

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.008

聚甲醛的耐磨改性研究

傅全乐,李齐方,丁筠,乔辉,陈广新

(北京化工大学,北京 100029)

摘要: 选用聚四氟乙烯 (PTFE)、石墨、 MoS_2 3 种耐磨改性剂,通过熔融共混法制备聚甲醛 (POM) 耐磨材料。研究了耐磨改性剂含量对材料力学性能和摩擦磨损性能的影响,并借助扫描电子显微镜 (SEM) 分析了材料的磨损表面形貌。结果表明,3 种耐磨改性剂使 POM 耐磨材料的力学性能有所下降,但下降幅度并不大。3 种耐磨改性剂改性的 POM 耐磨材料的摩擦磨损性能均得到不同程度的改善,其中 PTFE 的改善效果最大,当 PTFE 质量分数为 8% 时,材料摩擦系数为 0.21,较纯 POM 降低了 38%,磨损体积为 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$,较纯 POM 降低一个数量级。SEM 结果表明,PTFE 在 POM 表面形成了均匀分散的转移膜。

关键词: 聚甲醛;耐磨材料;力学性能;摩擦磨损性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0034-04

Study on Wear-resistant Modification of Polyoxymethylene

Fu Quanle, Li Qifang, Ding Yun, Qiao Hui, Chen Guangxin
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Polyoxymethylene (POM) wear-resistant materials filled with three kinds of abrasion modifiers including polytetrafluoroethylene (PTFE), molybdenum disulfide and graphite were prepared by melt blending. The influences of the abrasion modifiers contents on the mechanical properties and friction and wear performances of the materials were studied, and the wear surface morphologies of the materials were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the mechanical properties of the materials decrease slightly after adding the three kinds of abrasion modifiers. The friction coefficient and wear volume of the materials filled with the three kinds of abrasion modifiers all are lower than that of unfilled, and the material filled with PTFE shows the highest wear resistance among all POM wear-resistant materials. When the PTFE content is 8wt%, the friction coefficient and wear volume of the material filled with PTFE is 0.21 and $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ respectively, which is reduced by 38% and an order of magnitude compared with pure POM. The SEM result shows that PTFE forms a uniform transfer film on the surface of POM.

Keywords : polyoxymethylene ; wear-resistant material ; mechanical property ; friction and wear performance

聚甲醛 (POM) 是一种广泛使用的热塑性工程塑料,为五大工程塑料之一。因其类似于金属的硬度、强度和刚性,被冠以“夺钢”的美称,同时 POM 也具有突出的自润滑特性和较低摩擦系数,作为有色金属的替代材料已在汽车、机床、化工和电气等行业得到广泛应用^[1-2]。但纯 POM 树脂仅依靠其固有的摩擦磨损性能难以满足在滑动部件中的应用,尤其是在高负荷和高滑动速度的条件下,POM 相对钢环的摩擦系数会迅速增加,从而导致磨耗大幅增加^[3],限制了其应用领域的拓展。因此,研究 POM 耐磨改性,进一步降低其磨耗和摩擦系数,具有重要的理论意义和实用应用价值。

为改善 POM 的摩擦学性能,典型的做法是降低 POM 对摩擦副的粘附性,并提高其硬度、刚性以

及抗压强度。通过添加特殊耐磨改性剂,如聚四氟乙烯 (PTFE) 等可以有效地达到改性目的^[4-6]。然而目前就不同的耐磨改性剂对 POM 改性效果的系统研究还较少。

笔者以 PTFE、石墨和 MoS_2 作为 POM 的不同耐磨改性剂,通过熔融共混的方法制备了 POM 耐磨材料,研究了这 3 种改性剂用量对 POM 耐磨材料力学性能和摩擦磨损性能的影响,并借助扫描电子显微镜 (SEM) 分析加入不同耐磨改性剂后耐磨材料磨损表面层的形貌特征,探讨其不同的耐磨机理。

联系人: 丁筠,讲师,现从事高性能工程塑料、色母粒及功能母粒研究工作

收稿日期: 2014-05-12

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: M90-44, 日本宝理塑料株式会社;

PTFE: JP-810, 浙江巨化股份有限公司;

石墨: 青岛天盛达石墨有限公司;

MoS₂: 赛利化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱: GZX-9076MBE 型, 上海博讯实业有限公司;

双螺杆挤出机: ZSK25 型, 科倍隆机械设备系统(上海)有限公司;

精密注塑机: HFF120X2 型, 宁波海天集团有限公司;

SEM: S-4700 型, 日本日立公司;

万能力学试验机: XWW-20A 型, 美斯特工业有限公司;

冲击试验机: ZBC1151 型, 美特斯工业有限公司;

摩擦磨损试验机: MM-200 型, 济南恒旭试验机有限公司。

1.3 试样制备

将 POM 在 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 3~5 h 以保证原料内部潮湿气体和水分的去除; 将 PTFE、石墨和 MoS₂ 分别与 POM 按比例置于高速搅拌机中充分混合 15 min, 得到各组分物料的混合物; 通过挤出机进料口将上述混合物进行喂料, 在双螺杆挤出机上熔融共混, 挤出机各段温度从加料口到机头依次为 165, 175, 180, 185, 180, 175℃, 螺杆转速 200 r/min。将所得粒料在 80℃ 下干燥 3 h, 经注塑机注塑成标准试样。其中 PTFE、石墨和 MoS₂ 的质量分数为 3%~15%。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 244-1997 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试;

摩擦磨损性能按 GB/T 3960-1983 测试;

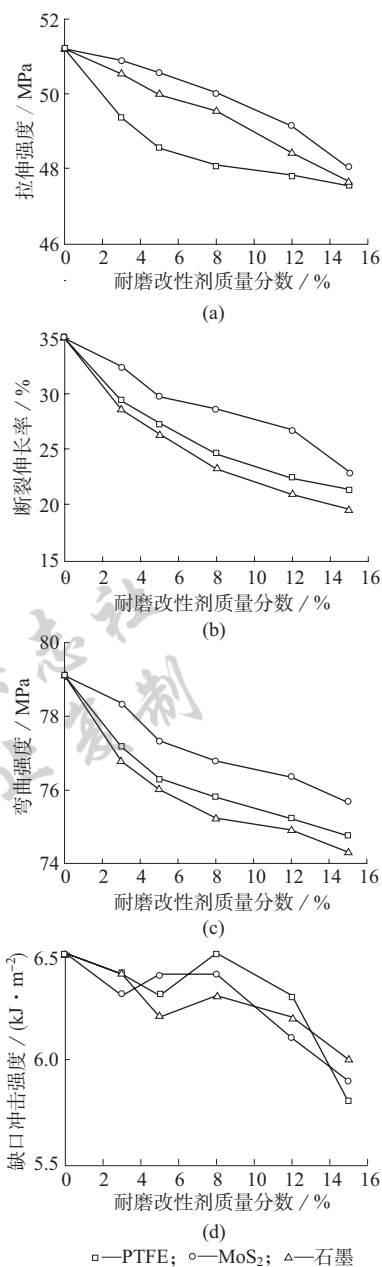
SEM 分析: 将试样磨损表面喷金后进行 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 耐磨改性剂用量对 POM 耐磨材料力学性能的影响

图 1 为不同耐磨改性剂用量对 POM 耐磨材料拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度的

影响。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—弯曲强度; d—缺口冲击强度

图 1 不同耐磨改性剂用量对复合材料力学性能的影响

由图 1 可以看出, 随耐磨改性剂用量增加, 3 种 POM 耐磨材料的力学性能变化趋势基本相同, 其拉伸和弯曲性能均有所下降, 但下降幅度并不大, 而缺口冲击强度在耐磨改性剂质量分数为 10% 以内变化很小, 当耐磨改性剂质量分数超过 10% 时才有所下降。以 PTFE 为例, 当 PTFE 质量分数从 0% 增加到 15% 时, 材料的拉伸强度仅降低 7%、弯曲强度只降低 3.7%, 缺口冲击强度仅降低了 10% 左右。加入 PTFE 后复合材料的力学性能的降低是由于 PTFE 和 POM 的熔点相差较大, 在 POM 加工温

度范围内,PTFE以固体颗粒的形式在POM中分散,这样就类似于石墨和 MoS_2 等无机填料的填充方式,因而引起力学性能下降。另外可以看出, MoS_2 在低含量下对材料拉伸和弯曲性能的影响相对较小,不过添加3种耐磨改性剂的材料力学性能相差并不大。

2.2 耐磨改性剂用量对POM耐磨材料摩擦磨损性能的影响

图2为不同耐磨改性剂用量对POM耐磨材料磨损体积的影响。由图2可见,相比纯POM,PTFE改性的POM表现出优异的耐磨损性能,在PTFE低含量时就可大幅度减少磨损体积,当PTFE质量分数为8%时,磨损体积为 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$,比纯POM降低了一个数量级;随PTFE含量继续增加,材料的磨损体积趋于平稳。同时,添加石墨和 MoS_2 的材料磨损体积均有明显降低,且在两者质量分数超过8%后趋于平稳,但由于两者在摩擦过程中易形成磨屑,因此对磨损性能的改善效果不如PTFE。

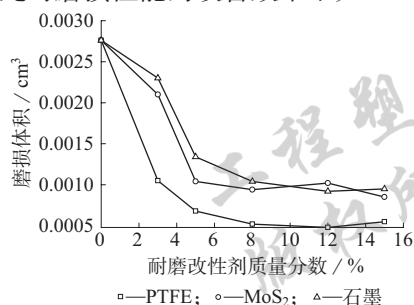


图2 不同耐磨改性剂用量对POM耐磨材料磨损体积的影响

根据图2可以发现,3种耐磨改性剂质量分数超过8%后,材料的耐磨损性能几乎不再提高,因此对耐磨改性剂质量分数为8%时的材料摩擦系数进行了测试,同时也对纯POM的摩擦系数进行了测试,结果如图3所示。

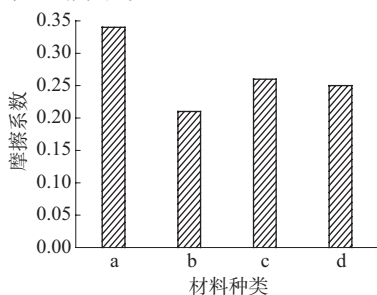


图3 纯POM和POM耐磨材料的摩擦系数

由图3可见,纯POM摩擦系数为0.34,而PTFE、石墨和 MoS_2 的加入有效降低了耐磨材料的摩擦系数,其中POM/PTFE耐磨材料的摩擦系

数最低,为0.21,比纯POM降低了38%。石墨和 MoS_2 也在不同程度上降低了POM耐磨材料的摩擦系数。

2.3 磨损表面观察与分析

图4为纯POM及POM耐磨材料磨损表面的SEM照片,其中各耐磨改性剂质量分数均为8%。由图4a可见,纯POM经长时间对磨后,表面出现了严重划痕和犁沟,说明其表面形貌遭到破坏,产生了较大的摩擦损耗。由图4b可见,PTFE改性的POM耐磨材料的磨损表面无明显划痕,表面光滑,这说明PTFE在POM表面已经形成分散均匀的膜状物质,即形成了对偶面转移膜。在受到外界摩擦剪切时,PTFE形成的转移膜很好地抵抗了外界摩擦力的作用,从而降低了材料的摩擦系数和体积磨损量^[7]。

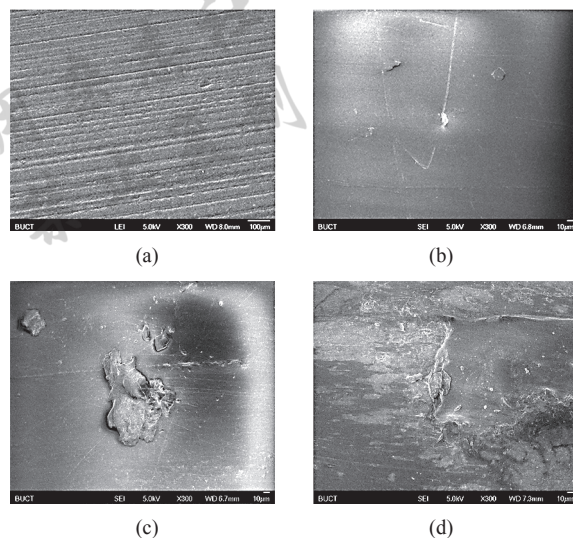


图4 纯POM和POM耐磨材料的磨损表面SEM照片

由图4c和图4d可以看到, MoS_2 和石墨改性POM的磨损表面较为光滑,这是因为石墨和 MoS_2 为层状结构的无机化合物,在摩擦作用下,片层会发生相对滑移,在摩擦对偶面上形成转移膜,由此改善材料的摩擦磨损性能。但这两种材料的磨损表面粘附现象较严重,并伴有磨屑粘附在磨损面上,这说明当石墨和 MoS_2 含量较高时,它们易在摩擦过程中剥离基体,并对转移膜造成破坏,与PTFE相比,这会导致材料的摩擦磨损性能有所降低。

3 结论

(1) PTFE、石墨和 MoS_2 的加入会使POM耐磨材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度有所下降,但下降幅度并不大。且这3种耐磨

改性剂改性的POM耐磨材料的力学性能相差不大。

(2) 3种耐磨改性剂均能改善POM耐磨材料的摩擦磨损性能,其中PTFE的改善效果最佳。当PTFE质量分数为8%时,POM耐磨材料的摩擦系数为0.21,比纯POM降低了38%,磨损体积为 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$,较纯POM降低一个数量级。

参考文献

- [1] 路琴,史丽萍.基于聚甲醛及其复合材料的摩擦学研究进展[J].中国塑料,2011,25(9):16-19.
Lu Qin, Shi Liping. Research progress in tribology investigation on POM and its composites[J]. China Plastics, 2011, 25(9):16-19.
- [2] 马小丰,金旺,杨大志,等.碳纤维增强聚甲醛复合材料的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2014,42(1):23-26.
Ma Xiaofeng, Jin Wang, Yang Dazhi, et al. Study on preparation and properties of carbon fibers reinforced polyoxymethylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):23-26.
- [3] 龙春光,戴春霞,华煜煜.聚甲醛多元耐磨复合材料的摩擦学特征[J].润滑与密封,2005(6):52-54.
Long Chunguang, Dai Chunxia, Hua Manyu. Tribology characteristics of the wear resistance POM multiple composites[J]. Lubrication Engineering, 2005(6):52-54.
- [4] Pogačnik A, Kalin M. Parameters influencing the running-in and long-term tribological behavior of polyamide (PA) against polyacetal (POM) and steel[J]. Wear, 2012, 286:140-148.
- [5] 乐启发,徐下忠,李信. POM/改性PTFE合金的研究[J].工程塑料应用,2001,29(7):6-8.
Le Qifa, Xu Xiazhong, Li Xin. Study on PTFE blends modified with POM[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(7):6-8.
- [6] Hu Kunhong, Hu Xianguo, Sun Xiaojun. Morphological effect of MoS_2 nanoparticles on catalytic oxidation and vacuum lubrication[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(8):2517-2523.
- [7] Gao Yang, Sun Shuangyue, He Yadong, et al. Effect of poly (ethylene oxide) on tribological performance and impact fracture behavior of polyoxymethylene / polytetrafluoroethylene fiber composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2011, 42(7):1945-1955.

PP装置开工率偏低,全球供给缺口进一步扩大

因工厂开工率较以往偏低,加之一些大型生产装置正在停车检修,6月份亚洲、欧洲、中东以及非洲四大PP市场均面临供给紧缺状况。

市场人士表示,尽管当前PP市场需求并不足以支撑涨价势头,然而供给的不足以及国际原油和石脑油成本的上涨却足以提振PP报价。

亚洲方面,为维持定价机制的稳定,中国石油和中国石化这两大PP生产商已于6月初进一步下调装置开工率。上周,这两家公司相继宣布上调国内PP市场报价。“目前市场需求并非十分强劲,但生产商们却以供给走紧为由趁机提价。这让我们感到很无奈。”一位来自杭州的经销商抱怨道。

中东方面,近期该地区供应商明显减少了对中国、东南亚、埃及以及土耳其市场的PP出口配额。据悉,鉴于全球市场需求疲软,为减少不必要的损失,中东生产商特意降低了PP装置开工率。此外,有消息称随着斋月节的临近,中东供应商或将进一步减少PP市场出口配额。

非洲方面,埃及市场同样面临着供给短缺的困境。该国大型PP生产商EPPC的缺席使埃及PP市场供给严重受限。当地一位代理商说道:“6月我们来自沙特阿拉伯的船货已销售一空。而我们希望追加船货订单的要求并未在海外供应商那边得到满足。预计7月份非洲PP市场供给缺口将会进一步扩大。”

欧洲方面,各国生产装置的相继停车检修使得该地区市场供给压力倍增。5月底,道达尔公司宣布,其比利时Felyu工厂的3座总产能为900000 t/a的PP装置进行停车检修,为期6周。随后,SABIC欧洲公司称,其荷兰Geleen工厂产能为620000 t/a的两座PP生产装置也于6月中下旬进入停车检修期。此外,埃克森美孚法国Lillebonne工厂的一座

大型PP装置因意外遭遇不可抗力而被迫停产,目前尚未有任何复产迹象。(中塑在线)

我国塑料型材行业正不断向国际化发展

塑料异型材及门窗行业等逐渐热起来的市场激发了新的投资热潮,而新资本的注入也给整个行业发展带来了强劲推动力,预计至今年底前后将有1200~1300台国产挤出设备投放到型材企业中。

我国目前塑料门窗加工制造能力可达7亿 m^2/a ,估计年应用量为4.5亿 m^2 以上,总产值达千亿元以上。塑料门窗约占市场年需求总量的35%~40%。

塑料型材是一种新兴的环保化学建材,主要用于建筑门窗,是我国重点发展的建筑材料之一。我国塑料型材行业亟需向适应国际化市场需求方向转变,适应国际化市场的分工变化,确立我国塑料异型材及门窗行业在国际化市场中的重要地位,以及主导产品的国际化市场份额。

欧式型材目前是市场主流,但美式型材发展很快。这是由一些出口美国的塑钢型材生产企业拉动的。由于美式提拉窗具有活泼、美观,结构精巧,线条细腻,极富装饰性,高采光率,高透视率等优点,已经深得消费者的青睐。欧式型材在我国已经有20多年的历史,美式型材短期内无法取代欧式型材在我国中的地位。从白色到彩色,彩色型材改变了塑钢门窗以往单调的白色,能够与建筑物整体色彩完美搭配。目前彩色型材市场占有率迅速攀升,特别是一些高档住宅小区广泛应用。

可以说,塑料型材的出现为广大群众带来了物美价廉的产品,同时也顺应了当下节能环保的形势,而我国作为塑料型材的生产大国,必将在建筑业的带动下迅速发展壮大,塑料型材行业国际化将指日可待,当然在发展的同时,产品自身性能的创新与提升也不可忽视。(慧聪塑料网)