

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.002

液体润滑剂改性 MCPA6 复合材料的研究^{*}

喻敏¹, 李笃信¹, 游一兰¹, 吴谓¹, 邓鑫²

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 研究了液体石蜡和 H201 甲基硅油两种液体润滑剂对浇铸尼龙 6(MCPA6) 的力学性能及摩擦磨损性能的影响, 探讨了 MCPA6 复合材料的摩擦磨损机理。结果表明, 液体石蜡和 H201 甲基硅油均能明显改善 MCPA6 复合材料的摩擦磨损性能, 且液体石蜡改善效果更佳。当液体石蜡含量为 9% 时, MCPA6 复合材料摩擦系数低达 0.037, 磨损率低达 $0.193 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 分别比纯 MCPA6 降低了 84%, 96%; 复合材料的拉伸强度略有降低, 断裂伸长率、冲击强度均得到提高。

关键词: 液体润滑剂; MCPA6; 力学性能; 摩擦系数; 磨损率

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0008-05

Study on Liquid Lubricant Modified MCPA6

Yu Min¹, Li Duxin¹, You Yilan¹, Wu Wei¹, Deng Xin²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: The influence of liquid paraffin and H201 dimethyl silicone fluid on mechanical and friction and wear properties of monomer casting nylon 6 (MCPA6) was studied. The mechanism of friction and wear of MCPA6 composites were analyzed. The results show that both liquid paraffin and H201 dimethyl silicone fluid can significantly improve friction and wear properties of MCPA6 composites, and liquid paraffin has better effect. When the content of liquid paraffin is 9%, the coefficient of friction of MCPA6 composite is 0.037, and the wear rate is $0.193 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, which reduce by 84% and 96% compared with pure MCPA6 respectively. The composite has slightly lower tensile strength, and the fracture elongation and impact strength are all increased.

Keywords: liquid lubricant; MCPA6; mechanical properties; friction coefficient; wear rate

浇铸尼龙 6(MCPA6) 是采用阴离子快速聚合方法和浇铸成型工艺制造的综合性能优异的工程塑料, 被广泛应用于机械、纺织、石油化工及国防工业等领域^[1-5]。但纯 MCPA6 在高负荷下使用时自润滑性、耐磨损性不佳, 磨损率较大; 此外, 纯 MCPA6 干摩擦系数偏高, 难以满足在完全无油润滑条件下工作的要求, 这些不足限制了它的应用。虽然添加 MoS₂、石墨等固体润滑剂可以改善纯 MCPA6 的摩擦磨损性能, 但有时效果仍不十分理想。

在 MCPA6 基体中加入适量的液体润滑剂, 经加工制成均匀一体的减磨自润滑复合材料。该材料除保持了纯 MCPA6 及固体润滑剂改性 MCPA6 的质量轻、强度高、工艺简单、耐化学腐蚀等优点外, 其自润滑性能及耐磨性得到了很大改善^[6-11]。目前广泛使用的液体润滑剂主要有白矿物油、工业润滑油、

硅脂等。笔者采用液体石蜡和 H201 甲基硅油作为液体润滑剂, 研究它们对 MCPA6 复合材料的力学性能及摩擦性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺: 工业级, 国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化钠 (NaOH): 分析纯, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司;

二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI): 工业级, 拜耳材料科技 (中国) 有限公司;

液体石蜡: 化学纯, 长沙市湘科精细化工厂;

^{*} 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51203193)

联系人: 李笃信, 教授, 主要从事聚合基摩擦材料的研究

收稿日期: 2013-08-06

H201 甲基硅油:工业级,杭州思力有机硅厂。

1.2 主要设备与仪器

真空干燥箱:DZ-1A 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

电子天平:Scout SE 型,奥豪斯仪器(上海)有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW 型,济南试金集团有限公司;

简支梁摆锤冲击试验机:XJJ-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

多功能微摩擦磨损测试仪:UMT-3 型,美国 CERT 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6363LV 型,日本 JEOL 公司;

电子分析天平:JA 2003 型,精度为 0.1 mg,沈阳朝阳衡器厂;

模具:自制。

1.3 复合材料的制备

将适量的液体润滑剂(液体石蜡或 H201 甲基硅油)加入熔融的己内酰胺单体中,在 130℃下抽真空(真空度为 0.09 Pa)15 min,然后解除真空,加入适量的 NaOH,继续在 130℃下抽真空 20 min,解除真空后,加入适量的 MDI,搅拌均匀后迅速倒入已预热好的不锈钢模具中,在真空干燥箱中保持 175℃恒温聚合 30 min,待模具缓慢冷却至室温后脱模。MCPA6 复合材料制备工艺流程如图 1 所示。将相同质量含量的液体石蜡或 H201 甲基硅油改性 MCPA6,进行性能对比试验研究,试样配方见表 1。

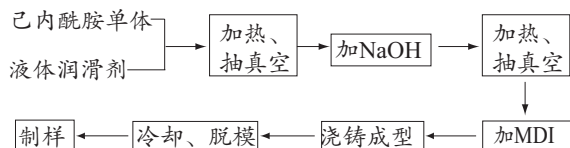


图1 MCPA6 复合材料的制备工艺流程

表1 试样配方

试样编号	组分	液体润滑剂质量分数/%
1 [#]	MCPA6	0
2 [#]	MCPA6 / 液体润滑剂	3
3 [#]	MCPA6 / 液体润滑剂	6
4 [#]	MCPA6 / 液体润滑剂	9

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006,在微机控制电子万能试验机上进行测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008,在简支梁摆锤冲击试验机上进行测试;

摩擦磨损性能按 GB/T 3960-1983,在多功能微摩擦磨损测试仪上进行测试。测试条件如下:载荷 40 N,转速 1000 r/min,时间 120 min,干摩擦滑动,对偶件 $\Phi=9.5$ mm 的铬钢球,硬度为 HRC62,试样尺寸为 30 mm×25 mm×15 mm。材料磨损率按公式(1)计算。

$$w = \frac{B}{Ld} \left[\frac{\pi r^2}{180} \sin^{-1} \left(\frac{b}{2r} \right) - \frac{b}{2} \sqrt{r^2 - \frac{b^2}{4}} \right] \quad (1)$$

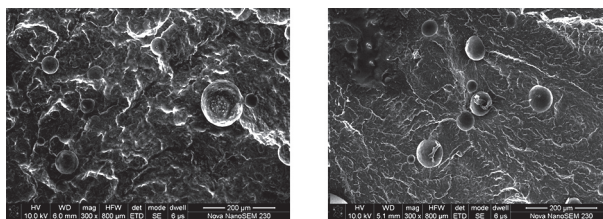
式中: w 为磨损率,mm³/N·m; B 为磨痕长度,10 mm; L 为载荷,N; d 为总滑动距离,m; r 为摩擦用钢球半径,mm; b 为磨痕宽度,mm。

试样的摩擦磨损表面形貌利用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 液体润滑剂在 MCPA6 复合材料中的分散

液体润滑剂的分散程度对 MCPA6 复合材料的力学性能和摩擦磨损性能起决定作用。在快速聚合反应过程中,均匀分散在熔融单体中的液体润滑剂被“冻结”成细小液滴,均匀稳定地分布于 MCPA6 基体中。图 2a、图 2b 分别为含 6% 液体石蜡和 6% H201 甲基硅油改性 MCPA6 复合材料的液氮脆断面的 SEM 照片。由图 2a 可知,液体石蜡在基体中分散比较均匀,摩擦过程中液体石蜡逐渐渗出,从而形成连续的含油润滑膜;由图 2b 可知,H201 甲基硅油在局部相对聚集,分散不够均匀,摩擦过程中难以形成连续的含油润滑膜。



(a)

(b)

a—MCPA6 / 6% 液体石蜡;b—MCPA6 / 6% H201 甲基硅油

图2 MCPA6 复合材料脆断面的 SEM 照片(×300)

2.2 液体润滑剂对 MCPA6 复合材料力学性能的影响

图 3 是采用液体石蜡或 H201 甲基硅油润滑剂,其含量不同时对 MCPA6 复合材料拉伸强度的影响。

从图 3 可知,纯 MCPA6 拉伸强度为 66.9 MPa,随着润滑剂含量的增加,MCPA6 复合材料的拉伸强度逐渐降低,而且 MCPA6 / 液体石蜡复合材料的拉伸强度下降速度相对较快,但下降幅度不大,当液体石蜡含量为 9% 时,复合材料拉伸强度比纯

MCPA6 下降 30%。

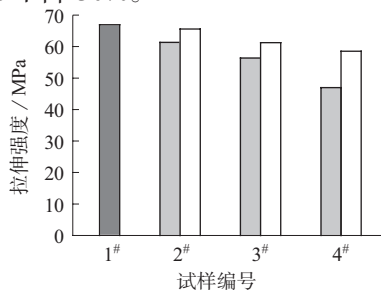


图3 液体润滑剂含量对 MCPA6 复合材料拉伸强度的影响

图4是分别采用液体石蜡或H201甲基硅油润滑剂进行对比,其含量不同时对MCPA6复合材料断裂伸长率的影响。由图4可知,在实验范围内,复合材料的断裂伸长率有不同程度提高。当液体润滑剂含量为6%时,复合材料的断裂伸长率达到最大,此时,MCPA6/液体石蜡复合材料和MCPA6/H201甲基硅油复合材料的断裂伸长率比纯MCPA6分别提高275%,90%。在液体润滑剂添加量小于6%时,MCPA6/液体石蜡复合材料的断裂伸长率大于MCPA6/H201甲基硅油复合材料,当添加量增大到9%时,MCPA6/液体石蜡复合材料的断裂伸长率略低于MCPA6/H201甲基硅油复合材料。

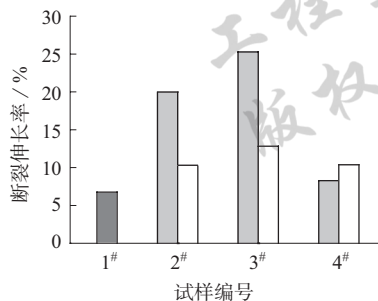


图4 液体润滑剂含量对 MCPA6 复合材料断裂伸长率的影响

图5是分别采用液体石蜡或H201甲基硅油润滑剂进行对比,其含量不同时对MCPA6复合材料缺口冲击强度的影响。

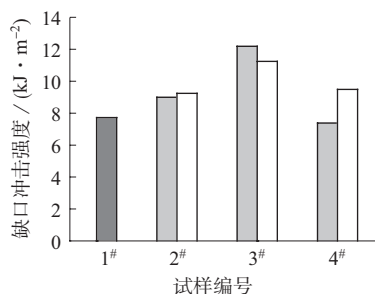


图5 液体润滑剂含量对 MCPA6 复合材料缺口冲击强度的影响

从图5可以看出,添加少量的液体润滑剂能够

不同程度地提高复合材料的缺口冲击强度,当液体润滑剂添加量为6%时,复合材料冲击强度达到最大,此时,MCPA6/液体石蜡复合材料与MCPA6/H201甲基硅油复合材料的缺口冲击强度分别比纯MCPA6提高了58%,46%。

综上所述,液体石蜡和H201甲基硅油均会影响复合材料的力学性能,且前者影响幅度大于后者。由图3~图5可见,加入液体润滑剂后复合材料的拉伸强度略微下降,断裂伸长率大幅度提高,缺口冲击强度也得到相当大提高。这主要是因为加入液体润滑剂后,复合材料分子链之间的距离和活动空间增大,分子链间的应力被削弱,分子链的移动性增加,从而使复合材料的塑性增加,最终导致复合材料的拉伸强度下降,断裂伸长率增加,且缺口冲击强度提高。此外,由于H201甲基硅油黏度较大,无法均匀分布在基体中,容易造成应力集中现象,而黏度较小的石蜡能均匀分散在基体中,使复合材料各部分均衡受力,故MCPA6/液体石蜡复合材料拥有更优良的力学性能。

2.3 液体润滑剂对 MCPA6 复合材料摩擦磨损性能的影响

图6、图7分别表示干摩擦条件下,采用液体石蜡或H201甲基硅油润滑剂,其含量不同时对MCPA6复合材料的摩擦系数和磨损量的影响。

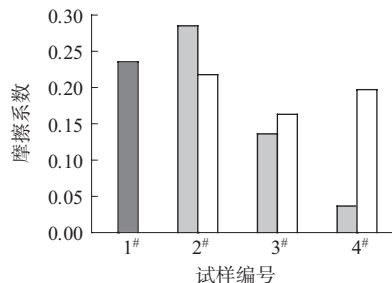


图6 液体润滑剂含量对 MCPA6 复合材料摩擦系数的影响

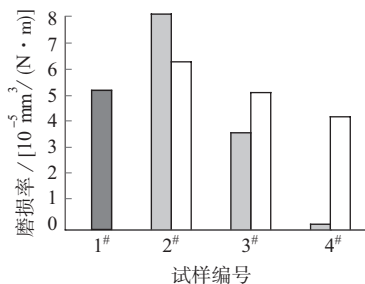


图7 液体润滑剂含量对 MCPA6 复合材料磨损率的影响

由图6、图7可以看出,随着液体润滑剂含量的增加,复合材料的摩擦系数和磨损率均呈现下降

趋势,且液体石蜡对基体材料摩擦磨损性能的改善效果更佳。当液体润滑剂含量为 3% 时, MCPA6 / 液体石蜡复合材料的摩擦系数和磨损率均比纯 MCPA6 大,而 MCPA6 / H201 甲基硅油复合材料的摩擦系数略有下降,但磨损率增大,这是因为液体润滑剂含量较低时,摩擦表面渗出的液体润滑剂较少,无法形成连续的润滑膜,而且加入液体润滑剂会降低复合材料表面硬度,破坏基体的连续性,从而导致复合材料的摩擦学性能没能得到改善。随着润滑剂含量增加至 6% 时,复合材料的摩擦系数和磨损量均小于 MCPA6。当液体润滑剂含量为 9% 时, MCPA6 / 液体石蜡复合材料的摩擦学性能明显优于 MCPA6 / H201 甲基硅油复合材料,其摩擦系数仅为 0.037,比纯 MCPA6 降低了 84%,磨损率为 $0.193 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \text{N} \cdot \text{m}$,比纯 MCPA6 降低了 96%,表现出很好的耐磨性。这是因为当液体石蜡含量较多 (9%) 时,液体石蜡能以细小液滴的形式均匀稳定地分布在基体中。这些液滴能在摩擦过程中持续释放液体石蜡,在摩擦表面形成连续的润滑膜,使复合材料摩擦系数降低,而摩擦系数越低,摩擦表面的温度升高速度越慢;另外,液体石蜡也能带走部分的摩擦热,从而抑制了表面熔融现象的发生,减轻了粘着磨损和变形现象,因此降低了复合材料的磨损。而由于 H201 甲基硅油黏度比液体石蜡大,当被添加至 MCPA6 中时, H201 甲基硅油无法像液体石蜡一样形成大小相近的细小液滴,另外, H201 甲基硅油在基体材料中容易出现局部集中现象 (如图 2b 所示),在摩擦过程中,由于分散性欠佳只能提供局部的润滑作用,故其对复合材料摩擦磨损性能的改善效果一般。

不同润滑剂不仅影响复合材料的摩擦系数大小,同时还影响着复合材料的摩擦稳定性能,材料的摩擦性能稳定性可用动摩擦系数标准偏差值 (Std 值) 来表征, Std 值越小,即摩擦系数的波动幅度越小,摩擦过程越稳定;反之越不稳定^[12]。图 8 对比了纯 MCPA6 及液体石蜡和 H201 甲基硅油添加量均为 9% 时 MCPA6 复合材料摩擦系数随时间变化的关系曲线。

由图 8 可知,两种液体润滑剂均能降低复合材料的摩擦系数,提高复合材料的摩擦稳定性。相比之下,液体石蜡能大幅降低 MCPA6 的摩擦系数,提高摩擦稳定性,当液体石蜡质量分数为 9% 时,复合材料的摩擦系数仅为 0.037, Std 值为 0.015。

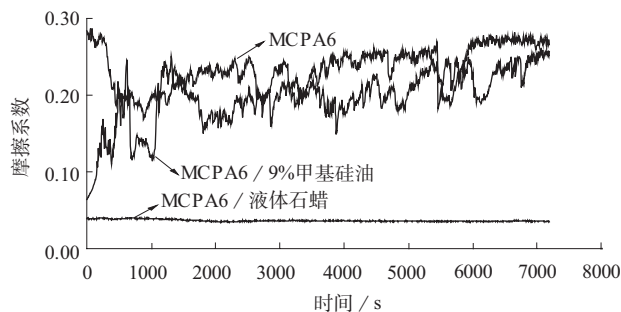
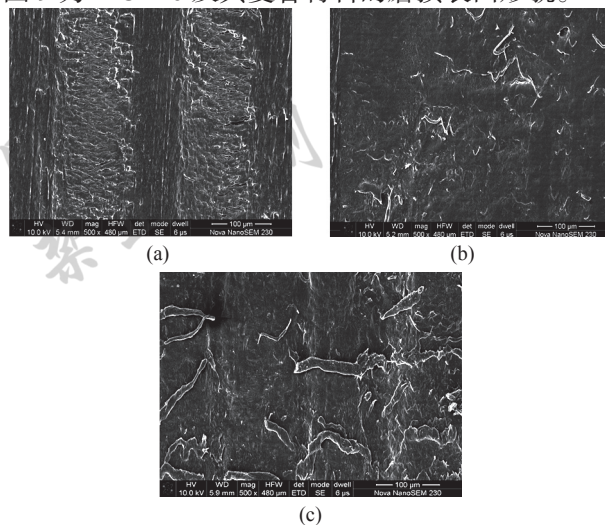


图 8 纯 MCPA6 及其液体润滑剂改性材料的摩擦系数随时间的变化

2.4 MCPA6 复合材料摩擦磨损机理探讨

根据摩擦学原理^[13],摩擦磨损是发生在材料表面的现象,与材料表面性质密切相关,根据表面作用、表面层变化和破坏形式等,将磨损分为 4 个基本类型:磨粒磨损、疲劳磨损、粘着磨损和腐蚀磨损。图 9 为 MCPA6 及其复合材料的磨损表面形貌。



a—纯 MCPA6 ; b—MCPA6 / 6% 液体石蜡;
c—MCPA6 / 6% H201 甲基硅油

图 9 MCPA6 及其复合材料的磨损表面形貌 (× 500)

对于纯 MCPA6 来说,当摩擦副表面相对滑动时,摩擦界面间温度升高,摩擦热不断积聚,使得 MCPA6 软化甚至熔融。此时,纯 MCPA6 随着对偶件的往复运动而发生塑性变形, MCPA6 逐渐往对偶面迁移,在摩擦表面存在有片状结疤、平行于摩擦方向的犁沟、垂直于摩擦方向的裂纹以及片层破裂与脱落,见图 9a。由此可知,纯 MCPA6 材料以粘着磨损为主,伴随有少量磨粒磨损和疲劳磨损。

MCPA6 中添加一定量的液体石蜡后,复合材料的摩擦表面呈现与纯 MCPA6 不同的特征。由图 9b 可见,复合材料表面磨损明显减少,摩擦表面较为平整光滑,只存在少量的磨屑和凹坑,呈粘着磨损特征。这主要是因为,6% 液体石蜡能均匀分布在基体材料中 (见图 2a),能在摩擦表面形成良好的润滑

膜,从而降低复合材料的摩擦系数,减少磨损。但在摩擦过程中复合材料会因本身的疲劳而损伤,从而形成了磨屑。

由图 9c 可见, MCPA6 / H201 甲基硅油复合材料磨损表面存在较多磨屑和犁沟,由此推测该复合材料在的摩擦过程中的磨损类型主要为粘着磨损和磨粒磨损。其主要原因是 H201 甲基硅油在基体材料中分散性不够理想(见图 2b),在摩擦表面没能形成连续的润滑膜,摩擦热在局部积累导致复合材料局部软化,而对偶件表面较硬的突起物或粗糙峰通过不断地表面剪切、犁皱和切削作用,使软表面出现因明显犁皱而形成的槽状磨痕。

3 结论

通过研究两种液体润滑剂对 MCPA6 复合材料的力学性能及摩擦学性能的影响,得到如下结论:

(1) 液体石蜡或 H201 甲基硅油均能保持甚至改善基体材料的力学性能,主要表现在:拉伸强度有所降低,但幅度不大;断裂伸长率增大,增加幅度最大可达 275%;冲击强度增强,当添加量为 6% 时,液体石蜡和 H201 甲基硅油分别使基体材料的冲击强度提高了 58%, 46%。

(2) 液体石蜡和 H201 甲基硅油均能改善 MCPA6 复合材料的摩擦学性能,在添加量相同时,液体石蜡在 MCPA6 基体材料中分散性优于 H201 甲基硅油,其对复合材料摩擦学性能的改善更明显。当液体石蜡添加量为 9% 时, MCPA6 复合材料的摩擦磨损性能最好,其摩擦系数和磨损率比纯 MCPA6 分别降低 84%, 96%。

(3) MCPA6 及其复合材料的磨损机理各有不同。纯 MCPA6 主要表现为粘着磨损,并伴有轻微的磨粒磨损和疲劳磨损; MCPA6 / 液体石蜡复合材料呈现粘着磨损特征; MCPA6 / H201 甲基硅油复合材料的磨损机理为粘着磨损和磨粒磨损。

参考文献

- [1] Rusu G h, Ueda K, Rusu E, et al. Polyamides from lactams by centrifugal molding via anionic ring-opening polymerization[J]. Polymer, 2001, 42:5 669-5 678.
- [2] 闫杰,熊党生,薛茂权. 改性铸型尼龙的研究现状及发展趋势[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(9):63-66.
Yan Jie, Xiong Dangsheng, Xue Maoquan. Research situation and development trend of modified MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(9):63-66.
- [3] 侯连龙, 杨桂生. 改性浇铸尼龙的研究进展[J]. 高分子通报, 2007(6):15-23.
Hou Lianlong, Yang Guisheng. The research development of modified monomer casting polyamide 6[J]. Polymer Bulletin, 2007(6):15-23.
- [4] 张海燕, 李根臣, 王树伦, 等. MC 尼龙的应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(12):88-90.
Zhang Haiyan, Li Genchen, Wang Shulun, et al. Research progress in applications of monomer casting nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):88-90.
- [5] 宋文生, 常志钢, 李平, 等. MC 尼龙改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3):1-4.
Song Wensheng, Chang Zhigang, Li Ping, et al. Research progress in modification of MC nylon[J]. Chemical Propellants and Polymeric Material, 2013, 11(3):1-4.
- [6] 曲建俊, 罗云霞, 张云志, 等. 含油 MC 尼龙的摩擦磨损特性及应用[J]. 工程塑料应用, 1994, 22(3):11-14.
Qu Jianjun, Luo Yunxia, Zhang Yunzhi, et al. Application and tribological characteristics of oil filled MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 1994, 22(3):11-14.
- [7] 王琪. 含油 MC 尼龙螺母在汽车举升机中的应用[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(11):22-24.
Wang Qi. Application of MC nylon nut containing oil in the vehicle lift[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(11):22-24.
- [8] 李国禄, 刘金海, 胡芸, 等. 玻璃微珠填充改性含油铸型尼龙的摩擦学和热性能[J]. 机械工程材料, 2005, 29(8):41-43.
Li Guolu, Liu Jinhai, Hu Yun, et al. Tribological and thermal properties of glass bead modified oil filled MC nylon[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(8):41-43.
- [9] Suck-choon Kang, Dae-won Chung. The synthesis and frictional properties of lubricant-impregnated cast nylons[J]. Wear, 2000, 239: 244-250.
- [10] Suck-choon Kang, Dae-won Chung. Improvement of frictional properties and abrasive wear resistance of nylon / graphite composite by oil impregnation [J]. Wear, 2003, 254:103-110.
- [11] Pieter Samyn, Tony M Tuzolana. Effect of test scale on the friction properties of pure and internal-lubricated cast polyamides at running-in[J]. Polymer Testing, 2007, 26:660-675.
- [12] 朱剑锋. 滑动摩擦稳定性及其对载流磨损的影响[D]. 北京: 北京交通大学, 2009:18-33.
Zhu Jianfeng. Effect of sliding friction stabilities on the current-carrying wear [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2009:18-33.
- [13] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002:301-335.
Wen Shizhu, Huang Ping. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002:301-335.