出现明显失重现象, 说明其结构非常稳定且含有的杂质较少。而经过硝酸酸化的 MWNTs 在 800℃

图2 MWNTs、MWNTs-NH₂和MWNTs-COOH的TG曲线

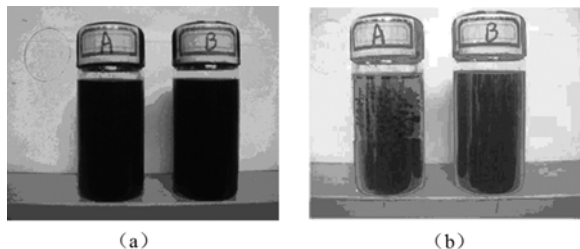
时的失重明显增加,质量保持率为96.3%。可以通过式(1)计算羧基的接枝率为0.74%,即每100个碳原子上接枝有0.74个羧基。

对氨基苯甲烷是与MWNTs-COOH的羧基发生酰胺化反应接枝到MWNTs上面的,由图2可以发现,MWNTs-NH₂在800℃下的质量保持率为94.3%,比纯MWNTs低4.7%,相比MWNTs-COOH其失重有所增加,这也说明了在MWNTs-COOH上的确接枝有对氨基苯甲烷基团。进一步计算氨基的接枝率为16.5%,即每100个羧基中接枝了16.5个对氨基苯甲烷基团。

(3) MWNTs的分散性

影响复合材料力学性能的主要因素是MWNTs在树脂基体中的分散状况及其与树脂之间的界面结合力。MWNTs在树脂基体中的分散状况与分散方式和MWNTs表面修饰的基团等因素有关。

将4 g PF溶于30 mL无水乙醇中,充分溶解后,分别装入A、B两瓶。在A瓶中加入20 mg MWNTs-COOH,在B瓶中加入20 mg MWNTs-NH₂。同时超声30 min后,置于水平处观察MWNTs的沉降情况。两种修饰MWNTs在PF溶液中的分散性比较如图3所示。



a—静置10 min; b—静置24 h

图3 超声30 min后两种修饰MWNTs在PF溶液中的分散性比较

由图3可知,静置24 h后,A瓶含1% MWNTs-COOH树脂溶液发生比较明显的沉降。而同时,B瓶则没有明显变化。由此可以得出,在同等条件下,MWNTs-NH₂在树脂溶液中的分散性要好于MWNTs-COOH。这可能是由于氨化支链上含有苯

环,与PF分子具有相似结构,从而使MWNTs-NH₂与PF有更好的相容性。

2.2 MWNTs用量对摩擦材料力学性能的影响

在经过多次正交试验后,最终确定摩擦材料配方如表1所示。

表1 摩擦材料简化配方

材料	PF	CF	GF	硫酸钡	石墨
质量分数/%	50	20	10	16	4

KH-570的用量为PF质量的1%。修饰MWNTs根据与PF质量比投入。

图4~图6分别为两种修饰MWNTs对摩擦材料冲击强度、弯曲强度和硬度的影响。

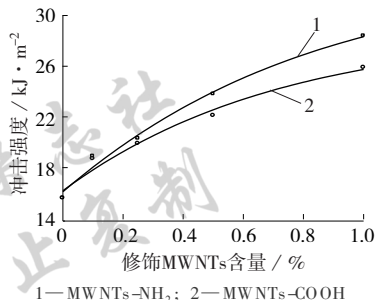


图4 两种修饰MWNTs用量对摩擦材料冲击强度的影响

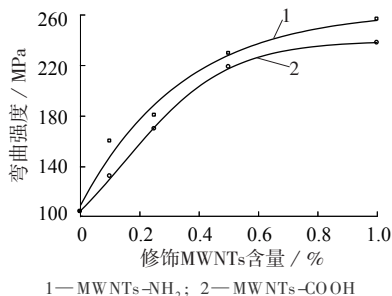


图5 两种修饰MWNTs用量对摩擦材料弯曲强度的影响

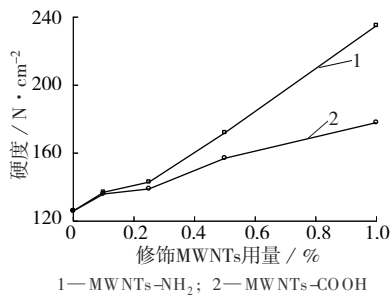


图6 两种修饰MWNTs用量对摩擦材料硬度的影响

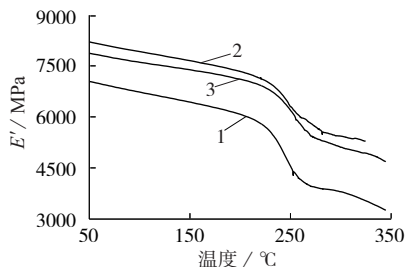
从图4~图6可知,随着修饰MWNTs用量的增加,摩擦材料的冲击强度、弯曲强度和硬度均有明显提高。当修饰MWNTs用量为PF质量的1%时,添加MWNTs-NH₂的摩擦材料冲击强度、弯曲强度和硬度较未添加的分别提高82.1%、145.4%、86.5%;添加MWNTs-COOH的摩擦材料冲击强度、弯曲强

度和硬度较未添加的分别提高 66.1%、127.6%、41.2%。而在相同用量的情况下, 添加 MWNTs-NH₂ 的改性效果明显比添加 MWNTs-COOH 的好。这与分散性研究结论吻合。

PF 的固化是一个缩聚反应, 在反应的过程中会有大量小分子释放, 从而容易造成复合材料大量增加内部空隙^[6]。而要提高复合材料的力学性能, 必须使应力通过树脂-纤维界面在摩擦材料内部有效传递, 而固化过程中产生的空隙会严重影响树脂与纤维间的界面强度。MWNTs 的管径为 8~15 nm, 长度在 50 μm 以内, 它的小尺寸使其能进入那些填料不能填充到的空隙, 起到连接树脂-纤维的作用, 从而提高复合材料的力学性能。而如果 MWNTs 的分散性不好, 发生大量团聚, 它的小尺寸纳米效应也就不能发挥, 从而不能有效提高摩擦材料的力学性能。

2.3 摩擦材料的 DMA 分析

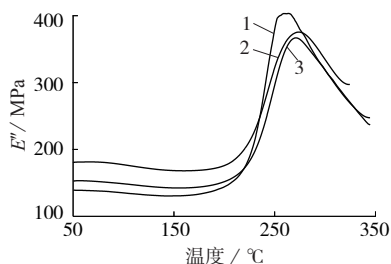
图 7 为修饰 MWNTs 对摩擦材料储能模量(E')的影响, E' 表示在形变过程中由于弹性形变而储存的能量。由图 7 可以看出, 添加 1% MWNTs-NH₂ 的摩擦材料的最大 E' 为 8200 MPa, 添加 1% MWNTs-COOH 的摩擦材料的最大 E' 为 7869 MPa, 均高于未添加 MWNTs 的最大 E' (7036 MPa), 具有较好的冲击强度和韧性。这是因为 MWNTs 本身具有很高的弹性模量, 可达 1 TPa。这种高弹性模量的 MWNTs 与 PF 互相缠绕粘附, 在材料的变形过程中起到了支撑作用^[7]。同时, 加入的修饰 MWNTs 限制了 PF 分子链的运动, 从而提高了材料的刚性。



1—未添加 MWNTs; 2—添加 1% MWNTs-NH₂ 的摩擦材料;
3—添加 1% MWNTs-COOH 的摩擦材料

图 7 修饰 MWNTs 对摩擦材料 E' 的影响

损耗模量(E'') 表征了材料耗散变形能量的能力。在一定温度下, 高分子链段运动频率与仪器施加频率一致时, 由于链段运动而产生的分子间摩擦作用能最大限度地损耗机械能, 此时 E'' 达到最大值。通常将此温度看作是高分子的玻璃化转变温度(T_g)。图 8 为修饰 MWNTs 对摩擦材料 E'' 的影响。



1—未添加 MWNTs; 2—添加 1% MWNTs-NH₂ 摩擦材料;
3—添加 1% MWNTs-COOH 摩擦材料

图 8 修饰 MWNTs 对摩擦材料 E'' 的影响

从图 8 可以看出, 未添加 MWNTs 摩擦材料的 T_g 为 259.2℃, 而添加了修饰 MWNTs 后, T_g 均有所提高。其中添加 1% MWNTs-NH₂ 和 MWNTs-COOH 后, 摩擦材料的 T_g 分别提高到 274.0℃ 和 271.2℃。这可能是由于修饰 MWNTs 的加入导致 PF 分子链的自由空间减少, PF 分子链与修饰 MWNTs 发生缠结导致运动困难, 从而使 T_g 有所上升。

而通过 E'' 的大小可以看到, 在 50~200℃ 之间 E'' 的大小顺序为: 添加 1% MWNTs-NH₂ 摩擦材料 > 添加 1% MWNTs-COOH 摩擦材料 > 未添加 MWNTs 摩擦材料。这可能是由于修饰 MWNTs 的加入能够帮助摩擦材料吸收一部分能量。而到温度升高到 240℃ 左右时, 未添加 MWNTs 摩擦材料的 E'' 则成为三者中的最大。因为随着温度升高, 分子链段运动开始活跃, 而在同等条件下, 加入修饰 MWNTs 会在一定程度上阻碍分子链段运动, 削弱了分子间摩擦作用, 从而导致 E'' 偏高。

3 结论

(1) FTIR 谱图表明已在 MWNTs 表面分别引入羧基、氨基。TG 分析从半定量角度上提供了接枝率, 羧基接枝率为 0.74%, 氨基接枝率为 16.5%。

(2) MWNTs 的不同修饰方法影响其在树脂基体中的分散性, 质量分数为 1% 的修饰 MWNTs 在 PF 溶液中, MWNTs-NH₂ 的分散性比 MWNTs-COOH 好。

(3) 修饰 MWNTs 的加入能改善摩擦材料的力学性能, 修饰 MWNTs 用量越大, 改善效果越明显。但考虑到成本及用量大不易分散等问题, 用量应控制在 PF 质量的 1% 左右为宜。添加 1% MWNTs-NH₂ 的摩擦材料冲击强度、弯曲强度和硬度较未添加 MWNTs 摩擦材料分别提高 82.1%、145.4%、86.5%。

(4) 添加质量分数 1% 的 MWNTs-NH₂ 和 MWNTs-COOH 后的摩擦材料 T_g 从原来的 259.2℃

分别提高到 274.0℃和 271.2℃。添加修饰 MWNTs 能提高摩擦材料的 E' 。

参 考 文 献

[1] 薛斌,张兴林. 酚醛树脂的现代应用及发展趋势[J]. 热固性树脂,2007,22(4):47-50.

[2] Chan D, Stachowiak G W. Review of automotive brake friction materials[J]. Proc Instn Mech Engrs,2004,218:953-966.

[3] 王国建,郭建龙,屈泽华. 碳纳米管的氨基化对环氧树脂力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2006,34(12):8-12.

[4] Saito T, Matsushige K, Tanaka K, et al. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes[J]. Physical B, 2002,323:280.

[5] 王国建,王丽娟. 聚合物改性碳纳米管及其对 PVC 增韧的研究[J]. 工程塑料应用,2008,36(9):24-29.

[6] 魏化震,李莹,高传,等. 碳纳米管对酚醛树脂/碳纤维复合材料力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2006,34(6):13-15.

[7] 潘胜强,刘玲,黄争鸣. MWNTs/PU 复合超细纤维的热性能及导电性能[J]. 复合材料学报,2009,26(2):79-84.

EFFECT OF MODIFIED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES ON MECHANICAL PERFORMANCE OF RESIN-BASED FRICTION MATERIALS

Liu Lin, Ye Ziping, Hu Nan

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

ABSTRACT Modified multi-walled carbon nanotubes(MWNTs) are dispersed in phenol-formaldehyde resin(PF) solution by ultrasonic wave and chemical method. Non-metallic friction material based on PF resin is prepared. Modified MWNTs are introduced to strengthen the friction material. The effects of modification methods and MWNTs content on the mechanical performance of friction material are studied. The results show that the improving effects of MWNTs-NH₂ on friction materials are greater than those of MWNTs-COOH. When the content of modified MWNTs reaches 1%, flexural strength, impact strength and hardness of the friction material are the highest. The above properties of friction material of 1% MWNTs-NH₂ improve by 82.1%,145.4% and 86.5%, respectively.

KEYWORDS carbon nanotubes, nano-composite, friction material, phenol-formaldehyde resin

福建奥峰科技有限公司招聘信息

奥峰科技有限公司是一家民营科技股份制企业,系福建省改性塑料生产基地,集化工原材料经营、塑料改性材料研发生产和销售、改性塑料制品研发与生产制造于一体的科技型企业(网址:www.aofengtechchina.com)。

招聘岗位及要求

招聘岗位	岗位要求
营销部大区经理	1. 本科以上学历,高分子材料/化工/市场营销专业,本岗岗位5年以上经验,男女不限; 2. 10年以上改性塑料/工业电子/工业电器营销从业经验,熟悉国内外知名电子、电器、节能灯、电力、OA、IT、健身器材、国防军工、电动工具、园林工具等制造厂家及配套厂家情况; 3. 仪表大方、思维敏捷、优秀的语言表达能力及沟通协调能力,熟练操作收集、分析与处理市场信息、产品信息、客户信息、竞争对手和潜在竞争对手信息; 4. 能有效管理营销团队,保证区域营销系统有效运行。
产品销售经理	1. 高分子材料/化工/市场营销等相关专业,大专以上学历,男性; 2. 8年以上化工行业经验,其中3年以上改性塑料行业销售管理经验,曾任职企业团队管理幅度不低于10人; 3. 熟悉通用的五大工程塑料的产品专业知识及加工工艺; 4. 仪表大方,良好的市场规划、沟通及协调能力,工作主动积极,能承受一定的工作压力; 5. 有一定客户基础的优先录用。
研发工程师	1. 化工、高分子材料等相关专业,本科以上学历,硕士以上学历优先录用,男女不限; 2. 5年以上改性塑料研发工作经验,掌握改性塑料行业发展趋势; 3. 擅长PC、PA、PP、PET、PPO、PBT特种工程塑料其中任何一个系列或多个系列产品的研发技能均可; 4. 具备良好的创新能力、市场前瞻能力、团队合作精神和企业忠诚度; 5. 工作态度端正,做事主动积极,学习能力突出,基础扎实,有责任心,思维活跃,有较好的沟通能力和团队协作精神。
采购部经理	1. 化工/塑料/高分子材料等相关专业,大专以上学历,男女不限; 2. 8年以上相关领域采购经验,其中3年以上采购经理本职工作经验; 3. 诚实正直,沟通谈判能力强,吃苦耐劳,能够承担较高工作压力,能适应经常出差; 4. 能够独立负责主要生产物料的供应商开发与谈判、管理等工作。

联系人: 王小姐 电话:0596-2133833 传真:0596-2133633 E-mail:aofengtech@tom.com

期待国内外有志之士加盟奥峰事业, 共同发展! 共创辉煌!