

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.003

聚醚砜耐磨复合材料的制备及性能

杨硕,孙学科,权亚彤,叶少勇,龙杰明,曹民,姜苏俊

(金发科技股份有限公司企业技术中心,广东省特种工程塑料重点实验室,广州 510663)

摘要:聚醚砜(PESU)是一种自润滑的材料,摩擦系数较低,但是摩擦损耗较大。为了提升 PESU 的摩擦性能,选择聚四氟乙烯(PTFE)、鳞片石墨(Gr)、碳化硅(SiC)和二硫化钼(MoS₂) 4 种耐磨改性剂通过熔融共混的方式制备了改性 PESU 复合材料。力学测试结果显示,相较于其它改性剂,Gr 可以显著提升材料的弯曲弹性模量,综合性能最佳。热分析结果显示,与其它改性剂相比,Gr 对复合材料的热稳定性影响较小,可以保持 PESU 高耐热的特性。摩擦测试和微观观察结果显示,在所有复合材料中,PESU/PTFE 材料的摩擦系数最低,材料的磨损以黏着磨损为主;而 PESU/MoS₂ 复合材料的磨耗最小,磨损以黏着磨损和磨粒磨损为主。最后,通过对耐磨改性剂进行复配试验,优选出 PESU/Gr/MoS₂ 复合材料,兼顾了力学性能和摩擦性能,在实际的工业生产领域具有更广阔的应用前景。

关键词:聚醚砜;熔融共混;力学性能;耐磨性能

中图分类号:TQ324.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)10-0013-05

Fabrication of Wear-resistant Polyethersulfone Composites and Its Properties

Yang Shuo, Sun Xueke, Quan Yatong, Ye Shaoyong, Long Jieming, Cao Min, Jiang Sujun

(National-Certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China)

Abstract : Polyethersulfone (PESU) is a self-lubricating material with low friction coefficient but high friction loss. In order to improve the friction properties of PESU, composites modified with PTFE, flake graphite (Gr), silicon carbide (SiC) and molybdenum disulfide (MoS₂) were prepared by melt blending. The results of mechanical tests reveal that Gr can significantly improve the bending modulus of the composite and has the best comprehensive performance compared with other modifiers. Meanwhile, the results of thermal analysis also show that Gr has little influence on the thermal stability of the composites compared with other modifiers, and maintains the high heat resistance of PESU. Further, friction tests and microscopic observation results show that the PESU/PTFE composite has the lowest friction coefficient, and the wear mechanism of material is adhesive-wear. However, the PESU/MoS₂ composite has the minimum abrasion, and the wear mechanism is adhesive-wear and abrasive-wear. In the end, PESU/Gr/MoS₂ composite is optimized through the combination of wear-resistant modifiers, which takes both mechanical properties and friction properties in account, and has extensive application prospects in industrial production.

Keywords : polyethersulfone ; melt blending ; mechanical property ; tribological property

据不完全统计,全球能源消耗的 23% 来自摩擦学接触^[1]。减小摩擦磨损的途径有二种:其一是改善摩擦工作条件,在摩擦面添加润滑剂,以减小摩擦阻力;其二是提高材料自身的耐磨性。工程应用中,并非所有的摩擦系统都能通过外加润滑剂而减小摩擦,为此,人们研制出减摩材料。随着对摩擦材料研

究的深入,聚合物摩擦材料逐渐成为了一个成熟的热门研究领域,并且凭借其优异的力学强度、低能耗等优点开始作为自润滑材料代替钢铁应用于航空航天组件^[2]、军事装备^[3]、汽车齿轮轴承^[4]等。

聚醚砜(PESU)是由英国帝国化学工业于 1972 年首先开发生产的一种综合性能突出的特种工程塑

基金项目:广州市科技计划项目(201906010019)

通讯作者:杨硕,博士,主要从事特种工程塑料研发和产品应用开发工作 E-mail: yangshuo@kingfa.com.cn

收稿日期:2019-07-12

引用格式:杨硕,孙学科,权亚彤,等.聚醚砜耐磨复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2019,47(10):13-17.

Yang Shuo, Sun Xueke, Quan Yatong, et al. Fabrication of wear-resistant polyethersulfone composites and its properties[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):13-17.

料,具有 225℃ 的玻璃化转变温度和 180℃ 长期使用温度、极佳的电性能、阻燃性和耐化学药品腐蚀性,并且可以通过注塑、模压和挤出等多种方式加工^[5]。基于以上优点, PESU 在问世之后迅速得到了德国、美国、日本等发达国家的重视,目前已具备了较成熟的生产合成方法,并广泛应用于航天、汽车、涂料和石化等领域。纯 PESU 的摩擦系数为 0.5 (在 4 N/mm² 的测试条件下)^[6],与聚甲醛(摩擦系数 0.4)、聚酰亚胺(摩擦系数 0.5)等摩擦性能优异的热塑性材料相差无几,然而 PESU 的磨损是 $2.083 \times 10^{-3} \text{ mm}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$,远高于聚甲醛的 $1.9 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和聚酰亚胺的 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。因此,如何降低 PESU 材料的磨损,提升其耐磨性能,是 PESU 在耐磨领域应用中的研究重点。

依照目前的研究工作, PESU 耐磨改性方法大致可以分为化学法和物理法两种。化学法是对 PESU 材料进行端基改性^[7],这种方法目前研究较少。物理法是在 PESU 基体中引入耐磨改性剂,这种方法研究较多。M. Sharma 等^[8]研究了碳纤维对 PESU 树脂耐摩擦性能的影响。实验结果表明,低分子量的 PESU 树脂比高分子量的 PESU 树脂的力学性能和耐摩擦性能更优异,碳纤维显著增强了复合材料的力学性能,但对复合材料的耐摩擦性能影响不大;而用等离子体处理的碳纤维改善了纤维和树脂的粘附,因此显著增强了复合材料的力学性能和耐摩擦性能。J. Bijwe 等^[9]研究了短玻纤和短碳纤两种短纤,以及聚四氟乙烯(PTFE)和二硫化钼(MoS₂)两种固体润滑剂对 PESU 基复合材料耐磨损性能的影响。实验结果表明,在两种固体润滑剂中,PTFE 的改善效果比 MoS₂ 好;在两种短纤中,短碳纤维增强材料的耐摩擦表现更好。H. Hunke 等^[10]研究了纯 PTFE 和用低压等离子体修饰的 PTFE 对 PESU 树脂基复合材料力学性能和耐摩擦性能的影响。实验结果显示,用低压 NH₃ 等离子体修饰的 PTFE 制备的复合材料的磨损是 $3.42 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$,这几乎是添加纯 PTFE 制备的复合材料磨损 $5.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 的一半。

现阶段,大量的研究工作主要集中在研究耐磨改性剂对 PESU 树脂耐磨性能的影响;然而在材料实际使用过程中,材料的热稳定性、力学性能同样是制约材料应用的影响因素。笔者采用熔融共混的方式制备了 PTFE、鳞片石墨(Gr)、碳化硅(SiC)和 MoS₂ 改性的 PESU 复合材料。研究了改性剂对复

合材料热稳定性、力学性能和摩擦性能的影响,明确了各种改性剂的摩擦机理。进一步,通过改性剂复配的方式制备了兼顾力学性能和摩擦性能的复合材料,将在高温、耐磨领域具有更大的应用潜能。

1 实验部分

1.1 原材料

PESU: Visulfon C002 NC001, 熔体流动速率 75 g/10 min (360℃/10 kg), 金发科技股份有限公司;

PTFE: 平均粒径 12 μm, 索尔维公司;

Gr: 平均粒径 325 目 (44 μm), 青岛东山石墨有限公司;

SiC: 平均粒径 5 μm, 潍坊凯华碳化硅微粉有限公司;

MoS₂: 相对密度 4.80, 中山市日高润滑材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TES-40A 型, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF86/TJ 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机: BT2-FR020TEW-A50 型, 德国 Zwick 公司;

摩擦系数仪: Xforce P 型, 德国 Zwick 公司;

磨耗测试仪: TG-5223 型, 东莞市迈晟电子设备有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA 209F3 型, 德国耐驰公司;

光学显微镜: DVM6 型, 德国 Leica 公司。

1.3 试样制备

将 PESU 树脂按比例和耐磨改性剂预先在高速混合机中均匀混合, 采用双螺杆挤出机熔融共混, 然后熔体经圆形口模挤出成条, 进入水槽冷却后经切粒机造粒得到 PESU 复合材料颗粒。其中, 挤出螺杆转速为 300 r/min, 加工温度为 300~360℃。颗粒料经过注塑机加工成标准样条用于力学性能测试。同时注塑尺寸 100 mm×100 mm×4 mm 方板用于摩擦系数测试, 尺寸 300 mm×50 mm×4 mm 矩形样条用于磨耗测试。

1.4 性能测试

物理力学性能: 拉伸性能按 ISO 527-1-2012 测试, 冲击性能按 ISO 180-2000 测试, 弯曲性能按 ISO 178-2010 测试, 密度按 ISO 1183-1-2012 测试。

TG 分析: 温度范围 40 ~ 700 °C, 升温速率 10 °C / min, 氮气氛围。

摩擦性能: 摩擦系数用摩擦系数仪测试, 测试速度 150 mm/min; 磨耗采用磨耗测试仪测试, 在 2 000 N 的压力下往复摩擦 100 000 次, 速度 200 mm/s, 磨耗以摩擦前后的质量变化比来表示。

微观形貌: 将磨耗测试完成的样品摩擦面置于光学显微镜下进行观察, 同时收集磨屑并观察形态。

2 结果与讨论

2.1 耐磨改性剂对复合材料物理力学性能的影响

为了对比不同耐磨改性剂对 PESU 物理力学性能的影响, 用熔融共混法分别制备了 10% 填充的 PESU 复合材料, 其力学性能与纯 PESU 的对比如表 1 所示。可以看出, 耐磨改性剂的加入会降低材料的缺口冲击强度, 而复合材料的密度明显增加。不同的是, PESU/PTFE 与 PESU 的拉伸、弯曲性能接近; 而用 Gr, SiC 和 MoS₂ 改性时, 材料的拉伸和弯曲性能均有所提升。其中, Gr 对 PESU 的增刚效果最为明显, 复合材料的弯曲弹性模量显著增加。综合对比, PESU/Gr 复合材料的力学性能最佳。

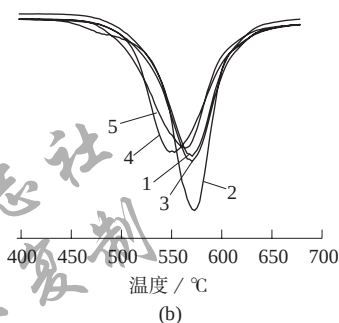
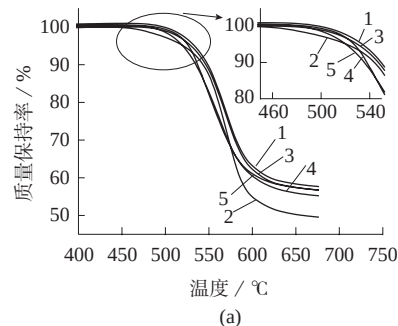
表 1 不同耐磨改性剂填充的 PESU 复合材料的物理力学性能

样品	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	密度 / (g·cm ⁻³)
纯 PESU	78	102	2 323	13	1.37
PESU/PTFE	72	102	2 284	7	1.43
PESU/Gr	80	114	4 340	6	1.45
PESU/SiC	81	116	2 747	6	1.46
PESU/MoS ₂	82	115	2 797	7	1.5

2.2 耐磨改性剂对复合材料热稳定性的影响

为了考察不同耐磨改性剂对 PESU 材料热稳定性的影响, 对纯 PESU 和耐磨改性 PESU 复合材料进行了 TG 和微分热重 (DTG) 测试, 结果如图 1 所示。从图 1a 可以看出, PESU 和 PESU/Gr 样品的初始热分解温度较高, 而 PESU/PTFE, PESU/SiC 和 PESU/MoS₂ 在较低的温度下就开始表现出热失重行为。从图 1b 的 DTG 曲线可以明显看出, PTFE, SiC 和 MoS₂ 填充的 PESU, 在较低的温度下就开始发生失重。其中, PESU/PTFE 在 450 °C 左右发生明显的重量变化, 这与 PTFE 的热分解温度低于 PESU 有关^[11]。SiC 和 MoS₂ 导致 PESU 热分解温度降低的原因可能是: (1) 在熔融挤出过程中, SiC 和 MoS₂ 这种刚性粒子会给 PESU 基体带来较强的剪切作用, 导致 PESU 降解, 从而热稳定性下降; (2) SiC 和 MoS₂ 中残存的金属及其离子会降低

PESU 的热稳定性^[12]。总之, 就对 PESU 基体树脂热稳定性的影响而言, Gr 对 PESU 的热分解行为影响较小, 复合材料表现出较高的热稳定性。



1—PESU; 2—PESU/PTFE; 3—PESU/Gr;
4—PESU/SiC; 5—PESU/MoS₂
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 1 不同耐磨润滑剂改性 PESU 的 TG 和 DTG 曲线

2.3 耐磨改性剂对复合材料摩擦性能的影响

材料的摩擦性能可以通过摩擦系数和磨耗数据来体现^[13]。表 2 列出了纯 PESU 及复合材料的静摩擦系数 (μ_s)、动摩擦系数 (μ_d) 和磨耗数据。由于磨耗测试仪器和方法的差异, 磨耗数值采用的是标准样板在摩擦前后的质量变化比。从表 2 可以看出, 在耐磨改性之前, 纯 PESU 的 μ_s , μ_d 和磨耗数值较大。在加入耐磨改性剂后, 材料的摩擦系数 (特别是 μ_d) 以及磨耗明显降低。其中, PTFE 改性的 PESU 的 μ_s 和 μ_d 数值最低, 说明 PTFE 可以显著降低材料的摩擦系数。Gr 改性 PESU 材料的摩擦系数明显降低, 但是与其它改性复合材料相比磨耗最大。这是由于 Gr 的层状结构结合力小, 在摩擦时容易产生滑移从而降低材料的摩擦系数^[14]; 但是 Gr 的质地较软, 材料的表面硬度较低, 容易发生磨损。对于 SiC, 与其它耐磨改性 PESU 相比, PESU/SiC 材料的摩擦性能并没有表现出独特的优势。这是由于 SiC 硬度大, 可以显著提升 PESU 材料的表面硬度, 从而降低摩擦系数和磨耗; 但是硬度较大的磨

粒的存在,难以在材料和摩擦副之间形成转移膜,磨损较大。恰恰相反的是, MoS_2 的层状结构可以将 MoS_2 与摩擦副接触面的摩擦转化为自身内部层状结构之间的摩擦,可以显著降低材料的磨耗^[15];因此 PESU/ MoS_2 在 4 种改性材料中的磨耗最低。

表 2 不同耐磨改性剂填充的 PESU 复合材料的摩擦性能

样品	μ_s	μ_D	磨耗 / %
PESU	0.51	0.49	21.35
PESU/PTFE	0.37	0.29	0.83
PESU/Gr	0.4	0.31	4.27
PESU/SiC	0.47	0.34	1.60
PESU/ MoS_2	0.53	0.35	0.42

聚合物摩擦材料在滑动摩擦过程的磨损主要涉及到黏着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损三种磨损机理。如果聚合物和光滑的对偶面进行摩擦试验,此时黏着磨损是主要的控制机理;当对偶面比较粗糙时,磨粒磨损则上升到主导地位;疲劳磨损则大多发生在硬质聚合物和平滑的对偶面之间的滑动摩擦体系中。图 2 和图 3 分别展示了纯 PESU 和复合材料摩擦面的表面微观形态和磨屑的微观形态。从图 2 和图 3 可以看出, PESU 和 PESU/PTFE 的摩擦面光滑平整,同时摩擦面有聚合物黏着撕裂的痕迹,同时磨屑形态以聚合物微粒为主;说明 PESU

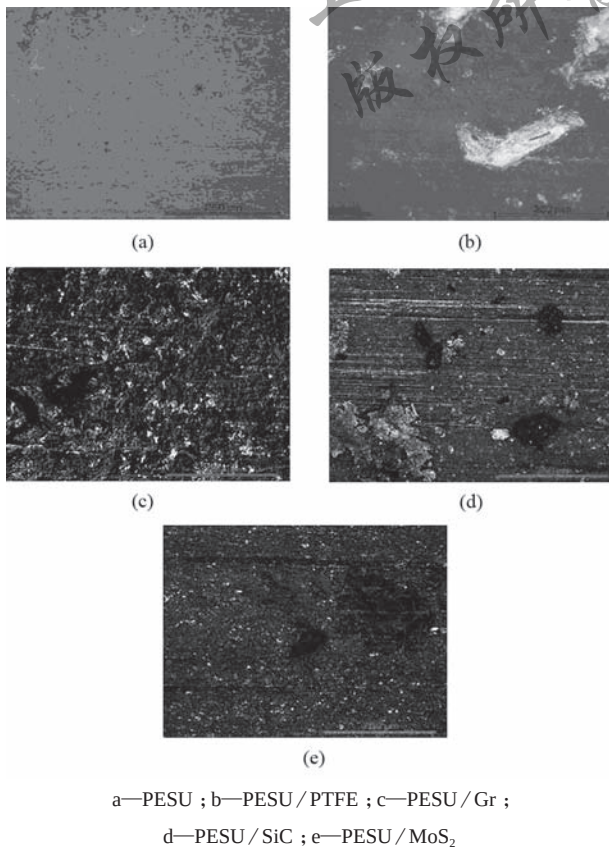
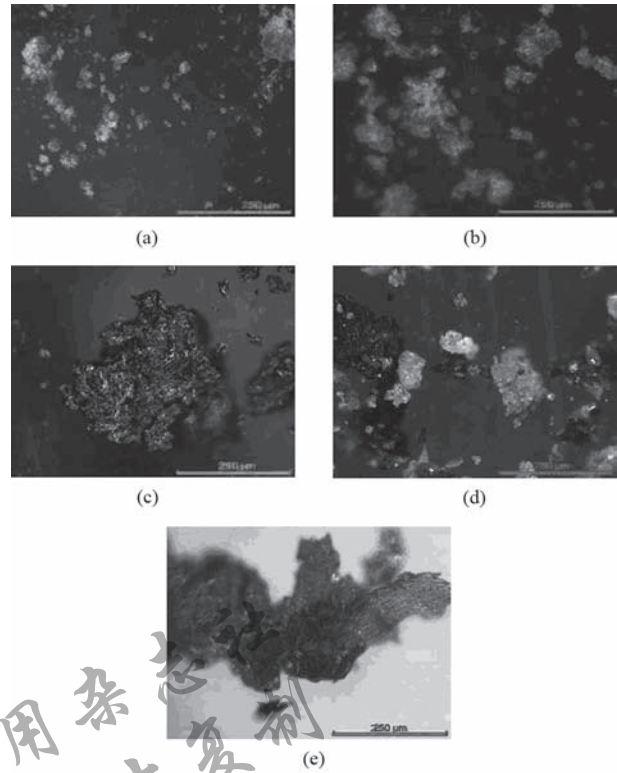


图 2 摩擦面表面形态



a—PESU ; b—PESU/PTFE ; c—PESU/Gr ;
d—PESU/SiC ; e—PESU/ MoS_2

图 3 磨屑微观形态

和 PESU/PTFE 材料的磨损以黏着磨损机理为主。对于 PESU/Gr, PESU/SiC 和 PESU/ MoS_2 材料,摩擦面出现了明显的磨粒切削后留下的沟槽,表面还有剥离的基体和填充粒子;同时磨屑尺寸较大,是聚合物和填充粒子的团聚体,说明这 3 种材料的磨损以黏着磨损和磨粒磨损为主。另外, PESU/Gr 材料摩擦表面出现大量不规则形状的凹坑(见图 2c),说明材料的磨损还伴随着疲劳磨损。

2.4 耐磨改性剂复配 PESU 复合材料的性能

上述分析结果显示每种耐磨改性剂均有优劣势: Gr 填充的复合材料力学性能和热稳定性较好, PTFE 填充的复合材料摩擦系数低, MoS_2 填充的复合材料磨耗最低。

为了满足实际应用,耐磨材料除了要求耐磨性能,对材料的力学性能的要求也越来越高。因此,通过对 PTFE, Gr 和 MoS_2 分别按照两两 1:1 的比例进行复配,得到了总填充分数 10% 的 PESU 复合材料。复合材料的力学性能和摩擦性能如表 3 所示。就力学性能而言, PESU/Gr/ MoS_2 材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量均优于纯 PESU 和其它两组复合材料,同时综合性能优于单一改性剂填充

表3 耐磨改性剂复配填充的 PESU 复合材料的力学性能和摩擦性能

样品	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /MPa	缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	密度 /(g·cm ⁻³)	μ_s	μ_D	磨耗 /%
纯 PESU	78	102	2323	13	1.37	0.51	0.49	21.35
PESU/PTFE/Gr	70	112	3305	6	1.45	0.35	0.24	0.96
PESU/PTFE/MoS ₂	77	113	2658	6	1.47	0.34	0.24	0.63
PESU/Gr/MoS ₂	83	121	3170	5	1.44	0.35	0.25	0.50

的 PESU 复合材料(见表1)。对于摩擦性能,3组耐磨改性剂复配的复合材料的动摩擦系数接近,均低于使用单一改性剂填充的材料(见表2)。另外, PESU/Gr/MoS₂ 材料的磨耗在复配体系中最小,接近于 PESU/MoS₂(见表2)。因此,综合对比,使用 Gr 和 MoS₂ 复配的复合材料的综合性能最优,兼顾了材料的力学性能和摩擦性能。

3 结论

(1) 在单一耐磨改性剂填充体系中, PESU/Gr 复合材料的综合力学性能最佳。

(2) TG 分析结果显示, Gr 对 PESU 材料的热稳定性没有明显影响, PTFE, SiC 和 MoS₂ 改性的复合材料的热稳定性均有降低。

(3) 摩擦测试结果显示, PESU/PTFE 材料的摩擦系数最低,材料的磨损以黏着磨损为主; PESU/Gr 材料的磨耗最大, PESU/SiC 材料表现中庸, PESU/MoS₂ 材料的磨耗最小,三种材料的磨损以黏着磨损和磨粒磨损为主;其中, PESU/Gr 材料还表现出明显的疲劳磨损。

(4) 通过耐磨改性剂复配得到的 PESU/Gr/MoS₂ 材料,兼顾了材料的力学性能和摩擦性能,综合性能优于单一填充的复合材料,具有更大的应用潜能。

参考文献

- [1] Friedrich K. Polymer composites for tribological applications[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1(1):3-39.
- [2] Grossman E, Gouzman I. Space environment effects on polymers in low earth orbit[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 208(9):48-57.
- [3] Thavamani P, Khastgir D K, Bhowmick A K. Development and field performance of tank track pad compounds[J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1993, 19(4):245-254.
- [4] Zhang S W. State-of-the-art of polymer tribology[J]. Tribology International, 1998, 31(1-3):49-60.
- [5] 高红军,章明秋,曹民,等.新型聚芳醚砜共聚物的制备及其性能[J].工程塑料应用,2016,44(10):1-5.
Gao Hongjun, Zhang Mingqiu, Cao Min, et al. Synthesis

and property of novel poly(aryl ether sulfone) copolymers[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):1-5.

- [6] Künkel R. Auswahl und optimierung von Kunststoffen für tribologisch beanspruchte systeme[M]. Univ:Lehrstuhl für Kunststofftechnik, 2005.
- [7] Zhu Y, Shang Y, Zhang H, et al. Friction and wear properties of poly (ether sulfone) containing perfluorocarbon end group[J]. High Performance Polymers, 2018, 30(2):247-253.
- [8] Sharma M, Bijwe J, Mitschang P. Abrasive wear studies on composites of PEEK and PESU with modified surface of carbon fabric[J]. Tribology International, 2011, 44(2):81-91.
- [9] Bijwe J, Rajesh J J, Jeyakumar A, et al. Influence of solid lubricants and fibre reinforcement on wear behaviour of polyethersulphone[J]. Tribology International, 2000, 33(10):697-706.
- [10] Hunke H, Soin N, Shah T, et al. Influence of plasma pre-treatment of polytetrafluoroethylene (PTFE) micropowders on the mechanical and tribological performance of Polyethersulfone (PESU)-PTFE composites[J]. Wear, 2015, 328:480-487.
- [11] 谢旺,孙君胜,俞鸣明,等.芳砜纶增强聚四氟乙烯复合材料的耐热性能及摩擦磨损性能[J].高分子材料科学与工程,2017, 33(2):56-61.
Xie Wang, Sun Junsheng, Yu Mingming, et al. Heat resisting and tribological properties of polysulfonamide fiber reinforced polytetrafluoroethylene composites[J]. Polymer material science and engineering, 2017, 33(2):56-61.
- [12] 苏阳.锰,铁金属及其离子对聚芳醚类聚合物热稳定性的影响[D].长春:吉林大学,2017.
Su Yang. Effect of manganese, iron and their ions on thermal stability of polyarylethers[D]. Changchun:Jilin University, 2017.
- [13] 孙大野.聚芳醚砜系列聚合物摩擦学性能研究[D].长春:吉林大学,2016.
Sun Daye. Tribological properties of poly (aryl ether sulfone) s[D]. Changchun:Jilin University, 2016.
- [14] 张欣涛.含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮共混及填充改性[D].大连:大连理工大学,2008.
Sun Xintao. Blending and filling modifacation of poly (phthalazinone ether sulfone ketone)[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2008.
- [15] 朱敏,张招柱,王坤,等.二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦学性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):232-234.
Zhu Min, Zhang Zhaozhu, Wang Kun, et al. Study on the tribological properties of polyimide composites filled with molybdenum disulfide[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2005, 21(5):232-234.