

MC 尼龙/钛酸钾晶须复合材料制备及其摩擦学性能研究

李长生 牟文斌 胡 杰

(江苏大学材料学院,镇江 212013)

摘要 为了考察和改善 MC 尼龙的吸水性对其摩擦学性能的影响,采用单体浇铸工艺制备了 MC 尼龙/钛酸钾晶须复合材料。经干摩擦实验后发现,未水浴处理试样的摩擦系数易受吸水性的影响而不稳定,而水浴处理试样的摩擦系数则能较快地达到稳定;MC 尼龙/钛酸钾晶须复合材料的磨损以磨粒磨损为主,纯 MC 尼龙则以粘着磨损为主,水浴处理试样的总质量磨损率要小于未水浴处理试样,但吸水性对材料磨损特性的影响并不明显;水浴处理 MC 尼龙/钛酸钾晶须复合材料能明显改善吸水性对摩擦学性能的影响。

关键词 钛酸钾晶须 MC 尼龙 吸水性 摩擦磨损

MC 尼龙又称为单体浇注尼龙或铸型尼龙,具有力学性能好、耐磨、耐弱酸弱碱及有机溶剂、生产工艺简单、可以直接浇铸成型等优良的综合性能,可用于制造多种机械零件。铁路机车车辆上下心盘的磨耗是机车车辆难以避免的问题,为了解决上下心盘间的磨耗,缓冲车辆走行动能,故在机车上下心盘之间配置了由工程塑料制作的心盘衬垫。机车心盘衬垫受力复杂,磨耗大,一般选用 MC 尼龙制造^[1]。该制品需要具备良好的韧性、强度及高而稳定的摩擦系数,但大多数制品难以达到较理想的效果。实验发现,通过对 MC 尼龙进行水浴处理可起到增韧的效果,并且能够稳定材料的性能,使之不受湿度的影响,但这会降低材料的强度和摩擦系数。当机车在南北方之间运行时,南方空气湿润,强极性的 MC 尼龙吸水后其摩擦学性能发生较大变化,为了避免机车在行驶中存在安全隐患,因此研究吸水性对 MC 尼龙摩擦学特性的影响就显得尤其重要。目前国内外尚未见这方面的报道。

六钛酸钾($K_2Ti_6O_{13}$)晶须具有强度高、耐磨性好、红外反射率及导热系数低等特点而被越来越广泛地应用于摩擦材料。应用表明, $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须增强聚合物材料显示出优越的力学性能^[2]。刘育等^[3]研究发现,将此种晶须加入固体润滑剂材料中能稳定摩擦系数和减少磨损。笔者采用阴离子聚合法制备了 MC 尼龙/ $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须复合材料,以期在提高材料韧性和强度的同时,获取高而稳定的摩擦系数。在此则主要考察复合材料的吸水性对其摩擦学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺:工业级,南京化学工业公司;

$K_2Ti_6O_{13}$ 晶须:上海晶须复合材料制造有限公司;

NaOH:化学纯,上海化学试剂有限公司;

甲苯二异氰酸酯(TDI):化学纯,美国杜邦公司;

硅烷偶联剂:KH-550,化学纯,南京曙光化工厂;

无水乙醇:化学纯,上海化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

摩擦磨损试验机:MM-2000 型,宣化试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM):日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) 填料选择及处理

根据己内酰胺阴离子聚合反应特性,所添加的填料需要满足以下条件^[4]:①粒径 10 μm 以下且均匀分布;②无阻聚组分(如自由水、羧基等),220 $^{\circ}C$ 下不分解;③密度尽量与己内酰胺的熔体密度相匹配;④与熔体亲和力较强,不出现分离现象。故为了避免填料发生沉降行为,确定采用 1 μm 左右的 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须(以下简称晶须)。同时为了使晶须与 MC 尼龙具有较好的界面结合强度,采用硅烷偶联剂对晶须进行了表面改性。具体做法为:移取用量为晶须质量 1% 的硅烷偶联剂 KH-550 与乙醇配成溶液,加入晶须高速搅拌 30 min,过滤后将晶须放入 120 $^{\circ}C$ 的烘箱中干燥 1 h,待用。

(2) 复合材料制备

将己内酰胺加入反应釜中加热熔融后抽真空脱水数分钟,解除真空,加入催化剂 NaOH 钠及经表面

处理的晶须,继续抽真空,将熔体温度控制在 140 ℃ 左右,维持反应 15 min,解除真空后迅速加入一定量的助催化剂 TDI,搅拌均匀,浇注到已预热至 170 ℃ 的模具中,固化 30 min 后脱模,冷却后得到 MC 尼龙/晶须复合材料。

1.4 性能测试

将试样分为两组,一组未经水浴处理,一组经水浴处理 6 h 达到吸水饱和。对两组试样进行干摩擦测试,考察其摩擦学性能。测试一定时间后再将试样在水中浸泡 24 h,在室温下干燥后测定其吸水率并继续进行干摩擦测试,比较水分对两组试样摩擦学性能的影响。

摩擦测试条件:室温,核定载荷 200 N,对偶件为直径 50 mm 的 45[#] 钢环,其转速为 200 r/min,试样尺寸 10 mm × 10 mm × 20 mm。

吸水率(θ)的测定:第一次摩擦测试 70 min 后,称得试样质量 m_1 ,在室温下经水浸泡 24 h 后,待其在室温下放置 12 h 自然干燥后,称得质量 m_2 ,按式(1)计算 θ

$$\theta = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 吸水性对摩擦系数的影响

试样摩擦系数的测试结果如图 1 所示。由图 1a 可看出,未水浴处理试样浸泡前都具有高的起始摩擦系数且摩擦系数能很快达到稳定,且 MC 尼龙/晶须复合材料的摩擦系数达到稳定的时间比纯 MC 尼龙短,其平稳摩擦系数始终高于纯 MC 尼龙。经浸泡后发现,两种试样的初始摩擦系数大幅度降低(如图 1b 所示),纯 MC 尼龙在测试 70 min 后依然未能到摩擦系数稳定阶段,MC 尼龙/晶须复合材料尽管摩擦系数始终高于纯 MC 尼龙,但在摩擦实验 60 min 才达到浸泡前稳定后的摩擦系数。由此可见,吸水性确实在很大程度上影响了材料摩擦系数的稳定性。水浴处理试样的初始摩擦系数较之未水浴处理时有大幅度的降低,水浴处理试样浸泡前(如图 1c)的摩擦系数达到稳定阶段的时间与图 1a 相比也有所滞后。对比水浴处理与未经水浴处理试样浸泡后的摩擦系数曲线(如图 1d 与图 1b),可明显看出水浴处理试样在摩擦测试 40 min 后都基本进入稳定阶段,尤其是 MC 尼龙/晶须复合材料始终保持高而稳的摩擦系数。

比较水浴处理试样和未水浴处理试样的摩擦系

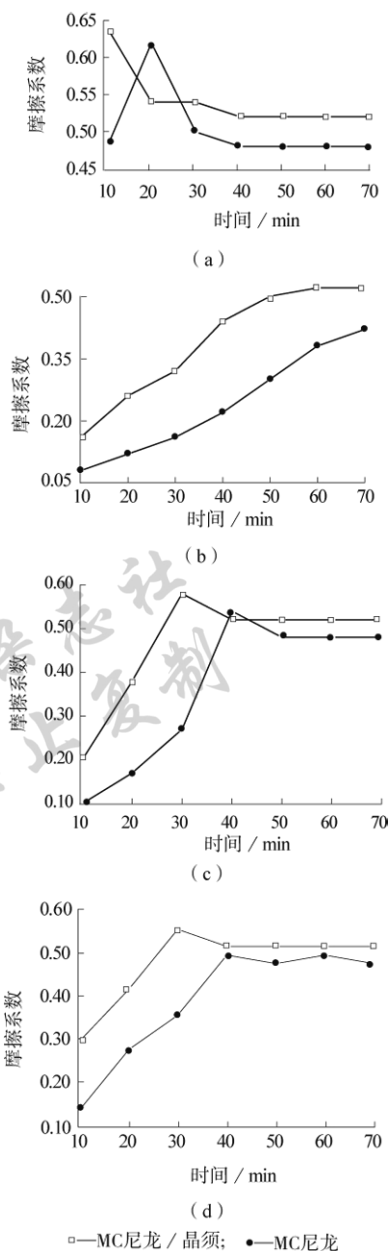


图 1 试样摩擦系数测试结果
a—未水浴处理, 浸泡前; b—未水浴处理, 浸泡后;
c—水浴处理, 浸泡前; d—水浴处理, 浸泡后

图 1 试样摩擦系数测试结果

数曲线可以发现,它们的摩擦系数稳定值基本一致。经水浴处理试样的摩擦系数受浸泡的影响要比未水浴试样小得多,并且很快就能恢复到浸泡前的稳定值。这也证实了经水浴处理确实能够抵御吸水性对摩擦系数稳定性的影响,尤其是 MC 尼龙/晶须复合材料试样显示了更为优异的摩擦系数稳定性。这一点对要求摩擦系数高而稳的机心车盘衬垫十分有意义。

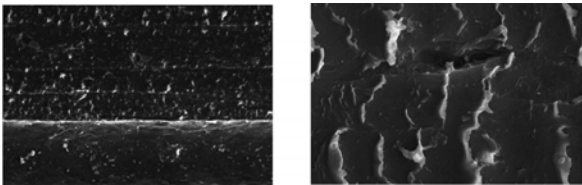
浸泡后初始摩擦系数降低的原因很可能是由于

摩擦过程中使材料内部产生的许多微裂纹吸纳了水分,同时 MC 尼龙分子中每两个酰胺基可以与水分子配位,每 3 个水分子中 1 个水分子以强的氢键存在,另 2 个以松散的结合状态存在^[1],并且水分子只存在于非结晶区内^[5],水分的存在起到了一定的润滑作用^[6]。而经水浴处理的 MC 尼龙/晶须复合材料试样浸泡后摩擦系数初始阶段较低,但能很快达到稳定,除了水浴使吸水饱和,同时还可能是由于晶须的高红外反射率迫使热量在对偶件表面散失,并带走大量的水分,摩擦系数也较快达到稳定。

2.2 吸水性对磨损的影响

(1) 未水浴试样的磨损特性

图 2 为 2 种未水浴试样磨损表面的 SEM 照片。由图 2a 可以看出,MC 尼龙/晶须复合材料表面的刨犁严重,并且磨痕表面粘附大量磨屑。这可能是由于材料表面受到挤压发生塑性变形,接触点处发生粘着,随着对偶件的转动,粘着点被剪断同时转移到对偶件上,较软的颗粒被压平,而含晶须的较硬部分继续对材料表面进行刨犁,从而造成三体磨损,使得磨损形式主要表现为磨粒磨损,导致材料的磨损量增大。由图 2b 可以看出,纯 MC 尼龙试样随着表面微突体被剪切挤压,材料变形加剧,出现垂直于运动方向的裂纹,并逐渐扩展,使得材料表层逐渐撕裂并被搓成卷曲状,直至从表层脱落而形成碎屑,主要表现为粘着磨损,磨痕呈现为鱼鳞状,并有少量的磨屑。



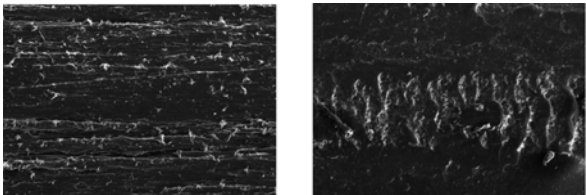
a—MC 尼龙/晶须; b—纯 MC 尼龙

图 2 2 种未水浴试样磨损表面的 SEM 照片

(2) 水浴试样的磨损特性

图 3 为 2 种水浴试样的磨损表面 SEM 照片。由图 3 可以看出,经水浴处理后,MC 尼龙/晶须复合材料的磨痕刨犁严重,磨损形式与未水浴处理的试样相似,主要表现为磨粒磨损,与未水浴处理试样不同的是,由于水浴处理增加了材料的韧性,材料在强烈粘着后只有更大的力才能使粘着点断裂,粘着部分被拉长,故在刨犁的边缘处出现了大量的扯拉现象,见图 3a。纯 MC 尼龙(见图 3b)的磨损表面则较为平整,对比图 2b 发现,水浴处理试样并未出现

明显的起卷现象,这可能同样要归因于水浴处理后韧性提高,抵御塑性变形能力增强,故出现较为顺滑的鱼鳞状磨痕,磨损形式依然以粘着磨损为主。



a—MC 尼龙/晶须; b—纯 MC 尼龙

图 3 2 种水浴试样磨损表面的 SEM 照片

表 1 列出了各试样浸泡前后测得的质量磨损率和吸水率,质量磨损率按式(2)计算得到:

$$\rho = \frac{\Delta M}{d \times N} \tag{2}$$

式中: ρ ——质量磨损率, $\text{g}/(\text{m} \cdot \text{N})$;
 ΔM ——磨损质量, g ;
 d ——滑移距离, m ;
 N ——载荷, N 。

表 1 试样的磨损量及吸水率

项 目	MC 尼龙/晶须		纯 MC 尼龙	
	未水浴	水浴	未水浴	水浴
吸水率/%	0.9	0.3	1.2	0.5
总磨损率/ $\text{g} \cdot (\text{m} \cdot \text{N})^{-1}$	4.3×10^{-8}	4.1×10^{-8}	4.6×10^{-8}	4.4×10^{-8}

由表 1 可以看出,MC 尼龙/晶须复合材料试样的总质量磨损率与纯 MC 尼龙试样相比降低并不明显,其原因可能为尽管对晶须进行了表面改性,但 KH-550 并没有完全包覆在其表面,且其颗粒小,故表面积大,在基体和晶须之间的界面区中存在大量的空隙,水分子在表面张力和毛细管效应的共同作用下沿界面进行扩散。比较图 2 可以看出,MC 尼龙/晶须复合材料产生了大量的表面裂纹,而纯 MC 尼龙则较为光滑。同样图 3 所呈现的状况也较为相近,故吸水率也相仿,但吸水性对材料磨损特性的影响并不明显。

同时,由表 1 还可以发现,MC 尼龙/晶须复合材料的吸水率要小于纯 MC 尼龙,说明无机材料的加入对 MC 尼龙的吸水性确实起到了改善的作用,且水浴处理试样的吸水率要大大低于未水浴处理试样,这是由于水浴处理的试样已达到吸水饱和,所以浸泡吸水性远远低于未水浴处理试样。

3 结论

(1) 未水浴处理试样的摩擦系数易受吸水性的影响而不稳定,水浴处理试样的摩擦系数则能较快达到稳定。

(2) MC 尼龙/晶须复合材料的磨损形式以磨粒磨损为主,纯 MC 尼龙则以粘着磨损为主。水浴处理试样的总质量磨损率与未水浴处理试样相比略有降低,但吸水性对材料磨损特性的影响并不明显。

(3) 经水浴处理试样的吸水率低于未水浴处理试样,且水浴处理 MC 尼龙/晶须复合材料能明显改善吸水性对摩擦学性能的影响。

参考文献

[1] 邓如生,魏运方,陈步宁.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.

- [2] 吕建通,陶学礼,赵宽放,等.钛酸钾晶须增强 PA6 的研究[J].工程塑料应用,1995,23(6):5-8.
- [3] 刘育,李长生,朱成顺,等.钛酸钾晶须对石墨-硼酸系固体润滑膜摩擦磨损性能的影响[J].摩擦学学报,2004,24(2):101-105.
- [4] 杨柳青,窦涛,吕志平,等.分子筛增强增韧 MC 尼龙的研究[J].高分子通报,2005(2):81-87.
- [5] Kohan M I. Nylon plastics handbook[M]. Munich: Carl Hanser, 1995.
- [6] 张士华,陈光,崔崇,等.玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的摩擦磨损性能研究[J].摩擦学学报,2006,26(5):452-455.

PREPARATION AND TRIBOLOGY CAPABILITY OF POTASSIUM TITANATE WHISKERS REINFORCED MC NYLON

Li Changsheng, Mu Wenbin, Hu jie

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT Potassium titanate ($K_2Ti_6O_{13}$) whiskers reinforced monomer casting nylon is prepared by casting process to investigate the effects of absorbing moisture ability on tribology capability. The friction and wear test with dry condition shows that the friction coefficient of untreated samples become unstability because of absorbing moisture ability, the treated ones can get stability more easy. The main wear mechanism of potassium titanate whiskers reinforced samples are abrasive, while pure nylon ones are adhesive. The total mass wear ratio of the untreated sample is higher than that of treated one, but absorbing moisture ability can't affect the wear property obviously. The potassium titanate whiskers reinforced monomer casting nylon can mend friction and wear capability affected by absorbing water after being treated by boiled water.

KEYWORDS potassium titanate whiskers, monomer casting nylon, absorbing moisture ability, frictional wear

低翘曲热成型 PP 新牌号面世

SABIC 公司最新开发出热成型专用聚丙烯(PP)均聚物,牌号为 PP 526K,其特点是热成型加工冷却时由于 PP 分子结晶而引起最终制品的翘曲比一般 PP 牌号要小。新产品中添加了美国美利肯化学公司的成核剂,另外还含有加工助剂和抗静电剂,因而可缩短加工成型周期 15%。

据悉,SABIC 公司还供应另一个新牌号 PP 527K。由于其有更好的成核效果,因此材料的弯曲弹性模量和耐热性更优,弯曲弹性模量从 PP 526K 的 1 950 MPa 提高为 2 250 MPa,而热变形温度从 119℃ 提高为 124℃。(芳)

最具发展前景的几类塑料产品

最具发展前景的几类塑料产品为:(1) PE 收缩膜。在可乐类及啤酒类产品的易拉罐包装中已普遍使用,年增长量为 200%~400%。在 PET 瓶的包装中也开始使用。(2) OPS 收缩膜。(3) 带模内标签(IML)的产品。IML 是一种有别于传统标签的全新标签包装形式,在一些发达国家已经风行多年。使用 IML 的注塑产品非常广泛,如杯子、桶、玩具、零件、手表、划板车、摩托车及啤酒周转箱等。(4) 聚烯烃垫圈。啤酒用 PVC 垫圈的聚烯烃化将是一个不可逆转的趋势,时间表将由替代材料的价格决定。(5) 纳米粉末填充母粒。采用低成本的纳米粉末如 2 000 元/t 之内的纳米碳酸钙与 PE 或 PP 共混,在不提高总配方成本基础上适当提高性能。

(6) 屋顶隔热层材料。在欧美广泛使用的屋顶隔热层材料是一层改型沥青与木屑等填料制成的 2 mm 薄片,可以冬季保温,夏季隔热。该材料特别适合于尖顶房子。(7) 塑料合金增容剂。(8) 覆膜铁代替镀铁用于制罐等行业。这样可减少投资,又提高效率且降低成本。(9) PP/粘合剂/PA 三层共挤可蒸煮膜。目前国内基本没有,若采用共挤工艺,不但可降低成本,还解决了很多干式复合产品不可以出口某些国家的限制。(10) PS 信封窗口膜。用吹膜工艺生产 PS 薄膜用于商业信函,目前仅我国香港的年使用量就在 2 000 t 以上,可以设想随着国内商业信函的发展这个市场必然是万吨级以上。(中塑机网)

我国塑料助剂需求呈现快速增长

从在南昌召开的 2007 年塑料助剂生产与应用技术信息交流会上了解到,2006 年我国塑料制品消耗助剂约 235 万 t,2007 年总消费量超过 250 万 t。目前,我国塑料助剂需求正以较快的速度增长,预计 2010 年全国塑料助剂表观消费量将达 300 万 t。

据介绍,我国现有近 1 000 家塑料助剂生产企业,其中有 700 家处于生产状态,但绝大多数是中小企业。尽管产业集约度有进一步集中的趋势,但目前还不高,总体看来,除增塑剂外大多仍是小型作坊式企业,产品多为通用型低档货,塑料助剂研发水平有待进一步提升。(芳)