

碳纳米管在聚合物摩擦材料中的应用^{*}

李朋博¹ 颜红侠² 李铁虎¹

(1.西北工业大学材料学院,西安 710072; 2.西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 综述了近年来碳纳米管(CNTs)在改善热固性树脂和热塑性树脂摩擦性能方面的研究进展,并展望了聚合物/CNTs摩擦材料今后的研究方向。

关键词 碳纳米管 聚合物 摩擦材料

摩擦材料是轴承、制动器、离合器等使用的一种材料,它必须具有耐磨性强、使用负荷高、工作可靠性强等特点。虽然近几年摩擦材料在配料和工艺上得到了很大的改进,但作为摩擦材料应用的复合材料,还存在成本高、硬度分散大等缺点。近年来,科技的高速发展要求摩擦材料具有质轻、寿命长等特点。碳纳米管(CNTs)的管径为纳米级,为自组装单分子体系,其理论拉伸弹性模量为1.8 TPa,弯曲强度为14.2 GPa,拉伸强度是钢的100倍,而密度仅为钢的1/6,因此被认为是制备超强复合材料理想的极限增强材料^[1]。同时,CNTs的结构为同心石墨面围成的中空圆柱体,具有优异的自润滑性能^[2-3]。作为复合材料的增强体及润滑、减摩、耐磨材料的添加剂,CNTs有着巨大的应用前景。目前,CNTs增强复合材料摩擦性能的研究主要集中在聚合物、金属以及无机非金属材料方面,研究工作已取得了一定的成效,为制备具有优异摩擦学性能的复合材料提供了新的思路和途径。笔者综述了近几年聚合物/CNTs复合摩擦材料的研究进展并展望了未来的研究方向。

1 聚合物/CNTs复合摩擦材料

CNTs是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝管状壳层,这种富勒烯衍生物的结构与聚合物链相似,具有传统纤维无法比拟的优异特性^[4]。因此,聚合物基CNTs复合材料受到了研究者的广泛关注^[5-7]。作为增强材料,CNTs不仅可以改善聚合物基体的力学性能,而且由于其自身的强度和自润滑性能,还可改善聚合物基体的摩擦磨损性能^[8-9]。

1.1 热固性树脂

环氧树脂(EP)的固化物具有粘接力强、电绝缘性能好、稳定性强、收缩率小和耐腐蚀能力强等优良特性,在涂料、电子电气、复合材料和粘接等领域获得了广泛应用,然而其耐磨损性能较差。将CNTs作为增强材料加入EP中可以改善其摩擦磨损性能^[9]。其中影响EP/CNTs复合材料摩擦磨损性能的因素主要包括CNTs的添加量,以及CNTs在EP基体中的分散程度和分散方法等因素^[10-11]。使用高功率超声波发生器能够使多壁碳纳米管(MWCNTs)更均匀地分散于EP基体中,从而更好地发挥MWCNTs的增强和自润滑作用,改善EP的摩擦学性能^[12]。通过对MWCNTs进行表面改性处理不仅可以改善其在EP中的分散性,还可以使其与EP之间具有较好的界面结合,从而提高其摩擦学性能^[13]。Zhang

Aibo等^[14]以四处理过的MWCNTs来改性EP,发现经过表面处理MWCNTs可以有效改善EP的耐磨性。J. H. Lee等^[15]首先使用混酸(硫酸/硝酸)对MWCNTs进行表面氧化处理,然后使用硅烷偶联剂对氧化后的MWCNTs进行改性,最后分别以酸化的MWCNTs和硅烷化的MWCNTs来改性EP,经磨损试验发现,EP/硅烷化的MWCNTs复合材料的摩擦系数和磨损率更低。Wang Huan等^[16]以定向排列的CNTs为增强材料,以EP为基体树脂,采用原位法制备了EP/定向排列的CNTs复合材料。结果表明,EP/定向排列的CNTs复合材料的摩擦系数不仅低于纯EP,而且低于机械混合制备的EP/CNTs复合材料。

聚酰亚胺(PI)作为一种特种工程塑料,以其优异的力学性能、热稳定性、耐辐射性和自润滑性能,不仅经常应用于高温、高压等苛刻条件,而且在摩擦学领域也具有较为广泛的应用^[17]。使用CNTs对PI进行复合改性可以进一步提高其摩擦磨损性能。N. Satyanarayana等^[18]在纯硅衬底上分别制备了PI/单壁碳纳米管(SWCNT)复合薄膜和纯PI薄膜,并研究了两种薄膜的摩擦磨损性能。结果发现,两种薄膜均可降低纯硅衬底的摩擦系数,提高纯硅衬底的使用寿命;虽然PI/SWCNT复合薄膜的摩擦系数稍高于PI薄膜,但其磨损寿命远长于PI薄膜,大概为PI薄膜的两倍以上。Cai Hui等^[19]以PI为基体制备了PI/CNTs复合材料,分别研究了CNTs含量、载荷与滑动速率对复合材料摩擦性能的影响。研究发现,在CNTs质量分数从0到约8%时,复合材料的摩擦系数和磨损率逐渐降低;而在CNTs质量分数大于8%时,摩擦系数和磨损率趋于稳定。另外,减小载荷和滑动速率都可降低复合材料的磨损率。

双马来酰亚胺(BMI)树脂具有突出的耐热性、耐湿热性、良好的力学性能、电性能、耐化学药品、耐环境性及耐辐射性等特性,在航空航天、电子电器、交通运输等众多尖端领域中显示出巨大的应用价值。研究表明,BMI树脂是一种理想的耐磨、耐高温复合材料树脂基体。Liu Lina等^[20-21]在CNTs增强BMI树脂耐磨性能方面做了比较深入的研究。分别研究了MWCNTs的粒径、添加量、官能化及官能团种类对

^{*} 陕西省自然科学基金项目(2007B10)

收稿日期:2011-03-17

BMI树脂摩擦学性能的影响。结果表明,添加不同粒径的MWCNTs都可降低BMI树脂的摩擦系数和磨损率,且小粒径的MWCNTs在降低BMI树脂磨损率方面具有一定的优势;相比BMI/未改性MWCNTs(*p*-MWCNTs)复合材料,BMI/羧基化MWCNTs(*O*-MWCNTs)复合材料具有更低的磨损率,在*O*-MWCNTs质量分数为2.5%时复合材料的磨损率最低。这是因为*O*-MWCNTs在BMI基体中具有更好的分散性和界面粘结。此外,他们在*O*-MWCNTs的基础上制备了乙二胺官能化的碳纳米管(EDA-MWCNTs)。对比研究了*O*-MWCNTs和EDA-MWCNTs对BMI树脂摩擦学性能的影响,发现,EDA-MWCNTs在降低BMI树脂摩擦系数方面远不如*O*-MWCNTs,但BMI/EDA-MWCNTs复合材料的磨损率更低。

作为一种常用的热固性树脂,聚醚醇(PFA)与大多数有机聚合物和无机材料之间具有较好的相容性,是一种比较理想的聚合物树脂基体。Men Xuehu等^[22-23]提出了其作为润滑材料应用的可能,并将不同官能团改性及相同官能团改性的不同长度的MWCNTs引入PFA涂层以改善其摩擦磨损性能。研究发现,改性后的MWCNTs可以在较大载荷范围(320~620 N)和较大滑动速率范围(1.3~3.1 m/s)内明显改善PFA涂层的摩擦磨损性能;而且较大官能团改性后的MWCNTs在PFA涂层摩擦磨损性能改善方面具有一定的优势;此外,长度较短的MWCNTs改性的PFA复合涂层具有更好的摩擦学性能,研究认为,这可能是由于短的MWCNTs在PFA中具有更好的分散性。

1.2 热塑性树脂

聚苯乙烯(PS)性能优良、原料易得且成本较低,是一种应用非常广泛的工程塑料,然而相对较差的耐磨性在一定程度上限制了其应用。使用具有自润滑性能的CNTs可以改善其摩擦学性能。Yang Zhi等^[24]通过原位聚合法制备了PS/CNTs复合材料并考察了CNTs的添加量对PS摩擦学性能的影响。结果发现,CNTs的加入不仅可以降低PS的摩擦系数,而且可以大幅降低PS的磨损率,CNTs的质量分数从0到1.5%的过程中,复合材料的磨损率从 $1.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 降低到 $8.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。Wang Ce等^[25]以CNTs为增强材料,以PS/丙烯晴(SAN)共聚物为基体树脂,通过原位聚合法制备出了PS/丙烯晴-碳纳米管(SAN-CNTs)复合材料。摩擦磨损试验表明,CNTs的加入降低了PS/SAN共聚物的摩擦系数,提高了共聚物的耐磨性。同时通过对不同含量的CNTs复合材料摩擦磨损性能的研究得出CNTs在复合材料中的最佳配比,当CNTs的质量分数为1%时复合材料拥有最低的摩擦系数和最高的耐磨性。

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种线性结构的工程塑料,具有优异的综合性能,其中尤以非常高的耐磨性而备受关注,使用CNTs改性PE-UHMW可以进一步提高其耐磨性^[26]。Y. S. Zoo等^[27]对PE-UHMW/MWCNTs复合材料摩擦学性能的研究发现,在相同条件下MWCNTs的质量分数为0.5%时复合材料的磨损量从纯基体的0.35 mg降低到

了0.05 mg。

聚氨酯(PUR)涂层不仅透湿通气、强度好,而且具有优异的耐磨性,是研究和应用较多的一种涂层,在PUR中加入增强性的填料制造复合涂层,还可以进一步提高其耐磨性^[28]。Song Haojie等^[29]首先制备了2,4-二异氰酸甲苯酯改性的MWCNTs(TDI-MWCNTs),然后分别以*p*-MWCNTs和TDI-MWCNTs为增强填料制备了PUR基复合涂层并研究了复合涂层的摩擦学性能。结果表明,相比单纯的PUR涂层,不但PUR/*p*-MWCNTs和PUR/TDI-MWCNTs复合涂层的摩擦系数都有不同程度的增加,而且在MWCNTs添加量适当的时候,复合涂层的耐磨性得到明显的增强,而且PUR/TDI-MWCNTs复合涂层的耐磨性要明显强于PUR/*p*-MWCNTs复合涂层,当TDI-MWCNTs的质量分数为3.0%时复合涂层的磨损寿命提高了约150%。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有良好的力学性能、优良的耐溶剂性和耐候性,是一种在建筑、汽车、航空与铁路运输系统应用广泛的热塑性树脂,然而较差的耐磨性在一定程度上限制了PMMA的应用。研究发现,通过复合材料技术使用纳米填料可以改善其耐磨性^[30]。Yang Zhi等^[31-32]以MWCNTs为增强填料,分别以PMMA和PMMA/PS为基体,通过原位聚合制备了PMMA/MWCNTs和PMMA/PS/MWCNTs复合材料。研究表明,MWCNTs的加入不仅可以增加PMMA和PMMA/PS的耐磨性,而且还可降低PMMA和PMMA/PS的摩擦系数。使用扫描电子显微镜(SEM)观测磨损面后发现,加入MWCNTs后可有效抑制摩擦磨损过程中的粘着磨损和磨粒磨损。

聚四氟乙烯(PTFE)是摩擦学领域中广泛应用的一种自润滑材料,具有摩擦系数低、耐高低温、有极优异的介电和电绝缘性、化学稳定性好和阻燃等性能,但其耐磨性较差。使用CNTs与PTFE混合制备PTFE/CNTs复合材料可以很好地改善PTFE基体的耐磨性能^[33]。J. R. Vail等^[34]以SWCNT为增强填料改善PTFE的摩擦性能。研究发现,加入SWCNT后复合材料的耐磨性显著提高,当SWCNT的质量分数为2.0%时,复合材料的耐磨能力提高了10倍以上,随着SWCNT添加量的继续增加,复合材料的耐磨性进一步提高,从SWCNT质量分数为5.0%开始趋于平稳,其耐磨性能提高了超过20倍。另外,与PTFE/ C_{60} 复合材料对比发现,PTFE/SWCNT复合材料的耐磨性更强,当填料质量分数为5.0%时,PTFE/ C_{60} 复合材料的磨损率是PTFE/SWCNT复合材料的5倍。Zhang Huijuan等^[35]首先制备了马来酸酐表面接枝的MWCNTs(MAH-g-MWCNTs),然后分别以*p*-MWCNTs和MAH-g-MWCNTs为增强填料改性PTFE/棉纤维杂化材料的摩擦磨损性能。结果表明,*p*-MWCNTs和MAH-g-MWCNTs的加入都可以显著提高PTFE/棉纤维杂化材料的耐磨性,其中PTFE/MAH-g-MWCNTs/棉纤维杂化材料的耐磨性明显更好,尤其是在较大载荷下这一优势更为明显;两种MWCNTs加入后杂化材料的摩擦系数都有所增大,但是PTFE/MAH-

g-MWCNTs/棉纤维杂化材料的摩擦系数相对稳定,而且随着磨损时间的增加呈现出降低的趋势;此外 PTFE/MAH-g-MWCNTs/棉纤维杂化材料在高温(80~120℃)下的耐磨性明显更好,当温度从20℃增加到120℃时,PTFE/MAH-g-MWCNTs/棉纤维杂化材料磨损率的增量约相当于同等条件下 PTFE/棉纤维磨损率增量的1/3。曲建俊等^[36]将充分混合后的 MWCNTs 和 PTFE 置于模具中经冷压成型后热烧结得到 PTFE/MWCNTs 复合材料,发现 MWCNTs 的加入可以有效降低 PTFE 的磨损量。SEM 研究认为,PTFE 磨损的本质在于外力使大分子链发生滑移或断裂,材料被拉出结晶区并发生转移造成粘着磨损,而加入具有极大强度和长径比的 MWCNTs 不仅可以阻止 PTFE 带状结构的大面积破坏,而且易于在钢环表面形成牢固的转移膜,阻止 PTFE 向对偶表面的转移,从而降低了 PTFE 复合材料的磨损量。

2 结语

CNTs 不仅拥有比其它无机纳米填料更高的强度,而且其无缝管状壳层结构使其具有其它无机纳米填料无可比拟的自润滑性能,使其在减摩抗磨方面具有显著的优势。因此,CNTs 在聚合物摩擦材料的应用中具有广阔的前景。但同时也存在一些问题,如 CNTs 在聚合物基体中的分散问题、CNTs 与聚合物基体之间的界面粘结问题及 CNTs 增强聚合物摩擦磨损性能机理等问题都需要进一步的研究。可以预见,通过对制备工艺的不断改进和 CNTs 作用机理的深入研究,CNTs 在聚合物摩擦材料中的应用必将更加广阔。

参考文献

- [1] Rodney S, et al. Carbon, 1995, 33(7): 925-930.
- [2] Chen Xiaohua, et al. Tribology International, 2006, 39(1): 22-28.
- [3] Dai Pinqiang, et al. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483-484(15): 172-174.
- [4] Ray H, et al. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [5] Ulaganathan M, et al. Soft Materials, 2010, 8(4): 358-369.
- [6] Deng H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 30-41.
- [7] Wang Jinhe, et al. Polymer Engineering and Science, 2009, 494(4): 680-684.
- [8] Fang Zhengping, et al. Polymer for Advanced Technologies, 2009, 20(11): 849-856.
- [9] Sulong A B, et al. Journal of Composite Materials, 2006, 40(21):

1947-1960.

- [10] 张爱波,等.西北工业大学学报,2008,26(1):20-24.
- [11] Chen Haiyan, et al. Polymer Testing, 2007, 26(3): 350-351.
- [12] 王世凯,等.摩擦学学报,2004,24(5):387-391.
- [13] Gordon A, et al. Polymer International, 2009, 58(9): 1002-1009.
- [14] Zhang Aibo, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009, 28(19): 2405-2412.
- [15] Lee J H, et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(12): 6948-6952.
- [16] Wang Huan, et al. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(8): 1467-1425.
- [17] Li J. Plastics Rubber and Composites, 2009, 38(6): 248-252.
- [18] Satyanarayana N, et al. Tribological Letter, 2007, 27(2): 181-187.
- [19] Cai Hui, et al. Materials Science and Engineering A, 2004, 364(1-2): 94-100.
- [20] Liu Lina, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(9): 1957-1964.
- [21] Liu Lina, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3484-3491.
- [22] Men Xuehu, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68(3-4): 1042-1049.
- [23] Men Xuehu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2881-2889.
- [24] Yang Zhi, et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(1): 109-113.
- [25] Wang Ce, et al. Wear, 2008, 265(11-12): 1923-1926.
- [26] Xue Yang, et al. Polymer Testing, 2006, 25(2): 221-229.
- [27] Zoo Y S, et al. Tribology Letters, 2004, 16(4): 305-309.
- [28] 卢德宏,等.材料科学与工程学报,2004,22(3):351-354.
- [29] Song Haojie, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(10): 4092-4102.
- [30] 陈奎,等.摩擦学学报,2007,27(2):187-191.
- [31] Yang Zhi, et al. Materials Letters, 2005, 59(17): 2128-2132.
- [32] Dong B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1675-1679.
- [33] Chen W X, et al. Tribology Letters, 2003, 15(3): 275-278.
- [34] Vail J R, et al. Wear, 2009, 267(1-4): 619-624.
- [35] Zhang Huijuan, et al. Materials Chemistry and Physics, 2009, 116(1): 183-190.
- [36] 曲建俊,等.摩擦学学报,2005,25(4):333-337.

APPLICATION OF CARBON NANOTUBES IN POLYMER FRICTION MATERIALS

Li Pengbo¹, Yan Hongxia², Li Tiehu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Department of Applied Chemical, School of Nature and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The research progress of the tribological properties of thermosetting and thermoplastic resins modified by carbon nanotubes (CNTs) was presented. Moreover, the developing trend of polymer/CNTs friction materials in future was prospected.

KEYWORDS carbon nanotubes, polymer, friction materials