

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.021

CE/TiO₂ 复合材料的固化及摩擦磨损性能^{*}

祝保林

(渭南师范学院复合材料研究所,西部军民融合技术产业发展研究院,陕西渭南 714000)

摘要:采用纳米二氧化钛(TiO₂)粒子改性氰酸酯树脂(CE),研究了复合材料的固化性能及摩擦磨损性能,分析微观形貌与性能变化之间的关联,总结出复合材料性能得以改善的微观机理。结果表明,少量TiO₂粒子(质量分数≤4%)引入,可改善CE的固化性能及摩擦性能。纳米TiO₂粒子经偶联剂处理并表面乳液接枝后,其质量分数为4%时,复合材料的摩擦系数降低约43.5%,磨损降低68.1%,耐磨性得到提高。

关键词:二氧化钛;复合材料;制备;摩擦性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0094-05

Curing and Friction Property of CE/TiO₂ Composites

Zhu Baolin

(Composite Research Institute, Weinan Normal University, Western Military and Civilian Integration Industry Development Institute, Weinan 714000, China)

Abstract: Nanometer TiO₂ particles were used to modify CE, and the curing and friction property of CE/TiO₂ composites were studied. The relationship between the microstructure and composites performance was analyzed, and the microscopic mechanism was summarized. The results indicate that CE curing performance and friction are improved by incorporating TiO₂ particles (mass fraction ≤ 4%) into the composites. When the coupling agent treated and emulsion grafted particles content is 4%, the wear resistance of the composites is improved, with friction coefficient and friction loss decreasing by 43.5% and 68.1% respectively.

Keywords: TiO₂; composite materials; preparation; friction property

氰酸酯树脂(CE)属结构型功能材料,由于其固化产物结构内含有大量的三嗪环,决定了固化体系具有分子偶极矩较小、介电损耗值低、交联密度大等特点。宏观理化性能上,体现出了具有较高的玻璃化转变温度及耐热性能。因此,CE可作为具有良好应用前景的工程塑料基材^[1-3]。目前,在制造类产业的各个领域,如高性能雷达罩的制造、新一代航空航天器承载构件、透波件基体、新型战机隐身涂层、商用各类汽车载荷构件制造等领域^[4-5],CE基新型功能、结构材料正日益取代原有制造业基材。但在使用过程中也发现一些新的问题,如CE基材料固化产物交联密度大,虽硬度大,但韧性较差,固化产物较脆,易断裂,这就限制了其应用空间的拓展。因此,对该基体树脂材料的增强增韧改性,便成为了目前该研究领域的热点之一。目前可行的增韧改性方法很多^[6-8],但有些方法在改善特定性能的同时,会降低CE的其他性能。因此,研究综合效果较佳的增强增韧方法,是目前CE改性研究的热点^[9-11]。

笔者前期通过不同方法对锐钛矿型纳米TiO₂

粒子进行改性制得M系列粒子(初始TiO₂粒子记为M粒子,偶联剂SEA 171改性处理的记为M1粒子;M1粒子经表面乳液接枝聚甲基丙烯酸甲酯的记为M2粒子)^[12],现考察了M系列粒子对CE固化性能及摩擦磨损性能的影响,总结了改性机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CE:分析纯,中科院成都有机化学研究所;

环氧树脂(EP):分析纯,上海邦成化工有限公司;

M系列粒子:自制^[12]。

1.2 主要设备

万能摩擦磨损试验机:美国Nanovea公司;

扫描电子显微镜(SEM):EVO18型,德国Zeiss公司;

^{*} 陕西省教育厅专项基金项目(15JK1266),西部军民融合技术产业发展研究院项目(15JMR17)

联系人:祝保林,副教授,主要研究方向为功能材料、复合材料

收稿日期:2016-03-26

三管乌氏黏度计: 上海隆拓仪器设备有限公司;

液晶恒温水浴锅: HH420-2B 型, 上海乔跃电子有限公司;

超薄切片机: Leica EM UC7 型, 北京中显鼎盛科技有限公司。

1.3 试样制备

按文献 [13] 方法制备 M 系列粒子改性 CE 复合材料浇铸体板材。

1.4 测试方法及条件

微观形貌分析: 浇铸体板材超薄切片后, 表面喷金, 用 SEM 观察体系微观组织结构形貌。

摩擦磨损性能按 GB 5763-1998 测试。对偶盘材料为 75[#] 钢球 (珠光体组织), 硬度为 HB200, 球径 0.04 m。大气干摩擦, 空气相对湿度 ≤ 50%, 对磨环载荷 190 N, 转速 250 r/min, 摩擦测试时间 120 min。测定摩擦测试前后浇铸体板材质量差, 由密度换算出磨损体积损耗。以单位行程、单位载荷内单位体积磨损为既定磨损率。再以摩擦力矩换算, 求出摩擦系数。

黏度测定: 将洗净烘干的三管乌氏黏度计垂直置于恒温水浴锅中 (控温 250.1℃), 保证 G 球完全浸没, 按要求加入熔融流体, 记录流体流经 a, b 刻线间的时间, 平行三次, 以泊箫叶公式计算黏度。

2 结果讨论

2.1 复合体系的黏度

浇铸体浇铸成型的首要条件是体系具有适当的黏度, CE 单体热熔后黏度较低, M 系列粒子的引入, 会导致复合体系黏度变化较大。若体系黏度过低, 固化过程中会发生沉降、偏聚现象, 甚至引起分层, 使板材性能下降。体系黏度过大, 又不利于浇注成型, 物料难于定量转入模具。TiO₂ 纳米粒子经表面有机处理后, 无机相表面生成了有机壳层, 表面微环境发生了根本改变。所以, 首先考察了无机相的引入对体系黏度的影响。图 1 是 80℃ 下, 采用不同工艺处理后, 复合体系黏度随 M 系列粒子含量的变化。由图 1 可知, CE/M, CE/M1 体系中, 随无机相含量增大, 体系的黏度变化相对平稳, 都呈现缓慢递增的趋势。对于 CE/M2 体系, M2 粒子含量低于 1% 时, 体系黏度递增幅度较另外两种体系都要大, 当 M2 粒子含量大于 1% 时, 该体系黏度递增缓慢且平稳。在复合体系的力学性能最佳配比时 (M, M1, M2 粒子质量分数分别为 3%, 3% 和 4%), CE/

M2 体系与 CE 基体 (黏度为 2.0 Pa·s) 相比, 黏度变化仅为 1.6 Pa·s, 增幅不大。CE/M, CE/M1 体系黏度则达到 4.0 Pa·s 左右, 增幅约为 2.0 Pa·s。究其原因^[14], 主要有两点: 第一是 TiO₂ 粒子自身属光触媒, 在基体聚合过程中起到了诱导催化作用; 第二, M2 采用了多步接枝工艺, 无机相表面包覆有机壳层, 改变了无机相表面性质。对于 M 粒子, 表面残键会吸附痕量水, 引入羟基, 羟基固化过程中转变为环氧基, 环氧基对基体固化起催化作用; M1 粒子表面有机链自身含有少量羟基, 同样对 CE 固化起催化作用; 而 M2 粒子, 其表面完全被有机链段覆盖, 形成有机壳层, 该壳层要与 CE 发生接枝, 则需克服表面势垒。宏观上, 体现为反应需更高温度, 反而导致 CE/M2 复合体系黏度有所下降。此类低黏度体系的形成, 更有利于无机相在基体树脂中的分散。

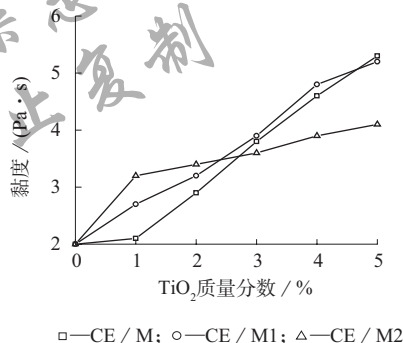


图1 M系列粒子含量对复合体系黏度的影响

2.2 复合体系的摩擦性能

(1) 摩擦系数。

图2示出纯CE及其复合材料的摩擦系数。由图2可知, 体系引入M系列粒子后, 摩擦系数整体减小。纯基体树脂稳定摩擦系数为0.46, CE/M摩擦系数约为0.38, CE/M1摩擦系数为0.31, CE/M2摩擦系数仅为0.26, 比纯CE降低了约43.5%。此外, 摩擦测试过程中, 四种浇铸体板材摩擦系数

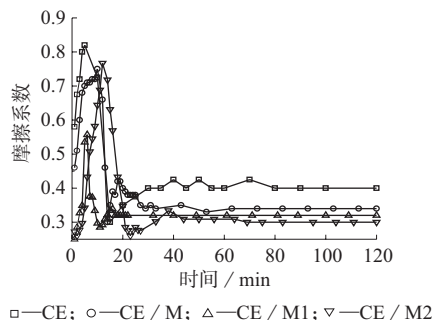


图2 纯CE及其复合材料的摩擦系数

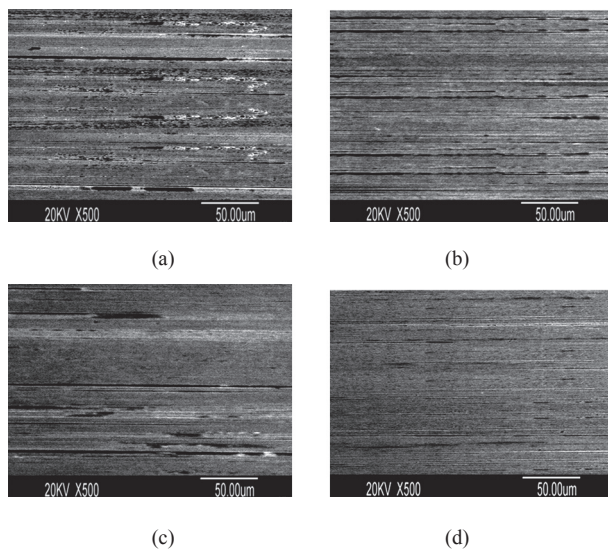
随摩擦时间延长,均呈现出“先增后减,最后趋于稳定”的趋势,摩擦测试 30 min 后,摩擦系数均趋于平稳。

Boeden 理论^[15]提出以下观点:摩擦测试初期,只是对磨钢环表面与待测面上的少数凸点接触,由于对磨钢环硬度大,在外加载荷作用下,硬度大的对磨面凸峰会刺入待测复合体系样品表面,两者的对接方式为嵌入式。

外加载荷恒定后 (190 N), 由于摩擦接触面仅为嵌入式接触,摩擦力也仅为犁沟力,则初始摩擦系数小。随摩擦测试时间延长,接触面部位由于摩擦会产生较多热能,但待测体系为热的不良导体,热能扩散较慢,导致摩擦面接触部位会产生升温,出现接触面软化现象,即接触面开始由刚性玻璃态逐步转变为高弹态或黏流态,产生塑性变形,导致摩擦接触面除嵌入式接触外,又出现黏着接触,同时对磨面间又新出现了黏着力。最终,决定了摩擦力也转变为由两部分构成:即犁沟力和黏着力两种力共同作用,体系摩擦系数迅速增大,曲线上对应出现峰值。

随着摩擦持续进行,摩擦热不断积累,继续升温接触面,接触面之间最终生成一层低摩擦、易流动的黏流层,这就犹如在接触面之间加入了流体润滑剂,体系摩擦系数宏观上表现出迅速下降的趋势,并在特定数值达到稳定。黏流层生成,有利于其向对磨钢环表面进行依附和转移,附着于粗糙的对偶件表面,形成一层高度润滑的黏流态转移膜。这样,在接触面的两个面上都形成了高度润滑的黏流层,黏流层的形成,有两方面的作用:①增加了对磨接触面的光滑度,减弱了嵌入式接触,即减小了犁沟力;②将两种固态接触面之间的相对运动,转变为同种黏流层之间的相对运动,起到良好的润滑作用。宏观表现为体系摩擦系数迅速降低,并最终稳定于特定区间。

图 3 是黏流态转移膜的 SEM 照片。图 3a 转移膜较厚,但整体不匀,能明显观测到犁沟,较强的犁沟效应决定了此类膜附着不牢固,易脱落。并且脱落物由于含无机粒子,后继测试中,无机粒子由于表面有机层被破坏,在摩擦面上会造成更深的犁沟,增大犁沟力,不利于摩擦系数降低;图 3b 转移膜仍较厚,易脱落,但整体分布上比图 3a 均匀。图 3c 犁沟已经明显减弱,但仍能观测到犁沟;图 3d 显示该转移膜既薄且致密均匀,此类转移膜不易脱落,润滑效果好。所以,CE/M2 复合材料摩擦系数最小。



a—纯 CE ; b—CE/M ; c—CE/M1 ; d—CE/M2

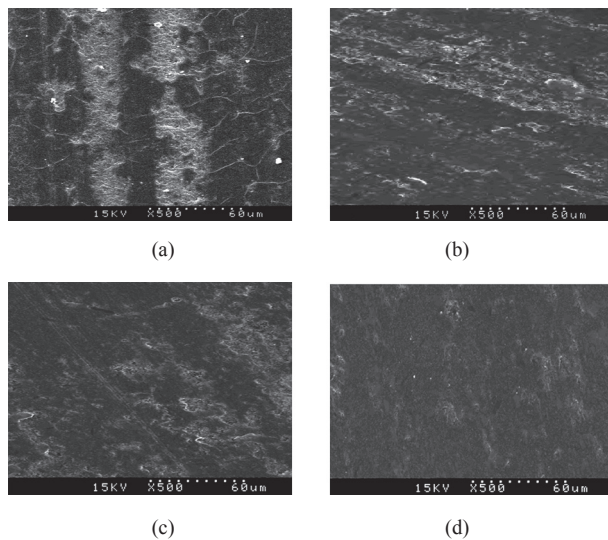
图 3 不同体系黏流态转移膜的 SEM 照片

(2) 磨损率。

实验测得纯 CE, CE/M, CE/M1, CE/M2 的磨损率分别为 5.21×10^{-6} , 3.41×10^{-6} , 2.47×10^{-6} , $1.66 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。与纯树脂基体相比, CE/M2 复合体系磨损率降低了 68.1%。

磨损率得以改善的原因在于, M 系列粒子的引入改变了复合体系的磨损机理^[16]。复合体系中无机填料发挥润滑减磨功能的基本条件为,添加物通过特定工艺能以适当比例及分散度均匀分布于摩擦接触面上。

图 4 为四种复合材料本体磨损面 SEM 微观形貌。可知,图 4a 纯 CE 固化后生成大量三嗪环,固化产物交联密度大、硬度高,摩擦部位难以软化,塑



a—纯 CE ; b—CE/M ; c—CE/M1 ; d—CE/M2

图 4 CE 树脂及其复合材料的磨损面

性形变小,对磨钢环表面难于生成黏流态转移膜,犁沟效应严重,摩擦部位易发生基体剥离,有鱼鳞状剥落条纹生成。图 4b 中鱼鳞状剥落纹及犁沟纹虽有减弱,但表层仍能观测到犁沟和脱落现象。原因在于:①界面未经处理的 M 粒子的引入,导致体系相分离严重,仅为简单物理填充,填充物易与基体分离,出现剥落,分离剥落的 M 粒子分布于摩擦面,导致二次犁沟损伤的产生。②随着剥落的 M 粒子在摩擦面上聚集,一定数量的 M 粒子在接触面上又会起到微弱的润滑作用。此时,体系处于矛盾平衡之中,磨损主要表现为犁削磨损。

图 4c 中,黏着磨损加强,犁削磨损减弱。原因在于:经过表面处理后,TiO₂ 表面已实现部分有机化,初步改善了相界面的粘结强度及相容性,减弱了无机相分离剥落的趋势,避免了二次磨损。另外,M1 粒子的引入,降低了 CE 自身的聚合度,减小了固化产物交联度,延长了基体柔性碳链的长度,减弱了刚性,有利于对偶件表面转移膜形成,使犁削磨损减弱。图 4d 中,只有轻微磨痕,黏着磨损明显,犁削磨损已观测不到。原因在于:一方面,经多步接枝工艺处理后,有机薄层完全包裹了无机相表面,相容性实现最大化,M2 粒子在有机基体中产生锚固现象,无机粒子的基体剥离现象基本消除;另一方面,有机壳层生成,同步起到了润滑作用,改善了体系的磨损性能^[17]。

3 结论

(1) 偶联剂处理并乳液接枝纳米 TiO₂ 粒子的引入,提高了复合体系固化需要克服的表面势垒,使复合体系黏度由 2.0 Pa·s 增加到 3.6 Pa·s,黏度适中,优化了复合材料体系的固化性能。

(2) 无机纳米 TiO₂ 粒子表面有机壳层的形成,使复合材料板材的摩擦系数降低 43.5%,磨损降低 68.1%,制备了性能优异的新型复合材料。

(3) 由 SEM 分析可知,复合材料整体性能得以改善,其微观机理在于无机纳米粒子表面的有机化程度。无机纳米粒子表面有机化程度越高,两相相容性越好,相分离越弱。无机纳米粒子表面有机化程度的提高,同时促进了对磨面的形成,避免了二次磨损的出现,微观形貌上体现出了由犁沟磨损、犁削磨损到黏着磨损的演变,表现出了复合材料整体性能由纯 CE 到 CE/M2 的递进。

参考文献

[1] 柳丛辉,唐玉生,孔杰. 氰酸酯树脂体系介电性能研究新进展 [J].

工程塑料应用,2011,22 (5):84-88.

Liu Conghui, Tang Yusheng, Kong Jie. Latest advance in dielectric property of cyanate ester resin system[J]. Engineering Plastics Application,2011,22(5):84-88.

[2] 刘意,霍文静,付彤. 氰酸酯树脂增韧改性的研究进展及发展方向 [J]. 玻璃钢 / 复合材料,2010,26(6):75-80.

Liu Yi, Huo Wenjing, Fu Tong. Study on modification of cyanate ester[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites,2010,26 (6):75-80.

[3] Jiang Y G, Zhang C R, Cao F, et al. Ablation and radar-wave transmission performances of the nitride ceramic matrix composites[J]. Science in China, Series E:Technological Sciences, 2008,51(1):40-45.

[4] 孙周强. 耐高温氰酸酯树脂基透波复合材料的研究 [D]. 苏州: 苏州大学,2009.

Sun Zhouqiang. Study on the composite material of high temperature resistance to high temperature and isocyanate resin[D]. Suzhou:Soochow University,2009.

[5] Park J T, Koh J H. Surface-initiated atom transfer radical polymerization from TiO₂ nanoparticles[J]. Applied Surface Science,2009,255(6):3 739-3 744.

[6] 章亮亮. 氰酸酯树脂基复合材料介电性能研究 [D]. 上海: 复旦大学,2012.

Zhang Liangliang. Study on dielectric properties of the composite materials of the isocyanate resin matrix composites[D]. Shanghai:Fudan University,2012.

[7] 苏磊. 氰酸酯树脂基导热绝缘复合材料的制备与研究 [D]. 南京: 南京理工大学,2012.

Su Lei. Preparation and research of the composite material of the heat conduction and insulation of the vinyl acetate resin matrix[D]. Nanjing:Nanjing University of Science and Technology,2012.

[8] Goertzen William K, Kessler M R. Dynamic mechanical analysis of fumed silica/cyanate ester nanocomposites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2008,39(6):761-768.

[9] 黄锐,王旭,李忠明. 纳米塑料聚合物 / 纳米无机复合材料研制、应用与发展 [M]. 北京: 中国轻工业出版社,2002.

Huang Rui, Wang Xu, Li Zhongming. Development, application and development of nanopolymer / nanoinorganic composite materials[M]. Beijing:China Light Industry Press,2002.

[10] 方芬. 集成电路板用氰酸酯树脂复合材料的研究 [D]. 西安: 西北工业大学,2007.

Fang Fen. Study on the composite material of the integrated circuit board with isocyanate resin[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University,2007.

[11] Goertzen William K, Kessler M R. Thermal and mechanical

- evaluation of cyanate ester composites with low-temperature processability[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(5): 779-784.
- [12] 王君龙, 祝保林. 多步接枝改性锐钛矿型 TiO_2 的制备及其在 CE 中分散性[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3): 112-118.
- Wang Junlong, Zhu Baolin. Preparation of multistep graft modified anatase TiO_2 and its dispersion in cyanate ester resin[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3): 112-118.
- [13] 祝保林, 王君龙. TiO_2 改性 CE 基复合材料固化动力学及动态力学性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(8): 88-93.
- Zhu Baolin, Wang Junlong. Curing kinetics and dynamic mechanical property of TiO_2 modified CE based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8): 88-93.
- [14] 申欣. 硼改性酚醛树脂复合摩擦材料的制备与性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2011.
- Shen Xin. Preparation and property investigation of boron modified phenol formaldehyde resin frictional composites materials[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2011.
- [15] 张玉龙. 纳米复合材料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- Zhang Yulong. Nanocomposite materials handbook[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2005.
- [16] 牛永平, 王勇峰, 汪小伟, 等. 环氧树脂复合材料的摩擦学性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(6): 117-121.
- Niu Yongping, Wang Yongfeng, Wang Xiaowei, et al. Study on tribological properties of epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(6): 117-121.
- [17] 董会娟, 彭进, 张琳琪, 等. 酚醛树脂/磷酸铝复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5): 29-33.
- Dong Huijuan, Peng Jin, Zhang Linqi, et al. Preparation and performances of phenolic resin/aluminium phosphate composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5): 29-33.

巴斯夫创新材料助推卓越设计, 应对城市生活挑战

在 CHINAPLAS 2016 国际橡塑展上, 巴斯夫通过一系列实例展示创新材料如何助推优秀的设计, 从而应对城市生活的挑战。公司亚太区总裁柯迪文博士表示: “通过跨越创意与形态和功能之间的差距, 我们有能力帮助客户推出更多优秀产品, 为将中国打造成为全球设计大国贡献力量。”



为应对节能建筑方面的挑战, 巴斯夫在 CHINAPLAS 2016 国际橡塑展上推出了采用聚氨酯拉挤成型技术的门窗副架。这种窗框增强了整体系统保温隔热性能, 从而提高了能源效率。此外, 它还可实现门窗快速可靠的安装。

为满足中国对节能交通的需求, 巴斯夫推出了采用聚酰胺生产的 Ultramid® 新型公交座椅; 这种轻质座椅不仅更加纤薄宽大, 还增加了乘客的腿部空间。另外, Ultramid 让座椅表面更加美观, 可使公交座椅的造型更加时尚。

此外, 在巴斯夫创新材料的帮助下, 设计师们开发了一系列面向城市生活挑战的解决方案:

- 在中国推出面向建筑行业的 Chimasorb® 2020 解决方案, 以提高热塑性聚烯烃防水卷材屋顶防水膜的耐用性, 且符合环保要求。

- 日本多摩美术大学的学生利用巴斯夫轻质高性能塑料材料开发了多种创新轮式产品, 包括时尚自行车、购物车和儿童踏板车。

- 巴斯夫聚氨酯运动地坪解决方案可提高运动场地的安全性和耐用性, 同时达到国家安全和质量标准的严格要求。

- 国际知名球拍生产商邓禄普新推出的回力球拍在中心部位使用了巴斯夫开发的革命性材料——发泡热塑性聚氨酯 (E-TPU) Infinergy®。独特的 E-TPU 发泡微球的结构赋予了材料前所未有的轻质高弹, 显著提高了球拍的运动性能和耐用性。

- 采用巴斯夫材料的医疗产品, 包括采用 Hexamoll® 和 DINCH® 的一次性医用手套、采用 Hexamoll DINCH 和 Elastollan® TPU 的医用导管以及采用 Elastollan TPU 的医用充气床垫, 提升了患者的安全性和舒适度。

- 巴斯夫推出的一系列救火和防火产品, 有助于加强中国的消防安全, 包括采用 Ultrason® 和 Ultramid 的耐用性消防头盔, 在建筑施工过程中添加 Flamestab NOR116 的遮阳网, 以及寿命更长、抗穿刺性和耐磨性更出色的 Elastollan TPU 消防软管。

- 巴斯夫还推出了 Irgastab® IS 6113L 及 Irgastab IS 3026L 两款分别用于提高橡胶和聚氯乙烯聚合生产效率的新型液态抗氧化剂, 为采用这些材料的产品提供更大的设计自由。

(工塑)