

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720121150059

UDC _____

厦门大学

硕士 学位 论文

苯并噁嗪树脂的摩擦磨损改性研究

Study on the Tribological Modification of Benzoxazine Resin

羊宏山

指导教师姓名: 胡晓兰 副教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2015 年 05 月

论文答辩时间: 2015 年 05 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2015 年 05 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

2015年05月日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

2015年05月 日

摘要

苯并噁嗪(BOZ)树脂是一类新型热固性酚醛树脂。研究表明,此类树脂合成工艺简单,耐热性能优异,高温下机械强度与双马来酰亚胺树脂接近,因此有望取代酚醛树脂成为新一代摩擦材料粘合剂。然而 BOZ 树脂及其复合材料的摩擦磨损性能研究尚处于起步阶段,对其在应用过程中的损耗开展的研究甚为不足。本文针对这种情况,开展了以下三方面工作:一是,研究了纯 BOZ 树脂摩擦磨损性能并分析了磨损机理;二是,利用碳纳米管改性 BOZ 树脂摩擦磨损性能;三是,在 BOZ 树脂及其玻璃纤维增强体系中加入钛酸钾晶须,以减小磨损。

首先,研究了摩擦时间和载荷对苯并噁嗪树脂在室温干摩擦条件下摩擦磨损性能的影响,结果表明 BOZ 树脂摩擦系数对摩擦时间敏感性低,在测试范围 8h 时间下稳定保持在 0.30-0.33 之间,而比磨损率表现为先减小后增大,摩擦 2h 时为 $0.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$, 4h 时为 $0.33 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$, 8h 时比磨损率为 $0.44 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ 。材料对载荷变化敏感性高,摩擦系数和比磨损率均随着载荷的增大而增大。纯 BOZ 树脂磨损机理为粘着磨损。

其次,根据碳纳米管优良的纳米润滑特性,制备了碳纳米管/苯并噁嗪树脂纳米复合材料以降低磨损。在 20kg 载荷下,通过加入不同含量的碳纳米管发现,添加 0.5wt.% 碳纳米管,改性体系的耐磨损性能最优,比磨损率为 $0.36 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$, 相比纯 BOZ 树脂的比磨损率 $0.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ 降低了 23%。纳米复合材料的磨损机理为磨粒磨损。

最后,为解决碳管在 BOZ 中分散程度不够导致材料耐磨性能改善有限的问题,选用微米级、且经偶联处理的钛酸钾晶须,探索了钛酸钾晶须在复合体系作用机理。结果表明,钛酸钾晶须可以显著提高苯并噁嗪树脂摩擦磨损性能。在 30kg 载荷下,添加 10wt.% 含量时,改性体系比磨损率为 $0.34 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$, 较纯苯并噁嗪树脂比磨损率 $0.66 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ 降低了 48%。而对于玻璃纤维增强体系,加入 10wt.% 钛酸钾晶须后,体系的比磨损率从 $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ 降低到 $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3(\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ 降低了 43%。钛酸钾晶须/苯并噁嗪树脂复合材料磨损机理为磨粒磨损。玻璃纤维布增强复合材料磨损机理为粘着磨损。

关键词: 苯并噁嗪树脂, 碳纳米管, 钛酸钾晶须, 玻璃纤维, 摩擦磨损改性

Abstract

Benzoxazine (BOZ) is a new type of thermosetting phenolic resin. Research shows that this kind of resin has simple synthesis process, excellent heat resistance, and high mechanical strength close to bismaleimide resin at high temperatures, so it is considered as a replacement material for the traditional phenolic resin used in polymer friction materials. However, friction and wear properties studies about BOZ resin and its composites are still in its infancy, and researches of their worn behavior in application process are grossly inadequate. Aiming at this situation, this work carries out the following three aspects: firstly, study the friction and wear properties of the pure BOZ resin and analyze its wear mechanism; secondly, utilize carbon nanotubes to improve the friction and wear properties of BOZ resin; finally, add potassium titanate whiskers into BOZ resin and its glass fiber reinforced system to reduce wear.

Firstly, friction and wear properties of BOZ resin effected by the sliding time and loads were studied at room temperature with no lubricants, the results showed that the friction coefficient of BOZ resin showed low sensitivity with sliding time, it stayed steady at 0.30-0.33 in 8hs' testing, and the specific wear rate decreased and then increased with the time prolonging, the specific wear rate was $0.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ after sliding 2h, and was $0.33 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ after sliding 4h, and then after 8hs' sliding, specific wear rate was $0.44 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$. BOZ resin showed high sensitivity with the load, and friction coefficient and specific wear rate increased with increasing of loads. The wear mechanism of BOZ resin is adhesive wear.

Secondly, according to the excellent lubricating properties of carbon nanotubes, carbon nanotube / benzoxazine resin nano-composites were prepared to reduce wear. Under the load of 20kg, by adding varying amounts of nanotubes, it was found that the modified system had the best wear resistance after adding 0.5wt.% of carbon nanotubes, the specific wear rate was $0.36 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$, compared to the pure BOZ resin's specific wear rate $0.47 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ reduced 23%. The wear mechanism of nano-composites was abrasive wear.

Finally, to address the issue of low dispersion of carbon nano-tubes in BOZ resin resulting to limited improvement of the wear resistance, the micron level and surface coupled potassium titanate whiskers were choosed, and explored the mechanism of potassium titanate whiskers in the composite. The results showed that whiskers can significantly improve the friction and wear properties of BOZ resin. Under the load of 30kg, the modified system specific wear rate was $0.34 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ when adding 10wt.% potassium titanate whiskers, compared with BOZ resin's $0.66 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ reduced 48%. As for the glass fiber reinforced system, after adding 10wt.% whiskers, the specific wear rate of the system decreased from $1.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ to $0.69 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{M})^{-1}$ reduced 43%. The wear mechanism of potassium titanate whiskers / BOZ resin composites was abrasive wear. The wear mechanism of glass fiber reinforced composites was adhesive wear.

Key words: Benzoxazine resin, Carbon nano-tubes, Potassium titanate whiskers, Glass fibers, Tribological modification

目录

摘要	I
Abstract	II
第一章 绪 论	1
1.1 摩擦学概述	1
1.1.1 摩擦、磨损简介	1
1.1.2 摩擦的分类	2
1.1.3 磨损的评定方法	2
1.1.4 磨损机理概述	3
1.1.5 影响材料摩擦磨损性能因素	5
1.2 高分子材料摩擦磨损研究	6
1.2.1 高分子材料的摩擦磨损简介	6
1.2.2 高分子摩擦材料局限性	6
1.2.3 微/纳米粒子改性高分子材料摩擦磨损性能	7
1.2.3.1 微/纳米粒子聚合物复合耐磨材料简介	7
1.2.3.2 微/纳米粒子聚合物复合耐磨材料研究进展	8
1.3 芬并噁嗪树脂及其摩擦磨损性能研究	9
1.3.1 芬并噁嗪树脂及其复合材料	9
1.3.2 芬并噁嗪树脂摩擦磨损性能研究进展	11
1.4 选题的依据和意义	11
1.5 主要研究内容	12
参考文献	13
第二章 实验部分	19
2.1 实验原料及设备	19
2.1.1 实验原料	19
2.1.2 实验设备	19
2.2 样品制备	20

2.2.1 芬并噁嗪树脂浇铸体的制备	20
2.2.2 碳纳米管/芬并噁嗪树脂复合材料的制备	20
2.2.3 钛酸钾晶须的表面处理	20
2.2.4 钛酸钾晶须/芬并噁嗪树脂复合材料的制备	20
2.2.5 钛酸钾晶须/芬并噁嗪树脂玻璃纤维增强复合材料的制备	21
2.3 性能测试与表征	22
第三章 芬并噁嗪树脂摩擦磨损性能	25
3.1 引言	25
3.2 结果与讨论	26
3.2.1 摩擦时间对芬并噁嗪树脂摩擦系数的影响	26
3.2.2 摩擦时间对芬并噁嗪树脂的磨损性能的影响	28
3.2.3 载荷对芬并噁嗪树脂摩擦磨损性能的影响	30
3.2.4 芬并噁嗪树脂磨损机理分析	32
3.3 本章小结	36
参考文献	37
第四章 碳纳米管改性芬并噁嗪树脂摩擦磨损性能	39
4.1 引言	39
4.2 结果与讨论	39
4.2.1 碳纳米管/芬并噁嗪树脂复合材料摩擦磨损性能	39
4.2.2 碳纳米管/芬并噁嗪树脂复合材料磨损机理分析	48
4.3 本章小结	52
参考文献	53
第五章 钛酸钾晶须改性芬并噁嗪树脂及其纤维增强复合材料摩擦磨损性能	55
5.1 引言	55
5.2 结果与讨论	56
5.2.1 PTW/BOZ 树脂复合材料的摩擦磨损性能	56
5.2.2 载荷对 PTW/BOZ 树脂复合材料摩擦磨损性能的影响	60

5.2.3、PTW/GF/BOZ 树脂复合材料的摩擦磨损性能.....	63
5.2.4 PTW/BOZ 树脂复合材料磨损机理分析.....	65
5.2.5 PTW/GF/BOZ 树脂复合材料磨损机理分析.....	67
5. 3 本章小结	69
参考文献	70
第六章 结论.....	73
致 谢	74

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction to Tribology	1
1.1.1 Friction and Wear.....	1
1.1.2 Classification of friction	2
1.1.3 Assessments of wear.....	2
1.1.4 Types of wear mechanism.....	3
1.1.5 Effecting factors on tribological properties	5
1.2 Friction and wear of polymer	6
1.2.1 Introduction to tribological properties of polymer	6
1.2.2 Limitation of polymer friction materials	6
1.2.3 Modification of polymer using micro/nano-particals	7
1.2.3.1 Introduction to micro/nano-particals/polymer composites	7
1.2.3.2 Progress of micro/nano-particals/polymer composites	8
1.3 Benzocazine resin and the tribological properties.....	9
1.3.1 Benzoxazine resin and its composites	9
1.3.2 Progress of the study of benzoxazine resin friction materials	11
1.4 Basis and significance of the Topics	11
1.5 The main plans of this work	12
References.....	13
Chapter 2 Experimental part	19
2.1 Materials and Facilities	19
2.1.1 Materials	19
2.1.2 Facilities.....	19

2.2 Preparation of Samples	20
2.2.1 Preprartion of benzoxazine resin casting	20
2.2.2 Preparation of nano-tubes/benzoxazine resin composite	20
2.2.3 Surface modification of potassium titanate whiskers	20
2.2.4 Preparation of PTW/benzoxazine resin composite	20
2.2.5 Preparation of PTW/GF/benzoxazine resin composite	21
2.3 Testing and characterization	22
Chapter 3 Tribological properties of benzoxazine resin	25
 3.1 Introduction	25
 3.2 Results and discussion	26
3.2.1 Effects of the sliding time on friction coefficient of benzoxazine resin	26
3.2.2 Effects of the sliding time on wear properties of benzoxazine resin	28
3.2.3 Effects of the loads on wear properties of benzoxazine resin.....	30
3.2.4 Wear mechanism of benzoxazine resin.....	32
 3.3 Conclusions	36
 References	37
Chapter 4 The tribological properties of nanotubes/benzoxazine resin composites	39
 4.1 Introduction	39
 4.2 Results and discussion	39
4.2.1 Tribological properties of nanotubes/benzoxazine resin composites	39
4.2.2 Wear mechanism of nanotubes/benzoxazine resin composites	48
 4.3 Conclusions	52
 References	53
Chapter 5 The tribological properties of PTW/BOZ resin composites and PTW/GF/BOZ resin composites	55
 5.1 Introduction	55

5.2 Results and discussion	56
5.2.1 Tribological properties of PTW/BOZ resin composites	56
5.2.2 Effects of the loads on wear properties of PTW/BOZ resin composites	60
5.2.3、Tribological properties of PTW/GF /BOZ resin composites	63
5.2.4 Wear mechanism of PTW/BOZ resin composites	65
5.2.5 Wear mechanism of PTW/GF/BOZ resin composites	67
5.3 Conclusions.....	69
References.....	70
Chapter 6 Conclusions	73
Acknowledgement.....	74

第一章 绪 论

1.1 摩擦学概述

1.1.1 摩擦、磨损简介

摩擦是指在一定外力驱动下，两种物体发生滑动或滚动时在接触表面存在的一种现象，如图 1.1 所示。磨损是材料在摩擦过程中表面材料不断损失的一个过程。摩擦是原因，磨损是结果^[1]。

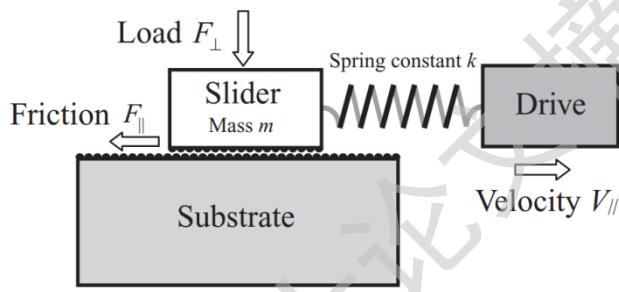


图 1.1 摩擦磨损示意图

Fig.1.1 Sketch map of friction and wear

摩擦与磨损现象无处不在，无时不有，摩擦有利有害，但在多数情况下是不利的，因而人类在润滑、减磨方面的尝试从未间断。早在公元前 3500 年，人类就发明了车轮以方便交通运输。据信，埃及人也是通过滚动的木材运输重达 600KN 的石块完成埃及金字塔的世界壮举。而建立在以各种现代化机械及其零部件为基础的现代工业面临的耐磨、减磨的挑战更加严峻。高速运行的汽车、火车要求制动闸、离合器摩擦系数高，耐磨性能好，且不易热衰退；车床要求车刀在机械加工中经久耐用；内燃机和飞机发动机齿轮要求在高载荷、高运转速度情况下不易磨损；机械的螺栓和螺母要求精密度高，不脱落等。因此进行摩擦学研究对于社会的持久、稳定发展具有重要现实意义^[2-3]。此外，摩擦磨损性能的研究对社会的经济也有重要的影响。据统计，1966 年美国仅在磨损方面的损失占其 GDP 的 4%，而中国 07 年发布的摩擦学报告指出，06 年中国在摩擦方面的经济损失高达 9500 亿元，占 GDP 的 4.5%。因此对材料摩擦性能的研究和应用具

有重大的经济意义^[4]。

1.1.2 摩擦的分类

摩擦的种类很多，按照不同的摩擦方式可进行不同分类，如表 1.1 所示：

表 1.1 摩擦种类表

Table 1.1 Kinds of friction

分类标准	摩擦种类	定义
按运动形式	滑动摩擦	物体接触表面相对滑动时的摩擦
	滚动摩擦	物体在另一物体表面滚动时的摩擦
按运动状态	静摩擦	两物体接触面具有相对运动趋势时的摩擦
	动摩擦	两物体接触面相对运动时产生的摩擦
摩擦面状态	干摩擦	在无润滑剂条件下，两物体之间的摩擦
	流体摩擦	流体将相对运动的物体表面完全隔开时的摩擦，流体可以是液体、气体或其他熔融材料
	边界摩擦	两物体接触表面有一层润滑膜存在时的摩擦
	混合摩擦	一类两种形式混合的摩擦，包括半干摩擦和半流体摩擦

1.1.3 磨损的评定方法

磨损是摩擦学研究三大内容（摩擦、磨损、润滑）之一^[5, 6]。磨损伴随摩擦产生，但直到 20 世纪中页，才开始材料磨损行为的研究，因此相对于对摩擦的计算方法和理论模型研究的透彻理解，学者们对磨损的认识和了解远远不足。直到现在，对于磨损的评定尚未建立起统一的国际标准，这里介绍几种常见的评定方法，如表 1.2 所示。

表 1.2 磨损的评定方法

Table 1.2 Wear evaluation methods

指 标	表示方法	表达式	备注
磨损量 (wear amount)	直接从试样测得材料的损失量	$\Delta V; \Delta M$	V-体积 M-质量
磨损率 (wear rate)	单位距离、时间相当的磨损量	$w = dV/dL, dV/dt$	L-距离 t-时间
比磨损率 (specific wear rate)	单位滑动距离单位载荷对应 的磨损量	$W_s = V/F \cdot L$	L-滑动距离 F-载荷
耐磨性 (wear resistance)	标准试验材料的磨损量/待测试验材料磨损量		

1.1.4 磨损机理概述

磨损是物体伴随摩擦过程中出现表面材料损失的过程，相比于摩擦，磨损不是材料的某种性能，而是一种系统响应。磨损包含四种机制，分别是：粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损^[7-10]。

1、粘着磨损

粘着磨损在四种磨损机理中是最为常见的一种，当两个物体表面在外力作用下存在剪切作用时便会发生这种磨损。根据 Archard^[11-13]摩擦理论，粘着磨损是指，摩擦真实接触区域的微凸体在剪切力的作用下先发生“焊合”，而后“焊合”处发生撕裂导致材料损失的过程。粘着磨损通常以片状磨屑从一表面粘附到另一表面，有时也会发生反粘附，这种粘附和反粘附往往使材料以自由磨屑脱落下来，同时会沿着滑动方向产生不同程度的磨痕。依据材料磨损表面的破坏程度，可以将粘着磨损分为四大类，分别是涂抹、擦伤、咬焊和咬死。

2、磨粒磨损

E. Rabinowicz^[14-17]在其《Friction and Wear of Materials》一书中提出了磨粒磨损的定义：磨粒磨损是指一个表面与其匹配表面上的坚硬微凸体或硬质颗粒接触而造成的材料损失或转移的过程。其最为明显的形貌特征是在剪切轴的平行方向上分布有大量划痕或犁沟。

在磨粒磨损过程中，硬凸起物通过不同机制将材料除去。当较软的摩擦面为塑性材料时，硬凸起物在其表面产生犁沟或作微观切削，经多次反复作用后剥落形成磨屑。而当对磨面为脆性材料时，在硬质凸起物作用下材料表面首先发生断裂，裂纹从接触点向材料内部延伸，当材料内部裂纹互相交错或重新扩散回表面时，压痕周围的材料就会磨损脱落，导致材料的大面积损失。

3、疲劳磨损

疲劳磨损是指，材料在经过长时间交替剪切力的作用下发生疲劳而导致的材料损失现象。疲劳是一个长时间积累、不可逆的导致材料结构、机械性能产生重大变化的破坏性过程。其影响因素有：材料性能、接触应力、润滑条件等^[18-21]。

表 1.3 疲劳磨损分类

Table 1.3 Classification of fatigue

疲劳磨损形貌	裂纹深度/mm	形成条件
点蚀	0.1-0.2	摩擦力大或表面存在表面缺陷
浅层剥落	0.2-0.4	表面粗糙度低，摩擦力小
深层剥落	>0.4	硬化层不合理或过渡区存在应力

4、腐蚀磨损

在摩擦过程中，材料表面在机械力和化学或电化学反应共同作用下，引起材料损失或迁移的现象，称为腐蚀磨损，也有称其为机械化学磨损^[22-25]。在一些情况下，化学反应首先发生，接着腐蚀物被机械作用除去；而在其他情况下，在机械力作用下产生的磨屑粘着在材料表面，然后在化学腐蚀作用下掉落。按照腐蚀的机理可以把腐蚀磨损分为氧化膜烧、特殊介质腐蚀磨损以及气蚀^[26-28]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.