

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.003

混杂纤维/POE-g-MAH 复合增强 PA66 耐磨材料*

牛永平¹, 刘任晖^{1,2}, 杜三明¹, 汪小伟¹

(1. 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, 河南洛阳 471023;

2. 平顶山华邦工程塑料有限公司, 河南平顶山 467000)

摘要:采用双螺杆挤出机制备聚酰胺 66 (PA66)/碳纤维/玻璃纤维材料和 PA66/碳纤维材料, 另外加入相容剂马来酸酐接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH) 来改善相界面的相容性, 同时评价其力学性能和摩擦磨损性能。结果表明: 在碳纤维增强 PA66 材料的研究过程中引入玻璃纤维可降低最高界面温度并且使摩擦系数降低, 有助于改善 PA66 材料的摩擦学性能, 共混物的摩擦过程以磨粒磨损和粘着磨损为主。此外, 在添加玻璃纤维后, 15% 混杂纤维填充比 15% 碳纤维单独填充的 PA66 材料拉伸强度提高 9.89%, 冲击强度提高 34.02%; 而添加 20% 混杂纤维与 20% 碳纤维单独填充的 PA66 材料相比, 拉伸强度提高了 71.65%, 冲击强度提高了 26.23%。

关键词: 聚酰胺 66; 混杂纤维; 玻璃纤维; 碳纤维; 力学性能; 摩擦磨损性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0012-05

Hybrid Fiber Reinforced PA66 Wear Resistant Composite with POE-g-MAH

Niu Yongping¹, Liu Renhui^{1,2}, Du Sanming¹, Wang Xiaowei¹

(1. National Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Luoyang 471023, China;

2. PingDingShan Huabang Engineering Plastics Co.LTD, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: Polyamide 66 / carbon fiber (CF) / glass fiber blend (GF) and polyamide 66 / CF blend were prepared by twin screw extrusion, and the maleic anhydride grafted polyolefin elastomer (POE-g-MAH) was added to improve the compatibility of the phase interface. Meanwhile, mechanical properties and friction properties of the blends were evaluated. The results show that GF can reduce the maximum interfacial temperature and the friction coefficient during the study of polyamide 66 / CF materials, helpful to improve the tribological properties of PA66 / CF materials. The friction of the blends is mainly abrasive wear and adhesive wear. In addition, after adding GF, tensile strength (15% hybrid fiber blend) increase by 9.89%, impact strength increase by 34.02%; otherwise tensile strength with 20% hybrid fiber increase by 71.65%, and impact strength increase by 26.23%.

Keywords: polyamide 66; hybrid fiber; glass fiber; carbon fiber; mechanical property; friction and wear property

聚酰胺类材料是目前应用量最大的一类通用工程塑料, 其中聚酰胺 66 (PA66) 因其具有良好力学性能、自润滑性、抗冲击性、耐温性, 在工业应用的范围特别广泛: 常被应用在机械行业、电子电器、接插件^[1]、铁路扣件^[2-3]、采油设备^[4-5]、纺织设备等各个方面^[6]。纯 PA66 因其自身分子链上的酰胺基极性较强而导致材料吸水性强^[4], 做出的注塑产品也存在翘曲变形的情况, 解决材料的尺寸稳定性、提高耐热性, 提升材料的整体性能通常要添加一些特殊填料来实现。经过测试: PA66 的拉伸强度为 60 ~ 73 MPa, 冲击强度为 5.68 ~ 7.26 kJ/m², 而玻璃纤维 (GF) 增强 PA66 材料的拉伸性能提高了 104%, 冲击强度提高了 115%, 后者的力学性能提升明显, 应用更加广泛。加工 PA66 的传统方法通常是控制好适当的温度和转速、喂料量, 将混合均匀后的材料

送入单螺杆或双螺杆挤出机挤出造粒。

碳纤维 (CF) 是一种含碳量较高有机纤维经高温处理煅烧处理得到的石墨纤维材料。其具有高强度、导热率高、导电性强、密度小, 既可以作为工程材料又可以用作柔软的纤维, 被广泛应用在航空航天、体育、工业、建筑、能源和医疗卫生领域^[7-9], 西格里集团联合巴斯夫公司已研究出具有活性的聚酰胺/碳材料系统, 被应用在汽车行业^[10]。CF 优异的导电性表现在: 电阻率为 $7.75 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1} \Omega \cdot m$, 常被用来做导电材料^[8], 应用前景广阔。但 CF 的价格较高, 因此研究导电材料的成本极为高昂, 若

* 国家自然科学基金项目 (51175149), 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目 (SKLTKF15B02)

联系人: 牛永平, 副教授, 主要从事聚合物材料摩擦学的研究

收稿日期: 2016-12-04

将 CF 和 GF 混合填充 PA66, 不仅 GF 可以部分弥补 CF 材料的融合缺陷, 而且可制备出力学性能良好的导电材料, 并且降低了材料的成本。为了改善 CF, GF 与 PA66 基体的相容性, 笔者以马来酸酐接枝聚烯烃弹性体 (POE-g-MAH) 作为相容剂^[3,11], 再对 CF 进行酸化处理^[12], 最后利用双螺杆挤出加工制得所需的材料, 研究的材料既降低了成本, 又实现了材料的导电化, 材料的综合性能也得到提升。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GF : 988A, 线密度 2000 tex, 纤维直径 14 μm , 中国巨石玻纤有限公司;

CF : T300, $\rho=1.76\text{ g/cm}^3$, 上海石化有限公司;

POE-g-MAH : 接枝率为 1.35%, 熔体流动速率为 5.0 g/10 min, 平顶山华邦工程塑料有限公司;

抗氧剂: Irganox1010, 德国巴斯夫公司;

PA66 树脂: EPR27, 神马工程塑料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向平行双螺杆挤出机: KTE20 / 500-4-40 型, 南京柯尔克挤出装备有限公司;

塑料注射成型机: HDX78 型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

多功能摩擦磨损试验机: UMT-2 型, 美国 CETR 公司;

三维表面轮廓仪: uSurf 型, 德国 NanofocusAG 公司;

悬臂梁摆锤冲击试验机: ZBC1251-2 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

万能材料试验机: HZ-1003 型, 上海恒准仪器科技有限公司;

高分辨场发射扫描电子显微镜 (FESEM) : SU801 JSM-5610LV 型, 日本日立株式会社。

1.3 制备工艺

(1) 材料的预处理。

配置浓硫酸和浓硝酸混合酸液, 将 CF 放入在 65℃ 下酸化 30 min, 将取出的 CF 表面酸液中和过后进行干燥。对 GF 表面用 KH560 偶联剂进行处理, 以增加 GF 和 PA66 基体间的结合强度。对 PA66 原料进行干燥处理, 在 140℃ 下烘干 12 h。

(2) 复合材料制备。

将 PA66 以及 POE-g-MAH、抗氧剂等助剂在高速混合机中混合, 混合时间为 30 s。采用共混熔融

挤出的方法, 温度区间设置在 260~275℃ 之间, 螺杆转速设置在 350 r/min, 电机频率设置在 24 Hz, 送入双螺杆挤出机中, 并且从侧喂料口将 CF, GF 以 1 : 2 比例加入或单独喂入 CF, 最后挤出制得混杂纤维填充 PA66 和 CF 填充 PA66 材料。

(3) 复合材料的纤维含量测定。

将制得的混杂纤维填充 PA66 和 CF 填充 PA66 材料用马弗炉 (温度 600℃) 完全煅烧, 测定煅烧前后的质量变化情况, 确定出纤维添加的质量。

1.4 性能测试

(1) 力学性能。

力学性能测试分为拉伸性能和冲击性能测试以及断裂伸长率三个方面, 测试条件参照 ISO527-2-2012 和 ISO1802000 标准进行, 其中冲击样条的尺寸: 长 80.0 mm, 宽 10.0 mm, 厚 4.0 mm, 缺口剩余宽度 8 mm; 拉伸样条的尺寸: 长 165.0 mm, 宽 10.0 mm, 厚 4.0 mm, 标距: 50.0 mm。测试时每种样条测试 5 次, 最终结果取平均值。

(2) 摩擦学性能。

采用多功能摩擦磨损试验机对纤维填充 PA66 材料进行摩擦磨损试验, 选取测试条件如表 1 所示, 对磨材料是 GrCr15 钢, 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。

表 1 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	1 000	40

(3) FESEM 分析。

用 FESEM 观察纤维填充 PA66 材料的拉伸断面和冲击断面的形貌特征, 并且观察摩擦时对偶面的表面形貌和转移膜的形态。

2 结果与讨论

CF 单独填充和 GF / CF 混合填充 (混合比例为 2 : 1) PA66 原料配比及 CF 质量分数见表 2。

表 2 PA66 复合材料原料配比及 CF 质量分数

试样编号	原料组成	原料配比	CF 质量分数 / %
1 [#]	PA66 / POE-g-MAH10 / CF	85 / 10 / 5	5
2 [#]	PA66 / POE-g-MAH / CF	80 / 10 / 10	10
3 [#]	PA66 / POE-g-MAH / CF	75 / 10 / 15	15
4 [#]	PA66 / POE-g-MAH / CF	70 / 10 / 20	20
5 [#]	PA66 / POE-g-MAH / 混杂纤维	85 / 10 / 5	1.7
6 [#]	PA66 / POE-g-MAH / 混杂纤维	80 / 10 / 10	3.3
7 [#]	PA66 / POE-g-MAH / 混杂纤维	75 / 10 / 15	5.0
8 [#]	PA66 / POE-g-MAH / 混杂纤维	70 / 10 / 20	6.7

2.1 CF和混杂纤维对PA66材料力学性能的影响

图1是CF含量不同时PA66/CF材料的缺口冲击强度和拉伸强度。拉伸强度和冲击强度变化趋势基本一致,在15%处达到最大值,后随CF含量增加而降低,在15%CF填充情况下复合材料拉伸强度达92.82 MPa,冲击强度达到9.23 kJ/m²。由于POE-g-MAH的加入,增强相(CF)和基体相(PA66)之间的结合强度有所改善,POE-g-MAH被证实可有效抑制冲击时基体裂纹扩展^[1],提高耐冲击性。在5%~15%阶段,复合材料的拉伸强度和冲击强度是同步增加的,CF的加入既起到了增强的作用又起到了改善韧性的作用,与其他无机纤维填料相比,它的优越性在于:使复合材料的拉伸强度和冲击强度同步改善。但CF含量继续增加时,拉伸和冲击性能随之下降,这可能由于材料内纤维和基体的之间不能形成较好的界面,基体对纤维的包裹性不好。

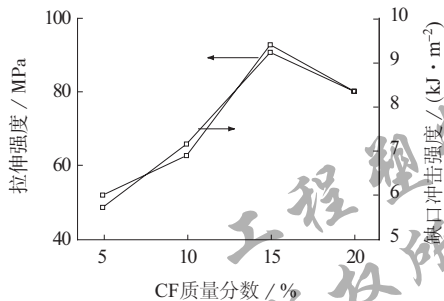


图1 不同CF含量时PA66/CF复合材料的力学性能

图2为不同混杂纤维含量时PA66/GF/CF复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度。

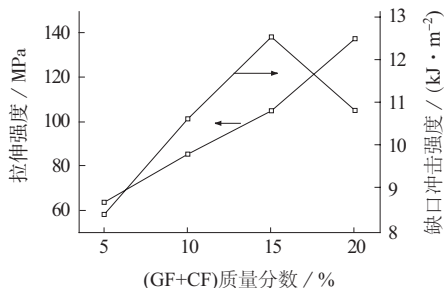
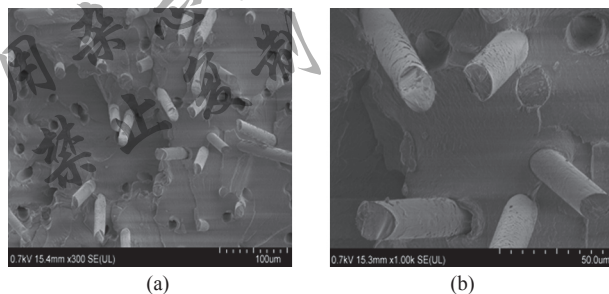


图2 不同混杂纤维含量时PA66/GF/CF复合材料的力学性能

在图2中,随着混杂纤维含量的增加,PA66/GF/CF复合材料的拉伸强度和冲击强度变化趋势不同:其中拉伸强度在纤维量为20%时达到最大值137.75 MPa,冲击强度在纤维量为15%时已基本达到最大值12.37 kJ/m²。比较同质量分数的混杂纤维和CF填充PA66材料,15%混杂纤维填充比15%CF单独填充PA66材料的拉伸强度提高9.89%,冲击强度提高34.02%;而添加20%混杂纤维

与20%CF单独填充PA66材料相比,拉伸强度提高了71.65%,冲击强度提高了26.23%。在混杂纤维5%~15%阶段,复合材料的性能表现出单CF填充的特点即拉伸强度与冲击强度同步上升,但在15%~20%阶段随着混杂纤维含量的增加,PA66/GF/CF复合材料的性能表现出GF填充的特点即拉伸强度与冲击强度变化趋势相反。

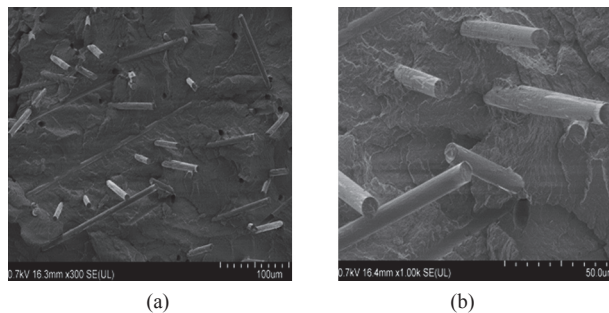
图3为PA66/CF复合材料断口形貌SEM照片,从图3可看出纤维从中拔出,留下规则、光滑的孔洞,纤维与基体之间作用力较弱,此外图3b中基体对CF的包裹性不好,相界面分离情况比较明显,随着外力增加,造成基体/纤维界面处出现应力集中,应力集中会导致形成裂纹进一步扩展,最终断裂,对于纤维含量高的情况更为明显。这很可能是CF制备时的表面处理的问题造成CF不能与PA66基体紧密结合。相比于GF,CF的结合性要差许多。



放大倍数: a—×300; b—×1000

图3 PA66/CF复合材料断口形貌SEM图

图4为PA66/GF/CF复合材料断口形貌SEM图。由图4可知,CF和GF埋于基体中,图4b中基体与纤维之间的相界面不明显,纤维大部分都是拔断而不是拔出,树脂与纤维包裹情况较好,彼此之间缝隙不明显。此外在图4a中可看到两种纤维的分散方式不同,有些深埋在基体中,有些则随着断口方向伸出,有些深埋在基体中的纤维也能起到增加材料整体强度和韧性的作用^[13]。



放大倍数: a—×300; b—×1000

图4 PA66/GF/CF复合材料断口形貌SEM图

2.2 CF 和混杂纤维对复合材料摩擦学性能的影响

图 5 是不同 CF 含量时 PA66 /CF 复合材料摩擦系数和最高界面温度。在 CF 和 POE-g-MAH 混合填充的情况下常存在磨粒磨损和粘着磨损。随着 CF 含量的增加,摩擦系数逐渐增加,最高界面温度在 CF 20% 时达到最高值 138℃,但温度较高时会造成基体软化,粘着磨损加剧,不利于提高耐磨性。图 6 是 GF 和 CF 混合填充(填充比例 2 : 1)时不同纤维含量下 PA66 材料的摩擦系数和最高界面温度曲线。由图 6 可知,摩擦系数也随纤维添加量的增加而增加,但摩擦系数整体仍低于单独 CF 填充时,并且最高界面温度也低于单独 CF 的情况,说明 GF 的加入有助于降低界面温度和摩擦系数。

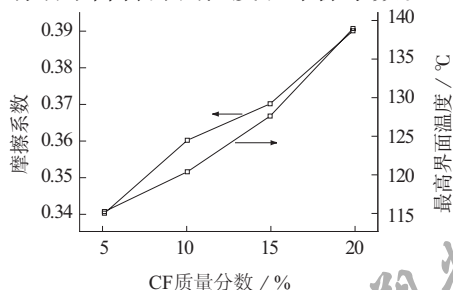


图 5 不同 CF 含量时 PA66 /CF 材料摩擦系数和最高界面温度

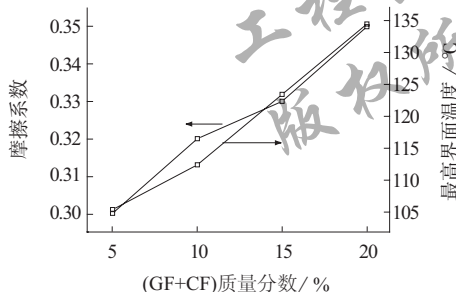
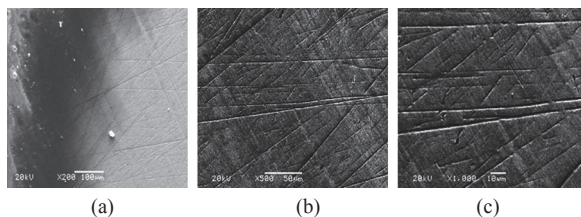


图 6 不同混杂纤维含量时 PA66 /GF /CF 材料摩擦系数和最高界面温度

图 7 是 PA66 /CF 复合材料对磨销表面形貌,对磨表面有一层薄的转移膜,由图 7b 可看到,原始销表面许多凹槽并且磨屑粘附较少,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,随着 CF 含量增加,磨粒磨损加剧。

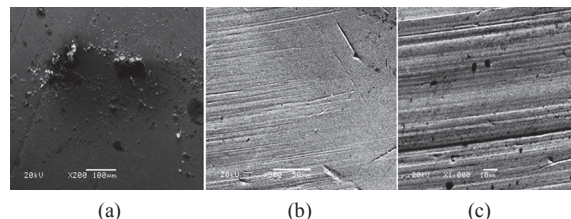


放大倍数: a— $\times 200$; b— $\times 500$; c— $\times 1000$

图 7 PA66 /CF 复合材料对磨销表面形貌 SEM 图

图 8 是 PA66 /GF /CF 复合材料对磨销表面形貌,图 8a 中有许多细碎的磨屑,并且形成转移膜较

厚且均匀,图 8b 中销表面有沿摩擦方向的沟痕,表面较为平整,并且原始销表面形貌被转移膜覆盖。



放大倍数: a— $\times 200$; b— $\times 500$; c— $\times 1000$

图 8 PA66 /GF /CF 复合材料对磨销表面形貌 SEM 图

3 结论

(1) 混杂纤维和 POE-g-MAH 填充 PA66 时,力学性能与单 CF 相比有明显提高:在相同 15% 含量时,材料的拉伸性能提高了 9.89%,材料的冲击强度提高了 34.02%。CF 的加入不仅提高了材料的强度而且提高了材料的韧性,其拉伸强度和冲击强度随着加入纤维的含量的增加而增加。混杂纤维在纤维量低时表现出 CF 的特点,而在纤维加入量大于 15% 时,则表现出 GF 拉伸强度和冲击强度变化相反的特点。

(2) CF 填充 PA66 时,与基体 PA66 的结合强度比不上 GF,纤维从基体拔出的情况明显,而混杂填充时,此种情况有所改善。

(3) 纯 PA66 干摩擦因数在 0.3~0.4 之间,以粘着磨损为主。加入 CF 后,其摩擦系数和最高界面温度随加入纤维量的增加而增加,高的界面温度易造成基体软化,不利于提高材料耐磨性。引入 GF 后,材料的摩擦系数和最高界面温度都有所降低,比起单 CF 填充更有利于减少摩擦。

(4) CF 和混杂纤维填充材料对摩面表面形貌不同:CF 材料对摩面表面转移膜薄且磨屑粘附表面较少,表面可见原始表面。混杂增强材料对摩面表面转移膜较厚且均匀,表面粘附细碎的磨屑较多。

参考文献

- [1] 别明智. 高含量玻纤增强尼龙 66 的制备及性能研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(12): 111-114.
Bie Mingzhi. Study on preparation and properties of high content of glass fiber reinforced nylon 66 [J]. China Plastics Industry, 2014, 42 (12): 111-114.
- [2] 常杰, 赵睦安, 高卫峰, 等. 不同增韧体系对 PA66 挡板座低温使用性能的影响 [J]. 塑料助剂, 2015(1): 44-48.
Chang Jie, Zhao Qian, Gao Weifeng, et al. Effect of different toughening systems on PA66 Baffle block performance in Low temperature [J]. Plastics Additives, 2015(1): 44-48.
- [3] 张远庆, 常杰, 乔立军, 等. 原材料对铁路扣件绝缘轨距块低温性

- 能的影响研究[J]. 铁道建筑, 2015(2):129-133.
- Zhang Yuanqing, Chang Jie, Qiao Lijun, et al. Research on impacts of different material on the low temperature performance of Railway fastener insulation gauge block[J]. Railway Construction, 2015 (2):129-133.
- [4] 王晓刚, 范伟光, 李红今, 等. 混杂纤维增强 PA66 复合材料扶正器的研究[J]. 工程塑料应用, 2015(1):30-34.
- Wang Xiaogang, Fan Weiguang, Li Hongjin, et al. Investigation on hybrid fiber reinforced PA66 composite centralizer[J]. Engineering Plastics Application, 2015(1):30-34.
- [5] 别明智, 李又兵, 梁全才, 等. 矿用碳纤维复合尼龙 6 叶轮材料的研制[J]. 塑料工业, 2013, 41(12):66-68.
- Bie Mingzhi, Li Youbing, Liang Quancai, et al. Research on mining impeller composite material of nylon 6 and carbon fiber[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):66-68.
- [6] 张学锋, 何杰, 邵军, 等. 导热尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014(5):34-37.
- Zhang Xuefeng, He Jie, Shao Jun, et al. Study on preparation and properties of thermally conductive nylon 66 Composites [J]. Engineering Plastics Applications, 2014 (5):34-37.
- [7] 周少锋. 碳纤维 / 尼龙 6 复合材料的改性与摩擦磨损特性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- Zhou Shaofeng. Research on modification and friction and wear properties of carbon fiber / nylon 6 Composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [8] 陈显明. 碳纤维的性能、发展及应用研究进展[J]. 印染助剂, 2015, 32(7):1-4.
- Chen Xianming. Research progress on properties, development and application of carbon fiber[J]. Printing And Dyeing Auxiliaries, 2015, 32(7):1-4.
- [9] 邓爵安, 郝源增. 碳纤维改性热塑性树脂研究进展[J]. 广州: 广州化工, 2015(8):22-24.
- Deng Juan, Hao Yuanzeng. Research progress on modified thermoplastic resin with carbon fibre[J]. Guangzhou: Guangzhou Chemical Industry, 2015(8):22-24.
- [10] 晓阳. 西格里联合巴斯夫完成创新聚酰胺碳纤维复合系统研究[J]. 国外塑料, 2015, 33(3):62-63.
- Xiao Yang. BASF and SGL Group on the way to reactive polyamidecarbon fibre composites[J]. Foreign Plastics, 2015, 33 (3):62-63.
- [11] 胥成. 马来酸酐接枝 POE 的制备及其对塑料增韧增容研究 [D]. 上海: 上海大学, 2006.
- Xu Cheng. Preparation of POE grafted with maleic anhydride and study on plastic toughening and increasing capacity[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006.
- [12] 张显果, 孙春燕, 朱帅甫, 等. CF 表面处理对 PA66 / CF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2014(8):82-86.
- Zhang Xianguo, Sun Chunyan, Zhu Shuaifu, et al. Impact of surface modification of carbon fiber on properties of PA66 / CF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014(8):82-86.
- [13] 李涛, 诸静, 郝旭峰, 等. 碳纤维增强复合材料高韧性化技术及应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(1):33-36.
- Li Tao, Zhu Jing, Hao Xufeng, et al. High toughened technology and applied research on carbon fiber reinforced composites[J]. Aerospace Materials Technology, 2015, 45 (1):33-36.

(上接第 5 页)

- Materials, 2002, 30(6):52-53.
- [5] 冯美平, 吴雷. 耐热性聚酰胺新品种 PA9T[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(2):58-60.
- Feng Meiping, Wu Lei. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [6] 曹民, 章明秋, 黄险波, 等. 聚对苯二甲酰癸二胺的合成与表征[J]. 石油化工, 2008, 37(7):714-717.
- Cao Min, Zhang Mingqiu, Huang Xianbo, et al. A new heat-resisting polyamide PA9T[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(2):58-60.
- [7] Werpy T., Petersen G. Top value added chemicals from biomass[J]. Nato Advanced Science Institutes, 2004, 1(2):263-275.
- [8] Sillion B. Aromatic and heterocyclic polymers -What future?[J]. High Performance Polymers, 1999, 11(4):417-436.
- [9] Hopff H, Krieger A. Über polyamide aus heterocyclischen dicarbonsäuren[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1961, 47(1):93-113.
- [10] Fehrenbacher U, Grosshardt O, Kowollik K, et al. Synthese und charakterisierung von polyestern und polyamiden auf der basis von furan-2,5-dicarbonsäure[J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 81:1 829-1 835.
- [11] Wroblewska A, Zych A, Thiyagarajan S, et al. Towards sugar-derived polyamides as environmentally friendly materials[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6:4 133-4 143.
- [12] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: A tribute to furan excellency[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6:5 961-5 983.
- [13] Yutaka K, Miura T, Matsuda K, et al. Polyamide compound and molded article thereof: WO 2012 / 132 792 A1[P]. 2012-10-04.
- [14] Grosshardt O, Fehrencacher U, Kowollik K, et al. Synthese und charakterisierung von polyestern und polyamiden auf der basis von furan-2,5-dicarbonsäure[J]. Chemie Ingenieur Technik, 2009, 81(11), 1 825-1 839.
- [15] Hopff H, Kreiger A. Über decarboxylierung und dissoziation heterocyclischer dicarbonsäuren[J]. Helvetica Chimica Acta, 1961, 44(4):1 058-1 063.