

聚甲醛耐磨复合材料的研究

胡斌良， 龙春光

(湖南科技大学 机电工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:用转矩流变仪共混一模压成型方法制备了 Ekonol/G/POM 复合材料,对其力学性能(含拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和压缩强度)进行了考察,并对其摩擦学性能进行了研究。结果表明:Ekonol 的加入,使 Ekonol/G/POM 复合材料的压缩强度提高,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度有所降低,但并不妨碍其作为结构零件使用;Ekonol 和石墨 G 的加入,提高了 POM 的摩擦学性能;当 Ekonol 含量为 20% 左右时,复合材料具有较为理想的综合性能. 图 9,表 2,参 8.

关键词:Ekonol/G/POM;复合材料;力学性能;摩擦学性能

中图分类号:TB332; TQ326.5

文献标识码:A

文章编号:1672-9102(2004)04-0051-04

聚甲醛(POM)是一种高结晶性的工程塑料,具有刚性大、自润滑性好、耐疲劳、耐摩擦、无噪音、易加工等优点. 它是最早用作齿轮的工程塑料之一,被用来替代有色金属及合金而广泛应用于机械制造、汽车、电子电器工业、各种精密机械和五金建材等行业中承担动力传动传导的零部件. 然而,普通 POM 由于耐热性较差、缺口敏感性大、耐压强度不够高,一般只能用于低载、低速和低负荷条件下. 因此有必要对其进行改性,以扩大其适用范围.

聚甲醛的改性研究始于 20 世纪 80 年代初,内容主要集中在摩擦磨损性能的改善和增强增韧两个方面. 改良 POM 摩擦磨损性能的方法至今已有较多报道^[1-5],而选用聚苯酯(Ekonol)和固体润滑剂石墨(G)共同改性 POM 报道很少.

聚苯酯(Ekonol),也称聚对羟基苯甲酸酯,是一种结晶型直链状线型高分子. 与其它塑料相比,其最大特点是具有类似金属的一些性能^[6]:如它具有目前塑料中最高的导热系数、空气下最高的热稳定性,在高温下呈现金属那样的非粘性流动性. 此外,它压缩强度高,耐蠕变性能好,PV(压力与速度的乘积)极限值高. 同时其晶体呈片状,类似于固体润滑剂(如石墨 G、二硫化钼 MoS₂),具有良好的自润滑性能. 在 POM 基体中加入自润滑性优良的石墨和 Ekonol,有望制备自润

滑性能优良的耐磨复合材料. 作者主要对 Ekonol/G/POM 复合材料的力学性能和摩擦学性能进行研究,以考察其综合性能的优劣,为其实际应用提供参考依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

POM:上海溶剂厂,密度 1.35 g/cm³,150 目;Ekonol:化工部四川晨光研究所,密度 1.44 g/cm³,200 目;G:即石墨,上海胶体化工厂产品,密度为 2.25 g/cm³,450 目;其它助剂,市售.

1.2 主要实验设备

SX2-8-10 型箱式电阻炉,长沙市光华电炉厂;TM2 型高速涡流式搅拌机,原机械工业部郑州机械研究院;RM-200/300 型橡塑材料转矩流变仪,哈尔滨市科技开发有限公司;四柱式平板压力机(硫化机),江苏无锡三阳机械厂;XJJ-5 型冲击试验机,承德试验机有限责任公司;RGT-5 型电子万能试验机,深圳市瑞格尔仪器有限公司.

1.3 试样的制备及性能测试

用模压法制备 Ekonol/G/POM 复合材料的工艺过程如图 1 所示.

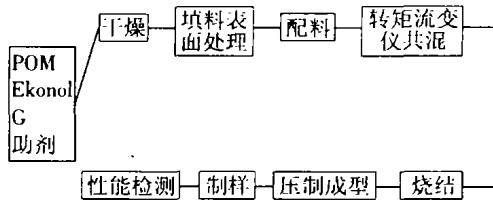


图 1 模压法制备复合材料的工艺过程

Fig. 1 The technic process of composite prepared by the compressing model method

具体过程如下：

(1) 通过参考有关文献[3]和高聚物结晶的基本理论,以及 POM 的性质,将石墨 G 含量固定为 5%,并确定 Ekonol 含量分别为:10%,15%,20%,25%,30%,35%;转矩流变仪共混温度为 190~195°C,加热温度为 260~280°C,成型压力为 4~6 MPa,空冷;

(2) 原料以及共混后样品用干燥箱进行充分干燥(烘 90°C,3~5 h);

(3) 材料的预压和压制成型在四柱式平板压力机上进行,采用自制的固体复合脱模剂进行脱模;

(4) 预压后进行烧结时保持一定压力,以减少制品缺陷;压制成型过程中,应进行多次脱气,压力由小到大,待温度降到一定值时再按工艺要求进行保压冷却;

(5) 力学性能检测包括拉伸、弯曲、压缩和冲击性能检测,所有实验数据为每组取 5 个试样的平均值.其中,拉伸实验参数为:试样尺寸 $75 \times 5 \times 2$ mm,速度为 2 mm/min;弯曲实验:试样尺寸 $55 \times 6 \times 4$ mm;速度为 2 mm/min;压缩实验:试样尺寸 $12 \times 6 \times 4$ mm,速度为 1 mm/min;冲击实验采用无缺口冲击试样:尺寸 $55 \times 6 \times 4$ mm.

(6) 摩擦学性能实验在 MRH-5A 型环块磨损试验机上完成.试样尺寸 $19 \text{ mm} \times 12.3 \text{ mm}$,对摩件是为 $\phi 40$ mm 的 45 钢环,硬度 HRC48~55,粗糙度为 1.6~0.8 μm .实验参数为:转速:200 r/min;载荷:196 N;磨损时间:1 h;摩擦状态:室温下干摩擦.材料的耐磨性采用失重法进行评定.

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

表 1 是相同制备工艺条件下纯 POM 的力学性能,为对比研究复合材料的力学性能提供参考依据.

表 1 POM 的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of POM

拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 (kJ/m ²)	压缩强度 /MPa
60.78	70.86	11.65	86.69

图 2 表明了 Ekonol 含量对 Ekonol/G/POM 复合材料的拉伸强度的影响.可见,Ekonol 的加入,降低了 POM 的拉伸强度.随着 Ekonol 含量的增加,复合材料的拉伸性能呈下降趋势.主要原因在于从分子结构角度,POM 分子主链为规整的“-C-O-”键结构,既无侧基也无功能性基团,因此与其它聚合物相容性较差.而 Ekonol 又是脆性材料,尽管加入了一定量的增容剂,但其作用有限.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.如此,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.而材料的许用应力的大小与材料本身强度、内部组织结构、致密程度,以及强化相(或称添加相)与基体结合强度等因素密切相关.Ekonol 与 POM 较差的相容性,势必使材料界面结合强度较低,也就导致其许用应力的降低.

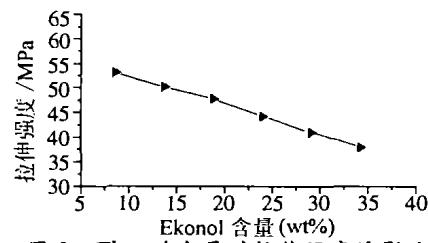
图 2 Ekonol 含量对拉伸强度的影响
Fig. 2 Effect of Eknol content on tensile strength

图 3 是 Ekonol 的含量与 Ekonol/G/POM 复合材料弯曲强度的关系曲线.可见,Ekonol 的含量小于 20% 时,其变化趋势比较平缓,此后下降幅度较大,而大于 30% 以后,复合材料的弯曲强度趋于稳定.原因在于材料在弯曲试验条件下,试样截面主要承受剪切力的作用,对内部缺陷没有拉伸条件下那么敏感^[2].

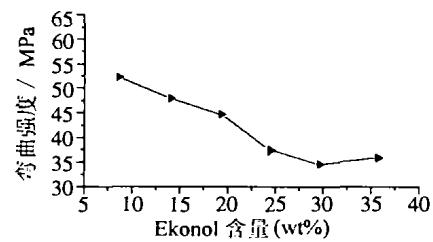
图 3 Ekonol 含量对弯曲强度的影响
Fig. 3 Effect of Eknol content on bending strength

图 4 所示是 Ekonol 的含量对复合材料无缺口冲击强度的影响.可见,Ekonol 的加入,与 POM 相比,总体说来复合材料的冲击强度有所降低.但随着 Ekonol 含量的增加,复合材料的冲击强度先是增加,出现极值后,即当 Ekonol 含量大于 15% 以后,冲击强度才下降.这说明增容剂的加入,使 Ekonol 填料与基体有一定的相容性;同时当 Ekonol 含量适量时(15% 以下),可能会起成核剂的作用,造成 POM 球晶细化^[18].而

且,在冲击过程中,填料能吸收部分冲击能量,因而冲击性能得以提高。而当 Ekonol 含量超过一定值时,上述作用弱化。同时也说明冲击强度值比拉伸强度和弯曲强度对材料的界面强度、内部缺陷更加敏感^[7]

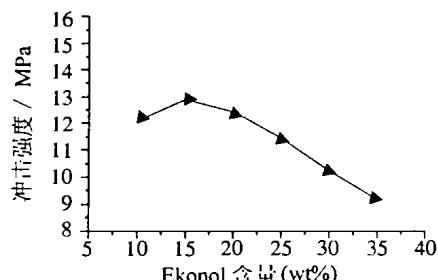


图 4 Ekonol 含量对冲击强度的影响

Fig. 4 Effect of Ekonol content on impact strength

图 5 表明了 Ekonol 的含量对复合材料的压缩强度的影响。可见, Ekonol 的加入,有利于提高 POM 的压缩强度。随着 Ekonol 含量的增加,复合材料的压缩强度增高。当其含量为 20% 时,压缩强度出现极大值 111.21(MPa),比纯 POM(86.69 MPa)提高 28.3%。当 Ekonol 含量大于 20% 以后,压缩强度下降,但仍高于基体材料 POM。原因在于压缩载荷有利于材料内部缺陷的压实和亚微观裂纹的闭合,导致了压缩强度对材料内部缺陷不敏感性^[7]。因此 Ekonol 的加入对提高复合材料的压缩强度是有利的。

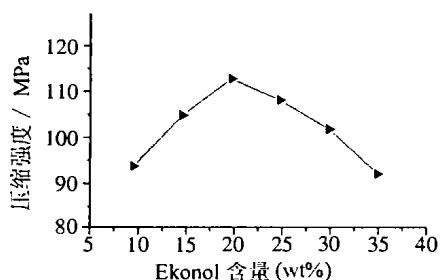


图 5 Ekonol 含量对压缩强度的影响

Fig. 5 Effect of Ekonol content on compressive strength

从上述分析可知,当 Ekonol 含量为 20% 左右时,Ekonol/G/POM 复合材料的压缩强度处于最大值,而其拉伸强度、弯曲强度下降幅度不大,冲击强度也处于最佳值附近。因此,从力学性能角度,复合材料中 Ekonol 含量的最佳值应为 20%。

2.2 摩擦学性能测试

表 2 是通过摩擦磨损实验采集的原始数据。

表 2 摩擦磨损试验结果

Tab. 2 Results of friction and wear

Contents of Ekonol(wt%)							
0	10	15	20	25	30	35	
Friction coefficient	0.185	0.147	0.121	0.126	0.150	0.171	0.178
wear loss /mg	38.5	20	18.4	10.9	13.2	30.1	31.1

图 6 和图 7 分别是 Ekonol/G/POM 复合材料的摩擦系数和磨损量与 Ekonol 含量的关系图。由图 6 可知,纯 POM 的摩擦系数 0.185,加入 5 % 的 G 和 15% 的 Ekonol 之后,摩擦系数降低为 0.121,下降了 35%。但随着 Ekonol 含量的继续增加,材料的摩擦系数呈现上升趋势。当 Ekonol 含量大于 30% 时,复合材料的摩擦系数接近于纯 POM。图 3 与图 2 类似,只不过出现极小值点所对应的成分点不同。即当 Ekonol 含量为 20% 时,磨损量最小,比 POM 降低了 72%。这是由于石墨(G)是良好的固体润滑材料,起润滑剂作用。而 Ekonol 也具有类似石墨的层状结构,具有良好的自润滑性能。故可以认为 Ekonol 含量在 20% 以下时,Ekonol 和 G 对降低摩擦系数和磨损量具有一定的协同作用。而当 Ekonol 超过一定量时,由于 Ekonol 和基体 POM 相容性较差,有些 Ekonol 硬质点会因受力而脱离基体成为磨粒。这些磨粒在以后的摩擦过程中被夹持在两对磨面之间运动,从而破坏对磨面上的转移膜,加剧对磨面的磨损,使对磨面粗糙度降低,如此反过来又会加速试样的磨损。Ekonol 含量越高,这种磨粒越多,试样磨损越严重。

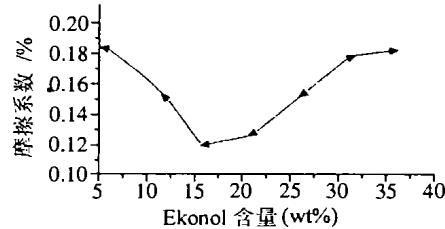


图 6 Ekonol 含量对摩擦系数的影响

Fig. 6 Effect of Ekonol content on friction coefficient

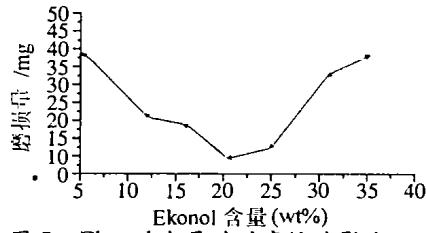


图 7 Ekonol 含量对耐磨性的影响

Fig. 7 Effect of Ekonol content on wear resistance

图 8 是 POM 磨损表面的扫描电镜(SEM)照片,可以看到相互平行排列着连续分布的犁沟,还有大面积的因粘着而产生的撕裂痕迹,说明其表面磨损严重,这与 POM 基体硬度较低、韧性较好,而且属于单相组织^[8]。图 9 为 Ekonol 含量为 20% 的 POM 复合材料磨损表面 SEM 照片。整个表面比较平整,只看到一条较深犁沟和少量凹坑,说明复合材料的耐磨性得到明显改善。

综上所述,Ekonol 的加入,使 Ekonol/G/POM 复

合材料的压缩强度提高,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度降低,但当 Ekonol 含量小于 20% 时,三者比 POM 的相应强度值降低幅度不大,不会妨碍其作为结构零件使用;当 Ekonol 含量为 20% 左右时,复合材料具有最好的摩擦学性能。因此,含 20% Ekonol 和 5% G 的 POM 基复合材料具有良好的综合性能。

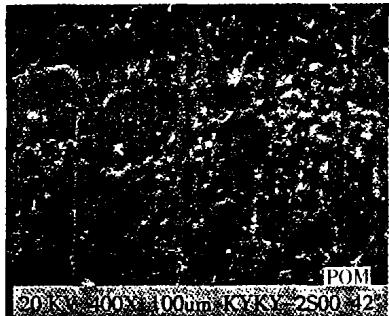


图 8 POM 磨损表面的 SEM 照片
Fig. 8 SEM graph of POM's wear surface

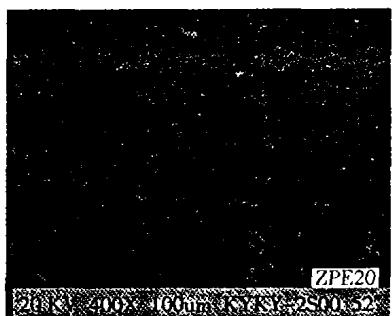


图 9 Ekonol 含量为 20% 复材的 SEM 照片
Fig. 9 SEM graph of the wear surface of 20% Ekonol composite

3 结论

1) Ekonol 的加入,使 Ekonol/G/POM 复合材料的压缩强度提高,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度有所降

低,但其下降幅度不大,不会妨碍其作为结构零件使用;

2) 当 Ekonol 含量为 20% 左右时,复合材料具有较为理想的力学性能和摩擦学性能,是一种综合性能优良的耐磨复合材料。

参考文献:

- [1] HA X, Jiang, L. Preparation and characterization of oil-containing POM/PU blends [J]. *Journal of synthetic lubrication*, 1998, 15 (1), 19-29.
- [2] YUAN Chi-chiang, WEN Yen. Synergistic effect of PTFE and sodium etched PTFE on polyacetal ternary blends [J]. *European polymer journal*, 1993, 29(6):843-849.
- [3] 于 建,秦 燕.复合润滑体系对 POM 树脂摩擦磨损性能的改良效果[J].高分子材料科学与工程,2001,17(1):82-85.
YU Jiang, QING Yan. Improving effect of compound lubrication system on Pom resin frictional wear and tear function[J]. *High polymer material science and engineering*, 2001, 17(1):82-85.
- [4] 胡献国.增韧聚甲醛共混合金的自润滑特性研究[J].高分子材料科学与工程,2000,16(6):167-168,171.
HU Xian-guo. The research on toughened polyformaldehyde blend mixed metal maintenance-free characterization [J]. *High polymer material science and engineering*, 2000, 16(6):167-168,171.
- [5] Mens J W M, de Gee A W J. Friction and wear behaviour of 18 polymers in contact with steel in environments of air and water [J]. *Wear*, 1991, 149(1-2):255-268.
- [6] 区英鸿,刑春明,李永先.塑料手册[M],北京:兵器工业出版社,1991.
OU Ying-gong, XIONG Cun-ming, LI Yong-xian. *Plastics handbook*[M], Beijing: Weapons industry publishing house, 1991.
- [7] 周维祥.塑料测试技术[M].北京:化学工业出版社,1999.
ZHOU Wei-xiang. *Plastics test technology*[M]. Beijing: Chemical industry publishing house, 1999.
- [8] 徐卫兵,朱士旺. PA12 对聚甲醛成核作用的研究[J].塑料工业, 2000, 28(4):34-36.
XU Wei-bing, ZHU Shi-wang. The research on Pa12 effect of Poly-formaldehyde nucleation[J], *Plastic industry*, 2000, 28(4):34-36.

Study on the POM wear-resistance composite

HU Bin-liang, LONG Chun-guang

(Institute of Mechanical and Electron Eng. Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: Ekonol/G/POM composite was prepared by the torque rheometer blending - compressing model method. The mechanical properties(such as the tensile strength, bending strength, impact strength and compressive strength) were investigated. And their tribology properties were also studied. Results show that the compressive strength of the composite is enhanced by the addition of Ekonol. The tensile strength, bending strength and impact strength are slightly lowed. But it couldn't prevent the composite being used for structure parts. The tribological properties are enhanced by the addition of Ekonol and graphite. The composite has relatively combination property when the Ekonol content is about 20 percent. 9figs., 2tabs., 8refs.

Key words: Ekonol/G/POM; composite; mechanical property; tribological property

Biography: HU Bin-liang, male, born in 1965, associate professor, of Hunan University of science and Technology study mainly in Electromechanical lect echanical Engineering.