

新型 PPESK/聚四氟乙烯共混物的力学和摩擦磨损性能研究

张欣涛^{1,2}, 廖功雄^{1,2}, 冯学斌^{1,2}, 靳奇峰^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

(1. 大连理工大学 高分子材料系, 辽宁 大连 116012;

2. 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁 大连 116012)

摘要: 采用挤出注塑加工成型法制备不同含量的新型注塑级杂萘联苯聚芳醚砜酮 (m-PPESK) 与聚四氟乙烯 (PTFE) 共混物, 对共混物的力学性能及其摩擦磨损性能进行研究, 并通过扫描电子显微镜观察其磨损表面形貌. 结果表明, m-PPESK/PTFE 共混物的拉伸强度、弯曲强度和非缺口冲击强度均随着 PTFE 含量的增加而降低, 但在 PTFE 的质量分数低于 15% 时, m-PPESK/PTFE 共混物能够保持较高的机械强度. PTFE 的加入可以显著降低 m-PPESK 的摩擦系数和磨损率, 在 PTFE 质量分数为 25% 时, 摩擦系数和磨损率均降至最小值. m-PPESK/PTFE 共混物的磨损机理主要为粘着磨损和磨粒磨损.

关键词: 聚芳醚砜酮; 聚四氟乙烯; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2007)04-0330-06

高性能工程塑料基耐磨材料具有耐高温、自润滑、耐磨、相对密度小及比强度高优点, 成为国内外相关技术领域的重要选材, 其中以聚酰亚胺 (PI)^[1~5] 和聚醚醚酮 (PEEK)^[6~10] 等为基体的耐磨材料因性能优异而倍受关注, 但由于其成本较高, 应用受到一定限制. 含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚砜酮 (PPESK)^[11,12] 是 1 种新型高性能特种工程塑料, 其综合性能优异, 耐热等级高 ($T_g = 260 \sim 365$), 且成本远低于 PEEK 和 PI 树脂, 是 1 种很有潜力的高性能耐磨材料. 同其他高性能纯树脂一样, PPESK 树脂也具有较大的摩擦系数和磨损率, 作为耐磨结构材料尚需进行改性. 本课题组彭静等^[13,14] 以未改性 PPESK 树脂为基体, 添加不同碳纤维和石墨等固体润滑剂制备出 PPESK 耐磨材料, 发现其摩擦磨损性能明显改善, 但因熔体粘度大只能采用单一的热压方式成型而使其应用受到限制. 采用新型可注塑成型加工的 PPESK(m-PPESK) 与 PTFE 制备耐磨共混物材料, 能够综合 PPESK 和 PTFE 的性能, 得到既耐高温又可注塑成型的高性能耐磨材料, 具有非常重要的应用价值. 本文对该共混物的力学性能和摩擦性能进行系统研究, 以期在实际生产应用提供理

论支持和实验依据.

1 实验部分

1.1 原料和样品制备

所用 m-PPESK 为自制, PTFE 为模塑用细颗粒, 由上海三爱富新材料股份有限公司生产.

1.2 性能评价

将 m-PPESK 和 PTFE 进行预处理, 然后按照不同质量分数配比 (PTFE 质量分数为 5% ~ 25%) 在高速搅拌机中混合均匀, 通过四川晨光研究院产 TSSI-25/33 型双螺杆挤出机挤出造粒, 最后注塑成型制得标准样条. 采用日本岛津 AG-2000A 型万能材料试验机测试试样在室温下的拉伸强度和弯曲强度, 前者按 GB/T1040-92 规定的 I 型样, 拉伸速率为 10 mm/min, 后者执行标准为 GB9341-88, 测试速率为 5 mm/min. 在简支梁试验机 (CHARPY X CJ-4) 上测试其冲击强度 (非缺口冲击强度), 执行标准为 GB/T1043-93, 测试在室温下进行. 每项力学性能均取 5 次试验结果的平均值作为测试结果. 试样密度根据 DN 53479 标准, 采用公式 $\rho_p = W_a \times t_w / (W_a - W_w)$ 计算 (其中 ρ_p 为试样密度, W_a 为试样在空气中

基金项目: 国家 863 计划资助项目 (2003AA33G030); 辽宁省博士启动基金资助项目.

收稿日期: 2006-09-15; 修回日期: 2007-01-26 联系人: 蹇锡高, e-mail: jian4616@dl.cn

作者简介: 张欣涛, 1977 生, 男, 博士, 目前主要从事新型耐高温树脂的改性及其复合材料的研究.

的质量, ρ_w 为水的密度, w_w 为试样在水中的质量)。

采用 MM-200 型摩擦磨损试验机评价所制备的 m-PPESK/PTFE 共混物的摩擦磨损性能。磨损试样尺寸为 12 mm × 10 mm × 4 mm, 偶件选用 45# 钢, 外径为 40 mm, 按照 GB 3960-83, 试验在室温、干摩擦下进行, 所用转速 200 r/min, 载荷 50 ~ 500 N, 摩擦时间 60 min。试验前, 摩擦试样及偶件表面均经过 800# 水砂纸磨光并用丙酮清洗。采用精度为 0.1 mg 的电子分析天平测定磨损质量损失, 均取 3 个试样结果的平均值。摩擦系数 (μ) 采用公式 $\mu = T / (R \times P)$ 计算 (其中 T 为摩擦力矩, R 为偶件半径, P 为试样所受垂直载荷)。将试样磨损表面喷金处理后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察材料的磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 1 列出了不同 PTFE 含量的 m-PPESK/PTFE 共混物的力学性能。可见, 由于 PTFE 的密度较大,

表 1 m-PPESK/PTFE 共混物的力学性能

Table 1 Mechanical properties of injection grade poly phthalaznone ether sulfone ketone (m-PPESK) and polytetrafluoroethylene (PTFE) blends

Properties	m-PPESK	5% PTFE	10% PTFE	15% PTFE	20% PTFE	25% PTFE
Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.35	1.38	1.42	1.46	1.51	1.55
Tensile strength/MPa	80	77	76	72	64	49
Flexural strength/MPa	117	113	110	105	93	83
Flexural modulus/MPa	2.5	2.5	2.3	2.0	1.8	1.7
Unnotched Charpy impact strength/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	Non-broken	39	29	29	20	16

所以随着 PTFE 含量增加, 共混物的密度逐渐增大。拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均随 PTFE 含量增加而降低。在 PTFE 含量低于 15% 时, 共混物的拉伸强度和弯曲强度的降幅较小, 而在 PTFE 含量高于 15% 时, 共混物的拉伸强度和弯曲强度迅速下降。这是因为 PTFE 的强度较低, 共混物体现出了相应的共混综合效应; PTFE 为高结晶度聚合物, 与 m-PPESK 的相容性较差, 特别是当其含量高于 15% 后容易发生粒子团聚, 因而强度下降明显。从表 1 还可见, 共混物的冲击强度随着 PTFE 含量增加而降低, 这主要是因为共混物的相容性较差, 容易在共混物中形成明显界面, 受冲击时产生的银纹迅速转化为裂纹而使材料韧性下降。同时由于 PTFE 的刚度较小, 抵抗形变的能力低于 m-PPESK, 因此共混物的模量随 PTFE 的增加而降低。为了使 PPESK 树脂能够在工程领域更广泛应用, 必须具备较高的机械强度, 此时 PTFE 的添加量可控制在 15% 以内。

2.2 PTFE 含量对共混物摩擦磨损性能的影响

图 1 示出了 m-PPESK/PTFE 共混物的摩擦磨损性能随 PTFE 含量变化的关系曲线。由于未填充 PTFE 的 m-PPESK 的测试扭矩波动较大, 无法准确计数, 在测试过程中产生了明显的塑性变形, 磨损非常大, 在试验 10 min 左右试样即被破坏, 因此图 1 给出的数据为添加 PTFE 共混物的测试结果, 同时说明 m-PPESK 树脂在较高载荷下具有较高的摩擦

系数和磨损率。从图 1 可以看出, 当载荷 500 N 时,

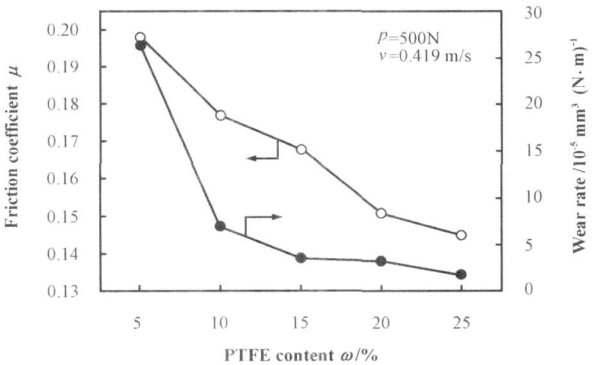


Fig 1 Variation of friction coefficient and wear rate of m-PPESK/PTFE blends with different PTFE contents and loads

图 1 m-PPESK/PTFE 共混物的摩擦系数和体积磨损率随 PTFE 质量分数变化的关系曲线

共混物的摩擦系数和磨损率呈现大致相同的变化规律, 即随着 PTFE 含量增加, 共混物的摩擦系数逐渐降低、磨损率减小, 当 PTFE 含量超过 15% 时, 磨损率下降趋势变缓, 当 PTFE 含量为 25% 时降至最小值。综合 m-PPESK/PTFE 共混物的力学性能, PTFE 的最佳含量在 15% 左右。

根据前人研究 PTFE 与高性能工程塑料共混物的磨损机理^[15]可知, 摩擦磨损过程是一个非常复杂的动态过程, 共混物与摩擦副经过一段时间的磨合

后, PTFE 从基体中被拉出而转移到磨损表面形成相对牢固的转移膜, 减小了摩擦副和基体的直接接触, 故摩擦系数减小. 当 PTFE 含量较低时, 未能形成完整而牢固的转移膜, 随着 PTFE 含量增加, 在偶件表面形成相对完整和牢固的转移膜, 阻碍了金属和共混物的直接接触, 由于转移膜的摩擦系数较低, 可以减小摩擦过程中产生的摩擦热, 缓解摩擦过程的热影响, 从而改善了摩擦生热后材料的塑性变形, 因而其磨损率有所降低.

图 2 所示为含 15% PTFE 的 m-PPEsk/PTFE 共

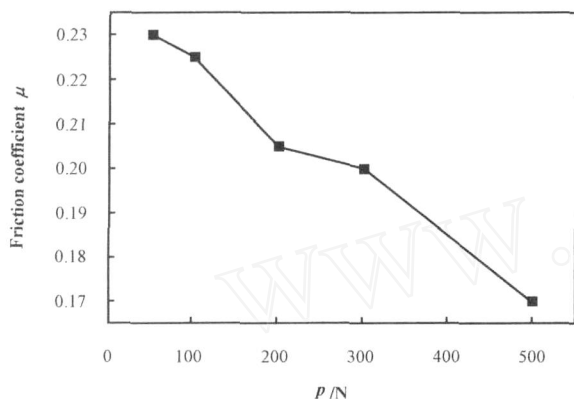


Fig 2 Relationship between friction coefficient of m-PPEsk/PTFE blends and different loads

图 2 含 15% PTFE 的 m-PPEsk/PTFE 共混物的摩擦系数随载荷变化的关系曲线

混物的摩擦系数随载荷变化的关系曲线. 可见, 摩擦系数随着载荷增加而呈下降趋势. 这是因为载荷对摩擦系数的影响是通过实际接触面积的变化而实现的. 摩擦系数由下式计算:

$$\mu = (S \times A) / p \quad (1)$$

式中: S 为材料的剪切强度, A 为实际接触面积, p 为法向载荷. 其中共混物的剪切强度是本征值, 不随试验载荷而变化, 因此测试过程中 S 保持不变. 由于与钢表面的接触处于弹性或粘弹性状态, 随着法向载荷 p 增加, A 增大, 但 A 增大的趋势相对缓慢, 因此摩擦系数 μ 随载荷的增加而近似呈线性降低.

图 3 所示为含 15% PTFE 的 m-PPEsk 共混物的磨损质量损失和磨损率随载荷变化的关系曲线. 可见, 含 15% PTFE 的 m-PPEsk/PTFE 共混物的磨损量随着载荷增加而增大, 这主要是因为载荷增加时, 摩擦力和剪切力增大, 摩擦热效应增强, 材料容易在外加载荷方向和摩擦力方向产生变形甚至塑性流动, 使 PTFE 和 m-PPEsk 树脂基体的粘结性能变差而导致磨损量增大.

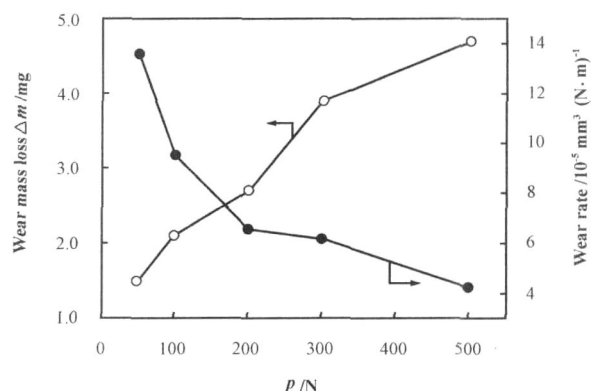


Fig 3 Relationship between mass loss and volume wear rate of m-PPEsk/PTFE blends with different load

图 3 含 15% PTFE 的 m-PPEsk 共混物的磨损质量损失和磨损率随载荷变化的关系曲线

从图 3 还可以看出, m-PPEsk/PTFE 共混物的磨损率随着载荷增加而减小. 这主要是因为, 在高载荷条件下, 摩擦初期对摩擦表面产生较高的摩擦热, 塑性形变严重, 而偶件表面转移膜的形成速度加快且更加致密, 从而使磨损率降低. 因此, 总体而言磨损质量损失并未随载荷的增加同比率增大. 根据体积磨损率 (ω) 的计算公式

$$\omega = \Delta m / (\rho \times p \times 2\pi R \times t \times r) \quad (2)$$

在密度 ρ 、摩擦副半径 R 、摩擦时间 t 、转速 r 保持不变的情况下, 磨损率 ω 主要取决于磨损质量损失 Δm 和法向载荷 p 的比值, 当 Δm 增加幅度不如 p 大时, 磨损率 ω 随着载荷增大而降低. 这与 Jayashree 等^[16]对 PEEK/PTFE 共混物的摩擦磨损性能研究的结果类似.

2.3 磨损表面分析

图 4 示出了 PTFE 含量分别为 5%、15% 和 20% 的 m-PPEsk/PTFE 共混物的磨损表面形貌 SEM 照片. 可见, 含 5% PTFE 的 m-PPEsk/PTFE 共混物的磨损表面存在明显犁沟, 且有片状磨屑. 随着 PTFE 含量增加, 犁沟逐渐消失, 磨损表面逐渐变得光滑平整, 但仍然分散着片状磨屑.

由于摩擦副之间的真实接触面积很小^[17], 金属的硬度比树脂高, 通常金属突峰在接触点处镶入树脂突峰中. 热塑性高聚物是典型的粘弹性材料, 其蠕变极限为用于摩擦件时的强度极限, 所以使得高聚物在周期应力和瞬时高温下容易发生塑性变形和塑性流动, 流动的树脂在重复应力作用下相互连接, 覆盖了磨损沟槽, 从而表现出较好的润滑作用^[18]. 此模型同样适用于 m-PPEsk/PTFE 试块与钢环的接

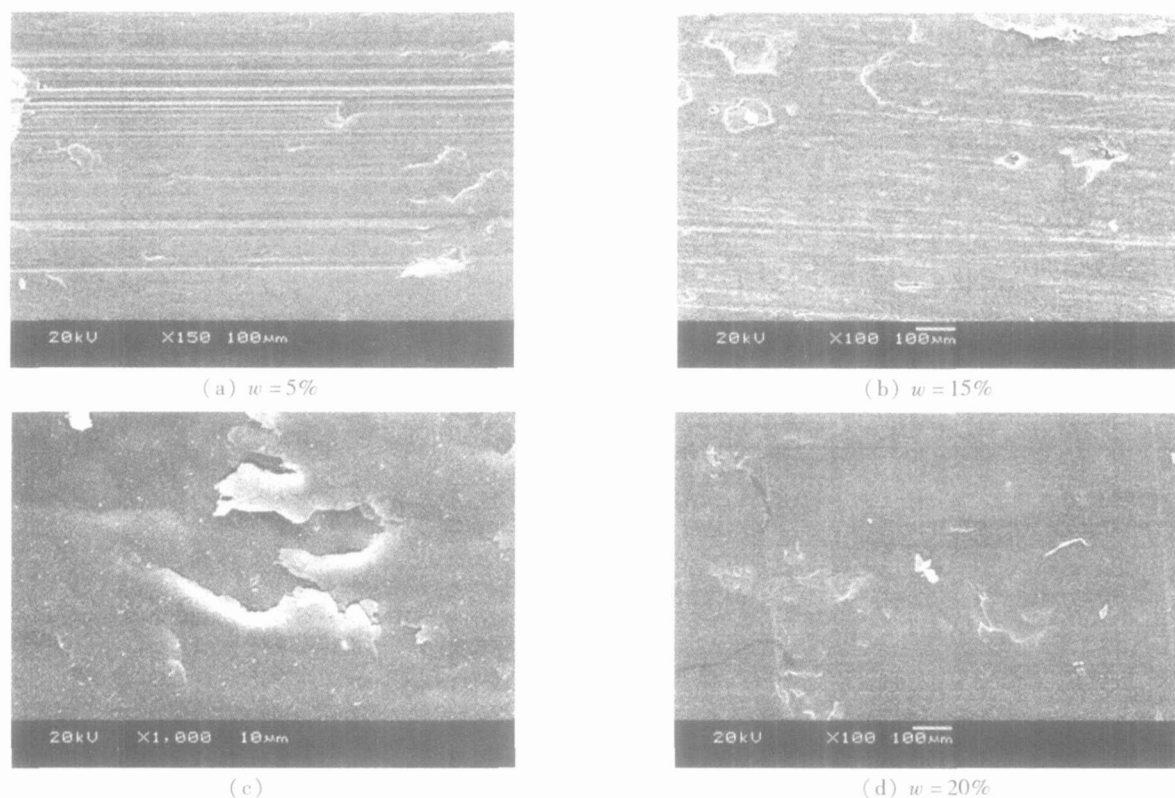


Fig 4 SEM of worn surfaces of m-PPESK/PTFE blends with various PTFE contents

图 4 不同 PTFE 含量的共混物的磨损表面形貌 SEM 照片

触状态。

在 PTFE 含量较低时,由于 m-PPESK 自身的表面能较大,在一定载荷作用下不易发生塑性变形而向摩表面转移形成大量的转移膜,因此开始时摩擦只发生在少数微突峰之间,摩擦力以犁沟效应产生的阻力为主。随着摩擦的进一步进行,产生较多的摩擦热,由于 m-PPESK/PTFE 共混物为热的不良导体,致使摩擦热在摩擦表面积聚而使摩擦表面温度升高、摩擦界面的聚合物出现疲劳和热软化,表现出一定的粘弹性,微突体发生塑性变形,使得 m-PPESK/PTFE 磨损表面进一步增大,摩擦力不仅包含犁沟力,还包含由于粘着效应所产生的粘着力,此时磨损表面既出现明显的犁沟又有分散的片状磨屑,其磨损机理从初期的磨粒磨损变为后期的粘着磨损。

随着 PTFE 含量增加,材料的模量和刚度降低,在载荷作用下共混物更易发生塑性变形,磨损机理从磨粒磨损转变为粘着磨损。另外,由于共混物的相容性较差,使得 PTFE 在摩擦过程中易从基体中拔出而向对摩表面转移并形成转移膜,且 PTFE 的表面能较低,所形成的转移膜基本以 PTFE 为主,从而

降低了材料的摩擦系数和因摩擦生热产生的热效应,使得粘着磨损减轻,磨损表面变得更为光滑。

3 结论

a m-PPESK/PTFE 共混物的拉伸强度、弯曲强度和非缺口冲击强度均随着 PTFE 含量的增加而降低,但在 PTFE 的质量分数低于 15% 时, m-PPESK/PTFE 共混物能够保持较高的机械强度。

b PTFE 的加入降低了 m-PPESK 的摩擦系数和磨损率,当 PTFE 含量增至 25% 时,其摩擦系数和磨损率均降至最低值。

c m-PPESK/PTFE 共混物的摩擦机理主要表现为前期以磨粒磨损为主,后期以粘着磨损为主。

参考文献:

- [1] Jia J H, Zhou H D, Gao S Q, *et al* A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under dry sliding and water-lubricated condition[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 356 (1-2): 48-53
- [2] Pozdnyakov A O, Kudryavtsev V V, Friedrich K Sliding wear of polyimide-C₆₀ composite coatings[J]. Wear, 2003, 254 (5-6): 501-513

- [3] Tanaka A, Umeda K, Takatsu S Friction and wear of diamond-containing polyimide composites in water and air [J]. Wear, 2004, 257 (11): 1 096-1 102.
- [4] Samyn P, Schoukens G, Quintelier J, *et al* Friction, wear and material transfer of sintered polyimides sliding against various steel and diamond-like carbon coated surfaces [J]. Tribology International, 2006, 39 (6): 575-589.
- [5] 朱鹏, 王晓东, 黄培, 等. 二硫化钼改性热塑性聚酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (9): 441-445.
- Zhu P, Wang X D, Huang P, *et al* Tribology performance of molybdenum disulfide reinforced thermoplastic polyimide [J]. Tribology, 2005, 25 (9): 441-445.
- [6] 彭旭东, 马红玉, 曾群峰, 等. 无机纳米微粒及聚四氟乙烯填充聚醚醚酮复合材料的摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24 (3): 240-243.
- Peng X D, Ma H Y, Zeng Q F, *et al* Tribological behavior of inorganic nano-particulates and polytetrafluoroethylene filled polyetheretherketone composites [J]. Tribology, 2004, 24 (3): 240-243.
- [7] 林有希, 高诚辉, 李志方. 碳酸钙晶须含量对聚醚醚酮复合材料摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2006, 26 (5): 448-451.
- Lin Y X, Gao C H, Li Z F. Effect of CaCO_3 whisker content on friction and wear of filled PEEK composites [J]. Tribology, 2006, 26 (5): 448-451.
- [8] Zhang Z, Breidt C, Chang L, *et al* Wear of PEEK composites related to their mechanical performances [J]. Tribology International, 2004, 37 (3): 271-277.
- [9] Li J F, Liao H L, Coddet C. Friction and wear behavior of flame-sprayed PEEK coatings [J]. Wear, 2002, 252 (9-10): 824-831.
- [10] Yamamoto Y J, Takashima T. Friction and wear of water lubricated PEEK and PPS sliding contacts [J]. Wear, 2002, 253 (7-8): 820-826.
- [11] 蹇锡高. 含二氮杂萘酮结构的聚醚砜及制备方法 [P]. CNZL93109180.
- [12] Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, *et al* Synthesis and properties of poly (aryl ether sulfone)s containing the phthalazinone moiety [J]. Journal of Application Polymer Science, 1998, 68 (1): 137-143.
- [13] 彭静, 蹇锡高, 刘少琼, 等. PPESK树脂基共混物的摩擦磨损性能 [J]. 材料研究学报, 2001, 15 (2): 244-248.
- Peng J, Jian X G, Liu S Q, *et al* Friction and wear properties of PPESK composites [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2001, 15 (2): 244-248.
- [14] 刘少琼, 张军, 蹇锡高. 聚醚砜树脂基摩擦材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28 (2): 6-8.
- Liu S Q, Zhang J, Jian X G. Study on the properties of PPESUK antifriction material [J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28 (2): 6-8.
- [15] 贾均红, 高生强, 陈建敏, 等. 聚四氟乙烯/碳纤维增强聚醚亚胺复合体系的摩擦学性能 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (2): 183-186.
- Jia J H, Gao S Q, Chen J M, *et al* Tribological properties and wear mechanism of PTFE and carbon fiber reinforced PI composites [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21 (2): 183-186.
- [16] Jayashree B, Sukanta S, Anup G. Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes [J]. Wear, 2005, 258 (10): 1 536-1 542.
- [17] 郑林庆. 摩擦学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [18] 章明秋, Friedrich K. 高聚物塑性流动磨损机理研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (4): 90-94.
- Zhang M Q, Friedrich K. Wear of polymers due to plastic flow [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1997, 13 (4): 90-94.

Study on the Mechanical and Tribology Properties of the Novel PPESK/PTFE Blends

ZHANG Xin-tao^{1,2}, L AO Gong-xiong^{1,2}, FENG Xue-bin^{1,2}, J N Qi-feng^{1,2}, J AN Xi-gao^{1,2}

(1. Polymer Material Department of Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Engineering Research Center of High Performance Resin in Liaoning province, Dalian 116012, China)

Abstract: Blends of injection-grade poly (phthalazinone ether sulfone ketone) (PPEK) filled with polytetrafluoroethylene (PTFE) was prepared by injection moulding. The mechanical and tribological properties of the blends were investigated. The results show that the blends maintained better mechanical properties when the content of PTFE was less than 15%. The tribological properties were improved remarkably owing to adding PTFE into m-PPESK resins, and the wear properties could be enhanced with increasing of the PTFE content. When the addition of PTFE was more than 25%, there was poorest friction and wear properties. The wear mechanism of m-PPESK/PTFE blends were investigated by SEM, and it was found that the mechanism was mainly adhesive wear and abrasive wear.

Key words: poly (phthalazinone ether sulfone ketone), polytetrafluoroethylene, friction and wear behavior

Author: J AN Xi-gao, male, born in 1946, Professor, e-mail: jian4616@dl.cn