



聚甲醛自润滑材料的发展概况*

胡献国 江龙英** 袁光成 焦明华

(合肥工业大学摩擦学研究所, 合肥, 230009)

提要 聚甲醛是一种综合性能优良的自润滑工程材料, 广泛应用于汽车、机床、化工和电气等领域。本文对聚甲醛自润滑材料的类型与特点及其发展状况作了陈述与归纳, 并提出了聚甲醛自润滑材料今后研究的工作重点和发展方向是改善聚甲醛的成型性和抗冲性、制取综合性能优异的聚甲醛自润滑材料、开展聚甲醛自润滑材料的磨损图研究。

关键词 聚甲醛, 自润滑材料, 抗磨减摩, 复合材料

1 引言

聚甲醛 (Polyoxymethylene, POM) 是一种高结晶性的工程塑料, 具有刚性大、自润滑性好、无噪音、耐疲劳、耐摩擦、极限 PV 值高、成型加工方便和原料价廉易得等优点, 作为有色金属的替代材料已在汽车、机床、化工和电气等行业得到广泛应用。

聚甲醛一般以三聚甲醛为单体, 根据聚合路线不同而分别聚合成均聚甲醛和共聚甲醛, 其分子式分别为 $R-O-CH_2-(CH_2O)_n-CH_2-O-R$ (R 为酰基或其他基团) 和 $HO-X-[(CH_2O)_n-1X_m-2]-CH_2-XH$ (X 为共聚单体如二氧五环或其他单体)。从结构式可见, 均聚物由单纯的一 $C-O$ 键连接而成, 而共聚物则在一 $C-O$ 键上平均分布一 $C-C$ 键。后者较稳定, 因在降解反应中一 $C-C$ 键是终止点。一 $C-O$ 键比一 $C-C$ 键键距短, 键方向的填充密度大, 分子链结构规整性好, 所以均聚物的密度、结晶度以及机械强度均较好, 但热稳定性较差^[1]。均聚甲醛和共聚甲醛均可制作聚甲醛自润滑材料。目前, 生产聚甲醛自润滑材料的国外厂家有美国 Du Pont 公司 (Delrin 系列)、Celanese 公司 (Celcon 系列), 日本旭化成公司 (Tenac、Tenac-C 系列)、聚合塑料公司 (Duracon 系列), 三菱瓦斯化学公司 (Lupital 系列), 德国 BASF 公司 (Ultraform 系列)、Hoechst 公司 (Hostform) 等。国内从事研究和开发聚甲醛自润滑材料的单位有晨光化工研究

院、长春汽车研究所、吉林市石井沟联合化工厂、上海材料研究所、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院兰州化学物理研究所、福州市塑料研究所和合肥工业大学等。

2 聚甲醛自润滑材料的类型与特点

聚甲醛虽具备坚固、耐磨、自润滑、耐疲劳、尺寸稳定等优点, 然而有些方面仍嫌不足。如高温下热稳定性差、易分解, 加工成型困难, 耐老化性差等。在某些应用场合, 希望在原有优异的物理机械性能的基础上, 进一步降低摩擦系数和磨损量、提高临界 PV 值, 这些都需要通过聚甲醛的改性来实现。目前, 通过聚甲醛的改性处理制成的聚甲醛自润滑材料有以下几种。

2.1 含油聚甲醛自润滑材料



胡献国 男 1963 年 11 月出生。室主任, 副研究员。美国摩擦学家与润滑工程师学会 (STLE) 会员。1985 年和 1988 年先后在合肥工业大学获工学学士和硕士学位。主持

和参加国家自然科学基金、国家“八五”科技攻关和省、校级等多项课题。在“Lubrication Science”、“Lubrication Engineering”、《合肥工业大学学报》以及国内外学术会议上发表论文 30 余篇。研究领域包括复合材料、摩擦学等。

* 国家自然科学基金资助课题 (59305041)。

** 现在通讯地址: 德国柏林工业大学非金属研究所。

含油聚甲醛自润滑材料是由日本奥衣莱斯公司从 70 年代开发的新品种^[2]。我国晨光化工研究院和长春汽车研究所以及上海材料研究所等单位也先后从 70 年代对含油聚甲醛进行了研究^[2~4]。通常其制造方法有熔化法、溶剂法和载体法。其中以载体法最为实用,它是利用载油体把润滑油带到聚甲醛中。其典型产品有日本聚合塑料公司的 Duracon OL-10 和日本旭化成公司的 Tenac LT200。表 1 为不同厂家生产的含油聚甲醛在干摩擦条件下的摩擦磨损性能。

表 1 含油 POM 干摩擦条件下的摩擦磨损性能

材 料	摩擦系数	磨损系数	极限 PV 值
		$/10^{-10}(\text{cm}^3\cdot\text{s})^\circ$	$(V=5\text{ m/s})$
		$(\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$	$/\text{MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
POM	0.33~0.46	100	0.18
晨光含油 POM	0.21~0.25	7	0.65
上海含油 POM	0.18	5.2	0.84 *
吉林含油 POM	0.21	6	0.84 *
日本 OL-10	0.11	3.1	/

* $V=2\text{ m/s}$ 。

由于在聚甲醛组织内部均匀分布的非连续微孔中含有润滑油,其显著特点是摩擦系数低、磨损系数小,有较高的极限 PV 值,并兼有聚甲醛的刚性和耐蠕变性等特点,非常适宜在无油润滑或缺油润滑的场合下作齿轮、轴套、滑块等摩擦部件^[5]。

该产品的不足之处在于,由于润滑油的介入,使得含油聚甲醛的拉伸强度、压缩强度、硬度等物理机械性能略有降低。同时,摩擦热的散发难以解决,因此不适宜于高速重载的环境之中。从制造工艺来看,润滑油的分散与均化较困难,单螺杆挤出机难以适应生产需要,需采用双螺杆挤出机或带强制进料器的单螺杆挤出机。

2.2 填充聚甲醛自润滑材料

由于含油聚甲醛在制造工艺方面要求较高,因此便产生了在聚甲醛基体中填充一种或多种固体润滑这一填充聚甲醛自润滑材料产品。常见的填充固体润滑剂有聚四氟乙烯

(PTFE)、二硫化钼、石墨、金属铅、无机物等。在制造过程中,常采用共混的方法,使固体润滑剂均匀分散在聚甲醛基体中。如旭化成公司的 Tenac FA405、FS410,产品中填充了 PTFE; Tenac MT454、TO454 填充无机物。德国 BASF 公司的 Ultraform N2320-1105MO 含 MoS_2 。美国 Du Pont 公司的 Delrin 100AF、500AF 含 PTFE。日本三菱瓦斯化学公司的 Lupital TC-3015、TC-3030 含无机填料。日本聚塑公司的 Duracon YF-5、YF-10、YF-20 含 PTFE。我国长春应用化学研究所、福州市塑料研究所、河北宣化工程机械厂、上海材料研究所等单位都已在工程机械、电子、照相等行业应用了填充聚甲醛自润滑材料^[6~8]。表 2 是几种改性聚甲醛与其他几种工程塑料的极限 PV 值比较^[4]。

表 2 改性 POM 与几种工程塑料的极限 PV 值比较

材 料	磨损系数	极限 PV 值
	$/10^{-10}(\text{cm}^3\cdot\text{s})^\circ$	$(V=5\text{ m/s})$
	$(\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{h})^{-1}$	$/\text{MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
POM	100	0.18
含油 POM	7	0.65
POM+15%PTFE	40	0.27
尼龙 66	400	0.07
尼龙 66+15%PTFE+30%玻纤	32	0.36
PC+15%PTFE	150	0.25
PU+15%PTFE	200	0.18
酚醛树脂+木粉+PTFE	30~70	0.63
PTFE+20%玻璃纤维	17	0.41

* 原表中极限 PV 值单位应为 $\text{kg}/\text{cm}^2\cdot\text{m/s}$ 。

填充型聚甲醛自润滑材料的显著特点是制造工艺简单,抗磨减摩特性得到改善,但它同样存在摩擦热难以散发的问题,不能适应于高速重载等工作条件。

2.3 复合型聚甲醛自润滑材料

如前所述,聚甲醛、含油聚甲醛、填充聚甲醛的自润滑性能和耐磨性能优越。但耐热性能、导热性能和机械强度又存在一些问题。添加各种填充材料虽以改善这些缺点为目的,但远不充分。因此,解决聚甲醛自润滑材料在摩

擦过程中产生的热量释放难题是影响和制约该产品拓宽应用范围、适应于高速重载等工况的一个关键问题。从 70 年代开始,国内外不少科学家都对此进行了深入研究,其中由英国 Glacier Metal 公司设计的聚甲醛覆面三层复合材料最为成功(又称 DX 材料)。它是把球形铜粉烧结到矫直的钢板上,再在其上复合聚甲醛自润滑材料(包括聚甲醛、含油聚甲醛和填充聚甲醛等)^[9]。

DX 材料的成功之处不仅有效地解决了摩擦热的散发问题,而且它的抗磨减摩特性和极限 PV 值得到大大改善。据报道^[10],日本奥衣莱斯公司开发的 DX 材料 Drymet 轴承在无供油情况下,许用载荷达到 30 MPa,许用速度 150m/min,许用 PV 值 3000kg·m⁻²·m·min⁻¹,使用温度(40~120)℃。而且摩擦系数从低速到高速均很稳定,即使在表面产生熔融状况下,一部分表面露出烧结青铜层时,仍然起到润滑作用,使产品在严酷的条件下充分维持其性能。

我国长春汽车研究所和辽源市科研所在 1977 年也研制出 DX 材料,并且湖北第二汽车制造厂利用辽源科研所产含油聚甲醛钢背复合自润滑材料与英国 Glacier Metal 公司产 DX 材料进行了长达 6 年的对比试验,在各项试验和 1062 辆汽车使用考核数据的基础上,得出含油 DX 材料可用于汽车万向轴承且使用寿命大大提高的结论^[11]。此外,中国科学院兰州化学物理所、上海材料所和合肥工业大学等单位均对此材料进行了研究和开发^[12]。表 3 是合肥工业大学开发的 DX 材料摩擦学特性。

表 3 DX 材料摩擦学特性

润滑状态	摩擦系数	磨痕宽度 /mm ² (40min) ⁻¹	许用 PV 值 /MPa·m·s ⁻¹ (V=5 m/s)
干摩擦	0.13	4.7	2.0
油润滑	0.03	3.2	25.0

DX 材料的缺陷表现在生产工艺复杂、产

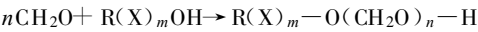
品质量和精度不易控制、加工小孔径或异形轴承零件难度较大。

3 聚甲醛自润滑材料的发展趋势

聚甲醛自润滑材料发展的关键是提高聚甲醛基体的整体特性。伴随着以聚甲醛增强、增韧为目的而采取的共混、嵌段共聚、形成 IPN 结构等手段,再辅以含油、填充、钢背复合等方法,从而达到提高聚甲醛抗磨减摩特性的效果。

最近,美国 Du Pont 公司开发的掺有热塑性聚氨酯弹性体的 Delrin 100ST 和 500ST 均为高分子合金^[13],既提高了聚甲醛的耐冲击性,又保持了聚甲醛的强度和刚性,具有优异的耐磨性和低摩擦系数,成型后的收缩率小,制品尺寸精度高、缩孔小。这种高分子合金含有 15%~20%(质量分数)、尺寸为(0.01~0.90)μm 的颗粒状聚氨酯弹性体(T_g 低于-15℃),余量是分子量为 2 万到 10 万的聚甲醛。

日本旭化成公司开发的 IA501 具有超润滑特性。它是采用嵌段共聚的方法在聚甲醛的分子端基直接与润滑性聚合物聚合,即使不用润滑剂也能达到或超过润滑性共聚甲醛的润滑效果,具有优异的耐磨性^[14]。据报道^[15],这是带 R(X)_mOH 官能团的聚甲醛嵌段共聚物:



其中, R(X)_mOH 是一种具有润滑功能的聚合物,带有一个活泼氢原子, R(X)_m-O 与聚甲醛通过化学键连接(R 是长链烷基, X 是氧化亚烷基)。这种嵌段共聚物的自润滑特性比 POM/油或 POM/PTFE/油体系的更好。

该技术的要点首先是将原料甲醛脱水精制,并将精制的甲醛气体在阴离子聚合催化剂存在下使其聚合。链转移剂采用带活泼氢的具有润滑功能的聚合物,将其以化学方法结合在聚甲醛末端,即制得缩醛的嵌段共聚物。该共聚物一端的一OH 基用无水醋酸进行乙酰化稳定。然后再经干燥、与润滑油等添加剂混合造粒。

日本三菱瓦斯公司最近推出的 Lupital FX-11 高温润滑性聚甲醛的综合性能与旭化成

公司新产品 LA501 聚甲醛相似, 已经广泛用于制造齿轮、凸轮、键盘和车辆耐磨件。

此外, 在 POM/PA、POM/UHMWPE/固体润滑剂、POM/PE/GF(玻璃纤维)等体系中和利用碳纤维、晶须等增强聚甲醛, 进而制取高性能聚甲醛自润滑复合材料, 都能有效地提高聚甲醛自润滑材料的综合性能^[16~18]。

4 结束语

聚甲醛是一种综合性能优良的自润滑工程塑料, 其工程应用前景广阔。但是, 与国外先进水平相比, 我们要做的工作还很多。首先, 如何在国产聚甲醛树脂上通过多种改性处理, 优化成核剂、增容剂或采取共聚、互穿网络等手段, 形成聚甲醛多元合金, 提高聚甲醛的抗冲性, 保持它的刚性与强度, 同时赋予高性能抗磨减摩剂, 进一步提高其自润滑性, 形成多品种多系列的聚甲醛自润滑材料。其次, 在聚甲醛自润滑复合材料的多组分体系中, 应充分注意多组分之间的界面相容问题, 达到综合性能提高的目的。另外, 建立典型的聚甲醛自润滑复合材料的润滑磨损图, 探讨其不同工况下的摩擦磨

损形式, 迅速扩大其实际应用范围。

5 参考文献

- 1 钱知勉. 塑料性能应用手册(修订版). 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 205
- 2 区英鸿. 塑料手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991. 323~336
- 3 晨光化工研究院 803 组. 塑料工业, 1980(2): 26
- 4 宋振玲. 塑料摩擦磨损特性及 PV 评价的研究. 上海: 上海材料研究所, 1978
- 5 张月娟, 赵维君, 王效廉. 塑料, 1990(4): 45
- 6 李刚, 张延, 李滨耀. 工程塑料应用, 1991(4): 12
- 7 曹正松, 陈炳康. 现代塑料加工应用, 1992(1): 13
- 8 董国武. 润滑与密封, 1989(1): 35
- 9 朱才录. 固体润滑, 1984(1): 172
- 10 川崎景民. 自润滑轴承. 合肥: 合肥工业大学摩擦学研究所, 1990. 133
- 11 高荣秋. 固体润滑, 1987(1): 39
- 12 焦明华. 合肥工业大学学报, 1995(3): 87
- 13 李生柱. 高分子材料, 1989(3): 10
- 14 张玉龙, 刘寿华, 张振英. 工程塑料应用, 1993(3): 49
- 15 Masamoto J. Progress in Polymer Science, 1993, 18: 69
- 16 姚日生, 蔡琼英. 高分子材料, 1991(1): 2
- 17 Lipator Yu S, Petrenks S D, Privalko V P. J of Applied Polymer Science, 1985, 30: 3451
- 18 Bohm H, Betz S, Ball A. Tribology International, 1990, 23: 399~406

A Survey on the Development of POM Self-lubrication Materials

Hu Xianguo, Jiang Longying, Yuan Guangcheng, Jiao Minghua

(Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Summary Polyoxymethylene is a high self-lubrication engineering material which is widely used in automobile, machine, chemical engineering and electric industries. Since 60's this century, many modified research on POM causes to increase the kinds of POM by over 200. In order to speed up the research, production and application of POM self-lubrication material, the research development of POM self-lubrication material has been summarized and surveyed in detail in this paper. Moreover, it will be further considered to improve the forming and anti-impact properties of POM, prepare the wear map of POM and the POM alloy self-lubrication material.

Key words Polyoxymethylene, Self-lubrication material, Anti-friction-wear property, Composite material