

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.004

聚苯硫醚耐磨改性研究

黄泽彬,刘举,陈瑜,郝源增

(广州市聚赛龙工程塑料有限公司,广州 510945)

摘要:为提高聚苯硫醚(PPS)的耐磨性能,采用了质量分数均为 40% 的玻璃纤维(GF)和碳纤维(CF)增强 PPS,研究对比了它们的摩擦磨损性能,发现 CF 增强 PPS 的摩擦系数和磨损率均低于 GF 增强 PPS。在此基础上,采用聚四氟乙烯(PTFE)和纳米 SiO₂ 对 GF 增强 PPS 进行复合耐磨改性,研究了 PTFE 和纳米 SiO₂ 含量对 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能及电绝缘性能的影响。结果表明,相对于质量分数为 40% 的 CF 增强 PPS,在相同质量分数的 GF 增强 PPS 中采用质量分数均为 10% 的 PTFE 和纳米 SiO₂,可以在较低成本下使其获得更低的摩擦系数、磨损率,以及滚动摩擦时的磨损质量和磨损体积,同时保持良好的电绝缘性能。

关键词:聚苯硫醚;摩擦磨损性能;玻璃纤维;碳纤维;聚四氟乙烯;纳米 SiO₂

中图分类号:TQ324 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)12-0015-04

Wear Resistant Modification Research of PPS

Huang Zebin, Liu Ju, Chen Yu, Hao Yuanzeng

(Guangzhou Super Dragon Engineering Plastics Co., Ltd., Guangzhou 510945, China)

Abstract : In order to improve the wear resistance properties of polyphenylene sulfide (PPS), glass fiber (GF) and carbon fiber (CF) reinforced PPS (the mass fraction of GF and CF is 40% respectively) were adopted and their friction and wear resistant properties were compared, it is found that the coefficient of friction and wear rate of the 40% CF reinforced PPS are all lower than those of the 40% GF reinforced PPS. Based on the above experiment, polytetrafluoroethylene (PTFE) and nano-SiO₂ were used for modifying the 40% GF reinforced PPS and then the effects of contents of PTFE and nano-SiO₂ on the friction, wear resistant and insulation properties of the GF reinforced PPS were studied. The results show that comparing with the 40% CF reinforced PPS, the coefficient of friction, wear rate, wear mass and volume for rolling friction and material cost of the 40% GF reinforced PPS modified by PTFE with mass fraction of 10% and nano-SiO₂ with mass fraction of 10% were lower, meanwhile, the insulation property is kept good.

Keywords : PPS ; friction and wear resistance ; glass fiber ; carbon fiber ; PTFE ; nano-SiO₂

聚苯硫醚(PPS)为特种工程塑料,具有优良的耐热性能、耐化学腐蚀性能、电气性能、阻燃性能和粘合性能等,广泛应用于纺织、汽车、家用电器、电子电器、机械仪表、石油化工、国防军工、航空航天等领域^[1-3]。

耐磨改性是 PPS 的重要改性方法,耐磨改性后的 PPS 作为一种高效的耐磨材料,具有承载能力强,使用温度高,对粉尘、腐蚀气体及辐射等恶劣环境适应性强,耐磨寿命长等特点,可解决某些设备在极为恶劣的工况下运行时,由于材料摩擦磨损严重导致轴承等零件损坏,从而使设备停运的问题。碳纤维(CF)增强 PPS 具有优良的耐磨性能,但其高昂的成本和较高的导电性,限制了其使用范围。玻璃纤维(GF)增强 PPS 虽然成本低,电绝缘性能好,但其耐

磨性能较差。为了解决以上不足,笔者在比较这两种纤维增强 PPS 不同摩擦载荷下摩擦磨损性能的基础上,采用聚四氟乙烯(PTFE)和纳米二氧化硅(SiO₂)对 GF 增强 PPS 进行复合耐磨改性,以较低成本获得了优于 CF 改性 PPS 的摩擦磨损性能,同时保持了 PPS 优良的电绝缘性能,拓展了耐磨 PPS 的应用范围。

1 实验部分

1.1 原材料

PPS : PPS-hb, 重均分子量 48 000(凝胶色谱法测得),四川得阳特种新材料有限公司;

联系人:黄泽彬,硕士,主要从事 PET, PPS, PPE 等工程塑料改性研究

收稿日期:2014-09-23

连续 GF:ER13-2000-988A,重庆国际复合材料有限公司;

短切 CF:HT C227,长度 6 mm,日本东邦耐克丝株式会社;

PTFE:LB202,日本大金工业株式会社;

纳米 SiO₂:Aerosil200,平均原生粒径 12 nm,赢创德固赛(中国)投资有限公司;

γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷:KH-570,南京辰工有机硅材料有限公司。

1.2 设备和仪器

平行双螺杆挤出机:CTE35 型,南京科倍隆科亚机械有限公司;

高速混合机:SHR-25A 型,江苏联冠科技发展有限公司;

注塑机:CJ80M3 V 型,佛山震德塑料机械有限公司;

滑动磨损试验机:M-200 型,北京冠测试验仪器有限公司;

滚动磨损试验机:XJ-6611A 型,上海轩轶创析工业设备有限公司;

体积电阻率测试仪:ZST-121 型,北京中航时代仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) GF 和 CF 增强 PPS 的制备。

将 PPS 放入 150℃ 的鼓风干燥箱中干燥 6 h,然后将其加入挤出机主喂料口,GF 从螺杆第四和第五加热区间的加纤口加入,CF 从第五和第六加热区间的侧喂料口加入,挤出机温度 280~300℃,螺杆转速 400 r/min;挤出料条经水冷、风干、切粒得到 GF 增强 PPS 和 CF 增强 PPS 粒料,然后注塑成标准试样。

(2) 复合耐磨改性 GF 增强 PPS 的制备。

将 PTFE 或纳米 SiO₂ 置于高速混合机中,于 100~120℃ 条件下高速搅拌 3 min 后,按照 PTFE 或纳米 SiO₂ 质量的 0.4% 加入硅烷偶联剂 KH-570,继续搅拌 5 min,制得表面改性的 PTFE 或纳米 SiO₂。按照一定质量比,将干燥 PPS、表面改性 PTFE、表面改性纳米 SiO₂ 置于高速混合机中,于 100~120℃ 温度下高速搅拌 3 min 后,加入挤出机主喂料口,GF 从螺杆第四和第五加热区间的加纤口加入,挤出机温度 280~300℃,螺杆转速 400 r/min,挤出料条经水冷、风干、切粒得到复合耐磨 GF 增强 PPS,然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

试样的滑动磨损试验按 GB/T 3960-1983 进行。摩擦类型为环块式室温滑动干摩擦;钢轮的滑动速度为 0.42 m/s;试样尺寸为 6 mm×10 mm×16 mm;对磨环(0.42%~0.45% C,0.17%~0.37% Si,0.5%~0.8% Mn,HRC50)是直径为 40 mm 的 45# 钢轮,表面初始粗糙度为 0.2 μ m。通过滑动磨损试验获得材料的摩擦系数和磨损率。

试样的滚动磨损试验按 GB/T 5478-2008 进行。砂轮型号为 CS-17,负重 1000 g。通过滚动磨损试验得到材料的磨损质量和磨损体积。

体积电阻率按 GB/T 1410-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同摩擦载荷下 GF 与 CF 增强 PPS 的摩擦磨损性能

图 1 和图 2 分别为质量分数为 40% 的 GF 和 CF 增强 PPS 在不同摩擦载荷下的摩擦系数和磨损率。

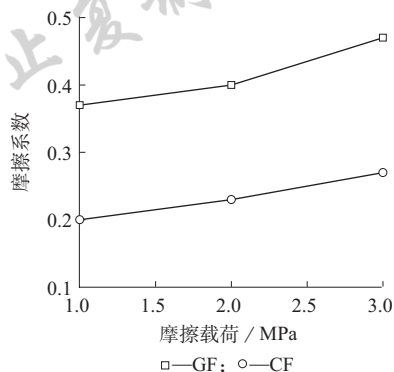


图 1 不同摩擦载荷下 GF 和 CF 增强 PPS 的摩擦系数

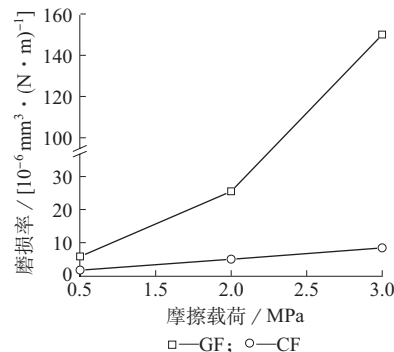


图 2 不同摩擦载荷下 GF 和 CF 增强 PPS 的磨损率

从图 1 和图 2 可以看出,CF 增强 PPS 的摩擦系数和磨损率随摩擦载荷的增加而略有增加,变化均不大;GF 增强 PPS 的摩擦系数和磨损率较 CF 增强 PPS 变化明显,均随摩擦载荷的增加而增大,其中磨损率增大趋势更为明显。另外,CF 增强 PPS 的摩擦系数和磨损率均较 GF 增强 PPS 的低,其耐

磨性能明显优于 GF 增强 PPS。

CF 由于其具有良好的导热性,可以把摩擦过程产生的热量迅速传递出去,从而减少摩擦热对材料的破坏;且由于 CF 的石墨微晶结构,使其在材料摩擦过程中与对磨面接触时可以润滑对磨面;此外,相对于 GF,CF 对 PPS 模量和硬度的提高更为明显。这些因素都对 PPS 材料摩擦磨损性能的提高具有积极的影响。

2.2 PTFE 对 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能的影响

虽然 CF 增强 PPS 相对于 GF 增强 PPS 具有良好的减摩耐磨性能,但存在成本高、电绝缘性能低等问题,影响其在某些领域的使用。因此可考虑在 GF 增强 PPS 中添加耐磨助剂来提高其耐磨性能。采用滑动磨损试验,固定摩擦载荷 2.0 MPa,滑动速度 0.42 m/s,研究了 PTFE 含量对质量分数为 40% 的 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能的影响,如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着 PTFE 含量的增加,GF 增强 PPS 的摩擦系数和磨损率均呈现下降趋势。这是因为 PTFE 的加入在对磨面上形成一层稳定而连续的转移膜,改变了磨损方式,减少了继续恶性磨损的可能性^[4]。但结合图 2 也可以看出,即使当 PTFE 质量分数达到 20% 时,GF 增强 PPS 的磨损率仍然高于 CF 增强 PPS。故仍需要对 PTFE 耐磨改性的 GF 增强 PPS 进行进一步的耐磨改性。

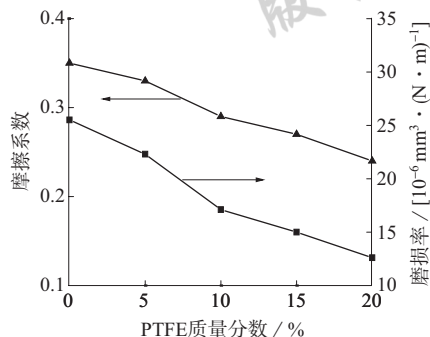


图3 PTFE 含量对 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能的影响

2.3 PTFE 和纳米 SiO₂ 复配对 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能的影响

纳米粒子由于具有一系列优良的性能,在耐磨改性方面也引起广泛的关注。采用纳米 SiO₂ 与 PTFE 复配的方法,固定两者填充的总质量分数为 20%,同时固定摩擦载荷 2.0 MPa,滑动速度 0.42 m/s,研究了不同纳米 SiO₂ 含量下质量分数为 40% 的 GF 增强 PPS 的摩擦磨损性能,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在纳米 SiO₂ 含量较低时,PTFE 与纳米 SiO₂ 对 GF 增强 PPS 的耐磨改性具有协同

作用,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,材料的摩擦系数和磨损率逐渐降低。当纳米 SiO₂ 质量分数为 10% (此时 PTFE 质量分数也为 10%) 时,GF 增强 PPS 具有最低的摩擦磨损性能,其摩擦系数为 0.16,磨损率为 $6.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,均低于于相同质量分数的 CF 增强 PPS [此时其摩擦系数为 0.23,磨损率为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$]。随着纳米 SiO₂ 含量的进一步增加,其在 PPS 树脂中很容易发生团聚,减摩耐磨改性效果反而降低。

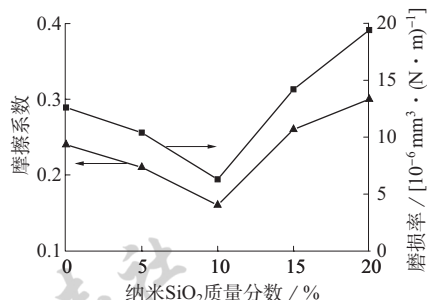


图4 纳米 SiO₂ 含量对 GF 增强 PPS 摩擦磨损性能的影响

为了更好地评估 PTFE 与纳米 SiO₂ 复合耐磨改性的效果,通过滚动磨损试验对比质量分数均为 10% 的 PTFE 与纳米 SiO₂ 改性 GF 增强 PPS 与 CF 增强 PPS (纤维的质量分数均为 40%) 的磨损质量,并通过两者的密度 (前者密度 1.82 g/cm³,后者密度 1.47 g/cm³) 计算出磨损体积,结果如图 5 和图 6 所示。

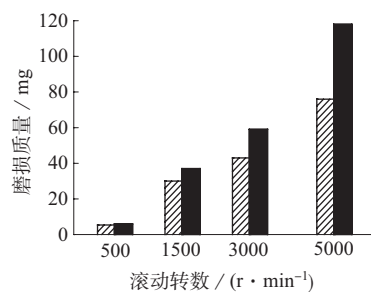


图5 不同滚动转数下复合耐磨改性 GF 增强 PPS 及 CF 增强 PPS 的磨损质量

从图 5 和图 6 可以看出,在相同转数下,PTFE 与纳米 SiO₂ 复合耐磨改性 GF 增强 PPS 具有更低的磨损质量和磨损体积,且随着转数的增加,其耐磨损性能相对更加优良。磨损体积的大幅降低可以显著提高 GF 增强 PPS 作为结构耐磨件时的使用寿命,从而保证相关设备的长期稳定使用。

2.4 PTFE 和纳米 SiO₂ 复配对 GF 增强 PPS 电绝缘性能的影响

为了评估 PTFE 与纳米 SiO₂ 复配对 GF 增强 PPS

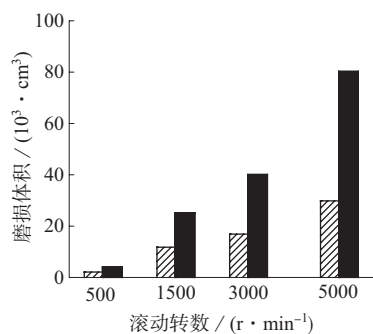


图6 不同滚动转速下复合耐磨改性GF增强PPS及CF增强PPS的磨损体积

电绝缘性能的影响,分别测量纯PPS, GF增强PPS, CF增强PPS以及PTFE与纳米SiO₂复合耐磨改性GF增强PPS的体积电阻率(其中,纤维的质量分数均为40%,PTFE与纳米SiO₂的质量分数均为10%),结果如表1所示。从表1可以看出,相对于纯PPS,CF增强PPS的体积电阻率大幅降低,而GF增强PPS的体积电阻率基本没有变化。同时可以看出,PTFE及纳米SiO₂的加入对GF增强PPS的体积电阻率影响不大,这表明采用PTFE和纳米SiO₂复配对GF增强PPS进行耐磨改性,可以保持PPS的优良电绝缘性能。

表1 不同PPS的体积电阻率

项 目	纯 PPS	GF 增强 PPS	CF 增强 PPS	复合耐磨改性 GF 增强 PPS
体积电阻率 /(Ω · cm)	6.7×10^{15}	4.1×10^{15}	2.1×10^2	3.2×10^{15}

采用PTFE和纳米SiO₂复配对GF增强PPS进行耐磨改性,相对于CF增强PPS,还有一个重要的优点是可以降低成本。以当前市场价格进行估算,当纤维质量分数均为40%时,CF增强PPS的材料成本约为120元/kg,而采用质量分数均为10%的PTFE和纳米SiO₂复合改性GF增强PPS的材料成本约为50元/kg,材料成本降低近60%。

丰田燃料电池车MIRAI采用东丽的热塑性CFRP结构件

东丽公司近日宣布,该公司制造的热塑性的碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)部件被丰田燃料电池车“MIRAI”采用。该部件被用作保护燃料电池组的外框。电池组框架为大型部件,相当于汽车的地板部分。热塑性CFRP部件由东丽与丰田共同开发。

该部件的制造方法是,先把切割成规定长度的碳纤维均匀分散在聚酰胺中,制造成片状中间基材,然后对该基材冲压成型。热塑性树脂具备无需固化反应的特点,因此实现了约1min的成型循环时间。这一成型循环时间与汽车组装

3 结论

(1) 质量分数为40%的CF增强PPS的摩擦磨损性能优于相同质量分数的GF增强PPS。

(2) PTFE可以明显降低GF增强PPS的摩擦系数和磨损率,通过与纳米SiO₂复配,能够进一步改善PPS的摩擦磨损性能,当两者的质量分数均为10%时,其改性的GF增强PPS的摩擦系数、磨损率,以及滚动摩擦时的磨损质量和磨损体积低于CF增强PPS。

(3) 利用PTFE和纳米SiO₂复合改性GF增强PPS,能够在改善耐磨性能的同时,保持PPS优良的电绝缘性能。

(4) 相对于CF耐磨改性,采用PTFE和纳米SiO₂复合改性GF增强PPS,能够在降低成本的情况下达到减摩耐磨改性目标。

参考文献

- [1] 耿旺,汤俊宏. 国内外聚苯硫醚市场及应用现状[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(9): 95-99.
Geng Wang, Tang Junhong. Market and application status of PPS at home and abroad[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9): 95-99.
- [2] 王帮进. 聚苯硫醚的合成及其应用[J]. 广东化工, 2013, 39(18): 71-72.
Wang Bangjin. Development of synthesis and application of PPS[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 39(18): 71-72.
- [3] 蔡建利. 聚苯硫醚的生产、消费和发展前景[J]. 中氮肥, 2009(1): 1-6.
Cai Jianli. Production and market situation of PPS and its development prospect[J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2009(1): 1-6.
- [4] 岳守兆,曲敏杰,吴立豪,等. 聚苯硫醚复合材料耐磨性研究进展[J]. 塑料科技, 2013, 41(2): 102-106.
Yue Shouzhao, Qu Minjie, Wu Lihao, et al. Research progress in wear resistance of PPS composites[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(2): 102-106.

工厂的生产循环时间基本相同,可轻松满足汽车量产生产线的要求。

与已开始普及的热固性CFRP相比,热塑性CFRP具有生产效率高而成本低的特点,有望成为非常适合汽车使用的CFRP。但热塑性CFRP也存在尺寸精度等方面不及热固性CFRP的问题。在热塑性CFRP方面,通用汽车公司正在与帝人联手推进其在量产车上应用的项目,目前已迎来最终阶段。

另外东丽还表示,该公司的碳纤维材料还被用于MIRAI的燃料电池的电极基材及高压氢罐的结构材料。

(日经BP社)