

马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚物和 6K 碳纤维混合填充对聚酰胺 66 性能的影响研究

牛永平 刘任晖 杜三明 汪小伟

(河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室, 洛阳 471023)

摘 要 以 6K 碳纤维作为主要增强材料, 加入相容剂马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚物(POE-g-MAH) 制备聚酰胺 66 增强增韧复合材料, 对复合材料的摩擦学性能和力学性能进行了表征。通过对比相容剂加入前后材料的摩擦系数、磨损体积以及摩擦界面温度来研究 POE-g-MAH 的加入对复合材料摩擦学性能的影响; 另一方面, POE-g-MAH 的加入改善了复合材料的力学性能(对比 15% 碳纤维情况下): 未添加时材料的拉伸强度为 47.88MPa, 缺口冲击强度为 7.47kJ/m²。添加后材料拉伸强度为 94.80MPa, 其缺口冲击强度可达到 9.56kJ/m²。其拉伸强度提高了 98%, 缺口冲击强度提高了 28%。

关键词 碳纤维, 聚己二酸己二胺 66, 马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚物, 摩擦磨损, 拉伸强度, 冲击强度

Influence of POE-g-MAH and 6k carbon fiber on property of nylon 66

Niu Yongping Liu Renhui Du Sanming Wang Xiaowei

(National Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Luoyang 471023)

Abstract The reinforced toughening nylon 66 composite was prepared with 6K carbon fiber and POE-g-MAH. Using 6K CF as reinforcement agent, and adding POE-g-MAH as flexibilizer. The tribological properties and mechanical properties of composite were characterized. The effect of POE-g-MAH on composite was studied by comparing the friction coefficient, wear volume and interfacial friction temperature. On the other hand, the addition of POE-g-MAH improved the mechanical properties of composite (comparing 15% carbon fiber); when the material was not added, the tensile strength and notched impact strength were 47.88MPa and 7.47kJ/m² respectively. The tensile strength of material after adding was 94.80MPa, and the notched impact strength reach 9.56kJ/m². The tensile strength was increased by 98%, and notched impact strength was increased by 28%.

Key words carbon fiber, PA66, POE-g-MAH, friction and wear, tensile strength, impact strength

高分子材料常因其优良的摩擦磨损性能应用在工业领域的各个方面, 特别是某些特殊的工况环境中, 金属工件往往易被化学侵蚀, 而高分子材料工件寿命更长、更耐用。粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损和化学磨损是摩擦学中四类磨损类型, 影响磨损情况的因素有材料本身的性质、填料的性质、载荷、温度和摩擦副等^[1-2]。聚己二酸己二胺(PA66)因其优良的力学性能、耐热性和耐磨性能, 被广泛应用于军用和民用领域, 使用时通常通过共混、填充等方法来提高基体的机械强度、硬度和耐磨性。李辉等^[3]研究了增强增韧尼龙 66 的加工注塑工艺以及增强增韧的配比, 研究了复合材料的拉伸强度和冲击强度。

李成园等^[4]对马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚物(POE-g-MAH)和玻璃纤维(GF)、PA66 三相体系的界面进行研究, 发现加入 POE-g-MAH 有助于 PA66/GF 材料的“嵌合”, 消除界面力, 使两者之间结合的更紧密。李建华等^[5]研究了 POE-g-MAH 对 TiO₂ 和 PA66 相容性的影响和复合材料的综合性能, 探索出最佳填充比例为 12%。在上述研究中, POE-g-MAH 有提高无机填料和高分子材料基体之间界面张力、增加复合材料韧性的作用。

碳纤维是用来提高复合材料力学性能和摩擦学性能的一种纤维, 碳纤维是将丙烯腈原丝在空气介质下, 经过几十至几百分钟的预氧化过程, 再经石墨

化处理得到的微观结构类似石墨的碳纤维原丝。6K 碳纤维则表示一束碳纤维中有 6000 根单丝。碳纤维具有比强度大、耐候性好、导电性强、耐化学腐蚀和良好导热性等特点^[6-11],在同类材料中居于前列。碳纤维的应用已经扩展到民用的各个方面:风力发电叶片、叶轮片^[12]、汽车、船舶机体、高尔夫球棒和自行车车身等^[13-14]。在研究耐磨材料方面,王晓刚等^[15]将碳纤维和玻璃纤维通过一定比例混合来增强聚酰胺,获得了较好的耐磨效果,可应用在复杂的水油摩擦环境中。但在单独碳纤维填充塑料基体的情况下,碳纤维易浮出与基体融合性不佳,固选择一种合适的相容剂改善界面融合性非常重要。本实验以 POE-g-MAH 作为相容剂,研究三相复合材料的力学性能和摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

6K 碳纤维(CF,T300),上海石化有限公司;马来酸酐接枝乙烯辛烯共聚物(POE-g-MAH,接枝率为 1.35%,熔融指数为 5.0g/10min),平顶山华邦工程塑料有限公司;抗氧化剂(Irganox 1010),德国巴斯夫公司;聚己二酸己二胺树脂(PA66,EPR27),神马工程塑料有限公司。

1.2 实验方法

按照实验设计的配方(表 1)首先将 PA66 树脂在 140℃下烘干 12h,之后与 POE-g-MAH、抗氧化剂等助剂在高速混合机充分混合。将第一步混合好的 PA66 送入同向平行双螺杆挤出机(KTE20/500-4-40 型),从侧喂料口将 CF 加入,按照一定的工艺条件(表 2)利用熔融共混法制得改性 PA66 复合材料。样品编号 1—5 是未加入 POE-g-MAH 的配方,样品编号 6—9 是加入 POE-g-MAH 的配方。

表 1 复合材料的配方比例(质量分数)

样品序号	PA66 含量/%	CF 含量/%	POE-g-MAH 含量/%
1	100	0	0
2	95	5	0
3	90	10	0
4	85	15	0
5	80	20	0
6	85	5	10
7	80	10	10
8	75	15	10
9	70	20	10

表 2 挤出成型主要工艺参数

料筒温度/℃	机头温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	喂料电机频率/Hz
1-11 区:265~280	265	350	24

将制备好的 PA66 复合材料粒料在一定的注塑工艺条件下(表 3)利用塑料注射成型机(HDX78 型)进行注塑实验制得拉伸样条、冲击样条以及摩擦样块。试样加工标准参照 ISO527—2 和 ISO180 进行,其中冲击样条的尺寸:长 80.0mm×宽 10.0mm×厚 4.0mm,缺口剩余宽度 8mm;拉伸样块的尺寸:长 165.0mm×宽 10.0mm×厚 4.0mm,标距:50.0mm,宽度:20.0mm;摩擦样块的尺寸是长 50mm×宽 50mm×厚 6mm。

表 3 标准样条的注塑工艺

料筒温度/℃	冷却时间/s	注射压力/MPa	保压压力/MPa	模具温度/℃
1 区:255~275				
2 区:255~275	20	35	30	110
3 区:255~275				

1.3 力学性能测试

力学性能测试采用悬臂梁摆锤冲击试验机(ZBC1251-2 型)和万能材料试验机(HZ-1003 型)对材料性能进行测试,测试条件按照 ISO527-2—2012 和 ISO180—2000 分别测试拉伸性能和冲击性能。测试选取 5 个平行样条,结果选取平均值。

1.4 摩擦磨损性能测试

摩擦磨损实验采用多功能摩擦磨损试验机(UMT-2 型,美国 CETR 公司)进行实验(图 1),用测温仪测量表面温度,对磨材料是 GrCr15 钢。选取测试条件如表 4 所示。每个样品选取 3 个平行样条进行测试,选取平均值作为最终结果。

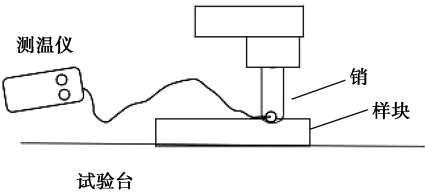


图 1 摩擦实验简易图

表 4 摩擦磨损实验测试条件

摩擦时间/min	旋转半径/mm	转速/(r·min ⁻¹)	载荷/N
30	6	1000	40

实验完成后用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV 型) 观察摩擦面和对偶面的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 POE-g-MAH 的红外光谱分析

未接枝上马来酸酐基团的 POE 并不能起到改善无机填料和聚酰胺相容性的作用, 因此添加前先对其进行红外光谱分析, POE-g-MAH 的红外光谱图如图 2 所示。由图可知, 在 3000cm^{-1} 附近有饱和烃类的吸收峰, 1500cm^{-1} 处有不饱和烯烃中 C=C 双键的伸缩振动。 1000cm^{-1} 处有一个较强的宽峰是酸酐 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 中羧基的伸缩振动, 说明马来酸酐基团接枝成功。 POE-g-MAH 能起到 PA66 基体和无机碳纤维之间“联结”的桥梁作用。

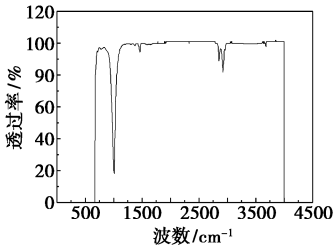


图 2 POE-g-MAH 的红外光谱图

2.2 复合材料的摩擦磨损性能分析

纯 PA66 材料摩擦情况一般以粘着磨损和疲劳磨损为主。试样的 SEM 图如图 3 所示。

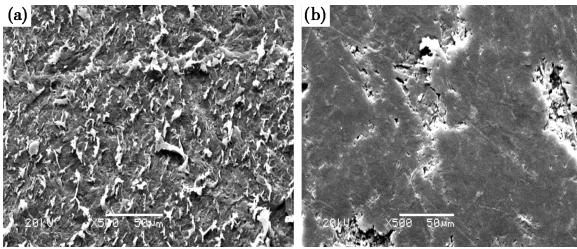


图 3 纯 PA66 摩擦前后的 SEM 图($\times 500$)
[(a)摩擦前;(b)摩擦后]

由图可知, 纯 PA66 因粘着磨损而形成了剪切断裂和疲劳磨损, 导致出现针状和点状凹坑, 在摩擦后也可看到对偶面有清晰的磨屑和转移膜, 但形成的转移膜较厚且不均匀。 聚合物粘着磨损的大小常取决于聚合物与对偶材料之间的界面结合强度、对磨面的粗糙度、温度、载荷等条件。 因此, 摩擦温度的变化会对整个摩擦过程产生影响。

两种 PA66 复合材料的摩擦最高界面温度变化曲线如图 4 所示。由图 4(a)可知, 纯 PA66 摩擦时的最高界面温度能达到 124°C , 但加入强度较高的

CF 后, 其最高温度随 CF 加入量的增加而逐步升高, 在 CF 含量为 20% 时, 其界面温度达到 138°C , 比纯 PA66 情况提高了 11%。 而从图 4(b)可观察到, 温度与单独 CF 填充时降低为 131°C , 比纯 PA66 提高了 6%。 可见 POE-g-MAH 的加入有助于稳定体系, 降低摩擦界面温度。

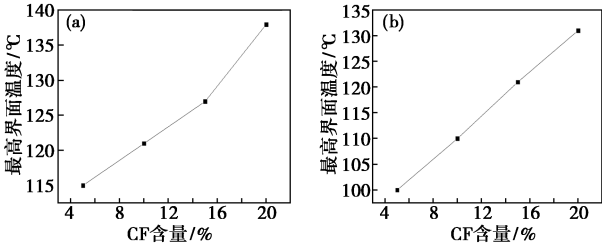


图 4 PA66/CF(a)和 PA66/CF/POE-g-MAH(b)的摩擦最高界面温度的变化曲线图

图 5 为几种不同对磨销表面的 SEM 图。由图可知, 图 5(a)中摩擦前的销表面有尖锐的划痕, 粗糙峰也较多; 而图 5(b)中, 纯 PA66 表面的转移膜较厚且不均匀, 有磨屑沾附; 在图 5(c)中, PA66/CF 材料对磨销表面形成较薄的转移膜, 且磨屑较少, 说明复合材料与对偶面的界面结合能力不强, 此时的磨损体积较大, 是由于 CF 在摩擦过程中成为界面处的硬质颗粒对聚合物产生切削作用, 磨粒磨损加剧; 图 5(d)中, PA66/CF/POE-g-MAH 形成转移膜较厚且均匀, 有沿摩擦方向的沟痕, 表面较为平整, 存在磨粒磨损和粘着磨损的双重作用。

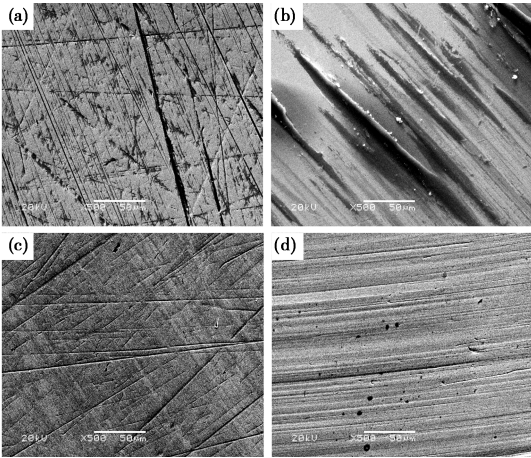


图 5 几种不同对磨销表面的 SEM 图
[(a)未摩擦前的销表面;(b)纯 PA66 摩擦后的销表面;
(c)PA66/CF 摩擦后的销表面;(d)PA66/CF/POE-g-MAH 摩擦后的销表面]

两种复合物的磨损体积曲线如图 6 所示。由图可知, 在 CF 含量低时, 两种材料的最高摩擦温度较低, 磨损体积也较小, 小于纯 PA66 的磨损体积。 但

CF 含量由 5% 增加至 20% 过程中,摩擦时的最高温度持续增加,两种材料的磨损体积大幅增加,在 20% CF 时,前者磨损体积为 $1.59 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比纯 PA66 增加了 30%,后者磨损体积为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,比纯 PA66 增加了 15%。高含量 CF (30%~40%) 复合物进行摩擦实验时,样块由于剧烈磨损而磨穿。复合物摩擦存在粘着磨损和磨粒磨损两种情况,粘着磨损对温度变化较为敏感,因此当摩擦界面温度较高时,聚合物的磨损体积也较大。CF 含量增加,材料的磨粒磨损增加,最终结果是高含量 CF 填充会加剧磨损。而加入 10% POE-g-MAH 的低含量 CF 复合材料的磨损体积较小,说明 POE-g-MAH 有减摩作用,但在高含量 CF 填充时,由于温度的升高,减摩效果变差。

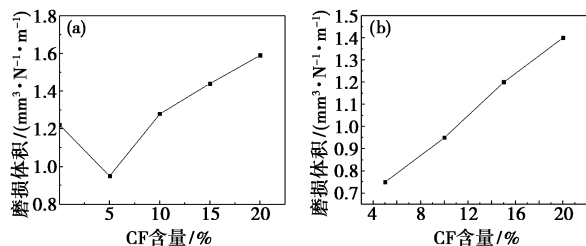


图 6 PA66/CF(a)和 PA66/CF/POE-g-MAH(b)的磨损体积变化曲线图

2.3 复合材料的力学性能分析

对复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度进行测试,结果如图 7 所示。由图 7(a)可知,在 CF 含量为 5% 时,其缺口冲击强度仅为 5.21 kJ/m^2 ,低于纯 PA66 (5.70 kJ/m^2),在 CF 含量大于 15% 后性能才有明显提高,当 CF 含量达到 20% 时,其缺口冲击强度

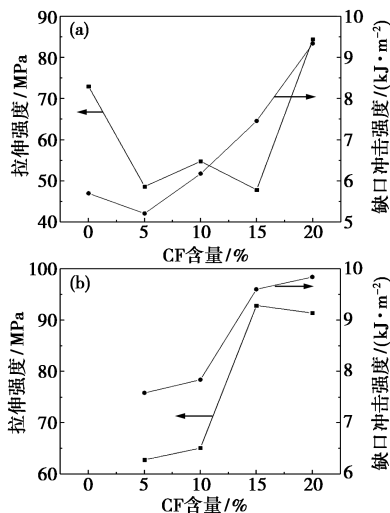


图 7 PA66/CF(a)和 PA66/CF/POE-g-MAH(b)的力学性能变化曲线图

度达到 9.34 kJ/m^2 ,增加 CF 有利于提高复合材料的缺口冲击强度。测试 5% CF 复合材料的拉伸强度,其拉伸强度仅为 48.65 MPa ,但增加 CF 含量达 20% 以上,其拉伸强度增加至 84.43 MPa ,提高了近一倍。

由图 7(b)可知,在添加 10% POE-g-MAH 之后,CF 含量在 10%~15% CF 阶段,材料的性能大幅增加,在 15% CF 时达到最大值,其拉伸强度可达到 94.80 MPa ,其冲击强度可达到 9.56 kJ/m^2 ,而单独填充 CF 时的拉伸强度是 47.88 MPa ,缺口冲击强度为 7.47 kJ/m^2 ,相比之下加入 POE-g-MAH 之后拉伸性能提高 98%,缺口冲击性能提高 28%,效果明显。

3 结论

(1) 纯 PA66 在干摩擦情况下主要发生粘着磨损,由摩擦磨损的 SEM 图可以看出:在金属表面对 PA66 的“切削”作用下,材料结构变化,向对偶面发生转移,产生细小磨屑;而加入 CF 后,存在粘着磨损和磨粒磨损,随着 CF 含量增加磨粒磨损增加,在对磨面存在一些薄的转移膜。通过对比两种复合材料的磨损体积和摩擦系数:加入 10% POE-g-MAH 后,材料的磨损体积和摩擦系数有所降低,对磨表面的 SEM 图显示有明显转移膜的形成,这应该是由 POE-g-MAH 的加入使 PA66 和 CF 融合更好,有利于转移膜的形成。

(2) 由最高界面温度随含量变化曲线看出:单独加入 CF 和加入 POE-g-MAH/CF 复合材料的最高界面温度都随 CF 含量的增加而增加。在磨粒磨损中复合材料的界面温度与磨粒形成的多少和摩擦过程的剧烈程度有关。而且界面温度升高时,会导致复合材料内的某些化学键发生断裂,引起树脂的降解,使磨损体积进一步增加。尤其在单独 CF 体系中,温度升高的程度更大,复合材料的磨损体积的增加更显著,而加入 POE-g-MAH 后,复合材料的磨损体积相比较小。

(3) 比较 PA66/CF/POE-g-MAH 复合材料与 PA66/CF 复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度,加入的 POE-g-MAH 可起到同时提升材料的缺口冲击性能和拉伸性能的效果。比较同时添加 15% CF 的性能:15% CF/10% POE-g-MAH 的拉伸强度比单独添加 15% CF 高出 98%,缺口冲击强度提高了 28%。