

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.021

酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料的摩擦磨损性能

耿健

(西京学院,西安 710123)

摘要: 将多壁碳纳米管(MWCNTs)进行酸化处理并填充到环氧树脂(EP)/玄武岩纤维(BF)复合材料中,制备了一种新型酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料。研究了酸化MWCNTs对EP/BF复合材料摩擦磨损性能的影响。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了MWCNTs酸化前后表面官能团的变化,使用摩擦磨损试验机测试了酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料的摩擦磨损性能,并采用扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的磨损表面的微观形态进行了表征。结果表明,酸化MWCNTs能够有效地提高EP/BF复合材料的摩擦磨损性能。在EP/BF复合材料中填充质量分数为1.5%的酸化MWCNTs,能够使EP/BF复合材料的摩擦系数降低28.57%,磨损率降低51.37%。

关键词: 多壁碳纳米管;环氧树脂/玄武岩纤维复合材料;摩擦系数;磨损率

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0098-04

Friction and Wear Properties of Epoxy Resin/Basalt Fiber Composites Filled with Acid Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes

Geng Jian

(Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube(MWCNTs) were treated by acid mixtures and then filled in epoxy resin(EP)/basalt fiber(BF) composites, a novel EP/BF composites filled with acid treated MWCNTs was prepared to investigate the effects of acidified MWCNTs on the friction and wear properties of the composites. The changes of surface properties of MWCNTs were investigated using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the ring-on-block type wear tests were performed to evaluate the frictional and wear properties of the composites, then the surface fracture morphology of the composites were observed by scanning electron microscope(SEM). Results show that MWCNTs can improve the wear resistance and reduce the friction coefficient of the composites. The mass fraction of acidified MWCNTs is 1.5%, the friction coefficient and wear rate of the composites are reduced by 28.57% and 51.37% comparing with that of pure EP/BF composites respectively.

Keywords: multi-walled carbon nanotube; epoxy resin/basalt fiber composite; friction coefficient; wear rate

玄武岩纤维(BF)是继碳纤维以来被发现的一种具有高性能的纤维,其由多种氧化物陶瓷成分组成,由于它具有较好的阻燃性、较高的力学性能,并且耐高温、耐腐蚀以及耐磨等诸多优点,因此,BF已经被广泛应用于航空航天、军工、工程塑料等军工和民用领域^[1-3]。自21世纪以来,碳纳米管(CNTs)作为一种新型的功能材料受到人们的关注,CNTs的管径尺寸为纳米级,其管壁结构类似石墨,具有导电性好、比表面积大以及优越的力学、电学、热学性能,所以CNTs已被应用到纳米电子元件、催化剂载体、电极材料、贮氢材料和复合材料等领域^[4-9]。CNTs的分子结构与聚合物链结构相似,长径比高达100~1000,具有极好的柔韧性,因此与聚合物具有良好的相容性^[10-12]。

赵世海等^[13]研究了风机叶片用BF增强环氧

树脂(EP)基复合材料在不同载荷和速度下的摩擦磨损性能,在速度一定的前提下,摩擦系数与磨损率随载荷的增加而增大;在载荷一定时,速度对摩擦系数的影响不大,而磨损率随速度的增加而增大。而酸化多壁碳纳米管(MWCNTs)填充EP/BF复合材料的摩擦磨损性能研究未见报道。笔者将MWCNTs进行酸化处理,制备了酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料,在摩擦磨损试验机上对其进行摩擦磨损性能分析,研究了载荷对复合材料摩擦磨损性能的影响,并探讨了其摩擦磨损机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MWCNTs:成都有机化学研究所;

联系人:耿健,助教,硕士,主要研究视觉传达与材料科学

收稿日期:2013-10-22

BF 布: T300, 北京华坚恒固工程技术研究有限公司;

EP: E51, 湖南岳阳巴陵石化有限公司。

1.2 主要仪器与设备

立式万能摩擦磨损试验机: MPX-2000 型, 张家口市诚信试验设备制造有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-650 型, 天津港东科技发展股份有限公司;

超声波发生器: KMD-1100 型, 深圳市科美达超声波设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本日立公司。

1.3 MWCNTs 的酸化

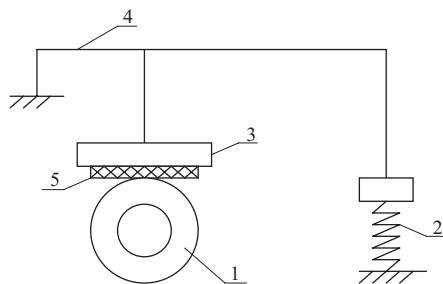
将适量的 MWCNTs 均匀分散于 60 mL 体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸混合液中, 使用超声波发生器超声分散 30 min, 然后, 在 120℃ 下对混合液进行反复搅拌并回流 3 h, 将得到的悬浮液进行过滤。重复上述实验。将上述实验得到的 MWCNTs 分别用去离子水 and 无水乙醇各清洗 3 次, 直至 pH 值接近 7 为止, 然后, 用离心机进行分离, 最后将 MWCNTs 放入真空烘箱中, 在 100℃ 条件下真空干燥 24 h。

1.4 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料的制备

根据该复合材料在应用中的设计, 将 BF 布的质量分数设计为 40%, 即 BF 布: EP=40:60。首先按照模具尺寸裁剪 BF 布, 装入模具中, 将质量分数为 1.5% 的酸化 MWCNTs 填充到 EP 中, 超声分散 30 min, 然后, 将含有酸化 MWCNTs 的 EP 与酸酐 (固化剂)、N,N'-二甲基苄胺 (促进剂) 按质量比为 1150:1000:8 进行混合, 最后将混合液使用树脂传递模塑法 (RTM) 充模, 制得酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料。将得到的复合材料切成尺寸为 30 mm×7 mm×6 mm, 待摩擦磨损测试用。

1.5 性能测试

立式万能摩擦磨损试验机的简化图如图 1 所示。摩偶件为 45# 钢环, 其表面粗糙度为 0.08~0.12 μm。在摩擦磨损测试前采用 10 μm 的砂纸对摩偶件和制备试样的表面进行打磨, 然后, 用无水乙醇棉球清洗试样和摩偶件, 在室温下风干。调节测试所需要的载荷, 分别为 50, 100, 150, 200, 250 N, 选择转速为 200 r/min, 采用 GB/T 3960-1983 进行测试。每组数据均为平行测试 3 次结果的平均值。



1—45# 钢环; 2—弹簧; 3—试块卡座;

4—杠杆系统的载荷杆; 5—试块

图 1 立式万能摩擦磨损试验机的简化图

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

MWCNTs 酸化前后的 FTIR 谱图如图 2 所示。

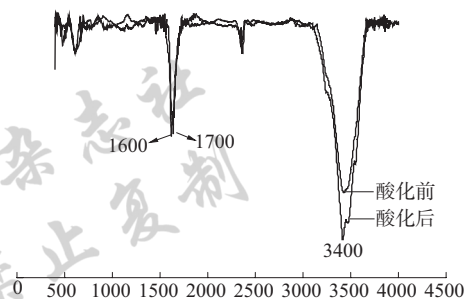
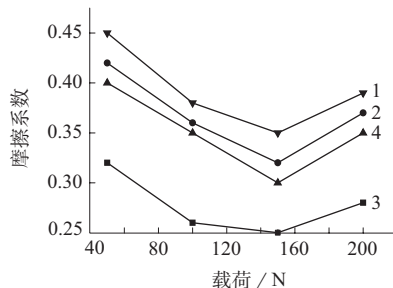


图 2 MWCNTs 酸化前后的 FTIR 谱图

由图 2 可知, 与未酸化的 MWCNTs 相比, 酸化后的 MWCNTs 在 1600 cm⁻¹ 处有明显的—C=O 峰出现, 同时, 在 1700 cm⁻¹ 和 3400 cm⁻¹ 处, 增加了一NH₂ 峰及—OH 峰。说明经酸化后的 MWCNTs 表面增加了新的官能团, 这些新官能团是由于强酸酸化的结果, 这些官能团的出现有助于将 MWCNTs 接枝到 EP 上, 能够有效地将 MWCNTs 固定在 EP 的表面并起到增强 BF 与 EP 的界面的作用。

2.2 摩擦系数

图 3 为载荷对酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料摩擦系数的影响。



1—EP/BF 复合材料; 2—1% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料;

3—1.5% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料;

4—2% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料

图 3 载荷对酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料摩擦系数的影响

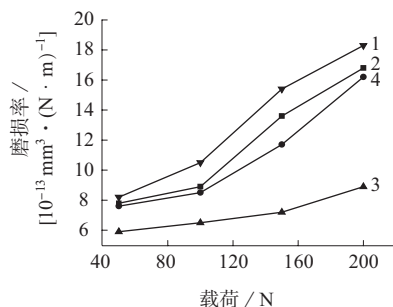
由图3可以看出:(1)与EP/BF复合材料相比,酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料的摩擦系数明显降低;(2)当载荷逐渐增大时,复合材料的摩擦系数均呈现先减小后增大的趋势。当载荷为150 N时,复合材料的摩擦系数最小,EP/BF复合材料的摩擦系数为0.35,而1.5%酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料的摩擦系数仅为0.25,填充质量分数为1.5%的酸化MWCNTs,使复合材料的摩擦系数降低28.57%。而当载荷高于150 N后,复合材料的摩擦系数出现了增大的趋势,这是由于载荷过大使复合材料出现破损所致;(3)当酸化MWCNTs的质量分数为1.5%时,复合材料的摩擦系数最小。这是由于当酸化MWCNTs的质量分数为1.0%时,酸化MWCNTs的含量相对较少,所起到的作用较小;当酸化MWCNTs的质量分数为2.0%时,由于酸化MWCNTs的含量较多,会产生明显的团聚现象,不能有效地发挥酸化MWCNTs的作用;而当MWCNTs的质量分数为1.5%时,酸化MWCNTs能够均匀地分散于EP/BF复合材料中且不易发生团聚现象,此时,酸化MWCNTs的含量适中,可充分发挥其润滑效应。因此,1.5%酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料的摩擦系数明显低于其它复合材料的摩擦系数。

酸化MWCNTs能够有效地降低EP/BF复合材料的摩擦系数。这可能是由于酸化后的MWCNTs被强酸分割成更小的环状物,使MWCNTs的长径比降低,因此,在复合材料中酸化后的MWCNTs更容易实现均匀分散并能够进入纤维与树脂结合的界面,可有效地将BF与EP连为一体并使复合材料的界面结合得到增强,因此,酸化后的MWCNTs能够有效地降低复合材料的摩擦系数。

2.3 磨损率

图4为酸化MWCNTs对EP/BF复合材料磨损率的影响。由图4可以看出,与EP/BF复合材料相比,酸化MWCNTs填充EP/BF复合材料的磨损率明显降低。这是由于MWCNTs具有较好的自润滑效应,因此,填充酸化MWCNTs能够有效地降低复合材料的磨损率。同时,由图4还可以看出,随着载荷的增加,复合材料的磨损率呈上升趋势。当酸化MWCNTs的质量分数为1.5%时,复合材料的磨损率最小。当载荷为200 N时,EP/BF复合材料的磨损率为 $18.3 \times 10^{-13} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,当酸化MWCNTs的质量分数为1.5%时,复合材料的磨损

率减少到 $8.9 \times 10^{-13} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,降幅达51.37%。而酸化MWCNTs的质量分数分别为1.0%和2.0%时,复合材料磨损率的降幅相对较小,分别为8.20%和11.48%。

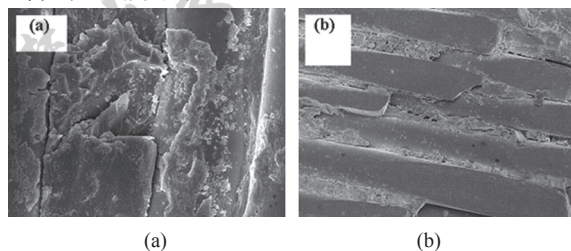


1—EP/BF 复合材料; 2—1% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料;
3—1.5% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料;
4—2% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料

图4 酸化MWCNTs对EP/BF复合材料磨损率的影响

2.4 磨损表面形貌分析

当载荷为150 N时,复合材料磨损表面的SEM照片如图5所示。



a—EP/BF 复合材料;

b—1.5% 酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料

图5 载荷为150 N时复合材料磨损表面的SEM照片

纤维增强复合材料的磨损主要表现为基体疲劳剥落和磨粒磨损。由于复合材料在摩擦磨损过程中会产生高温,这种高温会导致树脂基体熔融发生塑性变形,以致于基体逐渐被摩擦偶剥落;而后纤维增强体开始承受由摩擦带来的剪切力,这种剪切力会破坏纤维的完整性,致使其发生断裂并脱落。而脱落的纤维会在摩擦偶和试样之间成为硬质磨料,使复合材料的磨损率增大。由图5a可看出,当荷载为150 N时,EP/BF复合材料的磨损表面有明显的裂纹,EP基体破碎并剥落,BF有明显的断裂,并从EP基体上脱落,经过磨粒磨损过程,在复合材料的表面产生犁沟效应。与图5a相比,图5b的磨损表面相对比较平整,复合材料的基体疲劳剥落现象较轻,BF虽有断裂但并未发生明显的脱落现象。这是由于MWCNTs具有良好的自润滑性所致,MWCNTs起到了减轻磨损率的效果。

3 结论

(1) 成功制备了酸化 MWCNTs 填充 EP/BF 复合材料。将酸化处理后的 MWCNTs 填充到 EP/BF 复合材料中,可明显地降低复合材料的摩擦系数并提高耐磨损性能。

(2) 在 EP/BF 复合材料中,酸化 MWCNTs 的最佳填充质量分数为 1.5%。

(3) 随着载荷的增大,复合材料的摩擦系数先减小后增大。当载荷为 150 N 时,与 EP/BF 复合材料相比,填充质量分数为 1.5% 的酸化 MWCNTs,可使复合材料的摩擦系数降低 28.57%。

(3) 复合材料的磨损率随载荷的增大而增大。而酸化 MWCNTs 能够有效地提高 EP/BF 复合材料的耐磨损性能。当载荷为 200 N 时,与 EP/BF 复合材料相比,填充质量分数为 1.5% 的酸化 MWCNTs,能够使 EP/BF 复合材料的磨损率降低 51.37%。

参考文献

- [1] Czigány T. Basalt fiber reinforced hybrid polymer composites[C]. Balatonfured, Hungary:4th Hungarian Conference on Materials Science, Testing and Informatics, 2004.
- [2] Sim J, Park C, Moon D Y. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures[J]. Composites Part B:Engineering, 2005, 36(6):504-512.
- [3] Czigány T, Vad J, Pölöskei K. Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites[J]. Mechanical Engineering, 2005, 49(1):3-14.
- [4] Collins P G, Bando H, Zettl A. Nanoscale electronic devices on carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 1998, 9(3):153-157.
- [5] Che Guangli, Lakshmi B B, Martin C R, et al. Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(1):260-267.
- [6] Du Chunsheng, Yeh J, Pan Ning. High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes[J]. Nanotechnology, 2005, 16(4):350-353.
- [7] Li Yu, Zhang Xiaobin, Luo Junhang, et al. Purification of CVD synthesized single-wall carbon nanotubes by different acid oxidation treatments[J]. Nanotechnology, 2004, 15(11):1 645-1 649.
- [8] Chen Weixiang, Lee J Y, Liu Zhaolin. Electrochemical lithiation and de-lithiation of carbon nanotube-Sn₂Sb nanocomposites[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(3):260-265.
- [9] Kepple K L, Sanborn G P, Lacasse P A, et al. Improved fracture toughness of carbon fiber composite functionalized with multi walled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(15):2 026-2 033.
- [10] Calvert P, Cesarano J, Chandra H, et al. Toughness in synthetic and biological multilayered systems[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2002, 360(1791):199-209.
- [11] Chang T E, Kisliuk A, Rhodes S M, et al. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube / polystyrene composite[J]. Polymer, 2006, 47(22):7 740-7 746.
- [12] Wang Yongkun, Xu Zhiwei, Chen Li, et al. Multi-scale hybrid composites-based carbon nanotubes[J]. Polymer Composites, 2011, 32(2):159-167.
- [13] 赵世海, 蒋秀明, 淮旭国, 等. 风机叶片用玄武岩纤维增强复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 天津工业大学学报, 2008, 27(6):4-6.
- Zhao Shihai, Jiang Xiuming, Huai Xuguo, et al. Friction and wear properties of Basalt fiber reinforced composites for wind turbine blade[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2008, 27(6): 4-6.

2014 年或将出台 PE 燃气管道新国标

PE 管材凭借其耐腐蚀、耐老化、环保安全等特点而越来越受到人们青睐,特别是近几年来,塑料管的发展速度很快,统计资料表明,PE 管道每年以 15% 的速度上升,并且逐渐占据主导地位。据悉,目前国家标准《燃气用埋地聚乙烯(PE)管道系统第 1 部分:管材》(GB 15558.1)正在进行修订中,有望今年出台。

目前我国有 PE 燃气管道相关国家和行业的产品标准 10 个;工程技术规程、规范 3 个;焊接设备标准 2 个。据新国标第一起草人、亚大集团运营管理部经理王志伟介绍,新国标修订的重点内容主要包括 PE 燃气管材的范围、混配料、管材及其性能等方面。如新标准将由原来单一实壁管扩展为普通 PE 管材、共挤多层 PE 管材和带热塑性材料覆层的 PE 管材 3 种类型管材。

除出台新国标之外,我国塑料管道、城市燃气等相关行业还准备成立“燃气用 PE 管道质量保障联盟”,一方面加强

行业自律,另一方面引领燃气用 PE 管道加工企业严格按照产品标准生产,保证产品质量不低于相关的国家标准、行业标准,树立品牌意识,提高产品质量。

目前,我国 PE 管的使用领域广泛,其中给水管和燃气管是其两个最大的应用市场。PE 树脂是由单体乙烯聚合而成,由于在聚合时因压力、温度等聚合反应条件不同,可得到不同密度的树脂,因而又有高密度聚乙烯、中密度聚乙烯和低密度聚乙烯之分。在加工不同类型 PE 管材时,根据其应用条件的不同,选用树脂的牌号不同,同时对挤出机和模具的要求也有所不同。

(环球塑化网)

河南奥嘉硅系阻燃剂项目竣工

河南奥嘉硅系阻燃剂项目位于尉氏县产业集聚区,该项目计划总投资 2 亿元,2012 年开工建设,2013 年年底竣工。截至 2013 年 11 月底,该项目已累计完成投资 2.1 亿元,提前竣工,具备 1 万 t/a 新型环保硅系阻燃剂的生产能力。

(工程塑料网)