

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4551.2013.06.006

# $\beta$ -环糊精/油酸包合物树脂磨具摩擦性能试验研究\*

黄亦申, 金清波, 马国伟, 关集俱, 许雪峰\*

(浙江工业大学 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 浙江 杭州 310032)

**摘要:** 为解决树脂磨具自润滑性能等问题, 将微囊技术应用到树脂磨具制备中。开展了 $\beta$ -环糊精/油酸包合物摩擦性能的分析, 建立了温度与包合物摩擦性能之间的关系, 提出了以包合物作为树脂磨具填料, 提高树脂磨具润滑性能的方法。在红外光谱仪上对树脂硬化温度影响包合物的完整性进行了评价, 进行了包合物四球摩擦试验以及填充包合物磨具的球-盘摩擦试验。试验结果表明: 硬化温度影响包合物的摩擦性能, 磨具硬化温度应低于 165 °C; 包合物与酚醛树脂混合物固化后,  $\beta$ -环糊精环状结构完好存在, 包合物与酚醛树脂在固化过程中未发生化学反应; 填充包合物的磨具与钢球摩擦过程中, 通过释放包合物中的油酸起到润滑作用, 低载荷下摩擦系数小, 钢球表面磨痕浅, 高载荷下由于包合物磨具硬度和强度低于普通磨具, 摩擦系数增大。

**关键词:**  $\beta$ -环糊精;  $\beta$ -环糊精/油酸包合物; 磨具; 摩擦磨损

中图分类号: TH117 文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2013)06-0669-04

## Experimental research on tribological properties of phenolic resin bonded abrasive tools filled with $\beta$ -cyclodextrin/oleic acid complex

HUANG Yi-shen, JIN Qing-bo, MA Guo-wei, GUAN Ji-ju, XU Xue-feng

(Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Processing Technology, Ministry of Education & Zhejiang Province, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of self-lubricating in resin bonded abrasive tools, the microencapsule technology was used to prepare tools. After the analysis of the tribological properties of  $\beta$ -cyclodextrin/oleic acid complex, the relation between curing temperature and tribological properties was established. The complex as a filler to abrasive tools was presented to improve the lubricating effect of tools. The influences of curing temperature on the complex were evaluated by the Fourier infrared spectrometer. The tribological properties of complex and tools filled with complex were tested by four-ball tests and ball tray pair tests respectively. The experimental results show that curing temperature can affect complex, and the curing temperature should be lower than 165 °C; the complex change nothing before and after curing; the good lubrication effect of abrasive tools filled with complex is attributed to the oleic acid released from complex.

**Key words:**  $\beta$ -cyclodextrin;  $\beta$ -cyclodextrin/oleic acid complex; abrasive tools; friction and wear

## 0 引言

砂轮高速磨削时磨削液难以进入磨削接触区, 不能起到良好的润滑效果。针对这一问题, 日本株式会社<sup>[1]</sup>在制造电沉积砂轮时把含有润滑剂的微囊(直径 5  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ )填入砂轮, 磨削时微囊磨破, 润滑剂进

入磨削区, 起到较好的润滑效果。此外, 章明秋等人<sup>[2]</sup>发明了一种含润滑油微囊的环氧树脂材料, 也具有较好的润滑效果。但在砂轮高速旋转时, 微囊破裂后润滑剂在离心力作用下甩出, 粒径较大的微囊存在润滑剂释放不均匀的问题。本研究试图采用粒径更小的 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)与润滑添加剂的包合物(团聚颗粒

收稿日期: 2013-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51075366); 浙江省自然科学基金资助项目(Y1100935); 浙江省教育厅科研资助项目(Y201018486)

作者简介: 黄亦申(1963-), 女, 浙江杭州人, 实验师, 主要从事摩擦学方面的研究。E-mail: hys@zjut.edu.cn

通信联系人: 许雪峰, 男, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: xuxuefeng@zjut.edu.cn

直径在几十到几百纳米)作为填充物加入砂轮,使磨削接触区获得良好、均匀的润滑效果。

$\beta$ -CD分子中包含有一个环状腔,腔的内径为0.78 nm,外径为1.53 nm,通过一定方法让其他小分子物质进入腔内,以形成纳米级尺度的包合物<sup>[3]</sup>。 $\beta$ -环糊精包合物的热分解温度在200℃左右<sup>[4]</sup>,能满足树脂砂轮制作的温度要求<sup>[5]</sup>。油酸(OA)常用于工业润滑油添加剂,具有良好的润滑效果<sup>[6]</sup>。前期研究结果表明, $\beta$ -环糊精与油酸可形成主客体结构的包合物<sup>[7]</sup>。

本研究以 $\beta$ -CD/油酸包合物作为树脂磨具填料,采用四球试验研究磨具硬化温度对包合物的影响,通过红外光谱分析包合物在树脂固化前后的变化,最后用球-盘摩擦副考察磨具填充包合物后的摩擦性能。

## 1 试 验

### 1.1 原料及试验设备

酚醛树脂粉:PF-2805A型(山东圣泉股份化工有限公司);磨料:白刚玉粉(粒度1 200#,粒径约7  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ ,市购);润湿剂:糠醇(化学纯,上海金山亭新化工试剂厂);辅助润湿剂:纯净水;填料: $\beta$ -CD(分析纯,上海伯奥生物科技有限公司), $\beta$ -CD/油酸包合物(自制)。橡胶平板硫化压机(宁波华液机器制造有限公司),小平形砂轮模具(莱州市砂轮模具有限公司),DGG-9140BD型电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司)。

### 1.2 磨具试样的制备

本研究采用小平形砂轮模具压制磨具试样,试样制备参照常规树脂结合剂磨具的生产工艺。磨具试样组织成分及各组分分配比如表1所示。

表1 试样各组分分配比(单位:份)

磨粒	结合剂	填料
1 200#白刚玉	PF-2805A	$\beta$ -CD或包合物
84		0
79		5
74	16	10
69		15
64		20

### 1.3 摩擦磨损试验

本研究采用四球摩擦试验研究硬化温度对 $\beta$ -CD/油酸包合物润滑性能的影响;采用球-盘摩擦试验(示意图如图1所示)研究填充包合物的树脂磨具的摩擦性能。摩擦试验均在济南试金厂生产的MMW-1型立式万能摩擦磨损试验机上进行,所用钢球为上海钢厂生产的二级标准GCr15钢球,直径12.7 mm,硬度59HRC~61HRC,试验前,将所有试验钢球和试验台用

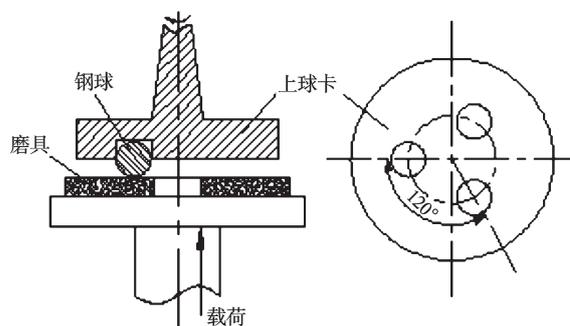


图1 球-盘摩擦试验示意图

丙酮洗净后待用。摩擦系数由计算机通过测定摩擦力矩计算得到,采集频率为每秒记录一个数据。钢球磨斑表面形貌由LMM-33E正置光学显微镜测得。

四球试验条件:试验所用基础液由聚乙二醇600(PEG-600)和水按体积比6:4配制而成,这种混合液既能减小 $\beta$ -CD和包合物的沉积速度,又能降低PEG-600的减摩性能;试验转速1 000 r/min;时间30 min;室温;大气环境;摩擦系数取后20 min的平均值。

球-盘试验条件:试验前,磨具试样经1 000#砂皮纸打磨;试验时,磨具摩擦接触处均匀涂上0.5 ml由PEG-600和水按体积比6:4配成的混合液,可有效降低试验振动;试验转速400 r/min,时间10 min;室温;大气环境;摩擦系数取整个试验阶段的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硬化温度对 $\beta$ -CD/油酸包合物润滑性能的影响

酚醛树脂磨具热压和硬化温度一般在120℃~185℃之间,热压时间为30 min~2 h,并在最高硬化温度下保温2 h~10 h以上,包合物经历长时间高温作用后能否保持其润滑性能,关系到添加包合物后树脂磨具的润滑性能。

本研究将 $\beta$ -CD/油酸包合物在120℃、150℃、165℃、185℃下分别烘烤0.5 h、1 h、3 h、7 h、11 h,对这些经加热处理后的包合物进行摩擦试验,试验载荷为294 N和392 N。不同温度下加热处理时间对包合物摩擦系数的影响如图2所示。

由图2可见:4种加热温度处理后的包合物低载荷(294 N)时,减摩性能良好;高载荷(392 N)时,加入经120℃和150℃加热处理后的包合物,基础液的摩擦系数降至0.02以下;165℃经11 h加热处理,以及经185℃加热处理的包合物,减摩效果较差。因此,磨具的硬化温度应在165℃以下。

### 2.2 红外光谱分析

本研究将等质量 $\beta$ -CD/油酸包合物与酚醛树脂粉PF-2805A机械混合,取部分混合物按如图3所示的磨具固化曲线进行固化,采用Nicolet 6700红外光谱仪

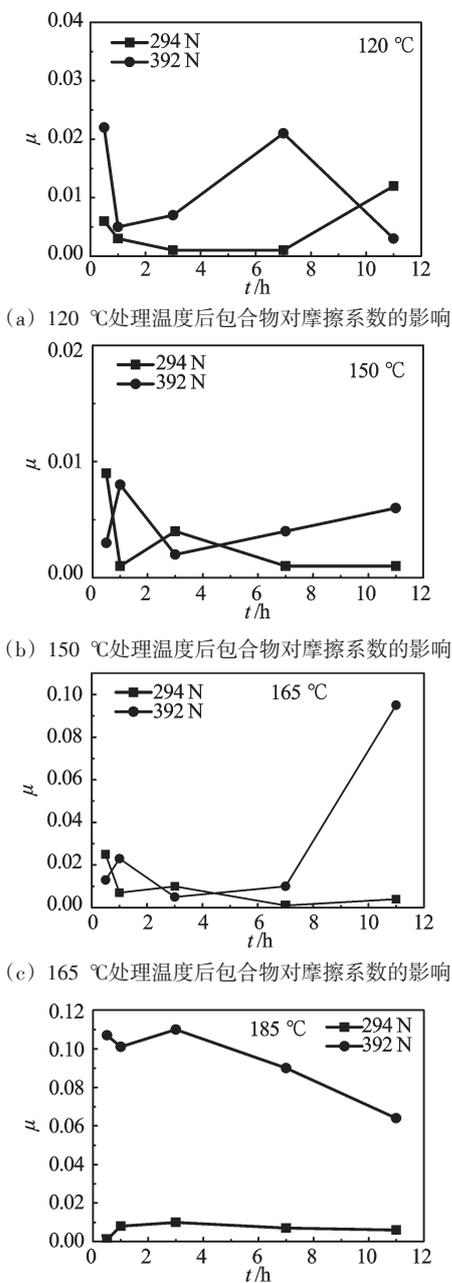


图2 不同温度处理后包合物对摩擦系数的影响

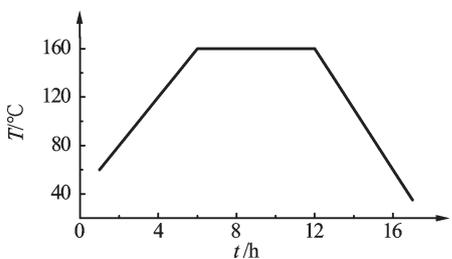


图3 磨具固化温度曲线

对包合物和酚醛树脂粉PF-2805A混合物固化前后进行分析。

β-CD/油酸包合物与PF-2805A混合物固化前后红外光谱如图4所示。参考文献资料[8-9],固化前后混合物中包合物β-CD分子上对应基团的特征峰如表

2所示。混合物固化前后包合物β-CD分子上所对应的基团全部存在,峰的强度基本未发生变化,且峰的位置未发生移动,说明固化过程中β-CD/油酸包合物和PF-2805A未发生化学反应,β-CD环状结构完好存在,因此可以认为硬化好的磨具中包合物仍完好存在。

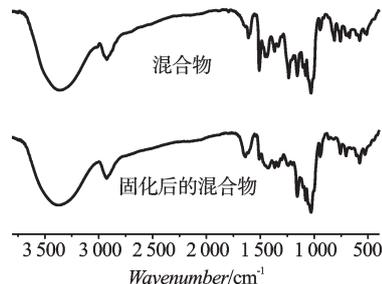


图4 包合物与PF-2805A混合物固化前后的红外光谱

表2 包合物与PF-2805A混合物固化前后的红外光谱数据分析

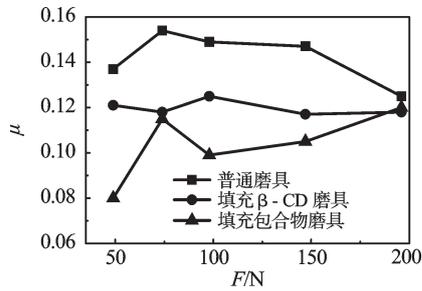
谱带位置/cm <sup>-1</sup>		包合物中β-CD分子上对应的基团振动
固化前	固化后	
1 157.0	1 156.5	β-CD中C-O-C伸缩振动
1 029.8	1 029.2	β-CD中C-C和C-O的耦合振动
944.8	944.7	β-CD中α-1,4键的骨架振动
756.8	756.8	β-CD中糖环呼吸振动
577.7	578.1	β-CD的环状振动吸收

### 2.3 磨具的摩擦磨损性能

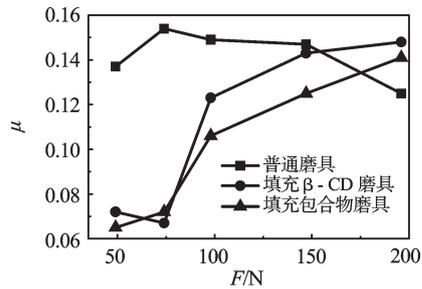
磨具试样按如图3所示的固化曲线进行固化。普通磨具、添加β-CD磨具和添加β-CD/油酸包合物磨具的摩擦系数如图5所示。由图5可见,当β-CD和包合物的添加量为5%时,在各个载荷普通磨具的摩擦系数最大。当添加量大于5%,载荷98 N以下时,普通磨具的摩擦系数为最大;载荷继续增大,添加β-CD磨具和添加包合物磨具的摩擦系数逐渐和普通磨具接近;当载荷达到196 N时,添加β-CD的磨具和添加包合物的磨具摩擦系数均比普通磨具大。在所有图中,添加包合物的磨具摩擦系数始终要小于添加β-CD的磨具,可能为磨具摩擦过程中包合物中释放的油酸起到了一定的润滑作用。高载荷时,磨具的摩擦系数比普通磨具大,这是因为磨具的硬度随β-CD和包合物添加量的增加而降低,在同一条件下,硬度大的聚合物材料摩擦系数小<sup>[10]</sup>。此外,在实验过程中,硬度小的磨具振动比硬度大的磨具振动大,且随载荷增大加剧,这也可能导致添加β-CD或包合物的磨具摩擦系数在较高载荷时比普通磨具大。

### 2.4 摩擦表面分析

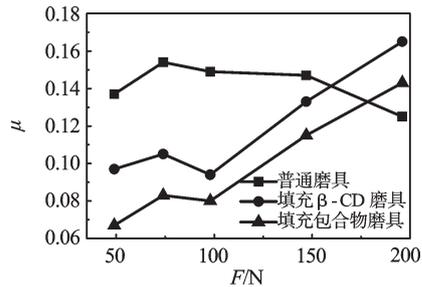
普通磨具、添加β-CD磨具和添加β-CD/油酸包合物磨具对磨钢球的磨痕形貌如图6所示。由图6可见,3类对磨钢球表面均存在粘着产生的转移碎片及明显的磨痕,主要磨损形式为粘着磨损和磨粒磨损。



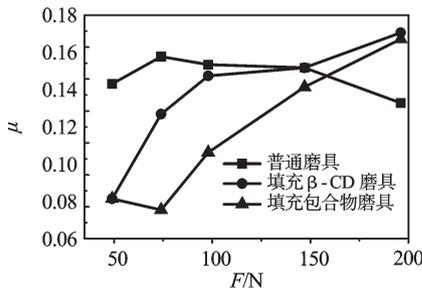
(a) 5% β-CD、包合物添加量下的磨具摩擦系数



(b) 10% β-CD、包合物添加量下的磨具摩擦系数



(c) 15% β-CD、包合物添加量下的磨具摩擦系数



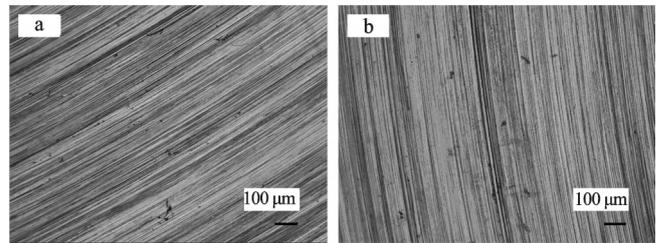
(d) 20% β-CD、包合物添加量下的磨具摩擦系数

图5 不同载荷下普通磨具、添加β-CD磨具和添加β-CD/油酸包合物磨具的摩擦系数

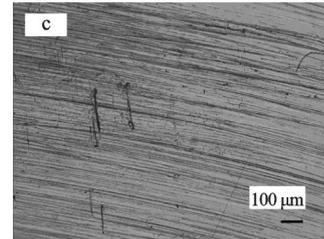
普通磨具的对磨钢球上存在大量的犁沟,磨痕最深;添加β-CD磨具的对磨钢球上存在较多的磨痕,但比普通磨具对磨钢球上少,磨痕较浅,这是由于摩擦过程中,磨具中释放的β-CD起到一定的润滑作用;添加包合物磨具的对磨钢球上的磨痕是三者中最少的,磨痕也是最浅的,这是由于摩擦过程中,磨具中包合物释放的油酸具有更加优良的润滑效果,因而填充包合物的磨具具有比前两者更加优秀的润滑效果,表现出磨痕少且浅的实验现象。

### 3 结束语

(1) 硬化温度和时间影响包合物的减摩性能,在



(a) 普通磨具对磨钢球表面 (b) β-CD磨具对磨钢球表面



(c) 包合物磨具对磨钢球表面

图6 不同磨具对磨钢球表面的磨痕形貌

硬化温度 165 °C下保温 7 h,包合物仍能保持较好的减摩抗磨性能。

(2) 红外分析结果表明酚醛树脂磨具固化后包合物可完好存在于磨具中。

(3) 摩擦过程中,填充β-CD/油酸包合物的磨具通过释放包合物中的油酸起到润滑作用,其磨痕在3种磨具中最浅也最少;高载荷下摩擦系数变大,是由于包合物磨具的硬度和强度低于普通磨具所致。

### 参考文献(References):

- [1] 株式会社迪斯科. 电沉积砂轮及其制造方法:中国, 200610004514. X [P]. 2006-08-16.
- [2] 章明秋,郭清兵,容敏智. 一种自润滑型环氧树脂材料及其制备方法:中国,101348600A[P]. 2009-01-21.
- [3] 何仲贵. 环糊精包合物技术[M]. 北京:人民卫生出版社, 2008.
- [4] 朱卫红. 微胶囊化薄荷油的制备 [D]. 无锡:江南大学食品学院,2006.
- [5] 华 勇,李亚萍. 磨料磨具导论[M]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [6] 黄文轩. 润滑剂添加剂应用指南[M]. 北京:中国石化出版社,2002.
- [7] XU Xue-feng, GUAN Ji-ju, HE Rong-jun. Study on the inclusion interactions of β- Cyclodextrin with oleic acid by competitive inclusion method[J]. **Applied Mechanics and Materials**, 2012( 130-134): 847-851.
- [8] 徐永群,汤俊明,孙素琴,等. β-环糊精变温红外光谱的二维相关分析[J]. 分析化学研究简报, 2003, 31(5): 590-593.
- [9] 童林芸. 环糊精化学——基础与应用[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [10] FRIEDRICH K. Friction and Wear of Polymer Composites [M]. Amsterdam:Elsevier Press, 1986.

[编辑:张 翔]