

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.024

玻璃微珠 / 固体润滑剂改性 PA6 的力学和摩擦学性能

游一兰^{1,2}, 李笃信³, 刘士军¹, 贺国文²

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 2. 湖南城市学院材料与化学工程学院, 湖南益阳 413000;

3. 中南大学粉末冶金研究院, 长沙 410083)

摘要: 采用玻璃微珠 (GB) 增强聚酰胺 6 (PA6), 固体润滑剂聚四氟乙烯 (PTFE)、石墨 (Gr) 降低 PA6 的摩擦系数。重点研究 GB 含量、PTFE、Gr 含量及对比对 PA6 复合材料的拉伸强度、冲击强度和摩擦系数的影响。结果表明, GB 可提高 PA6 的力学性能, 随着 GB 含量增大, PA6 复合材料的拉伸强度和冲击强度先增大后减小, GB 含量为 15% 时, 其综合力学性能较好, 但 GB 不能降低 PA6 的摩擦系数。固体润滑剂不能进一步提高 PA6 / GB (85 / 15, 质量比) 的力学性能, 但是能大大降低其摩擦系数, 且 PTFE 和 Gr 对降低摩擦系数有协同效应, PTFE / Gr 为 10 / 5 时, PA6 复合材料的摩擦系数仅为 0.1319。

关键词: 聚酰胺 6; 玻璃微珠; 力学性能; 摩擦系数

中图分类号: TQ316.6+5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0113-04

Mechanical and Tribological Properties of Polyamide 6 Modified by Glass Bead And Solid Lubricants

You Yilan^{1,2}, Li Duxin³, Liu Shijun¹, He Guowen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of materials and chemical engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

3. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract : Glass bead (GB) was used to reinforce polyamide6 (PA6), polytetrafluoroethylene (PTFE) and graphite (Gr) were used as solid lubricants to reduce friction coefficient of PA6. Effects of the content of GB, PTFE and Gr as well as the proportion of PTFE / Gr on the mechanical properties and friction coefficient of PA6 composites were studied. The results reveal that the mechanical properties of PA6 are enhanced by GB, with the increase of GB content, the tensile strength and impact strength of PA6 composite increase first and then decrease. When the content of GB is 15%, the mechanical performances are better. But the friction coefficient of PA6 cannot be decreased by GB. Solid lubricants cannot further improve the mechanical properties of PA6 / GB (85 / 15, mass ratio) but can decrease those, also the synergistic effect of PTFE and Gr can reduce friction coefficient of PA6 / GB composites, and when the ratio of PTFE / Gr is 10 / 5 by weight, the composite show the lowest friction coefficient(0.1319).

Keywords : polyamide-6; glass bead; mechanical property; friction coefficient

聚酰胺 6(PA6) 具有良好自润滑性, 但干摩擦时摩擦系数较高, 降低摩擦系数常常采用添加固体润滑剂的方法, 如添加石墨 (Gr)^[1]、二硫化钼^[2]、聚四氟乙烯 (PTFE)^[3] 和超高分子量聚乙烯^[4] 来降低摩擦系数等。但是固体润滑剂的加入降低摩擦系数的同时往往也伴随着力学性能的降低^[5-6], 因此为得到

综合性能优异的聚合物材料, 常采用不同功能填料混杂改性, 如采用纤维与固体润滑剂混杂^[7-8]、纳米颗粒和固体润滑剂混杂^[9-10] 可同步提高聚合物的力学性能和摩擦学性能。

笔者先采用玻璃微珠 (GB) 增强 PA6, 再采用固体润滑剂 PTFE, Gr 及其复合体系降低 PA6 / GB 的

基金项目: 中南大学博士后启动经费项目 (149929), 湖南省教育厅科学研究重点项目 (14A025), 湖南省自然科学基金项目 (2017JJ2018)

通讯作者: 游一兰, 在站博士后, 主要从事聚合物基摩擦材料研究 E-mail: hanbinzixuan@163.com

收稿日期: 2018-03-04

引用格式: 游一兰, 李笃信, 刘士军, 等. 玻璃微珠 / 固体润滑剂改性聚酰胺 6 的力学和摩擦学性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 113-116.

You Yilan, Li Duxin, Liu Shijun, et al. The mechanical and tribological properties of polyamide 6 modified by glass bead and solid lubricants[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 113-116.

摩擦系数。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 巴陵石化 BL3280H, 深圳晋安化工原料有限公司;

GB: 10 μm (1250目), 上海汇精亚纳米新材料有限公司;

Gr: 粒径 30 μm , 上海一帆石墨有限公司;

PTFE: 粒径 $\leq 1 \mu\text{m}$, 唐山日丰化学有限公司;

硅烷偶粘剂 KH550: 广州海琦贸易有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE35 型, 南京科亚机械有限公司;

注塑机: HTF200-W1 型, 宁波海天集团;

摩擦测试仪: UMT-3 型, 美国 CERT 公司;

电子万能试验机: CMT-7205 型, 珠海三思试验设备有限公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

热失重分析仪: SDTQ600 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

将计量的 KH550 乙醇溶液喷洒在定量的 GB、PTFE、Gr 上, 高速搅拌均匀, 室温晾置自然挥发 8 h 后, 于 85~90℃ 干燥 2 h, 备用。

预先真空干燥 PA6, 然后按质量配比将 GB、Gr、PTFE 和 PA6 各组分混合均匀, 挤出造粒, 注塑成型测试样。双螺杆挤出温度为 220~240℃, 水冷造粒, 将粒料真空干燥后注塑成测试样品, 注塑各区温度在 240℃~250℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T1040-2006 执行测试, 测试温度: 室温, 拉伸速度: 5 mm/min; 缺口冲击性能按照国家标准 GB/T1043-93 执行测试。

摩擦系数由摩擦试验机在 100 N, 200 r/min 条件下滑行 2 h 测得。

热失重性能测试: 采用热失重分析仪测试试样的热学性能, 氮气气氛, 升温速率 10℃/min, 0~600℃。

2 结果与讨论

2.1 GB 改性 PA6 复合材料

图 1 为不同 GB 含量时 PA6/GB 复合材料的力学性能。从图 1 可看出, 复合材料拉伸强度和冲击强度随着 GB 含量的增大呈先增大后降低的趋

势, GB 含量为 15% 时, 复合材料力学性能最好, 此时拉伸强度为 53.4 MPa, 比 PA6 提高了 14.8%。冲击强度为 PA6 的 2 倍。GB 为刚硬支撑点, 在分子链中起物理交联点的作用, 当材料受到冲击时, 可限制聚合物分子链的运动并阻止裂纹的扩展, 从而提高拉伸强度和冲击强度。当 GB 含量超过 15% 时, GB 含量太大, 分散不均匀, 导致界面结合变差, 力学性能有所降低。

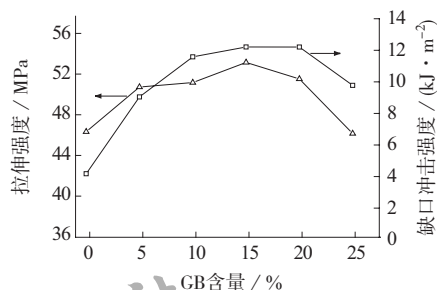


图1 不同GB含量时PA6/GB复合材料的力学性能

势, GB 含量为 15% 时, 复合材料力学性能最好, 此时拉伸强度为 53.4 MPa, 比 PA6 提高了 14.8%。冲击强度为 PA6 的 2 倍。GB 为刚硬支撑点, 在分子链中起物理交联点的作用, 当材料受到冲击时, 可限制聚合物分子链的运动并阻止裂纹的扩展, 从而提高拉伸强度和冲击强度。当 GB 含量超过 15% 时, GB 含量太大, 分散不均匀, 导致界面结合变差, 力学性能有所降低。

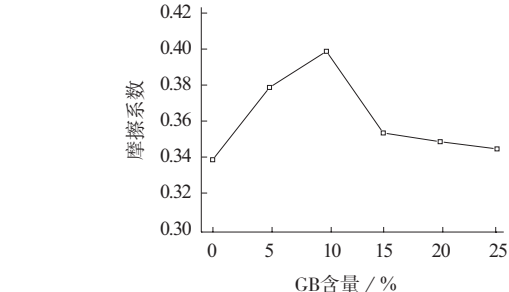


图2 不同GB含量时PA6/GB复合材料的摩擦系数

2.2 Gr 改性 PA6/GB 复合材料

图 3 为不同 Gr 含量时 PA6/GB 复合材料的力学性能。Gr 降低了 PA6/GB 的拉伸强度, 且降低程度随 Gr 含量的变化不明显, 在加入 Gr 以后, 复合材料的拉伸强度有所下降; 冲击强度随 Gr 的增加而下降。这可能是因为 Gr 加入后, 复合材料的无机填料总量增多, 和 PA6 的界面结合变差, 同时使 PA6 分子链的相互作用减弱, 所以拉伸强度和冲击强度下降。

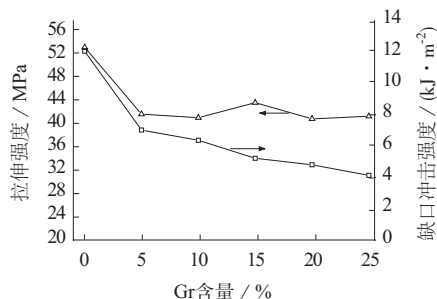


图3 Gr含量不同时 PA6/GB/Gr 复合材料的力学性能

不同 Gr 含量时 PA6/GB 复合材料的摩擦系数如图 4 所示。加入 Gr, PA6/GB 复合材料的摩擦系数降低,但摩擦系数有随 Gr 含量增大而增大的趋势。当 Gr 含量为 5% 和 10% 时,摩擦系数分别为 0.306 和 0.309,比 PA6/GB 降低了 14%。Gr 为层状结构,在摩擦过程中会在表面形成一层润滑膜,从而起到润滑作用,降低摩擦系数,但随着 Gr 含量的进一步增加,填料与基体的界面结合减弱,复合材料的强度降低,造成复合材料摩擦系数反而会随 Gr 含量的增大而增大。

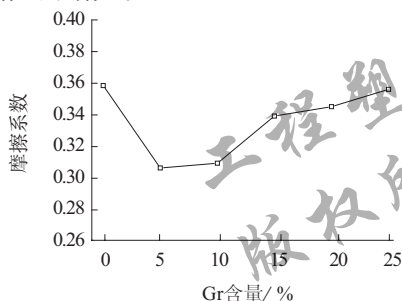


图4 Gr含量不同时 PA6/GB/Gr 复合材料的摩擦系数

2.3 PTFE 改性 PA6/GB 复合材料

不同 PTFE 含量时 PA6/GB 复合材料的力学性能如图 5 所示, PTFE 的加入使复合材料力学性能变差。PTFE 质软,相对于 PA6 和 GB,其刚性差,韧性好,所以拉伸强度降低。但是 PTFE 并没有增大复合材料的冲击强度,这可能是因为 PTFE 和 PA6 的相容性较差, PTFE 主要分布在 GB 的周围,当 PTFE 含量增大时,使得 GB 与 PA6 的粘结变差,从而随着 PTFE 含量的增大冲击强度变低^[11]。

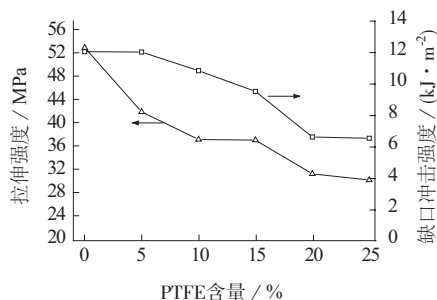


图5 PTFE含量不同时 PA6/GB/PTFE 复合材料的力学性能

图 6 为不同 PTFE 含量时 PA6/GB 复合材料摩擦系数。PTFE 能显著降低 PA6/GB 的摩擦系数,随着 PTFE 含量的增大,摩擦系数先降低,含量达 15% 后基本不变, PTFE 含量为 15% 时,摩擦系数为 0.1735,比 PA6/GB 降低了 51%。PTFE 的摩擦系数很低,在摩擦过程中易发生转移,并与对偶面形成化学键合,从而降低摩擦系数。含量超过 15% 时,可能因为材料的拉伸强度降低,摩擦过程中材料更易变形,实际接触面积增大,增大摩擦系数,与 PTFE 降低摩擦系数的效果相抵消,从而摩擦系数变化不明显^[12]。

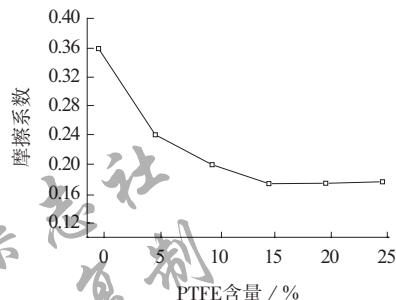


图6 PTFE含量不同时 PA6/GB/PTFE 复合材料的摩擦系数

2.4 PTFE/Gr 改性 PA6/GB 复合材料

图 7 为 PTFE/Gr 不同配比 (PTFE、Gr 总含量为 15%) 时 PA6/GB 复合材料的力学性能。

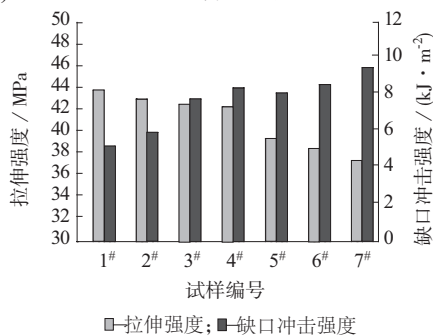


图7 PTFE/Gr不同配比时 PA6/GB 复合材料的力学性能

将 PTFE/Gr=0/15, 2.5/12.5, 5/10, 7.5/7.5, 10/5, 12.5/2.5, 15/0 时填充的复合材料分别编号为 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 6#, 7#, 材料的拉伸强度随着 PTFE/Gr 含量的增加、Gr 含量的减少、配比的增大,材料的拉伸强度持续缓慢下降,冲击强度缓慢上升。这可能是由于 Gr 的硬度和刚性大于 PTFE, PTFE 降低拉伸强度、提高冲击强度的影响更明显。

图 8 为不同 PTFE/Gr 配比时 PA6/GB 复合材料的摩擦系数,随着复合固体润滑剂中 PTFE 含量的增大,摩擦系数先减小后增大,当 PTFE/Gr 配比为 10/5 (5#) 时,摩擦系数最低,为 0.1319,比 15% PTFE 单独填充时还降低了 24%,比 Gr 单独填

充时降低了61%,二者对降低摩擦系数有协同作用。PTFE在摩擦过程中易形成转移膜,而Gr的导热性好,摩擦热容易散失,从而降低摩擦界面的温度,降低实际接触面积,从而协同降低摩擦系数^[13]。

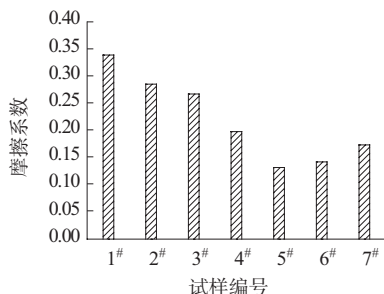


图8 PTFE/Gr不同配比时PA6/GB复合材料的摩擦系数

2.5 热重分析

图9为复合材料(PA6/GB)/PTFE/Gr(质量比为85/10/5)和PA6的热失重曲线。从图9可以看出,对于PA6,显著失重的区间为350℃到480℃,失重率高达98%。而复合材料的显著失重区间为390℃到490℃,且失重率只有65%。表明加入GB和固体润滑剂PTFE和Gr后,复合材料的开始热解反应温度和热解反应结束温度提高,耐热性提高。这可能是因为GB和Gr的耐热性比PA6好,而PTFE的热分解温度也比PA6高,所以复合材料的热稳定性提高,这也可能是复合材料摩擦系数低的原因。

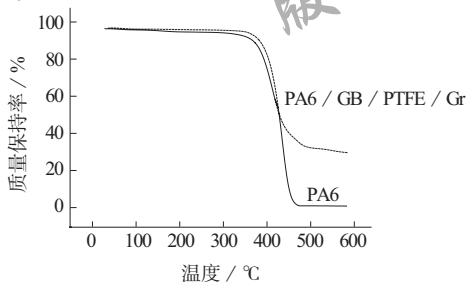


图9 PA6和PA6/GB/PTFE/Gr复合材料的热重曲线

3 结论

(1) GB能提高PA6的力学性能,GB含量为15%时力学性能最好,拉伸强度比PA6提高了14.8%,冲击强度为PA6的2倍。

(2) 固体润滑剂的加入显著降低PA6/GB的摩擦系数,PTFE和Gr对降低摩擦系数有协同效应,当PTFE/Gr为10/5时摩擦系数最低仅为0.1319,比15%PTFE单独填充时降低了24%,比Gr单独填充时降低了61%。

(3) GB,Gr和PTFE提高了PA6的热稳定性,复合材料起始分解温度提高。

参考文献

- [1] 何春霞,康丽霞.聚四氟乙烯及其石墨填充复合材料的摩擦磨损特性[J].工程塑料应用,2001,29(3):1-3.
He Cunxia, Kang Lixia. Friction and wear properties of PTFE and its graphite filled composite [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(3):1-3.
- [2] Shen J T, Top M, Pei Y T, et al. Wear and friction performance of PTFE filled epoxy composites with a high concentration of SiO₂ particles[J]. Wear, 2015, s 322-323:171-180.
- [3] You Yilan, Li Duxin, Si Gaojie, et al. Investigation of the influence of solid lubricants on the tribological properties of polyamide 6 nanocomposite[J]. Wear, 2014, 311(1-2):57-64.
- [4] Zalaznik M, Kalin M, Novak S, et al. Effect of the type, size and concentration of solid lubricants on the tribological properties of the polymer PEEK[J]. Wear, 2016, s 364-365:31-39.
- [5] Wang Hongang, Jian Lingqi, Pan Bingli, et al. Mechanical and tribological behaviors of polyamide 66 / ultra high molecular weight polyethylene blends[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(5):738-744.
- [6] Lal B, Alam S, Mathur G N. Tribo-investigation on PTFE lubricated PEEK in harsh operating conditions[J]. Tribology Letters, 2007, 25(1):71-77.
- [7] Hashmi S A R, Dwivedi U K, Chand N. Friction and sliding wear of UHMWPE modified cotton fibre reinforced polyester composites[J]. Tribology Letters, 2006, 21(2):79-87.
- [8] Bijwe J, Sharma S, Sharma M, et al. Exploration of potential of solid lubricants and short fibers in Polyetherketone (PEK) composites[J]. Wear, 2013, 301(1-2):810-819.
- [9] Sun Lanhui, Yang Zhenguo, Li Xiaohui. Mechanical and tribological properties of polyoxymethylene modified with nanoparticles and solid lubricants[J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(9):1 824-1 832.
- [10] Zhang Z, Breidt C, Chang L, et al. Enhancement of the wear resistance of epoxy:short carbon fibre, graphite, PTFE and nano-TiO₂[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2004, 35(12):1 385-1 392.
- [11] 王冲.GB和GF增强PA66复合材料摩擦学性能的研究[D].成都:西华大学,2008.
Wang Chong. Study on tribological properties of PA66 composites reinforced by GB and GF[D]. Chengdu: Xihua University, 2008.
- [12] Wang Qihua, Zhang Xirui, Pei Xianqiang, et al. Friction and wear properties of solid lubricants filled carbon fabric reinforced phenolic composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117:2 480-2 485.
- [13] Chang Li, Zhang Zhong, Ye Lin, et al. Tribological properties of epoxy nanocomposites:III. Characteristics of transfer films[J]. Wear, 2007, 262(5-6):699-706.