

水解 接枝处理诺梅克斯纤维织物复合材料的摩擦磨损性能研究

苏峰华^{1,2}, 张招柱¹, 姜 葳¹, 王 坤¹, 郭 芳^{1,2}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用水解 接枝处理制备出 Nomex 纤维织物复合材料, 用红外光谱仪分析处理前后纤维织物的结构, 在玄武三号栓 盘式摩擦磨损试验机上评价了水解 接枝处理 Nomex 纤维织物复合材料的常温和高温摩擦磨损性能, 用扫描电子显微镜观察 Nomex 纤维织物复合材料界面及其磨损表面形貌. 结果表明: 经过水解 接枝处理后, 在 Nomex 纤维织物表面引入活性羧基基团, 增加 Nomex 纤维织物的活性, 使 Nomex 纤维织物与粘结树脂的结合力有所增加; 水解 接枝处理前后 Nomex 纤维织物复合材料的磨损分为 2 个阶段, 即严重磨损阶段和稳定磨损阶段, 当载荷较低时, 由严重磨损向稳定磨损的转化发生在摩擦前 10 min, 当载荷较高时, 复合材料一直停留于严重的磨损阶段, 直到材料磨穿失效; 水解 接枝处理明显提高了 Nomex 纤维织物复合材料的摩擦磨损性能和最大承载能力.

关键词: 水解 接枝处理; Nomex 纤维织物复合材料; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)06-0551-05

随着工程技术的发展, 对工程材料的要求也逐步提高, 传统的聚合物和涂层复合材料很难满足高载荷条件下作为轴承衬里材料的应用要求. 纤维织物复合材料是以纤维织物作为表面层, 粘结于金属或非金属表面而成的复合材料, 具有比强度和比模量高、优良的化学稳定性和耐磨性等, 在轴承复合材料领域得到了迅速发展^[1-3]. 但诺梅克斯 (Nomex) 纤维织物复合材料的制备及其摩擦磨损性能的研究还少见报导, 有报导的工作也仅是 Kevlar 纤维织物增强树脂基体^[4-6].

Nomex 纤维属于芳纶纤维, 具有高比模量和比强度及耐高温等优异性能, 已作为防火和结构材料而广泛应用. 但由于 Nomex 纤维本身的化学惰性以及纤维表面的光滑性, 未经处理的 Nomex 纤维和 Nomex 纤维织物很难与其它树脂构成结构完整的复合材料. 所以, 对 Nomex 纤维表面处理的研究已经受到关注^[7,8], 其中以等离子体处理、化学接枝和涂层技术最多. 本文作者研究了采用水解 接枝处理制备 Nomex 纤维织物复合材料, 并对其结构和摩擦磨损性能进行研究, 为 Nomex 纤维织物复合材料的应

用提供实验依据.

1 实验部分

Nomex 纤维织物为平纹, 密度 1.37 g/cm^2 , 由进口 Nomex 纤维编织而成; 采用酚醛 缩醛粘结树脂 204 胶, 由上海新光化工厂提供; 所用 1, 2-二氯乙烷、甲醇、溴代乙酸和氢氧化钾 (KOH) 为试剂纯, 由天津化学试剂厂提供. Nomex 纤维织物 (缩写 NF) 经丙酮等清洗后用索氏提取器分别在 1, 2-二氯乙烷、甲醇和蒸馏水中处理 12 h, 然后取一定量 Nomex 纤维放入 0.1 mol/L KOH 的乙醇溶液中, 置于三角瓶加热 50°C , 3 h 后取出. 将引入引发剂的纤维织物放入含 0.1 mol 溴代乙酸水溶液中, 在一定温度下接枝 4 h, 然后清洗纤维织物表面, 真空烘干备用. 将接枝 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 前后的 Nomex 纤维织物按同样方法加入粘结剂中浸渍, 烘干后用粘结剂粘结在 $45^\#$ 钢材 ($\phi 45 \text{ mm} \times 8.0 \text{ mm}$) 上, 在 $0.15 \sim 0.20 \text{ MPa}$ 压力下于 180°C 左右固化 2 h, 得到纯 Nomex 纤维织物复合材料 (NFC-) 和接枝改性的 Nomex 纤维织物复合材料 (NFC-) 试样 (其中织物质量分数为

基金项目: 国家自然科学基金委创新研究群体科学基金资助项目 (50421502).

收稿日期: 2005-11-22; 修回日期: 2006-02-29; 联系人张招柱, e-mail: zzzhang@lzb.ac.cn

作者简介: 张招柱, 男, 1965 年生, 博士, 博士生导师, 目前主要从事特种功能材料的制备及其摩擦磨损性能研究.

65 ±5%)。采用 Bruker IFS/66v 型傅立叶转换红外光谱仪 (FT-R) 分析处理前后纤维织物的结构变化。

在玄武三号栓盘摩擦磨损试验机上评价摩擦磨损性能, 偶件为直径 3 mm 的 45# 钢柱。在试验前用砂纸将偶件表面打磨至表面粗糙度 $R_a = 0.15 \mu\text{m}$, 然后用丙酮清洗。试验在环境温度 25 ~ 240 和干摩擦条件下进行, 转速为 200 r/min, 时间 120 min。摩擦系数由计算机直接得到。磨损率由公式 $w = v/p \cdot L$ 算出 (v 为磨损体积损失, p 为载荷, L 为在 120 min 内的行程)。摩擦磨损试验后, 用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 Nomex 纤维织物复合材料界面形貌及磨损表面形貌进行观察。

2 结果和讨论

2.1 水解接枝前后 Nomex 纤维织物结构

图 1 示出了水解接枝处理前后 Nomex 纤维织

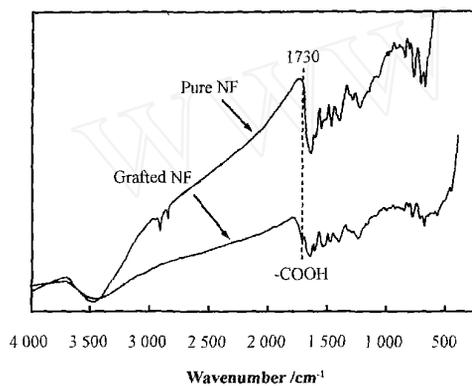


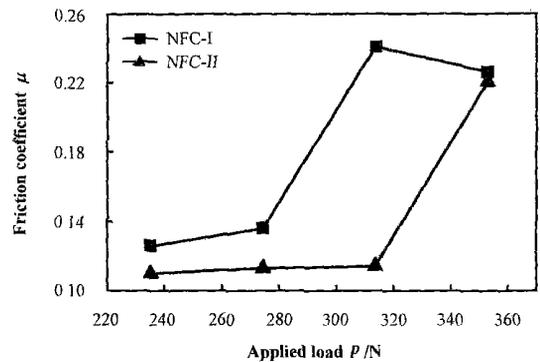
Fig 1 FT-R spectrum of untreated and hydrolyzation/Grafting-treated Nomex fabric

图 1 水解接枝处理前后 Nomex 纤维织物的 FT-R 谱图

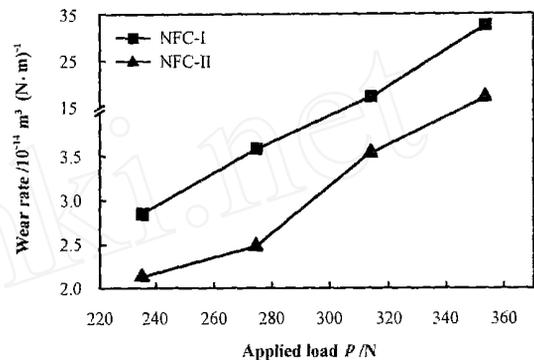
物的 R 谱图。可以看出, 纯 Nomex 纤维织物表面在 1730 cm^{-1} 附近没有出现谱峰, 经过处理后 Nomex 纤维织物在 1730 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 属于羧基, 证明经过水解接枝处理在 Nomex 纤维织物表面引入了新的活性羧基基团。

2.2 Nomex 纤维织物复合材料的摩擦磨损性能

图 2 示出了水解接枝改性前后 Nomex 纤维织物复合材料的摩擦系数和磨损率随载荷变化的关系曲线。可以看出: 在不同载荷下, 经过水解接枝改性后 Nomex 纤维织物的摩擦系数和磨损率均低于纯 Nomex 纤维织物; 2 种 Nomex 纤维织物的摩擦系数和磨损率均在超过其最大承载能力 (313.6 N 和 352.8 N) 下急剧升高。由图 2 (a) 可见, 纯 Nomex 纤维织物的摩擦系数先升高而后降低, 而接枝改性



(a) Friction coefficient



(b) Wear rate

Fig 2 Variations of friction coefficient and wear rate with applied load for NFC-I and NFC-II

图 2 水解接枝前后 Nomex 纤维织物复合材料的摩擦系数和磨损率随载荷变化的关系曲线

Nomex 纤维织物的摩擦系数不断升高。从图 2 (b) 可见, 2 种 Nomex 纤维织物的磨损率均随载荷增加而升高。

图 3 示出了水解接枝前后 Nomex 纤维织物复合材料在典型载荷下摩擦系数随时间变化的关系曲线。可见, Nomex 纤维织物复合材料的摩擦磨损过程可以分为严重磨损阶段和稳定磨损阶段, 纯 Nomex 纤维织物在低于 313.6 N 及水解接枝处理 Nomex 纤维织物在低于 352.8 N 时, 由严重磨损阶段向稳定磨损阶段的转换发生在摩擦过程前 10 min。但当纯 Nomex 纤维织物在载荷达到 313.6 N 及水解接枝处理的 Nomex 纤维织物在载荷达到 352.8 N 时, 复合材料一直处于严重磨损阶段直到材料磨穿失效。

图 4 示出了接枝改性后 Nomex 纤维织物复合材料在载荷 274.4 N 下摩擦系数和磨损率随环境温度变化的关系曲线。可以看出, Nomex 纤维织物的摩擦系数先随温度升高而降低, 但当温度升至 180 后又迅速增大。当温度低于 80 时, Nomex 纤维织物

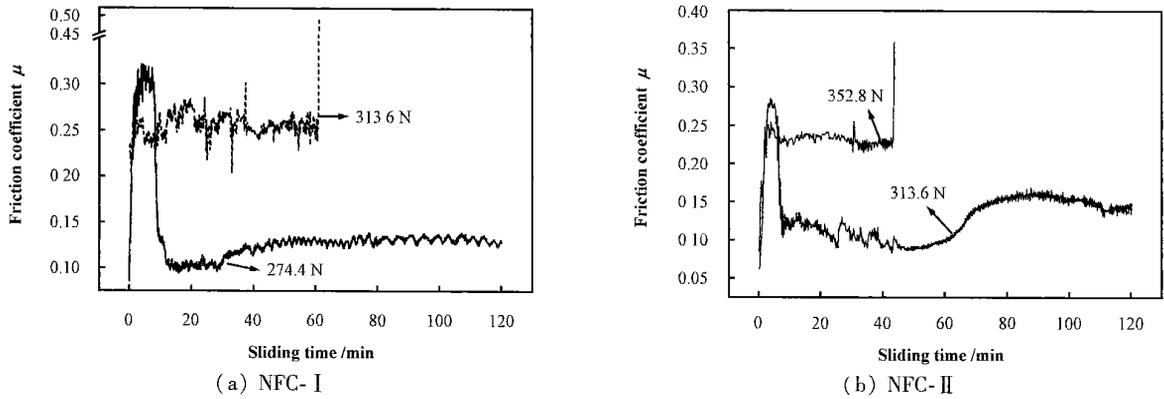


Fig 3 Variations of the friction coefficient with frictional time for NFC- and NFC-

图 3 水解 接枝改性前后 Nomex纤维织物复合材料的摩擦系数随时间变化的关系曲线

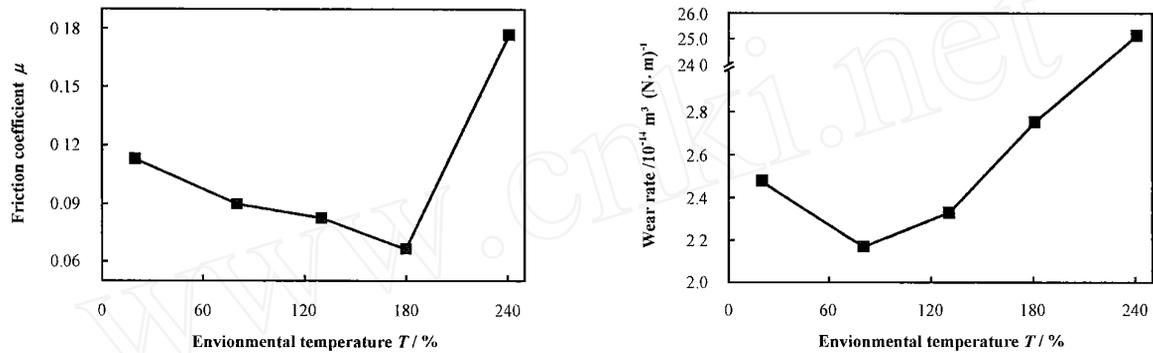


Fig 4 Variations of the friction coefficient and the wear rate with temperature for the NFC- at 274.4 N

图 4 接枝改性 Nomex纤维织物复合材料在载荷 274.4 N 下摩擦系数和磨损率随环境温度变化的关系曲线

的磨损率随温度升高而降低,在温度 80 时磨损率最低,然后又随温度升高而增大,当温度高于 240 后其磨损率迅速升高.当温度低于 180 时,由于环境温度升高,摩擦表面发生软化而迅速被抛光,所以摩擦系数迅速降低,磨损率变化不大;但是当温度达

到 240 时,由于粘结树脂失去了粘结作用,摩擦表面发生严重的摩擦磨损,而使其摩擦系数和磨损率迅速升高^[3].

2.3 Nomex纤维织物磨损表面分析

图 5 示出了水解 接枝处理前后 Nomex纤维织

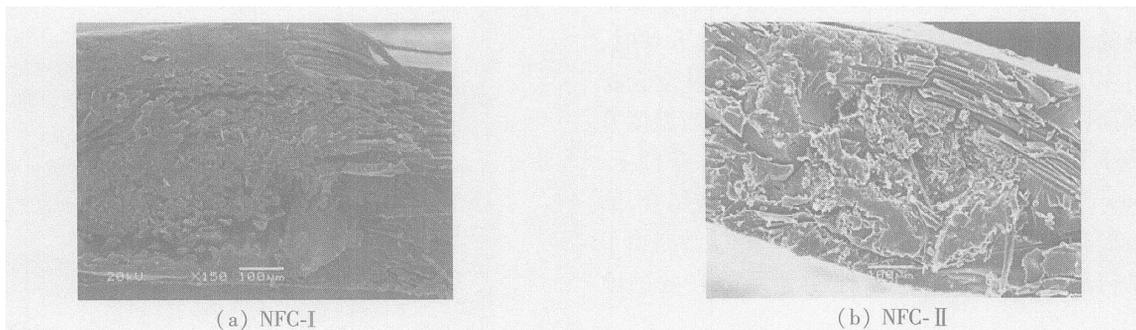


Fig 5 SEM micro-structure of cross-section of NFC made of pure and grafting modified Nomex fabric (150 x)

图 5 水解 接枝处理前后 Nomex纤维织物复合材料的界面形貌 SEM照片 (x150)

物复合材料界面形貌 SEM照片.从图 5(a)可见,纯 Nomex纤维织物的整体结构较差,材料界面存在非常明显的空洞和裂痕,说明纯 Nomex纤维织物与粘

结树脂结合性差,从而导致其摩擦磨损性能以及最大承载能力低.而经水解/接枝改性后其整体结构有所提高[图 5(b)],材料界面的空洞和裂痕减少,纤

维织物与粘结树脂结合力增强,从而提高了材料的摩擦磨损性能和最大承载能力。

图 6给出了水解 接枝处理前后 Nomex纤维织物复合材料在不同条件下的磨损表面形貌 SEM照

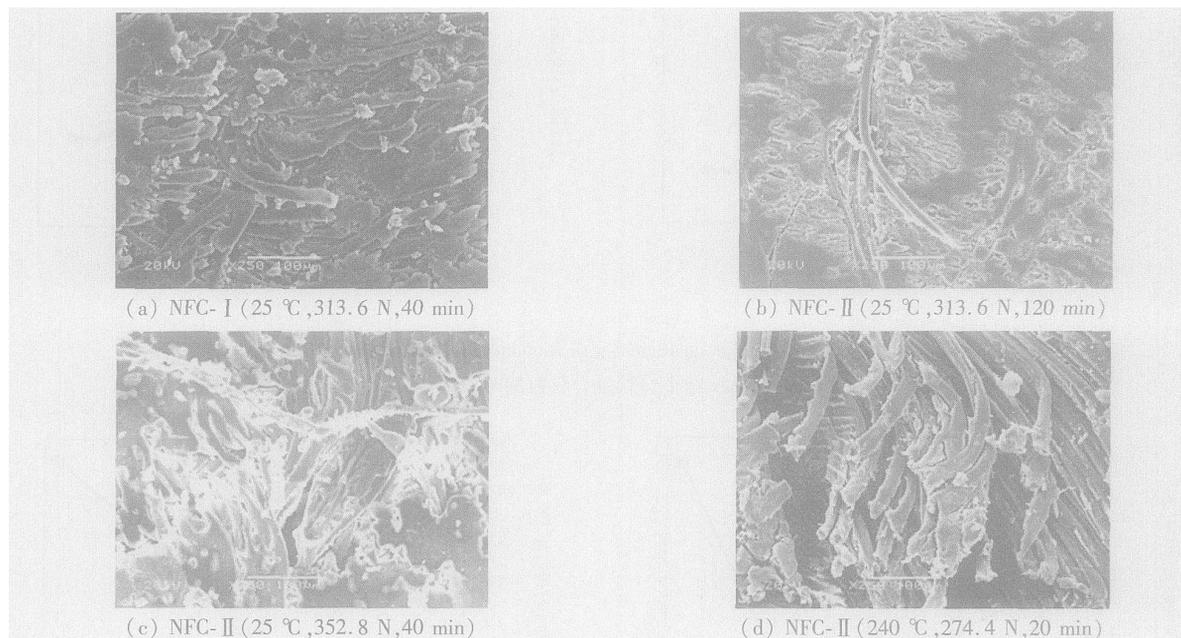


Fig 6 Worn surfaces of the composites made of the pure and hydrolyzation/grafted Nomex fabric under different condition (250 ×)

图 6 水解 接枝处理前后 Nomex纤维织物复合材料在不同条件下的磨损表面形貌 SEM照片 (×250)

片.从图 6(a)可见,纯 Nomex纤维织物在载荷为 313.6 N和室温条件下摩擦 40 min后出现了大量 Nomex纤维切断和拔出且磨痕很深,磨损很严重.在同样条件下,经过水解 接枝改性后其磨损表面(摩擦 120 min)只有很少 Nomex纤维织物被切断和拔出[图 6(b)],结合图 5说明水解 接枝改性改善了 Nomex纤维织物与粘结剂树脂之间的结合程度,增强了纤维织物与粘结树脂间的结合力和结合能,使材料的整体性得到加强,所以其磨损表面被拔出和切断的纤维少且磨痕很浅.但当载荷为 352.8 N时,经过 40 min摩擦后大量 Nomex纤维织物从复合材料表面拔出和切断,磨损严重[图 6(c)].当温度升至 240 时,即使在载荷 274.4 N、20 min条件下, Nomex纤维织物与粘结树脂几乎不能有效结合,磨损表面有大量纤维被切断,磨损严重,这主要是由于粘结树脂在 240 时粘结性能大部分失效的原因^[3].

3 结论

a 经水解 接枝改性在 Nomex纤维织物表面引入羰基基团,提高了 Nomex纤维织物与粘结树脂结合力,从而使 Nomex纤维织物复合材料的摩擦磨损性能和最大承载能力得到提高.

b Nomex纤维织物复合材料的磨损分为严重磨损和稳定磨损 2个阶段.当载荷较低时,由严重磨损向稳定磨损转化发生在摩擦前 10 min,当载荷较高时,复合材料一直停留在严重的磨损阶段,直到材料磨穿失效.

c 在不同载荷条件下,通过水解 接支处理可以提高 Nomex纤维织物复合材料的摩擦磨损性能.

参考文献:

- [1] 向定汉,潘青林,姚正军.聚四氟乙烯润滑编织复合材料关节轴承的摆动摩擦磨损性能研究[J].摩擦学学报, 2003, 23(1): 73-75.
Xiang D H, Pan Q L, Yao Z J. Friction and wear behavior of PT-FE fabric composite spherical bearing in swaying[J]. Tribology, 2003, 23(1): 73-75.
- [2] 任忠海,王庆华,武中德.聚四氟乙烯纤维织物耐磨材料的摩擦学性能研究[J].摩擦学学报, 2002, 22(3): 193-196.
Ren Z H, Wang Q H, Wu Z D. Research on tribological properties of wear-resistant polytetrafluoroethylene fabric[J]. Tribology, 2002, 22(3): 193-196.
- [3] Su F H, Zhang Z Z, Liu W M. Study on the friction and wear properties of glass fabric composites filled with nano- and micro-particles under different condition[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 392: 359-365.
- [4] Mouritz A P. Simple models for detemining the mechanical prop-

- erties of burnt FRP composites[J]. *Materials and Engineering A*, 2003, 359: 237-246.
- [5] Bijve J, Indumathi J, Ghosh A K. Role of fabric reinforcement on the low amplitude oscillating wear of polyetherimide composites [J]. *Wear*, 2004, 256: 27-37.
- [6] Lin T K, Wu S J, Lai J G, *et al*. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 1 873-1 878.
- [7] 龙军, 张志谦, 魏月贞, 等. 水解/接枝处理对 F-12 纤维/环氧复合材料力学性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2000, 28 (1), 9-11.
- Long J, Zhang Z Q, Wei Y Z, *et al*. Influence of the hydrolyzation/grafting treatment on the mechanical properties of F-12 fiber and its composites[J]. *Engineering Plastic Application*, 2000, 28 (1), 9-11.
- [8] Yue C Y, Padmanabhan K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites[J]. *Composites: Part B*, 1995, 30: 205-217.

Study on Tribological Properties of Nomex Fabric Composite Treated with Hydrolyzation/Grafting

SU Feng-hua^{1,2}, ZHANG Zhao-zhu¹, JIANG Wei¹, WANG kun¹, GUO Fang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Friction and wear behaviors of pure and hydrolyzation/grafted Nomex fabric composites were studied by using Xuanwu-III high temperature friction and wear tester. The structure and the worn surfaces of the composites were analyzed using a JSM-5600LV scanning electron microscopy and the structure of the pure and treated Nomex fabric were analyzed with IR. It is found that the wear process of Nomex fabric composites consists of the severe wear process and the steady wear process. And the severe-smooth friction process transition completes rapidly within 10 min under the low applied load, however under the high the load the friction process of the composites was at the persistent severe friction. The groups of carboxyl were introduced to the surface of the Nomex fabric, which improves the activity of the Nomex fabric and strengthens the bonding strength between the Nomex fabric and the adhesive resin. So the structural integrity of the composites was improved also. The maximum loading capacity and tribological properties of the Nomex fabric composites can be improved by hydrolyzation/graft.

Key words: hydrolyzation/grafting, Nomex fabric composites, friction and wear properties

Author: ZHANG Zhao-zhu, male, born in 1965, Ph.D. Professor, e-mail: zzzhang@ns.lzh.ac.cn