

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.002

聚硅氧烷改性钛酸钾晶须增强聚酰胺弹性体的性能

吴承恩¹, 唐梓健², 郭心怡³, 吴昊³, 伍巍²

(1. 中国电子科技集团公司第二十三研究所, 上海 201900; 2. 季华实验室超滑工程研究中心, 广东佛山 528200;

3. 广州航海学院海洋装备工程学院先进材料研究院, 广州 510725)

摘要: 为改善聚酰胺弹性体(TPA)的力学性能与摩擦学性能,采用自制氨基超支化聚硅氧烷(HBPSi)对钛酸钾晶须(PTW)进行表面改性,制得PTW@HBPSi复合增强相。通过熔融共混法制备了一系列不同质量分数的TPA/PTW@HBPSi复合材料,并系统研究了其形貌结构、热稳定性、拉伸性能、动态热机械性能及摩擦学性能。实验结果表明,PTW@HBPSi在TPA基体中均匀分散,并且与TPA基体表现出良好的界面结合特性。尽管PTW@HBPSi的引入会使复合材料热稳定性略有下降,但其对力学性能的提升显著。当PTW@HBPSi质量分数为3%时,复合材料综合力学性能最优,拉伸强度和断裂伸长率分别达49.9 MPa和286.0%,较纯TPA分别提高了16%和22.9%。动态热机械性能分析显示,随着PTW@HBPSi含量增加,复合材料的储能模量和损耗模量逐步提升,损耗因子略有波动,但复合材料表现出更宽的阻尼温度域。摩擦学性能方面,含有质量分数5%PTW@HBPSi的TPA复合材料表现最佳,摩擦因数降至0.297,磨损率低至 $7.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。综上,PTW@HBPSi的加入显著提升了TPA复合材料的综合性能,为其在工程摩擦领域的应用提供了新思路。

关键词: 超支化聚硅氧烷;钛酸钾晶须;聚酰胺弹性体;摩擦学性能;力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0009-08

Performance of polyamide elastomer enhanced by polysiloxane-modified potassium titanate whiskers

WU Chengen¹, TANG Zijian², GUO Xinyi³, WU Hao³, WU Wei²

(1. The 23rd Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Shanghai 201900, China;

2. Engineering Center for Superlubricity, Jihua Laboratory, Foshan 528200, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Materials and Equipment in Harsh Marine Environment, School of Ocean Engineering, Guangzhou Maritime University, Guangzhou 510725, China)

Abstract : To enhance the mechanical and tribological properties of polyamide elastomer (TPA), self-synthesized amino-terminated hyperbranched polysiloxane (HBPSi) was employed to modify the surface of potassium titanate whiskers (PTW), yielding HBPSi-modified PTW (PTW@HBPSi). A series of TPA/PTW@HBPSi composites with different mass fractions of PTW@HBPSi was then fabricated via melt compounding. The morphology, thermal stability, tensile properties, dynamic mechanical behavior, and tribological performance of the TPA/PTW@HBPSi composites were systematically investigated. The results indicate that PTW@HBPSi achieves uniform dispersion in the TPA matrix and forms good interfacial bonding with the matrix. Although the incorporation of PTW@HBPSi leads to a slight decrease in thermal stability of the TPA/PTW@HBPSi composites, it significantly improves their mechanical properties. With the addition of 3 wt% PTW@HBPSi, the TPA/PTW@HBPSi composite exhibits the optimal tensile properties, with a maximum tensile strength of 49.9 MPa and elongation at break of 286.0%, corresponding to increases of 16% and 22.9% over pure TPA, respectively. The dynamic mechanical analysis shows that both the storage modulus and the loss modulus of the composites gradually increase with rising PTW@HBPSi content, while the loss factor fluctuates slightly, indicating a broader damping temperature range. The tribological properties of TPA composites with a mass fraction of

基金项目: 再制造技术全国重点实验室基金项目(61420052023KJW04)

通信作者: 伍巍, 博士, 副研究员, 研究方向为高分子及其功能复合材料加工成型

收稿日期: 2025-09-11

引用格式: 吴承恩, 唐梓健, 郭心怡, 等. 聚硅氧烷改性钛酸钾晶须增强聚酰胺弹性体的性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11):9-16.

WU Chengken, TANG Zijian, GUO Xinyi, et al. Performance of polyamide elastomer enhanced by polysiloxane-modified potassium titanate whiskers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11):9-16.

5%PTW@HBPSi were the best, with the coefficient of friction reduced to 0.297 and the wear rate as low as $7.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. In summary, the introduction of PTW@HBPSi effectively enhances the comprehensive properties of TPA composites, suggesting its considerable potential for practical applications in engineering friction systems.

Keywords : hyperbranched polysiloxane ; potassium titanate whisker ; polyamide elastomer ; tribological performance ; mechanical property

热塑性聚酰胺弹性体(TPA)是由聚酰胺(PA)和聚醚或聚酯通过嵌段共聚反应制备的高分子材料,具有优异的力学强度、良好的抗撕裂性、出色的热稳定性及耐化学性等优势,目前已广泛应用于汽车、医疗器械、电线电缆等领域^[1-2]。然而,TPA仍存在力学强度有待提升、恶劣工况下磨损率较高等问题,这在一定程度上限制了其应用范围的进一步拓展。

钛酸钾晶须(PTW)是一类性能优异的摩擦功能填料,凭借其稳定隧道晶体结构和针状纤维形态,具备多重界面调控优势。一方面通过桥接作用有效分散界面应力,在摩擦界面参与形成稳定的转移膜,降低摩擦因数(COF);另一方面,其优异的高温稳定性(分解温度 $>1200^\circ\text{C}$)可抑制热衰退现象,化学惰性则赋予材料抗腐蚀磨损能力^[3-5]。Mun等^[6]研究表明,PTW在PA66基体中均匀分散后,可使磨损表面趋于光滑,显著降低复合材料磨损率。郑夏莲等^[7]系统研究了PTW对PA6的增强效应,发现添加质量分数3%的PTW后,PTW/PA6复合材料的弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度较纯PA6分别提升11%、9.6%和10.4%,且在 150°C 和 250°C 下磨损率较纯PA6分别降低62.5%和66.9%,展现出优异的耐高温磨损特性。霍俊昊等^[8]进一步证实,PTW的引入可显著改善酚醛树脂的COF,同时提升其抗高温衰退性与耐磨性。值得强调的是,填料与高分子基体间的良好界面相容性不仅是力学性能提升的关键,更有助于摩擦过程中应力的有效转移,从而降低磨损。相较于传统硅氧烷,超支化聚硅氧烷(HBPSi)作为一种具有三维立体结构功能性高分子材料,含有更丰富的功能化端基;同时,其高柔顺性的Si—O—Si分子链骨架可通过化学键桥接与物理缠结的协同作用,增强填料-基体界面黏附力,从而高效实现无机填料表面的改性^[9-10]。这种改性策略既保留了填料本身的性能优势,又通过界面作用缓解了无机填料易团聚问题。

目前,关于PTW增强TPA复合材料的研究尚未见公开报道。笔者以常见氨基硅烷偶联剂N-氨乙

基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH-792)为原料,通过自聚合反应制备氨基超支化聚硅氧烷(HBPSi),用于PTW表面修饰以提升其与TPA基体的相容性。HBPSi的三维超支化拓扑结构具有显著的结构优势:相较于KH-792的线性单氨基设计,HBPSi每个分子可含数十个高反应活性的端氨基,显著提升氨基官能团的密度,不仅能与TPA基体中大量酰胺键形成更密集的氢键网络,还可通过空间位阻效应抑制PTW颗粒的团聚,促使其在基体中均匀分散。此外,超支化结构的快速反应动力学使HBPSi能更高效地接枝于PTW表面,减少未反应硅烷的残留,从而降低界面缺陷,强化两相间的应力传递能力。随后通过熔融共混法制备不同改性PTW含量的TPA复合材料,系统研究PTW含量对其形貌结构、热稳定性、力学性能及摩擦磨损性能的影响。同时,对比使用HBPSi和传统KH-792对PTW进行表面处理,对TPA复合材料力学性能的差异影响。上述研究为高性能TPA的制备提供了参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPA: PEBA-75D210, PA6基弹性体,熔点 210°C ,广州马尚行科技发展有限公司;

PTW: TISMO-D, 直径 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 长度 $10 \sim 20 \mu\text{m}$, 日本大塚化学有限公司;

KH-792: 纯度97%, 上海麦克林生化科技股份有限公司;

乙醇: 纯度99.7%, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

密炼机: Plasti-Corder, 德国Brabender公司;

真空平板硫化机: LSVI-50, 广州普同实验分析仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS 10, 美国Thermo Scientific公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: PL-GPC220, 美国Waters公司;

热重(TG)分析仪: TGA-55, 美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 450, 美国 FEI 公司;

电子万能试验机: 5566, 美国 Instron 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: TA Q800, 美国 TA 公司;

摩擦磨损试验机: UMT-5, 德国 Bruker 公司;

白光干涉仪: Contour GT-X, 德国 Bruker 公司。

1.3 试样制备

试样制备流程图如图 1 所示。首先将 10.84 g KH-792 加入三口烧瓶, 启动机械搅拌并升温至 60 °C。随后缓慢加入 1 g 蒸馏水, 维持 60 °C 恒温反应 4 h 完成水解。反应结束后, 将产物转移至真空烘箱, 60 °C 干燥 4 h 以彻底去除反应副产物(水和甲醇), 得到 HBPSi 溶液。

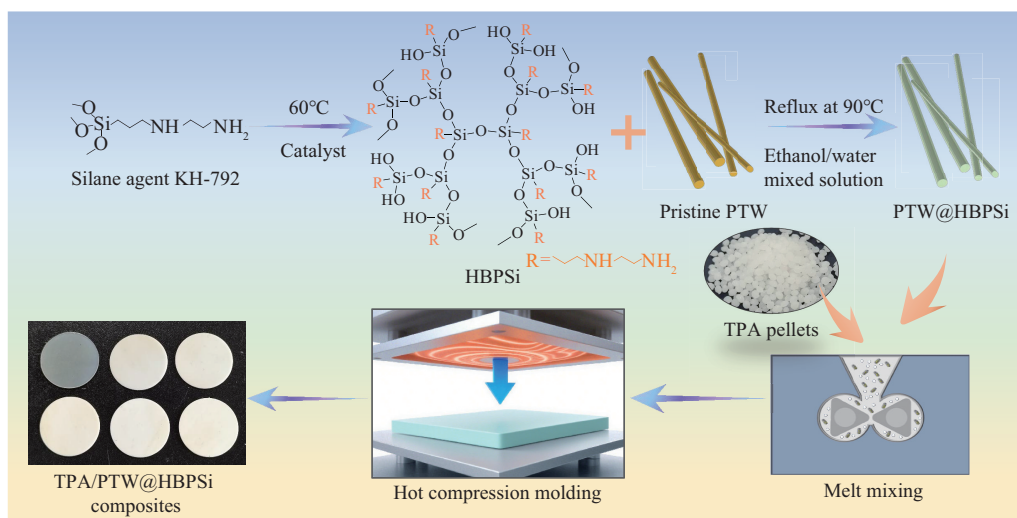


图 1 TPA/PTW@HBPSi 复合材料制备流程

Fig. 1 Preparation process of TPA/PTW@HBPSi composites

取 4 g PTW 分散于 360 mL 乙醇与 40 mL 去离子的混合溶液, 超声处理 5 min 确保均匀分散。向该悬浮液中加入 4 mL 所制备的 HBPSi 溶液, 于 90 °C 油浴中冷凝回流 2 h, 使硅烷偶联剂充分接枝到晶须表面, 最终获得 HBPSi 改性的 PTW (PTW@HBPSi)。

按照表 1 的配比, 将 PTW@HBPSi 与 TPA 置于密炼机中, 设定加工温度为 230 °C、转子转速为 60 r/min, 密炼 8 min 实现熔融共混。随后采用真空平板硫化机将混炼料在 10 MPa 和 230 °C 条件下模压 5 min 成型, 最终裁切 1 mm 厚片材为标准测试样品。为对比 PTW@HBPSi 与 KH-792 表面处理 PTW (PTW@KH-792) 对 TPA 复合材料力学性能的提升

表 1 TPA/PTW@HBPSi 复合材料的各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of components in TPA/PTW@HBPSi composites

Samples	TPA	PTW@HBPSi
TPA-0	100	0
TPA-1	99	1
TPA-2	98	2
TPA-3	97	3
TPA-5	95	5
TPA-7	93	7

效果, 在同样条件下将质量分数 1% 的 KH-792 改性的 PTW 加入 TPA 中混炼成型, 所得样品命名为 TPA/PTW@KH-792。

1.4 测试与表征

分子量测定: 采用 GPC 仪对合成的氨基超支化聚硅氧烷的分子量进行测定。测试时, 将 HBPSi 溶解于 DMSO 溶剂中。

化学结构分析: 采用 FTIR 仪对钛酸钾晶须改性前后的官能团进行分析, 将样品与溴化钾按比例混合, 研磨压片, 进行透射模式测试, 采样范围为 400~4 000 cm^{-1} , 扫描次数为 16 次。

SEM 表征: 将样品使用液氮脆断, 在观察表面进行喷金处理。测试在加速电压 2 kV, 放大倍率 2 000 倍的条件下进行。

热稳定性测试: 采用 TG 分析仪对复合材料热稳定性能进行评估, 样品测试温度范围为室温 (25 °C) 至 700 °C, 升温速率为 10 °C/min。

拉伸性能测试: 复合材料拉伸性能根据 GB/T 1040.1-2018 在室温环境下每组测试 5 个, 取平均值, 拉伸速率为 50 mm/min。

动态热机械性能测试: 采用 DMA 仪对复合材

料的储能模量和损耗因子进行测量,采用拉伸模式,由室温升温至170℃,升温速率为3℃/min,频率为1 Hz,应变固定为1%。

摩擦磨损性能测试:摩擦性能在摩擦磨损试验机上采用反复运动模式测试,对磨头为直径10 mm的GCr15轴承钢,滑动距离为6 mm,滑动频率为5 Hz,施加的载荷为5 N,测试时间为1 h。每组的摩擦试验重复3次,环境湿度控制在30%~50%之间,环境温度约为25℃。

磨损率计算:采用白光干涉仪测量样品摩擦实验后的磨损体积。设磨损率为 W ,磨痕磨损体积为 V ,载荷为 F ,摩擦行程为 S ,则样品的磨损率的计算公式见式(1)。

$$W = \frac{V}{F \cdot S} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 GPC与FTIR分析

图2为HBPSi的GPC与FTIR表征结果。如图2a所示,合成的HBPSi数均分子量(M_n)为3 847,重均分子量(M_w)为8 379,表明产物具有较高的分子量水平。进一步通过FTIR分析其结构,如图2b所示,在HBPSi的FTIR谱图中,1 139 cm^{-1} 处新出现的强吸收峰对应于Si—O—Si键的伸缩振动;3 100~

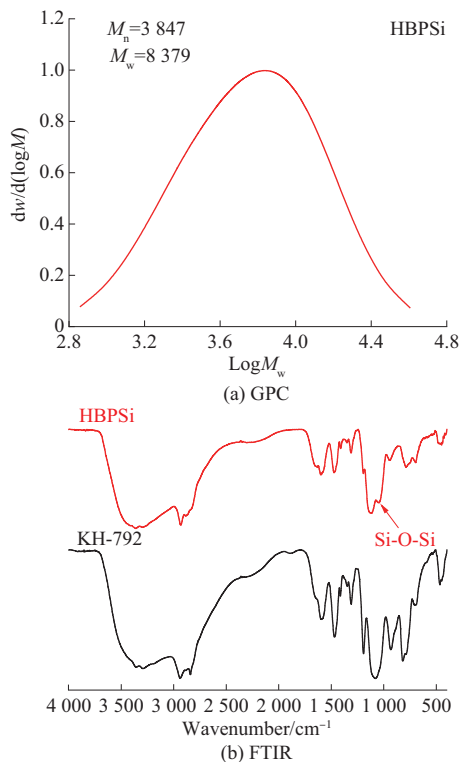


图2 HBPSi的GPC与FTIR表征结果

Fig. 2 GPC and FTIR characterization results of HBPSi

3 600 cm^{-1} 宽峰所对应—NH₂基团的特征峰也比硅烷KH-792的特征峰更加强烈^[11]。上述特征峰的存在和GPC数据验证了氨基硅烷单体成功聚合成超支化聚硅氧烷结构。

图3为原PTW及PTW@HBPSi的FTIR谱图。如图3所示,相比纯PTW的FTIR光谱,PTW@HBPSi在2 933 cm^{-1} 处出现新的吸收峰(归属为HBPSi分子中C—H键的伸缩振动),并在1 480 cm^{-1} 处检测到来自HBPSi的—CH₂键的弯曲振动特征峰^[12]。此外,1 038 cm^{-1} 的新吸收峰则对应HBPSi中的Si—O—Si键的伸缩振动。这一现象表明,HBPSi已成功修饰于PTW表面,形成了有机-无机复合界面结构。

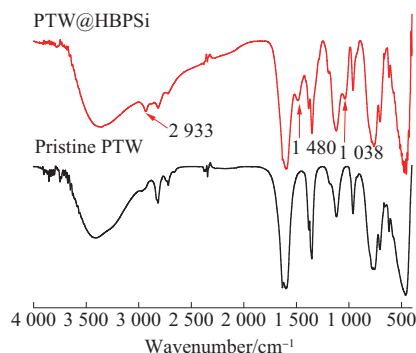


图3 原PTW及PTW@HBPSi的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of pristine PTW and PTW@HBPSi

2.2 形貌分析

图4为不同PTW@HBPSi含量TPA复合材料的液氮淬断微观形貌分析。如图4a所示,纯TPA因本征脆性断裂,其断裂表面平整光滑,呈现典型的相分离特征。当PTW@HBPSi填料含量增加时(图

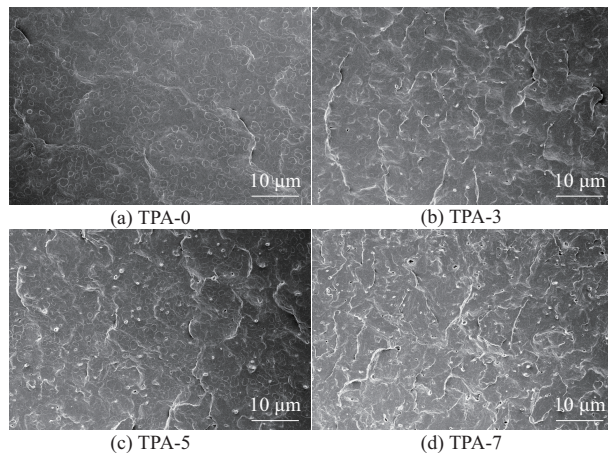


图4 TPA/PTW@HBPSi复合材料的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of TPA/PTW@HBPSi composites

4b-图4d),复合材料断裂面粗糙度显著提升,这一变化与PTW@HBPSi的增强机制密切相关。在裂纹扩展过程中,PTW@HBPSi通过裂纹桥接、晶须拔出等能量耗散机制有效阻碍裂纹延伸,显著提升了复合材料的抗裂纹扩展能力^[13]。在3%,5%等不同PTW@HBPSi质量分数下,填料均能在TPA基体中实现均匀分散。同时,由于HBPSi表面修饰增强了填料-基体界面结合强度,断裂面中仅观察到少量晶须拔出留下的空洞。这一现象充分证明,HBPSi改性不仅有效改善了PTW在弹性体基体中的分散性,更显著提升了填料与TPA基体的界面结合性能。

2.3 热稳定性分析

不同PTW@HBPSi含量TPA复合材料的TG曲线如图5所示。对应的热重数据:初始分解温度($T_{5\%}$,质量损失达到5%时对应的温度)、残炭率见表2。从图5可以看出,纯TPA和TPA复合材料都有两个明显的失重阶段:第一阶段为70~120 °C的小幅失重,对应材料表面吸附水的脱除;第二阶段为350~500 °C的显著失重,归属于分子链的断裂降解^[14]。随着PTW@HBPSi加入,TPA复合材料热稳定性呈现先降低后略有回升的趋势:低质量分数阶段($\leq 5\%$),PTW@HBPSi表面氨基易吸附水分且其有机组分热稳定性较低,导致 $T_{5\%}$ 逐渐下降,当PTW@HBPSi质量分数为5%时, $T_{5\%}$ 降至最低值

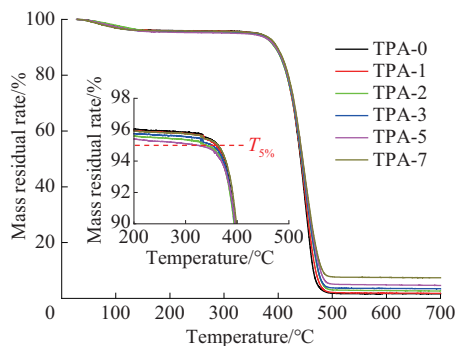


图5 TPA/PTW@HBPSi复合材料的TG曲线

Fig. 5 TG curves of TPA/PTW@HBPSi composites

表2 TPA/PTW@HBPSi复合材料的TG数据

Tab. 2 TG data of TPA/PTW@HBPSi composites

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	Char residues at 700 °C/%
TPA-0	363.0	1.61
TPA-1	359.4	1.82
TPA-2	340.8	2.62
TPA-3	332.1	3.44
TPA-5	324.6	4.65
TPA-7	362.8	7.37

Notes: $T_{5\%}$ is mass loss 5% temperature.

324.6 °C;但当质量分数进一步升高至7%时,大量PTW@HBPSi形成三维网络结构,作为物理屏障抑制可燃气体逃逸, $T_{5\%}$ 回升至362.8 °C。此外,TPA复合材料的残炭率随PTW@HBPSi含量增加而逐渐上升,这是由于PTW本身为无机盐材料,热稳定性良好,热分解过程中可保留更多无机质成分。

2.4 力学性能分析

图6为TPA/PTW@HBPSi复合材料的应力-应变曲线,TPA/PTW@HBPSi及TPA/PTW@KH-792复合材料拉伸性能的对比见表3。从图6和表3可知,TPA复合材料的拉伸性能随着PTW@HBPSi质量分数增加呈现“先上升后下降”的变化规律,且拉伸强度与断裂伸长率均在PTW@HBPSi质量分数为3%时达到峰值,分别为49.9 MPa,286.0%。相比于纯TPA,TPA-3的拉伸强度与断裂伸长率分别提升了16%和22.9%。

这是因为填料在低含量阶段(质量分数0%~3%)时,改性晶须在TPA基体中分散均匀、界面相容性好,外部载荷可通过强界面相互作用高效传递至晶须,利用PTW的高模量特性实现载荷分担,从而推动拉伸强度随填料含量增加而逐步提升。同时,低含量晶须通过“刚性粒子增韧”机制发挥作用,其颗粒可阻碍基体分子链的滑移与重排,并均匀化材

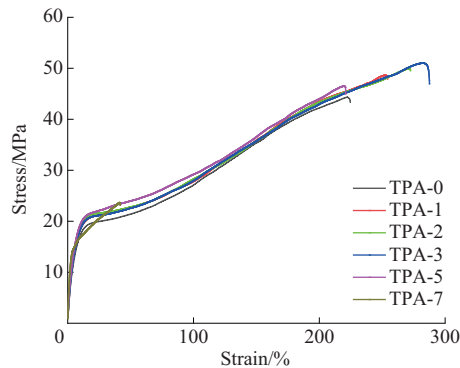


图6 TPA/PTW@HBPSi复合材料的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of TPA/PTW@HBPSi composites

表3 TPA/PTW@HBPSi及TPA/PTW@KH-792复合材料的拉伸性能

Tab. 3 Tensile properties of TPA/PTW@HBPSi and TPA/PTW@KH-792 composites

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
TPA-0	43.0	232.7
TPA-1	48.8	250.7
TPA-2	49.5	273.3
TPA-3	49.9	286.0
TPA-5	45.5	226.7
TPA-7	40.3	152.0
TPA/PTW@KH-792	45.3	242.2

料变形过程,有效抑制微裂纹的早期扩展,进而协同提升断裂伸长率^[15]。而当填料含量的进一步增加,大量的PTW@HBPSi会显著压缩TPA基体的自由体积,限制分子链的运动空间,减少了链段滑移和取向,导致TPA在变形时难以通过链段运动吸收能量,韧性降低。

虽然高含量填料可能抑制银纹的扩展,但同时也会限制剪切带的形成,导致材料从韧性断裂向脆性断裂转变^[16],此特征在TPA-7样品中表现更加明显,其断裂伸长率仅为152.0%。此外,与TPA/PTW@KH-792复合材料(拉伸强度45.3 MPa、断裂伸长率242.2%)相比,TPA-1性能仍更优,其拉伸强度和断裂伸长率分别为48.8 MPa和250.7%。这源于HBPSi的三维超支化拓扑结构提供更多端氨基官能团,与TPA基体中大量酰胺键形成更密集的氢键网络,强化了拉伸过程中界面应力传递效率,从而提升了拉伸性能。

图7为TPA/PTW@HBPSi复合材料的储能模量、损耗模量和损耗因子随温度变化的关系曲线。储能模量是材料的刚性的表现,本质上反映了复合材料在动态载荷下可逆储存弹性变形能的能力^[17]。如图7a所示,所有TPA复合材料体系均呈现随温度升高储能模量递减的典型黏弹性行为,这源于温度升高促使分子链段运动能力增强。当温度从30℃升温至170℃时,TPA-0样品储能模量从374 MPa逐渐降低到160 MPa,表明TPA分子链网络在30~170℃宽温域内具备良好的结构稳定性。引入刚性增强填料PTW@HBPSi后,复合材料的储能模量显著提升,体现了填料的增强作用。当PTW@HBPSi的质量分数为7%,复合材料在30℃时储能模量达到最大值(628 MPa),较TPA-0提升62.6%。尽管填料的引入提升了储能模量对温度的敏感性(高温区模量衰减速率增加),但即使在170℃时,TPA-7复合材料的储能模量为203 MPa,仍显著高于TPA-0,说明PTW@HBPSi可以通过刚性粒子增强及界面相互作用,有效抑制了基体硬段在高温下的坍塌,显著提升了复合材料的刚性和热稳定性。

图7b为复合材料的损耗模量曲线,从图中可以看到所有材料的损耗模量均随温度升高呈单调递减趋势,符合黏弹性材料在玻璃化转变温度(T_g)以上橡胶态区域的典型行为——温度升高使聚合物链段活动性增强,能量耗散能力下降。

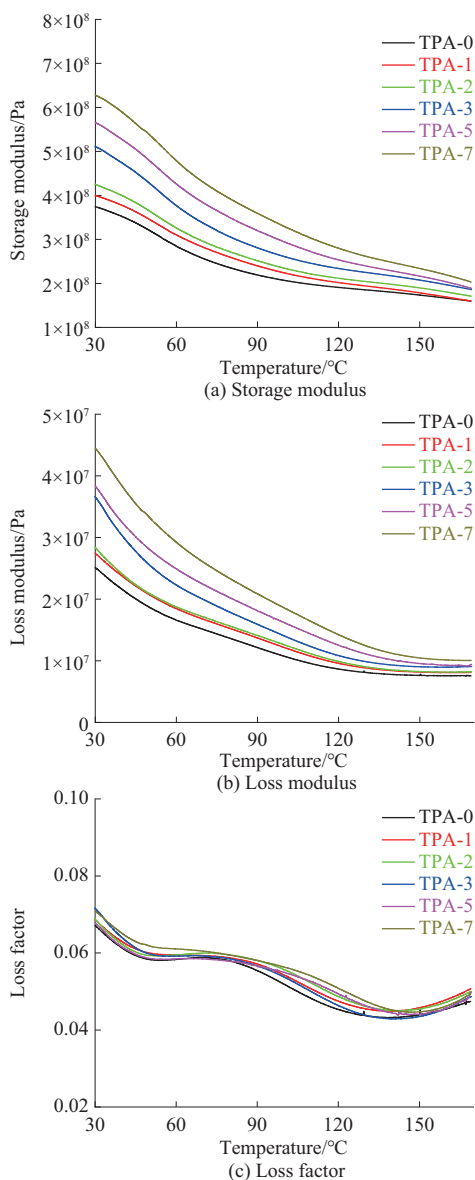


图7 TPA/PTW@HBPSi复合材料动态热机械性能

Fig. 7 Dynamical mechanical properties of TPA/PTW@HBPSi composites

图7c为材料的损耗因子曲线,表示复合材料在动态载荷下能量耗散能力。由图7c可见,所有样品的损耗因子在30℃时最高,在140~150℃附近降低至最低值。随着PTW@HBPSi的加入,60~80℃的转变区域变得更宽,尤其在高含量(TPA-7)时,曲线展宽趋势明显,反映出界面效应使能量耗散在更宽温度范围有效发生,从而扩展了阻尼作用的温域。

2.5 摩擦性能分析

图8为TPA/PTW@HBPSi复合材料的COF随时间变化的曲线关系以及实验后计算的体积磨损率。从图8a中可以看出,TPA-0的COF随着滑动时间延长逐渐上升至0.38,表现出典型的疲劳磨损特

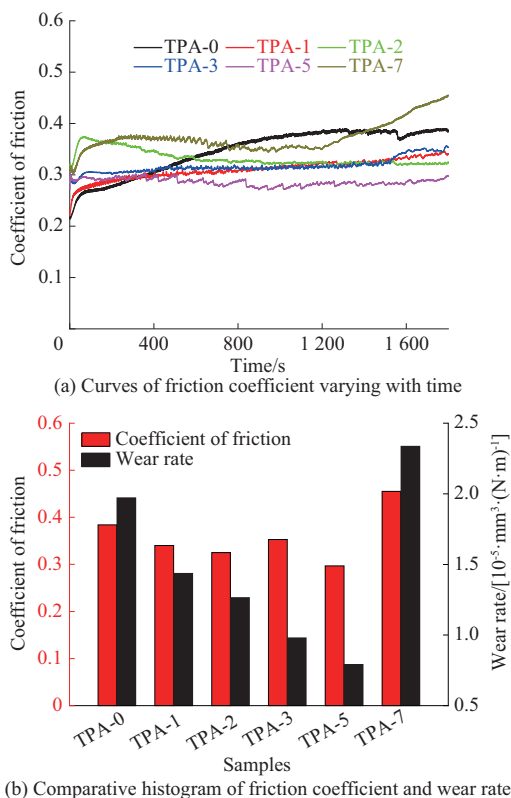


图8 TPA/PTW@HBPSi复合材料动态摩擦性能

Fig. 8 Tribological properties of TPA/PTW@HBPSi composites

征。添加不同含量PTW@HBPSi填料后,分散的纳米填料通过物理阻隔作用削弱了接触界面的局部应力集中,有效减缓了COF的上升速率。在经历约200 s的跑合阶段后,填料与基体通过机械嵌合及分子间作用力形成连续致密的转移膜。该膜层能有效降低了界面剪切阻力,使复合材料进入稳态摩擦阶段。其中,TPA-5因填料分散性最佳且填料-基体界面结合强度适中,在200~1 200 s的稳态阶段表现出最低且最平稳的COF(约0.297)。值得注意的是,当填料质量分数增至7%时,过量的PTW@HBPSi破坏了转移膜的致密性,导致部分区域暴露基体直接接触;同时,团聚颗粒嵌入TPA基体界面,加剧了磨粒磨损,最终使TPA-7的COF在稳态后期跃升至约0.45,显著高于其他低填充体系。

图8b为不同PTW@HBPSi添加量下TPA复合材料的体积磨损率,由图8b可知,磨损率呈现“先降低后骤升”趋势:当PTW@HBPSi质量分数为0%~5%时,磨损率从 $1.97 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 逐渐降至TPA-5的 $9.7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。此阶段PTW@HBPSi通过优化微观结构、促进均匀摩擦膜形成及调控应力分布,有效抑制磨粒磨损与黏着磨损。当PTW@HBPSi质量分数增至7%时,磨损率升至 $2.33 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

m),这是因为过量的PTW@HBPSi导致界面相容性下降及高COF(≈ 0.45)下能量耗散与接触劣化的协同作用。

图9为不同PTW@HBPSi添加量下TPA复合材料的TPA复合材料表面的磨痕形貌。从图9a中,TPA-0磨痕表面可见周期性蓝绿色条纹。随着PTW@HBPSi的加入(如TPA-3, TPA-5),蓝绿色条纹逐步弱化,表面颜色趋于均匀,表明磨痕平整度提升、磨损行为更均一,体现出PTW@HBPSi对复合材料耐磨性能的强化作用。然而,当PTW@HBPSi含量进一步上升,图9f中的TPA-7则表现出大面积蓝色凹陷(负高度),说明磨损加剧,形成深沟槽且伴随局部严重磨损。

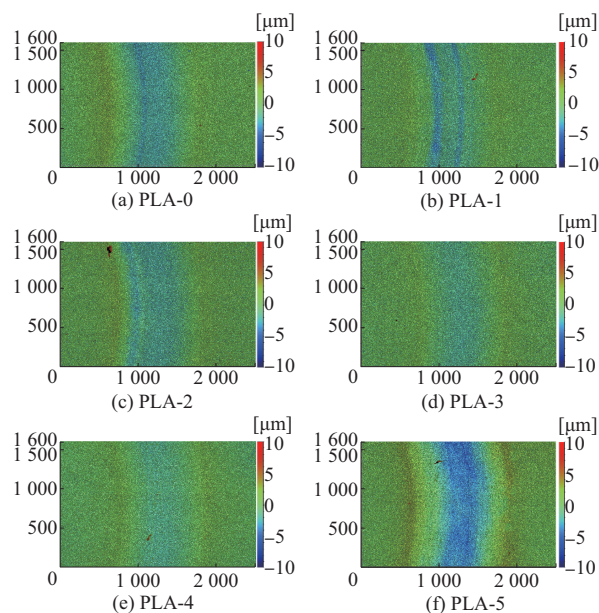


图9 TPA/PTW@HBPSi复合材料磨痕图像

Fig. 9 Images of worn surfaces of TPA/PTW@HBPSi composites

3 结论

采用缩聚法制备了HBPSi,并以此改性PTW的表面,得到PTW@HBPSi。再经熔融共混制备了一系列不同PTW@HBPSi含量的TPA复合材料。系统表征了复合材料的微观形貌、热稳定性、力学性能、动态力学性能及摩擦性能后,得出以下结论。

(1) HBPSi成功修饰于PTW表面,构建了稳定的有机-无机界面过渡层。该界面层有效抑制了PTW团聚,使其在TPA基体中实现均匀分散。同时,通过端氨基与TPA分子链酰胺键的氢键作用,使得PTW@HBPSi与TPA基体有着良好的界面结合特性。

(2)随着PTW@HBPSi含量的增加,复合材料的储能模量和损耗模量逐步提升,损耗因子略有波

动,但复合材料表现出更宽的阻尼温域,表明其吸收振动能量的能力显著增强。

(3) PTW@HBPSi作为增强相,通过界面应力传递有效负载基体变形,可以有效提升TPA复合材料的拉伸性能。当PTW@HBPSi质量分数为3%时,复合材料展现出最优的拉伸性能,拉伸强度为49.9 MPa,断裂伸长率为286.0%,相较纯TPA分别提升了16%和22.9%。

(4) PTW@HBPSi的加入可以有效降低TPA复合材料的COF和磨损率。当PTW@HBPSi质量分数5%时,COF和磨损率分别为0.297和 $9.7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,表现出优异的抗磨损能力。

综上,通过制备的PTW@HBPSi,增强了PTW与TPA基体的界面相容性,强化了应力传递效率,显著提升了复合材料的力学、阻尼及摩擦磨损综合性能。上述研究为TPA在汽车减震密封件、电子连接器及工业耐磨传动部件等领域的工程化应用提供了新思路与技术支持。

参考文献

- [1] TANG J X, GONG S, ZHAO B, et al. Biobased thermoplastic polyamide elastomers: Preparation, properties, and applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(8): 3 465–3 482.
- [2] GONG S, ZHAO S K, CHEN X Y, et al. Thermoplastic polyamide elastomers: Synthesis, structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12). DOI: 10.1002/mame.202100568.
- [3] 李轩, 周德东, 何瑜, 等. 六钛酸钾晶须改性环氧有机硅树脂的抗烧蚀性能[J]. 复合材料科学与工程, 2024(5): 30–35.
LI Xuan, ZHOU Dedong, HE Yu, et al. Ablation resistance of potassium hexafluorotitanate whisker-modified epoxy silicone resin[J]. Composites Science and Engineering, 2024(5): 30–35.
- [4] 温浩宇, 吴波, 高灵强, 等. 晶须增强PET复合材料的增韧改性研究[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(7): 18–21.
WEN Haoyu, WU Bo, GAO Lingqiang, et al. Study on toughening modification of whisker reinforced PET composite materials[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2023, 49(7): 18–21.
- [5] CHEN Z, ZHOU K K, JI Z J, et al. Study of the tribological properties of modified potassium titanate whisker-reinforced resin-based friction composites[J]. Tribology Transactions, 2024, 67(2): 348–358.
- [6] MUN H J, KIM J I, NAM K D, et al. Functionalized hexagonal-shaped potassium titanate/PA66 composite for improved wear resistance[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(7): 3 959–3 971.
- [7] 郑夏莲, 马元好. 六钛酸钾晶须制备及在尼龙6中应用[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 140–144.
ZHENG Xialian, MA Yuanhao. Preparation of potassium hexatitanate whisker and its application in nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 140–144.
- [8] 霍俊昊, 何美凤. 六钛酸钾晶须对摩擦材料的影响及磨损机制[J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(4): 8–16.
HUO Junhao, HE Meifeng. Effect of potassium hexatitanate whiskers on friction materials and wear mechanism[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2020, 41(4): 8–16.
- [9] WU W, TANG Z J, ZHAO H, et al. Construction of surface-functionalized hexagonal boron nitride flakes for unsaturated polyesters resin composites with improved tribological properties under seawater condition[J]. Composites Communications, 2023, 43. DOI: 10.1016/j.coco.2023.101738.
- [10] WU J C, LIANG X H, YU L, et al. Facile construction of hyperbranched polyphenylsiloxane-modified epoxy resins with excellent low dielectric properties for electronic packaging[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(23): 14 648–14 659.
- [11] YUAN J S, HUANG X Y, WANG R, et al. Remarkable mechanical performance at low temperatures of hydroxy-terminated polybutadiene enhanced by hyperbranched polysiloxane[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(16): 14 337–14 352.
- [12] DU Y F, WEN B L, SHU R L, et al. Potassium titanate whiskers on the walls of cordierite honeycomb ceramics for soot catalytic combustion[J]. Ceramics International, 2021, 47(24): 34 828–34 835.
- [13] MU B, JIANG Z Y, YANG B P, et al. Tribological and mechanical properties of PBT composites with microcapsules and potassium titanate whiskers[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(3): 490–499.
- [14] LU P, ZHAO Z Y, XU B R, et al. A novel inherently flame-retardant thermoplastic polyamide elastomer[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122278.
- [15] WANG X C, SONG R F, CHEN Y J, et al. Mechanical properties of polypropylene by diversely compatibilizing with titanate whiskers in composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 164: 103–109.
- [16] TENG X, WEN L F, LV Y X, et al. Effects of potassium titanate whisker and glass fiber on tribological and mechanical properties of PTFE/PEEK blend[J]. High Performance Polymers, 2018, 30(6): 752–764.
- [17] FU X B, ZHANG T, YANG J C, et al. Structures and properties of newly synthesized semi-aromatic polyamide thermoplastic elastomers[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(34): 4 980–4 991.