

聚苯硫醚耐磨性能研究

叶淑英

(煤炭科学研究总院重庆研究院矿用新材料研究所,重庆 401332; 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司,重庆 401332;
瓦斯灾害监控与应急技术国家重点实验室,重庆 400037)

摘要 概述了特种工程塑料聚苯硫醚(PPS)耐磨性能研究的现状和最新进展,对 PPS 共混合金以及有关耐磨新技术进行了全面的介绍,并展望了 PPS 耐磨材料的发展前景。

关键词 聚苯硫醚 共混 摩擦 磨损

磨损、腐蚀、断裂是机械、化工、矿山、冶金、水利等行业机械设备零件失效的主要原因,每年全世界由此导致的经济损失达几百亿美元。因此,减少摩擦、磨损、气蚀将产生巨大的经济效益。高分子基耐磨材料由于韧性好,摩擦过程中不损伤对偶材料,化学稳定性好,摩擦磨损对环境依赖性小,低温下也能发挥润滑作用,与润滑油共存性好等优点,逐渐取代传统金属材料,广泛用作无润滑(干燥条件)、水润滑、真空、低温或腐蚀性气氛中的滑动部件^[1]。

聚苯硫醚(PPS)^[2]是20世纪60年代末由美国 Phillips Petroleum 公司首先开发的一种综合性能良好的热塑性塑料,近几年来发展迅速,已成为目前生产规模最大的特种工程塑料。由于其高温稳定性、阻燃性、耐化学药品性及良好的力学和电学性能,以及较好的自润滑性和耐磨性,PPS 作为耐磨器件在各个行业得到广泛应用,如用于制造汽车发动机的活塞环、排气循环阀、汽油流量阀以及干洗机的齿轮等摩擦件。因此,对 PPS 的摩擦性能研究显得十分必要,笔者现对有关 PPS 耐磨性能方面的研究进展进行较为全面的介绍。

1 PPS/聚合物共混体系

聚四氟乙烯(PTFE)是常用的3种固体润滑剂之一,常用来与热塑性塑料共混来提高复合材料的耐磨性能。PTFE 分子间以范德华力结合形成层状结晶结构,由于分子间力较弱,分子间比较容易解脱和滑移。在摩擦剪切力作用下,它会剥落成薄片状结晶,从而在复合材料表面形成一层薄膜,在复合材料和对磨面之间起到润滑的作用。张晴等^[3]研究了 PPS/PTFE 复合材料的摩擦因数、磨损体积、磨损后表面的微观形貌,发现 PTFE 的加入显著改善了复合材料的摩擦性能,摩擦因数由纯样的 0.35 降至复合材料的 0.11。随着 PTFE 质量分数从 5% 增加到 15%,复合材料的摩擦因数从 0.26 降至 0.11。他们认为,PPS/PTFE 合金在对偶面上生成薄且均匀、粘着力强的转移膜,所生成的转移膜在摩擦过程中防止对偶表面上的微凸起对试样的犁耕作用,降低了摩擦磨损。佟伟等^[4]将质量分数 20% 的 PTFE 加入 PPS 复合材料中,其摩擦因数降为 0.15,是纯 PPS 的 20%,而磨损量也明显降为 PPS 纯样的 13%。由于 PPS 与 PTFE 的相容性很差,两相共混虽然耐磨性能得到提高,但其力学性能有着不

同程度的下降。为了改善共混物的相容性,佟伟等采用了摩尔质量较低的 PTFE 微粉,并对 PTFE 微粉进行了辐照处理,以改善其表面特征。

PPS/尼龙(PA)是一种比较成熟的、已经走向实用的 PPS 合金。由于熔融参数十分相近,两种材料具有较好的热力学相容性,高温下几乎可以任何比例混合。陈兆彬等^[5]制备了一系列不同组成的 PA66 和 PPS 的共混物,对材料的干摩擦和水润滑下的摩擦性能进行了研究。X 射线衍射元素分析发现,相对于纯 PPS 不能在钢环表面形成转移膜,PA66 的存在增强了 PPS 向对偶面转移的能力,有效降低了摩擦因数和磨耗量;而在水润滑条件下,由于聚合物因水渗透而导致本身强度降低,以及水对转移膜形成的抑制作用,其耐磨性能有所下降。他们^[6]还通过对磨屑的扫描电子显微镜(SEM)观察发现,PA66 和 PPS/PA66 在摩擦过程中有明显的熔融现象;根据“摩擦热控制模型”理论,当聚合物达到熔点后,摩擦界面温度不再上升,熔融 PA66 在摩擦表面形成低剪切强度界面层,这个界面层起到很好的润滑作用。

侯康等^[7]研究了热致性液晶聚合物(TLCP)改性 PPS 共混物的摩擦磨损性能,并采用 SEM 观察了材料的磨损表面和脆断面。结果表明,TLCP 的加入可以有效改善 PPS 的摩擦学性能。加入 TLCP 后,材料的摩擦因数变小,但随着 TLCP 含量的变化,摩擦因数变化较小,磨耗量有相当大的变化,当 TLCP 质量分数为 10% 时,磨耗量极低,仅为 0.004 cm³。磨损面的 SEM 观察发现,材料的磨损以粘着磨损和磨粒磨损为主,液晶聚合物在共混体系中形成了微纤结构。S. Horiuchi 等^[8]对 PPS/聚乙烯(PE)复合材料的耐磨性能研究发现,加入质量分数 10% 的低密度聚乙烯(PE-LD),材料的耐磨性能得到很大的提高,而加入缩水甘油后,材料间的相容性虽得到改善,但耐磨性能却略有下降。S. Horiuchi 等认为材料耐磨性能与分散相的分散程度、粒径大小以及界面间的相互作用无关。其耐磨性能的提高是由于 PE-LD 能够在对磨面上形成薄而均匀的转移膜,仅与材料的化学、力学性能、热性能以及结晶取向有关。也有研究发现,在 PPS 与马来酸酐改性的 PE-LD 共混物中加入环氧化合物,不仅保存

了两组分良好的耐磨性,同时还提高了材料的分散性,表面粘接性,冲击强度也有很大改善。

2 PPS/无机填料共混体系

由于对无机填料有很好的润滑性及粘接性,PPS 基体与无机填料结合强度较高,在磨损过程中不易从磨损面脱落,其耐磨性有很大提高。早期理论认为,无机填料增强了复合材料的硬度,提高了耐磨性能。然而最近研究发现,其耐磨性不仅仅与材料的承载能力有关,有些颗粒能够在摩擦过程中与对磨面发生化学反应,生成的新物质增加了转移膜与对磨面间结合强度,其耐磨性得以提高。

S. Bahadur 等^[9]在栓-盘式摩擦磨损试验机上研究了无机填料 Ag_2S 、 CuS 、 ZnF_2 和 SnS 填充 PPS 的摩擦学性能。研究发现, Ag_2S 和 CuS 在滑动接触面上会产生塑性变形,而 ZnF_2 和 SnS 却不会发生变形。 Ag_2S 和 CuS 填充复合材料的磨损界面非常光滑,只有少许的摩擦划痕,因此导致低的磨损率;而 ZnF_2 和 SnS 出现非常粗糙的表面形貌和较深的划痕,导致更高的磨损率。他们测量了这 4 种复合材料的弯曲强度来评价填料粒子和聚合物基体的结合情况。 Ag_2S 和 CuS 填充复合材料的弯曲强度高于 ZnF_2 和 SnS 。由此得出,填料粒子的塑性变形能力、填料和基体的结合能力决定了填料改善或降低 PPS 复合材料的摩擦行为。

M. Cho 等^[10]通过调节填料比例和滑移测试变量来研究铜精矿(CC)作为填料加入到 PPS 中的摩擦学性能。铜精矿是 CuS 、 Fe_3O_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和其它痕量化合物的复杂混合物。他们发现,填料的加入对 PPS 耐磨损性能的提高相当大,PPS/CC/PTFE (65/20/15) 复合体系的稳态磨损率为 $0.0030 \text{ mm}^3/\text{km}$,比未填充 PPS 下降了两个数量级。改变填料比例和滑移测试变量,稳态摩擦因数变化很小。他们还用原子力显微镜(AFM)和 SEM 研究了转移膜,用 X 射线光电子能谱分析(XPS)研究了滑移时的化学反应,尤其是转移膜和对磨界面处的化学变化。

张建强等^[11]用硅烷偶联剂、硬脂酸、马来酸酐等对二硫化钼(MoS_2)粉体进行表面改性,通过模压成型制得改性 MoS_2 填充型 PPS/聚丙烯(PP)复合材料。磨损试验表明,填充型复合材料的磨损率远低于未填充的材料,硬脂酸改性 MoS_2 填充型 PPS/PP 的磨损率最小,硅烷偶联剂改性 MoS_2 填充型 PPS/PP 的磨损率最高。SEM 分析表明,受损程度与磨损率数据基本一致,他们认为摩擦过程中主要是磨粒磨损和粘附转移磨损,开始时磨粒磨损占主导地位,磨损率较高,随后粘附转移磨损逐渐占据主导地位,磨损率较小,磨损过程中两者同时存在,并且相互转变。

总之,不同的颗粒对 PPS 的摩擦磨损性能的影响不同,一般来说,能与对磨面发生化学反应的颗粒或能够促使 PPS 在摩擦过程中分解的颗粒,均可有效提高 PPS 复合材料的耐磨性能。

3 PPS/纳米粒子共混体系

纳米粒子复合材料是近年来发展起来的具有优异性能

的新材料,由于纳米粒子的特殊性能,采用纳米粒子来改善聚合物的摩擦性能也逐渐成为一种新的趋势。

佟伟等^[4]通过使用普通石墨和纳米石墨填充 PPS 进行对比发现,石墨粒度的大小对材料摩擦因数的影响不大;但在磨耗量方面,随着石墨粒径的减小,有缓慢降低的趋势。石墨会影响材料摩擦面的粗糙度,石墨粒径过大,材料的摩擦面上易产生较深划痕,并引起磨粒磨损,从而增大磨耗量;然而在体系中加入纳米 Al_2O_3 和纳米 SiO_2 ,由于纳米粒子的团聚作用,材料的摩擦性能反而变坏。

S. Bahadur 等^[9]研究了纳米 TiO_2 、 ZnO 、 CuO 以及 SiC 填充 PPS 的摩擦学性能。纳米粒子的加入降低了 PPS 复合材料的摩擦因数,其主要原因是转移膜与对偶件具有很强的相互作用;纳米 TiO_2 、 CuO 的加入降低了 PPS 复合材料的磨损率,其最优体积分数为 2%,而填充 ZnO 和 SiC 却使复合材料的磨损率上升。

R. Hiroi 等^[12]把有机改性层状钛酸盐(OMLT)作为填料制备了 PPS 基纳米复合材料。PPS 和 OMLT 熔融共混导致 OMLT 叠层剥落,使层状钛酸盐在 PPS 基体中达到了纳米级分散。与纯 PPS 相比,PPS 基纳米复合材料具有优良的抗磨损性能。他们制备了加有 OMLT 的 PPS/PE 合金来增强 PPS 的摩擦性能。OMLT 在 PPS/PE 合金中成功表现出无机增容剂的性质,使聚合物合金有优良的摩擦和磨损性能。

张而耕等^[13]在制备 PPS/纳米 SiO_2 涂料过程中,为了防止纳米颗粒在涂层中的团聚问题,选择不同表面活性剂进行复配,所得到的涂层在硬度、附着力、耐冲击性、耐磨性等方面都优于含有较大颗粒 SiO_2 的涂层。刘龙江等^[14]研究了纳米 SiO_2 粒子的形貌与 PPS 的摩擦性能的关系,认为纳米 SiO_2 的加入可明显降低复合材料的摩擦因数,随着纳米 SiO_2 填充量的增加,复合材料的磨损机理由粘着磨损向粘着转移和热挤出转化,微孔形纳米 SiO_2 比球形纳米 SiO_2 对复合材料力学性能和摩擦磨损性能的影响更为显著。

李科等^[15]在 PPS/PTFE 体系中加入纳米高岭土,使得复合体系表现出更低的摩擦因数和更少的磨损量。纳米粒子的加入,一方面有利于薄而均匀的转移膜的形成,另一方面可以提高转移膜和对磨面的结合强度,并在一定程度上改善材料的韧性。

4 PPS/纤维共混体系

纤维的加入主要是提高基体树脂的力学强度及承载能力,其材料的耐磨性能也可以通过调整纤维尺寸及长径比得以提高。通常纤维的长径比大于 20 时,可降低复合材料的磨损率。所有玻璃纤维(GF)填充都会增加制品的摩擦因数及内表面摩擦,因此常将 GF 与 PTFE 或 PTFE/有机硅复合使用,使之在增加耐磨性的同时,还能增加材料的力学性能。如 LNP 工程塑料公司生产的牌号为 OFL-4036 的耐磨塑料,主要组成是 PPS/PTFE/GF(55/15/30),可用来制造汽车风门。

王萍萍等^[16]研究了 PA66 改性 GF 增强 PPS 复合材料

的摩擦因数、磨损体积和微观形貌发现,填充 PA66 的 PPS/GF 复合材料的摩擦因数比未填充的小,但变化幅度不大,随着 PA66 含量的增大,复合材料的磨损体积有很大降低,并认为 GF 优先承担了接触表面的大部分载荷,使磨损首先发生在较为耐磨的纤维上,因此降低了聚合物基体的磨损。Y. Yamamoto 等^[17]研究了碳纤维(CF)和 GF 增强的 PPS 和聚醚醚酮(PEEK)在水润滑条件下的滑动接触的摩擦和磨损情况。PPS 中加入 GF 和 CF 都使得其磨损特性得到改进,在 PPS 中加入 18% (体积分数) 的 CF 后纤维取向能够影响磨损特性,与滑动方向垂直排列的纤维比平行排列表现出高的抗磨损特性。

Z. Chen 等^[18]研究了 CF 增强 PPS/PA66 合金的摩擦特性,发现 CF 能大幅改善 PPS/PA66 合金的力学性能,试样的摩擦因数随 CF 含量的增加而降低,当 CF 质量分数低于 30% 时,抗磨损能力随 CF 的加入而下降。而当 CF 的质量分数高于 30% 时,共混物的摩擦性能显著得到改善。他们通过 SEM 分析,认为 PPS/PA66/CF 复合材料的摩擦因数依赖于转移膜的形成和发展。此外,CF 的力学强度、热传导性和自润滑性也对 PPS/PA66/CF 复合材料的磨损行为有贡献。

芳纶是一种高强度、高模量、低密度和耐磨性能良好的高性能纤维,其不用经过表面化学处理就可与 PPS 树脂形成良好的界面特性^[19]。L. G. Yu 等^[20]采用模压法制备 Kevlar 纤维增强 PPS。发现加入 Kevlar 纤维后,PPS 复合材料在对磨面上可形成一层薄且均匀的迁移膜,提高了复合材料的耐磨损性能。M. H. Cho 等^[21]通过 Kevlar 纤维以及 CF 填充 PPS 的研究发现,Kevlar 纤维因弹性模量较低,在纤维表面更易形成应力的均匀分布,其耐磨耗量相对较低,而 CF 由于其本身润滑性好,其摩擦因数明显低于 Kevlar 纤维;若在整个体系中加入少量的 CuO 颗粒,更有利于形成薄且均匀的转移膜,材料的力学性能以及耐磨性能得到更好的提高。

5 其它方法和技术

PTFE 能显著降低 PPS 的摩擦因数,提高耐磨性,而蒙脱土(MMT)能提高复合材料的强度,为此,向晓汉等^[22]研究了 PTFE 和 MMT 协同改性 PPS,以期降低复合材料的摩擦因数并改善耐磨性。结果表明,同时填充 PTFE 与 MMT 能够有效降低 PPS 的摩擦因数和比磨损率,比单一填充 PTFE 更有利于改善 PPS 摩擦磨损性能。PPS/PTFE/MMT(80/15/5)试样具有最低的比磨损率,其摩擦因数也下降了约 75%。

杨宝林等^[23]通过对 PPS 进行不同温度的热处理来提高材料的耐磨性能。他们认为,对于聚合物摩擦材料,除了聚合物表面分子结果和化学组成对耐摩擦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。他们从不同结构的 PPS 角度来探讨 PPS 的摩擦学行为。在 300℃ 以上,随着烧结温度的升高可成型出以线形、支链及交联结果为主的 3 种 PPS 材料,线形结构的改变有利

于提高材料的耐磨性能;370℃ 成型的试样具有最佳的耐磨性能,其磨损以热挤出和粘着转移磨损形式为主。

李国丽等^[24]考虑到氟树脂(FEP)与金属材料接触强度低,而 PPS 虽然有很强的成型性,且 PPS 涂层具有与基体结合强度高的优点,但是材料的脆性大,容易开裂。因此提出了共混梯度涂层的想法,底层以 PPS 为主要膜物质,保持了 PPS 树脂的高结合强度,解决了 FEP 树脂的低结合强度问题;中间过渡层逐步减少 PPS 含量和增加 FEP 含量来增加涂层厚度,降低涂层系统的成本和提高涂层功用;功能性面层以纯 FEP 为成膜物质,避免了 PPS 直接与对磨面接触;通过这 3 种材料的组合,两种树脂优势互补,形成新型的功能性梯度功能涂层,提高材料的耐磨性能。

6 展望

高分子基耐磨材料具有一系列优点,代替金属制备齿轮、轴承等耐磨部件的研究正广泛深入并不断扩大应用范围。通过减小摩擦和磨损延长制品的使用寿命,降低零件更换成本,从而节约开支,对减少能源消耗也有着重要的意义。目前国内有关 PPS 研究方面的工作也取得了很大进展,并制得了一系列性价比较高的 PPS 合金材料和制品,但与国外相关材料相比,还是存在一定差距。在今后的研究过程中,应主要集中于开发性能优异的纳米润滑剂及与其它填料或树脂的协同作用,以及有关耐磨材料基础理论(如摩擦磨损微观机理以及温度、润滑和速度等宏观条件的影响)的研究,进一步扩大 PPS 合金的应用领域,满足各行各业特别是高新技术领域的要求。

参考文献

- [1] 乔红斌,等. 材料导报,2007,21(10):24-26.
- [2] 路琴,等. 化工新型材料,2010,38(5):8-10.
- [3] 张晴,等. 中国塑料,2007,21(11):32-35.
- [4] 佟伟,等. 塑料工业,2006,34(4):51-55.
- [5] 陈兆彬,等. 高分子材料科学与工程,2003,19(6):108-112.
- [6] Chen Zhaobin, et al. Wear,2004,257:696-707.
- [7] 侯康,等. 塑料工业,2008,36(12):46-48.
- [8] Horiuchi S, et al. Polymer Journal,2000,32(4):339-347.
- [9] Bahadur S, et al. Wear,2005,258(9):1411-1421.
- [10] Cho M, et al. Tribology International,2006,39(11):1436-1446.
- [11] 张建强,等. 玻璃钢/复合材料,2010(4):26-29.
- [12] Hiroi R, et al. A New nanofiller to improve the friction and wear properties of PPS [C]. International Conference on Science of Friction, IOP Publishing,2010.
- [13] 张而耕,等. 机械工程材料,2006,27(5):36-38.
- [14] 刘龙江,等. 工程塑料应用,2007,35(6):8-11.
- [15] 李科,等. 润滑与密封,2007,32(1):159-162.
- [16] 王萍萍,等. 中国塑料,2008,22(11):43-46.
- [17] Yamamoto Y, et al. Wear,2004,257(2):181-189.
- [18] Chen Z, et al. Journal of Applied Polymer Science,2007,105(2):602-608.
- [19] 杨杰. 聚苯硫醚树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,

- 2006.
- [20] Yu L G, et al. Thin Solid Films, 2002, 413 (122) : 98 - 103.
- [21] Cho M H, et al. Wear, 2005, 258 : 835 - 845.

- [22] 向晓汉, 等. 机械工程材料, 2007, 31 (10) : 48 - 50.
- [23] 杨宝林, 等. 工程塑料应用, 2004, 32 (11) : 49 - 52.
- [24] 李国丽, 等. 材料导报, 2005, 19 (7) : 45 - 47.

RESEARCH IN WEAR-RESISTANCE OF PPS

Ye Shuying

(Mining New Materials Research Institute, Chongqing Branch of China Coal Research Institute, Chongqing 401332, China;

Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co. Ltd., Chongqing 401332, China;

National Key Laboratory of Gas Disaster Detecting, Preventing and Emergency Controlling, Chongqing 400037, China)

ABSTRACT The recent development in tribological application of PPS wear-resisting material is reviewed. PPS blends and wear-resisting technology of PPS alloy are introduced, and the development prospects of PPS wear-resisting material are proposed.

KEYWORDS PPS, blending, friction, wear

未来 10 年全球 PET 需求将快速增长

据美国 Nexant 公司的最新研究报告显示, 2010 年全球 PET 瓶级树脂需求量为 1620 万 t, 未来 10 年需求还将以每年 6% 速度继续增长。其中中欧、东欧、非洲和中国的需求增速大, 预计将以接近 7% ~ 9% 的速度增长。

泰国 Indorama 公司预测, 全球 PET 树脂、聚酯纤维和长丝消费量将以每年 6.5% ~ 7% 的速度递增。Indorama 公司在全球 PET 市场上展开重磅收购, 相继买下美国、墨西哥和中国的 PET 树脂和纤维生产厂, 现在 Indorama 已成为全球最大的 PET 生产商。

(石化新闻)

大庆石化掌握超大粒径胶乳技术

近日, 由大庆石化公司化工三厂自主研发的附聚法 600 nm 超大粒径胶乳技术开发项目通过中国石油集团公司组织的专家鉴定。此举使大庆石化 ABS 生产技术达到世界先进水平。

科研人员在完成了小试、中试的研究工作后, 先后三次制备 600 nm 超大粒径附聚胶乳 170 多 t。利用该技术制备的 600 nm 超大粒径胶乳在吉化公司 ABS 工业装置上用于双峰 ABS 树脂生产, 达到了预期效果, 为吉林石化编制 20 万 t/a ABS 工艺软件包提供了技术支持。

(中化报)



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年, 公司下辖两个生产基地, 一个检测公司, 是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证, 通过 ISO9001: 2000 管理体系认证, 是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位, 是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地, 是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料, 广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃, 可达到 UL94V-0 级, 不粘膜、不析出, 灼热丝温度可达 960℃, 热变形温度可达 142℃。

产品用途

可完全代替阻燃 ABS, 部分代替增强 ABS 和 PBT, 可制作小家电外壳, 电视机后盖, 电容器外壳, 插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚中国塑料城 A1-63 号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450