

# 偶联剂处理玻璃纤维改性聚酰亚胺摩擦磨损性能研究

Friction and Wear of Coupling Agent Treated Glass  
Fiber Modified Polyimide Composites

宋艳江, 黄丽坚, 朱 鹏, 王晓东, 黄 培

(南京工业大学 化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

SONG Yan-jiang, HUANG Li-jian, ZHU Peng, WANG Xiao-dong, HUANG Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented

Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering

Institute, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**摘要:** 采用不同硅烷偶联剂对玻璃纤维(GF)进行表面处理, 制备了热塑性聚酰亚胺(TPI)复合材料, 考察了纤维含量及粒径对复合材料摩擦学性能的影响, 并利用 SEM 分析了磨损机理。研究表明: 经表面处理的 GF 填充 TPI 复合材料的力学性能和摩擦磨损性能均有提高, 以 KH-550 处理效果最好; 随着 GF 含量的增大, KH550 处理的 TPI 复合材料的磨损率逐渐增大, 摩擦系数比纯 TPI 略有增大; 复合材料的磨损率与摩擦系数随纤维粒径的减小而降低; SEM 显示处理后的 GF 与基体之间形成了良好的界面, 复合材料的磨损以粘着磨损与磨粒磨损为主。

**关键词:** 聚酰亚胺; 玻璃纤维; 硅烷偶联剂; 力学性能; 摩擦和磨损

中图分类号: TH117.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)02-0058-05

**Abstract:** The glass fibers (GF) were treated by different silane coupling agents, the effects of content and size of GF on mechanical properties and tribology properties of TPI composites were investigated. The worn surfaces were analyzed by SEM. The results indicate that mechanical properties and tribology properties of TPI composites filled with treated GF are higher than those with untreated GF, and the KH550 is most favorable. The wear rate of TPI composites increased with the higher GF content, and the friction coefficient is slightly higher than pure TPI. The wear rate and friction coefficient of TPI composites reduced with the GF size decreased. SEM photograph of fracture surface revealed that there is best interface bonding between KH550 treated GF and TPI matrix. The wear mechanism of the TPI composites is characterized by remarkable adhesion and abrasive wear.

**Key words:** polyimide; glass fiber; silane coupling agent; mechanical property; friction and wear

热塑性聚酰亚胺作为高性能工程塑料, 以其优异的力学性能、自润滑性能和耐辐射性能, 经常应用于高温、高压等苛刻环境, 并在摩擦学领域获得了较广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。通过填充增强纤维、石墨以及无机颗粒复合材料可以进一步提高材料的力学性能和摩擦磨损性能<sup>[4-9]</sup>。

玻璃纤维具有较高的强度和刚度, 良好的导热性, 且价格低廉, 经常用于改善聚酰亚胺材料的摩擦学性能<sup>[7, 8]</sup>。一般说来, 作为无机材料的玻璃纤维与热塑性树脂基体之间的亲和性都较差, 这是由于缺少化学键合且界面层存在不相容组分, 复合时容易在界面上形成空隙和缺陷, 使增强相与基体材料难以形成有效粘结, 而导致界面结合强度较低<sup>[9]</sup>。通常采用偶联剂对玻璃纤维进行表面处理, 改善纤维与基体之间的润

湿性, 并提高复合材料的力学性能<sup>[10, 11]</sup>, 但对于改善聚酰亚胺摩擦学性能研究鲜有报道。

前期工作<sup>[12]</sup>发现, 玻璃纤维与热塑性聚酰亚胺基体之间的粘结性较差导致复合材料磨损较大, 本研究采用不同硅烷偶联剂对玻璃纤维进行了表面处理, 以改善玻璃纤维与树脂基体的粘结性能, 考察了热塑性聚酰亚胺复合材料在干摩擦下的摩擦磨损性能, 探讨了偶联剂改性玻璃纤维聚酰亚胺复合材料的增强机理。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用聚酰亚胺模塑粉(TPI), 黄色粉末状固

体,密度 1350kg/m<sup>3</sup>, 玻璃化温度( *T<sub>g</sub>*) 为 260 ℃, 自制; 无碱玻璃纤维粉(GF), 直径 5μm, 长径比 9~ 40, 南京玻璃纤维研究设计院提供; 硅烷偶联剂 KH-550, KH-560, KH-570, 结构性能见表 1, 金坛市华东偶联剂厂提供。

1.2 试样制备


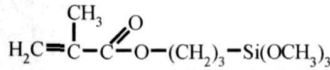
玻璃纤维的表面处理过程: 玻璃纤维先在 120℃ 下烘干 2h, 将玻璃纤维加入到高速搅拌器中, 取一定

量<sup>[11]</sup>的偶联剂然后配成质量分数 2% 的溶液, 滴加到玻纤中, 高速搅拌 2~ 3min; 然后放在烘箱里面 120 ℃ 烘干 2h, 制得表面处理过的玻璃纤维。

复合材料制备: 将聚酰亚胺粉料和不同粒径玻璃纤维( 50, 100, 300 目) 按 10%, 20%, 30%, 50% 的质量比例机械混合均匀, 热模压成型, 模压温度 340℃、压力 12MPa, 保温保压 1h, 降温至 100℃脱模即得到复合材料模压件。机加工成尺寸为 60mm × 6mm × 4mm 的

表 1 硅烷偶联剂分子结构和特性

Table 1 Molecular structure and characteristic of silane coupling agents

Coupling agent	Chemistry denomination	Molecule structure	Boiling point
KH-550	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	217℃
KH-560	γ-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷		290℃
KH-570	γ-(3-甲基丙烯酰氧基)三甲氧基硅烷		255℃

样条和尺寸为 φ(34~ 25)mm × 6mm 的摩擦环试样。

1.3 性能测试与表征

采用 CMT-4204 微机控制电子万能试验机和 ZBC-4B 摆锤冲击试验机( 深圳市新三思计量技术有限公司) 分别按国标 GB/T1040- 92, GB/T1042- 92 测定材料拉伸和弯曲性能, 冲击性能测试试样形状采用无缺口标准小试样。

材料摩擦磨损性能测试采用 MPX-2000 摩擦磨损试验机, 摩擦接触形式为环-环式, 摩擦对偶件为 45<sup>#</sup> 钢( 表面热处理后硬度为 40~ 45HRC), 尺寸 φ(34~ 22) mm × 6mm, 线性滑动速度为 0.5m/s, 载荷 0.5MPa, 测试时间为 120min。试验前用 600<sup>#</sup> 氧化铝耐水砂纸打磨抛光试样和对偶件并用丙酮清洗干净。摩擦系数通过测量摩擦力矩确定, 利用热电偶测量摩擦表面温度, 并均由摩擦试验机自动记录。

采用 FEI 公司的 QUANTA200 型低真空扫描电子显微镜(ESEM) 观察材料磨损表面的形貌特征。

2 实验结果及讨论

2.1 TPI 复合材料力学性能

表 2 列出了三种偶联剂处理 30% GF 增强 TPI 复合材料力学性能, 并与未处理的复合材料作了比较, 其中偶联剂含量为 GF 含量的 0.2%( 质量分数, 下同)。从表中可以看出, 相对于未处理的 GF 增强 TPI 复合材料, 经过偶联剂表面处理的 GF 填充 TPI 复合材料的力学性能均有明显提高。其中 KH-550 处理得到的 TPI 复合材料力学性能增高幅度最大, 与未处理的复合材料相比, 拉伸强度提高了 25.8%, 弹性模量提高 24.5%, 弯曲强度提高了 20.2%, 冲击强度提高了 49.5%; 相对于 KH550 和 KH570, KH-560 处理效果稍差, 复合材料的力学性能差仅比未处理的体系略有提高。

硅烷偶联剂在水或者无水乙醇中可以通过水解生成硅醇, 与 GF 表面硅羟基形成氢键, 在高温条件下硅醇与硅醇及硅醇与 GF 表面可进一步发生醚化反应形

表 2 不同偶联剂处理 GF 增强 TPI 复合材料力学性能

Table 2 Mechanical properties of different silane coupling agents treated TPI/GF composites

Sample	Coupling agent	Tensile strength /MPa	Elastic modulus /GPa	Flexural strength /MPa	Impact strength/(kJ·m <sup>-2</sup> )
1	Untreated	84.4	2.7	143.2	20.4
2	KH550	106.2	3.4	172.1	30.5
3	KH560	95.0	2.9	159.5	24.7
4	KH570	102.8	3.2	164.2	22.7

成了图 1 的结构<sup>[13]</sup>。

本工作所用的聚酰亚胺分子链中含有酰亚胺特征官能团, 分子链端含有氨基, 与 KH550 分子中的氨基有较强的亲和力, 能使界面较好的粘结, 具有很好的相

容性( 见图 2), 提高复合材料的性能。同时实验发现, 含有羰基和不饱和键的 KH570 与 TPI 树脂有一定的相容性, 所以起到了一定的增强效果。而 KH560 的 R 基为环氧基团相对于 KH550 的氨基和 KH570 的羰

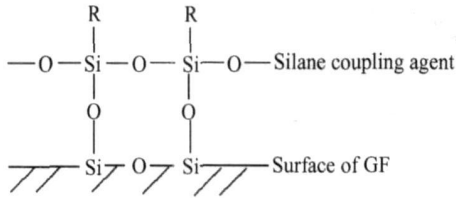


图 1 偶联剂和 GF 表面反应结合原理

Fig 1 Reaction of silane coupling agent with the silanol group on GF surface

基, 与 TPI 的特殊酰亚胺环结构差别较大, 与 TPI 的相容性相对较差, 导致 GF 和 TPI 之间的界面结合力相对较低。

2 2 表面处理对 TPI 复合材料摩擦学性能的影响

三种偶联剂处理 30% GF 改性 TPI 复合材料摩擦磨损性能见图 3, 其中偶联剂含量为 GF 含量的 0.2%。从图中可以看出, 经过偶联剂处理的 TPI/GF 复合材料的磨损率和摩擦系数明显低于未用偶联剂处理

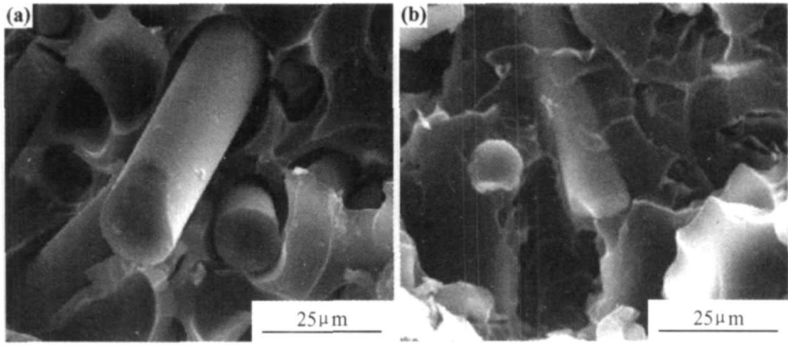


图 2 复合材料断裂面扫描电镜照片 (a) 未处理; (b) KH550 处理

Fig 2 SEM of composite fracture surfaces (a) untreated; (b) KH550 treated

的复合材料, 其中 KH550 处理的复合材料摩擦系数和磨损率下降幅度最大, 分别降低了 12.5% 和 13%, KH570 处理后复合材料的磨损率和摩擦系数稍高于 KH550, 但与 KH560 相比明显减小。

氨基与 TPI 基体中氨基的亲合力, 使界面粘结较好, 在摩擦过程中, 玻璃纤维不易从树脂中脱落, 降低了材料的磨粒磨损, 从而复合材料的磨损率和摩擦系数下降, 其基本规律与力学性能保持一致。

2 3 KH550 处理不同含量的玻璃纤维改性聚酰亚胺摩擦性能

研究发现<sup>[14]</sup>, KH550 含量达到 GF 含量 0.5% 时, TPI 复合材料的力学性能最优, 因此考察了相同处理条件下不同含量 GF 增强 TPI 复合材料的摩擦磨损性能, 结果见图 4。从图中可以看出, GF 的加入明显降低了复合材料的磨损率, GF 含量为 10% 时复合材料磨损率比纯 TPI 树脂降低了 76%, 随着 GF 含量的增大, TPI/GF 复合材料的磨损率逐渐增大, 但增加幅度不大, 复合材料的摩擦系数相比纯 TPI 树脂略微有所增大。

GF 作为刚性增强材料, 加入到 TPI 树脂中, 对复合材料起到增强作用, 提高复合材料的力学性能, 在摩擦过程中有效承载, 降低材料的磨损。尤其是在偶联剂处理后, 如图 2b 所示, GF 与基体间的界面结合良好, 基体将所承受的载荷通过界面传递给 GF, 发挥出 GF 的增强作用。随着玻纤含量的增大, GF 在 TPI 基体中的承载作用进一步增强, 但过多的纤维在摩擦过程中从基体脱离形成磨屑, 造成磨粒磨损加剧, 材料的磨损率增加。GF 的刚性本质一方面提高了复合材料的力学性能, 另一方面也导致复合材料在摩擦过程中抗剪切能力的提高, 增大了摩擦系数。

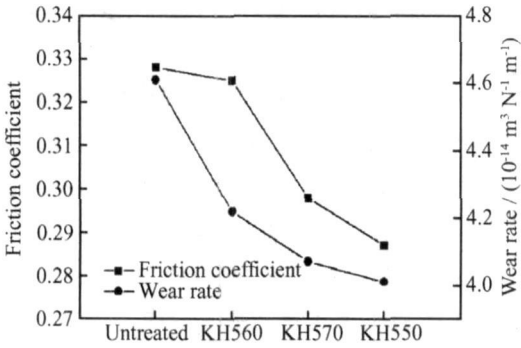


图 3 不同偶联剂处理 GF 复合材料摩擦性能

Fig 3 Tribology property of different silane coupling agents treated TPI composites

纤维和基体之间的界面应力传递能力的大小取决于界面粘接情况。未经偶联剂处理的 TPI/GF 复合材料在摩擦过程中, 由于纤维和树脂间的界面结合强度较低, 纤维易从树脂基体中脱落, 造成磨粒磨损相对较严重, 材料的磨损率较大, 而同时由于摩擦热的影响, 摩擦系数也较大。经过偶联剂处理的 GF 与 TPI 树脂基体的界面结合强度明显提高, 试样在与对偶件进行摩擦的过程中, 界面的应力传递作用明显, 使 GF 在复合材料中有效地参与承载。由于 KH550 偶联剂中的

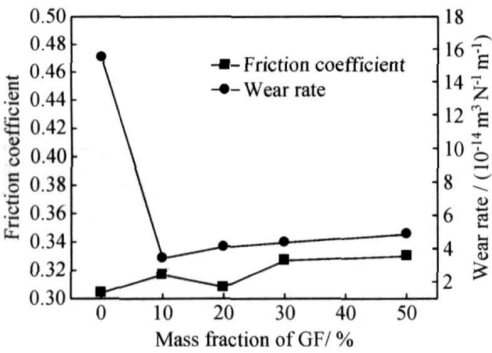


图4 KH550处理不同含量GF复合材料摩擦性能  
Fig 4 Tribology property of KH550 treated different contents GF/TPI composites

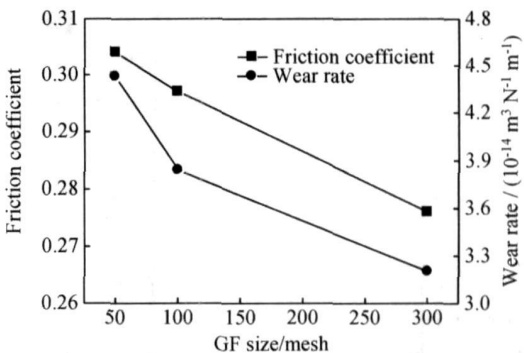


图5 KH550处理不同粒径GF复合材料摩擦性能  
Fig 5 Tribology property of KH550 treated different sizes GF/TPI composites

2.4 KH550处理不同尺寸的玻璃纤维改性聚酰亚胺摩擦性能

通常纤维增强聚合物基复合材料的摩擦学性能受纤维方向、纤维含量以及纤维特性等多种因素的影响。本研究考察了0.5% KH550处理相同含量(30%)不同尺寸GF增强TPI复合材料的摩擦磨损性能,结果见图5。从图中可以看出,复合材料的摩擦系数和磨损率随GF粒径的增大而降低,即GF尺寸越小复合材料的摩擦学性能越好。

在纤维增强树脂基摩擦材料中,纤维的尺寸对材料的摩擦和磨损性能有很大影响<sup>[12]</sup>。对于TPI/GF复合材料,当GF的尺寸较小时,在TPI树脂基体中的

分散性良好,经过偶联剂处理后与TPI基体相容性较好,形成良好的界面粘结,能够降低复合材料的剪切强度,减小材料的摩擦系数和磨损率。同时硅烷偶联剂作为低分子材料,在摩擦过程中也可能起到一定的润滑作用。当GF尺寸增大时,由于其混合性能变差,难以与树脂基体混合均匀,其受压后的回弹性很严重,使加工性能变差,造成材质疏松<sup>[15]</sup>,使界面结合强度变低,导致玻璃纤维被拉出和剥落形成磨粒磨损,复合材料摩擦系数和磨损率增大。

2.5 磨损表面形貌分析

图6分别显示了不同含量与尺寸的GF经偶联剂处理填充TPI复合材料的磨损表面形貌。从图中可

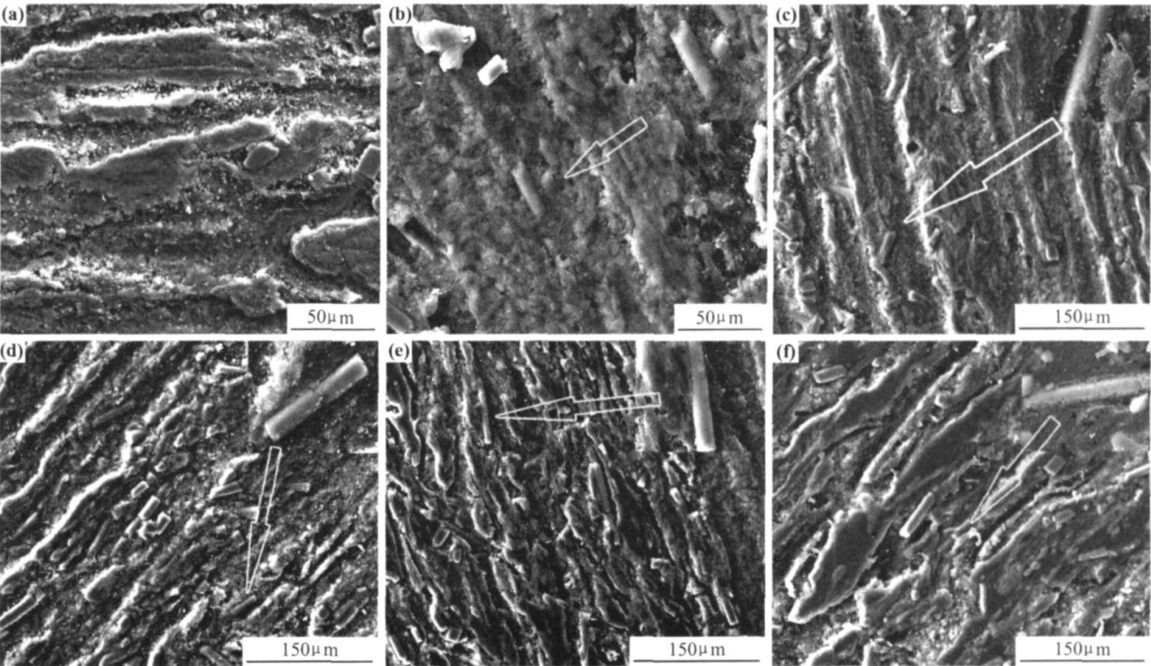


图6 复合材料磨损表面SEM形貌 (a) 30%GF, 100目,未处理; (b) 30%GF, 100目, 0.2% KH550处理; (c) 10%GF, 100目, 0.5% KH550处理; (d) 50%GF, 100目, 0.5% KH550处理; (e) 30%GF, 50目, 0.5% KH550处理; (f) 30%GF, 300目, 0.5% KH550处理  
Fig 6 SEM of composites wear surfaces (a) 30%GF, 100 mesh, untreated; (b) 30%GF, 100 mesh, 0.2% KH550 treated; (c) 10%GF, 100 mesh, 0.5% KH550 treated; (d) 50%GF, 100 mesh, 0.5% KH550 treated; (e) 30%GF, 50 mesh, 0.5% KH550 treated; (f) 30%GF, 300 mesh, 0.5% KH550 treated

以看出, 未经偶联剂处理的 GF/TPI 复合材料磨损表面存在大量的沟槽, 并残留部分断裂的纤维, 复合材料磨损以磨粒磨损为主并伴有轻微粘着磨损(图 6a); GF 经过 KH550 处理后, 复合材料磨损表面呈现明显粘着现象, 材料磨损以粘着磨损为主(图 6b), 同时可见 GF 与基体间界面结合较好。由图 6c 可见, 当 GF 含量为 10% 时, 复合材料磨损表面有少量裸露的纤维, 并伴随有较浅的犁沟, 可见其磨损形式主要是粘着转移和轻微的磨粒磨损; 当 GF 含量达到 50% 时, 材料表面裸露的纤维增多, 纤维断裂严重(图 6d), 复合材料磨损以磨粒磨损为主要机理。GF 尺寸为 50 目时(图 6e), 材料磨损表面相当粗糙, 大尺寸的 GF 与树脂基体结合较差, 被拉出形成严重磨粒磨损; 300 目 GF 填充 TPI 复合材料磨损表面(图 6f) 呈现磨粒磨损和轻微粘着磨损特征, GF 与树脂基体结合相对较好。

TPI 的磨损本质是其在外力作用下, 大分子链发生滑移或断裂, 从而使材料转移到偶件表面, 形成粘着磨损<sup>[16]</sup>。在 TPI 中填充 GF 后, 提高了其抗压强度、硬度和抗蠕变性能。当其与金属偶件对摩时, GF 起承载作用, 同时也相对束缚了 TPI 大分子, 所以其耐磨性明显提高。综合摩擦学性能测试结果和磨损表面 SEM 观察, 认为偶联剂处理的 GF 填充 TPI 复合材料的界面结合力得到明显改善, 具有良好的界面性能, 有效地抑制了 TPI 的大规模转移, 从而降低了复合材料的磨损。

### 3 结论

(1) 经表面处理的 GF 填充 TPI 复合材料的力学性能和摩擦磨损性能比未经处理的复合材料均有提高, 以 KH-550 处理 GF 得到的复合材料性能最好。

(2) 随着玻璃纤维含量的增大, KH550 处理 TPI/GF 复合材料的磨损率逐渐增大, 摩擦系数相对于纯 TPI 略有增加, 纤维尺寸较小时 TPI 复合材料的磨损率和摩擦系数较低。

(3) 经表面处理的 GF 与 TPI 基体之间形成了良好的界面, GF/TPI 复合材料的磨损以粘着磨损与磨粒磨损为主。

#### 参考文献

- [1] 丛培红, 李同生, 刘旭军, 等. 温度对线性和交联聚酰亚胺摩擦磨损性能的影响[J]. 高分子学报, 1998, (5): 556~561.
- [2] 李晓军, 浦玉萍, 吕广庶, 等. 聚酰亚胺摩擦学性能的研究[J].

材料工程, 2004, (6): 63~66.

- [3] SAMYN P, QUINTELIER J, BAETS P DE, et al. Characterisation of polyimides under high temperature sliding[J]. Materials Letters, 2005, 59: 2850~2857.
- [4] 陈建升, 范琳, 陶志强, 等. 短切石英纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 79~83.
- [5] SAMYN P, BAETS P DE, SCHOU KENS G. Tribological behavior of pure and graphite filled polyimides under atmospheric conditions[J]. Polymer Engineering and Science, 2003, 43(8): 1477~1487.
- [6] XIAN G J, ZHANG Z, FRIEDRICH K. Tribological properties of micro and nanoparticles filled poly(etherimide) composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 1678~1686.
- [7] BIJWE J, INDUMATHI J. Influence of fibers and solid lubricants on low amplitude oscillating wear of polyetherimide composites[J]. Wear, 2004, 257: 562~572.
- [8] MIMAROGLU A, UNAL H, ARDA T. Friction and wear performance of pure and glass fibre reinforced poly-ether imide on polymer and steel counterface materials[J]. Wear, 2007, 262: 1407~1413.
- [9] 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土处理玻璃纤维填充 PTFE 复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 108~112.
- [10] PARK S J, JIN J S. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242: 174~179.
- [11] 张士华, 陈光, 崔崇, 等. 偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 31~36.
- [12] 陈震霖, 朱鹏, 王晓东, 等. 填料特性对聚酰亚胺复合材料摩擦学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3): 49~53.
- [13] 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表面[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 173~180.
- [14] 王晓东, 高鑫, 宋艳江, 等. 偶联剂处理玻纤改性热塑性聚酰亚胺[J]. 塑料工业, 2007, 35(7): 22~24.
- [15] NYGARD P, REDFORD K, GUSTAFSON C. Interfacial strength in glass fibre polypropylene composites: influence of chemical bonding and physical entanglement[J]. Composite Interfaces, 2002, 9(4): 365~388.
- [16] SAMYN P, BAETS P DE, VERPOORT F, et al. Thermal transitions in polyimide transfer under sliding against steel, investigated by Raman spectroscopy and thermal analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3): 1407~1425.

收稿日期: 2007-11-28; 修订日期: 2008-05-21

作者简介: 宋艳江(1980—), 男, 博士, 主要从事高分子材料复合改性研究, 联系地址: 南京工业大学化学化工学院(210009), E-mail: jsjj\_syj@163.com