

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.002

MC 尼龙 6 / 聚砜原位复合材料摩擦磨损性能研究^{*}

林现水,王继领,林志勇,钱浩,陈珺

(华侨大学材料科学与工程学院,福建厦门 361021)

摘要:采用阴离子聚合法制备了 MC 尼龙 6 (MCPA6) / 聚砜 (PSU) 原位复合材料,研究了不同 PSU 含量对 MCPA6 / PSU 原位复合材料的摩擦磨损性能的影响以及在高 PV 值下复合材料的磨损性能。结果表明,当 PSU 含量为 2% 时, MCPA6 主要以粘着磨损为主, PSU 能够起到很好的支撑作用,复合材料的摩擦系数和磨损达到最小,为纯 MCPA6 的 68.6%,当 PSU 含量超过 2% 时,复合材料的耐摩擦性能下降,磨损机理主要表现为粘着磨损和磨粒磨损;在高 PV 值下,复合材料的性能比纯 MCPA6 有所下降,这主要是由于磨损机理发生了变化。

关键词:聚砜; MC 尼龙 6; 原位复合材料; 摩擦磨损

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0008-04

Studies on Friction and Wear Properties of MC Nylon 6 / Polysulfone in Situ Formed Composite

Lin Xianshui, Wang Jiling, Lin Zhiyong, Qian Hao, Chen Jun

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract : MCPA6 / PSU in situ formed composite was prepared successfully by anionic polymerization. The effects of polysulfone content on friction and wear properties under high PV value of this in situ formed composite were investigated. The results showed that the main wear mechanism of MCPA6 was adhesion wear and the coefficient of friction of the composite decreased to the minimum which was 68.8% of MCPA6 as a result of the good buttress of PSU, when the content of PSU was 2%. Nevertheless, the main wear mechanism of MCPA6 was adhesion wear and abrasion wear and the wear resistance of the composite decreased when the content of PSU was more than 2%. On the condition of high load and high speed, the pure MCPA6 demonstrated more excellent wear resistance than the composite, since the main wear mechanism was different.

Keywords : polysulfone ; MC nylon 6 ; in situ formed composite ; friction and wear

MC 尼龙 6 (MCPA6) 是一种性能优异的工程塑料,通常作为机械零件制造用的高分子材料之一。与金属相比, MCPA6 虽然具有较高的比强度、比模量,但由于分子链的不对称性,其摩擦系数较大。为了拓展 MCPA6 的应用,改善其摩擦性能有着重要的现实意义^[1]。

改善聚合物摩擦性能的方法有多种,与不同聚合物进行共混通常是改善聚合物摩擦性能的一种有效方法^[2]。相比 MCPA6 而言,聚砜 (PSU) 有着较高的耐热性和硬度,此外, PSU 大分子链中含有大量的砜基,其有可能与尼龙分子链相互作用形成氢键,能在一定程度上改善两相之间的相容性。笔者采用原位阴离子聚合法制备了 MCPA6 / PSU 原位复合材料,研究了复合材料的摩擦磨损性能^[3]。

1 实验部分

1.1 原料

己内酰胺:聚合级,湖南岳阳石油化工厂;

PSU:特性黏度 0.45 dL/g,中国科学院长春应用化学研究所徐州工程塑料厂。

1.2 仪器及设备

磨损试验机: M-2000 型,承德大华实验机有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-350N 型,日本日立公司。

1.3 MCPA6 / PSU 原位复合材料的制备^[4]

将一定量的己内酰胺于 150℃ 条件下抽真空,然后将干燥后的 PSU 树脂按质量分数 0%, 1%, 2%, 4%, 6% 加入到己内酰胺中,溶解后再加入一定量的 NaOH 和 TDI,继续抽真空 1 h,在其黏度未变大时倒入 170℃ 模具中恒温 0.5 h 后即可得到 MCPA6 /

^{*} 国家自然科学基金项目 (50673030)、教育部科学技术研究重点项目 (207146)

联系人: 林志勇,教授,主要从事聚合物复合体系研究

收稿日期: 2011-11-18

PSU 原位复合材料,然后制成测试标准样条。

1.4 性能测试

摩擦磨损性能按 GB 3960-1983 用磨损试验机测试,试样尺寸为 30 mm×7 mm×6 mm,对摩件采用外径为 40 mm 的 45[#] 钢环,每次测试前将样品和对偶钢环表面用砂纸抛光至 Ra 分别为 0.17~0.23 μm 和 0.09~0.11 μm,再将样品块与钢环置于丙酮中超声清洗 10 min 以除去抛光过程中残留的碎屑,然后室温下自然干燥,利用精度为 0.1 mg 的电子分析天平称量实验前后的试样质量,计算材料磨损量。通过测力传感器测量摩擦力矩,每隔 3 min 记录一次,以最后稳定阶段的平均力矩来计算摩擦系数,计算公式如下:

$$\mu = M / (W \times r) \quad (1)$$

式中: μ ——摩擦系数;

M ——摩擦力矩, N·m;

W ——试验载荷, N;

r ——对摩钢环半径, m。

磨损面 SEM 分析: 样品喷金后, 在 SEM 下观察其表面形态。

2 结果与讨论

2.1 PSU 含量对 MCPA6 / PSU 摩擦性能的影响

图 1 是不同 PSU 含量的 MCPA6 / PSU 原位复合材料的摩擦系数与滑动摩擦时间的关系图。从图 1 可以看出, 原位复合材料的摩擦出现典型的磨合摩擦和稳定摩擦两个阶段。

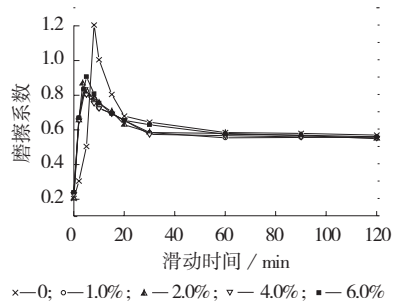


图 1 不同 PSU 含量 MCPA6 / PSU 的摩擦系数与滑动摩擦时间的关系

图 2 示出稳定摩擦阶段不同 PSU 含量复合材料的摩擦系数。

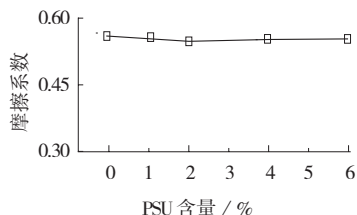


图 2 不同 PSU 含量复合材料的摩擦系数

从图 2 可以看出, 摩擦系数随着 PSU 含量的增加先减少后增加, 这主要是由于 PSU 含量低于 2% 时, PSU 在 MCPA6 中的分散较好, 有助于 MCPA6 在对偶件中形成稳定的转移膜, 导致摩擦系数下降, 当 PSU 含量超过 2% 时, 随着 PSU 含量的增加, PSU 自身出现团聚现象, 导致 PSU 脱落变得明显, 对摩副间出现了磨粒磨损 (PSU 的黏流温度较高, 此时并没有熔融), 导致摩擦系数增加。

2.2 PSU 含量对 MCPA6 / PSU 磨损性能的影响

图 3 示出不同 PSU 含量 MCPA6 / PSU 原位复合材料的磨损量。从图 3 可以看出, 复合材料的磨损量均低于纯 MCPA6, 且随着 PSU 含量的增加, 磨损量先减少后增加, 这主要是由于 PSU 的硬度比 MCPA6 大, 适量的 PSU 提高了 MCPA6 / PSU 的硬度, 提高了界面粘合力; PSU 的剪切强度比 MCPA6 高, 适量的 PSU 能有效地承载载荷, PSU 的存在能有效减少粘着磨损量, 所以 PSU 的加入能起到改善 MCPA6 摩擦性能的效果。当 PSU 含量为 2% 时, 复合材料的磨损量为纯 MCPA6 的 68.6%; 但当 PSU 含量超过 2% 后, 随着 PSU 含量的增加, PSU 在团聚加重, 减小了比表面积, 分散效果变差, 削弱了与 MCPA6 基体的粘结性, PSU 的摩擦过程中脱落, 由于 PSU 的粘流温度较高 (约 310℃), 没有熔融, 留在摩擦副间形成磨粒, 脱落下来的粒子或碎屑切削和研磨金属对摩环, 产生更多的粒子, 从而加速了 MCPA6 / PSU 的磨损过程, 导致磨损量增加^[5,6]。

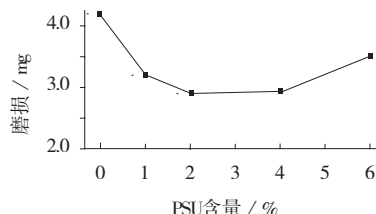
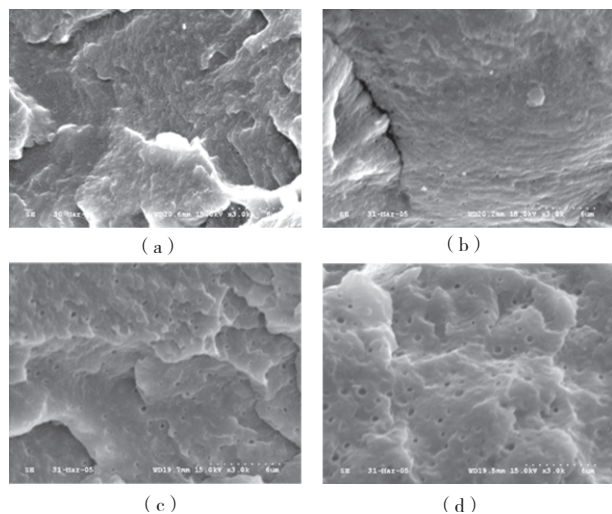


图 3 不同 PSU 含量 MCPA6 / PSU 的磨损量

图 4 为不同 PSU 含量的原位复合材料刻蚀后的 SEM 照片。从图中可以看到随着 PSU 含量增加, 被刻蚀的孔洞逐渐增大, 也证实了 PSU 在含量超过 2% 时存在团聚现象。

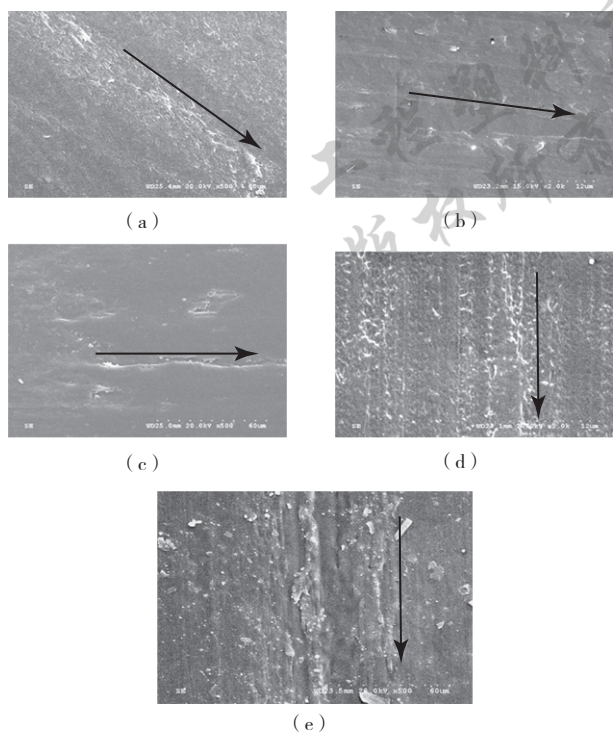
图 5 为不同 PSU 含量 MCPA6 / PSU 磨损表面的 SEM 照片 (干摩擦, 200 N, 0.42 m/s, 120 min)。由图 5 可以看出, PSU 含量为 1.0% 和 2.0% 时 MCPA6 / PSU 的表面比较光滑, 没有明显的犁沟和塑性变形, 而纯 MCPA6 表面有部分塑性变形区域, 说明了 PSU 粒子很好地传递了载荷, 避免了 MCPA6 基体的屈服。而当 PSU 含量比较高

时, MCPA6 / PSU的摩擦表面均有大量的犁沟, 同时有大量的粒子剥落, 因此造成了严重的磨损, 此时表现出PSU的磨粒磨损机理^[5]。



a—1.0%; b—2.0%; c—4.0%; d—6.0%

图4 不同 PSU 含量的原位复合材料刻蚀后的 SEM 照片



a—0; b—1.0%; c—2.0%; d—4.0%; e—6.0%

图5 不同 PSU 含量的原位复合材料磨损后的 SEM 照片(箭头指示滑动方向)

2.3 高 pv 值下 MCPA6 及 MCPA6 / PSU 的磨损性能

图6是 MCPA6 及 MCPA6 / PSU (PSU 含量为 4%) 原位复合材料在不同干摩擦条件下磨损量的对比图。由图6可以看出, 在较低的 pv 值下

($p=200\text{ N}$, $v=0.42\text{ m/s}$), 复合材料的耐磨性优于纯 MCPA6; 而在高的 pv 值下($p=400\text{ N}$, $v=0.84\text{ m/s}$), 复合材料的耐磨性却不如纯 MCPA6。两者共同的趋势是磨损量均随着 pv 值的增大而增大。

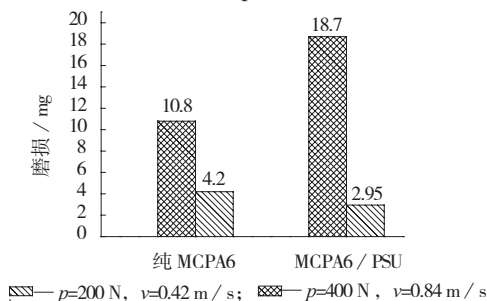


图6 MCPA6 及 MCPA6 / PSU 在不同干摩擦条件下磨损量对比图

在较低 pv 值下, PA6 处于黏弹态, MCPA6 极易向对偶面转移形成转移膜, MCPA6 与表面呈极性的钢环结合力强、稳定, 形成的转移膜能起到很好的润滑作用, 改善复合材料的摩擦性能, 导致 MCPA6 / PSU 的磨损量比纯 MCPA6 低。

较高的 pv 值下, 随 pv 值增加, 摩擦热迅速增加, 在摩擦表面积累, 导致摩擦表面温度升高^[7-9]。原因有如下几点: (1) MCPA6 是热的不良导体, 从黏弹态转变为黏流态, 在摩擦表面形成一层低剪切强度的界面, 粘着磨损增加; (2) 热和机械的双重作用使得 MCPA6 基体分子间作用和聚集态改变, 以致 MCPA6 被严重剥离; (3) PSU 从基体脱离到对摩面, 脱落的 PSU 由于熔点较高, 不容易软化变形, 在对摩过程中对基体和钢环发生刮擦, 因此形成严重的磨粒磨损; (4) 在对摩钢环上有黑褐色的转移膜, 是 MCPA6 氧化所形成的, 有一定的氧化腐蚀磨损, 氧化膜的形成一方面使 MCPA6 基体的性能下降, 另一方面氧化作用使得转移膜变得不稳定。综上所述, 在高 pv 值下, 复合材料的耐磨性不如纯 MCPA6。

3 结论

在干摩擦中, 当 PSU 含量小于等于 2.0% 时, PSU 能在 MCPA6 / PSU 原位复合材料中能起到承载载荷的作用, 减少了复合材料的表面塑性变形从而减小摩擦系数; 当 PSU 含量大于 2.0% 时复合材料摩擦系数变大。在低 pv 值下, 适量的 PSU 可提高复合材料的磨损性能: 当 PSU 含量为 2% 时, 复合材料的磨损量达到最小, 为纯 MCPA6 的 68.6%; 当 PSU 含量超过 2% 时, 由于 PSU 的团聚作用, 与基体 MCPA6 的粘结性变差, 导致磨损量增加。纯 MCPA6 以粘着磨损为主, 少量的 PSU 的加入, 能起

到承载载荷的作用,有助于 MCPA6 / PSU 原位复合材料中基体 MCPA6 转移膜的形成,当 PSU 含量超过 2% 后,复合材料由粘着磨损转变为以磨粒磨损为主。在高 pv 值下,纯 PA6 以粘着磨损和疲劳磨损为主, MCPA6 / PSU 原位复合材料同时出现磨粒磨损、氧化磨损和疲劳磨损。

参考文献

- [1] 孙向东,孙旭东,张慧波.MC 尼龙改性研究的新进展[J].工程塑料应用,2003,31(2):59-63.
- [2] 王冲,魏刚,闫光红,等.尼龙的摩擦学改性研究进展[J].工程塑料应用,2007,35(10):73-76.
- [3] Zhang J, He Jiasong. Interfacial compatibilization for PSF / TLCP blends by a modified polysulfone [J]. Polymer, 2002, 43(4): 1437-1446.
- [4] 林志勇. 聚砜类 / MC 尼龙 6 复合材料的阴离子原位制备方法: 中国, 200610040173.2 [P]. 2006-10-11
- [5] 王承鹏. 塑料摩擦学——塑料的摩擦、磨损、润滑理论与实[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994: 227-251
- [6] Godet M. The third-body approach: A mechanical view of wear [J]. Wear, 1984, 100(1-3): 437-452.
- [7] Tevruz T. Tribological behaviours of carbon-filled PTFE dry journal bearings [J]. Wear, 1998, 221: 61-68.
- [8] Zsidai L, De Baets P, Samyn P, et al. The tribological behaviour of engineering plastics during sliding friction investigated with small-scale specimens [J]. Wear, 2002, 253: 673-688.
- [9] Tevruz T. Tribological behaviours of bronze-filled PTFE dry journal bearings [J]. Wear, 1999, 230: 61-69.

未来全球市场对生物降解塑料的需求缺口巨大

国内领先的改性塑料企业金发科技公司有望于 2012 年下半年实现生物降解塑料 12 万 t 产能,并预期到 2015 年提升到 20 万 t。

2011 年 10 月中旬,金发科技正式投产的珠海万通首期年产 3 万 t 完全生物降解塑料聚酯(聚丁二酸丁二醇酯)生产项目运行稳定,截至目前释放产能 1 万 t 左右。

另外,珠海万通第二期年产 9 万 t 完全生物降解塑料聚酯生产项目已经启动建设,并有望于今年 10 月投产。届时,公司生物降解塑料总产能将达 12 万 t。预期到 2015 年,公司的生物降解材料业务规模将达到 20 万 t 以上。

国际模具及五金塑胶产业供应商协会秘书长罗百辉表示,生物降解塑料发展潜力巨大,国内市场尚未规模化启动,已崭露头角的欧洲和美国等地的消费量已超过 300 万 t,但目前全球生物可降解塑料的产能仅 60 余万 t,国内超过 90% 的产品都出口到欧美国家,总体来看,未来全球市场对生物降解塑料的需求缺口巨大。(慧聪网)

中石化乙烯产量首破千万吨

近日从中国石油化工集团公司获悉,2011 年,中石化累计生产乙烯 1003.75 万 t,首次突破千万吨大关。全年乙烯产量比上年增长 84.8 万 t,增长幅度达 9.23%。

据统计,2011 年前三季度,中石化的乙烯产量为 735.6 万 t,第四季度的产量为 268.15 万 t,占到全年的 26.7% 左右。第四季度乙烯产量较快提升,对整个年度中石化乙烯产量破千万吨有较大帮助。

2011 年,中石化各乙烯生产企业在 6 月前后国内成品油供应紧张的情况下,及时限产,为成品油保供作出了贡献。在 12 月化工产品市场走软的情况下,果断调整装置负荷,确保了公司效益最大化。针对化工轻油供需不平衡的实际,中石化化工板块组织天津、茂名、金陵、广州等有条件的炼化企业进口南帕斯凝析油,抓住市场有利时机进口石脑油,并充分利用集团内部油田轻烃和炼油、芳烃装置的各种干气、尾气、轻烃等资源,确保了乙烯装置的高产稳产。

随着武汉 80 万 t/a 乙烯及中原乙烯原料路线改造等项目的逐步到位,预计 2012 年产量有望进一步提升。(慧聪网)

长碳链尼龙制备项目入选“863”

河南郑州大学承担的长碳链尼龙 1212 和耐高温半芳香尼龙 12T 关键制备技术项目,日前被列入国家“863”计划聚氨酯类产品生物—化学组合合成技术课题。

据介绍,聚氨酯类产品的生物—化学组合合成技术课题由江西宜春远大化工有限公司牵头负责,联合山东瀚霖生物技术有限公司等从事生物基聚酯类产品加工的龙头企业,以及华中科技大学、郑州大学、北京理工大学等高等院校共同承担。郑州大学承担的生物长链二元酸基尼龙制备技术是该课题的子课题,主要研发长碳链尼龙 1212 和耐高温半芳香尼龙 12T 关键制备技术,课题目标是开发万吨级尼龙 1212 和尼龙 12T 的工业生产技术。

长碳链尼龙和耐高温半芳香尼龙两种材料在汽车、航空航天、电子电气等领域应用广泛,国外长期禁止向我国转让该类产品的生产技术,而我国每年需从国外进口价值百亿元的长碳链尼龙和耐热尼龙材料。

据悉,我国对尼龙 1212 及高性能耐高温尼龙树脂的开发与生产极为重视,这两个品种均被列入国家发改委《产业结构调整指导目录(2011 年本)》鼓励发展项目。(慧聪网)

北欧化工高透明奶瓶用 PP 代替 PC

北欧化工为了抓住因双酚 A 而导致的 PC 空缺市场占有,近期发布用于化妆品及奶瓶的挤出吹塑级 PP (Borclear RC737MO),这种 PP 原料透明度更高。

Borclear RC737MO 能提高瓶子的光泽、雾度及透明度,在美学上有很大跃进。Borclear RC737MO 在透明度上的进展正符合化妆品及婴儿行业对产品包装的 PP 要求。使用这种新工艺,雾度将降低 25%。新的 PP 瓶在桶温 190~220℃ 下,可根据无规 PP 的常规加工设置再次加工。其高熔点使中间商更易控制壁厚。此外,较低的质量差异能减小运输及使用过程中破损的可能性。这种完全可回收的 PP 瓶可降低资源消耗量及二氧化碳排放量。(工程塑料网)