

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.005

耐磨消音聚甲醛复合材料的开发

冯清正¹,张英伟¹,孙长江¹,潘小君¹,陈亚宁¹,姜立忠¹,王国利¹,于建²

(1. 北京旭阳化工技术研究院有限公司,北京 100070; 2. 清华大学化学工程系,北京 100084)

摘要:在聚甲醛(POM)中添加由主润滑剂、助润滑剂、消音剂、减磨剂及相关助剂组成的复合润滑体系,采用共混改性方法制备了耐磨消音 POM 复合材料,并将其与纯 POM 进行对比研究,考察了材料的外观、摩擦磨损性能、消音性能及力学性能。结果表明,耐磨消音 POM 复合材料耐磨性好,摩擦系数只有纯 POM 的 1/3,比磨损率只有纯 POM 的 48%,极限 PV 值比纯 POM 提高了 40%;耐磨消音 POM 复合材料在摩擦试验中全程无噪音产生,摩擦性能在半年测试时间内很稳定;耐磨消音 POM 复合材料还具有良好的外观及力学性能,成型加工性能优良。

关键词:摩擦磨损性能;消音;聚甲醛;复合材料

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0021-05

Development of POM Wear-resistant and Noise Damping Composite

Feng Qingzheng¹, Zhang Yingwei¹, Sun Changjiang¹, Pan Xiaojun¹, Chen Yaning¹, Jiang Lizhong¹, Wang Guoli¹, Yu Jian²

(1. Beijing Risun Chemical Technologies Institute Co. Ltd., Beijing 100070, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract : Wear-resistant and noise damping polyoxymethylene(POM) composites were prepared via blending modification of host lubricating additives, assistant lubricating additives, noise damping additives, antifriction agent, and other related assistant agent. The appearance, friction and wear property, noise-reduction, and mechanical properties of composites were characterized and compared with those of pure POM resins. The result show that the POM composites have excellent antifriction, the friction coefficient, specific wear rate and limit PV value are 1/3, 48% and 140% of those of pure POM; no noise appears during the friction experiment of POM composites, and the antifriction is stable in the experimenting half year; the POM composites have excellent appearance, mechanical properties, and good processing.

Keywords : friction and wear property; noise damping; POM ; composite

聚甲醛(POM)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料。在所有工程塑料中,POM的年产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,居第三位。POM被广泛用于机械、汽车、电子电气等行业中承担动力传动传导的零部件,也是最早用作齿轮的工程塑料之一。

然而,普通的POM只能在低速、低负荷条件下作为要求有自润滑性能的零部件使用。为了使能适应更高的要求,比如耐磨性能更优、磨损磨耗量更低及使用过程中噪音很低甚至没有等,一般用以下方法改善POM的摩擦磨损性能^[1-6]:添加超高分子量聚乙烯,聚四氟乙烯,高密度聚乙烯,润滑油脂,MoS₂,石墨等;或利用接枝、嵌段等技术,在POM分子链上引入具有润滑性的高分子链段等。这些方法对改进摩擦磨损性能都有一定的效果,但带来的突出问题不是添加成本高、成型困难就是制品表现性能差(出现表面剥离现象等)等一系列问题。

针对以上问题,笔者通过润滑剂的筛选、添加剂之间的协同规律研究以及大量的配方优化设计,采用由主润滑剂、助润滑剂、消音剂、减磨剂及其它相关助剂所组成的复合润滑体系,开发出了具有优异摩擦特性的耐磨消音 POM 复合材料,并将其与纯 POM 进行对比研究,考察了材料的外观、摩擦磨损性能、消音性能及力学性能。研究结果表明,耐磨消音 POM 复合材料耐磨性好、消音性能优良且摩擦性能保持率高。耐磨消音 POM 还具有良好的外观及力学性能,成型加工性能优良。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM : M90,云南云天化股份有限公司;

联系人:冯清正,工程师,主要研究方向为聚合物改性、聚合物复合材料开发等

收稿日期:2013-05-03

主润滑剂:多元羧酸酯类、脂肪酸多元醇酯类,市售;

助润滑剂:脂肪酰胺类,市售;

消音剂:聚硅氧烷,市售;

减磨剂:聚四氟乙烯,市售;

其它相关助剂:市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:CTE-35型,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:PL860/260型,海天塑机集团有限公司;

高速混合机:SHR-10A型,张家港市震雄塑料机械厂;

微机控制电子万能试验机:CMT4104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

液晶式塑料摆锤冲击试验机:ZBC1400-B型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

立式摩擦磨损试验机:MMW-1型,上海研润光机科技有限公司。

1.3 试样制备

在POM中添加由主润滑剂、助润滑剂、消音剂、减磨剂及其它相关助剂所组成的复合润滑体系,经高速混合机混合均匀,然后由双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机温度为170~200℃,机头温度为195℃;将挤出粒子在90℃下干燥4 h后注射成耐磨消音复合材料待测试样。同时在90℃下干燥纯POM粒料4 h后注塑成纯POM待测试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能。

拉伸性能按ISO 527/1—1993(E)测试,拉伸速率为5 mm/min,试样尺寸为170 mm×10 mm×4 mm;

冲击性能按ISO 179—1993(E)测试,摆锤能量为2 J,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

(2) 摩擦磨损性能。

采用摩擦磨损试验机在室温干摩擦条件下进行测试,并采用如下指标对试样的摩擦磨损性能进行表征:

①自身对磨恒载摩擦系数。摩擦方式为销盘式摩擦,采用POM复合材料自身对磨方式,单销尺寸为18 mm×10 mm×4 mm,对磨件尺寸为60 mm×60 mm×2 mm。恒定载荷为50 N,线速度为0.3 m/s,测定不同时间的平均摩擦系数。

②PV值。极限PV值(即压力P与速度V的乘积)可用来衡量结构材料承载能力的大小。本研究是通过在恒速变载条件下,以摩擦系数发生突变为依据在磨损试验机上进行测定,固定线速度为0.52 m/s(转速216 r/min),起始载荷为50 N,每隔10 min增加载荷50 N,直到试样表面发生熔融,此时摩擦系数会急剧变化。极限PV值即为试样表面发生熔融时的载荷与线速度的乘积。即:

$$PV = P_N V_n = \frac{1}{60} P_N \pi \Phi R t \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中: P_N ——载荷,N;

V_n ——线速度,m/s;

Φ ——对磨件的直径,mm;

R ——转速,r/min;

t ——对磨时间,min。

③比磨损率。采用比磨损率的概念来表征POM的磨损性能,即在固定载荷下测定一定时间后,由试样的磨损量计算出试样在单位载荷下摩擦面相对移动单位距离时所耗损的体积。磨损量的测定采用失重法,用精度为1/1000的分析天平测出试样磨损前后的质量,计算其差值即得试样试验磨损量。比磨损率计算公式如下:

$$W_a = \Delta m \times \frac{1000}{\rho} F v T \quad (2)$$

式中: W_a ——比磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$;

Δm ——试验磨损量,g;

ρ ——POM的密度,以1.42 g/cm³计算;

F ——磨损试验载荷,N;

v ——磨损试验中摩擦副转速,m/s;

T ——磨损试验测试时间,s。

2 结果与讨论

2.1 外观状况

开发的耐磨消音POM复合材料样品表面光滑洁净,没有麻点、飞边等瑕疵。方片样品的掰裂处没有以往改性产品易出现的表面剥离现象,从外观看,耐磨消音POM复合材料样品甚至略优于纯POM样品。图1是用开发的耐磨消音POM复合材料制成的制件,这些制件手感光滑,外观良好,加工成型性能优异。

2.2 力学性能

表1示出耐磨消音POM复合材料和纯POM的力学性能比较。对比表1中各项指标可看出,耐磨消音POM复合材料的数据都略低于纯POM,拉

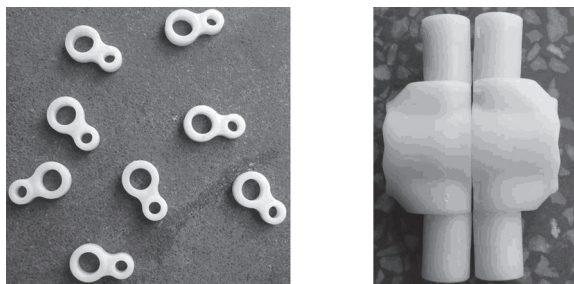


图1 耐磨消音 POM 复合材料制品

表1 耐磨消音 POM 和纯 POM 的力学性能比较

材料	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模 量 / MPa	断裂伸长 率 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
纯 POM	60.5	2 580.0	45.2	6.5
POM 复合材料	57.1	2 455.2	34.8	5.6

伸强度下降 3.4 MPa, 拉伸弹性模量下降 125 MPa, 冲击强度下降 0.9 kJ/m²。这是因为 POM 分子主链为规整的—C—O—键结构, 既无侧链基团也无功能性基团, 因此与其它聚合物及各种功能添加剂相容性较差。以拉伸强度为例, 在拉伸过程中, 材料内部缺陷 (如缩孔、疏松等) 处往往会产生应力集中。当局部拉伸应力大于材料本身的许用应力时, 会在材料内部产生裂纹。随后裂纹在拉伸力的作用下扩展, 最后导致断裂。而材料许用应力的大小与添加相和基体结合强度等密切相关。添加相与 POM 的相容性差, 势必使材料界面结合强度较低, 也就导致其许用应力降低, 从而导致拉伸应力降低^[1]。

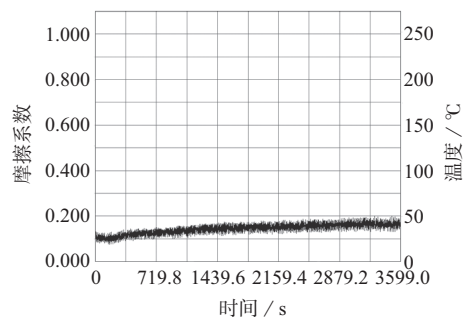
整体来看, 耐磨消音 POM 复合材料力学性能下降有限, 仍表现出良好的力学性能。复合润滑体系的添加, 不仅达到了专用料的耐磨消音特性, 而且保持了良好的制品外观和力学性能。

2.3 摩擦磨损性能

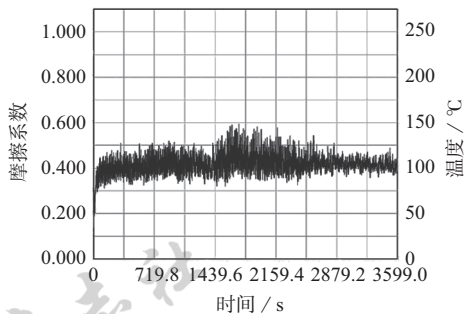
(1) 摩擦试验及消音情况。

图2示出测试时间为1 h 耐磨消音 POM 复合材料和纯 POM 的摩擦系数曲线对比。在恒载条件下, POM 复合材料的摩擦系数较纯 POM 大幅降低, 其平均值仅相当于纯 POM 的 1/3, 且随时间变化不明显, 表明其在摩擦过程中表面状态稳定。

图3为测试时间为7 h 的长时间摩擦稳定性曲线图。由图3可以看到, 纯 POM 的摩擦系数曲线有几个“山峰”, 曲线跌宕起伏, 波动较大。而耐磨消音 POM 复合材料的摩擦系数曲线基本就是直线, 有波动也仅是在很小的范围内, 表明在长时间的测试中 POM 复合材料摩擦稳定性良好。并且 POM 复合材料的平均摩擦系数仅为纯 POM 的 1/3 左右。



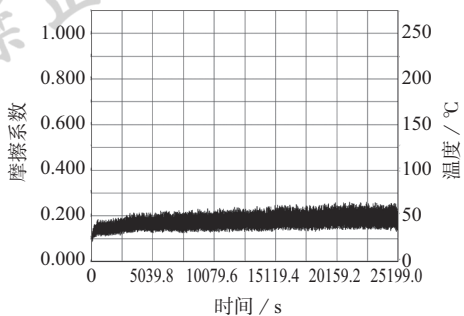
(a)



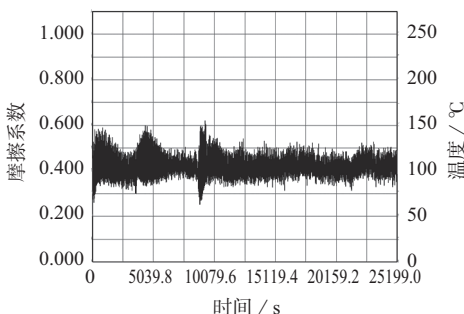
(b)

a—耐磨消音 POM ; b—纯 POM

图2 耐磨消音 POM 和纯 POM 测试 1 h 摩擦系数比较



(a)



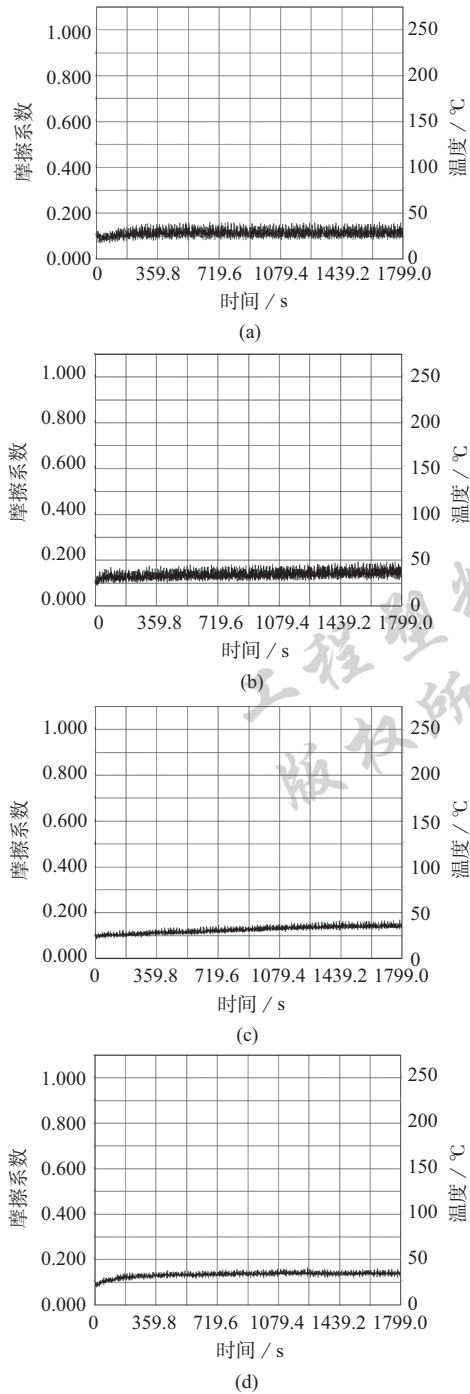
(b)

a—耐磨消音 POM ; b—纯 POM

图3 耐磨消音 POM 和纯 POM 长时间稳定性 (7 h) 摩擦系数比较

图4是耐磨消音 POM 复合材料摩擦性能保持率试验摩擦曲线图。制备好待测样片后, 分别在 0, 1, 2, 6 月测试耐磨消音 POM 复合材料的自身对磨摩擦系数, 所得摩擦系数分别是 0.11, 0.12, 0.13, 0.13。数据表明摩擦性能在半年测试时间内很稳定,

并且随测试时间的延长趋于恒定。4 条摩擦曲线形状类似、走向一致,具有极大的相似性。数据和曲线都表明耐磨消音 POM 复合材料的摩擦性能与时间关系不大,在测试时间内,耐磨消音 POM 复合材料有极高的摩擦性能保持率。



a—0 个月;b—1 个月;c—2 个月;d—6 个月

图 4 耐磨消音 POM 摩擦性能保持率试验曲线

消音情况:不管是在 1 h 的测试还是在 7 h 的稳定性测试中,纯 POM 全程均有强烈刺耳的噪音,

而耐磨消音 POM 复合材料则全程无噪音产生,并且在改变载荷及速度的情况下耐磨消音 POM 复合材料也无噪音,表明本研究采用的由减磨剂及消音剂等组成的复合润滑体系对摩擦过程的噪音消除是富有成效的。

(2) 磨损试验及极限 PV 值。

耐磨消音 POM 复合材料及纯 POM 的比磨损率见表 2。从表 2 可以看出,纯 POM 的比磨损率很高,其值达到 $8.57 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。经复合润滑剂改性的耐磨消音 POM 复合材料的耐磨性大大提高,比磨损率值为 $4.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,其磨损率仅相当于纯 POM 的 48%。

表 2 耐磨消音 POM 和纯 POM 的比磨损率对比

材料	比磨损率 / [$\times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$]
纯 POM	8.57
耐磨消音 POM	4.16

表 3 示出耐磨消音 POM 复合材料和纯 POM 的极限 PV 值数据。由表 3 可看出,耐磨消音 POM 复合材料与纯 POM 相比,表面熔融载荷提高了 100 N,表面熔融时间延长了 21 min,极限 PV 值提高了 40%。表明耐磨消音 POM 复合材料的承载能力较纯 POM 有了很大提高。

表 3 耐磨消音 POM 和纯 POM 的极限 PV 值比较

材料	转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	表面熔融载荷 / N	面熔融时间 / min	PV 值 / ($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
纯 POM	216	250	45	131
耐磨消音 POM	216	350	66	183

(3) 复合润滑体系作用机制。

本研究采用由主润滑剂、助润滑剂、消音剂、减磨剂及其它相关助剂所组成的复合润滑体系开发的耐磨消音 POM 复合材料之所以具有优异的摩擦磨损性能,与该体系组成物质之间的协同作用有关。研究中采用的复合润滑体系中减磨剂具有良好的耐磨损性和自愈合作用,能较好地限制磨粒嵌入深度以抑制犁切裂纹的发生;消音剂对摩擦过程中产生的噪音具有“稀释”和“吸附”作用,有很好的降低甚至消除噪音的作用;主润滑剂能发挥良好的润滑作用,在对磨面之间形成连续的转移膜,能对抑制疲劳裂纹或粘着破坏的发生有较大的贡献;而助润滑剂可以与前几类物质产生协同作用,有助于提高材料的耐磨损性和自润滑性。并且,笔者通过大量配方优化设计,确定复合润滑体系的最佳配比,保证了复合材料具有优异摩擦磨损特性的同时保持了良好的外观、力学性能及良好的成型加工性能。

3 结语

采用由主润滑剂、助润滑剂、消音剂、减磨剂及相关助剂所组成的复合润滑体系,开发的耐磨消音 POM 复合材料具有优异的摩擦磨损特性。与纯 POM 的对比研究结果表明,耐磨消音 POM 复合材料具有优异的摩擦学特性:耐磨性好、消音性能优良且摩擦性能保持率高,同时耐磨消音 POM 复合材料保持了良好的外观及力学性能,成型加工性能优良,是一种综合性能优良的耐磨消音复合材料。

参考文献

- [1] 龙春光,吴茵,华曼煜.聚甲醛多元复合材料的力学性能和承载能力[J].功能材料,2005,36(5):684-686.
Long Chunguang, Wu Yin, Hua Manyu. Mechanical properties and load-carrying ability of POM multiple composite[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(5): 684-686.
- [2] 胡斌良,龙春光.聚甲醛耐磨复合材料的研究[J].湖南科技大学学报:自然科学版,2004,19(4):51-54.
Hu Binliang, Long Chunguang. Study on the POM wear resistance composite[J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2004, 19(4): 51-54.

- [3] 顾传锦,向定汉.纳米高岭土增强 PTFE 复合材料的摩擦磨损特性研究[J].南京航空航天大学学报,2005,37(5):621-624.
Gu Chuanjin, Xiang Dinghan. Friction and wear properties of PTFE composites reinforced with nano particle kaolin[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2005, 37(5): 621-624.
- [4] 王洪涛,杨生容,薛群基.聚甲醛/聚四氟乙烯共混物的摩擦学性能研究[J].高分子材料科学与工程,1996,12(2):115-118.
Wang Hongtao, Yang Shengrong, Xue Qunji. Study on the tribological properties of POM / PTFE blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1996, 12(2): 115-118.
- [5] 陶克梅,向定汉.PTFE、石墨与玻璃纤维填充聚甲醛的摩擦磨损特性研究[J].润滑与密封,2006(9):103-105.
Tao Kemei, Xiang Dinghan. Friction and wear behavior of POM filled with PTFE, glass fiber and graphite[J]. Lubrication Engineering, 2006(9): 103-105.
- [6] 胡献国,江龙英,袁光成,等.聚甲醛自润滑材料的发展概况[J].高分子通报,1997(2):109-112.
Hu Xianguo, Jiang Longying, Yuan Guangcheng, et al. A survey on the development of POM self-lubrication materials[J]. Polymer Bulletin, 1997(2): 109-112.

中科院过程所开发 PET 降解技术

日前,废旧高分子产品回收利用技术与示范中期检查会在天津召开。中科院过程工程所离子液体清洁过程与节能创新团队吕兴梅研究员汇报了废旧聚对苯二甲酸丁二酯(PET)绿色降解与环保级再利用技术课题的研究进展。

该课题针对我国废旧 PET 化学回收反应速度慢、选择性低和单体难分离等问题,开发基于新型功能化离子液体的催化降解 PET 并回收利用的新技术。课题组通过对离子液体降解 PET 反应过程的系统研究、放大规律的揭示、全系统的优化集成,建立了离子液体催化降解 PET 示范装置,形成了基于离子液体绿色介质的温和高效催化降解废旧 PET 的核心绿色新工艺。该课题与项目其它课题,如废旧橡胶、涤纶等回收利用技术共同构成一个完整的废旧高分子材料的高值化利用共性技术平台。目前,课题组已完成离子液体催化剂的规模化制备,建立了间歇式/连续式两套模式试验装置,申请国际发明专利 1 项,中国发明专利 3 项。

专家组希望课题研究团队联合合作企业,加快具有自主知识产权的 PET 回收降解技术的研发及示范工程建设。

(石化网)

超高分子量聚乙烯纤维关键技术取得突破进展

在“十一五”863 计划新材料领域“超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维关键技术”重点项目支持下,宁波大成新材料股份有限公司和中国科学院化学研究所等单位承担的“PE-UHMW 树脂、纤维和复合材料的综合表征技术”等 4 个课题取得了重要进展,于近日通过技术验收。

PE-UHMW 纤维是与碳纤维和芳纶纤维并列的三大高性能纤维之一,是重要的战略物资和高技术材料,国内缺少纺丝级专用树脂生产技术,纺丝技术及生产设备水平等仍与发达国家存在较大差距,一直是亟待解决的关键问题。

该项目改进了催化剂和溶剂的性能,研发出两个牌号纤维级 PE-UHMW 树脂,建立了中试装置,形成了 2 万 t/a 纤维级 PE-UHMW 树脂连续法工业生产能力和纤维表面改性等新技术,开发出大容量非连续冻胶法 PE-UHMW 纤维产业化制备技术,单线产能提高到 400 t/a 以上;研发出的高性能轻量化无纬布防弹衣等系列防弹制品、高速低捻合股 PE-UHMW 纤维高强绳缆和高等级包覆纱线防切割手套等产品都已实现工业化量产,并取得了良好的经济效益。项目还建立了 PE-UHMW 纤维级树脂检测企业标准,提出了纤维级 PE-UHMW 树脂规格国家标准建议稿。

该项目的实施提升了我国 PE-UHMW 纤维技术水平,开发出了系列高性能下游产品,达到了国外同类产品指标,提升了我国 PE-UHMW 树脂、纤维和复合材料制品在国际市场的竞争力。

(慧聪网)

蘑菇取代塑料制品成为包装新材料

蘑菇是厨房里无法取代的美味,但除了食用,蘑菇还被开发出一种新的功能,那就是其可以作为取代塑料制品的材料。Ecovative 公司目前正在开发一种利用真菌生长特性而研发的模具,可以让真菌按照模具给定的规格快速生长,从而诞生一种比塑料更加环保且质地特性相接近的替代材料。

(卓创资讯)