

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.027

聚醚醚酮耐磨改性研究进展

程芳伟^{1,2}, 姜其斌², 张志军²

(1. 湖南工业大学, 湖南株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要: 综述了聚醚醚酮(PEEK)耐磨改性技术的研究进展,包括纤维及晶须增强、纳米粒子填充及共混等技术,并提出了 PEEK 耐磨改性的发展方向。

关键词: 聚醚醚酮; 耐磨改性; 纤维; 晶须; 粒子; 共混

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0126-04

Research Progress on Wear-Resisting Modification of PEEK

Cheng Fangwei^{1,2}, Jiang Qibin², Zhang Zhijun²

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Research progress on wear-resisting modification of PEEK was summarized. Its wear-resisting modification including fiber and whisker reinforcing, nano particle filling, blending were introduced. The development trend of wear-resisting modification of PEEK was also proposed.

Keywords: PEEK; wear-resisting modification; fiber; whisker; nano particle; blending

聚醚醚酮(PEEK)是一种半结晶性芳香族热塑性特种工程塑料,由英国 ICI 公司在 1977 年开发成功并于 1980 年正式生产。由于 PEEK 大分子链上含有刚性的苯环、柔性的醚键、用于提高分子间作用力的羰基以及规整的结构^[1],因而与其它传统工程塑料相比,具有优良的力学性能和尺寸稳定性,即使在高温下仍能保持良好的性能,耐热性能比其它工程塑料普遍高出至少近 50℃^[2],耐老化性能好,耐腐蚀性能优异,除浓硫酸外,几乎能够耐所有的化学药品。除此之外,它还具有耐辐射、自身阻燃性好、耐磨性高等特点^[3],正是由于这些优异的特性,使得 PEEK 在汽车、航空、航天、化工、医疗设备、电子电器等领域得到广泛应用,并且随着科技的进步,其应用领域正在逐步拓宽。

尽管 PEEK 有许多优异特性,但也存在着严重的由于摩擦作用而导致的磨损损失,这种磨损损失不仅缩短了机械设备的使用寿命,而且一些先进的机械设备无法应用^[4]。由于 PEEK 难以满足不同的使用要求,因此对 PEEK 的耐磨改性成为现阶段国内外研究的热点之一,研究的主要手段有纤维及晶须增强、纳米粒子填充、共混等技术,不但可以大大降低 PEEK 的使用成本,还能显著改善 PEEK 的成型加工和使用性能,提高其综合性能。

1 纤维及晶须增强

由于玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)以及各种晶须与 PEEK 有良好的亲和性,因此可作为填料增强 PEEK,从而制成高性能复合材料^[5]。在 PEEK 中加入 GF 或 CF,可显著提

高复合材料的拉伸强度和弯曲强度;加入晶须,可大幅度提高复合材料的硬度、刚性及尺寸稳定性。

1.1 纤维增强

李皓^[6]采用模压成型工艺研究了短 CF 增强 PEEK 复合材料的摩擦学行为。首先将预浸料放入模具中,置于 400℃ 的炉中加热并对材料施以 10 MPa 的压力,压实后,降温、冷却、成型。将纯 PEEK 与复合材料的性能进行对比,结果表明,纯 PEEK 的摩擦系数随时间的延长先增大而后趋于稳定,而复合材料的摩擦系数却随时间的延长而降低,且复合材料的摩擦系数和磨损率均低于纯 PEEK。

M. Sharma 等^[7]通过等离子体改性 CF 来提高复合材料的力学性能及摩擦性能。等离子体处理 CF 表面,相对于传统方法如溶液浸渍法,能提高 CF 和 PEEK 基体界面的粘结强度,改善磨损性能。CF 未经等离子体处理时,PEEK/CF 复合材料的摩擦系数为 0.12~0.21;CF 经过等离子体处理后,PEEK/CF 复合材料的摩擦系数降低了 5%,力学性能得到进一步提高。

摩擦介质对纤维增强 PEEK 复合材料的摩擦磨损性能有一定的影响。金属在海水中易受腐蚀,而 PEEK 由于具有优良的耐腐蚀性能可以成为代替金属的材料。Chen Beibei 等^[8]利用热压成型技术制备了 CF 体积分数分别为 10%, 20%, 30% 的 PEEK/CF 复合材料,并研究了在海水润滑条

联系人:程芳伟,硕士,主要从事 PEEK 耐磨改性课题研究

收稿日期:2013-10-22

件下, PEEK/CF 复合材料的摩擦学行为。实验发现, 随着 CF 含量及施加载荷的增加, 复合材料的摩擦系数随之增大。这是由于随着 CF 含量的增加, 复合材料的表面粗糙度随之增大, 从而导致海水的润滑效果变差; 另一方面, 随着施加的载荷的增加, 使滑动时水膜的形成和保持变得困难。由于 CF 的补强效果, 使复合材料的磨损率降低, 当 CF 的体积分数为 10% 时, PEEK/CF 复合材料具有最佳的耐磨性, 在 600 N 的载荷下, 磨损率只有 $3.23 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 表明 PEEK/CF 复合材料是一种有前途的海洋运输材料。

摩擦载荷和频率对纤维增强 PEEK 复合材料的耐摩擦磨损性能和力学性能都有一定的影响。李恩重等^[9]对质量分数为 30% 的短切 GF 增强 PEEK 复合材料的摩擦性能进行研究, 在室温条件下, 利用球盘式摩擦磨损试验机进行干摩擦磨损实验, 考察了载荷和频率对复合材料摩擦系数及磨损量的影响, 并分析了摩擦实验前后的微观形貌及热性能变化。结果表明, 随着载荷和频率的增加, 复合材料的摩擦系数和磨损量逐渐增大并趋于稳定; 通过 SEM 对复合材料的微观结构分析显示, GF 与 PEEK 的界面结合紧密, GF 的加入阻断了 PEEK 从复合材料磨损表面剥落, 并且使复合材料的热分解温度比纯 PEEK 提高了 75℃。

1.2 晶须增强

晶须是一种纤维状单晶体, 长径比通常在 10~100 之间, 在目前所知的增强体中, 晶须是强度最高且性能最优的复合材料增强体之一。自其被发现以来, 晶须的潜在应用价值得到了科研人员的广泛关注^[10]。

Ma N 等^[11]利用挤出混炼和注射成型制备了短 CF 及钛酸钾晶须 (PTW) 增强 PEEK 复合材料, 并在干滑动条件下, 研究了复合材料的摩擦磨损行为。研究发现, 应用载荷对复合材料的摩擦行为有很大影响, 随着载荷的增加, 复合材料的摩擦系数降低, 在短 CF 含量较高的情况下, 复合材料表现出卓越的摩擦学特性, 但是在高载荷下磨损会增加; 在 PEEK/短 CF 复合材料中加入少量 PTW, 复合材料在高载荷下仍能保持较好的耐磨性能。

林有希等^[12]利用热压成型法制备了 CaCO_3 晶须和聚四氟乙烯 (PTFE) 填充 PEEK 自润滑复合材料, 研究了干摩擦条件下复合材料和 45# 钢环配副的摩擦磨损性能, 并与纯 PEEK 进行了比较。结果表明, CaCO_3 晶须和 PTFE 明显改善复合材料的减摩、耐磨和承载性能, 其摩擦系数比纯 PEEK 降低约 1/2, 耐磨性提高 27 倍; 摩擦稳定性显著提高, 极限承载能力比纯 PEEK 提高 1 倍以上。 CaCO_3 晶须降低了复合材料摩擦表面的粘着、犁削和热变形; PTFE 有助于复合材料在对偶表面形成连续、均匀的转移膜。自润滑复合材料的磨损机制主要是轻微的粘着和疲劳磨损。

Wang Huaiyuan 等^[13]研究了 PTW 增强 PEEK 复合材料在碱、水和干燥情况下的耐磨性能, 并通过 SEM 和光学显微镜考察了不同润滑情况下的磨损机制。结果表明, PTW 的加入可以明显提高复合材料的耐磨性能并且降低摩擦系数。只有当 PTW 的质量分数大于 35% 时, 复合材料的耐磨性能才会恶化。在载荷为 200 N、滑行速度为 1.4 m/s 的条件下, 测试了复合材料在不同介质中的摩擦系数。结果表明, 复合材料的摩擦系数在水溶液中最高, 而在碱性溶液条件下最低。

2 纳米粒子填充

由于纳米粒子具有优异的力学性能以及表面活性, 将纳米粒子填充到 PEEK 中, 可以显著改善复合材料的力学性能和摩擦性能。

彭旭东等^[14]以热压成型法制备了纳米 Al_2O_3 与 PTFE 填充 PEEK 复合材料, 利用自制销盘摩擦磨损试验机, 研究了干摩擦条件下复合材料的摩擦行为。结果表明, 当纳米 Al_2O_3 的质量分数为 5%~7% 时, 复合材料的摩擦系数和比磨损率最低, 并且随着外加载荷的变化, 摩擦系数呈现出一定的变化规律。

S. Mandal 等^[15]研究了纳米钛酸钡与聚醚砜 (PESU) 填充 PEEK 复合材料的力学性能和热性能。实验结果表明, 当 PEEK 与 PESU 的质量比达到 75:25 时, 复合材料的热性能和力学性能达到最优; 用双螺杆挤出机将纳米钛酸钡粒子混入复合材料中, 发现纳米钛酸钡的质量分数为 2%~6% 时, 复合材料的力学性能最好。

R. K. Goyal 等^[16]在 PEEK 中分别添加氮化铝纳米粒子和微细粒子, 制备复合材料, 研究并对比了两种氮化铝粒子对复合材料耐磨性能的影响。结果表明, 在 PEEK 中添加质量分数为 20% 的氮化铝微细粒子或质量分数为 30% 的氮化铝纳米粒子, 都能使复合材料的耐磨性能达到最佳。但是再继续增加粒子的含量, 耐磨性能会恶化。这是因为纳米粒子含量过高时, 在复合材料体系中不能很好地分散, 进而在基体中发生团聚, 使复合材料的性能下降。研究还发现, 复合材料耐磨性能的改善主要归因于粒子与基体之间的转移膜。

王林等^[17]以 CaCl_2 和 H_3PO_4 为先驱体, 在 150℃、pH 值为 9~10 的条件下, 水热 4 h 制得了纳米 HA 粉体。采用注射成型法, 将纳米 HA 粉体与 PEEK 复合制备出 PEEK/纳米 HA 生物复合材料, 并检测了复合材料的性能。研究发现, 采用纳米 HA 粉体与 PEEK 复合制备的生物复合材料的性能与纳米 HA 的含量、加工工艺关系密切。随着纳米 HA 含量的增加, 复合材料的硬度增大; 在纳米 HA 体积分数为 0~5% 范围内, 复合材料的拉伸强度随纳米 HA 体积分数的

增加而提高,当纳米 HA 体积分数超过 5% 后,拉伸强度随纳米 HA 体积分数的增加而下降;同时研究发现,热处理可以改善复合材料的性能。

V. Balaji 等^[18]研究了质量分数为 0~30% 的纳米 Si_3N_4 粒子填充 PEEK 复合材料的结晶形态及摩擦行为。研究发现,当纳米 Si_3N_4 粒子的质量分数小于 2.5% 时,复合材料的结晶度随着纳米 Si_3N_4 粒子质量分数的增加而增大,但是之后随着纳米 Si_3N_4 粒子的增加,结晶度会下降。这是因为纳米 Si_3N_4 粒子的增加阻碍了 PEEK 链的排序。当纳米 Si_3N_4 粒子的质量分数为 2.5% 时,复合材料的磨损率显著降低,当纳米 Si_3N_4 粒子的质量分数为 10% 时,复合材料的磨损率最低。复合材料的摩擦系数比纯 PEEK 高,其原因是纳米 Si_3N_4 粒子在复合材料中团聚。

3 共混

汪怀远等^[19]采用模压-滤取和高温真空熔渍工艺,制备了 PEEK/PTFE/活性碳纤维 (ACF) 自润滑复合材料。考察了 ACF、微米级造孔剂 NaCl 含量及载荷对其摩擦性能的影响。结果表明,当载荷为 200 N、ACF 质量分数为 8%、NaCl 质量分数为 30%、PTFE 质量分数为 20% 时,复合材料的摩擦系数和磨损率最低,摩擦系数为 0.025 9,磨损率为 $5.26 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,与普通 CF 增强 PEEK 复合材料相比,摩擦系数减小 86%,耐磨性提高了 16 倍。

毕俊等^[20]利用可熔融共聚氟树脂与 PEEK 共混,通过注塑成型制备了 PEEK/共聚氟树脂共混物,并与 PEEK/PTFE 共混物进行了比较。当共聚氟树脂或 PTFE 的质量分数为 20% 时,通过 SEM 图观察发现,分散相共聚氟树脂在基体 PEEK 中的分散均匀,粒径均一,而 PTFE 的分散不均匀,粒径大小也不一。在 100 N 和 200 N 载荷下,PEEK/共聚氟树脂共混物的摩擦系数分别为 0.11、0.1 而同等条件下 PEEK/PTFE 共混物的摩擦系数分别为 0.19、0.13,PEEK/共聚氟树脂共混物的摩擦系数降低。

Chen Jianbing 等^[21]研究了不同质量比的 PEEK/聚醚(酰)亚胺(PEI)/PESU 合金的结晶性能及摩擦性能。结果发现,合金的结晶度比纯 PEEK 提高 35.81% 以上,尤其当 PEEK、PEI、PES 的质量比为 60:30:10 时,结晶度提高 37.76%。复合材料的耐磨性能也得到提高,摩擦系数较纯 PEEK 提高 0.2~0.3。

王枫等^[22]探讨了用于制作轴承保持架的 PEEK/CF/PTFE/石墨复合材料的注塑成型工艺,首先将原材料置于 150℃ 下的空气循环炉中干燥 3 h,并在不同的料筒温度下注塑成型。结果发现,复合材料的加工性能受料筒温度影响很大,当料筒温度过低时,熔体流动性变差,导致制品不易成型;当料筒温度过高时,制品表面会产生凹陷现象,制品的拉

伸强度降低。料筒温度在 390℃ 左右时,注塑成型的制品的性能最好。注塑成型的喷嘴宜采用敞口式,这样不会产生熔体流动死角;为了保证制品的耐磨性能和力学性能,注塑压力通常为 80~100 MPa。注射成型制品的摩擦系数小,润滑性能可与 PTFE 相媲美;磨损量小,耐磨性能与聚酰亚胺相当。

4 结语

虽然对 PEEK 耐磨改性的研究已取得较大进展,但是与实际需求还存在着较大差距。未来的研究热点将逐渐集中在开拓新的改性方法、增加添加成分的种类,解决 PEEK 与其它物质的相容性等问题上。随着科技的发展,高性能 PEEK 耐磨材料的应用将具有十分广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 王喜梅,等.工程塑料应用,2009,37(2):80-83.
Wang Ximei, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2):80-83.
- [2] 付国太,等.工程塑料应用,2006,34(10):69-71.
Fu Guotai, et al. Engineering Plastics Application, 2006, 34(10):69-71.
- [3] 赵纯,等.聚醚醚酮[M].北京:化学工业出版社,2008.
Zhao Chun et al. PEEK[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [4] 刘英杰,等.磨损失效分析[M].北京:化学工业出版社,2009.
Liu Yingjie, et al. Wear failure analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [5] 胡兵,等.化工新型材料,2007,35(3):12-15.
Hu Bing, et al. New Chemical Materials, 2007, 35(3):12-15.
- [6] 李皓.短碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的制备及性能研究[D].天津:天津大学,2006.
Li Hao. Study on preparation and properties of PEEK composites reinforced by short carbon fiber[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [7] Sharma M, et al. Wear, 2013, 301(1-2):735-739.
- [8] Chen Beibei, et al. Tribology International, 2012, 52:170-177.
- [9] 李恩重,等.工程塑料应用,2012,40(5):62-65.
Li Enzhong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):62-65.
- [10] 冯新.高质量低成本钛酸钾晶须的制备及其在复合材料中的应用[D].南京:南京化工大学,2000.
Feng Xin. High-quality low-cost manufacturing of potassium titanate whisker and its application in the composite[D]. Nanjing: Nanjing University of Chemical Technology, 2000.
- [11] Ma N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(2):740-748.
- [12] 林有希,等.材料研究学报,2007,21(6):643-648.
Lin Youxi, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(6):643-648.
- [13] Wang Huaiyuan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010,

- 115(4):1 935-1 941.
- [14] 彭旭东,等. 润滑与密封,2005(4):56-58.
Peng Xudong, et al. Lubrication Engineering, 2005(4):56-58.
- [15] Mandal S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(2):724-733.
- [16] Goyal R K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6):4 612-4 619.
- [17] 王林,等. 材料开发与应用,2006,21(4):33-37.
Wang Lin, et al. Development and Application of Materials, 2006, 21(4):33-37.
- [18] Balaji V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1):311-318.
- [19] 汪怀远,等. 高分子材料科学与工程,2013,29(10):128-132.
Wang Huaiyuan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(10):128-132.
- [20] 毕俊,等. PEEK/共聚氟树脂复合材料的制备及性能研究[C]//第十六届全国复合材料学术会议论文集. 长沙:中国科学技术出版社,2010.
Bi Jun, et al. Preparation and properties of PEEK/fluorocopolymer blends[C] // Proceedings of the 16th National Conference on Composite Materials. Changsha:China Science and Technology Press, 2010.
- [21] Chen Jianbing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3):2 220-2 226.
- [22] 王枫,等. 轴承,2009(1):16-18.
Wang Feng, et al. Bearing, 2009(1):16-18.

帝斯曼研发首款耐高温聚酰胺管道

使用帝斯曼 Stanyl Diablo OCD 2305 BM 制成的空气管道比目前由金属或是聚苯硫醚 (PPS) 制成的解决方案更为轻质,并可承受高达 230℃ 的连续使用温度。

帝斯曼是 Diablo 技术的发明者,现推出的 Stanyl Diablo OCD 2305 BM 是一种特殊热稳定吹塑级 Stanyl 聚酰胺 4.6 材料,专为热增压空气管道设计。它是适用于挤出、吹塑成型加工的首款耐高温聚酰胺,由于质量更轻,废品率更低,因此与 PPS 相比,成本效益更加明显。与 PPS 相比, Stanyl OCD 2305 BM 的密度较低,能够将零部件的质量减轻 7%,如果壁厚分布更加合理,则甚至能够达到 10% 以上。

汽车和汽车发动机正趋于小型化,小型化发动机的生产需要全新的零部件设计。使用吹塑成型技术制成的新一代增压空气热管便应运而生,并成为这些零部件最具成本效益的一种生产方式。ETM 作为第一家使用 Stanyl Diablo OCD 2305 BM 生产系列空气管的,希望采用替代性吹塑成型材料为大众汽车生产增压热管。(中国聚合物网)

造粒机市场空间与投资前景分析

再生塑料造粒机在我国有着广阔的发展空间。随着经济的发展,塑料化工原料的价格不断上涨,国家近年来正在大力督促塑料再生造粒机行业的发展与转型。而巨大的市场需求,也使得再生塑料造粒机市场越来越被看好。

观研天下行业分析师指出,近年来废塑料的处理、回收利用,日益被世界各国所重视,我国也不例外,政策的支持是再生塑料造粒机发展的有利保障,此外,再生塑料造粒机的自身优势也使得其可以持续发展下去。

首先,目前我国废旧塑料回收利用率不高,废旧塑料回收厂不多,特别是分布不均,大多地方几乎空白;另一方面,我国近几年来工业发展迅速,市场繁荣,大型的塑料市场已有数十个,废旧塑料颗粒一直供不应求,价格一涨再涨,因此废旧塑料颗粒处理将成为未来的发展热点,作为主要处理机器的再生塑料造粒机将拥有广大的客户群体。

其次,塑料再生造粒机把日常生活的废塑料经过处理,

再次生成企业所需的塑料原料,回收废塑料的价格远比近年来不断上涨的塑料原料价格便宜,在国家的大力支持下,再生塑料造粒机的机型不断被优化更新,以达到再生出来的塑料原料颗粒饱满,结实、光滑。因此,将受到越来越多商家的青睐。

第三,由于创办再生塑料颗粒厂风险较小,投资规模大小均可,进入门槛也较低,即可从一条生产线起步,也可同时购进多套设备规模生产,而且利润较高,因此,未来将有更多的工厂建立,这对于再生塑料造粒机设备商而言,无疑又是巨大的商业机遇。(中国聚合物网)

Sacmi 拟将扩大印度市场注塑机产出

意大利大型注塑机生产商 Sacmi 集团不久前表示,为进一步扩大印度市场份额,公司正在积极推进其在印度装配 Negri Bossi 牌注塑机的计划。

据悉,该公司已在印度古吉拉特邦萨南德地区购买了 12 英亩土地,用以新建生产工厂。Sacmi 方面表示,萨南德是印度重要的汽车工业中心,在此建厂具有极佳的地缘和市场优势。

该新建工厂预计将于 2014 年中旬正式竣工。届时, Sacmi 位于印度艾哈迈达巴德的办事处也将迁至于此。

此前, Sacmi CEO V.Ramesh 在印度国际塑料及橡胶工业展览会 (Plastivision 2013) 上接受采访时曾说道:“目前公司在印度市场上 Negri Bossi 牌注塑机的月产出量为 55 台。待新厂正式投产运营后,我们在印度的注塑机产能将翻倍。”

据 Sacmi 介绍,当前其 Negri Bossi 注塑机锁模力仅为 100~900 t,而扩能后产品的锁模力将增至 2 000 t。

(中国聚合物网)

LG 化学投巨资扩大丙烯酸产能

韩国 LG 化学公司不久前表示,将投资 3 200 亿韩元(约合 3.04 亿美元),将其位于丽水的丙烯酸生产能力提高至 51 万 t/a,预计 2015 年完成。该公司称,将通过扩能改造增加销售收入 4 000 亿韩元,计划到 2016 年使销售额达到 17 000 亿韩元(约合 16.15 亿美元)。(色母粒网)