

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.021

尼龙 / 玻纤复合材料耐磨性能

吴明明¹, 崔永生¹, 李双雯², 仇鹏¹, 陈敬¹, 李联峰³

(1. 河北铁科翼辰新材料科技有限公司, 石家庄 052165; 2. 北华航天工业学院材料学院, 河北廊坊 065000;

3. 河南神马华威塑胶股份有限公司, 河南平顶山 467000)

摘要: 通过改变玻纤含量、树脂种类以及多种添加剂及其用量来研究其对尼龙 / 玻纤复合材料性能的影响, 采用拉力试验机、磨耗机以及塑料摩擦磨损试验机对复合材料性能进行表征。结果显示, 以尼龙 66 作为树脂基体, 玻纤质量分数为 32.5% 时, 复合材料的耐磨性能最优且生产工艺较易控制; MoS₂, PTFE 和苯乙烯-马来酸酐共聚物三种添加剂均能改善复合材料耐磨性能, 其中加入质量分数为 6% 的 PTFE 的复合材料综合性能最好。

关键词: 玻纤; 树脂; 尼龙; 耐磨

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)07-0111-05

The Wear Resistance of Nylon / Glass Fiber Composites

Wu Mingming¹, Cui Yongsheng¹, Li Shuangwen², Qiu Peng¹, Chen Jing¹, Li Lianfeng³

(1. Hebei Tiekewei Yichen New Material Technology Co. Ltd., Shijiazhuang 052165, China; 2. School of Materials, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China; 3. Henan Shenma Huawei Plastic Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The effects of glass fiber content, resin types, and various additives and their amounts on the properties of nylon / glass fiber composites were studied. Computer system tensile tester, abrasion machine and plastic friction and abrasion tester were used to characterize the properties of composite materials. The results show that when nylon 66 as the resin matrix and the mass fraction of the glass fiber is 32.5%, the PA66 / glass fiber composite has the best wear resistance and the production process is easier to control. MoS₂, PTFE and SMAH can all improve the wear resistance of composite materials. Among them, the composite of 6% PTFE content has the best performance.

Keywords: glass fiber; resin; nylon; wear resistant

玻璃纤维(玻纤)增强尼龙 66(PA66)复合材料是以 PA66 为基体, 玻纤作为增强材料而制得的复合材料, 其综合了 PA66 优良的介电性、耐摩擦以及抗疲劳性, PA66 / 玻纤复合材料具有低吸水性、高比强度及耐化学药品性能, 其制品具有较好的耐吸湿、尺寸稳定性、高强度、硬度且加工性能优良^[1-3], 因此被广泛地用于铁路、机械、汽车、电器等领域^[4-8]。目前在关于 PA66 / 玻纤复合材料耐磨性能方面的研究已有许多^[9-10], 李跃文^[11]介绍了 PA66 / 玻纤复合材料的耐磨、增韧、耐溶剂、阻燃以及界面改性等多种改性工艺的研究进展。汤隆冬等^[12]研究了苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMAH)对 PA6 / 玻纤耐磨性能的影响。结果显示, 当 SMAH 质量分数

为 2% 时, PA6 / 玻纤复合材料摩擦系数较未加入时降低了 29.5%, 耐磨性能得到明显提高。

笔者主要针对现有高速铁路扣件系统中绝缘块实际使用过程中出现的磨损问题及力学性能进行研究, 从产品原材料出发, 通过添加不同含量玻纤、不同类型添加剂来改善 PA / 玻纤复合材料的耐磨性能。

1 试验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 河南神马华威塑胶股份有限公司;

PA6: 湖南岳化化工股份有限公司;

无碱短切玻纤: ECS4.5-T435TM, 泰山玻璃纤

通讯作者: 仇鹏, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料配方设计、加工工艺、制品结构设计等 E-mail: tkyqiupeng@126.com

收稿日期: 2020-05-11

引用格式: 吴明明, 崔永生, 李双雯, 等. 尼龙 / 玻纤复合材料耐磨性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(7): 111-115.

Wu Mingming, Cui Yongsheng, Li Shuangwen, et al. The wear resistance of nylon / glass fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 111-115.

维有限公司;

尼龙增韧剂:沈阳科通塑胶有限公司;

二硫化钼 (MoS_2):上海颢慧化工有限公司;

聚四氟乙烯 (PTFE) 超细粉:嘉善申嘉科技有限公司;

SMAH:无锡启辉化工科技有限公司;

抗氧剂、润滑剂、成核剂:布吕格曼化工亚洲有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机组: SJC-62D 型,南京德印科技有限公司;

干燥混料机: JY-3000 型,上海聚有机械厂;

塑料混色机: VCG-100 型,天津市信易机械有限公司;

注塑机: MA1200 型,宁波海天塑机集团有限公司;

环块摩擦磨损试验机: MRH-1 型,济南益华摩擦学测试技术有限公司;

拉力试验机: TCS-2000 型,高铁检测仪器有限公司;

烘箱: GT7024-NA2 型,高铁检测仪器有限公司;

简支梁/悬臂梁组合型冲击试验机: BL-6151 型,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

直读式电子比重计: DH-300 型,东莞市宏拓仪器有限公司;

切料机: LQ900 型,南京德印机械有限公司;

电子秤: 100 型,河北初夏五金产品商贸有限公司;

耐磨耗试验机: GT-7012-T 型,高铁检测仪器有限公司(东莞)有限公司。

1.3 试样制备

(1) PA66 / 玻纤复合材料。

将 PA66、玻纤、增韧剂以及助剂按照表 1 (质量分数) 配方进行称量并均匀混合,混合时间为 5 min,混合后的物料放入加料口,无碱短切玻纤从喂料口加入,通过双螺杆挤出机挤出成型,挤出的细条状产物再经过水冷却、牵引、切粒、振动过筛得到玻纤增强 PA66 颗粒;其中挤出机加料段、熔融段以及计量段温度分别为 250, 270, 290 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 450 r/min。

(2) 不同种类树脂基体的 PA / 玻纤复合材料的制备。

表 1 PA66 / 玻纤复合材料配方

试样编号	玻纤	PA66	增韧剂	助剂
1-1	30	65.7		
1-2	32.5	63.2	3.5	0.8
1-3	35	60.7		

选用表 1 中综合性能较为优良的一组 PA66 / 玻纤复合材料即 1-2 试样,将 PA66 基体换成 PA6,实验步骤及工艺参数设定同步骤 (1) 所述,制得 PA6 / 玻纤复合材料,玻璃纤维的质量分数为 32.5%, PA6 质量分数为 63.2%,增韧剂为 3.5%,助剂为 0.8%,制得的试样为 2[#] 试样。

(3) 不同添加剂改性 PA66 / 玻纤复合材料。

① MoS_2 改性 PA66 / 玻纤复合材料。

在 1-2 试样的基础上加入 MoS_2 ,其质量分数分别为 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 然后进行均匀混合,混合时间为 5 min,将混合好的物料通过双螺杆挤出机挤出成型,挤出的细条状产物再经过水冷却、牵引、切粒、振动过筛得到 PA66 / 玻纤树脂颗粒;其中挤出机加料段、熔融段以及计量段温度分别为 250, 270, 290 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 350 r/min。

② PTFE 改性 PA66 / 玻纤复合材料。

同步步骤①操作过程,其中 PTFE 的添加比例分别为 3%, 6%, 9%, 12%, 15%,混合时间为 5 min,混合物料通过双螺杆挤出机挤出成型,挤出成型工艺与 MoS_2 改性一致。

③ SMAH 改性 PA66 / 玻纤复合材料。

为了验证接枝共聚物对复合材料性能的影响,试验增设了 2%, 4% 两个比例的 SMAH 添加至复合材料中,实验过程与上述两种添加剂方式一致。

不同添加剂改性 PA66 / 玻纤复合材料配方见表 2。

表 2 不同添加剂改性尼龙 66 配方

试样编号	PA66	玻纤	增韧剂	MoS_2	PTFE	SMAH	助剂
3-1	53.2			10			
3-2	48.2			15			
3-3	43.2			20			
3-4	38.2			25			
3-5	33.2			30			
4-1	60.2	32.5	3.5		3		0.8
4-2	57.2				6		
4-3	54.2				9		
4-4	51.2				12		
4-5	48.2				15		
5-1	61.2					2	
5-2	59.2					4	

通过塑料注塑机将各种经不同改性方式制备的复合颗粒按照实验要求注塑成不同的标准试样。

1.4 性能测试与表征

密度按照 GB/T 1033.1-2008 测试,每种样品测试 5 个试样,长度 80 mm,宽度 10 mm,高 4 mm 的长条试样,计算 5 次测试的平均值。

拉伸强度按照 GB/T 1447-2005 测试,拉伸试样采用 I 型哑铃状,拉伸速率为 10 mm/min,标距为 50 mm,每种试样测试 5 根,计算平均值。

弯曲强度按照 GB/T 9341-2008 测试,试验速率为 2 mm/min,跨度为 64 mm,长度 80 mm,宽度 10 mm,高 4 mm 的长条试样每种试样测试 5 根,计算平均值。

无缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试,冲击方向平行于试样宽度,长度 80 mm,宽度 10 mm,高 4 mm 的长条试样支撑线间距为 62 mm,每种试样测试 10 根,计算平均值。

磨损按照 GB/T 5478-2008 测试,两边砝码各 1000 g,5000 圈,转速为 60 r/min,Ø100 mm,厚度为 3 mm 的圆片,每种试样测试 3 根,计算平均值。

摩擦系数按照 GB/T 3960-2016 测试,试验环转速为 200 r/min,磨损时间为 2 h,负荷为 196 N,每种材料试样测试 3 根,计算平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同 PA66 的 PA/玻纤复合材料的性能

通过改变玻纤比例来研究玻纤含量对 PA66/玻纤复合材料各项性能的影响,结果见表 3。

表 3 不同种树脂基体复合材料的各项性能

试样编号	密度 / (g·cm ⁻³)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	无缺口冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)	磨损 / mg
1-2	1.369	193	275	94.8	29
2 [#]	1.380	194	279	99.3	138

由表 3 可知,PA66 和 PA6 基复合材料力学性能相差不大,但从耐磨性能来看,PA66 树脂基复合材料显示更优的耐磨性能。因此后期实验在 32.5% 玻纤增强 PA66 树脂基础上进行改性。

2.2 不同添加剂对 PA66/玻纤复合材料性能影响

(1) 不同添加剂对 PA66/玻纤复合材料密度的影响。

不同含量 MoS₂, PTFE 及 SMAH 填充 PA66/玻纤基复合材料,其密度值变化见表 4。由表 4 可知,MoS₂, PTFE 及 SMAH 三种添加剂填充至 PA66/玻纤复合材料中,随着添加剂含量的增加,复合材料

的密度也逐渐提高。

表 4 不同添加剂及含量的 PA66/玻纤复合材料密度 g/cm³

试样编号	密度	试样编号	密度
3-1	1.489	4-2	1.418
3-2	1.526	4-3	1.429
3-3	1.567	4-4	1.450
3-4	1.597	4-5	1.446
3-5	1.739	5-1	1.376
4-1	1.402	5-2	1.379

(2) 不同添加剂对 PA66/玻纤复合材料力学性能的影响。

不同 MoS₂ 含量的 PA66/玻纤复合材料力学性能如图 1 所示。

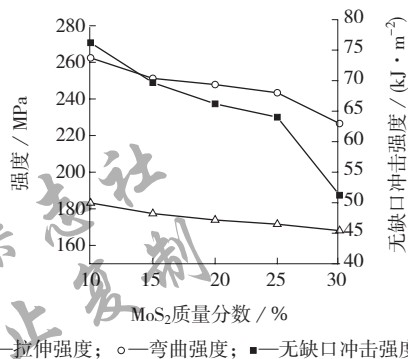


图 1 不同 MoS₂ 添加量的 PA66/玻纤复合材料力学性能

由图 1 可知,随着 MoS₂ 含量的增加,PA66/玻纤复合材料的拉伸强度、弯曲强度以及无缺口冲击强度逐渐降低。可能是由于 MoS₂ 分子结构呈层状,且层间较易产生滑动,PA 分子链可穿插到 MoS₂ 片层之间形成类似骨架结构,增大了 PA66/玻纤复合材料的密度,但是这种层间结合力较为脆弱,最终导致了 PA66/玻纤复合材料力学性能的降低。

不同 PTFE 含量的 PA66/玻纤复合材料力学性能如图 2 所示。

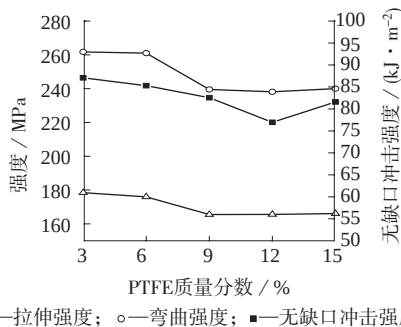


图 2 不同 PTFE 添加量的 PA66/玻纤复合材料力学性能

由图 2 可见,随着 PTFE 含量的增加,PA66/玻纤复合材料的拉伸强度、弯曲强度、无缺口冲击强度值呈现下降的趋势,随着 PTFE 加入量的增加 PA66/玻纤复合材料的拉伸性能稍有降低,而对

PA66 / 玻纤复合材料的弯曲强度及无缺口冲击强度的降低较为明显。

不同 SMAH 含量的 PA66 / 玻纤复合材料力学性能结果见表 5。

表 5 不同 SMAH 添加量的复合材料力学性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	无缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
5-1	181.99	266.40	91.37
5-2	179.10	260.29	90.98

由表 5 可见,PA66 / 玻纤复合材料的拉伸强度、弯曲强度及无缺口冲击强度的变化规律与前面两种添加剂表现一致,随 SMAH 含量的增加复合材料的力学性能呈下降趋势。

复合材料力学性能结果显示,不同添加剂的复合材料性能均呈下降趋势,其中 MoS₂ 的加入极大地降低了复合材料的力学性能,且已不能满足尼龙扣件产品用原材料技术条件标准; SMAH 属于接枝共聚物,在挤出过程中可能存在少量 SMAH 与 PA66 发生接枝反应,增加分子链长,故其复合材料可以维持较好的力学性能。PTFE 的改性效果介于两者之间,当 PTFE 质量分数大于 9% 时,PA66 / 玻纤复合材料的冲击性能将不再满足尼龙扣件产品用原材料的技术标准要求。

(3) 不同添加剂对 PA66 / 玻纤复合材料摩擦磨损性能的影响。

不同 MoS₂ 含量的 PA66 / 玻纤复合材料摩擦磨损性能如图 3 所示。

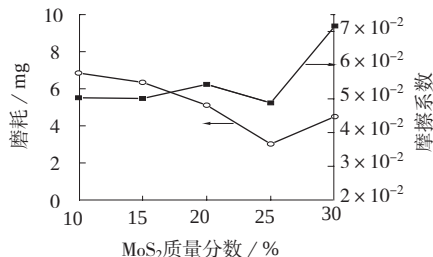


图 3 不同 MoS₂ 含量的 PA66 / 玻纤复合材料的摩擦磨损性能

从图 3 可知,随着 MoS₂ 含量的增加,PA66 / 玻纤复合材料磨损量降低,磨损得到改善,分析可能是由于在摩擦过程中伴随着摩擦热的上升,以共价键相结合的钼元素和硫元素中的部分硫原子与接触面的金属形成金属硫化物,附在摩擦面的表层,形成一层具有润滑效果的薄膜,MoS₂ 含量越高,形成这种薄膜的速度越快,故磨损量越小。当 MoS₂ 质量分数 25% 时,磨损为最低值,继续增加 MoS₂ 含量可能使形成的这种薄膜过厚,在摩擦过程中较易脱落,因此导致磨损上升。摩擦系数变化不明显,可能

是由于实验过程中试样块较小,磨损量较少的缘故。但 MoS₂ 质量分数为 30% 时,材料的摩擦系数急剧升高,与磨损结果显示一致。

不同 PTFE 含量的 PA66 / 玻纤复合材料摩擦磨损性能如图 4 所示。从图 4 可知,随着 PTFE 含量的增加,PA66 / 玻纤复合材料的磨损量与摩擦系数均呈现下降趋势,即 PA66 / 玻纤复合材料的耐磨性能得到改善,可能是因为在摩擦过程中,PTFE 在试样表面可形成一层转移膜,降低了 PA66 / 玻纤复合材料的磨损量及摩擦系数。

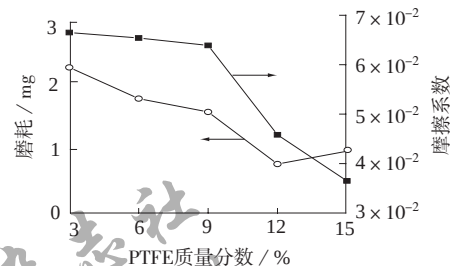


图 4 不同 PTFE 含量的 PA66 / 玻纤复合材料摩擦磨损性能

不同 SMAH 含量的 PA66 / 玻纤复合材料的摩擦磨损性能见表 6。

表 6 不同添加量 SMAH 的 PA66 / 玻纤复合材料摩擦磨损性能

配方编号	磨损 / mg	摩擦系数
5-1	5.25	0.0851
5-2	7.43	0.0728

从表 6 可知,随 SMAH 含量的增加,PA66 / 玻纤复合材料的磨损量增大,摩擦系数略有减小,这可能是由于摩擦过程中的磨损是采用砂轮打磨,而摩擦过程的摩擦系数是在有润滑油的情况下采用光滑的 45# 钢质试验环打磨试样,SMAH 的加入降低了材料的密度,故使用砂轮摩擦对试样的磨损程度较大。

表 7 列出铁路 PA 扣件产品用原材料测试标准及性能指标。

表 7 铁路 PA 扣件产品用原材料性能要求

项目	测试标准	性能指标
密度 / (g · cm ⁻³)	GB / T 1033.1	1.30 ~ 1.45
拉伸强度 / MPa	GB / T 1447	≥ 150
弯曲强度 / MPa	GB / T 9341	≥ 200
无缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	GB / T 1043.1	≥ 80

经过对不同种添加剂改性复合材料性能变化对比,发现 MoS₂ 较大程度地降低了复合材料力学性能; SMAH 在复合材料中可与 PA66 发生接枝反应,增加分子链长,维持了复合材料一定的力学性能; PTFE 的加入对复合材料耐磨性能改善效果较好,且当 PTFE 含量大于 9% 时,对 PA66 / 玻纤材

料的冲击性能不利。综上可知,当加入质量分数 6% 的 PTFE 后 PA66/玻纤复合材料(即 4-2 试样)其密度为 1.418 g/cm^3 ,拉伸强度为 176 MPa,弯曲强度为 261 MPa,无缺口冲击强度为 85.3 kJ/m^2 ,满足表 7 要求的性能指标,其磨耗及摩擦系数值最小,故改性效果最优。

3 结论

通过采用不同含量玻纤、不同 PA 树脂、不同种类添加剂以及同种添加剂不同用量来改善 PA/玻纤复合材料的耐磨性能,结论如下:

(1) 当玻纤质量分数为 32.5% 时,PA66/玻纤复合材料的力学性能符合产品性能需求,且耐磨性最好,在实际生产过程中更易控制。

(2) 从不同种树脂复合材料性能中发现,PA66 和 PA6 基复合材料力学性能相差不大,但 PA66 树脂基复合材料显示更优的耐磨性能。

(3) 由不同添加剂改性 PA66/玻纤复合材料性能检测结果可知,每种添加剂均起到了改善复合材料耐磨性能的效果,其中质量分数 6% 的 PTFE 超细粉改性 PA66/玻纤复合材料具有较小的磨耗量,且满足铁路产品材料性能需求。

参考文献

- [1] 王荣华,王小燕,李晖,等. 玻纤增强尼龙 66 人工加速光老化性能的研究[J]. 化工新型材料,2015(4):129-131,135.
Wang Ronghua, Wang Xiaoyan, Li Hui, et al. Study on the property of glass fiber reinforced nylon 66 composite in accelerated photo-aging[J]. New Chemical Materials, 2015(4):129-131, 135.
- [2] 戴家桐. 短玻纤增强尼龙 66 复合材料的制造方法及比较[J]. 国外塑料,2013(6):41-43.
Dai Jiatong. Preparation method and comparison of short glass fiber reinforced nylon 66 composites[J]. World Plastics, 2013(6):41-43.
- [3] 贾娟花. 尼龙 66 的增强改性及耐水解性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2006.
Jia Juanhua. Study on reinforcing and modifying of nylon66 and its properties of hydrolyzing resistance[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [4] 殷文英,张慧,陈志远. 玻纤增强 PA66 复合材料的力学性能[J]. 西部皮革,2019(19):128.
Yin Wenying, Zhang Hui, Chen Zhiyuan. Mechanical properties of glass fiber reinforced PA66 composite[J]. West Leather, 2019(19):128.
- [5] Naveen P, Goriparthi B K, Mayee M C. Evaluation of mechanical properties on TiO_2 /GF reinforced nylon66 composites[J]. Materials Today:Proceedings, 2019, 19:240-245.
- [6] 周雷. 玻纤增强 PA66 材料尺寸稳定性影响因素的研究[J]. 现代塑料加工应用,2019(2):9-12.
Zhou Lei. Influencing factors of dimensional stability of glass fiber reinforced PA66 material[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019(2):9-12.
- [7] 曲日华,王立岩,张龙云,等. 玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料的结构与性能[J]. 合成纤维工业,2020(1):27-31.
Qu Rihua, Wang Liyan, Zhang Longyun, et al. Structure and properties of glass fiber reinforced nylon 66 composite[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2020(1):27-31.
- [8] 张鹏飞,陆波. 增韧剂对玻纤增强尼龙 66 力学性能的影响[J]. 橡塑技术与装备,2017(12):43-45.
Zhang Pengfei, Lu Bo. Effects of toughening agents on performances of glass fiber reinforced PA66[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2017(12):43-45.
- [9] 李会,吴国忠,杨俊杰,等. 聚四氟乙烯微粉与硅酮粉在尼龙 66 中的耐磨效果比较[J]. 有机氟工业,2018(1):16-19,64.
Li Hui, Wu Guozhong, Yang Junjie, et al. Comparison of the wear resistance performance of PTFE powder and silicone powder in nylon 66[J]. Organo-Fluorine in Dusty, 2018(1):16-19, 64.
- [10] 刘通昊,张明祖. 尼龙 66/二硫化钼改性研究[J]. 科技创新与应用,2019(2):113-115.
Liu Tonghao, Zhang Mingzu. Study on modification of nylon 66 / MoS_2 [J]. Technology Innovation and Application, 2019(2):113-115.
- [11] 李跃文. 玻璃纤维增强尼龙 66 改性研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2017(3):96-100.
Li Yuewen. Advance of improvement research of glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2017(3):96-100.
- [12] 汤隆冬,黄永忠,蒋建强. 苯乙烯-马来酐共聚物对尼龙 6/玻璃纤维复合材料耐磨改性研究[J]. 塑料工业,2017,45(4):48-51.
Tang Longdong, Huang Yongzhong, Jiang Jianqiang, et al. Study on wear resistance of polyamide 6 / fiberglass composites modified by styrene-maleic anhydride copolymers[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(4):48-51.