

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.026

钛酸钾晶须在树脂基摩擦材料中的应用研究进展

李竞,谭亮红,罗伧科,张亚新,李广龙

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:介绍了钛酸钾晶须 (PTW) 的分类和晶体结构,并简要阐述了其表面改性方法,包括偶联剂改性、多元复合处理方法等;详细综述了 PTW 在不同树脂基摩擦材料中的应用情况,并提出了其今后的发展方向。

关键词: 钛酸钾晶须;表面改性;摩擦材料;摩擦磨损

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0119-04

Research Progress in Application of Potassium Titanate Whiskers on Resin Based Friction Materials

Li Jing, Tan Lianghong, Luo Yike, Zhang Yaxin, Li Guanglong

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : The classification and crystal structures of potassium titanate whisker (PTW) were introduced. Its surface modification including coupling agent and multiple composite treating were also introduced generally. The applications of PTW on different resin friction materials were summarized in detail and the development trend of PTW were also discussed.

Keywords : potassium titanate whisker ; surface modification ; friction material ; friction and wear

树脂基摩擦材料常应用于制动器、离合器、轴承、轴瓦等场合,因而它必须具有摩擦系数高、耐磨性强、导热性好、使用负荷高、工作可靠性高的特点^[1]。

随着科学技术的飞速发展,树脂基摩擦材料在各行各业中得到越来越广泛的应用,但是其尺寸稳定性欠佳、高温下磨耗大等缺点限制了它在某些特殊场合的应用。晶须是近年发展起来的一种新型高性能针状单晶纤维增强材料,它以完美的晶体结构和优越的热、力学性能,逐渐成为研究的热点。钛酸钾晶须 (PTW) 较软,不损伤对偶件,由其制成的摩擦材料摩擦力高,磨耗小,同时能降低摩擦噪音和环境污染,而且 PTW 改性树脂基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^[2]。但是 PTW 表面亲水疏油,其与高分子材料的相容性和润湿性均较差,故发挥不出其优异的性能。因此,必须对 PTW 进行表面改性。笔者总结了 PTW 的分类、晶体结构及表面改性,并重点概述了目前 PTW 在树脂基摩擦材料中的应用研究情况。

1 PTW 简介

1.1 PTW 的分类

晶须是在人工控制条件下培植而成的高纯度单晶材料,其强度和模量接近于完整晶体材料的理论值,因此具有高强度、高模量、优良的耐热和隔热性能^[3]。PTW 的化学式为 $K_2O \cdot nTiO_2$, 式中 $n=1, 2, 4, 6, 8$, 分别称为一 PTW、二 PTW、四 PTW、六 PTW 和八 PTW。在摩擦材料中,一般只使用六 PTW 和八 PTW;按照 PTW 的功能不同又分为导电

晶须和非导电晶须^[4-5]。

1.2 PTW 的晶体结构

从结晶学角度讲,完整晶体是材料的最高强度形式。理想完整晶体难以得到实际应用,近似于理想晶体的晶须和近似于晶须的纤维状材料则已经得到应用。晶须是目前已知纤维中强度最高的一种,其力学性能几乎等于原子间的作用力。六 PTW 的扫描电子显微镜 (SEM) 照片和结构模型如图 1 所示^[6-7]。

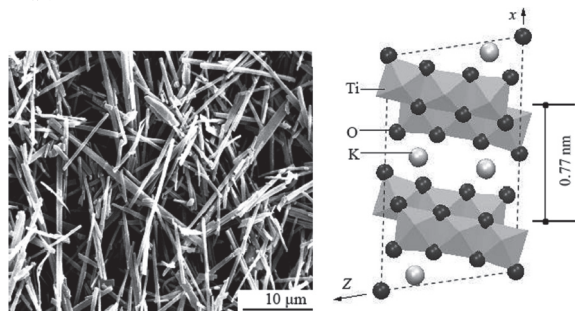


图1 六 PTW($K_2Ti_6O_{13}$) 的 SEM 照片和结构模型图

2 PTW 的表面改性

由于 PTW 尺寸细微,极易形成团聚,同时晶须的表面亲水疏油,将其直接复合到高分子材料中,两者之间的润湿性、分散性较差,不能发挥其优异的增强性能^[8]。因此晶须的表面改性就显得尤为重要。

(1) 偶联剂改性。早期对 PTW 的表面处理改性,大多

联系人:李竞,硕士,主要从事高分子复合材料方向研究

收稿日期:2013-07-10

采用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂。S.C.Tjong 等^[9-12]用钛酸酯偶联剂改性 PTW,发现改性后的 PTW 与各种树脂基体的相容性得到改善,两者复合后的力学性能得到较大的提高。许多文献^[13-17]均证明硅烷偶联剂对 PTW 表面的改性效果要优于钛酸酯偶联剂。

(2) 多元复合处理方法改性。PTW 化学稳定性非常好,不易与其它基团反应,因而偶联剂改性效果受到局限,所以很多研究者尝试对 PTW 表面进行多元复合处理。郭明波^[18]、王鹏等^[19]先对 PTW 表面进行无机包硅处理,然后再使用硅烷偶联剂进行改性,比较了无机包硅改性前后 PTW 对复合材料性能的影响。结果表明,在使用偶联剂前有针对性地先对 PTW 进行无机包硅能更好地提高偶联剂的使用效果。

(3) 其它方法改性。汪怀远等^[20]利用溶胶-凝胶、氟表面活性剂等对 PTW 进行了表面改性,改性后的 PTW 与聚醚酮类树脂基体的相容性得到了明显改善。陈卫平等^[21]通过乳液聚合的方法对 PTW 进行表面改性,获得了表面包覆聚甲基丙烯酸甲酯的 PTW。Wang Huaiyuan^[22]等利用十八烷基三氯硅烷(OTS)的自组装对 PTW 进行表面改性,发现改性的 PTW 可使 PEEK 基复合材料的力学性能及耐磨损性能更好。

3 PTW 在树脂基摩擦材料中的应用

树脂基摩擦材料一般由树脂基体结合剂、增强体和填料复合而成,PTW 由于其尺寸细小、结晶完美且具有高强度、高模量、耐磨耗、耐高温、隔热、高电器绝缘性及优异的红外反射等优良的物理力学性能,故将其用于树脂基摩擦材料中可得到十分优异的性能。

3.1 酚醛树脂(PF)基体

以 PF 作为基体,将 PTW 混杂其它纤维作为增强剂,能有效改善 PF 基摩擦材料的摩擦性能,可用于制备汽车制动器摩擦材料。杨富军等^[23]采用腰果壳油、三聚氰胺改性的粉末 PF 及陶瓷纤维、PTW 和 kevlar 纤维混杂制备制动摩擦材料,研究了不同混杂纤维含量对摩擦材料摩擦磨损性能影响。结果表明,增强纤维混杂使用能够提高并稳定制动摩擦材料的摩擦系数,对降低摩擦材料的磨损率有明显的作用。

王红侠^[24]和姚冠新等^[25]研制了以芳纶浆粕、玻璃纤维、硅灰石纤维和 PTW 作为增强体的汽车制动摩擦材料。研究表明,所研制的摩擦材料具有足够的力学性能和优异的摩擦磨损性能,热衰退小、恢复性能好、耐磨损,可满足汽车制动性能的要求。

程尧等^[26]在丁腈改性的 PF 基复合摩擦材料中添加 PTW,研究 PTW 作为降噪材料对制动噪声的影响情况。研究表明,随着 PTW 含量的增加,复合摩擦材料的耐磨性能更加良好,刹车噪声声压值呈降低趋势。

杨波等^[27]研究 PTW 对 PF 基摩擦材料的摩擦磨损性能的影响,并与玻璃纤维(GF)进行比较。结果表明,定速摩擦试验中,与 GF 相比,PTW 填充摩擦材料的摩擦系数变化幅度和高温段磨损率分别减小 19% 和 20%;摩擦材料的磨损率和对偶件磨损失重分别比填充 GF 的降低 19% 和 36%,摩擦系数更加稳定。

3.2 聚四氟乙烯(PTFE)基体

将 PTW 添加到 PTFE 基体中,可以明显改善材料的耐磨性和摩擦性,制得滑动性很好的摩擦材料。Feng Xin 等^[28]研究了在 PTFE 中填充 PTW 后的摩擦磨损特性,发现 PTFE/PTW 复合材料的摩擦系数随着 PTW 含量的增加而降低。当 PTW 的质量分数达到 20% 时,复合材料的耐磨损性能最佳,为纯 PTFE 的 1000 倍。

汪怀远等^[29]分别研究了不同含量 PTW、碳纤(CF)填充 PTFE 复合材料在硫酸溶液中和干摩擦条件下的摩擦学性能及其在酸中的耐腐蚀性能,结果表明,与 PTFE/CF 相比,PTFE/PTW 复合材料在酸中显示更好的耐蚀和耐磨性能。PTW 可以进一步提高 PTFE 在酸中的耐磨性能、降低摩擦系数。

史以俊等^[30]研究了 PTW 对 PTFE 复合材料力学及摩擦学性能的影响,结果表明,加入 PTW 后,PTFE 的硬度、冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、压缩强度及耐磨性能比纯 PTFE 的分别约提高了 10%,30%,20%,15%,20% 和 300 倍。

陈东辉等^[31]系统测试了 PTW 含量、温度和载荷对 PTFE/PTW 复合材料的摩擦磨损性能的影响。研究发现,PTW 填充 PTFE 后,复合材料的磨损量可降至原来的 1/10 以下;复合材料的摩擦系数在摩擦过程中更加稳定,复合材料的负荷极限和滑行速度极限也明显提高。

3.3 聚醚砜(PESU)基体

李融峰等^[32]利用正交试验方法,通过物理共混、模压成型工艺,制备了 PESU/PTW 耐磨材料,通过方差分析对材料的耐磨性能进行了研究。研究表明,PTW 的加入能够明显改善 PESU 耐磨材料的摩擦磨损性能,其改善程度同 PTW 的质量分数相关;当 PTW 的质量分数约为 20% 时,PESU 耐磨材料的摩擦系数及磨损率最低。

华煜煜等^[33]采用机械共混-模压成型方法制备了 PESU/PTW 复合材料,通过摩擦磨损实验方法对复合材料的摩擦学性能进行了研究,结果表明,随着 PTW 含量的增加,复合材料的磨损机制发生了由微切削、粘着磨损向疲劳磨损的转变。

3.4 聚苯醚(PPE)基体

林海佳等^[34]采用熔融共混-传递模压成型方法制备了不同含量 PTW 填充 PPE 复合材料,在立式万能磨损试验

机上进行摩擦磨损试验,利用 SEM 观察了磨损表面以探讨材料的磨损机理。研究表明,PTW 填充 PPE 复合材料磨损量有所降低,但摩擦系数随 PTW 含量增加呈上升趋势,PTW 最佳质量分数为 10%;PPE 基复合材料的磨损机制随着 PTW 含量的增加,从以粘着磨损为主转变为以磨粒磨损为主。

龙春光等^[35]利用经过处理的 PTW 制备了一种 PPE 基复合材料,与现有改性 PPE/高抗冲聚苯乙烯共混物相比,其耐磨性、部分力学性能、PV 极限值均得到了显著改善。

3.5 聚醚醚酮(PEEK)基体

王全兵^[36]等研究了 CF, PTW 和偶联剂处理的 PTW 等对 PEEK 复合材料力学性能和摩擦性能的影响。结果表明,添加偶联剂处理的 PTW 的 PEEK 基复合材料兼具良好的摩擦性能和力学性能。

G.S.Zhuang 等^[37]通过注射成型将 PTW 添加到 PEEK 中制备成复合材料,测试结果表明复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随着 PTW 的增加而增加,直至 PTW 的质量分数达到 30%;PTW 的加入明显提高了 PEEK 基复合材料的力学性能及耐磨损性能。

汪怀远等^[38]研究了不同含量 PTW 增强 PEEK 复合材料在碱液中的摩擦磨损性能,并与经典的 CF 增强 PEEK 复合材料对比。结果表明,干摩擦时质量分数为 15% 的 PTW 增强 PTFE/PEEK 复合材料的耐磨性是相同含量的 CF 增强时的 10.5 倍。在碱液中,CF 增加了 PTFE/PEEK 复合材料的摩擦系数、降低了其耐磨性能,而 PTW 可以进一步降低 PTFE/PEEK 复合材料的摩擦系数但明显地提高其耐磨性能。当 PTW 质量分数为 5% 时,PTFE/PEEK 基复合材料在碱液中的耐磨性提高了 2.36 倍。

3.6 超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)基体

叶素娟等^[39-41]创新地将经过硅烷偶联剂处理的 PTW 填充到 PE-UHMW 中。PTW 的加入提高了复合材料的耐磨性,制备的复合材料具有较好的拉伸强度、较高的维卡软化点、较高的硬度和摩擦磨损性能;PTW 的加入使得 PE-UHMW 的磨损机理从粘着磨损和塑性变形改变成疲劳磨损和轻微的塑性变形,提高了其抗磨粒磨损的性能。

4 结语

我国 PTW 的研究和应用已经取得较大的突破,但是距其大规模工业化应用还有相当大的距离。首先,PTW 价格是其应用瓶颈;其次因六 PTW 增强树脂基摩擦材料的研究时间较短,PTW 含量及其表面处理对摩擦材料的影响还没有建立相应的理论模型,使实验缺乏可扩展性和可移植性;再者,PTW 与树脂基体材料结合的宏、微观结构以及结构性能方面的研究也未见报道^[42]。因此 PTW 未来的研究方向

应从以下几个方面着手:①探索 PTW 低损伤加工制备新工艺,降低或避免 PTW 在制备及加工过程中折断损坏,降低生产成本以促进规模化应用;②积极开展 PTW 与树脂基体结合微观结构的研究,建立微观形态与宏观性能的关联性,并进一步探索 PTW 的高性能化表面处理;③深入研究树脂/PTW 摩擦材料的生产工艺,进一步优化工艺条件,以制备性能更加优异的树脂基摩擦材料。

参考文献

- [1] 吴培熙,等.特种性能树脂基复合材料[M].北京:化学工业出版社,2003.
Wu Peixi, et al. The special properties of resin based composites[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 胡晓兰,等.高分子学报,2004(6):844-848.
Hu Xiaolan, et al. Acta Polymerica Sinica, 2004(6):844-848.
- [3] 邵明浩,等.材料导报,2007,21(9):33-35.
Shao Minghao, et al. Materials Review, 2007, 21(9):33-35.
- [4] 王菊,等.化工新型材料,2006(12):23-26.
Wang Ju, et al. New Chemical Materials, 2006(12):23-26.
- [5] 黄继芬.摩擦密封材料,2005(3):1-6.
Huang Jifen. Friction Sealing Material, 2005(3):1-6.
- [6] 韩培德,等.稀有金属材料与工程,2005,34(1):56-59.
Han Peide, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(1):56-59.
- [7] 华曼煜,等.人工晶体学报,2011,40(6):1573-1579.
Hua Manyu, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(6):1573-1579.
- [8] 王鹏.六钛酸钾晶须的表面改性及其在隔热节能卷材涂料中的应用[D].广州:华南理工大学,2011.
Wang Peng. Surface modification of potassium titanate whiskers and its application in thermal insulation energy-saving coil[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2011.
- [9] Tjong S C, et al. Polymer, 1998, 39(22):5461-5466.
- [10] Tjong S C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70: 431-439.
- [11] Tjong S C, et al. Polymer, 1999, 40:7275-7283.
- [12] Tjong S C, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72: 501-508.
- [13] Yu D M, et al. Composites Science and Technology, 2000, 60: 499-508.
- [14] Jiang W, et al. Polymer Degradation and Stability, 1999, 66: 241-246.
- [15] 胡晓兰,等.纤维复合材料,2003(4):8-11.
Hu Xiaolan, et al. Fiber Composites, 2003(4):8-11.
- [16] 李子峡.哈尔滨理工大学学报,2008,13(4):94-96.
Li Ziyi. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2008, 13(4):94-96.
- [17] 刘琳,等.工程塑料应用,2012,40(8):20-22.

- Liu Lin, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):20-22.
- [18] 郭明波,等. 上海交通大学学报, 2004, 38(10):1 677-1 681.
- Guo Mingbo, et al. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2004, 38(10):1 677-1 681.
- [19] 王鹏,等. 电镀与涂饰, 2010(10):51-55.
- Wang Peng, et al. Electroplating & Finishing, 2010(10):51-55.
- [20] 汪怀远,等. 北京科技大学学报, 2007, 29(2):182-185.
- Wang Huaiyuan, et al. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2):182-185.
- [21] 陈卫平,等. 物理化学学报, 2004, 20(8):868-870.
- Chen Weiping, et al. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(8):868-870.
- [22] Wang Huaiyuan, et al. Wear, 2010, 269:139-144.
- [23] 杨富军,等. 纤维复合材料, 2009, 26(2):56-58.
- Yang Fujun, et al. Fiber Composites, 2009, 26(2):56-58.
- [24] 王红侠,等. 非金属矿, 2009, 32(3):73-75.
- Wang Hongxia, et al. Non-Metallic Mines, 2009, 32(3):73-75.
- [25] 姚冠新,等. 材料导报, 2009, 23(zl):272-274.
- Yao Guanxin, et al. Materials Review, 2009, 23(zl):272-274.
- [26] 程尧,等. 噪声与振动控制, 2013(1):218-221.
- Cheng Yao, et al. Noise and Vibration Control, 2013(1):218-221.
- [27] 杨波,等. 润滑与密封, 2010, 35(7):30-35.
- Yang Bo, et al. Lubrication Engineering, 2010, 35(7):30-35.
- [28] Feng Xin, et al. Wear, 2006, 261:1 208-1 212.
- [29] 汪怀远,等. 化工学报, 2009, 60(7):1 812-1 817.
- Wang Huaiyuan, et al. CIESC Journal, 2009, 60(7):1 812-1 817.
- [30] 史以俊,等. 润滑与密封, 2009, 34(1):59-62.
- Shi Yijun, et al. Lubrication Engineering, 2009, 34(1):59-62.
- [31] 陈东辉,等. PTW 增强聚四氟乙烯复合材料摩擦性能的研究 [C] // 2003 年江苏省复合材料科学技术与工程学术研讨会论文集. 南京: 出版者不详, 2003:111-115.
- Chen Donghui, et al. Tribological characteristics of the potassium titanate whisker-PTFE composites[C] // Symposium on composite materials science and engineering on jiangsu province. Nanjing:[s. n.], 2003:111-115.
- [32] 李融峰,等. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2009, 2(3):88-92.
- Li Rongfeng, et al. Journal of Changsha University of Science & Technology:Natural Science, 2009, 2(3):88-92.
- [33] 华燮煜,等. 润滑与密封, 2008, 33(7):50-52.
- Hua Manyu, et al. Lubrication Engineering, 2008, 33(7):50-52.
- [34] 林海佳,等. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2011, 8(2):76-80.
- Lin Haijia, et al. Journal of Changsha University of Science & Technology:Natural Science, 2011, 8(2):76-80.
- [35] 龙春光. 中国, 102199342[P]. 2011-09-28.
- Long Chunguang. CN, 102199342[P]. 2011-09-28.
- [36] 王全兵,等. 塑料工业, 2013, 41(1):116-119.
- Wang Quanbing, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(1):116-119.
- [37] Zhuang G S, et al. Composites Science and Technology, 2007, 67(6):1 172-1 181.
- [38] 汪怀远,等. 化工学报, 2010, 61(6):1 550-1 554.
- Wang Huaiyuan, et al. CIESC Journal, 2010, 61(6):1 550-1 554.
- [39] 叶素娟,等. 塑料, 2008, 37(6):5-8.
- Ye Sujuan, et al. Plastics, 2008, 37(6):5-8.
- [40] 叶素娟,等. 塑料工业, 2007, 35:312-314.
- Ye Sujuan, et al. China Plastics Industry, 2007, 35:312-314.
- [41] 叶素娟,等. 现代塑料加工应用, 2007, 19(5):20-23.
- Ye Sujuan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2007, 19(5):20-23.
- [42] 刘燕平,等. 新型汽车摩擦材料研究进展 [C] // 第七届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集. 重庆:《功能材料》杂志社, 2010:45-48.
- Liu Yanping, et al. Development of new friction materials for automotive[C] // Symposium of the 7th china conference on functional materials and applications. Chongqing:Journal of Functional Materials, 2010:45-48.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5 000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878223 85878057