

纳米 Si₃N₄ 与玻璃纤维混杂增强 PA6 复合材料的摩擦学性能研究

张 静 何春霞 路 琴
(南京农业大学工学院, 南京 210032)

摘要 以纳米 Si₃N₄ 和玻璃纤维(GF) 混杂增强尼龙 6(PA6) 复合材料, 对 PA6 复合材料的摩擦学性能进行了实验研究。结果表明, 纳米 Si₃N₄ 和 GF 混杂可以显著改善 PA6 复合材料的摩擦学性能, 以质量分数 3% Si₃N₄ 和 20% GF 混杂填料的耐磨减摩性最好。扫描电子显微镜观察发现, 纯 PA6 的磨损机理以粘着和犁削为主。在 PA6/ GF 复合材料中纳米 Si₃N₄ 含量较低时, 复合材料的磨损机理主要表现为不同程度的粘着磨损, 但当复合材料中纳米 Si₃N₄ 含量较高时, 复合材料的磨损机理主要表现为不同程度的粘着磨损和磨粒磨损。

关键词 尼龙 6 纳米 Si₃N₄ 摩擦学性能

尼龙 6(PA6) 是一种用途很广的工程塑料, 与其它工程塑料相比, PA6 具有力学强度高、韧性好、电气性能良好、耐磨等优异性能, 但其制品尺寸稳定性差、吸湿性大, 在一定程度上限制了它的应用范围。为此, 大量的金属微粉、聚合物、纤维、稀土及无机粒子等被用作 PA6 的改性填料, 使其向高性能化和高功能化方向发展。许多学者研究表明, 不同种类的填料对 PA6 复合材料的性能影响差别很大^[1-5]。玻璃纤维(GF)、碳纤维等由于具有很高的强度和刚度, 可以大幅度提高 PA6 的刚性和强度, 但由于纤维本身的各向异性, 在成型时会引起制品收缩变形和表面粗糙而导致 PA6 复合材料的摩擦系数增大。Si₃N₄ 陶瓷材料具有硬度高、耐磨性好、化学成分稳定、抗高温氧化、线膨胀系数较小、导热系数较大、耐热与耐冲击性好等特点, 是综合性能优异的陶瓷材料之一。新型纳米 Si₃N₄ 陶瓷除具有一般 Si₃N₄ 陶瓷材料的优良性能外, 还具有纳米尺寸效应等的特性。近年来的相关研究表明, 纳米粒子对聚合物材料的摩擦磨损性能有较好的改善作用。为研制具有高强度和低摩擦系数的 PA6 复合材料, 笔者以 GF 与纳米 Si₃N₄ 混杂填料为增强材料, 以 PA6 为基体制备了 PA6 复合材料, 并研究了该复合材料在干摩擦下的摩擦学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 上海信锦物资有限公司;
纳米 Si₃N₄: 由合肥开尔纳米科技发展有限公司提供, 其性能见表 1;
GF: 由南京玻璃纤维研究设计院提供, 其性能见表 2。

表 1 纳米 Si₃N₄ 的技术指标

项目	外观颜色	松装密度 /g · cm ⁻³	比表面积 /m ² · g ⁻¹	纯度 /%	平均粒径 /nm
数据	浅褐色	0.44	>45	>99.1	100

表 2 GF 的技术指标

项目	密度 /g · cm ⁻³	含水率 /%	单丝直径 /μm	长径比	细度 /μm
数据	2.54	≤0.1	8 ~13	5 ~30	38 ~150

1.2 主要设备及仪器

双螺杆混炼造粒挤出机: 南京诚盟化工机械有限公司;
注塑机: HTF80/X1e 型, 宁波海天集团股份有限公司;
磨损试验机: MM-200 型, 宣化材料试验机厂;
扫描电子显微镜(SEM): JSM-6300 型, 日本 JEOL 公司;
洛氏硬度计: HR-150 型, 北京时代集团广州新技术有限公司。

1.3 试样制备

将质量分数 20% 的 GF 和质量分数分别为 1%、3%、5% 的纳米 Si₃N₄ 混杂加入到 PA6 中, 均匀混合后加入双螺杆挤出机挤出造粒, 于 110℃ 下干燥 3 h 以上, 然后注塑成标准试样。其制备工艺流程见图 1。

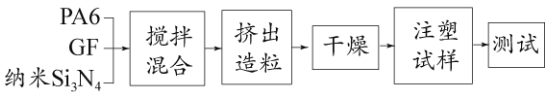


图 1 纳米 Si₃N₄ 与 GF 混杂增强 PA6 试样制备工艺流程

1.4 试验方法

摩擦磨损实验中, 摩擦副接触方式为环-块接

触,试样尺寸为 6 mm ×7 mm ×30 mm,对偶件为直径 40 mm 的 45[#] 钢环,试样和对偶件表面均经 800[#] 金相砂纸精细抛光处理,其表面粗糙度为 0.08 ~0.12 μm。对偶环转速为 200 r/min,所加载荷分别为 100、150、200、250 N,条件为干滑动摩擦,用万分之一光电分析天平测定试样在不同载荷作用下的磨损量。摩擦系数由摩擦力矩转换而得。用 SEM 对试样磨损表面的形貌进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PA6 复合材料的耐磨损性能

图 2 为不同含量的纳米 Si₃N₄ 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的磨损量与载荷的关系曲线。由图 2 看出,纳米 Si₃N₄ 与 GF 混杂增强的 PA6 复合材料与 PA6 相比能显著提高耐磨性。在填充量一定的情况下,PA6 复合材料的磨损量均随载荷的增加而增大;同一载荷下,磨损量的变化随纳米 Si₃N₄ 填充量的增加而出现一个最小值,即在纳米 Si₃N₄ 质量分数为 3% 时材料的磨损量最小,此后其磨损量随纳米 Si₃N₄ 含量增加而增大,当纳米 Si₃N₄ 质量分数为 5% 时复合材料的磨损量甚至与纯 PA6 相当。

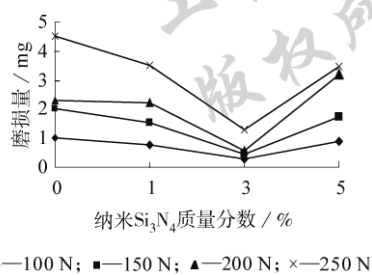
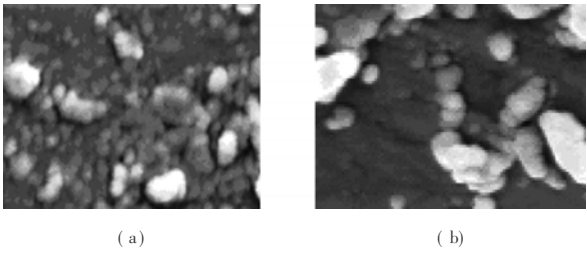


图 2 不同含量纳米 Si₃N₄ 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的磨损量与载荷的关系曲线

图 3 为质量分数分别为 3%、5% 的纳米 Si₃N₄ 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料试样在载荷 250 N 摩擦后表面的 SEM 照片。由图 3 可知,当 PA6 复合材料中纳米 Si₃N₄ 质量分数为 3% 时,纳米粒子在 PA6 基体中分散较为均匀,见图 3a;而当纳米 Si₃N₄ 质量分数为 5% 时,纳米粒子出现团聚现象,见图 3b。其原因是,一方面,PA6 树脂基体与纳米 Si₃N₄ 的分子结构不同,两者的界面相容性较差;且纳米粒子表面能高,处于热力学非稳定状态,极易聚集成团,这种团聚体在基体中成为应力集中点,因而在滑动摩擦过程中容易脱落;另一方面,团聚的粒子与基体结合力较低,两方面作用的结果造成 PA6 复合材料磨损量增大。只有在纳米 Si₃N₄ 填充量适



a—质量分数 3% 纳米 Si₃N₄; b—质量分数 5% 纳米 Si₃N₄
图 3 纳米 Si₃N₄ 与 GF 混杂增强 PA6 复合材料的 SEM 照片(×40000)

当时才能有效地在基体中分散,铆接基体 PA6 大分子链,在滑动摩擦过程中阻碍基体向摩擦副转移,从而最大程度地减小 PA6 复合材料的磨损量^[6]。

PA6 复合材料耐磨损性提高的主要原因有^[7-8]:①在摩擦过程中对偶件间的载荷首先由具有较高强度和硬度的 GF 和纳米 Si₃N₄ 粒子承受,由于 GF 和纳米 Si₃N₄ 具有较高的耐磨性,从而减小了 PA6 复合材料的磨损量;②混杂填料的加入使得 PA6 复合材料的硬度明显增大(见图 4),这在一定程度上阻碍了复合材料的粘塑性变形,使复合材料在外来载荷的压应力作用下变形量减小,从而使得 PA6 复合材料在摩擦过程中与对磨钢环的实际接触面积变小,粘着现象减轻,在一定程度上减小了 PA6 复合材料的磨损量;③添加的混杂填料能促进复合材料向对偶件表面转移,增强转移膜与对偶件表面的结合,避免了基体与金属对偶件直接接触,从而减小了复合材料的磨损量;④由于纳米 Si₃N₄ 的比表面积大,表面能更高,弥散交错分布在复合材料中,混杂填料之间及其与基体之间表现出良好的协同效应,与周围的基体相互作用构成一个整体使得复合材料难以剥落脱离,表现出优异的摩擦磨损性能,所以 PA6 复合材料的耐磨损性能好于纯 PA6。

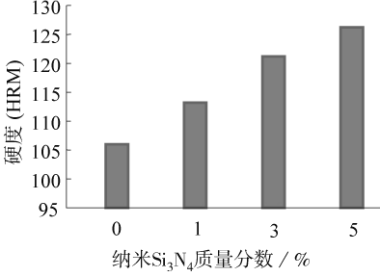


图 4 不同含量纳米 Si₃N₄ 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的硬度

图 5 所示为不同含量纳米 Si₃N₄ 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 试样磨损表面的 SEM 照片。由图 5a 可知,纯 PA6 试样的磨损表面磨痕较多、较深,并且有材料去除后的凹坑,塑性变形较严重,其磨损机

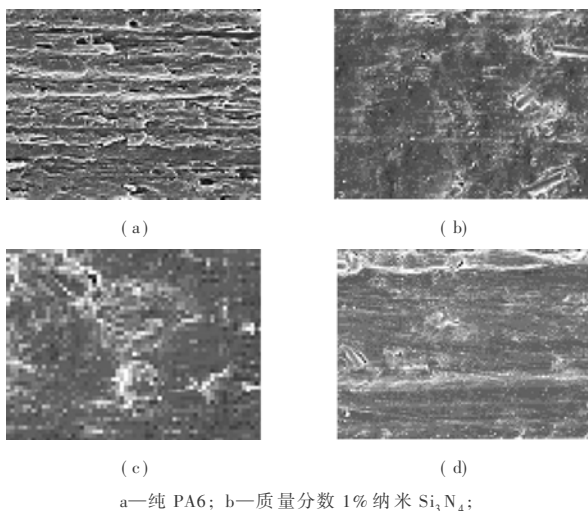


图 5 纯 PA6 及其复合材料试样磨损表面的 SEM 照片 ($\times 600$)

理主要表现为犁削和粘着磨损;图 5d 中含质量分数 5% 纳米 Si_3N_4 的 PA6/GF 试样的磨痕较深;图 5b 中含质量分数 1% 纳米 Si_3N_4 的 PA6/GF 试样的磨痕次之,复合材料的磨损机理主要表现为不同程度的粘着磨损和磨粒磨损。图 5c 中含质量分数 3% 纳米 Si_3N_4 的 PA6/GF 试样的磨损表面磨痕较浅,存在轻微的磨粒磨损迹象。这说明添加纳米 Si_3N_4 能有效地提高 PA6/GF 复合材料的耐磨性。

2.2 PA6 复合材料的耐摩擦性能

图 6 为不同含量的纳米 Si_3N_4 与 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的摩擦系数随载荷变化的关系曲线。从图 6 看出,混杂填料的加入能明显减小 PA6 复合材料的摩擦系数,在相同载荷条件下,纳米 Si_3N_4 质量分数为 3% 时,相应的 PA6 复合材料的减

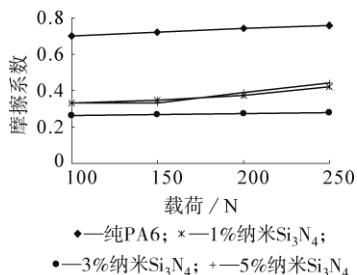


图 6 不同含量纳米 Si_3N_4 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的摩擦系数与载荷关系曲线

摩效果最佳;当纳米 Si_3N_4 填充量一定时,复合材料的摩擦系数随载荷的增加而缓慢增大。这是由于纳米 Si_3N_4 在 PA6 中的分散与团聚状况变化引起的。由于 PA6 是一种粘弹性聚合物,其在载荷的作用下易发生粘弹变形,随着载荷增加,其摩擦表面间摩擦热的积累速度加快、温度升高,其结果使得 PA6 复合材料的粘弹性对摩擦性能的影响增强,所以复合材料的摩擦系数随着载荷的增加而增大^[9-10]。

3 结论

(1) 纳米 Si_3N_4 与质量分数 20% GF 混杂增强 PA6 复合材料的摩擦磨损性能较之纯 PA6 有很大的提高。填充质量分数 3% 纳米 Si_3N_4 与 20% GF 时,PA6 复合材料的耐磨性最好、摩擦系数最小。

(2) 在 PA6/GF 复合材料中纳米 Si_3N_4 含量较低时,复合材料的磨损机理主要表现为不同程度的粘着磨损,但当复合材料中纳米 Si_3N_4 含量较高时,复合材料的磨损机理主要表现为不同程度的粘着磨损和磨粒磨损。

参考文献

- [1] Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z G, et al. Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nano-composites[J]. Polymer, 2001, 42: 1621 - 1631.
- [2] 刘利国,葛世荣,韩东太,等. 玻璃粉/尼龙 1010 复合材料摩擦学性能研究[J]. 中国矿业大学学报, 2006, 35(1): 66 - 69.
- [3] 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.
- [4] 程超,王玉花,颜世娜. 尼龙 6/粘土纳米复合材料的研究[J]. 山东化工, 2006, 35(5): 11 - 15.
- [5] 李国禄,王昆林,崔周平,等. SiC 颗粒填充单体浇铸尼龙的摩擦学性能[J]. 清华大学学报, 2000, 40(4): 111 - 114.
- [6] 孙载坚. 关于纳米尼龙塑料的研究与开发[C] // 纳超细技术在高聚物中的应用技术研讨交流会议论文集, 2001: 68 - 69.
- [7] 王伟华,葛世荣. 填料特性对尼龙摩擦学性能的影响及作用机理[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(5): 519 - 522.
- [8] 王军祥,葛世荣,张晓云,等. 纤维增强聚合物复合材料的摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(1): 76 - 80.
- [9] Watanabe M, Yamaguchi H. The friction and wear properties of nylon[J]. Wear, 1986, 110: 379 - 388.
- [10] 钟明强,孙莉,贾虹. 尼龙 6/纳米 Al_2O_3 复合材料与铜摩擦副的摩擦磨损性能[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 8 - 10.

STUDY ON TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANO- Si_3N_4 AND GF REINFORCED POLYAMIDE 6 COMPOSITES

Zhang Jing, He Chunxia, Lu Qin

(Engineering College, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210032, China)

ABSTRACT PA6 composites filled with nano- Si_3N_4 and glass fibers(GF) were prepared by using melt blending method. The tribological behaviors of the composites were studied. The results showed that the addition of nano- Si_3N_4 and GF could considerably im-

prove the tribological properties of PA6 composites. The best mass fraction of Si_3N_4 was 3%. SEM of PA6 and composites worn surfaces showed that some obvious ploughing and adhesive marks existed on the PA6 worn surface. When the mass fraction of nano- Si_3N_4 was low, the main wear mechanisms of the composites were characterized by adhesive wear in various degrees. When the mass fraction of nano- Si_3N_4 was high, the main wear mechanisms of the composites were characterized by adhesive wear and abrasive wear in various degrees.

KEYWORDS nylon 6, nano- Si_3N_4 , tribological property

普立万最新推出两项聚合物技术

普立万推出 Gravi-Tech 和 Therma-Tech 两项新的聚合物技术。

Gravi-Tech 高密度聚合物可以在很多传统热塑性塑料无法满足的应用上,用以取代铝或传统金属;Therma-Tech 导热复合材料将金属的热传导和冷却性能与热塑性塑料的易设计、质量轻及成本低的优势结合在一起,用以取代传统金属制件。该两项技术能为产品设计师提供更多的选择和设计自由性。

通过不同的金属填充物,Gravi-Tech 高密度聚合物可具有铅或其它金属的外观及手感,同时也赋予了设计的灵活性及热塑性塑料所具有的易加工成型性。这些高密度聚合物所具有的优势还包括:可定制的密度,最高可到 11 kg/cm^3 ;高屈服强度;薄壁成型;符合美国 FDA 标准,适用于食品、药品和化妆品包装。

Therma-Tech 导热复合材料融合了独有的导热添加剂的优点和所选的热塑性工程塑料的特性。与传统塑料比较,Therma-Tech 导热复合材料可将热传导性提升 50 ~100 倍,并且可被广泛的用于一系列的导热产品之中。与传统金属制件相比,Therma-Tech 导热复合材料的主要显著优势包括:较低的热膨胀系数;质量更轻;与机加工零件相比,更具加工成本优势及更低的运输费用;具有抗腐蚀、抗氧化的能力;具有设计灵活性,可以设计更加复杂的形状;多部件的融合,可减少装配成本。

(中化信)

家用电器用高标准的商用聚酯

家用电器标准 IEC/EN60335-1 规定了对无人监管型家用电器所用塑料阻燃性的要求。因为认证的重大变化,VDE 组织不再要求设备生产商为了满足这个标准而完成对最终塑料元器件的灼热丝试验。现在可以在对试样进行灼热丝试验之后,使用已经由 VDE 测试和鉴定过的塑料。

朗盛(LANXESS)公司 Durethan 聚酰胺和 Pocan 聚酯的几款阻燃型产品由 VDE 做了测试,包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)-PocanDPBFN4230。朗盛半导体产品业务部门的专家说:“这种材料是第一种获得 IEC/EN60335-1 标准 VDE 认证的商用聚酯。这令我们成为能向电子电气行业提供这种重要材料种类中一种获完全认可材料的供应商”。

因为阻燃剂不含卤又不含锑,PocanDPBFN4230 通过了美国测试标准——UL 94(保险商实验室),是针对试样厚度为 0.75 mm 的 V-0 最高级别。PET 的其它优点在于其优

良的强度和刚度(弹性模量 10 GPa),以及极佳的尺寸稳定性。以 550 V 的相对跟踪指数,阻燃型 PET 的跟踪电阻特别的高,所以极大地降低了短路和由漏电引起的设备故障。该材料的热线圈点火(HWI)和高电流电弧点火(HAI)均获得了最高可能的 PLC 定级-0 级。这为 PET 在符合 UL 508 标准的绝缘材料中的应用开创了巨大的潜力。

PocanDPBFN4230 可应用在插头连接器、灯插座、滚式干衣机、洗碗机和洗衣机等低压电器用小型电子元器件当中。例如,门、百叶窗和雨篷用电动马达的国际一流制造商 BECKER-Antriebe 公司,正考虑在各种管状交流电驱动器壳体中应用这些材料。

IEC/EN60335-1 标准 VDE 认证的变化将检查符合程度的责任由塑料加工商和部件生产商转移至了塑料材料制造商。这为设备生产商们带来了几点优势。因为在规划的很早阶段,也就是在选材时,就能“避开”测试,所以设备生产商能计划得更可靠,产品开发费用更低,进入市场的时间也更短。而且,他们不再一定要承担测试和后续测试的成本,而这些成本根据系列测试的规格不同,有可能达到几千欧元之多。

(塑料橡胶)

无溴化和氯化阻燃剂的热塑阻燃薄膜

为严格遵守欧盟《关于电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》等一系列环保法规,电子产品制造商正在主动减少产品中的卤化物添加剂。为此,沙伯基础创新塑料在近日推出了 EFR735 薄膜,这是该公司首款在生产中采用无溴化和氯化阻燃剂的热塑薄膜。新的 EFR 薄膜还能以相当的厚度提供优异的性能,符合当前小巧轻薄的趋势。

EFR735 薄膜是屏蔽与绝缘隔板、印刷电路板、模切隔板与绝缘板、标签及覆盖板的理想选择。它还适用于计算机、移动电话、移动设备、电池组、DVD 播放机、打印机、设备、音频/视频装置,以及其它许多电子电气设备的适配器。

根据 UL94 的检测结果,该产品以 152 μm 的厚度提供了 VTM-0 的阻燃性能,且没有使用潜在有害的卤化物添加剂。它还能提供大大优于阻燃聚丙烯(FRPP)的防穿刺性能和拉伸强度,其防穿刺性能是 FRPP 的 3 倍,拉伸强度是 FR-PP 的 2 倍,并能适应高温环境。此外,沙伯基础创新塑料的标准薄膜的抗收缩性能是 FRPP 的 3 倍。该产品还具有低吸湿度、高热塑性及优异的绝缘强度。而且该产品 EFR735 薄膜工艺简洁,可采用热塑、浮雕、整边模切、刻线和弯曲等工艺流程进行加工。

(芳)