

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.015

玻璃纤维增强 PEEK 复合材料的高速干摩擦性能^{*}

李恩重,徐滨士,王海斗,郭伟玲

(装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘要:利用球盘式摩擦磨损试验机对质量分数为30%的短切玻璃纤维增强聚醚醚酮(PEEK/GF)复合材料进行室温高速条件下干滑动磨损实验,考察了载荷及频率对材料摩擦系数及磨损量的影响,并对摩擦前后的微观形貌及热性能进行了分析。结果表明,随着载荷和频率的增加,PEEK/GF复合材料的摩擦系数和磨损量逐渐增大并趋于稳定;微观结构分析显示GF与PEEK两相结合紧密,磨损方式主要以犁沟为主,GF的加入阻断了PEEK从PEEK/GF复合材料磨损表面剥落,使PEEK磨屑在GF周围积聚,摩擦表面产生的热量使PEEK收缩团聚在一起;PEEK/GF复合材料的热分解温度比纯PEEK提高了75℃。

关键词:聚醚醚酮;短切玻璃纤维;摩擦;磨损

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0062-04

Investigation of Dry Tribological Behavior of Short Glass Fiber Reinforced Polyetheretherketone Composites at High-Speed Conditions

Li Enzhong, Xu Binshi, Wang Haidou, Guo Weiling

(National Defense Key Laboratory for Remanufacturing Technology, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: The friction and wear behavior of PEEK reinforced with 30wt% short glass fibers (GF) were investigated on a ball-on-disc tribo-tester at high-speed conditions at room temperature. The effect of loading stress and reciprocating frequency on the friction coefficient and wear mass loss of the composite were examined, and the micro-morphology and thermal performance of the composite were studied. The results indicated that the friction coefficient and wear mass loss of the composites were increased gradually and stabilized as the increase of loading stress and reciprocating frequency. The SEM illustrated the worn surface of the PEEK/GF where the material removal of the matrix was interrupted by the fiber, causing the accumulation of wear debris around the glass fiber, the surface PEEK wrapped into together by the frictional heat. Compared with that of pure PEEK, the thermal decomposition temperature of PEEK/GF composites had an increase of 75℃.

Keywords: polyetherketone; short glass fiber; friction; wear

聚醚醚酮(PEEK)是一种线性芳香族半结晶性热塑性聚合物,具有优异的耐温、耐磨、耐溶剂、阻燃性能^[1-2]。为了满足工程上制造高精度、耐热、耐腐蚀、抗疲劳和抗冲击零件的需要,需对PEEK进行共混、填充、纤维增强等复合增强改性,以期得到性能更加优越的材料。纤维增强的PEEK复合材料具有优异的抗蠕变性、抗湿热老化性和冲击性能^[3]。玻璃纤维(GF)和碳纤维(CF)具有较高的强度和模量,是常用的聚合物增强材料,PEEK与这两类纤维的亲合性比较好,复合时一般不需要特殊表面处理即可起到较好的增强效果,在PEEK树脂中加入GF或CF可以大幅度提高材料的刚性、尺寸稳定性、冲击强度、拉伸强度和弯曲强度等^[4]。PEEK/CF复合材料力学性能优良,但是CF价格昂贵,制品性价

比不高,也不能满足航空零部件绝缘性能的要求。而GF具有价格低廉、与PEEK结合容易、绝缘性能、冲击性能和压缩性能好等优点,与PEEK复合后可使其具有更高的热变形温度和更小的收缩率,因此PEEK/GF广泛应用于航空、航天等高科技领域^[5-6]。

近年来,科研工作者开展了关于GF增强PEEK复合材料制备和应用的研究。研究表明,GF增强对PEEK复合材料在干摩擦条件下的耐磨性影响明显,比磨损率显著减小^[7];在干摩擦条件下,复合材

^{*} 国家杰出青年科学基金资助项目(51125023);国家973项目(2011CB013403);装甲兵工程学院科研创新基金项目(2011CJ091)

联系人:李恩重

收稿日期:2012-03-25

料的磨损以粘着磨损与磨粒磨损的混合形式为主,水润滑条件下,磨损方式主要以轻微磨粒磨损为主,GF 的加入对复合材料的摩擦系数和磨损率影响较大^[8];GF 的加入可以显著降低 PEEK/GF 复合材料的热膨胀系数^[9]。

笔者对质量分数 30% 的短切 GF 增强 PEEK 的摩擦性能进行了研究,考察了实际工况条件下外部因素(载荷、频率)对复合材料摩擦性能的影响,对复合材料摩擦磨损表面及热力学性能进行了分析,并探讨了 PEEK/GF 复合材料的摩擦磨损机理。

1 实验部分

1.1 原材料

30% 短切 GF 增强 PEEK:北京华通锐驰有限公司。

1.2 仪器、设备

场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 650 型,美国 FEI 公司;

多功能摩擦磨损试验机:CETR-3 型,美国 CETR 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC7020 型,日本精工电子纳米科技有限公司;

精密分析天平:JA2003 N 型,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 性能测试

摩擦性能:将 PEEK/GF 试样切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的长方体,试验采用洛阳轴承厂产 GCr15 钢球,硬度(HRC)为 61~63,直径为 4.0 mm。实验载荷分别为 100,200 和 300 N,摩擦磨损试验机主轴往复运动频率为 2,6 和 10 Hz,时间为 20 min,实验自室温(25±2)℃开始。摩擦系数由计算机直接得出,根据用精密分析天平测定试样磨损前后的质量损失,计算磨损量。

表面微观结构表征:将摩擦磨损实验后样品的磨损表面用无水乙醇进行清洗并烘干,用镀膜仪喷金 2 min,然后利用 SEM 观察磨损表面和磨屑形貌,加速电压为 10 kV。

热重(TG)分析:利用 DSC 仪将收集到的磨屑进行 TG 分析,升温速率为 10℃/min,氮气流速率为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 摩擦学性能

图 1 为频率 2 Hz 时,不同载荷下 PEEK/GF 的摩擦系数随时间的变化曲线。由图 1 可知,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。载荷 100 N 时的摩擦系数约为 0.32,载荷 200 N 时的摩擦系数约为 0.35,载荷 300 N 时的摩擦系数约为 0.38。对比 3 条曲线可以看出,在频率一定的情况下,PEEK/GF 的摩擦系数随载荷的增加而增大。

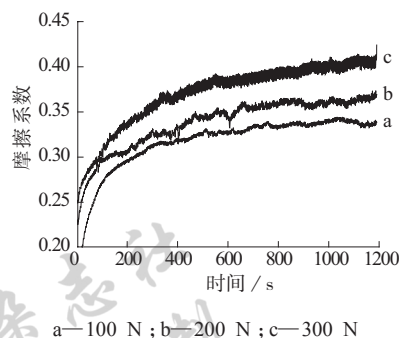


图 1 PEEK/GF 的摩擦系数随时间的变化曲线(频率 2 Hz)

作为一种粘弹性材料,PEEK 复合材料的摩擦系数随载荷的变化应遵循方程 $\mu = KN^{(n-1)}$ (μ 为摩擦系数, N 为载荷, K 为常数, n 为介于 2/3 和 1 之间的常数)。由方程可知,材料的摩擦系数随载荷的增加而减小^[10]。然而由图 1 可知,PEEK/GF 的摩擦系数随载荷的增加而增大,这主要是由于载荷对材料摩擦学行为的影响主要是通过摩擦界面间温度的变化实现的,随着载荷的增大,摩擦界面间摩擦热的积累速度越快,温度也越高,由此引起材料的粘弹性对摩擦的影响增大,因而导致摩擦系数升高^[11]。

图 2 示出载荷 200 N 时,不同频率条件下 PEEK/GF 复合材料的摩擦系数随时间的变化曲线。

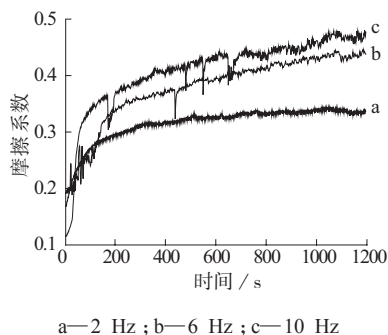


图 2 PEEK/GF 的摩擦系数随时间的变化曲线(载荷 200 N)

由图 2 可知,摩擦开始阶段,不同频率条件下的摩擦系数急剧升高,频率为 6 Hz 时的曲线在实验开始阶段出现波动,随着对磨时间的增加,摩擦系数

逐渐趋于平稳。当频率为 6 Hz 和 10 Hz 时,摩擦系数在趋于平稳的过程中出现少许波动。在载荷一定条件下,PEEK/GF 复合材料的摩擦系数随频率的增加而增大。

图 3 和图 4 分别为不同载荷和不同频率条件下 PEEK/GF 复合材料的磨损量。由图 3、图 4 可以看出,复合材料的磨损量随载荷和频率的增大而增加。载荷分别在 100, 200 和 300 N 条件下的磨损量分别为 0.2, 0.3 和 0.4 mg; 当频率从 2 Hz 增大到 10 Hz 时,磨损量从 0.2 mg 上升到 1.1 mg。由于 PEEK/GF 复合材料具有粘弹性,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。在此过程中,PEEK/GF 复合材料可能发生粘着和材料转移,导致磨损量上升^[12]。

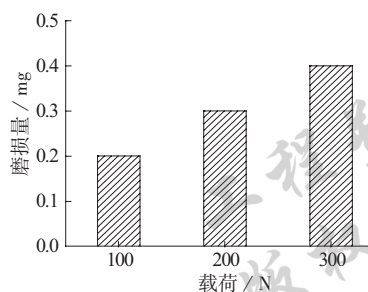


图 3 不同载荷下 PEEK/GF 复合材料的磨损量

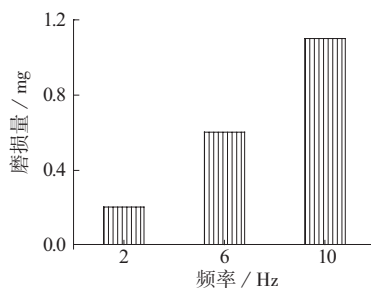
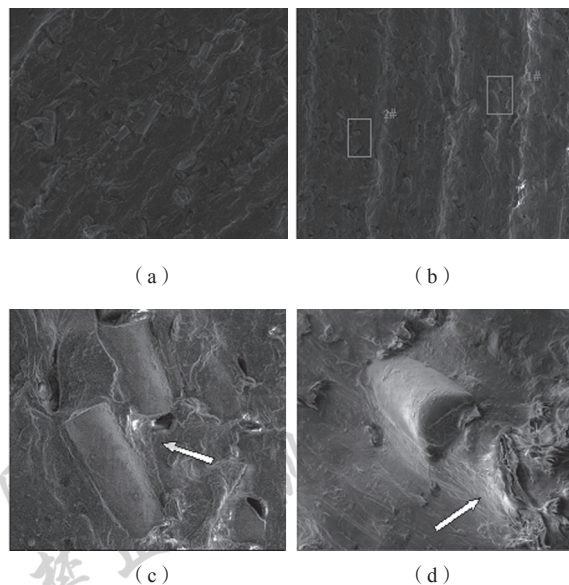


图 4 不同频率下 PEEK/GF 复合材料的磨损量

2.2 微观形貌分析

图 5 为 PEEK/GF 复合材料摩擦前后表面的 SEM 照片。从图 5a 可以看出,摩擦之前 PEEK/GF 复合材料的表面较粗糙,短切 GF 杂乱地分散于 PEEK 中,GF 与 PEEK 结合紧密。从图 5b 看出,PEEK/GF 复合材料经摩擦后,摩擦表面上平行排列着连续分布的粗重的犁沟,同时在对偶钢球表面上粘附有一层肉眼可见的不连续的较厚转移膜,显示出该摩擦副的磨损方式主要以犁沟为主。由图 5c 可以看出,短切 GF 阻断了 PEEK 从复合材料磨

损表面的剥落,使 PEEK 磨屑在 GF 周围积聚(如箭头所示)。由图 5d 可以看出,在磨损表面,短切 GF 深嵌入 PEEK 基体中,摩擦过程中产生的热量使摩擦表面的 PEEK 受热收缩而团聚在一起(如箭头所示),从而使复合材料的摩擦系数升高。



a—摩擦前;b—摩擦后;c—摩擦后(b图中右侧方框区域放大 5000 倍);

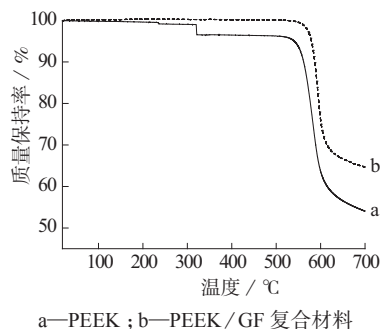
d—摩擦后(b图中左侧方框区域放大 5000 倍)

图 5 PEEK/GF 摩擦前后表面的 SEM 照片

(载荷 200 N, 频率 6 Hz, 对磨时间 20 min)

2.3 热性能

图 6 为 PEEK 和 PEEK/GF 复合材料的 TG 曲线。



a—PEEK ; b—PEEK/GF 复合材料

图 6 PEEK 和 PEEK/GF 复合材料的 TG 曲线

从图 6 可以看出,两者的热分解现象均发生在 450~650℃之间。纯 PEEK 在 450℃开始热分解,在 560℃出现终拐点;PEEK/GF 在 525℃开始热分解,在 580℃出现终拐点。相对于纯 PEEK,PEEK/GF 复合材料的起始分解温度提高了约 75℃,因此 GF 的加入提高了 PEEK 的热性能。

3 结论

(1) 在摩擦开始阶段,PEEK/GF 复合材料的

摩擦系数随载荷和频率的增大而急剧升高,随着摩擦过程的进行,摩擦系数持续增加并趋于稳定;PEEK/GF 复合材料的磨损量随载荷和频率的增大而增加。

(2) GF 与 PEEK 两相结合紧密,磨损方式主要以犁沟为主;短切 GF 阻断了 PEEK 从复合材料磨损表面的剥落,使 PEEK 磨屑在 GF 周围积聚;摩擦过程中产生的热量使摩擦表面的 PEEK 受热收缩而团聚在一起。

(3) 短切 GF 的加入提高了 PEEK/GF 复合材料的热性能,热分解温度提高了约 75℃。

参考文献

- [1] Steining T C, Smith C P, Kimber P J. Polyetheretherketone : high performance in a new thermoplastic [J]. Modern Plastics International, 1982 (3): 54-56.
- [2] Harrass M, Friedrich K, Almajid A A. Tribological behavior of selected engineering polymers under rolling contact [J]. Tribol Int, 2010, 43: 635-646.
- [3] Francisco M, Gaitonde V N, Kamik S R. Influence of cutting condition on machinability aspects of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composites using PCD tools [J]. J Mater Process Tech, 2009 (4): 1980-1987.
- [4] Sasuga T, Tagivara M. Mechanical relaxation of crystalline PEEK and influence of electron beam irradiation [J]. Polymer, 2011, 27 (6): 821-826.
- [5] Thomason J L, Vlug M A. Influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber reinforced polypropylene impact properties [J]. Composites, 1997, 28: 277-288.
- [6] Schuledjewski R, Friedrich K. Tensile properties of filled liquid crystal polymer systems [J]. J Mater Sci Lett, 1992 (11): 840-842.
- [7] Paulo Davim J, Cardoso Rosaria. Effect of the reinforcement (carbon or glass fibres) on friction and wear behaviour of the PEEK against steel surface at a long dry sliding [J]. Wear, 2009, 266 (7/8): 795-799.
- [8] Sumer M, Unal H, Mimaroglu A. Evaluation of tribological behavior of PEEK and glass fibre reinforced PEEK composite under dry sliding and wear lubricated conditions [J]. Wear, 2008, 265: 1061-1065.
- [9] Chu X X, Wu Z X, Huang R J, et al. Mechanical and thermal expansion properties of glass fibers reinforced PEEK composites at cryogenic temperatures [J]. Cryogenics, 2010, 50: 84-88.
- [10] Uetz H, Wiedemeyer J. Tribologie der polymere [M]. München Vienna: Carh hanser Verlag, 1985.
- [11] Sinath G, Gnanamoorthy R. Effect of short fibre reinforcement on the friction and wear behaviour of nylon 66 [J]. Applied Composite Materials, 2005 (12): 369-383.
- [12] Unal H, Mimaroglu A. Friction and wear characteristics of PEEK and its composite under water lubrication [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25: 1659-1666.

产品优势凸显,塑料薄膜包装设备渐受宠

近年来,塑料薄膜包装逐渐成为国际包装领域的流行趋势。受此影响,市场对塑料薄膜包装设备的需求量大增,整个行业呈现一片欣欣向荣的景象。

对此,业内人士指出,鉴于塑料薄膜包装的快速发展和独特优势,其取代传统的纸箱包装和塑料周转箱只是时间问题,未来它必将占据着包装行业的大部分市场份额。

诚然,与其他包装方式相比,塑料薄膜包装可谓优势明显。一方面,塑料薄膜包装适用范围更广且成本低廉。另一方面,塑料薄膜包装安全性更高,可有效降低爆瓶伤人事故和包装污染问题。资料显示,国内啤酒、饮料生产企业已经开始在产品组合包装过程中使用塑料薄膜包装,其他行业也在积极引进和投入使用中。

在此背景下,塑料薄膜包装设备无疑成了“香饽饽”。据悉,国内已有多家企业通过引进国外先进技术,研制开发了塑料包装机械,且销售势头强劲。其中广东的两家企业:广东轻工机械二厂有限公司和广东轻工业机械集团有限公司更是把塑料薄膜包装设备作为公司的核心业务,以期在诱人的塑料薄膜包装设备市场上多分得一杯羹。

随着塑料薄膜包装应用的不断推广,塑料薄膜包装设备市场前景将十分值得期待。不过有关专家也同时提醒,随着

越来越多的企业进入该领域,未来的市场竞争将更加激烈,而如何研发出性能更佳、更符合市场需求的产品,从而在市场竞争中巩固自身优势无疑成为每个企业必须思考的重要课题。

(中聚网)

氰特 CYASORB CYNERGY SOLUTIONSTM 光稳定剂新生产线在中国正式投产

氰特化工近日宣布氰特在上海的 CYASORB CYNERGY SOLUTIONSTM 光稳定剂新生产线正式投产。新生产线产品包括最新车用 TPO(热塑性聚烯烃)紫外光防护解决方案——CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ V703 光稳定剂。

CYASORB CYNERGY SOLUTIONS V703 提高了汽车内饰和外饰塑料配件的紫外线防护能力。它不仅具有较低的 VOC(可挥发有机化合物)并且可以最大程度地减少车用 TPO 的雾化,同时也可以有效改善软触觉 TPO 内饰件的紫外光耐受能力。

“CYASORB CYNERGY SOLUTIONS 的新生产线使我们能更快地更高效地服务亚太地区的客户,”氰特公司聚合物添加剂亚太地区销售总监池亨求说道,“我们将一如既往地致力于满足客户在高性能紫外光稳定解决方案上的需求。”

(樊)