

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.029

聚醚醚酮复合材料摩擦磨损性能研究进展

李辉¹, 杜华太¹, 孙建军², 杨春兵¹, 王旭华¹, 孙志勇¹, 张友强¹, 刘萍³

(1. 中国兵器工业第五三研究所, 济南 250031; 2. 南京军区驻济南地区代表室, 济南 250031; 3. 山东北方现代化学工业公司, 济南 250033)

摘要: 综述了近年来改性聚醚醚酮(PEEK)复合材料的研究进展, 详细介绍了纤维增强、颗粒填充和高聚物共混改性 PEEK 复合材料的摩擦磨损性能, 并展望了耐磨 PEEK 复合材料未来的发展方向。

关键词: 聚醚醚酮; 复合材料; 摩擦磨损性能; 改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)11-0126-04

Research Progress of Tribological and Wear Properties of Polyetheretherketone Composites

Li Hui¹, Du Huatai¹, Sun Jianjun², Yang Chunbing¹, Wang Xuhua¹, Sun Zhiyong¹, Zhang Youqiang¹, Liu Ping³

(1. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Nanjing Military Representative in Jinan 250031, China; 3. Shandong North Modern Chemical Industry Co. Ltd., Jinan 250033, China)

Abstract: The research progress of modified polyetheretherketone(PEEK) composites was reviewed recently, the tribological and wear properties of the fiber reinforced, particle filled and polymer modified PEEK composites were introduced, and the development direction of the PEEK composites was forecasted.

Keywords: polyetheretherketone; composites; tribological and wear property; modification

聚醚醚酮(PEEK)是由英国ICI公司于1978年首先开发出来的一种具有超高性能的特种工程塑料,它具有优异的力学性能、耐热性、阻燃性、耐摩擦性、耐化学药品性等,同时还具有良好的加工性,易于注射成型、挤出成型、模压成型以及机械加工。作为聚芳醚酮(PAEK)中最重要的品种,PEEK被广泛应用于军事、航空航天、电子电气、汽车、医疗器械等领域,其中因其优异的耐摩擦性能,PEEK被用作自润滑减摩耐磨材料,制作的耐磨零部件,可以在无润滑、高温、潮湿和腐蚀等恶劣环境下取代传统的金属材料,得到广泛应用。

为了进一步提高PEEK的应用性能,拓宽其应用领域,近年来对PEEK进行耐磨改性的研究很多,目前,PEEK主要改性方法包括纤维增强、颗粒填充和高聚物共混等。

1 纤维增强 PEEK 复合材料

玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)^[1-2]及各种晶须填充改性PEEK在提高PEEK复合材料的摩擦磨损性能的同时,还可以提高其强度、尺寸稳定性及热变形温度等。

李恩重等^[3]研究了30%GF增强PEEK(PEEK/GF)复合材料与GCr15钢球在干摩擦条件下的摩擦磨损性能,试验条件为:载荷100,200和300N,摩擦磨损试验机主轴往复运动频率为2,6和10Hz,实验时间为20min。结果表明,在2Hz频率下,PEEK/GF复合材料的摩擦系数随着载荷

的增加而增大,在摩擦开始阶段,不同载荷条件下的摩擦系数急剧升高,随着摩擦继续进行,摩擦系数持续上升,当达到一定阶段后,摩擦进入动态平衡阶段,摩擦系数在一定范围内波动;在200N载荷下,PEEK/GF复合材料的摩擦系数随着频率的增加而增大,摩擦开始阶段,各频率条件下的摩擦系数急剧升高,随着对磨时间的增加,摩擦系数趋于平稳。PEEK/GF复合材料的磨损量随着载荷和频率的增大而增加,这是由于PEEK/GF复合材料具有黏弹性,随着载荷和频率的增加,摩擦过程中产生的热量增加,随着材料整体温度的升高,表层材料出现软化和塑性变形,材料抵抗剪切变形的能力下降,导致其可能发生粘着和材料转移,磨损量增加。

胡婕^[4]研究了PEEK和质量分数为30%的CF增强PEEK(PEEK/CF)复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,PEEK/CF复合材料的摩擦系数和磨损率明显低于PEEK,CF的加入显著提高了PEEK材料的摩擦磨损性能。Chen Beibei等^[5]研究了海水润滑条件下PEEK/CF复合材料的摩擦磨损性能。研究结果显示,在摩擦过程中裸露的CF起到了承载载荷保护基体的作用,因此CF的加入显著地提高

联系人: 李辉, 硕士, 助理工程师, 主要从事橡胶材料改性与应用研究

收稿日期: 2013-09-08

了复合材料的摩擦磨损性能,尤其当CF的体积分数为10%时;因为海水的润滑作用,PEEK/CF复合材料在海水润滑条件下的摩擦磨损性能优于其在干摩擦条件下的摩擦磨损性能。

对CF进行表面改性可以提高PEEK/CF复合材料的摩擦磨损特性^[6]。M.Sharma等^[7]研究了CF的冷远程氮氧等离子体表面改性对PEEK/CF复合材料性能的影响。结果表明,由表面改性处理过的CF制备的PEEK/CF复合材料具有优异的力学性能和摩擦磨损性能,与由未进行表面处理的CF制备的PEEK/CF复合材料相比,表面改性增强了CF与PEEK树脂基体间的结合力,摩擦磨损性能提高了22%~25%,摩擦系数为0.2,磨损率为 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

吴欣鑫^[8]的研究结果表明,CF的添加量、长度和表面的氧化处理对PEEK/CF复合材料的摩擦磨损性能都有不同程度的影响,其中添加量的影响最为明显,表面氧化处理次之,纤维长度的影响最小。随着CF添加量增加,PEEK/CF复合材料的摩擦系数和磨损率先逐渐减小后又有上升,当CF的质量分数为15%时,摩擦系数和磨损率达到最小值,约为PEEK的1/8;表面氧化处理的PEEK/CF复合材料的摩擦系数和磨损率分别减小了0.01和0.5左右;较长的CF增强的PEEK复合材料的耐摩擦磨损性能更优越。李皓^[9]的研究结果也表明,在短CF增强PEEK(PEEK/SCF)复合材料中,当SCF的长度为3~6 mm时,其力学性能及摩擦学性能优于SCF长度为1~3 mm的PEEK/SCF复合材料,SCF长度为3~6 mm的PEEK/SCF复合材料的摩擦系数及磨损率均低于SCF长度为1~3 mm的PEEK/SCF复合材料。

陈世仁^[10]采用正交试验方法研究了表面压力(p)和滑行速度(v)的乘积、环境温度和滑行距离对30%CF增强PEEK复合材料在干摩擦条件下的摩擦磨损性能的影响,以及水润滑条件下30%的CF增强PEEK复合材料摩擦磨损性能和粗糙度、滑行速度、温度、接触应力等因素间的关系。干摩擦条件下的试验结果表明,PEEK/CF复合材料的摩擦系数受滑行距离影响最大,滑行距离的增加使摩擦系数明显增加,其次是 pv ,温度对摩擦系数的影响小;磨损率受温度的影响最大,其次是滑行距离, pv 对摩擦系数的影响小。PEEK/CF复合材料在水润滑条件下的摩擦系数受粗糙度和速度的影响较大。

许小海^[11]研究了三维编织CF(C_{3D})增强PEEK(PEEK/C_{3D})复合材料和纯PEEK的摩擦磨损特性。研究结果发现,干摩擦条件下,纯PEEK的摩擦系数随时间的延长升高,之后趋于稳定,PEEK/C_{3D}复合材料的摩擦系数随时间的延长而降低,之后趋于稳定,达到稳定后,PEEK/C_{3D}复合材料的

摩擦系数明显低于纯PEEK;PEEK/C_{3D}复合材料的磨损率低于纯PEEK。这说明C_{3D}的加入能够提高PEEK的摩擦磨损性能。PEEK/C_{3D}复合材料在摩擦过程中,CF的自润滑作用起到很好的减磨效果,并使得对磨面温度不至于太高,另一方面CF承担了摩擦载荷,增加了复合材料的承载能力,所以PEEK/C_{3D}复合材料的摩擦系数和磨损率均降低。

王全兵等^[12]研究了质量分数为20%的CF对聚四氟乙烯(PTFE)/PEEK复合材料摩擦性能的影响,其中PTFE和PEEK质量比为6:1。结果表明,由于纤维的承载和增强作用,降低了树脂与对磨件的粘着,减轻了磨粒的嵌入和切削作用,阻断了犁沟的扩展并抑制复合材料的热塑性变形,阻碍了树脂磨损,使得复合材料的摩擦系数和磨损量降低,耐磨性提高。

Z.Rasheva等^[13]研究了短切CF取向对PEEK/PTFE/石墨/CF复合材料力学性能和摩擦磨损性能的影响。结果显示,当CF,石墨,PTFE和PEEK的质量分数分别为10%,10%,10%和70%时,CF的取向对复合材料的摩擦磨损特性影响显著,摩擦方向垂直于CF方向时,TFE/PEEK/石墨/CF具有优异的摩擦磨损性能;当CF,石墨,PTFE,PEEK的质量分数分别为15%,5%,5%,75%时,复合材料的磨损量高,尤其当摩擦方向垂直于CF方向;当CF、石墨、PTFE,PEEK的质量分数分别为15%,10%,10%,65%时,CF取向不影响复合材料的摩擦行为。

摩擦副对PEEK复合材料的摩擦特性有重要的影响。Tang Qunguo等^[14]研究了水润滑条件下PEEK/CF与Si₃N₄的摩擦磨损特性。陶军^[15]研究了水润滑条件下PEEK/CF复合材料与工程陶瓷(99%氧化铝、氮化硅、氧化锆陶瓷)、316L(00Cr17Ni14Mo2)、铝青铜(QA19-4)摩擦时的摩擦磨损特性,给出了不同法向压力和滑动速度下的摩擦系数、磨损率、磨损后的扫描电子显微镜照片。

戴春霞等^[16]利用正交试验方法研究了四针状氧化锌晶须(T-ZnOw)、成型压力和烧结温度3个因素对T-ZnOw增强PEEK(PEEK/T-ZnOw)复合材料耐磨性能的影响。结果表明,T-ZnOw含量对PEEK/T-ZnOw复合材料的耐磨性影响最为明显,T-ZnOw的加入可明显提高复合材料的耐磨性,成型压力和烧结温度对复合材料的耐磨性也有一定的影响;填充T-ZnOw后,PEEK材料的磨损机制由粘着磨损转化为磨粒磨损和疲劳磨损。

汪怀远等^[17]研究了钛酸钾晶须(PTW)增强PEEK/PTFE复合材料的摩擦磨损性能,并与CF增强PTFE/PEEK复合材料进行了对比。结果表明,干摩擦时,质量分数为15%的PTW增强PEEK/PTFE复合材料耐磨性是质量分数为15%的CF增强PEEK/PTFE复合材料的10.5倍;在

碱液中,CF增加了PEEK/PTFE复合材料的摩擦系数、降低了其耐磨性,而PTW可以进一步降低PEEK/PTFE复合材料的摩擦系数,明显提高其耐磨性能。

晶须尺寸细小、比表面积大的特点决定了其在填充PEEK时容易发生团聚现象,导致加工工艺困难且降低了其改性效果。偶联剂的加入能很好地解决晶须在复合材料中的分散问题,偶联剂能够提高晶须与PEEK树脂基体的相容性,提高晶须与树脂界面结合力。晶须与PEEK树脂基体相容性的提高使晶须在摩擦过程中能够更有效地承载和分散能量,从而提高复合材料的耐磨性。王全兵等^[12]研究了偶联剂的加入对PTW改性PTFE/PEEK复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,钛酸钾晶须改性PTFE/PEEK复合材料可提高复合材料的摩擦磨损性能,降低其摩擦系数和磨损量;与未加偶联剂的钛酸钾晶须改性PTFE/PEEK复合材料相比,加入偶联剂的复合材料的摩擦系数和磨损量进一步降低,摩擦磨损性能提高。

汪怀远等^[18]利用溶胶-凝胶、氟表面活性剂和钛酸酯偶联剂对PTW晶须进行了表面改性,并研究了PTW晶须与PTFE共同改性PEEK复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,溶胶-凝胶和氟表面活性剂表面处理过的PTW晶须接触角增大,表面能降低,团聚现象明显降低,在树脂中的分散性和相容性提高,改善了复合材料的界面粘结强度,因而其填充改性的PEEK复合材料的摩擦磨损性能明显提高;钛酸酯偶联剂处理过的PTW晶须降低了PEEK复合材料的耐磨性。

2 颗粒填充改性PEEK复合材料

固体石墨、碳化硅(SiC)、二硫化钼(MoS₂)、二氧化钛(TiO₂)等颗粒填料填充改性PEEK复合材料的研究很多。

G.Zhang等^[19]研究了不同的滑动距离、滑动速度、载荷时,PEEK及碳化硅(SiC)颗粒填充PEEK(PEEK/SiC)复合材料的摩擦磨损特性。结果表明,PEEK和PEEK/SiC的摩擦系数和磨损率优于铝;摩擦面的温度对PEEK的摩擦系数和磨损率影响很大,当接触面的温度接近PEEK的玻璃化转变温度时,PEEK的摩擦系数和磨损率达到最大;与PEEK相比,PEEK/SiC的耐磨性显著提高。

石小磊等^[20]研究发现,微米级SiC颗粒填充PEEK制备的PEEK/SiC复合材料的摩擦系数随SiC的添加量的增加先增大后减小,磨损率逐渐变大,其磨损机理以犁削形式的磨料磨损为主。在磨损过程的剪切应力作用下SiC颗粒从复合材料中脱落,部分脱落的颗粒在应力作用下可能嵌入复合材料表层,起到提高复合材料耐磨性能的作用;另一方面,脱落的颗粒充当磨粒加剧了复合材料的磨损,尤其随着SiC含量的增多,树脂基体对SiC颗粒的固定能力减弱,更增加了PEEK/SiC复合材料的磨损率。

汪怀远等^[21]比较了纳米TiO₂粒子和超细TiO₂纤维对PEEK复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,添加量相同时,与纳米TiO₂粒子相比,超细TiO₂纤维填充PEEK复合材料表现出更好的减摩耐磨特性,其摩擦系数和磨损率均低于纳米TiO₂粒子填充PEEK复合材料。骆志高等^[22]研究了微米级石墨和MoS₂与PTFE共同改性PEEK复合材料在干摩擦条件下的摩擦磨损行为。结果表明,在干摩擦实验载荷范围内,复合材料的摩擦系数和磨损率随着负荷的增加不断减小;轻载时,复合材料以犁削为主,表现为磨粒磨损,较大载荷时,表现为粘着磨损和磨粒磨损的混合磨损形式;干摩擦下摩擦对偶面形成了一层薄而均匀结合紧密的转移膜。

3 高聚物共混改性PEEK复合材料

PTFE具有极低的摩擦系数,静摩擦系数可达0.04,是已知的可实用的滑动材料中摩擦系数最小的,在摩擦磨损领域有着重要的应用,但是其在摩擦过程中磨损现象较严重。用PTFE共混改性PEEK制备的复合材料既可以保持较高的强度又能降低摩擦系数提高摩擦性能,具有优良的应用性能。

骆志高等^[23]研究了PTFE共混改性PEEK(PEEK/PTFE)复合材料与45°钢在干摩擦条件下的摩擦磨损特性。结果表明,在载荷为200 N、滑动速度为200 r/min时,摩擦系数随PTFE用量的增加而减小,磨损率随PTFE的增加先减小后增大,当PTFE的体积分数为10%~20%时,PEEK/PTFE复合材料的摩擦学性能最佳。

采用多种物质共同改性PEEK可制备性能更加优越的PEEK复合材料。CaCO₃晶须和PTFE改性PEEK复合材料中,CaCO₃晶须减少了复合材料在摩擦过程中摩擦副表面粘着和剥层,阻止基体树脂的热塑性变形,同时PTFE的优先粘着转移使得复合材料在对偶件表面形成连续、均匀的转移膜,两者协同有效地降低摩擦系数和磨损率,当CaCO₃晶须的填充量为15%~20%,PTFE的质量分数为10%时,PEEK复合材料的摩擦磨损性能最佳^[24-25]。

李纪云等^[26]采用均匀设计法设计PEEK/CF/SiO₂/PTFE复合材料,研究了其摩擦学性能,并应用回归分析法对其摩擦学特性试验数据进行了分析。结果表明,均匀设计法应用于PEEK复合材料的摩擦学特性研究是可行的,可以有效预测复合材料的摩擦学特性参数,回归分析结果与复合材料的摩擦磨损试验数据相吻合,通过均匀设计法可以经济、有效、快速地获得具有最佳摩擦学特性的PEEK复合材料。

4 结语

通过纤维增强、颗粒填充、高聚物共混等改性方法制备的PEEK复合材料的摩擦磨损性能得到了明显改善,多种填料共同改性PEEK树脂时,其摩擦磨损性能更加优越。随着

耐磨 PEEK 复合材料性能的不断增长,其应用前景将越来越广阔。通过现有的研究发现,纤维、颗粒等材料改性 PEEK 时存在界面相容性问题,其中纳米填料在 PEEK 树脂中存在的团聚现象,严重影响了复合材料的应用性能;加工工艺对 PEEK 复合材料的摩擦性能有显著的影响,在材料配方相同时,选择合适的加工工艺可提高其摩擦性能;润滑条件和对磨材料对 PEEK 复合材料的摩擦磨损性能的影响显著,在材料研究中,应考虑 PEEK 复合材料的使用环境。另一方面,现有的研究对材料性能测试结果和实验规律的研究较多,而对材料摩擦磨损机理的研究不够深入,机理研究将是 PEEK 复合材料研究发展的一个重要方向。

参考文献

- [1] 胡婕,等. 纤维复合材料,2009(4):57-60.
Hu Jie, et al. Fiber Composites, 2009(4):57-60.
- [2] 唐群国,等. 润滑与密封,2011,36(1):1-3.
Tang Qunguo, et al. Lubrication Engineering, 2011, 36(1):1-3.
- [3] 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.
- [4] 胡婕. PEEK 及碳纤维增强 PEEK 的性能研究 [D]. 上海:东华大学,2010.
Hu Jie. The research in performance of PEEK and carbon fibre reinforced PEEK [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [5] Chen Beibei, et al. Tribology International, 2012, 52:170-177.
- [6] Sharma M, et al. Wear, 2013, 301:735-739.
- [7] Sharma M, et al. Wear, 2011, 271:2261-2268.
- [8] 吴欣鑫. 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料及其摩擦磨损性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2012.
Wu Xin in. Tribological properties of carbon fiber reinforced polyether-ether-ketone [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.
- [9] 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. Preparation and characterization of short carbon fiber reinforced polyetheretherketone [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.
- [10] 陈世仁. 碳纤维增强 PEEK 复合材料摩擦磨损性的研究 [D]. 西安:西北工业大学,2007.
Chen Shiren. Study on tribological properties of carbon fiber reinforced polyetheretherketone [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [11] 徐小海. 三维编织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,2012.
Xu Xiaohai. Study on preparation and properties of 3-D braided carbon fibre reinforced polyether-ether-ketone composites [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [12] 王全兵,等. 塑料工业,2013,41(1):116-119.
Wang Quanbing, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(1):116-119.
- [13] Rasheva Z, et al. Tribology International, 2010, 43:1430-1437.
- [14] Tang Qunguo, et al. Wear, 2010, 269:541-546.
- [15] 陶军. 水润滑条件下材料的摩擦特性及在柱塞泵中应用的相关问题研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2009.
Tao Jun. Study of tribological properties under water lubrication condition and application in piston [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [16] 戴春霞,等. 润滑与密封,2011,36(2):35-37.
Dai Chunxia, et al. Lubrication Engineering, 2011, 36(2):35-37.
- [17] 汪怀远,等. 化工学报,2010,61(6):1550-1554.
Wang Huaiyuan, et al. CIESC Journal, 2010, 61(6):1550-1554.
- [18] 汪怀远,等. 北京科技大学学报,2007,29(2):182-185.
Wang Huaiyuan, et al. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2):182-185.
- [19] Zhang G, et al. Wear, 2006, 260:594-600.
- [20] 石小磊,等. 材料工程,2008(增刊1):215-218.
Shi Xiaolei, et al. SAMPE China, 2008(Z1):215-218.
- [21] 汪怀远,等. 化工学报,2011,62(3):836-839.
Wang Huaiyuan, et al. CIFSC Journal, 2011, 62(3):836-839.
- [22] 骆志高,等. 润滑与密封,2009,34(9):69-71.
Luo Zhigao, et al. Lubrication Engineering, 2009, 34(9):69-71.
- [23] 骆志高,等. 塑料工业,2009,37(6):50-52.
Luo Zhigao, et al. China Plastics Industry, 2009, 37(6):50-52.
- [24] 林有希,等. 材料热处理学报,2006,27(4):20-23.
Lin Youxi, et al. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(4):20-23.
- [25] 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.
- [26] 李纪云,等. 润滑与密封,2007,32(7):13-15.
Li Jiyun, et al. Lubrication Engineering, 2007, 32(7):13-15.

热塑性复合材料座椅底板让汽车减重

巴斯夫集团开发的一种热塑性座椅底板结构为汽车业减重做出了贡献,并因此首次获得了 Altair Enlighten 大奖。

这种热塑性复合材料的座椅底板取代了通用汽车在欧洲发售的 Open Astra 乘用车的金属结构件,把质量减轻了 45%。该结构件采用了两种 Ultramid 聚酰胺树脂和玻璃纤

维增强材料,通过注塑和包覆成型生产的座椅底板只有 0.8 kg,而金属材料的同样部件质量为 1.5 kg。

Altair 公司在美国密歇根州举行的管理层情况介绍会上公布了 Enlighten 大奖的获奖者名单。这家工程公司和位于美国密歇根州 Ann Arbor 的美国汽车研究中心是该奖项的联合主办方。
(中聚网)