

聚苯硫醚的摩擦学性能

杨宝林^{1,2,3} 阎逢元¹ 李波²

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 兰州大学材料科学系, 兰州 730000;
3. 兰州炭素集团有限责任公司, 兰州 730084)

摘要 用热压法制备了聚苯硫醚(PPS)摩擦材料,研究了其在干摩擦条件下的常温 and 高温摩擦学性能与力学性能,用扫描电子显微镜(SEM)对摩擦表面形貌和磨屑进行了观察和分析。结果表明,在300℃以上时随热压温度的升高可成型出具有线形、支链及交联结构为主的3种PPS材料,聚合物线形结构的改变有利于提高材料的耐磨性能,其中370℃成型的材料表现出一定的自增强特性且有最佳的摩擦学性能;PPS的磨损以热挤出和粘着转移磨损形式为主,聚合物材料在摩擦过程中形成结合牢固、薄而均匀的转移膜是其发挥摩擦学作用的重要依据。

关键词 聚苯硫醚 自增强 摩擦学性能

提高聚合物的耐高温性能和改善聚合物在不同环境下的摩擦学性能一直是高分子材料摩擦学研究的一个重要课题。一种简单而有效的方法就是采用共混技术在材料中填充有机或无机纤维状、颗粒状改性填料制备聚合物基复合材料。加入填料会显著改善材料的硬度、弯曲强度、减摩耐磨性能,同时也会不同程度地降低材料的断裂伸长率和耐疲劳性,从而限制了聚合物材料的广泛应用。因此,探索材料的自增强(自交联或纤维化)将是一个非常有应用前途的研究课题。

聚苯硫醚(PPS)是分子结构最简单的含硫芳香族聚合物,具有较好的力学强度和耐磨性能,随热加工处理温度的变化有线形、支链型和交联型三类结构,前两类是热塑性树脂,后一类部分已转变为热固性树脂^[1~3]。3种PPS之间的结构变化没有明显的界限,随热处理条件的不同,结构逐渐发生变化。目前对PPS的改性大多用氧化交联法^[4~7],它可以增大PPS的粘度和力学强度。对于聚合物摩擦材料来讲,除了聚合物表面分子结构和化学组成对其摩擦学性能具有显著影响外,聚合物基体的硬度、韧性等力学性能也起着至关重要的作用。根据PPS的结构特性,有必要对其结构与摩擦学性能之间的关系进行探讨,从而进一步理解PPS的摩擦学行为,并为其应用提供参考。笔者研究了不同分子构型的PPS在常温 and 高温条件下的摩擦学性能,对不同条件下PPS摩擦材料的磨损机理进行了一些探讨和研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPS: Ryton, 线性粉末, 粒径为75 μm, 荷兰 Phil-

lips 公司;

丙酮: 纯度大于等于99.5%, 莱阳市双双化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

常温摩擦磨损试验机: M-2000型, 河北宣化试验机厂;

高温摩擦磨损试验机: THT07-135型, 瑞士CSEM公司;

正电子湮没寿命谱仪: 美国Ortec公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7型, 美国Perkin-Elmer公司;

红外光谱(IR)仪: IFS 66v/S型, 美国Bruker公司;

万能材料试验机: DY35型, 法国Adamel公司;
布洛维硬度计: HD8-187.5型, 南京土壤仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV型, 美国Kevex公司。

1.3 试样制备

将PPS在100℃烘箱中干燥处理60 min, 按2.5℃/min的升温速率升至310、370℃和430℃, 保温0.5 h, 然后自然冷却至240℃后逐渐加压, 成型压力为20 MPa, 保压0.5 h。所制试样尺寸分别为30 mm×7 mm×6 mm和25 mm×8 mm, 经900#砂纸打磨, 表面粗糙度为0.52~0.88 μm。

1.4 性能测试及试验条件

PPS的常温摩擦学性能 试验条件: 载荷100 N, 转速200 r/min, 行程3016 m, 室温, 大气, 干摩

擦, 空气相对湿度 40%。对偶件 40 mm 的 45[#] 钢环(AISI1045 钢), 试样摩擦副接触形式示于图 1。

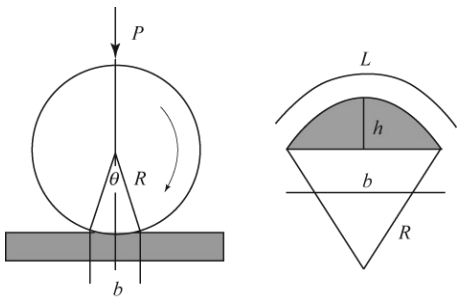


图 1 常温摩擦磨损试验机试样接触示意图

试样及对偶件在实验前均经过丙酮、超声清洗。摩擦系数由计算机直接给出, 磨损率是用精度为 0.01 mm 的读数显微镜测量磨痕宽度, 由式(1)、式(2)、式(3)计算得到。

ω = ΔV/(S · P) (1)

ΔV ≈ 7 × 2 bh/3 (2)

h = R - (R² - b²/4)^{0.5} (3)

式中: ω——磨损率, mm³/(N · m);

S——滑动摩擦总行程, m;

P——外加载荷, N;

b——磨痕宽度, mm;

h——弦高, mm;

R——试环半径, mm。

环境温度对 PPS 摩擦学性能的影响 试验条件为: 线速度 0.43 m/s, 载荷 2 N, 摩擦半径 6 mm, 摩擦行程 500 m。试样接触形式为球 - 盘接触, 示于图 2。盘为 PPS 材料试样, 球为 3 mm 的 45[#] 钢。用表面轮廓仪测量盘的磨损截面积, 从而计算出磨损率, 摩擦系数由试验机自动记录和处理。

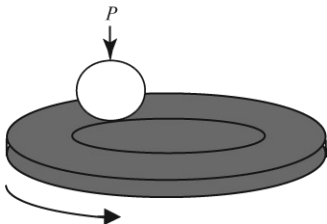


图 2 高温摩擦磨损试验机试样接触示意图

PPS 结晶度的测定 在 N₂ 保护下, 以 10 °C/min 的升温速率测定 PPS 的熔融热(ΔH_m)。PPS 的结晶度由式(4)计算:

X_c = ΔH_m / ΔH_m⁰ × 100% (4)

式中: X_c——结晶度, %;

ΔH_m⁰——试样完全结晶的熔融热, PPS 的 ΔH_m⁰ 为 80.75 J/g^[6]。

弯曲强度和弹性模量的测定在万能材料试验机上进行, 测试条件: 跨距 15 mm, 速度 1 mm/min。

布氏硬度按 GB/T 231.1 - 2002 测试。用 SEM 观察磨痕和磨屑形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同成型温度时 PPS 分子结构的表征

图 3 给出 PPS 结晶度与烧结温度的关系。由图 3 可以看出, 在 300 ~ 400 °C 内 PPS 的结晶度急剧降低, 当温度超过 400 °C 时 PPS 的结晶度为零。

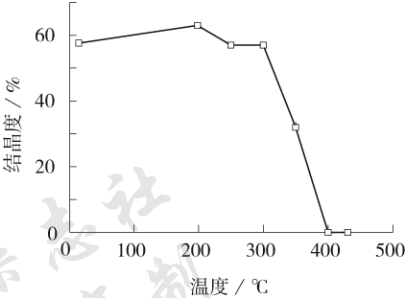


图 3 不同烧结温度时 PPS 的结晶度

图 4 是不同烧结温度时 PPS 的正电子湮没谱。由图 4 可知, 在 250 °C 以下, 随烧结温度的升高, PPS 的界面在消失, 电子平均寿命在下降。在 250 ~ 300 °C 出现了第一次结构突变, 在 300 ~ 430 °C 出现了第二次结构突变。

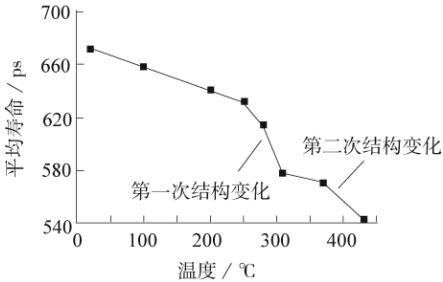
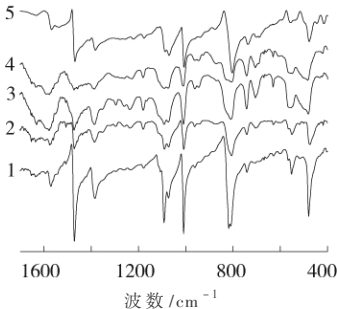


图 4 不同烧结温度时 PPS 的正电子湮没谱

图 5 为不同烧结温度时 PPS 的 IR 谱图。当烧结温度超过 300 °C 时, IR 谱图中有亚砷弯曲振动吸收峰(706 cm⁻¹)、伸缩振动吸收峰(1074 cm⁻¹) 和



1—未烧结; 2—300 °C; 3—350 °C; 4—400 °C; 5—430 °C

图 5 不同烧结温度时 PPS 的 IR 谱图

芳醚和芳醚的伸缩振动吸收峰($1\,236\text{ cm}^{-1}$)。这些吸收峰的面积比未烧结试样明显增大,温度越高,这些增强峰相对于苯环的骨架峰($1\,472\text{ cm}^{-1}$)面积比越大,说明试样氧化交联的程度越大。当烧结温度高于 400°C 时,芳醚的伸缩振动吸收峰和亚砷的弯曲振动吸收峰强度减弱,这是由于 PPS 分解造成的。

2.2 PPS 的结构及力学性能

由 PPS 分子结构表征可知,PPS 的线形结构在 $250\sim430^{\circ}\text{C}$ 发生了变化。结晶度随烧结温度的升高而逐渐减小,说明线形结构的支链化及交联化是逐渐进行的。正电子湮没谱在 $250\sim300^{\circ}\text{C}$ 第一次结构的突变除了与结构的变化有关外,主要与 PPS 的溶解有关。此时 PPS 分子结构为线形和支链型,以线形为主。第二次结构突变始于 300°C ,至 350°C 虽然仍有 30% 的结晶度,表明还没有完全交联,但此时亚砷和芳醚的吸收峰大大增强,结晶度比未烧结试样下降了 50% 左右,表明此时 PPS 分子结构以交联型和支链型为主。 400°C 制备试样的结晶度为零,亚砷吸收峰强度最大,表明此时 PPS 的分子结构以交联型为主。超过 400°C ,PPS 开始分解^[3], 430°C 制备的试样在 $706\text{、}738\text{、}1\,024\text{、}1\,031\text{、}1\,068\text{、}1\,080\text{、}1\,111\text{、}1\,439\text{、}1\,472\text{、}1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处出现了很弱的二苯基硫醚的特征峰。笔者选择 $310\text{、}370^{\circ}\text{C}$ 和 430°C 为烧结温度,制备了 PPS 摩擦材料。表 1 为所制 PPS 的物理力学性能。

表 1 不同烧结温度时 PPS 的物理力学性能

项 目	烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$		
	310	370	430
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.33	1.36	1.32
硬度 / MPa	259	284	215
弯曲强度 / MPa	19.30	25.84	31.95
弯曲弹性模量 / GPa	1.036	1.044	0.904

由于氧化交联作用使得原来的线形结构向支链型和交联型结构转变,分子间结合力增强,并有部分热塑性树脂转变为热固性树脂, 370°C 所制试样的密度、硬度、弯曲强度等均高于 310°C 制备的试样。由于烧结温度超过 400°C 后 PPS 发生分解, 430°C 所制试样的力学性能有所降低。

2.3 成型温度对 PPS 摩擦学性能的影响

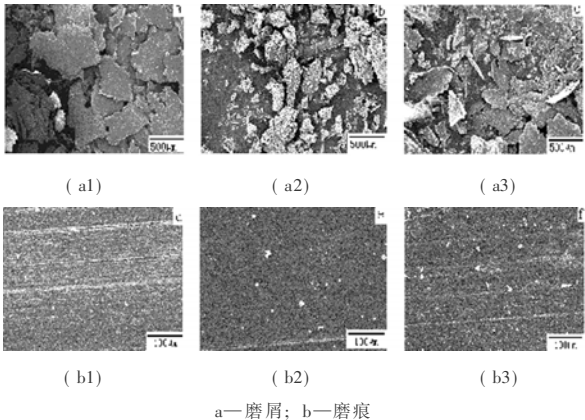
不同烧结温度时所制 PPS 试样的摩擦学性能列于表 2。由表 2 可知,在 370°C 和 430°C 制备试样的磨损率分别比 310°C 制备的试样降低了 74.2% 和

表 2 不同烧结温度时 PPS 的摩擦学性能

项 目	烧结温度 / $^{\circ}\text{C}$		
	310	370	430
摩擦系数	0.4505	0.5003	0.5076
磨损率 / $10^{-6}\text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	111.0	28.6	39.2

64.7%,随着烧结温度的升高,试样的摩擦系数略有增大。线形结构的改变有利于耐磨损, 370°C 所制试样具有最佳的耐磨性能。由于 PPS 的分解, 430°C 所制试样的磨损率大于 370°C 制备的试样。在摩擦过程中,未观察到 310°C 制备的试样有明显的转移膜,而 370°C 制备试样的转移膜薄而均匀, 430°C 制备试样的转移膜均匀但较厚。一些研究已证实^[8-12],聚合物及其复合材料如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚醚醚酮 (PEEK) 等在对偶件表面形成的转移膜厚度和均匀性在一定程度上可反映聚合物摩擦学性能的好坏,薄而均匀、粘附力强的转移膜有助于形成聚合物的内摩擦状态而不会造成材料的过度磨损。本试验结果也符合这一规律。从表 1 和表 2 还可看出,材料的摩擦系数与磨损率及力学性能之间不存在直接的对应关系。

图 6 示出 3 种 PPS 的磨屑及磨痕形貌。由图 6 可以看出,烧结温度为 310°C 时,由于 PPS 分子主要以线形结构为主,其硬度低但韧性好,所产生的磨屑呈大片状(见图 6a1);烧结温度为 430°C 时,PPS 则主要呈氧化交联状态,表现出热固性塑料的特性,但其硬度较低,其磨屑也呈片状特征(见图 6a3); 370°C 时制备的试样具有支链型结构,硬度最高,其磨屑呈现明显不同的状态,是一种细小团聚粉末(见图 6a2)。 370°C 制备试样的磨痕光滑而均匀,没有深的犁沟存在,而 310°C 和 430°C 制备的试样表



1— 310°C ; 2— 370°C ; 3— 430°C

图 6 不同烧结温度时 PPS 的磨屑和磨痕 SEM 照片

面均有深犁沟存在, 而犁沟的存在与对偶材料的粗糙度及聚合物材料的硬度等因素密切相关。形成片状磨屑的主要原因是摩擦热导致材料表面的软化, 在对偶压力作用下软化的材料从接触表面被挤出, 粒状磨屑是粘着转移形成的。分析认为, PPS 的磨损机制是复合型的, 主要以挤出和粘着转移磨损为主。

2.4 环境温度对 PPS 摩擦学特性的影响

图 7 给出 3 种烧结温度制备的 PPS 试样的摩擦学特性随环境温度的变化。由图 7 可看出, 370℃ 制备试样的摩擦系数最大, 随摩擦环境温度的升高而基本保持稳定; 310℃ 制备试样的摩擦系数最小。310℃ 和 430℃ 制备试样的摩擦系数随温度的升高都显著增大。370℃ 制备试样的磨损率最低, 基本不随环境温度而改变。材料在不同温度下的摩擦学特性主要取决于材料的耐热性能, 因此可以认为, PPS 在不分解的情况下交联型的结构更有利于耐磨损。

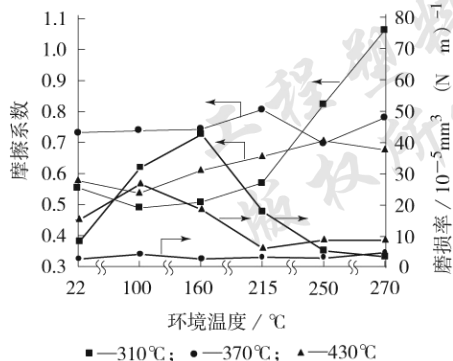


图 7 高温摩擦磨损试验结果

3 结论

(1) 在 300℃ 以上, 随烧结温度的升高可成型出以线形、支链及交联结构为主的 3 种 PPS 材料, 聚合物线形结构的改变有利于材料耐磨性能的提高, 其

中 370℃ 成型的试样表现出一定的自增强特性。

(2) PPS 的磨损以热挤出和粘着转移磨损形式为主, 370℃ 成型的试样具有最佳的耐磨性, 其摩擦系数及磨损率在所研究的温度范围内均保持稳定状态。

(3) 聚合物材料在摩擦过程中形成结合牢固、薄而均匀的转移膜是其发挥摩擦学作用的重要保证。

参考文献

- 邵鑫. 纳米氧化物颗粒填充聚醚醚酮复合材料摩擦学性能的研究: [博士论文]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2002.
- 李宏伟. 聚苯硫醚. 化工技术经济, 1998, 16(3): 42
- 王德禧. 聚苯硫醚的特性及应用. 塑料, 2002, 31(2): 34
- 古昌红, 谭世语, 周志明. 热交联聚苯硫醚的红外光谱研究. 渝州大学学报, 1998, 12(2): 64
- 余自力, 郭晖, 于佩潜. 热喷涂用聚苯硫醚树脂的研究. 塑料工业, 2003, 31(1): 13
- 王新华, 张清, 韩冬林, 等. 热历程对 PPS 结晶度和性能的影响. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(4): 101
- 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- 薛群基, 阎逢元. 聚合物复合材料中填料的摩擦学作用. 中国科学基金, 2000(4): 211
- 阎逢元, 李飞, 刘维民. SiC-石墨填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究. 工程塑料应用, 2000, 28(1): 30
- 王齐华, 薛群基, 沈维长. 纳米 SiC 和微米 SiC 填充聚醚醚酮的磨损机理研究. 功能材料, 1998, 29(5): 558
- Zalisz Z, Vroegop P H, Bosma R. A running-in model for the reciprocating sliding of nylon 6 against stainless steel. Wear, 1988, 121: 71
- Wang Junxiang, Gu Mingyuan, Bai Songhao, et al. Investigation of the influence of MoS₂ filler on the tribological properties of carbon fiber reinforced nylon 1010 composites. Wear, 2002, 253(3-4): 369

TRIBOLOGICAL BEHAVIORS OF PPS

Yang Baolin^{1,2,3}, Yan Fengyuan¹, Li Bo²

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Department of Material Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 3. Lanzou Carbon Co. Ltd., Lanzhou 730084, China)

ABSTRACT The polyphenylene sulfide (PPS) specimens were prepared by thermocompression molding. The tribological behaviors and mechanical properties at room and high temperatures under dry friction were studied. The worn surface and wear debris were observed on a scanning electron microscope. The results showed that the lined, branched and crosslinked PPS could be obtained with the thermocompression temperature increasing which was over 300℃. The branched and crosslinked morphologies contributed to the tribological behaviors. Those molded at 370℃ exhibited self-enhancement and best tribological properties. The wear mechanism of PPS was mainly in forms of thermal extrusion and adhesion transfer. The tribological properties also depended on the firmly bonded, thin and uniform transfer film.

KEYWORDS PPS, self-enhancement, tribological behavior