

氧化处理对 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料摩擦磨损性能的影响^{*}

牛兰芹 吴 弘 郑立允 吴海森 刘 照

(河北工程大学机电学院,邯郸 056038)

摘要 以己内酰胺单体和经氧化处理的碳纤维三维编织物(C_{3D})为原料,采用原位聚合方法制备了 C_{3D} 增强浇铸尼龙(MC 尼龙/C_{3D})复合材料。在磨损试验机上进行了滑动摩擦试验,采用扫描电子显微镜对磨痕和磨屑形貌进行观察和分析,研究了氧化处理对 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料摩擦学性能的影响。结果表明,C_{3D} 经过氧化处理后所制 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料的摩擦系数明显小于 C_{3D} 未经氧化处理的 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料。随着载荷的增加,材料的摩擦系数增大,而磨损率减小;在较高滑动速度下,摩擦系数和磨损率均较小;从磨痕和磨屑形貌观察到,C_{3D} 经氧化处理后与基体结合好,而未经氧化处理的 C_{3D} 与基体剥离,但是 C_{3D} 经氧化处理的复合材料的磨损率在较高载荷下略有增大。表明,C_{3D} 的氧化处理提高了碳纤维与基体间的结合强度,同时在一定程度上提高了复合材料的摩擦学性能。

关键词 三维编织碳纤维 单体浇注尼龙 复合材料 摩擦 磨损

三维编织复合材料与传统的层压板复合材料相比,具有很高的弯曲强度、疲劳强度,以及高的损伤容限和断裂冲击韧性,加之三维编织体可随意改变形状,复合体无需二次成型^[1-7],所以国外已把此种材料广泛应用于航空航天、体育器材、医疗器械等领域。尼龙与其它高分子材料相比,由于氢键的存在而具有较高的拉伸强度和冲击强度,极优异的耐磨损性、耐腐蚀性和自润滑性等优点,但存在吸水性强,干态和低温下冲击强度低,吸水后尺寸不稳定,在干摩擦时具有较大的摩擦系数等缺点。通过加入高性能纤维,可以提高其力学性能和尺寸稳定性^[8-10]。因此,碳纤维三维编织物(C_{3D})增强浇铸尼龙(MC 尼龙/C_{3D})复合材料将拥有广阔的发展前景。然而现在国内外对 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料的研究主要是集中在其力学性能方面^[11],对其摩擦磨损性能的研究还较少。笔者研究了 C_{3D} 氧化处理对 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料的摩擦磨损性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

高强度 CF:聚丙烯腈(PAN)基,T300,密度为 1.76 g/cm³,拉伸强度为 3.43 GPa,拉伸弹性模量为 230 GPa,天津工业大学复合材料研究所;

己内酰胺:工业纯,市售;

氢氧化钠:分析纯,市售;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,市售。

1.2 仪器与设备

箱式电阻炉: SX-4-10 型,天津科学器材设备厂;

电热干燥箱: FN202-A 型,长沙仪器仪表厂;

旋片真空泵: 2XZ 型,临海市精工真空设备厂;

磨损试验机: MM-200 型,宣化试验机厂;

电子天平: BP301S 型,测量精度为 0.01 mg,德国 Sartorius 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM6360LV 型,日本电子公司。

1.3 复合材料的制备

(1) C_{3D} 的表面处理

使用前把 C_{3D} 放置于加热炉腔内进行氧化,理想的处理条件为: 420℃ 下保温 60 min,随炉冷却后取出。此时 C_{3D} 的失重率可控制在 8% 以内,而拉伸强度损失应不超过 20%。

(2) 复合材料的制备

将经表面处理的 C_{3D} 铺入模具内,在电热干燥箱中于 160~180℃ 充分预热;将己内酰胺单体加热熔化,继续升温到 120℃ 并抽真空脱水;加入氢氧化钠,继续抽真空,温度保持在 130~140℃,然后加入活化剂 TDI 充分搅拌后即可浇入上述模具;在恒定温度下保温 60 min,冷却、脱模,制得 MC 尼龙/C_{3D} 复合材料。

1.4 性能测试

摩擦磨损性能实验按 GB 3960-1983 在磨损试验机上进行。试件尺寸为 30 mm × 7 mm × 6 mm,对偶件为直径 40 mm 的 45# 钢环,表面经精磨而成。实验前用丙酮清洗试样和钢环表面。实验过程中固定试样不动,旋转钢环。试验在干摩擦条件下进行,载荷分别为 50、150、250 N,滑动速度为 0.42 m/s 和

^{*} 河北省教育厅自然科学基金项目(2004309)

收稿日期: 2008-01-07

0.84 m/s。摩擦系数利用公式 $\mu = T/PR$ (μ 为摩擦系数; T 为摩擦力矩,从记录的摩擦力矩取平均值; P 为所加载荷; R 为钢环半径) 计算得到。用电子天平测定磨损质量,并换算为体积磨损率。对每一组试件均在相同的实验条件下进行 5 次重复实验,选较为接近的 4 个数据平均值作为实验结果。

磨痕及磨屑表面形貌用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦磨损性能

图 1 给出了滑动速度为 0.42 m/s 时 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦磨损性能。由图 1 可见, C₃₀ 经过氧化处理后制备的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦系数明显小于 C₃₀ 未经处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料,而其磨损率在较高载荷下略有增大。由图 1 还可知,随着载荷增加,复合材料的摩擦系数先增大后减小,与 C₃₀ 未经处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的趋势相同,而复合材料的磨损率均随着载荷的增大而降低。

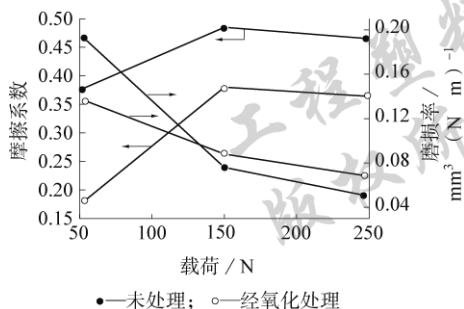


图1 C₃₀ 氧化处理与否对 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦磨损性能的影响

图 2 所示为不同滑动速度下 C₃₀ 经氧化处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦磨损性能。由图 2 可见,在较高滑动速度下,复合材料的摩擦系数和磨损率均较低。在实验条件范围内,载荷较低时,复合材料基体处于玻璃态,因此,摩擦系数低,随着载荷的增加,基体进入粘弹态向粘流态转变阶段,摩擦系数增大。当载荷进一步增大时,基体处于粘流态,这时

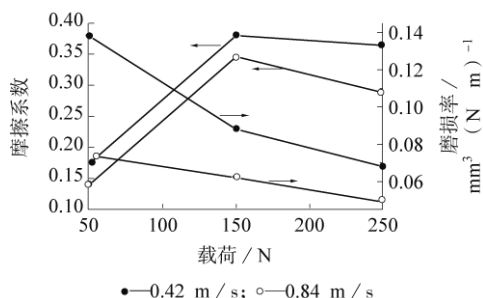


图2 不同滑动速度下 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的摩擦磨损性能

的摩擦系数主要受表层的粘滞性流动所控制。因此,当滑动速度或载荷增大时,摩擦温度升高,引起表面层的粘度下降,从而使摩擦系数减小。

2.2 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的磨损表面形貌

图 3 示出在滑动速度 0.42 m/s 下 C₃₀ 氧化处理与否对 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料磨损表面形貌的影响。由图 3 可以看出,在 C₃₀ 未经处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的磨损表面,尼龙与碳纤维(CF)发生剥离现象,CF 表面几乎没有粘附尼龙;而在 C₃₀ 经过氧化处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的磨损表面,MC 尼龙与 CF 结合良好,CF 表面粘附着大量的尼龙。

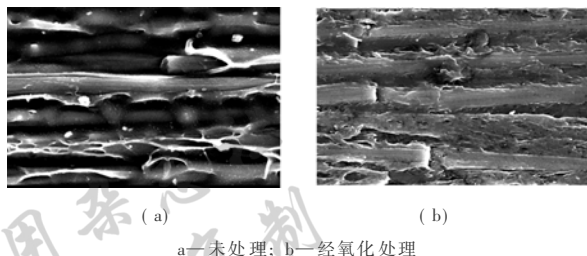


图3 两种 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料磨损表面形貌的比较

图 4 为不同滑动速度下 C₃₀ 经氧化处理的 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的磨损表面形貌。由图 4 可以看出,在较低滑动速度下,被磨掉的尼龙磨屑呈薄片状,粘附在磨损表面;而较高滑动速度下,尼龙已呈现粘流态,包裹在磨损表面,形成一层润滑膜,因此表现出低的摩擦系数和磨损率。

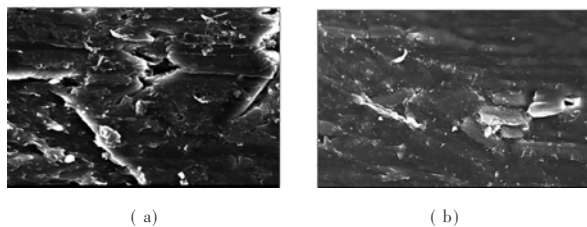


图4 不同滑动速度下 MC 尼龙/C₃₀ 复合材料的磨损表面形貌

2.3 机理分析

可以认为, C₃₀ 经空气氧化处理后提高了 CF 的比表面积,增大了其表面粗糙度,因此,在 CF 与基体之间形成了凹凸不平、犬牙交错的界面,增强了 CF 与基体间的机械互锁和机械摩擦作用,这使得复合材料的界面物理结合强度提高。另一方面, C₃₀ 经氧化处理后使其表面化学成分和官能团的种类、数量等发生变化,其表面新增的给电子羰基 $\text{C}=\text{O}$ 增加了界面区域的反应活性,并可能与尼龙分子中分子链上酰胺基团的氢原子缔合成相当强的氢键,从而增强了界面结合强度,使得 MC 尼龙/C₃₀ 复合

材料的综合力学性能也相应提高。

MC 尼龙/C_{3D}复合材料的磨损表面均裸露出大量纤维,裸露的纤维一方面起承载作用;另一方面可阻止对偶件表面微凸体对复合材料基体的切削作用,降低了MC 尼龙/C_{3D}复合材料的磨损率。在磨损过程中,基体相包覆在纤维外面优先被磨掉,这时显露的纤维支撑了接触面间的大部分载荷,纤维因磨损逐渐变细,由于没有基体的支撑和保护,纤维最终断裂脱落,由脱落的纤维和基体磨屑反复变形、挤压、软化和重新组合的颗粒在表面间来回转移形成典型的磨粒磨损。

对于氧化处理后的C_{3D},由于其强度略有损失,比未处理的C_{3D}易于断裂,因此,在较高载荷下,其磨损率稍高于C_{3D}未经处理的MC 尼龙/C_{3D}复合材料。C_{3D}经氧化处理的MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数较低,原因是氧化处理使CF的磨屑和尼龙基体的磨屑混合形成了一层表面膜。通常1 nm到几十纳米厚的表面膜就可以形成有效的边界润滑。所以,由于CF磨屑和尼龙磨屑形成表面膜的润滑作用使其摩擦系数较低。

随着载荷的增加,C_{3D}经氧化处理的MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数先增大后减小,与C_{3D}未经处理的MC 尼龙/C_{3D}复合材料的变化趋势相同。在低载荷时,MC 尼龙/C_{3D}复合材料处于玻璃态,复合材料的摩擦系数较低,随着载荷的增大,MC 尼龙/C_{3D}复合材料的表面进入粘流态转变阶段,摩擦系数大,粘着转移严重,而在更高载荷下,在摩擦温度的作用下,材料的表层粘度下降,形成润滑膜,起到润滑和保护作用,摩擦系数较小。在不同载荷下,随着滑动速度增大,MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数和磨损率逐渐降低。

3 结论

(1) C_{3D}经氧化处理的MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数比C_{3D}未经处理的复合材料低,而复合材

料的磨损率在较高载荷下略有提高。

(2) 在实验条件下,随着载荷的增加,MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数升高,磨损率降低。随着滑动速度增大,MC 尼龙/C_{3D}复合材料的摩擦系数和磨损率均降低。

(3) MC 尼龙/C_{3D}复合材料的磨损表面形貌表明,经氧化处理的C_{3D}表现出与MC 尼龙基体间的良好粘结性能。

参考文献

- [1] Zheng Linyun, Zhao Lixin, Wan Yizhao, et al. Three dimensionally braided carbon fabric-reinforced nylon composites prepared by in situ polymerization[J]. Carbon, 2005, 43(5): 1 084 - 1 114.
- [2] 杨小平,袁承军,吕亚非.通用级沥青基碳纤维的表面处理及增强ABS复合材料力学性能的研究[J].新型碳材料,1999,14(4):34-40.
- [3] 张学军,沈增民.沥青基活性碳纤维的制备、结构及性能[J].新型碳材料,1999,14(2):59-66.
- [4] Zheng Linyun, Zhao Lixin, Zhang Jinjun, et al. Friction and wear properties of three-dimensionally braid carbon fabric-reinforced nylon composites[J]. Carbon, 2006, 44(1): 161 - 164.
- [5] 杨永岗,贺福,王茂章,等.用SEM研究表面处理对碳纤维增强复合材料剪切断裂的影响[J].新型碳材料,1999,14(1):32-36.
- [6] 王玉果,王玉林,万怡灶.三维编织碳纤维/环氧复合材料的性能研究[J].新型碳材料,2000,15(4):65-67.
- [7] 赵稼祥,王曼霞.复合材料用高性能碳纤维的发展和应[用].新型碳材料,2000,13(1):68-75.
- [8] Noda K, Tsuji M, Takahara A, et al. Aggregation structure and molecular motion of (glass-fibre/matrix nylon 66) interface in short glass-fibre reinforced nylon 66 composites[J]. Polymer, 2002, 43(14): 4 055 - 4 062.
- [9] 任紫菊,宁荣昌.碳纤维增强MC尼龙的研究[J].复合材料学报,2000,17(2):16-91.
- [10] 施凯.表面改性短切碳纤维增强聚四氟乙烯成型工艺的研究[J].新型碳材料,1999,14(3):43-48.
- [11] Hine P J, Davidson N, Duckett R A, et al. Measuring the fibre orientation and modelling the elastic properties of injection-moulded long-glass-fibre-reinforced nylon[J]. Composites Science and Technology, 1995, 53(2): 125 - 131.

EFFECT OF OXIDIZATION ON FRICTION AND WEAR PROPERTIES OF MC NYLON/C_{3D} COMPOSITES

Niu Lanqin, Wu Hong, Zheng Liyun, Wu Haimiao, Liu Zhao

(School of Electromechanical Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

ABSTRACT 3-dimensional braided carbon fibre reinforced MC nylon (MC nylon/C_{3D}) composites were prepared by using oxidized C_{3D} and MC nylon via in-situ polymerization technic. The sliding friction test of the composites was performed on tribometer, and the worn surface morphology and wear debris were observed and analysed by using SEM. The tribological properties of MC nylon/C_{3D} composites were investigated. The results showed that the friction coefficient of MC nylon/C_{3D} composites with oxidized C_{3D} was apparently lower than that of composites with untreated C_{3D}. The friction coefficient of composites increased and the wear rate of composites

decreased with increase of load. Under higher-sliding speed, the friction coefficient and wear rate of composite reduced without exception. From the abrasion marks and wear debris, it could be seen that oxidized C_{3D} had good adhesion with the matrix while untreated fibre peeled off from the matrix. But the wear rate of MC nylon/ C_{3D} composites with oxidized C_{3D} increased a little under higher load. From the analysis, it could be concluded that oxidization of C_{3D} enhanced the adhesion strength between the fibre and matrix and at the same time improved the tribological properties of composites.

KEYWORDS 3-dimensional braided carbon fibre, monomer casting nylon, composite, friction, wear

我国塑料门窗型材新标准全面实施

目前,我国已成为世界上塑料门窗最大的生产国和消费国。但长期以来,在塑料门窗的产销过程中,该行业一直沿用的都是 20 世纪 90 年代制定的 GB/T 8814-1998 标准。这一标准已经不适应现在快速发展的塑料门窗行业形势。为此,全国制品标准化技术委员会塑料分会对这一标准重新进行了修订,并获得了国家有关部门的审定。

新标准与旧标准相比,与国际接轨的标准大幅度提高。其主要区别在于:第一,提高了型材的弯曲弹性模量,从原来的 1960 标准量提高到了 2200 标准量;第二,根据使用地区的气候不同,将型材进行了分级。其中对 H 级型材的落锤冲击在落锤质量和锤头半径不变的情况下,将落锤高度从原来的 1 m 提高到了 1.5 m。这意味着将落锤冲击强度提高了 50%,从而使型材在特定气候区域对脆裂故障的耐力大大增强,使塑料门窗的安全性大大提高;第三,将塑料型材的耐老化时间延长了。这无疑是对塑料型材质量要求的一个革命性的变化。产品标准一旦达到,将大大延长塑料门窗的使用寿命。(新浪网)

我国成为世界上最大电线电缆生产国

中国机械工业联合会透露,未来几年我国电线电缆行业发展速度将高于国民经济的发展速度,预计达 10% 以上;尤其是电力导线和电缆年均增长可达 15%。数据显示,近年来,由于我国电网建设加快、特高压工程相继投入建设,给电线电缆行业创造了巨大市场。近 15 年来,电线电缆行业年均增长达 15% 以上。目前,行业工业总产值超过 4 000 亿元,并超过美国,成为世界上最大电线电缆生产国。

目前,中国电线电缆行业在大量的技术引进、消化吸收及自主研发的基础上,已经形成了巨大的生产能力,与之配套的电缆材料、电缆设备制造业也初步形成了较完整的配套体系。主要呈现出:大型企业在市场竞争力方面具有明显的优势,赢利能力较强;中小型企业资产营运能力较好;民营企业市场化运作机制灵活,发展迅速,尤其是沿海经济发达地区的电线电缆制造企业优势明显。(中聚网)

可用于医学领域的新型塑料

美国科研人员从海参的防卫机制得到灵感,研发一种可用于医学领域的新型塑料。美国克里夫兰西储大学的科研人员研发了一种新型塑料。这类人工物质以海参的皮肤为基础,弄湿后会变成胶状,之后又可以很快恢复僵硬的原状。

新型塑料由胶状的聚合物及让物质僵硬的微小纤维素纤维合成。两者在交接处会形成一种氢键,使整个物质呈僵

硬状态。科研人员说,这些纳米纤维在每个交接处是粘在一起的,加入水后,水分能够作为氢键溶剂将这些纤维分开。

科研小组计划将新型塑料应用在医学中,如制造治疗帕金森、中风或脊髓损伤的柔韧性脑电极。这类物质的僵硬状态可使植入过程变得更容易,而后该物质在水分充足的大脑环境里会变得灵活,与周围组织更相似。(慧聪网)

高性能门窗型材挤出机

凭借 35 年的挤出机工程设计经验,奥地利辛辛那提挤出技术有限公司通过不断优化螺杆形状,成功地开发出了挤出速度可达 6 m/min 的 ARGOSI35 平行双螺杆挤出机。

该挤出机采用了 4 轴驱动技术来保证扭矩的最大传递,以实现高产量水平,同时配备了 8 步串联止推轴承装置。最大背压可达 50 MPa,避免了在使用共挤模具时对挤出机造成的损坏。为保证螺杆芯部的温度控制,该挤出机的所有螺杆都配置了免维护的内部冷却系统 Intracool。同时,辛辛那提公司还不断改进其设备本身的控制系统,并已成功开发了带触摸屏操作的基于 WINDOWS XP 的内部电脑控制系统。该挤出机不仅适于所有现代加工技术的需求,同时也在能效方面处于领先地位。所有的挤出机都采用免维护交流驱动电机作为标准配置。其完全绝缘的螺筒能够将热量辐射的损耗降至最低,与直流驱动电机相比具有更高的能效。目前,已有 2 家公司正在使用 ARGOSI35 挤出机。(中塑机)

拜耳公司新推 3 款医用级热塑性聚氨酯树脂

拜耳材料科技最近宣布将扩充目前的医用级别热塑性聚氨酯(PUR-T)产品的种类和规模,并且已经新开发出 1 种 Texin PUR-T 树脂和 2 种 Desmopan PUR-T 树脂。这 3 种新树脂都具有出色的耐化学药品性。

Texin PUR-T 是专门为挤出成型、模内注射成型及吹塑成型工艺而开发的。Texin PUR-T 良好的耐摩擦磨损性能将使其能在伤口敷料剂、纺织涂料、试管、包装薄膜及软质扶手等领域得到应用。而专为吹塑成膜工艺配备的树脂 Desmopan DP2590A PUR-T 同样可以在伤口敷料剂、包装薄膜和外科手术用膜材料等领域应用,这款 PUR-T 树脂还具有出色的撕裂强度和抗穿刺性能。Desmopan DP9370A PUR-T 则是一款软质医用 PUR-T 树脂,是医用导管、试管和软质把手的理想材料。可通过挤出和注塑工艺成型,该树脂具有高耐水解性能和抗菌污染能力。这 3 种树脂均通过了美国食品和药物管理局(FDA)颁发的 ISO10993 第一部分中有关“医用设备的生物评估”测试,并且顺利完成了周期为 30 天的血液直接接触试验。(谈)