

硫酸钙晶须改性双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的研究*

胡晓兰** 余谋发

(厦门大学化学化工学院材料科学与工程系 厦门 361005)

摘 要 研究了载荷、偶联剂及硫酸钙晶须用量对双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的影响及材料的磨损机制.结果表明,当摩擦载荷较大时,树脂基体在摩擦过程中出现明显的塑性变形和裂纹,而经过硫酸钙晶须改性的复合材料体系则塑性变形和裂纹情况得到明显的改善,并且磨损量显著降低.载荷从 200 N 增大到 300 N 后,树脂基体的磨损机制从粘着磨损过渡为严重的疲劳磨损,添加晶须体系仍以粘着磨损为主.晶须添加量较小时,复合材料的磨损机理主要为粘着磨损,晶须添加量较高时,磨粒磨损占主导地位.

关键词 双马来酰亚胺树脂, 硫酸钙晶须, 摩擦磨损

双马来酰亚胺树脂是一种综合性能优良的热固性树脂,它不仅具有比酚醛树脂更高的耐热性,同时还具有和环氧树脂相当的工艺性.研究表明双马来酰亚胺树脂具有良好的摩擦磨损性能,可望成为一类新型的有机摩擦材料基体^[1-3].本研究采用的 *O, O'*-二烯丙基双酚 A 改性的双马来酰亚胺树脂体系不仅保留了其原有的优异性能,而且韧性增加,易溶于丙酮中.但双马来酰亚胺树脂的摩擦系数会随摩擦时间的延长逐渐下降,并且还会与对偶件发生较严重的粘着磨损.

从严格意义上讲,硫酸钙晶须应该称为硫酸钙微纤,因为它是一种不完善的多晶结构,或称之为不完美的晶须.但由于它的诸多性能接近晶须,国内外众多的研究者都将其称之为晶须.硫酸钙晶须同碳化硅等高性能晶须相比,价格非常低廉.其化学结构和晶体结构决定了它具有耐高温、抗化学腐蚀等特性.由于它对人体的伤害很小,因此是石棉纤维理想的替代材料,逐渐在聚合物、沥青、造纸、水泥和涂料等行业获得了广泛的应用.

晶须较软,不损伤对偶件,制成的摩擦材料摩擦力比石棉制品高,磨损小,同时能降低摩擦噪音和环境污染,研究表明,有多种晶须显示出优良的摩擦磨损性能^[4-6].而且晶须改性型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.本文研究了硫酸钙晶须对双马来酰亚胺树脂摩擦磨损性能的影响,并对材料的磨损机理进行了初步的探索.

1 实验部分

1.1 主要原材料

N, N'-二氨基二苯甲烷型双马来酰亚胺树脂(BMI,分子量为 358,熔点 156℃),西北化工研究院;*O, O'*-二烯丙基双酚 A(BA),自行合成;硫酸钙晶须($\text{CaSO}_4\cdot\text{w}$,直径 1 ~ 5 μm ,长度 10 ~ 200 μm),沈阳祥跃新材料有限责任公司;硅烷偶联剂(γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 KH-550, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲硅烷 KH-560),南京曙光化工总厂,工业品.

1.2 试样制备

事先将硫酸钙晶须在 105℃ 下烘干 4 h,配制好计量的硅烷丙酮溶液,将定量的硫酸钙晶须倒入相应的偶联剂溶液中,搅拌均匀,室温晾置 8 h 后,在 85 ~ 90℃ 下烘干 2 h,密闭贮存备用.

BMI 与 BA 按重量比 1:0.8 称量好,将 BA 在烧杯中加热至 130℃,缓慢加入 BMI 树脂,130℃ 预聚 20 min 后,加入所需量的晶须,搅拌均匀,浇入预先清理好并涂有脱模剂的玻璃模具中,于 120 ~ 130℃ 下真空脱泡 15 min,固化工艺为 145℃/2 h + 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h,后处理工艺为 220℃/8 h,之后在切割机上裁出所需尺寸试样,烘干,得到试样.

1.3 摩擦磨损性能测试

按 GB3960-83 进行,在 MM-200 型摩擦磨损试验机上进行,对偶件为 ϕ 40 mm,厚 10 mm 的 45 钢环,测试之前,对偶件用金相砂纸打磨至表面粗

* 2005-08-26 收稿,2005-11-02 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: xiaolanhu72@163.com

糙度 R_a 为 $0.08 \sim 0.12 \mu\text{m}$, 试样表面用丙酮擦拭干净. 试验条件为载荷 20 kg , 30 kg , 转速 200 r/min , 试验时间 2 h . 以单位载荷单位磨损行程内试样的磨损体积损失作为磨损率. 对测定的摩擦力矩进行计算得出摩擦系数, 摩擦系数取值为达到稳定磨损状态后 1 h 内的平均值.

用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料磨损表面、对偶件的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 载荷对材料摩擦磨损性能的影响

图 1 和图 2 分别是试样在 200 N 和 300 N 下测试 2 h 的摩擦性能. 从图 1 结果可见, 在载荷为 200 N 条件下, 纯树脂基体和添加 10% 硫酸钙晶须的体系摩擦都很稳定, 摩擦系数基本相同. 当摩

擦载荷增大到 300 N 时, 纯树脂的摩擦系数则从 0.17 增大到 0.30 , 而添加 10% 硫酸钙晶须的复合材料摩擦系数变化很小.

表 1 是载荷对材料的磨损性能影响, 从表中可知, 载荷为 200 N 时, 添加晶须体系和纯树脂基体的磨损情况相差甚小. 而载荷增加到 300 N 时, 情况就有了很大的变化. 随着载荷从 200 N 增加到 300 N , 纯树脂基体的体积磨损量从 0.49 mm^3 增大到 6.87 mm^3 , 而经 10% 硫酸钙晶须改性的复合材料的体积磨损量则从 0.37 mm^3 变化到 0.67 mm^3 . 树脂基体在 300 N 载荷下摩擦 2 h 后, 试样表面出现严重的塑性变形和裂纹, 而经硫酸钙晶须改性的体系则未见塑性变形和裂纹现象. 这说明了树脂体系中添加硫酸钙晶须后, 晶须对树脂磨损性能具有很好的改善作用.

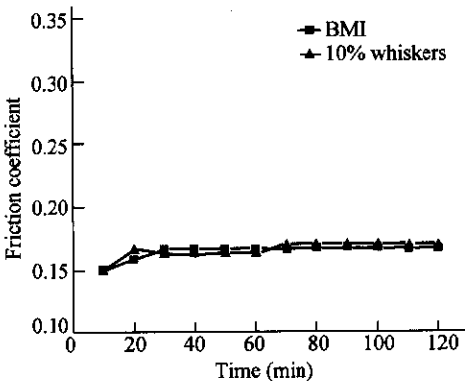


Fig. 1 Friction coefficient under 200 N

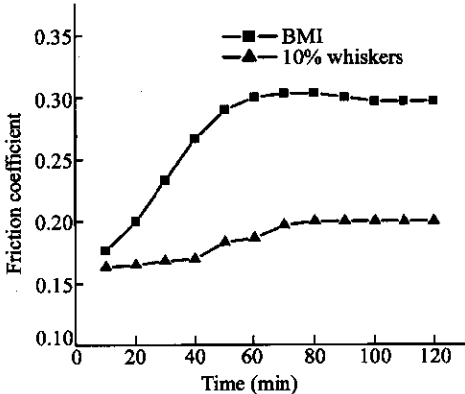


Fig. 2 Friction coefficient under 300 N

Table 1 Influence of friction load upon wear properties of composites and resin matrix

Properties	Wear width (mm)	Volume wear capacity (mm ³)	Wear rate $\times 10^6$ (mm ³ /(N·m))	Wear condition
BMI resin 200 N	2.56	0.49	0.83	Soft plastic distortion, no crackle
300 N	6.16	6.87	11.61	Serious plastic distortion, crackle
10% w* 200 N	2.34	0.37	0.63	No plastic distortion, no crackle
300 N	2.84	0.67	1.13	No plastic distortion, no crackle

* 10% w means 10% whiskers

2.2 偶联剂对复合材料摩擦磨损性能的影响

对于摩擦材料而言, 不仅树脂本体强度重要, 树脂与增强剂、填料等的界面粘接强度也很重要. 硫酸钙晶须尺寸细小, 比表面积大, 在树脂基体中容易聚集成团, 不易分散均匀. 为了能改善双马来酞亚胺树脂基体对硫酸钙晶须的浸润性, 提高晶须在基体中的分散性, 实验结合文献[7]的工作应用偶联剂对硫酸钙晶须进行了表面处理. 图 3 是硫酸钙晶须经 KH-550 和 KH-560 处理后, 在 300 N 摩擦载荷下得到的材料的摩擦性能. 结合表 2 偶

联剂对材料磨损性能的影响来看, 硅烷 KH-550 对体系的偶联效果较好. 实验对最佳 KH-550 用量进行了筛选, 结合图 4 和表 2 的结果, 表明 1.5% 的 KH-550 对体系摩擦磨损性能的改善效果最好.

2.3 晶须用量对复合材料摩擦磨损性能的影响

图 5 和表 3 是不同硫酸钙晶须添加量对材料摩擦磨损性能的影响, 从中可见, 晶须添加量较小 (3%) 时, 复合材料的体积磨损量从树脂基体的 6.16 mm^3 下降到 1.25 mm^3 , 当晶须添加量达到 10% 时, 复合材料的磨损最小, 仅为 0.46 mm^3 . 这

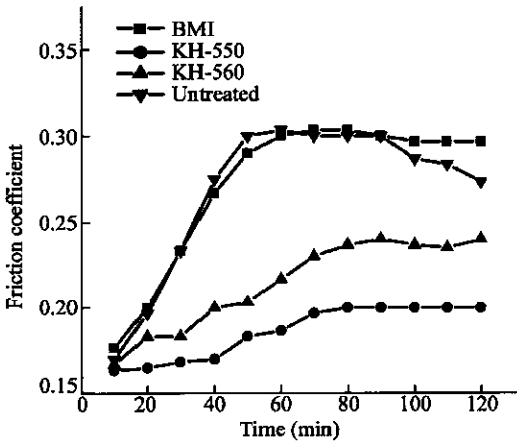


Fig. 3 Influence of coupling agents on friction coefficient of materials

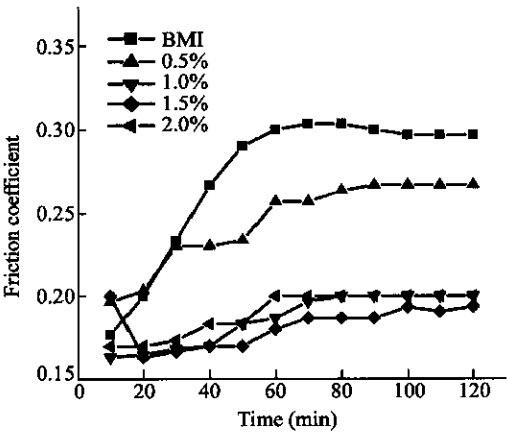


Fig. 4 Influence of KH-550 contents on friction coefficient of materials

Table 2 Influence of coupling agents on wear properties of materials (300 N)

Properties	Wear width (mm)	Volume wear capacity(mm ³)	Wear rate × 10 ⁶ (mm ³ /(N·m))
BMI resin	6.16	6.87	11.61
Untreated	3.02	0.80	1.34
KH-560 1.5%	2.98	0.77	1.31
KH-550 0.5%	2.60	0.51	0.87
1.0%	2.84	0.67	1.13
1.5%	2.50	0.46	0.78
2.0%	2.82	0.65	1.10

主要是因为晶须添加到体系中后,一方面材料的力学性能得到提高^[7],相当于提高了材料的本体强度,使材料与钢的摩擦过程中,钢件要把高聚物从本体材料中扯离下来形成磨屑的作用力增大;另一方面,晶须在材料中起到有效的承载作用,钢件与材料的摩擦必须要以磨掉晶须为代价,这就使复合材料的摩擦磨损性能得到改善.随着晶须

在体系中添加量的增大,单位行程中承担摩擦的晶须数量增加,使复合材料的磨损性能得到提高.进一步增大晶须添加量时(如 15%),树脂对晶须的浸润变得困难,晶须在树脂基体中分散不够均匀,造成团聚,在摩擦过程中团聚的晶须容易剥落下来形成磨粒,造成材料与钢件之间的磨粒磨损变严重,导致晶须添加量较大时,复合材料的磨损量反而增大.

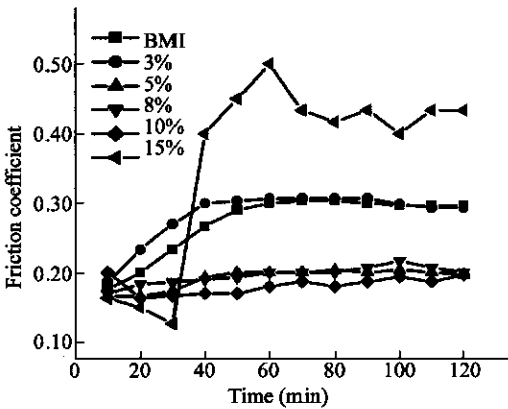


Fig. 5 Influence of whisker contents on friction coefficient of materials

Table 3 Whisker contents versus wear properties of materials (300 N)

Properties	Friction coefficient	Wear width (mm)	Volume wear capacity (mm ³)	Wear rate × 10 ⁶ (mm ³ /N·m) ⁻¹
BMI	0.30	6.16	6.87	11.61
1.5% KH-550 3%	0.29	3.50	1.25	2.11
5%	0.20	3.12	0.89	1.50
8%	0.20	2.62	0.52	0.88
10%	0.20	2.50	0.46	0.78
15%	Instability	15.68	118.10	199.59

2.4 磨损机理分析

高分子材料的磨损是产生于接触表面间强的粘附交互作用力、疲劳、磨粒的微切割作用、热或热-氧化交互作用、腐蚀等.高分子材料的磨损行为主要有粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损等,在实际应用情况下都是相互交错、相互影响或相互转化的,在某些特定条件下,某种磨损行为占主导地位而矣.

图 6 是在不同摩擦载荷下树脂基体和添加晶须体系的磨痕 SEM 照片,从图 6(a)中可见,当摩擦载荷为 200 N 时,树脂基体的摩擦主要表现为粘着磨损.而当摩擦载荷增大至 300 N 时,树脂基体在大摩擦载荷的作用下,出现明显的塑性变形和裂纹.这主要是因为基体在较大摩擦载荷作用

下产生的热-氧作用增强,同时在受压力、拉力、剪切、弯曲、扭转或综合应力交变作用等因素作用下,加速老化,使分子链失去柔韧性,发生变形及龟裂,磨损量增大.此时树脂基体受到严重的疲劳磨损,摩擦接触区域产生大的变形,在表层和亚表层形成裂纹而导致材料损伤和破坏.

经硫酸钙晶须改性的体系,由于晶须的加入

提高了复合材料的力学性能,同时晶须在摩擦过程中能有效地承担载荷,使得复合材料在摩擦过程中抵抗热氧作用及其它应力作用的能力增强,有效地改善了复合材料在摩擦过程中的塑性变形及裂纹情况,同时也使复合材料的耐磨损性能得到提高.

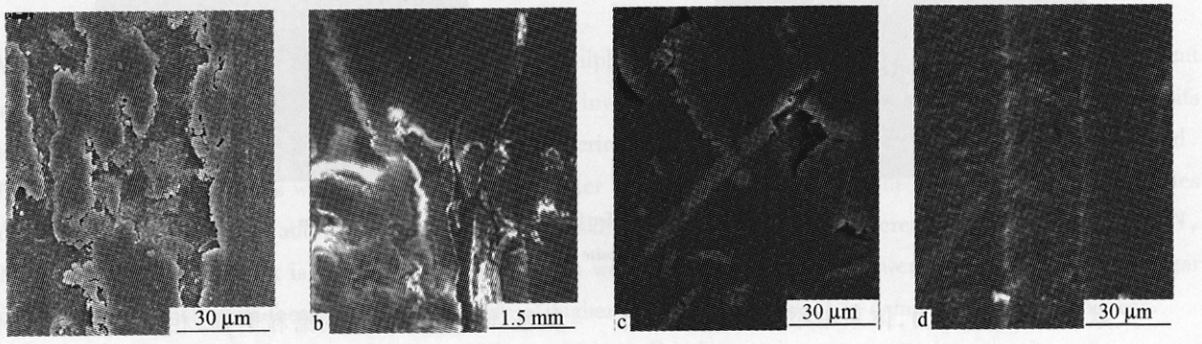


Fig. 6 SEM picture of the worn surface of materials under different load
a) BMI resin(200 N); b) BMI resin(300 N); c) 10% whiskers (200 N); d) 10% whiskers (300 N)

图 7 是添加不同硫酸钙晶须复合材料磨损表面的 SEM 照片,从图 7(a)、7(b)可见,当晶须添加量较小时,材料主要以粘着磨损为主,但较图 6(a)树脂基体的粘着磨损程度轻.当晶须添加量增

大至 8%、10%时,材料的磨损除了轻微的粘着磨损外,还伴随有一定程度的磨粒磨损.进一步增大晶须添加量至 15%时,材料的磨粒磨损变严重.

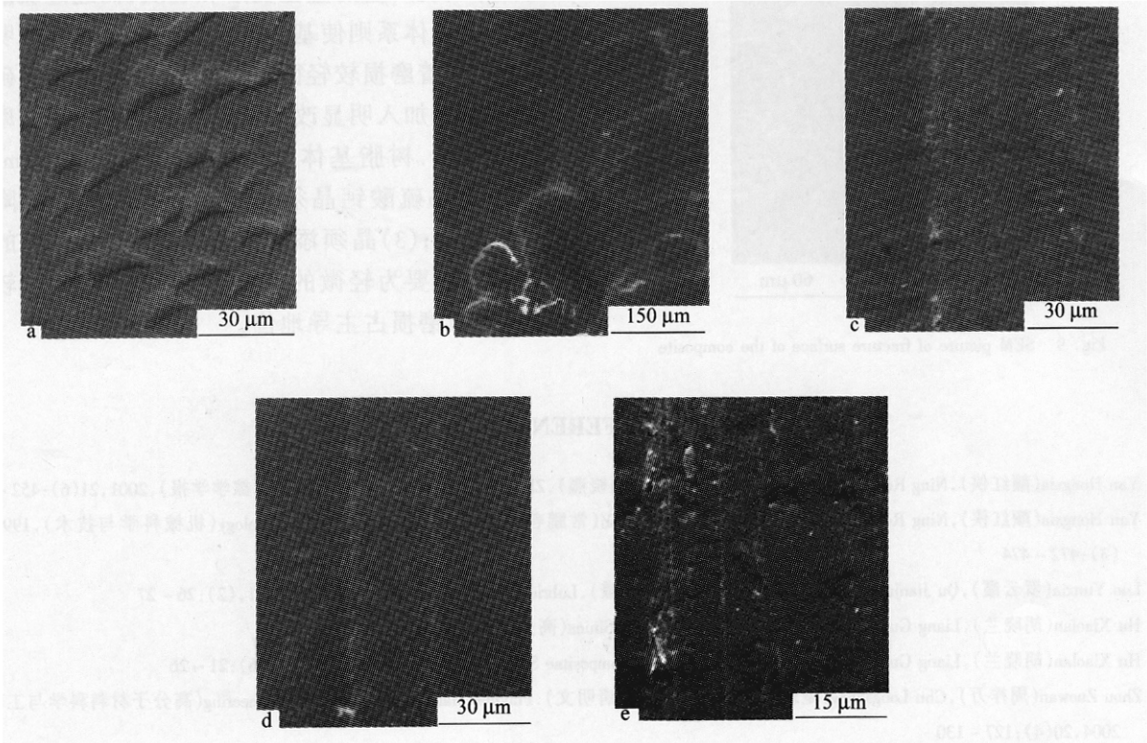


Fig. 7 SEM pictures of the worn surface of the composites under different whisker content
a) 3%; b) 5%; c) 8%; d) 10%; e) 15%

材料在摩擦过程中转移膜的形成和剥落是一个动态过程,这能使材料和钢之间的摩擦变为材料本体之间的摩擦,但是只有合适的转移膜才对材料的磨损具有好的作用.从图 8 树脂基体和添加 10% 晶须体系摩擦过程中在钢表面形成的转

移膜来看,树脂基体形成的转移膜较厚,而且不太均一.转移膜的厚度大,则膜基与钢表面的结合力较弱,易脱落形成磨屑,因此磨损量大.而晶须改性体系形成的转移膜则较均一,厚度易较小,有效地减小了材料的磨损.

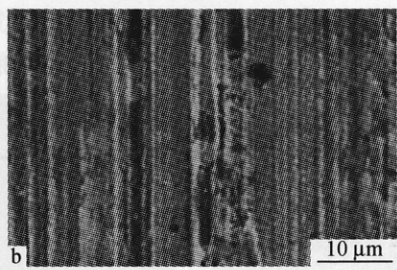
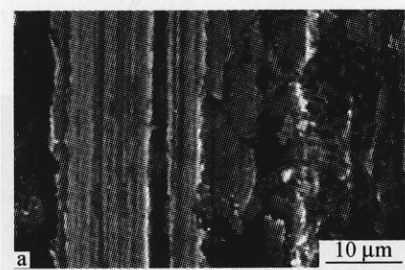


Fig. 8 SEM pictures of the transfer film of pure resin and the composite

a) BMI resin; b) Composite containing 10% whiskers

文献[7]的工作表明,体系中添加硫酸钙晶须后,复合材料的力学强度、耐热性均得到了良好改善,结合图 9 复合材料的断面 SEM 照片可知,硫酸钙晶须与树脂基体界面粘接良好,这些不仅使得复合材料在摩擦过程中承受摩擦载荷及摩擦升温的能力得到增强,而且晶须在摩擦过程中不易

从基体脱落造成大的磨粒磨损.相比较而言,如果采用同质的硫酸钙晶粒,后者在摩擦过程中容易从基体中脱落,形成磨粒,造成磨粒磨损较大,影响摩擦磨损性能.

综上所述,(1)载荷为 200 N 时,双马来酰亚胺树脂的磨损机制主要以粘着磨损为主,载荷增至 300 N 时,树脂基体的磨损变为严重的疲劳磨损,并出现严重的塑性变形和裂纹.而经过硫酸钙晶须改性体系则使基体塑性变形和裂纹情况明显改善,粘着磨损较轻微,磨损量显著降低;(2)硫酸钙晶须的加入明显改善双马来酰亚胺树脂的摩擦磨损性能.树脂基体的体积磨损量为 6.87 mm^3 ,添加 10% 硫酸钙晶须体系的体积磨损量下降为 0.67 mm^3 ;(3)晶须添加量较小时,复合材料的磨损机理主要为轻微的粘着磨损,晶须添加量较高时,磨粒磨损占主导地位.

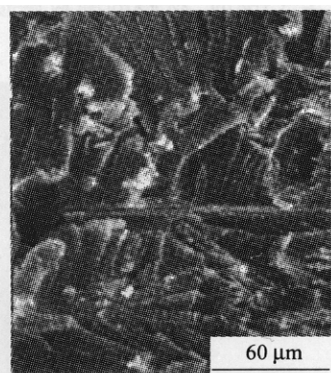


Fig. 9 SEM picture of fracture surface of the composite

REFERENCES

- 1 Yan Hongxia(颜红侠), Ning Rongchang(宁荣昌), Ma Xiaoyan(马晓燕), Zhang Qiuyu(张秋禹). Tribology(摩擦学学报), 2001, 21(6): 452 ~ 455
- 2 Yan Hongxia(颜红侠), Ning Rongchang(宁荣昌), Chang Pengshan(常鹏善). Mechanical Science and Technology(机械科学与技术), 1999, 18(3): 472 ~ 474
- 3 Luo Yunxia(罗云霞), Qu Jianjun(曲建俊), Zhang Zhiqian(张志谦). Lubrication and seal(润滑与密封), 2001, (2): 26 ~ 27
- 4 Hu Xiaolan(胡晓兰), Liang Guozheng(梁国正). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (6): 844 ~ 848
- 5 Hu Xiaolan(胡晓兰), Liang Guozheng(梁国正). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2004, 21(6): 21 ~ 26
- 6 Zhou Zuowan(周祚万), Chu Longsheng(楚戎晟), Tang Mingwen(唐明文). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(4): 127 ~ 130
- 7 Hu Xiaolan(胡晓兰). Study of Whisker-Modified Thermosetting Resin. Dissertation for the degree of Ph. D(西北工业大学博士学位论文), 2002

STUDY OF CALCIUM SULPHATE WHISKERS MODIFIED BISMALEIMIDE RESIN BY FRICTION AND WEAR PROPERTIES

HU Xiaolan, YU Moufa

(*Department of Material Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract The friction and wear behaviors of calcium sulphate whiskers modified bismaleimide resin under different friction load, coupling agent, and whisker content were investigated. The results show that the resin matrix exhibits adhesion wear under lower friction load, but it shows serious plastic distortion and crack under high friction load. The properties of composites with calcium sulphate whisker are improved obviously. The wear rates of the composites are decreased markedly by adding calcium sulphate whiskers. When friction load increases from 200 N to 300 N, the wear of the resin matrix is changed from an adhesion wear to a fatigue one. At lower whisker contents, the wear of the composites shows adhesion features. While at higher whisker contents, it is dominated by particle wear.

Key words Bismaleimide resin, Calcium sulphate whisker, Friction- and wear- resistance