

交联型 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料的力学与摩擦学性能研究

刘龙江^{1,2} 马 勤¹ 杨宝林² 郝英杰³

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 中国神奇电碳集团, 上海 201823; 3. 山东省德州科技职业学院, 青岛 266232)

摘要 通过烧结压制成型制备了不同形貌的交联型聚苯硫醚(PPS) / 纳米 SiO₂ 复合材料, 并利用扫描电子显微镜对材料的磨损表面形貌和磨屑进行了观察和分析, 研究了不同体积分数的纳米 SiO₂ 对 PPS 复合材料力学和摩擦学性能的影响。结果表明, 纳米 SiO₂ 可以明显提高复合材料的硬度, 并明显降低复合材料的摩擦系数; 微孔形纳米 SiO₂ 比球形纳米 SiO₂ 对复合材料力学性能和摩擦磨损性能的影响更为显著, 随着纳米 SiO₂ 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。

关键词 聚苯硫醚 纳米 SiO₂ 力学性能 摩擦磨损性能

将纳米材料作为增强和改性材料用于改善聚合物的性能是目前研究聚合物基复合材料的主要方法之一。目前有关纳米 SiO₂ 粒子填充聚合物复合材料的研究还不多见。关于其力学性能的研究, 一般认为一定数量的纳米 SiO₂ 对聚合物基体有明显的增韧和增强效果, 尤其是对冲击强度的改善最为明显^[1-7]。在摩擦学研究方面, 一些研究结果肯定了纳米 SiO₂ 对提高聚合物摩擦学性能的作用^[8-11]。关于纳米 SiO₂ 填充聚苯硫醚(PPS) 复合材料的研究仅见到张文栓等^[12] 采用纳米 SiO₂ 增韧 PPS 的报道, 通过添加微量的纳米 SiO₂ 可使 PPS / 纳米 SiO₂ 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和拉伸弹性模量提高。但是, 前述研究对于纳米 SiO₂ 粒子的形貌与 PPS 力学和摩擦学性能之间的关系均没有涉及。笔者选用交联型 PPS 作为基体, 以球形和微孔形纳米 SiO₂ 为填料, 研究了此种复合材料的力学和摩擦磨损性能, 并探讨了其磨损机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PPS: 原料性能指标见表 1, 四川华拓科技有限责任公司;

表 1 PPS 原料性能指标

密度 / g · cm ⁻³	粒径 / μm	重均分子 量	数均分子 量	MFR ¹⁾ / g · (10 min) ⁻¹	熔点 / ℃
1.32	< 100	44 743	21 031	290	283

注: 1) 为熔体流动速率。

纳米 SiO₂: 原料性能指标见表 2, 山东正元纳米材料工程有限公司。

表 2 纳米 SiO₂ 原料性能指标

密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		平均粒径/nm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	纯度/%
球形	<0.18	10	160	≥ 99
微孔	<0.15	15	640	≥ 99

1.2 主要实验仪器、设备

高温摩擦磨损试验机: THT07 - 135 型, 瑞士 Csem Instrument LTD 公司;

摩擦磨损试验机: M - 2000 型, 宣化时代平衡机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM - 5600LV 型, 英国 Keveol 公司;

万能材料试验机: DY35 型, 法国 Adamel 公司;
硬度计: HD8 - 1875 型, 南京土壤仪器厂。

1.3 试样制备

将纳米 SiO₂ 粒子按一定体积分数在适量的溶剂中超声处理 10 min 后, 除去溶剂; 再将粒径为 100 μm 的 PPS 粉末在 100℃ 烘箱中干燥 60 min, 然后将 PPS 粉末与适量(体积分数 5% ~ 25%) 的经超声处理的纳米 SiO₂ 按一定体积比配料, 在球磨机中混料 100 min。在升温速率为 2.5℃ / min、烧结温度为 355℃ 下进行烧结、压制成型, 即先自由烧结并保温 30 min, 自然冷却至 240℃ 后逐渐施加压力(20 MPa) 保压 30 min 后, 自然冷却至室温, 制得样板, 再加工成标准试样, 尺寸为 30 mm × 7 mm × 6 mm, 其表面经 900[#] 砂纸打磨后, 粗糙度 Ra 为 0.52 ~ 0.88 μm。

1.4 性能测试及表征

材料的常温摩擦学性能是用 M - 2000 型摩擦磨损试验机评价的, 对偶件为 40 mm 的 45[#] 钢环(AISI1045 钢), 接触形式示于图 1。摩擦磨损试验条件为: 载荷 100 N, 转速 200 r / min, 行程 3 016 m, 室温, 干摩擦, 空气相对湿度 40%, 试样的摩擦系数平均值由实验直接给出, 材料的磨损率是用精度为

0.01 mm 的读数显微镜测量磨痕宽度, 由 (1) 式计算得到。

$$\omega = \Delta V / (S \cdot P) \quad (1)$$

式中: ω ——磨痕宽度;

ΔV —— $7 \times 2bh/3$, $h = R - (R^2 - \omega^2/4)^{0.5}$, 其中, R 为试环半径, 7 为试样宽度;

S ——滑动摩擦总行程;

P ——外加载荷。

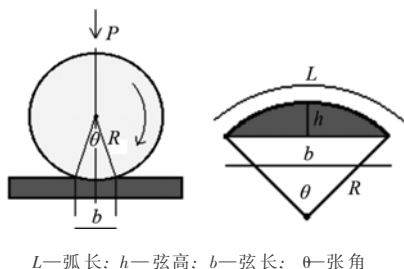


图 1 M-2000 型摩擦磨损试验机接触试样示意图

环境温度对 PPS 摩擦磨损性能的影响是用瑞士产 THT07-135 型高温摩擦磨损试验机测试的, 其接触试样的形式如图 2 所示。图 2 中, P' 为负荷, 接触形式为球-盘接触, 球为 3 mm 的 45° 钢, 盘为 PPS 试样。试验条件为: 线速度 0.43 m/s, 负荷 2 N, 摩擦半径 6 mm, 摩擦行程 500 m。用表面轮廓仪测量盘的磨损截面积, 从而计算出磨损率, 摩擦系数由试验机自动记录和处理。

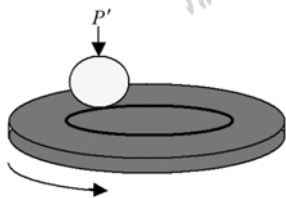


图 2 THT07-135 型高温摩擦磨损试验机接触试样示意图

材料的硬度按 GB/T 3854-1983 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试; 材料磨损表面和磨屑形貌用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 对材料力学性能的影响

图 3 给出了纳米 SiO₂ 对 PPS 复合材料硬度的影响。由图 3 可看出, 两种纳米粒子都增大了复合材料的硬度。球形纳米 SiO₂ 填充 PPS 复合材料的硬度在纳米 SiO₂ 的体积分数小于 20% 时持续增大, 当其体积分数为 20% 时达到最大值。而微孔形纳米 SiO₂ 填充 PPS 复合材料的硬度在纳米 SiO₂ 的体积分数小于 10% 之前略有增大, 在其体积分数为 10% ~ 15% 时迅速增长, 并在其体积分数为 15% 时达到最

大值。

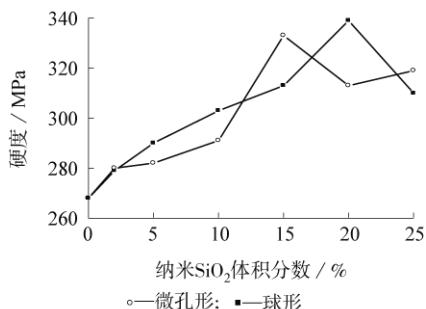


图 3 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料的硬度随纳米 SiO₂ 填充量的变化

图 4 为 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料的弯曲强度随纳米 SiO₂ 填充量的变化曲线。由图 4 可看出, 两种 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料试样的弯曲强度均有不同程度的降低。微孔形纳米 SiO₂ 填充 PPS 试样的弯曲强度降幅较小, 特别是当纳米 SiO₂ 的体积分数约为 10% 时, PPS 复合材料的弯曲强度与纯 PPS 相当; 而球形纳米 SiO₂ 填充 PPS 试样的弯曲强度降幅较大。两者比较而言, 微孔形纳米 SiO₂ 填充 PPS 试样的弯曲强度大于球形纳米 SiO₂ 填充 PPS, 说明微孔形纳米 SiO₂ 与基体的结合强度优于球形纳米 SiO₂ 与基体的结合强度, 这主要是由于微孔形纳米 SiO₂ 的比表面积较大, 且与基体的接触面积大因而结合紧密的缘故。这与张彦奇等^[1, 13] 对线性低密度聚乙烯 (LLDPE) /纳米 SiO₂、聚醚砜酮 (PPE-SUK) /纳米 SiO₂ 复合材料的研究结果一致, 即纳米 SiO₂ 的体积分数超过 5% 时, 复合材料的弯曲强度均降低。在纳米 SiO₂ 与其它树脂基复合材料的力学性能研究^[2, 5, 7, 13] 中纳米 SiO₂ 的填充量大都在 5% 以下, 所得强度的最佳点都在 3% 左右。综合所有研究结果可以得出, 仅就增强增韧而言, 纳米 SiO₂ 的填充量不宜超过 5%。

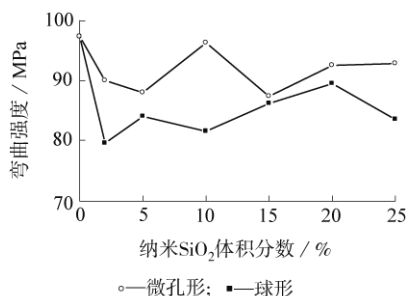


图 4 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料的弯曲强度随纳米 SiO₂ 填充量的变化

2.2 纳米 SiO₂ 对材料摩擦磨损性能的影响

图 5 示出了不同纳米 SiO₂ 含量的 PPS/纳米 SiO₂ 复合材料的摩擦系数变化趋势。由图 5 可知, 随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 两种 PPS /纳米 SiO₂ 复

合材料的摩擦系数都呈下降的趋势, 且两种纳米 SiO_2 填充 PPS 的摩擦系数均比纯 PPS 的低, 说明纳米 SiO_2 对 PPS 具有良好的减摩效果。由图 5 还可以看出, 只添加少量的纳米 SiO_2 就可以显著降低 PPS 复合材料的摩擦系数。

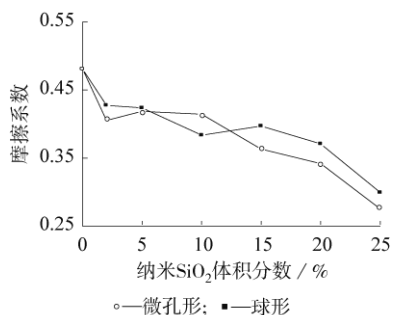


图 5 PPS/纳米 SiO_2 复合材料的摩擦系数随纳米 SiO_2 填充量的变化

图 6 为 PPS/纳米 SiO_2 复合材料的磨损率随纳米 SiO_2 填充量的变化曲线。由图 6 可以看出, 在纳米 SiO_2 的体积分数小于 10% 之前, 微孔形纳米 SiO_2 填充 PPS 复合材料的磨损率则随着纳米 SiO_2 含量的增加而增大, 而后则随着纳米 SiO_2 含量的增加而降低。而球形纳米 SiO_2 填充 PPS 复合材料的磨损率在纳米 SiO_2 的体积分数小于 20% 之前随着纳米 SiO_2 含量的增加而增大, 而后也随着纳米 SiO_2 含量的增加而降低。其它有关聚合物/纳米 SiO_2 复合材料的研究^[8-13]表明, 当纳米 SiO_2 的填充量为 5% ~ 15% 时获得了纳米(或微米) SiO_2 降低聚合物磨损率的最佳点, 但本研究中没有出现类似结果, 却发现填充如此用量的纳米 SiO_2 反而使 PPS 的磨损率增大。之所以出现这种情况可能与交联型 PPS 自身的磨损率很低有关, 同样条件下纯交联型 PPS 的磨损率比多数聚合物低, 例如纯交联型 PPS 的磨损率仅为纯 PPESUK 的 1/5。

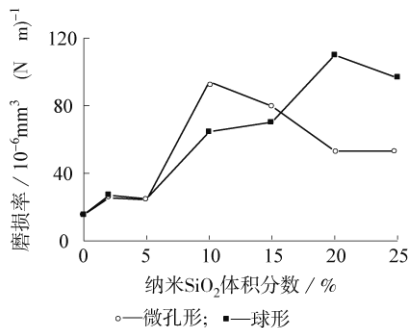
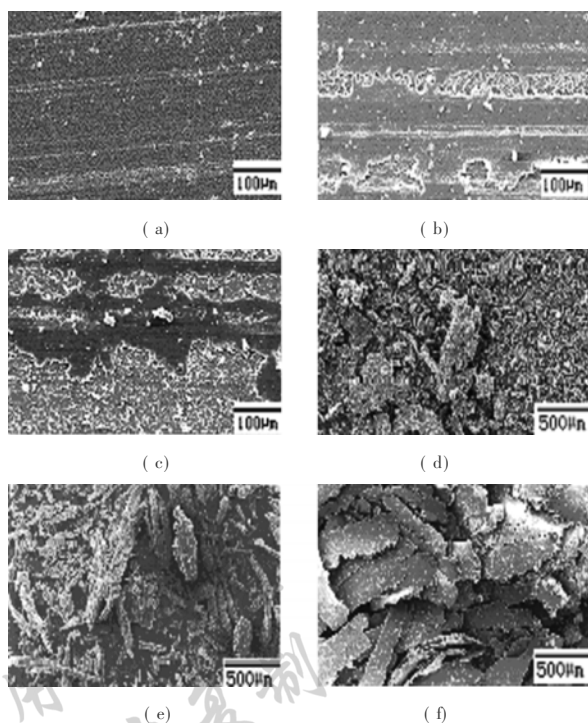


图 6 PPS/纳米 SiO_2 复合材料的磨损率随纳米 SiO_2 填充量的变化

图 7 为纯 PPS 及纳米 SiO_2 体积分数分别为 5%、25% 的 PPS/纳米 SiO_2 复合材料试样磨损表面和磨屑形貌的 SEM 照片。由图 7 可以看出, 三种试



a—纯 PPS, 磨损表面; b—含 5% 球形纳米 SiO_2 , 磨损表面;

c—含 25% 微孔形纳米 SiO_2 , 磨损表面; d—纯 PPS, 磨屑;

e—含 5% 球形纳米 SiO_2 , 磨屑; f—含 25% 微孔形纳米 SiO_2 , 磨屑

图 7 纯 PPS 及纳米 SiO_2 含量不同的 PPS/纳米 SiO_2 复合材料磨损表面和磨屑的 SEM 照片

样的摩擦磨损表面形貌存在着明显的差异, 纯 PPS 的磨损表面虽然也分布着一些轻微的划痕和深的犁沟, 但没有后两者那么明显的塑性流动痕迹, 同时纯 PPS 的磨损表面也未见到因材料大片剥落而形成的剥落坑; 5% 纳米 SiO_2 填充 PPS 试样的磨损表面塑性流动区之间有拉丝现象, 此塑性流动区相对于 25% 纳米 SiO_2 填充 PPS 试样的磨损表面塑性流动区较为完整, 由粘着或热挤出形成的剥蚀坑小; 后者的塑性流动区由于材料的大片剥落而极不完整。从图 7 还可看出, 纯 PPS 的磨屑较之 5%、25% 纳米 SiO_2 填充的 PPS 试样细碎, 后两者分别呈长条状和大的片状。这表明严重的粘着转移及纳米 SiO_2 的加入使得复合材料的摩擦热增大而导致其表面加厚, 在对偶件压力作用下软化的材料从接触表面被挤出, 这是造成后两者磨损的主要机制。而前者只是较轻微的粘着磨损。这一结果也与材料的力学性能测试结果一致, 硬质填料的加入促成了热挤出的形成。

众所周知, 转移膜的状态对摩擦学行为起着决定性的作用, 薄而均匀且与对偶件结合牢固的转移膜有利于降低材料的磨损。从本实验中可观察到纯

PPS 的摩擦对偶件转移膜薄而连续且均匀;少量纳米 SiO₂ 填充 PPS 复合材料的转移膜虽然也薄,但有较深的周向划痕,说明除了粘着转移外,磨粒磨损也存在,其原因可能由于纳米 SiO₂ 自身的硬度太大加之摩擦热的存在所致,划痕的存在加大了材料的磨损;纳米 SiO₂ 填充量多的 PPS 复合材料的转移膜较厚,该转移膜与对偶件表面的结合力较弱,因而在摩擦剪切力作用下极易脱落,使得磨损率变大,发生了较严重的粘着转移磨损。

3 结论

(1) 微孔形纳米 SiO₂ 与球形纳米 SiO₂ 相比,无论是对复合材料的力学性能还是对其摩擦磨损性能的影响更为显著,在实验条件和结果相同的情况下所需微孔形纳米 SiO₂ 的体积分数远小于球形纳米 SiO₂。

(2) 纳米 SiO₂ 可明显提高 PPS 复合材料的硬度,对其弯曲强度的影响不明显。

(3) 在干摩擦条件下,纳米 SiO₂ 可明显降低 PPS 复合材料的摩擦系数,但会加大其磨损率。

(4) 交联型 PPS 的磨损是较轻微的粘着磨损;而其纳米 SiO₂ 复合材料的主要磨损机制由粘着转移和磨粒磨损向严重的粘着转移和热挤出转化。

参考文献

[1] 张彦奇,华幼卿. LLDPE/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能和光学性能研究[J]. 高分子学报,2003(5):683-687.

- [2] 陈兴明,柯劲,朱世富,等.聚丙烯基纳米 SiO₂ 复合材料性能研究[J]. 武汉理工大学学报,2003,25(11):811-814.
- [3] 郑亚萍,宁荣昌. 纳米 SiO₂ /环氧树脂复合材料性能研究[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(5):148-154.
- [4] 吴春蕾,章明秋,容敏智. 纳米 SiO₂ 表面接枝聚合改性及其聚丙烯基复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报,2002,19(6):61-67.
- [5] 郑亚萍. 纳米 SiO₂ 对环氧树脂浇铸体性能的影响[J]. 西北工业大学学报,2002,20(3):492-496.
- [6] 田满红,郭少云. 纳米 SiO₂ 增强增韧聚氯乙烯复合材料的研究[J]. 聚氯乙烯,2003(1):26-32.
- [7] 魏珊珊,张平,王霞瑜. 尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料力学性能研究[J]. 湘潭大学自然科学学报,2002,24(4):42-44.
- [8] Shao Xin, Tian Jun, Liu Weimin, et al. Tribological properties of SiO₂ nanoparticle filled-phthalazine ether sulfone/phthalazine ether ketone(50/50mol%) copolymer composites[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 2136-2144.
- [9] 齐陈泽,高辉,阎逢元,等. 环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料摩擦学性能与正电子湮没谱的研究[J]. 工程塑料应用,2003,31(5):37-40.
- [10] 邵鑫,田军,刘维民. 纳米 SiO₂ 对聚醚砜复合材料摩擦学性能的影响[J]. 塑料工程,2002(2):38-42.
- [11] 何春霞. 不同纳米材料与石墨混合填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报,2002,19(6):111-115.
- [12] 张文栓,罗运军,宋海香,等. 纳米 SiO₂ 改性聚苯硫醚力学性能的研究[J]. 工程塑料应用,2003,31(8):4-6.
- [13] 邵鑫. 纳米氧化物颗粒填充聚醚砜复合材料摩擦学性能的研究[D]. 兰州:中国科学院兰州化学物理研究所,2002:45-46.

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES AND TRIBOLOGICAL BEHAVIORS OF CROSSLINKED PPS/NANO-SiO₂ COMPOSITE

Liu Longjiang^{1,2}, Ma Qin¹, Yang Baolin², Hao Yingjie³

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. China Magical Carbon Group, Co. Ltd., Shanghai 201823, China;

3. Technological Vocational College of Dezhou, Shandong Province, Qingdao 266232, China)

ABSTRACT Crosslinked polyphenylene sulfide (PPS) /nano-SiO₂ composites of different appearances were prepared by heat pressing. SEM was used to observe and analyze the friction surface and abrasive dust of the composites. The effects of different volume fraction of nano-SiO₂ on the mechanical properties and tribological behaviors of composites were studied. The results showed that the rigidity of composites was increased and the frictional coefficient was decreased markedly by adding nano-SiO₂. Micropore nano-SiO₂ had more marked effects on the mechanical properties and tribological behaviors of composites than global nano-SiO₂. With the increase of nano-SiO₂ content, the abrasion mechanism of composites transformed from sticking friction to sticking transfer and hot extrusion.

KEYWORDS polyphenylene sulfide, nano-SiO₂, mechanical property, frictional wear behavior

聚酰胺基纳米复合材料

Nycoa 公司开发出一种商品名为 NanoTuff 的聚酰胺基纳米复合材料。据介绍,新材料具有很高的设计灵活性。它与常规的玻纤增强聚酰胺材料相比,最大特点是能够生产出

具有更高表面性能的、更轻的制品,而且具有很好的加工和力学特性及快速的循环时间。新材料可以通过热成型、挤出成型或吹塑成型等工艺进行加工。可应用于医用胶管、电缆护套、软管、体育用品、挤制型材等领域。(Specialchem)