

纳米氧化铝掺杂酚醛/环氧聚合物基 复合材料的制备及耐磨性能

郭朋彦, 张瑞珠, 包仲保, 张志方, 冯家赫, 李炎炎

(华北水利水电大学, 郑州 450045)

摘要: **目的** 提高环氧树脂的耐磨性并改善其力学性能, 探究纳米氧化铝掺杂酚醛/环氧复合材料的摩擦磨损行为并揭示其减摩耐磨机制。 **方法** 以酚醛树脂 (PF) 改性环氧树脂 (EP) 为聚合物基体, 将改性的纳米氧化铝 ($\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$) 掺杂其中, 制备不同配比的 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料。利用红外光谱仪 (FTIR) 对复合材料进行化学结构表征。通过泰伯磨损试验和硬度分析, 对比不同含量 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂对 PF/EP 基复合材料耐磨性能的影响。借助扫描电镜 (SEM) 分析复合材料的断面形貌和磨损表面, 探究复合材料的磨损机理和减摩耐磨机制。 **结果** FTIR 测定证实了硅烷成功改性 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$, 并参与到 PF 与 EP 的固化反应中。硬度分析及磨损试验表明, 硅烷改性 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 和 PF 的加入都提高了复合材料的硬度和耐磨性。与纯 EP 相比, 酚醛质量分数为 30%, 掺杂 3% $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 的复合材料的泰伯磨损指数最低, 硬度提高了 86%, 磨损量降低了 38.7%。SEM 显示 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 与 PF/EP 聚合物基体结合良好, 断裂面产生的银条纹和分散均匀的 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 提高了复合材料的韧性和致密性。掺杂 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 后的复合材料, 其磨损面更平整, 磨损机理主要为黏着磨损。复合材料基体中的 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 和 PF 通过提高刚度和承载能力改善了磨损性能。另一方面, $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 形成的润滑膜和聚合物自润滑特性提高了复合材料的耐磨性能。 **结论** 优异的摩擦学性能归因于较强的显微硬度和润滑膜的协同作用。

关键词: 纳米氧化铝改性; 酚醛树脂; 环氧改性; 耐磨性; 网络体型结构; 减摩耐磨机制

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0079-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.008

Preparation and Wear Resistance of $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ Doped PF/EP Polymer Matrix Composite

GUO Peng-yan, ZHANG Rui-zhu, BAO Zhong-bao, ZHANG Zhi-fang, FENG Jia-he, LI Yan-yan

(North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

收稿日期: 2022-03-09; 修订日期: 2022-11-04

Received: 2022-03-09; Revised: 2022-11-04

基金项目: 智汇郑州 1125 聚才计划 (郑政[2018]-45 号-15); 河南省科技攻关项目 (202102310591、212102210061)

Fund: Gather Talents in Zhengzhou · 1125 Program (Xin Zheng [2018] No. 45-15); Henan Science and Technology Project (202102310591, 212102210061)

作者简介: 郭朋彦 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料成形及表面涂层技术。

Biography: GUO Peng-yan (1981-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material forming and surface coating technology.

通讯作者: 张瑞珠 (1963—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面防护。

Corresponding author: ZHANG Rui-zhu (1963-), Female, Doctor, Professor, Research focus: material surface protection.

引文格式: 郭朋彦, 张瑞珠, 包仲保, 等. 纳米氧化铝掺杂酚醛/环氧聚合物基复合材料的制备及耐磨性能[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 79-89.

GUO Peng-yan, ZHANG Rui-zhu, BAO Zhong-bao, et al. Preparation and Wear Resistance of $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ Doped PF/EP Polymer Matrix Composite[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 79-89.

ABSTRACT: The work aims to improve the wear resistance and mechanical properties of epoxy resin (EP), explore the friction and wear behavior of nano alumina (Nano- Al_2O_3) doped phenolic resin (PF)/epoxy resin (EP) composite, and reveal its wear reduction and resistance mechanism. Nano- Al_2O_3 was surface treated with KH550 silane coupling agent to obtain modified Nano- Al_2O_3 , and then PF was used to cure modified EP as the polymer matrix. In the preparation method of blending, the modified Nano- Al_2O_3 was doped into the polymer matrix to prepare Nano- Al_2O_3 doped PF/EP polymer matrix composites with different ratios. The chemical structures of silane modified Nano- Al_2O_3 , PF/EP polymer and composite were characterized by infrared spectroscopy (FTIR). The effect of PF on the wear resistance and hardness of EP based polymer was studied by Taber wear test and hardness analysis. The tribological properties of PF/EP based polymer composites with different contents of Nano- Al_2O_3 were compared. Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the cross-section morphology of the composite and the distribution of Nano- Al_2O_3 in the matrix of the composite. The wear surface of EP, PF/EP polymer and composite was analyzed, and the wear mechanism and wear reduction mechanism of the composite were investigated. FTIR assay confirmed the successful modification of Nano- Al_2O_3 with silane, which was involved in the curing reaction of PF and EP. The results of hardness analysis and Taber wear test indicated that the addition of silane modified Nano- Al_2O_3 and PF improved the hardness and wear resistance of the composite. Compared with pure EP, the composite with 30wt.% phenolic content and 3wt.% Nano- Al_2O_3 doping had the lowest Taber wear index and the least wear weight loss, of which the hardness was increased by 86%, the wear weight was reduced by 38.7%, and the comprehensive performance was the best. The SEM results showed that the modified Nano- Al_2O_3 was bound well to the PF/EP polymer matrix, and the silver streaks generated by the fracture surface and the uniformly dispersed Nano- Al_2O_3 improved the toughness and compactness of the composite. The wear surface of Nano- Al_2O_3 doped composite was flatter than that of EP and PF/EP polymers. PF and EP were linked by covalent bonds to form macromolecular chains. The cross-linking of polymer chains restricted the movement of Nano- Al_2O_3 and reduced the shedding of modified Nano- Al_2O_3 during friction. Nano- Al_2O_3 was embedded into the network structure formed by curing, which improved the cohesion and bearing capacity of the composite. On the other hand, the shed Nano- Al_2O_3 filled the micropores and defects on the corresponding surface, and the formed lubricating film and the self-lubricating properties of the polymer improved the wear resistance of the composite. The excellent tribological properties of the composite are attributed to the synergistic effect of strong microhardness and lubricating film. The comprehensive analysis shows that the Nano- Al_2O_3 doped PF/EP polymer matrix composites prepared in this experiment are helpful to extend the current tribology research of polymer/nano-composite materials. At the same time, the improvement of polymer matrix and the introduction of reinforcement materials are considered, which is of great significance for the design of polymer/nano-composites.

KEY WORDS: Nano- Al_2O_3 modification; phenolic resin; epoxy modification; wear resistance; network structure; wear reduction mechanism

研究表明,摩擦和磨损是影响机械设备寿命的2个最重要因素。这些因素不仅浪费了能源和资源,而且加速了设备的报废进程,相应地缩短了维护周期^[1-2]。因此,开发用于机械部件的高性能复合材料以减少摩擦和磨损的影响具有重要意义。在这方面,聚合物及其复合材料吸引了许多摩擦工程领域的学者。自聚合物出现以来,其具有质量轻、比强度高、价格便宜、易于制造等优点,同时还具有出色的设计灵活性^[3-7]。而环氧树脂作为重要的热固性聚合物之一,由于其高模量和强度、优异的耐化学性、加工简单,以及近半个世纪以来的商业应用,已被广泛用于聚合物及其复合材料的基体^[8-10]。与其他热固性树脂类似,环氧树脂与不同的固化剂(如胺、酸酐、硫醇等)固化,形成特定结构之后才能凸显其优异性能。因此,对环氧树脂的改性可从固化剂方面着手进行。酚醛树脂作为

最受欢迎的缩聚物,因其低成本、高机械强度、优异的热性能和耐腐蚀性而成为广泛使用的热固性树脂之一^[11-12]。它既可作为环氧的固化剂,又可作为环氧的改性剂。改性后的酚醛/环氧聚合物具有2种树脂的特点,不仅具有环氧树脂优良的柔韧性和黏结性,还具有酚醛优良的耐热性和耐蚀性等特点^[13-14]。Aliakbari等^[15]研究了酚醛树脂、废轮胎胶粉和纳米黏土对环氧胶黏剂机械性能的影响。研究发现,与环氧胶黏剂配方相比,当酚醛质量分数为50%、胶粉质量分数为10%、纳米黏土质量分数为2%时,复合材料的剪切强度增加了39%,机械性能得到明显提高。其他研究也表明^[16-18],通过预先在酚醛上引入不同元素或填料能提高酚醛/环氧聚合物的力学性能和阻燃性。由此可见,用酚醛固化改性环氧,是改善环氧力学性能的有效手段。对于复合材料,基体相的性能是

材料优化设计的关键因素。基体相作为复合材料的主体, 其性能对复合材料的性能有很大的影响。因此, 阐明每个相对复合材料性能的实际贡献是非常有意义的, 将指导工业应用中复合材料的优化和设计。

近十年来, 聚合物/纳米复合材料引起了学术界和工业界的关注, 基于聚合物与其添加的纳米颗粒之间的相互作用, 提供了具有独特特性的新一代材料^[19-20]。从摩擦学角度来看, 通常将硬质纳米颗粒作为复合材料的增强材料, 主要是因为较小的纳米颗粒由于表面积增加而与聚合物基体更好地结合, 并且与较大的颗粒相比, 其对对偶面的研磨作用倾向较低^[21-22]。此外, 由于聚合物/纳米复合材料通常用于滑动接触, 因此, 摩擦和磨损的改善通常与材料从聚合物转移到对偶面时转移膜的产生有关^[23]。在这方面, 纳米颗粒是有益的, 因为它们可以与产生的磨损碎屑很好地混合, 从而形成质量更好的转移膜^[21]。同样, 纳米颗粒还可以减少聚合物与形成的转移膜间的黏附, 从而减少磨损^[24]。已有许多学者使用不同类型的纳米颗粒来改善聚合物的磨损性能, 如纳米黏土^[25]、 ZrO_2 ^[26]、 TiO_2 ^[20,27]以及 SiO_2 ^[28-31]。另一种金属氧化物, 纳米氧化铝 ($\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$) 颗粒以其优异的耐磨性、高刚度和耐腐蚀性以及优异的机械性能而闻名, 包括断裂韧性、耐久性和抗蠕变性^[32]。Fouly 等^[33]研究了低负载 (质量分数 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%) $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒是如何影响环氧纳米复合材料的机械和摩擦学性能。结果显示, 掺杂 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 后, 环氧纳米复合材料的硬度提高了 14%, 摩擦因数降低了 32%。其中, 转移膜的形成是降低复合材料摩擦因数的主要原因。Wu 等^[34]研究了用 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒增强和增韧环氧树脂。试验表明, 加入 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 后, 复合材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率分别提高了 82%、63%和 33%。Vaisakh 等^[35]用混合纳米颗粒 (SiO_2 和 Al_2O_3) 制备了环氧复合材料, 提高了复合材料的导热性、机械强度、硬度和摩擦学性能。Bazrgari 等^[36]的研究结果也表明, 添加 1% $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 后, 提高了环氧树脂/ Al_2O_3 复合材料的机械和摩擦学性能。同时, 他们还发现, 将 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 增加到 3% 会由于纳米颗粒在环氧树脂内的团聚而恶化复合材料的机械和摩擦学性能。

受上述研究的启发, 本研究通过酚醛来改善聚合物/纳米复合材料基体相的力学性能, 并在此基础上引入改性后的 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 来研究复合材料的力学和摩擦学性能。通过硅烷改性和机械搅拌将纳米颗粒均匀分散到酚醛/环氧聚合物基体中, 评估了聚合物/纳米复合材料的力学性能和磨损行为随酚醛树脂和 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 含量的变化, 讨论了 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料的磨损机理和减摩耐磨机制。最重要的是, 本研究同时考虑了改善聚合物基体和引入了增强材料, 有助于扩展目前聚合物/纳米复

合材料摩擦学的研究, 对聚合物/纳米复合材料的设计具有重要意义。

1 试验

1.1 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 表面改性原理

用硅烷偶联剂 (KH-550) 处理 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$, 使硅烷前驱体的硅烷醇基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 与 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 的 $-\text{OH}$ 反应。其反应原理见图 1。

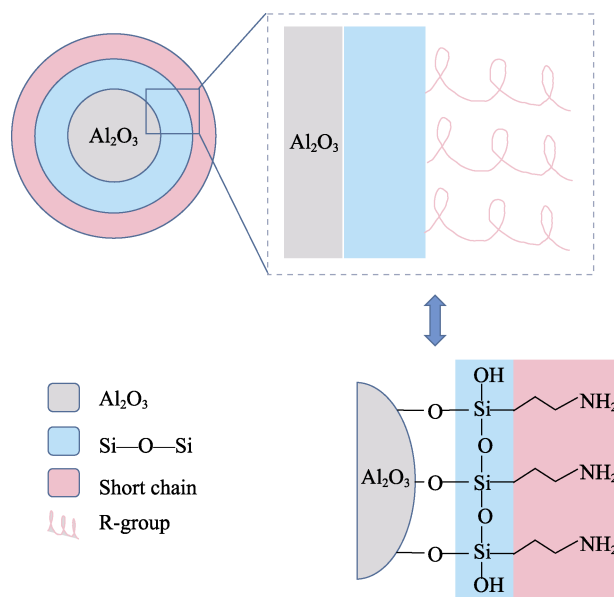


图 1 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 的表面改性原理
Fig.1 Surface modification mechanism of $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$

1.2 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料的反应原理

$\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料的反应原理如图 2 所示。环氧树脂中环氧基和酚醛的酚羟基起醚化反应及环氧中的羟基与酚醛中羟甲基发生缩水反应^[37-38]; 硅烷改性后的 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 与环氧树脂中环氧基团发生反应; 固化反应产生的大分子链交联成网络体型结构。

1.3 试样制备

试验使用的材料包括: 双酚 A 环氧树脂, 岳阳石油化工总厂; 酚醛树脂, 河南铂润铸造有限公司; 纳米氧化铝, 粒径 20~40 nm, 纯度 99.9%, 上海晶纯生化科技股份有限公司; 硅烷偶联剂 KH550, 江苏南京曙光化工集团有限公司; Q235 钢板, 河南天马新材料股份有限公司; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司。

首先对 $\text{Nano-Al}_2\text{O}_3$ 进行表面改性处理, 将硅烷偶联剂溶解于 95%乙醇溶液, 用乙酸调节体系 pH 值

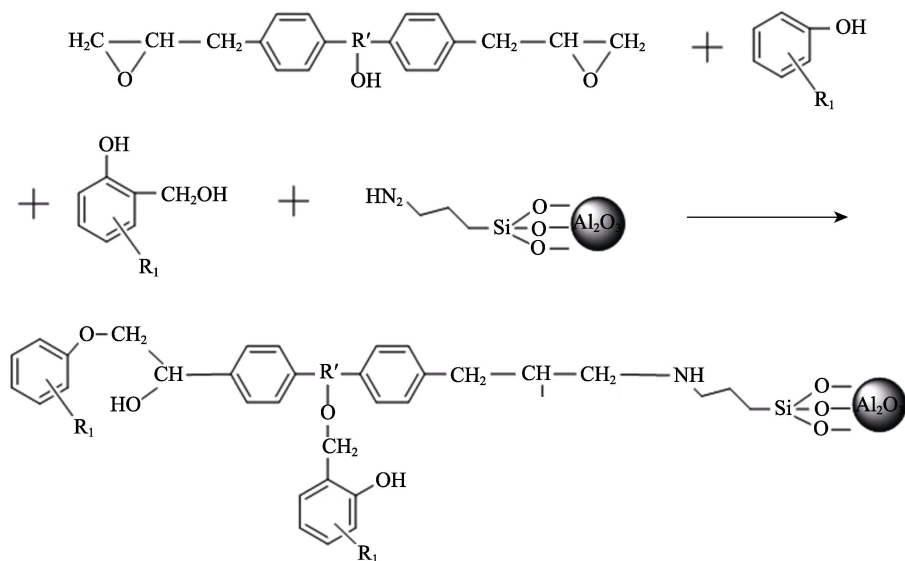


图2 Nano- Al_2O_3 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料的反应原理
Fig.2 Reaction mechanism of Nano- Al_2O_3 doped PF/EP polymer matrix composite

至 4~5, 于磁力搅拌器上搅拌 2 h 使偶联剂水解, 再将称量好的 Nano- Al_2O_3 缓慢加入其中, 在 60 °C 恒温条件搅拌 2 h, 然后放置干燥箱 100 °C 烘干, 最后研磨成粉备用。用磁力搅拌器将环氧树脂与不同含量的酚醛 (10%、20%、30% 和 40%, 相对于 EP 质量分数) 混合。在 45 °C 下搅拌, 待两者充分混合均匀 30 min 后停止加热与搅拌, 得到均一体系。将上述体系涂刷到中心开有直径 6.35 mm 孔的 Q235 钢板 (尺寸 100 mm×100 mm×2 mm) 上或倒入喷涂 JD-909A 脱模剂的长条形模具上并且固化, 固化方式为 100 °C×

2 h+125 °C×1 h+150 °C×2 h, 最后随炉空冷到室温, 得到酚醛改性环氧树脂聚合物, 简称 PF/EP 聚合物。

以酚醛 (质量分数 30%) 改性环氧树脂为基体, 将前面改性好的 Nano- Al_2O_3 (1%、2%、3%、4% 和 5%, 相对于 EP 质量分数) 加入酚醛/环氧体系中再搅拌 30 min, 然后固化, 固化方式同上, 随炉空冷, 得到纳米氧化铝掺杂酚醛/环氧聚合物基复合材料, 简称为 Nano- Al_2O_3 +PF/EP。图 3 为复合材料作为涂层的制备流程, 制成的涂层试样被用于泰伯磨损试验。

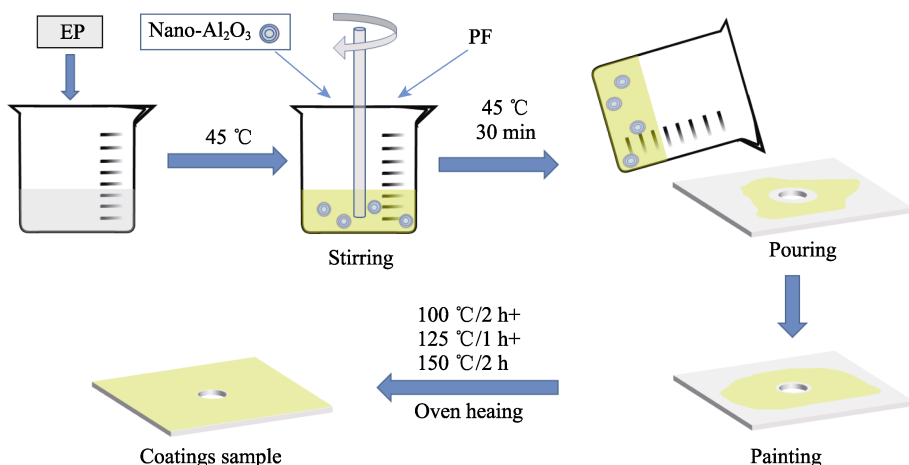


图3 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 涂层的制备流程
Fig.3 Preparation process of Nano- Al_2O_3 + PF/EP coating

1.4 性能测试及组织观察

1) 红外光谱分析。用傅里叶变换红外显微镜系统 (珀金埃尔默 SPotlight200i, PerkinElmer LLC) 对硅烷改性后的 Nano- Al_2O_3 、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的基团类型进行表征。测量范

围为 4 000~500 cm^{-1} , 波数精度为 0.01 cm^{-1} , 经过计算机处理, 测出 FTIR 图谱。

2) 硬度检测。硬度是表示材料在载荷作用下抵抗变形和破坏能力的重要性能之一。使用带有维氏压头的硬度计 (HV-10, 北京沃威科技有限公司) 进行

显微硬度试验。机器通过将 500 g 的负载施加到维氏压头上, 停留 10 s 后移除负载。对每组试样进行 3 次硬度检测, 最终结果取其平均值。

3) 泰伯磨损试验。根据标准 GB/T 1768—2006/7784-2:1997 在磨耗仪 (JM-V, 上海魅宇仪器科技有限公司) 上进行泰伯磨损试验。试验中, 将 PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料制备成涂层 (图 3) 试样并安装在以固定速度绕垂直轴旋转的平台上。将 2 个泰伯橡胶轮 (每个施加 1 000 g 负载) 降到试样表面。磨损作用是通过试样与 2 个橡胶轮的滑动旋转接触而产生的, 如图 4 所示。样本转台速度保持在 60 r/min。橡胶轮配有粒度为 82 μm (FEPA 180) 的标准自黏砂纸。试验总共进行了 1 000 r。根据标准, 每 500 r 更换一张新的砂纸。一个评估标准是泰伯磨损指数, 该磨损指数公式为 $I = [(A - B) \times 1000] / C$, 其中 A 和 B 分别为磨损前后试样的质量 (单位为 g, 使用精度为 1 mg 的天平), C 为磨损周期数 (本次试验为 1 000)。泰伯磨损指数越低, 材料的耐磨性越高。

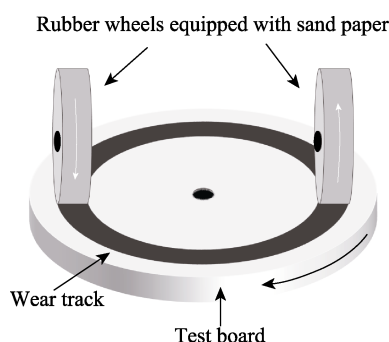


图 4 JM-V 磨耗仪工作原理及旋转方向
Fig.4 Working principle and rotation direction of the JM-V abrasion tester

4) 断面形貌。采用扫描电镜 (EM-30, 韩国 COXEM 公司) 对 EP、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的断面进行对比研究。按照以下程序制备各复合材料的断口: 对复合材料进行液氮冷冻处理, 进行脆性断裂。固定制备好的样品, 然后施加一定的力将试样折断。最后将处理过的试样固定在载物台上, 然后将其放到离子溅射仪上进行表面喷金处理, 再在真空、加速电压为 20.00 kV 的条件下进行观察。

5) 磨损表面形貌。泰伯磨损试验后, 使用 EM-30 扫描电子显微镜, 表面喷金处理后, 在 20 kV 加速电压下, 观察磨损表面形貌。

2 结果及分析

2.1 红外光谱分析

图 5 是硅烷改性后的 Nano- Al_2O_3 、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的 FTIR 图。图 5 中

540 cm^{-1} 处出现的是 Nano- Al_2O_3 的特征峰, 可以发现硅烷改性 Nano- Al_2O_3 和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料在该处出现明显的峰; 1 024、1 222 cm^{-1} 出现的吸收峰为 C—O—C 伸缩振动产生的特征峰, 这是酚醛中的酚羟基与环氧树脂中的环氧基开环, 发生缩合反应, 形成的醚键; 2 922 cm^{-1} 处出现的是 N—H 伸缩振动峰, 在硅烷改性 Nano- Al_2O_3 和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料中都出现了此峰。以上结果表明, 硅烷成功改性 Nano- Al_2O_3 , 并在最后参与到酚醛与环氧树脂的固化反应中, Nano- Al_2O_3 掺杂 PF/EP 聚合物基复合材料制备成功。

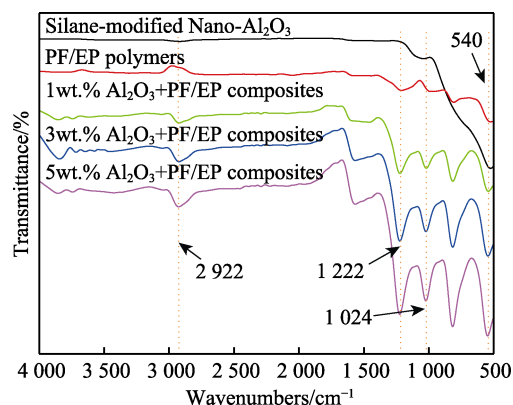


图 5 硅烷改性 Nano- Al_2O_3 、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的 FTIR
Fig.5 FTIR of silane-modified Nano- Al_2O_3 , PF/EP polymer and Nano- Al_2O_3 + PF/EP composite

2.2 硬度及摩擦学性能分析

PF/EP 聚合物与 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的显微硬度见图 6—7。从图 6 中可以看出, 聚合物的硬度明显高于纯 EP 的硬度, 且随着 PF 含量的增加, PF/EP 聚合物的硬度逐渐增加。其主要原因在于: PF 的分子结构与 EP 非常相近, 都含有苯环, 而苯环能赋予聚合物刚性^[38]。当加入的 PF 越多, 致使固化物分子结构中的苯环基团增多, 从而使其硬度增加。当 PF 质量分数为 30% 时, 聚合物的硬度为 23.7HV0.5, 与 EP 的硬度相比, 其硬度提高了 73%。然而随着 PF 含量的增多, 在制备过程中体系的黏度会逐渐升高, 不利于涂层的制备, 同时, 当 PF 质量分数大于 30% 时, 虽然聚合物的硬度有所提高, 但增长趋势明显下降, 综合考虑, 30%PF 固化改性 EP 较佳。掺杂 Nano- Al_2O_3 后的复合材料的显微硬度如图 7 所示。可以看出, 掺杂 Nano- Al_2O_3 颗粒能够提高 PF/EP 聚合物的显微硬度, 且复合材料的显微硬度呈现先升高后降低的趋势, 当 Nano- Al_2O_3 质量分数为 3% 时, 复合材料的硬度达到最大值, 为 25.7HV0.5, 比 EP 的硬度提高了 86%。结果表明, 适当添加 Nano- Al_2O_3 可以有效改善复合材料的硬度, 但过量的 Nano- Al_2O_3 会降低复合材料的硬度。其原因在于, Nano- Al_2O_3

作为刚性粒子,自身具有较高的硬度,将其加入到PF/EP聚合物中直接增强了复合材料基体的硬度。此外,纳米颗粒会限制聚合物大分子链的移动和滑动^[29,31],使其硬度增加。当Nano-Al₂O₃的质量分数较低时,Nano-Al₂O₃对复合材料的增强作用较弱,随Nano-Al₂O₃质量分数的增加,增强作用更加明显。然而,在进一步增加Nano-Al₂O₃含量的情况下,硬度趋于降低,这可能是由于过量的Nano-Al₂O₃不能均匀分散在基体中,导致对复合材料的增强效果变差。

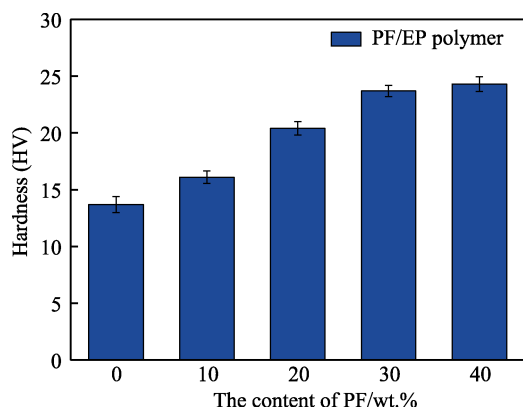


图6 PF/EP聚合物的显微硬度
Fig.6 Microhardness of PF/EP polymer

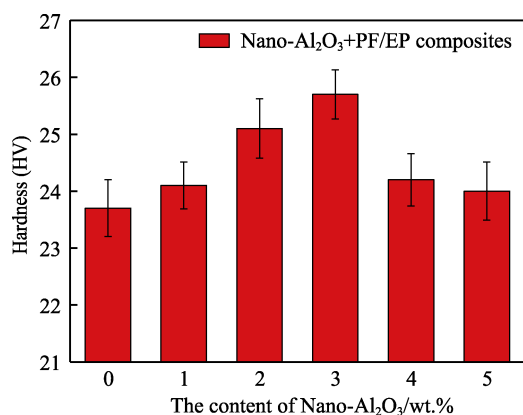


图7 Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料的显微硬度
Fig.7 Microhardness of Nano-Al₂O₃ + PF/EP composite

从图8观察到随PF含量的增加,PF/EP聚合物的磨损量和泰伯磨损指数逐渐减少,这说明PF能够改善EP的耐磨性。这是因为在较高温度下PF中的羟基能和EP中的环氧基团发生反应,且反应过程中固化收缩小、应力释放小,二者固化后形成了网络体型结构^[37-38],增加了交联密度,使分子排列更紧密。另一方面,随着聚合物硬度的提高,体系能够抵抗更多的外来冲击,因此聚合物的磨损量减少,耐磨性提高。当掺杂改性Nano-Al₂O₃颗粒后,复合材料的泰伯磨损指数比PF/EP聚合物、PPG环氧树脂、改性954环氧树脂^[39]和EP/P3复合材料^[40](1.11%SiO₂、1.66%SiC、2.05%CaSiO₃、17.57%PTFE,填料含量为

体积分数)的都要小(图9)。且随Nano-Al₂O₃的增加,Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料的显微硬度先升高后降低(图7),而磨损量和泰伯磨损指数先降低后升高(图10)。

已经有研究表明,在复合材料中添加纳米颗粒提高了其显微硬度,从而提高了复合材料的承载能力,进而改善了其耐磨性^[6,41-42]。此外,当Nano-Al₂O₃含

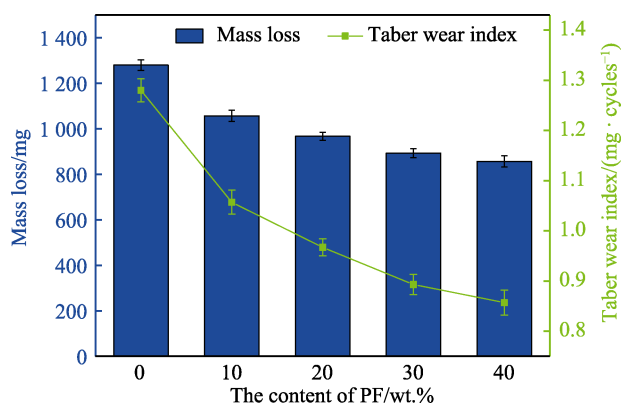


图8 不同PF含量的聚合物磨损量和泰伯磨损指数
Fig.8 Wear weight loss and Taber wear index of polymers with different PF contents

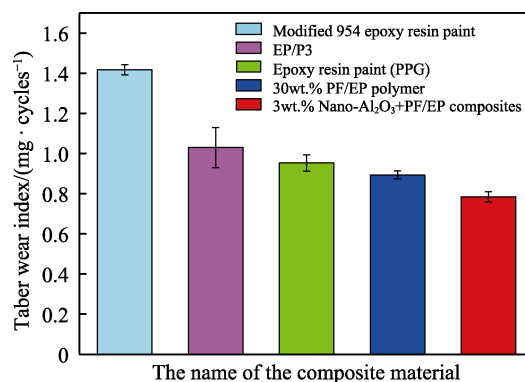


图9 不同复合材料的泰伯磨损指数
Fig.9 Taber wear index of different composites

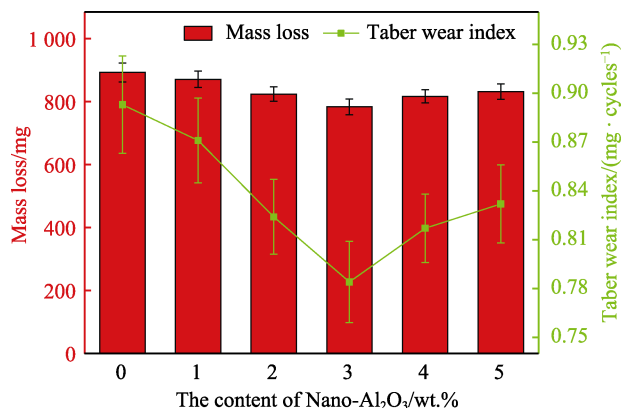


图10 不同Nano-Al₂O₃含量的复合材料
磨损量和泰伯磨损指数
Fig.10 Wear weight loss and Taber wear index of composites with different Nano-Al₂O₃ contents

量较低时, 在复合材料受到磨损后, 其表面剥落的 Nano- Al_2O_3 颗粒在聚合物对偶面富集, 进而形成润滑膜 (也叫转移膜), 使得复合材料与对偶面的摩擦转化为复合材料-润滑膜间的摩擦, 减少了复合材料基体的磨损, 进而提高了复合材料的耐磨性。当 Nano- Al_2O_3 质量分数为 3% 时, 复合材料的泰伯磨损指数最低且磨损量最少 (784 mg), 比 EP 的磨损量 (1 280 mg) 降低了 38.7%。这说明, 掺杂适量 Nano- Al_2O_3 后, 复合材料的耐磨性得到提高。然而, 随着 Nano- Al_2O_3 含量的增加, 分散困难, 导致部分纳米颗粒团聚到一起形成大块的团聚物, 导致其与 PF/EP 聚合物基体的结合力降低, 当复合材料受到外力作用时, 易发生破坏、脱落, 影响润滑膜的形成, 进而导致复合材料的耐磨性能下降。

2.3 断面形貌分析

图 11 为纯 EP、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的断面 SEM 图。从图 11a 中可以看到, 纯 EP 基体表面并未出现明显的塑性变形, 其断裂面较为光滑, 表现为明显的脆性断裂, 反映出纯 EP 的断裂韧性较差。而当 PF 加入到 EP 中时, 如图 11b 所示, 聚合物基体出现了一些微小的银条纹。当材料处于应力下时, 这些银条纹吸收应力, 使其不会由于应力集中而破裂, 从而提高韧性^[34]。

图 11c—e 是掺杂不同含量 Nano- Al_2O_3 填料的 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的断面 SEM 图。当掺杂 1% 的改性 Nano- Al_2O_3 后, 基体表面附着的 Nano- Al_2O_3 颗粒相对较少, Nano- Al_2O_3 与树脂的结合在一定程度上提高了基体的力学性能。当 Nano- Al_2O_3 质量分数达到 3% 时, 可以观察到更多的 Nano- Al_2O_3 颗粒, 如图 11d 所示。在这种情况下, 由于 Nano- Al_2O_3 填料的增加, 可以看到 Nano- Al_2O_3 比较均匀地分散在材料基质表面。当 Nano- Al_2O_3 质量分数为 5% 时, 从图 11e 可以发现, 聚合物基体上 Nano- Al_2O_3 颗粒有脱落现象, 并出现微小孔洞。可以得出结论, 通过添加适当的 Nano- Al_2O_3 , 可以有效提高复合材料的承载能力和耐磨性能, 然而, 过量添加 Nano- Al_2O_3 会导致复合材料强度下降。必须强调的是, 从上述得出的结论与图 7 和图 10 所示的硬度、磨损试验结果一致。

图 11f 为高分辨率下掺杂 3% Nano- Al_2O_3 复合材料的 SEM 图, 从图中可以发现 Nano- Al_2O_3 颗粒均匀地分散在材料基质上, 这表明改性后的 Nano- Al_2O_3 颗粒在聚合物基体中分散性较好, 提高了复合材料的致密性。此外, 当复合材料受到外力作用时, 这些 Nano- Al_2O_3 颗粒能够传递周围的剪切应力, 使得连接的基底可以产生局部屈服并吸收更多的能量, 从而改善复合材料的韧性, 提高复合材料的耐磨性。

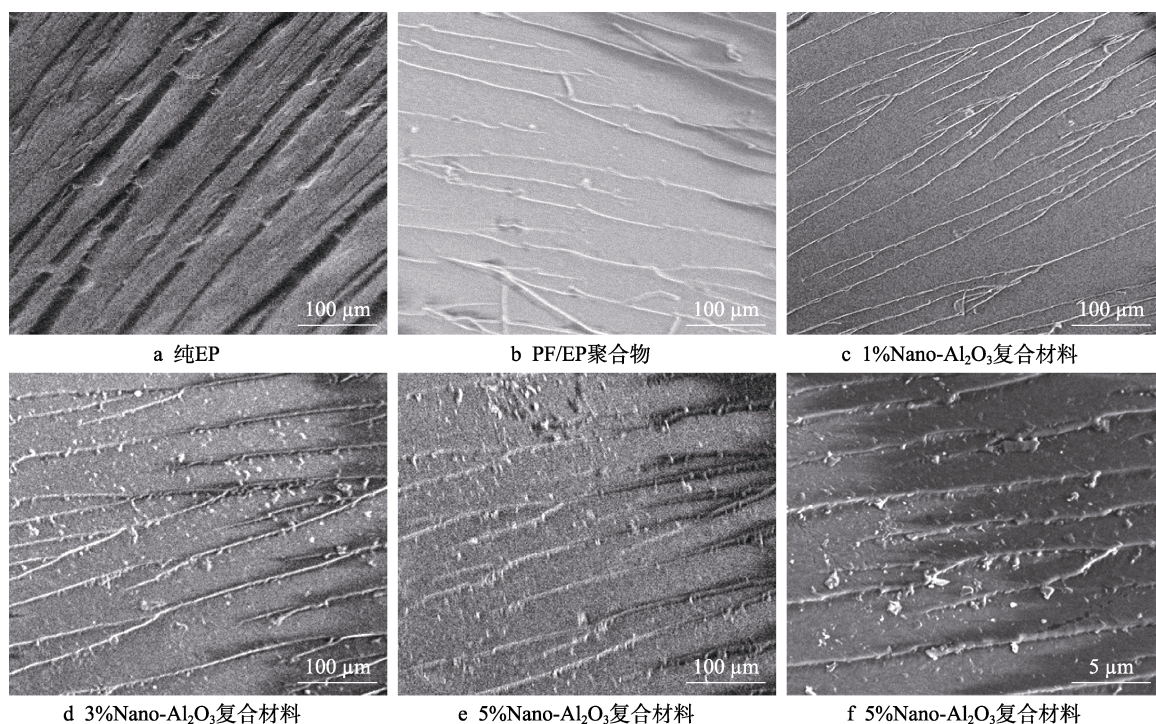


图 11 纯 EP、PF/EP 聚合物和 Nano- Al_2O_3 +PF/EP 复合材料的断面 SEM 图

Fig.11 SEM images of EP, PF/EP polymer and Nano- Al_2O_3 + PF/EP composite: a) pure EP; b) PF/EP polymer; c) 1wt.%Nano- Al_2O_3 composites; d) 3wt.%Nano- Al_2O_3 composites; e) 5wt.%Nano- Al_2O_3 composites; f) 3wt.%Nano- Al_2O_3 composites

2.4 磨损机理及减摩耐磨机制分析

图12为纯EP、PF/EP聚合物及Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料的磨损表面。如图12a所示,观察到纯EP的磨损表面凹凸不平,出现裂纹和分层现象^[43],并有较多剥落的碎屑黏附在磨损表面。这说明纯EP在摩擦过程中,是以碎片脱落的形式被破坏,导致磨屑增多并逐渐积聚黏附在一起。所以纯EP表现为明显的黏着磨损机理。而PF/EP聚合物的摩擦表面平滑了许多,摩擦表面上剥落的磨损碎屑明显减少,但在摩擦表面出现了犁沟,如图12b所示,这是因为高温固化后的PF与EP形成了网络体型结构,它将磨损面的EP基体分成无数的小单元,从而有利于EP基体从表面均匀剥落;同时聚合物具有自润滑性能^[3],可以减轻磨屑在磨损面的黏着现象,降低摩擦表面的粗糙程度,从而降低质量损失。因此,其磨损机理主要表现为黏着磨损和磨粒磨损。

与PF/EP聚合物相比,掺杂改性Nano-Al₂O₃后

的复合材料的摩擦表面显得更加致密和平整,如图12c所示,没有明显的分层,只能看到一些很小的细纹,符合最佳耐磨性。一方面,Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料在摩擦过程中,从聚合物中剥离的Nano-Al₂O₃颗粒会填充到对偶面上的微孔和缺陷,从而在对偶表面形成一层含有Nano-Al₂O₃的润滑膜,减缓摩擦表面的进一步磨损。另一方面,改性Nano-Al₂O₃可以有效地增强复合材料的界面结合,有效地将负载从聚合物传递到Nano-Al₂O₃。同时,改性后的Nano-Al₂O₃颗粒均匀镶嵌在PF与EP高温固化后形成的网络体型结构中,有效增强了聚合物的内聚力,使其能够承受更大的应力而不致破坏,进而减少复合材料的质量损失。故Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料的磨损机理主要表现为黏着磨损。因此,制备的Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料可以获得优异的耐磨性。需要说明的是,从上述得出的结论与图10所示的磨损试验结果相吻合。

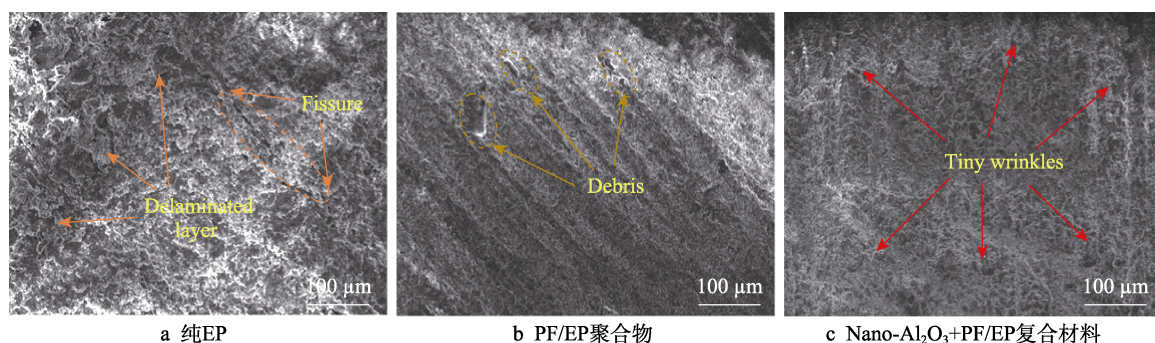


图12 纯EP、PF/EP聚合物和Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料的磨损面
Fig.12 Wear surfaces of EP, PF/EP polymer and Nano-Al₂O₃+PF/EP composite:
a) pure EP; b) PF/EP polymer; c) Nano-Al₂O₃ composites

基于摩擦学结果和上述分析,对Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料耐磨性能的提升提出了相应的机理。图13为Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料网络体型结构的示意图。从图中观察到,PF与EP的共价键连接限制了EP中主要分子链的移动,并且这些交联的大分子链对Nano-Al₂O₃的移动起到了限制作用,并减少了改性后的Nano-Al₂O₃在摩擦过程中的脱落。同时,改性后的Nano-Al₂O₃通过—NH键镶嵌在PF固化改性EP后的网络体型结构中,提高了聚合物的内聚力和致密性。两者互相促进,提高了复合材料的承载能力,进而提高了复合材料的耐磨性能。

此外,Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料在摩擦过程中,从复合材料中剥离的Nano-Al₂O₃颗粒会填充到对应表面上的微孔和缺陷,在机械力的作用下形成一层含有Nano-Al₂O₃的薄膜层,如图14所示。同时,脱落的Nano-Al₂O₃起到固体润滑的作用^[44],使复合材料摩擦表面与对偶面间形成了一层润滑膜,该润滑膜在起到润滑作用的同时还能减少复合材料表面磨

损。故相比于纯EP和PF/EP聚合物,Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料表现出更低的泰伯磨损指数及更平整的磨损面。

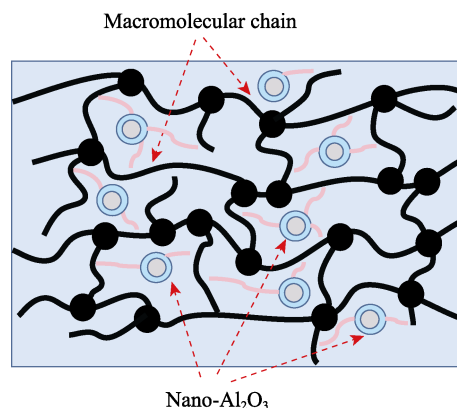
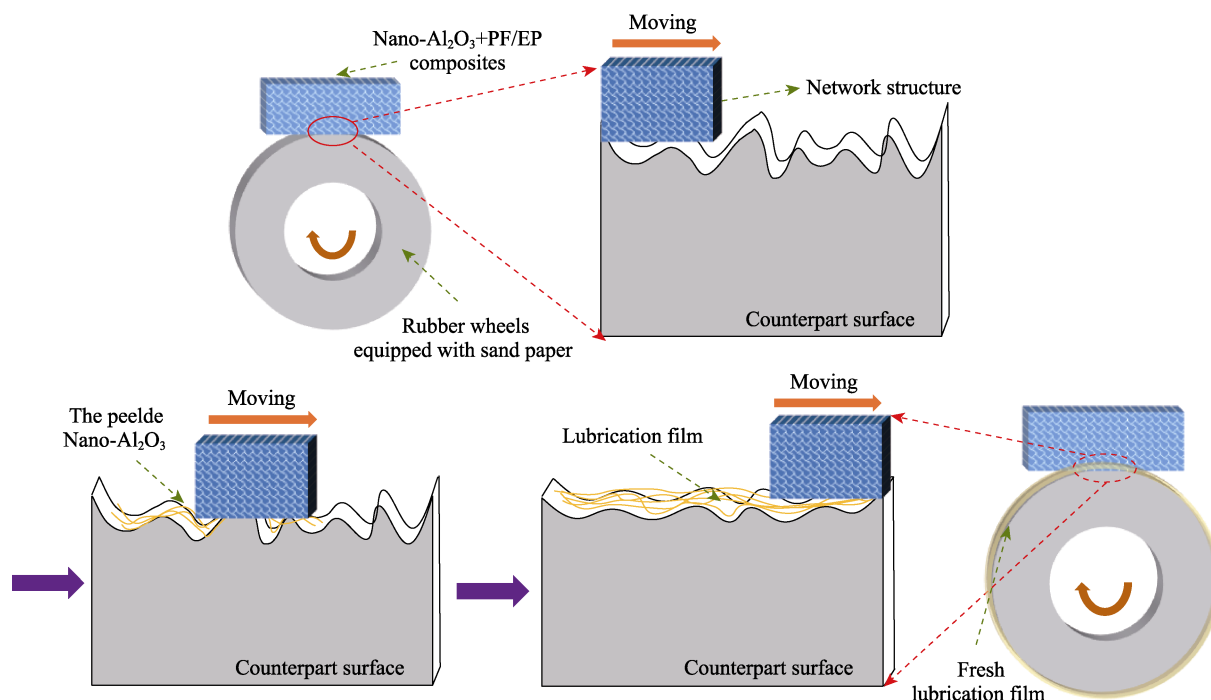


图13 Nano-Al₂O₃+PF/EP复合材料网络体型结构的示意图
Fig.13 Schematic diagram of the network structure of Nano-Al₂O₃+PF/EP composite

图 14 Nano-Al₂O₃+PF/EP 复合材料的减摩耐磨机制Fig.14 Wear reduction and resistance mechanism of Nano-Al₂O₃ + PF/EP composite

3 结论

1) FTIR 测定证实了硅烷成功改性 Nano-Al₂O₃, 并通过共价键连接参与到酚醛与环氧树脂的固化反应中。

2) 硅烷改性 Nano-Al₂O₃ 和酚醛树脂的加入都提高了复合材料的硬度和耐磨性。与纯环氧树脂相比, 酚醛质量分数为 30%, 掺杂 3% Nano-Al₂O₃ 的复合材料的泰伯磨损指数最低、磨损量最少, 硬度提高了 86%, 磨损量降低了 38.7%。

3) 改性后的 Nano-Al₂O₃ 与聚合物基体结合良好, 断裂面产生的银条纹和分散均匀的 Nano-Al₂O₃ 提高了复合材料的韧性和致密性, 提升了复合材料的耐磨性能。

4) 掺杂硅烷改性 Nano-Al₂O₃ 后的复合材料, 磨损表面更致密、平整, 磨损机理主要表现为黏着磨损; 复合材料基体中的 Nano-Al₂O₃ 和酚醛树脂通过提高刚度和承载能力改善了磨损性能。另一方面, Nano-Al₂O₃ 形成的润滑膜和聚合物自润滑特性降低了复合材料的泰伯磨损指数和磨损量, 提高了复合材料的耐磨性能。

参考文献:

- [1] LUO Jian-bin, ZHOU Xiang. Superlubricative Engineering—Future Industry nearly Getting Rid of Wear and Frictional Energy Consumption[J]. Friction, 2020, 8(4): 643-665.
- [2] HOLMBERG K, ERDEMIR A. Influence of Tribology on

Global Energy Consumption, Costs and Emissions[J]. Friction, 2017, 5(3): 263-284.

- [3] REN Yi-long, ZHANG Lin, XIE Guo-xin, et al. A Review on Tribology of Polymer Composite Coatings[J]. Friction, 2021, 9(3): 429-470.
- [4] JARAMILLO A F, MEDINA C, FLORES P, et al. Improvement of Thermomechanical Properties of Composite Based on Hydroxyapatite Functionalized with Alkylsilanes in Epoxy Matrix[J]. Ceramics International, 2020, 46(6): 8368-8378.
- [5] 管文, 王永欣, 党蕊, 等. 聚合物材料表面耐磨性能提升用非晶碳基薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 45-51, 75.
- [6] GUAN Wen, WANG Yong-xin, DANG Rui, et al. Research Progress of Amorphous Carbon-Based Coating for Improving Wear Resistance of Polymer Materials[J]. Surface Technology, 2020, 49(6): 45-51, 75.
- [7] KAZEMI-KHASRAGH E, BAHARI-SAMBRAN F, PLATZER C, et al. The Synergistic Effect of Graphene Nanoplatelets-Montmorillonite Hybrid System on Tribological Behavior of Epoxy-Based Nanocomposites[J]. Tribology International, 2020, 151: 106472.
- [8] ALAM K I, BARATZ A, BURRIS D. Leveraging Trace Nanofillers to Engineer Ultra-Low Wear Polymer Surfaces[J]. Wear, 2021, 482-483: 203965.
- [9] DONG Ming, ZHANG Han, TZOUNIS L, et al. Multi-functional Epoxy Nanocomposites Reinforced by Two-Dimensional Materials: A Review[J]. Carbon, 2021, 185: 57-81.
- [9] NANDA Ta-run, SINGH K, SHELLY D, et al. Advancements in Multi-Scale Filler Reinforced Epoxy Nano-

- composites for Improved Impact Strength: A Review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2021, 46(4): 281-329.
- [10] CAPRICHIO J C, FOX B, HAMEED N. Multifunctionality in Epoxy Resins[J]. *Polymer Reviews*, 2020, 60(1): 1-41.
- [11] GHOSH P, NASKAR K, DAS N C. Influence of Synthetic Graphite Powder on Tribological and Thermo-Mechanical Properties of Organic-Inorganic Hybrid Fiber Reinforced Elastomer-Modified Phenolic Resin Friction Composites [J]. *Composites Part C: Open Access*, 2020, 2: 100018.
- [12] WANG Bei-bei, FU Qian-gang, LI He-jun, et al. Mechanisms of Simultaneously Enhanced Mechanical and Tribological Properties of Carbon Fabrics/Phenolic Resin Composites Reinforced with Graphite Nanoplatelets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 854: 157176.
- [13] TANG Kai-hong, ZHANG Ai-ling, GE Tie-jun, et al. Research Progress on Modification of Phenolic Resin[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 101879.
- [14] ASIM M, SABA N, JAWAID M, et al. A Review on Phenolic Resin and Its Composites[J]. *Current Analytical Chemistry*, 2018, 14(3): 185-197.
- [15] ALIAKBARI M, JAZANI O M, SOHRABIAN M. Epoxy Adhesives Toughened with Waste Tire Powder, Nanoclay, and Phenolic Resin for Metal-Polymer Lap-Joint Applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105291.
- [16] ISMAIL A S, JAWAID M, HAMID N H, et al. Effect of Curing Temperature on Mechanical Properties of Bio-Phenolic/Epoxy Polymer Blends[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(3): 878-885.
- [17] DENG Peng, SHI Yan, LIU Yuan-sen, et al. Solidifying Process and Flame Retardancy of Epoxy Resin Cured with Boron-Containing Phenolic Resin[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 894-904.
- [18] DENG Peng, LIU Yuan-sen, LIU Yuan, et al. Preparation of Phosphorus-Containing Phenolic Resin and Its Application in Epoxy Resin as a Curing Agent and Flame Retardant[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(4): 1294-1302.
- [19] WANG Hui-qiang, LI Jia-chen, DING Ning, et al. Eco-Friendly Polymer Nanocomposite Hydrogel Enhanced by Cellulose Nanocrystal and Graphitic-Like Carbon Nitride Nanosheet[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386: 124021.
- [20] KAN Wen hao, CHANG Li. The Mechanisms Behind the Tribological Behaviour of Polymer Matrix Composites Reinforced with TiO₂ Nanoparticles[J]. *Wear*, 2021, 474-475: 203754.
- [21] SCHWARTZ C J, BAHADUR S. Studies on the Tribological Behavior and Transfer Film-Counterface Bond Strength for Polyphenylene Sulfide Filled with Nanoscale Alumina Particles[J]. *Wear*, 2000, 237(2): 261-273.
- [22] SAWYER W G, FREUDENBERG K D, BHIMARAJ P, et al. A Study on the Friction and Wear Behavior of PTFE Filled with Alumina Nanoparticles[J]. *Wear*, 2003, 254(5-6): 573-580.
- [23] CUI Wen-yan, RAZA K, ZHAO Zhi-jun, et al. Role of Transfer Film Formation on the Tribological Properties of Polymeric Composite Materials and Spherical Plain Bearing at Low Temperatures[J]. *Tribology International*, 2020, 152: 106569.
- [24] CHANG Li, FRIEDRICH K. Enhancement Effect of Nanoparticles on the Sliding Wear of Short Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Critical Discussion of Wear Mechanisms[J]. *Tribology International*, 2010, 43(12): 2355-2364.
- [25] BAGCI M, DEMIRCI M, SUKUR E F, et al. The Effect of Nanoclay Particles on the Incubation Period in Solid Particle Erosion of Glass Fibre/Epoxy Nanocomposites [J]. *Wear*, 2020, 444-445: 203159.
- [26] LOPEZ DE ARMENTIA S, PANTOJA M, ABENOJAR J, et al. Development of Silane-Based Coatings with Zirconia Nanoparticles Combining Wetting, Tribological, and Aesthetic Properties[J]. *Coatings*, 2018, 8(10): 368.
- [27] SATHEESAN B, MOHAMMED A S. Tribological Characterization of Epoxy Hybrid Nanocomposite Coatings Reinforced with Graphene Oxide and Titania[J]. *Wear*, 2021, 466-467: 203560.
- [28] ZHENG Jie-yuan, ZHANG Xian-wei, CAO Jun, et al. Behavior of Epoxy Resin Filled with Nano-SiO₂ Treated with a Eugenol Epoxy Silane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(14): 50138.
- [29] FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ M, VELASCO F, BAUTISTA A. Epoxy Powder Coatings Hot Mixed with Nanoparticles to Improve Their Abrasive Wear[J]. *Wear*, 2020, 448-449: 203211.
- [30] ALAM M A, ABDUS SAMAD U, ALAM M, et al. Enhancement in Nanomechanical, Thermal, and Abrasion Properties of SiO₂ Nanoparticle-Modified Epoxy Coatings[J]. *Coatings*, 2020, 10(4): 310.
- [31] HEDAYATI M, SALEHI M, BAGHERI R, et al. Tribological and Mechanical Properties of Amorphous and Semi-Crystalline PEEK/SiO₂ Nanocomposite Coatings Deposited on the Plain Carbon Steel by Electrostatic Powder Spray Technique[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74(1): 50-58.
- [32] HASSANPOUR P, PANAH Y, EBRAHIMI-KALAN A, et al. Biomedical Applications of Aluminium Oxide Nanoparticles[J]. *Micro & Nano Letters*, 2018, 13(9): 1227-1231.
- [33] FOULY A, ALKALLA M G. Effect of Low Nanosized Alumina Loading Fraction on the Physicomechanical and Tribological Behavior of Epoxy[J]. *Tribology International*, 2020, 152: 106550.

- [34] WU Min-jie, LU Lin-feng, YU Lin-hai, et al. Preparation and Characterization of Epoxy/Alumina Nanocomposites [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(5): 2964-2970.
- [35] VAISAKH S S, PEER MOHAMMED A A, HASSANZADEH M, et al. Effect of Nano-Modified $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Mixed-Matrix Micro-Composite Fillers on Thermal, Mechanical, and Tribological Properties of Epoxy Polymers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(7): 905-914.
- [36] BAZRGARI D, MOZTARZADEH F, SABBAGH-ALVANI A A, et al. Mechanical Properties and Tribological Performance of Epoxy/ Al_2O_3 Nanocomposite[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 1220-1224.
- [37] 黄发荣, 焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- HUANG Fa-rong, JIAO Yang-sheng. *Phenolic Resin and Its Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [38] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- SUN Man-ling. *Application Principle and Technology of Epoxy Resin*[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [39] 李林杰. 改性 954 环氧树脂涂料的耐腐蚀及组织性能分析[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2021.
- LI Lin-jie. *Analysis of Corrosion Resistance and Microstructure and Properties of Modified 954 Epoxy Resin Coatings*[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2021.
- [40] JAKAB B, PANAITESCU I, GAMSJÄGER N. The Action of Fillers in the Enhancement of the Tribological Performance of Epoxy Composite Coatings[J]. *Polymer Testing*, 2021, 100: 107243.
- [41] LI Bin, WAN Hong-qi, YE Yin-ping, et al. Investigating the Effect of LaF_3 on the Tribological Performances of an Environment Friendly Hydrophilic Polyamide Imide Resin Bonded Solid Lubricating Coating[J]. *Tribology International*, 2017, 116: 164-171.
- [42] MA Yan-jun, WAN Hong-qi, YE Yin-ping, et al. In-Situ Synthesis of Size-Tunable Silver Sulfide Nanoparticles to Improve Tribological Properties of the Polytetrafluoroethylene-Based Nanocomposite Lubricating Coatings[J]. *Tribology International*, 2020, 148: 106324.
- [43] LI Yong, ZHOU Yong-jun, WANG Yan-ling, et al. Facile Synthesis of $\text{WS}_2@\text{GO}$ Nanohybrids for Significant Improvement in Mechanical and Tribological Performance of EP Composites[J]. *Tribology International*, 2021, 163: 107148.
- [44] JI Qiu-long, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, et al. Tribological Properties of Surface Modified Nano-Alumina/Epoxy Composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(21): 6487-6493.

责任编辑: 万长清

(上接第 78 页)

- [23] LI Xiao, WANG Guo-feng, GU Yi-bin, et al. Investigation on Electrically-Assisted Diffusion Bonding of Ti_2AlNb Alloy Sheet by Microstructural Observation, Mechanical Tests and Heat Treatment[J]. *Materials and Design*, 2018: 351-361.
- [24] ZHANG Fan-yong, WANG Liang-quan, YAN Shu, et al. Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Property of $\text{Al}_3\text{CoCrFeNi}$ High-Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2012, 26: 44-51.
- [25] 贾彦军, 陈瀚宁, 张家奇, 等. 激光熔化沉积 CoCrNiNbW 高熵合金耐磨及腐蚀性研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(12): 350-357.
- JIA Yan-jun, CHEN Han-ning, ZHANG Jia-qi, et al. Research on Wear Resistance and Electrochemical Corrosion Properties of CoCrNiNbW High Entropy Alloy by Laser Melting Deposited[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(12): 350-357.
- [26] STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, YURCHENKO N, et al. Effect of Cryo-Deformation on Structure and Properties of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy[J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 8-17.
- [27] QIU Xing-wu, ZHANG Yun-peng, HE Li, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of AlCrFeCuCo High Entropy Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 549: 195-199.