

PPESK/TK/石墨复合材料的摩擦磨损性能研究

王 燕 廖功雄 蹇锡高 王海连 郑 亮

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

摘要 以含二氮杂萘联苯型聚醚砜酮(PPESK)树脂为基体, 以石墨和钛酸钾晶须(TK)为填料, 采用物理混合、热压模塑的方法制备了 PPESK/TK/石墨复合材料。研究了石墨和 TK 含量对复合材料摩擦磨损性能的影响, 利用扫描电镜观察了磨面的形貌。结果表明, 石墨和 TK 均能显著改善聚合物材料的摩擦磨损性能, 并具有明显的协同作用。石墨对降低材料的摩擦系数起主导作用, 仅以石墨为填料, 材料的摩擦系数可降低至纯树脂的 1/3; 而 TK 对复合材料的磨损性能起到了明显的改善作用, 当 TK 和石墨比例为 3:1 时, 材料的磨损率可降至最低, 比纯树脂降低了两个数量级。扫描电镜观察结果表明材料的磨损机理主要为磨粒磨损、粘着磨损和轻微的疲劳磨损。

关键词 二氮杂萘酮 聚醚砜酮 摩擦性能 钛酸钾晶须 石墨

含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPESK)是大连理工大学在国家“八五”、“九五”重点科技攻关项目基础上开发的高性能特种工程塑料, 为国际首创, 处于国际领先水平。该材料除了具有优异的综合性能外, 最突出的特点是耐高温($T_g = 260 \sim 305^\circ\text{C}$), 可溶于一般的有机溶剂, 应用前景非常广阔。但是由于纯 PPESK 的摩擦系数较大, 磨损率较高, 使得其在耐磨材料领域中的应用受到限制^[1,2]。笔者用石墨和钛酸钾晶须(TK)填充 PPESK 制备复合材料, 期望能通过它们的协同作用来提高复合材料的摩擦磨损性能, 主要讨论了不同含量的 TK 和石墨对 PPESK 基复合材料摩擦磨损性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

PPESK: S/K = 1, $[\eta] = 0.57 \text{ dL/g}$ (25°C , 溶剂为 CHCl_3), 自制;

TK: 沈阳金建短纤维复合材料有限公司;

胶体石墨: 粒径 $4 \mu\text{m}$, 上海胶体化工厂。

1.2 仪器与设备

摩擦磨损试验机: MM-200 型, 宣化材料试验机厂;

万能试验机: AG-2000A 型, 日本岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

用水作介质将 PPESK、石墨、TK 按所需比例制备成预混物, 然后将充分干燥后的预混物在 384°C 、28 MPa 下热压成型, 制成标准试样。

1.4 性能测试

摩擦磨损性能按照 GB/T 3960-1983 测试。试

验条件为: 室温 $20 \sim 25^\circ\text{C}$, 大气中干摩擦, 载荷为 100 N, 对偶环转速为 200 r/min (0.43 m/s), 摩擦时间为 60 min。每次试验之前, 试样和对偶件均经丙酮清洗并晾干。

其摩擦系数计算见式(1):

$$\mu = Q/P = T/(P \cdot R) \quad (1)$$

式中: μ ——摩擦系数;

Q ——摩擦力, N;

P ——试样所承受垂直负荷, N;

T ——摩擦力矩, $\text{N} \cdot \text{cm}$;

R ——钢轮半径, cm。

其磨损率计算见式(2):

$$K = \Delta \mu / (P \cdot V) \quad (2)$$

式中: K ——磨损率, $\text{m}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$;

P ——试样所承受垂直负荷, N;

V ——线速度, m/min;

$\Delta \mu$ ——磨损体积, m^3 / min 。

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试。

利用 SEM 观察试样磨损表面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的弯曲强度

图1为石墨和TK填料总含量不同和不同含量的TK对复合材料弯曲强度的影响。由图1可以看出, PPESK/TK/石墨复合材料的弯曲强度随着填料TK和石墨总含量的增加而逐渐降低, 说明复合材料的弯曲强度总体上是由树脂基体来决定的。当填料总含量一定时, 随石墨在填料中含量的增加, 弯曲强度有所降低, 这主要是由于石墨与基体树脂的界面作用力弱、石墨容易团聚、在基体中分散不均匀引起

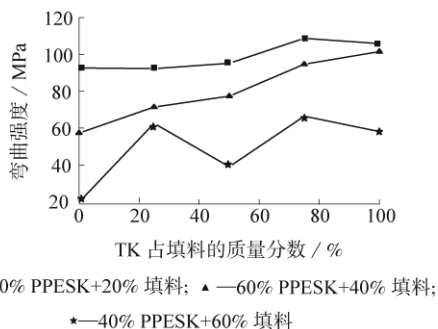
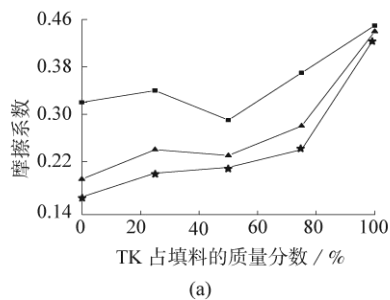


图1 填料中不同含量 TK 对复合材料弯曲强度的影响

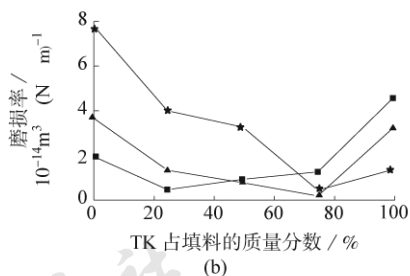
应力集中所造成的。由图 1 还可以看出, 填料总含量为 20% 和 40% 时弯曲强度的变化趋势相似, 均随着石墨在填料中含量的减小而提高, 随着 TK 在填料中含量的增加而缓慢上升。这主要是由于 TK 具有很高的强度, 能有效地阻止微裂纹的扩展, TK 较高的长径比对微裂纹也能起到桥接和改变微裂纹扩展路径的作用。当 PPESK 含量较高时, 在树脂基体内有足够的 TK 抵抗微裂纹的扩展, 因此使得复合材料的弯曲强度呈上升趋势^[3,4]。当填料总含量为 60% 时, 复合材料弯曲强度的变化则不同, 甚至出现了弯曲强度随着 TK 在填料中含量的增加而下降的趋势。这是因为相对于基体树脂来说, TK 过多, 没有足够的树脂来润湿, 同时相对较多的 TK 在树脂中均匀分散比较困难, 造成复合材料的缺陷增多, 并且试验所用的 TK 均未进行任何表面处理。若能进一步对 TK 进行表面处理, 改善 TK 的团聚现象, 则能提高树脂对 TK 的浸润性, 减少复合材料的缺陷, 从而有效地提高复合材料的弯曲强度。

2.2 复合材料的摩擦磨损性能

图 2 为石墨和 TK 填料总含量不同和不同含量的 TK 对复合材料摩擦磨损性能的影响。由图 2 可以看出, 随着复合材料中填料总含量的增加, 复合材料的摩擦系数呈明显的下降趋势, 而复合材料的磨损率则总体上呈上升趋势。当填料为单一石墨时, 复合材料的摩擦系数随着石墨含量的增加而迅速减小, 甚至降至纯树脂的 1/3 以下(纯树脂的摩擦系数为 0.58), 磨损率却急剧上升; 而当填料为单一 TK 时, TK 含量对复合材料的摩擦系数影响并不十分明显, 磨损率却随着 TK 含量的增加而下降。由此说明复合材料的摩擦性能主要是由摩擦系数较低的石墨来决定的, 石墨的加入使复合材料与摩擦副的摩擦主要发生在所形成的固体润滑膜层间, 因而随石墨含量的增加复合材料的摩擦系数不断下降, 由于石墨颗粒极易脱落, 因此造成了磨损率的升高。



(a)



(b)

■—80% PPESK+20% 填料; ▲—60% PPESK+40% 填料;
★—40% PPESK+60% 填料
a—摩擦系数; b—磨损率

图2 填料中不同含量 TK 对复合材料摩擦磨损性能的影响

由图 2 还可以看出, 当填料中同时存在石墨和 TK 时, 摩擦系数随着 TK 在填料中含量的增加(即石墨含量的降低)总体上呈上升趋势, 磨损率则呈先下降后上升的趋势, 特别是当填料中 TK 和石墨的比例约为 3:1 时, 磨损率降至最低, 比纯树脂降低了两个数量级[纯树脂磨损率为 $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$]。这是由于 TK 与基体之间具有较好的粘结性, 使石墨在基体上的附着力增加, 防止了在摩擦磨损过程中石墨颗粒脱落^[5], 从而限制了磨粒磨损的发生, 结果使得疲劳磨损的特征相比之下比较明显, 这说明 TK 可以增强复合材料抵抗犁削和磨粒磨损的能力, 同时也可以改善基体的严重粘着现象^[6], 因此使复合材料的耐磨性能得到了提高, 这进一步表明石墨和 TK 的协同作用对复合材料耐磨性能的提高起到了至关重要的作用。虽然 TK 与基体之间有良好的粘结性, 但这是相对于石墨来说的, 过量的 TK 反而使复合材料的磨损率又有所升高。而且, 随着石墨含量的增加、TK 含量的减少, 少量的 TK 不能充分提高相对过量的石墨颗粒在基体上的附着力, 以致在以后的磨损过程中, 石墨颗粒发生脱落, 造成磨粒磨损的发生, 导致磨损率上升。因此, 只有当 TK 和石墨在适当的比例时才能起到明显提高复合材料的摩擦磨损性能的作用。

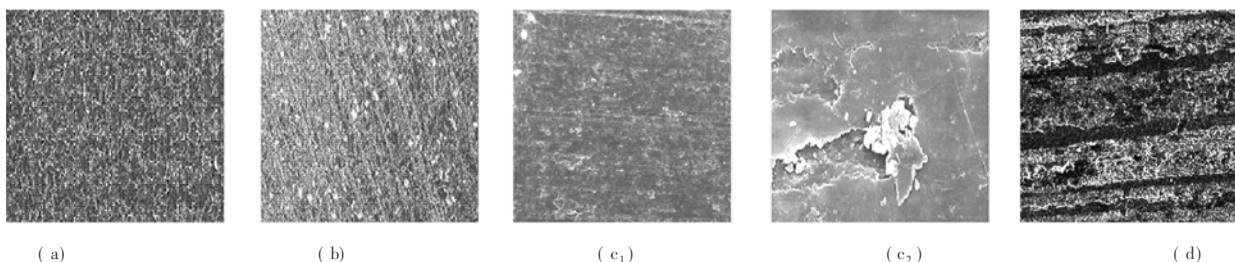
2.3 复合材料磨损表面形貌观察

图 3 是填料总含量为 40% 时, TK 含量不同的

复合材料磨损表面的 SEM 形貌照片。

由图 3a 可以看出, 当不含 TK 时, 复合材料的

磨损机理表现为严重的粘着磨损, 在反复的摩擦作用下, 形成片状磨屑而脱落造成较高的磨损率。由



a—60% PPESK + 40% 石墨, 放大 35 倍; b—60% PPESK + 20% TK + 20% 石墨, 放大 35 倍;

c₁—60% PPESK + 30% TK + 10% 石墨, 放大 35 倍; c₂—配比同 c₁, 放大 1500 倍; d—60% PPESK + 40% TK, 放大 35 倍

图 3 复合材料磨损表面的 SEM 形貌照片

图 3b 可看出, 当 TK 含量较高时, 磨损表面出现了轻微的犁沟, 但犁沟较浅, 磨痕宽度较小, 这是由于 TK 的加入使复合材料的磨损由粘着磨损变为轻微的磨粒磨损。由图 3c₁、图 3c₂ 可以看出, TK 含量的进一步增加使石墨与树脂基体的结合力增强, 进而使得 TK 和石墨的协同作用得到了较为充分的发挥, 磨损表面仅存在少量刚形成的片状磨屑, 并且存在着一些裂缝, 这说明此时复合材料的磨损为轻微的疲劳磨损, 因而使磨损率降低。由图 3d 可看出, 随着 TK 含量的继续增加, 磨损表面上的犁沟变深, 磨痕宽度变大, 使复合材料的磨损变为纯粹的磨粒磨损, 犁削作用加强, 因而磨损率增大^[7,8]。这和图 2b 是基本吻合的。

3 结论

(1) TK 和石墨的协同作用可以显著提高复合材料的摩擦磨损性能, 可以使摩擦系数降至纯树脂的 1/3 以下, 磨损率可以降低两个数量级。

(2) TK 在一定程度上可以改善复合材料的弯曲强度。

参考文献

- 1 曲敏杰, 蹇锡高, 兰建武, 等. PPESK/ABS 共混物流变性能的研究. 工程塑料应用, 2003, 31(6): 22
- 2 刘少琼, 张军, 蹇锡高. 聚醚砜树脂基摩擦材料的性能研究. 工程塑料应用, 2000, 28(2): 6
- 3 Xu H H, Martin T A, Antonucci J M, et al. Ceramic whisker reinforcement of dental resin composites. J Dent Res, 1999, 78(2): 706
- 4 Xu H H. Whisker-reinforced heat-cured dental resin composites effects of filler level and heat-cure temperature and time. J Dent Res, 2000, 79(6): 1392
- 5 刘育, 李长生, 朱成顺. 钛酸钾晶须对石墨-硼酸系固体润滑膜摩擦磨损性能的影响. 摩擦学学报, 2004, 24(2): 101
- 6 胡晓兰, 梁国正. 偶联剂对钛酸钾晶须/双马来酞亚胺树脂摩擦磨损性能的影响. 高分子学报, 2004(6): 844
- 7 高彩桥, 刘家浚. 材料的粘着磨损和疲劳磨损. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- 8 刘家浚. 材料的磨损原理及其耐磨性. 北京: 清华大学出版社, 1993.

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PPESK/TK/GRAPHITE COMPOSITES

Wang Yan, Liao Gongxiong, Jian Xigao, Wang Hailian, Zheng Liang

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT A novel high temperature resistant poly(phthalazone ether sulfone ketone) (PPESK) composite filled with graphite and potassium titanate whisker (TK) was prepared by physical blending and hot press moulding method. Influence of fillers content on the friction and wear property was discussed, and the SEM was used to study the wear mechanism. The results showed that the adding of the fillers could markedly improve tribological properties of the PPESK and reveal reciprocal effects. Graphite content had a crucial effect on lowering the friction coefficient of material when filler was made of simple graphite, the friction coefficients could reduce to one third of PPESK. And TK had obvious function on the wear properties of composites. As the ratio of TK and graphite increased to 3/1, the wear rate fell to the least value, having reduced to one percent of PPESK. And the SEM indicated that the wear mechanisms were mainly abrasive wear and adhesive wear including light fatigue wear.

KEYWORDS phthalazone, poly(ether sulfone ketone), tribological properties, potassium titanate whisker, graphite