

聚醚醚酮复合材料摩擦学性能研究现状*

潘育松 熊党生

(南京理工大学材料科学与工程系, 南京 210094)

摘要 介绍聚醚醚酮(PEEK)的基本物理化学性能,评述粒子填充、纤维增强、有机-无机共混和等离子处理 PEEK 复合材料的摩擦磨损性能研究进展,指出今后应加强对多因素协同作用下 PEEK 复合材料磨损机理、开展 PEEK 复合材料微观摩擦学及生物摩擦学方面的研究。

关键词 聚醚醚酮 复合材料 摩擦磨损 生物摩擦学

聚醚醚酮(PEEK)是英国 ICI 公司于 1977 年开发成功并于 1980 年正式生产销售的一种高性能工程塑料,它的摩擦系数低,耐磨性能好,是一种优良的低摩擦耐磨材料,广泛应用于航空航天和核工业等领域^[1,2]。同时 PEEK 还具有良好的生物相容性和抗生物反应能力。因此它在生物医学领域也有广泛的应用前景^[3~6]。为了进一步提高 PEEK 的摩擦学性能,将 PEEK 与其它聚合物共混或采用碳纤维(CF)、玻璃纤维(GF)、无机纳米粒子等复合增强,已成为制备摩擦学性能和力学性能更优异的 PEEK 复合材料的首选。近年来 PEEK 复合材料优异的摩擦学性能已引起越来越多的材料学和摩擦学研究人员的关注^[7~10]。为满足工程应用的需要,采用现代手段和方法对 PEEK 复合材料的摩擦学性能进行系统评价,已成为 PEEK 复合材料的研究热点。

1 PEEK 的物理化学性能

PEEK 是一种半晶态热塑性高性能工程塑料,它的玻璃化转变温度(T_g)为 143℃,熔点为 334℃,最大结晶度约为 48%,其在无定形状态下密度为 1.256 g/cm³,在最大结晶度下密度为 1.320 g/cm³。PEEK 的结晶结构使其具有突出的耐热性能和力学性能,可在 250℃下长期使用,瞬间使用温度可达 300℃,在 400℃下短时间几乎不分解。表 1 为 PEEK 与几种耐高温塑料的力学性能比较^[11,12]。

表 1 PEEK 与几种耐高温塑料的力学性能比较

项 目	PEEK	PTFE	PPO	PI
拉伸强度/MPa	97	20	66	116
拉伸弹性模量/GPa	2.8	0.4	2.7	
弯曲强度/MPa	142	13	110	176
弯曲弹性模量/GPa	3.7		2.0	3.3
压缩强度/MPa	130	12	100	148
冲击强度/kJ·m ⁻²	4.44	0.16	0.09	0.10

注:PTFE 为聚四氟乙烯;PPO 为聚苯醚;PI 为聚酰亚胺。

2 PEEK 复合材料的常规摩擦学性能

2.1 粒子填充型

纳米粒子具有优良的力学性能和表面活性,将纳米粒子填充到 PEEK 中能明显改善材料的力学性能和摩擦学性能^[13,14]。Wang Q. H. 等^[15~17]系统研究了 SiO₂、ZrO₂、Si₃N₄、SiC 等纳米粒子填充 PEEK 复合材料的摩擦磨损性能。他们发现 PEEK 复合材料的摩擦系数随纳米粒子含量的增加而

降低,当纳米 SiO₂、纳米 ZrO₂ 和纳米 Si₃N₄ 的质量分数为 15% 时,PEEK 复合材料的摩擦系数分别小于 0.22、0.30 和 0.24,而磨损率则随纳米粒子含量的增加而呈现先下降后上升趋势。同时 PEEK 复合材料的摩擦系数随载荷的增加而下降,这表明在高载荷下纳米粒子更能有效地降低材料的摩擦系数。纳米粒子提高 PEEK 复合材料摩擦学性能的机理为:一方面 SiC、Si₃N₄ 等纳米粒子在滑动摩擦过程中通过与不锈钢表面的化学反应,使部分纳米粒子被氧化为 SiO₂,可在不锈钢摩擦副的表面形成一层较薄且均匀的转移膜,这种转移膜的粘结强度较高,从而使复合材料显示出相当低的磨损率,而当纳米粒子含量过高时,复合材料的粘合力减弱,从而导致转移膜的质量变差,又使磨损率上升;另一方面,与弹性模量较低的聚合物相比,纳米粒子具有优良的力学性能,因而在滑动过程中纳米粒子还起着承受载荷的作用。

在 PEEK 中加入固体润滑剂粒子如 CuS、PTFE 和 MoS₂ 等粒子也可明显提高 PEEK 复合材料的摩擦学性能。J. V. Voort 等^[18]研究发现,当 CuS 粒子的体积分数为 35% 时,PEEK 复合材料的磨损率是 PEEK 的 1/6。但加入 CuS 也会使复合材料的摩擦系数上升,因为较硬的 CuS 粒子加入较软的 PEEK 中增加了犁耕效应。Lu Z. P. 等^[19]的研究表明,在 PEEK 中加入 PTFE 能有效减小材料的摩擦系数,当 PTFE 的体积分数为 15% 时,PEEK/PTFE 复合材料的摩擦系数达到最低值。当 PTFE 的体积分数在 5%~85% 时,PEEK 复合材料的磨损率低于 PEEK 的磨损率,因为 PTFE 自身就具有优良的润滑性能。Wang Q. H. 等^[20]研究发现,当 PTFE 的体积分数小于 5% 时,随着 PTFE 含量的增加,PEEK/PTFE 复合材料的磨损率急剧下降;当 PTFE 的体积分数在 5%~20% 时,随着 PTFE 含量的增加,复合材料的磨损率略有下降,当 PTFE 的体积分数为 20% 时,复合材料的磨损率达到最低值;当 PTFE 的体积分数高于 20% 时,复合材料的磨损率随 PTFE 含量的增加而上升。综合考虑复合材料的摩擦系数和磨损率,PEEK/PTFE 复合材料中 PTFE 的最佳体积分数应为 20%。

* 国家自然科学基金资助项目(50575106)
收稿日期:2005-12-16

2.2 纤维增强型

纤维增强 PEEK 不仅可提高材料的力学性能,同时还可改善材料的摩擦学性能。这是因为当 CF 增强 PEEK (PEEK/CF) 复合材料在摩擦副表面滑动时,转移膜中的磨损 CF 和基体碎屑可以减少与摩擦面的直接接触,从而可以减小接触压力和表面应力;同时由于摩擦界面温度较高,部分磨损 CF 转化为石墨,使转移膜具有良好的润滑性能,所以 CF 在摩擦过程中承受了很大一部分载荷,减少了 PEEK 与金属界面之间的直接相互作用。

J. Flock 等^[9]探讨了以聚丙烯腈(PAN)或树脂为 CF 复合剂的 PEEK/CF 复合材料的摩擦学性能。他们发现在 CF 含量为 10% 时 PEEK 复合材料的摩擦学性能最好,摩擦系数可降至 0.25 左右,磨损率可降至 $10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 数量级。同时,在高压(3 MPa)下 PAN 基 CF 增强 PEEK 复合材料的摩擦学性能较优;在较高的速度(3 m/s)下树脂基 CF 增强 PEEK 复合材料的摩擦学性能稍优。

不同纤维对 PEEK 复合材料摩擦学性能的影响也有差异。Y. J. Yamamoto 等^[21]研究了 GF 和 CF 增强 PEEK 复合材料在水润滑条件下的摩擦学性能。结果显示,在边界润滑的条件下 PEEK/GF 复合材料的摩擦磨损性能几乎没有提高,因为 PEEK 和 GF 在水中的磨损性能均较差。反之,PEEK/CF 复合材料则显示出优良的摩擦磨损性能。在混合润滑和流体动压润滑的条件下两种复合材料的摩擦磨损性能都有明显提高,且在边界润滑和混合润滑区域内纤维的排列方向影响复合材料的磨损性能,垂直于滑动方向纤维的耐磨能力高于平行于滑动方向的纤维。

J. Hanchi 等^[22]研究了高温下短碳纤维(SCF)增强 PEEK 复合材料的摩擦学性能。发现复合材料的摩擦学性能在复合材料的 T_g 处发生明显的转变,此时其磨损率增大,而摩擦系数急剧下降。当温度高于 T_g 时,PEEK/SCF 复合材料的摩擦系数为 PEEK 摩擦系数的 1/4 ~ 1/3,这是由于 CF 在高温时有效抵消了热软化效应,同时在磨屑中形成了强度高、冷结晶化和高度各向异性的薄层所致。这与 Lu Z. P. 等^[19]的结论相同。

2.3 有机-无机共混型

利用无机粒子的优良力学性能和聚合物良好的润滑性能,通过有机粒子与无机纳米粒子间的协同作用可提高 PEEK 复合材料的摩擦学性能。J. V. Voort 等^[18]研究了 PEEK/CuS/PTFE 复合材料的摩擦学性能。他们发现在 PEEK 中加入体积分数 30% 的 CuS 和 5% 的 PTFE 时复合材料的摩擦系数比加入体积分数 30% 的 CuS 时低,这主要是因为取向 PTFE 分子链具有较低的粘附力;采用电子能谱(XPS)分析发现,在转移膜与钢的摩擦面上有 Cu 离子与 FeF_2 , FeSO_4 与 FeS 等复合物,这些复合物有助于加强转移膜与界面间的结合强度。

C. G. Long 等^[23]研究了 PEEK/聚苯酯/石墨/ MoS_2 复合材料的摩擦学性能。结果显示,随着聚苯酯含量的增加,

PEEK/聚苯酯/石墨/ MoS_2 复合材料的磨损量下降,当聚苯酯的含量为 35% 时,复合材料的磨损量比 PEEK 低 75%。这主要是因为,一方面聚苯酯在冷却和结晶过程中存在非均匀成核,导致晶粒细化从而提高了材料的强度;另一方面石墨和 MoS_2 转移到摩擦副表面形成的转移膜起到自润滑作用,从而保护了材料不被磨损。PEEK/聚苯酯/石墨/ MoS_2 复合材料的摩擦系数的变化规律与其磨损量的变化规律完全相似。J. Flock 等^[9]的研究表明,当在树脂基 CF 增强 PEEK 和 PAN 基 CF 增强 PEEK 两种复合材料中都加入 PTFE 和石墨时,前者的摩擦磨损性能明显优于后者。

Y. C. Han 等^[24]利用原子力显微镜和摩擦力显微镜研究了 PEEK/PTFE/SCF 复合材料中各组分的微观摩擦学性能。结果表明,①各组分的摩擦系数从大到小的顺序为:垂直方向 SCF、水平面内垂直于滑动方向的 SCF、PEEK 基体、石墨、水平面内平行于滑动方向的 SCF、PTFE 粒子;②微观硬度从大到小的顺序是:SCF、PEEK 基体和石墨、PTFE,这决定了它们对磨损率的贡献不同;③在微观尺度的水平上,特别是在较低载荷范围内滑动摩擦系数与摩擦力间的关系不符合经典摩擦定律。

2.4 等离子处理型

Zhang R. J. 等^[25]研究了 PEEK/PTFE/石墨/CF(质量比为 70:10:10:10)复合材料、PEEK/PTFE(质量比为 92:8)复合材料和 PEEK 经氩等离子体处理后的摩擦学性能。结果显示所有材料的摩擦系数和磨损率均显著降低。PEEK 的平均摩擦系数从 0.42 下降至 0.23,其平均磨损率从 $10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 数量级降至 $10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 数量级;PEEK/PTFE 复合材料的平均摩擦系数从 0.36 下降到 0.18;PEEK/PTFE/石墨/CF 复合材料的摩擦系数从 0.28 降至 0.17。在试验条件下等离子处理的高电压(1.3 kV)、短时间(1 min)对提高材料的摩擦学性能最为有效。等离子处理能提高 PEEK 及其复合材料的摩擦学性能是因为交联的 PEEK 能提高 PEEK 复合材料的界面结合强度。

3 PEEK 复合材料的生物摩擦学性能

PEEK/CF 复合材料具有优良的生物相容性和摩擦学性能,是一种潜在的优良人工关节置换材料^[26,27],众多学者对其生物摩擦学性能进行了研究。Wang A. 等^[10,28]考察了 PEEK/CF 复合材料作为关节臼杯时与各种关节头配副材料的摩擦学性能。研究表明,当与 Al_2O_3 陶瓷配副时,质量分数 20% 和 30% 的 PAN 基 CF 增强 PEEK 复合材料的磨损率比超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的磨损率低 1 个数量级,而 PEEK 的磨损率则是 UHMWPE 磨损率的 9 倍。随着 CF 含量的增加,PEEK 复合材料的磨损率急剧下降,当 CF 质量分数从 0 增至 20% 时,其磨损率降为原来的 1/100,当 CF 质量分数从 20% 增加到 30% 时,PEEK 复合材料的磨损率又降低 1/2。质量分数 30% 的 PAN 基 CF 或树脂基 CF 增强 PEEK 复合材料与 Co-Cr 配副时的磨损率远远高于其与 Al_2O_3 或 Zr_2O_3 配副时的磨损率。当与 Al_2O_3 或 Zr_2O_3 陶瓷

配副时, PAN 基 CF 增强 PEEK 复合材料的磨损率高于树脂基 CF 增强 PEEK 复合材料的磨损率。同时在整个摩擦副材料中, 树脂基 CF 增强 PEEK 复合材料与 Zr_2O_3 陶瓷的磨损率最低, 如表 2 所示。

表 2 不同纤维增强 PEEK 关节臼杯与不同关节头材料配副时的磨损率^[10]
mm³/(10⁶ 圈)

关节臼杯	关节头		
	CoCr	Al ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃
PAN 基 CF 增强 PEEK	8.0	3.5	7.8
树脂基 CF 增强 PEEK	9.9	2.0	1.0
UHMWPE	39.5	37.5	36.0

贾庆卫等^[29, 30]在模拟体液环境下测试了 PEEK/CF 复合材料与传统人工关节材料耐磨损性能。他们发现 PEEK/CF 复合材料的体积磨损率分别为 Ti 和 Co - Cr - Mo 的 1/50 和 1/20, 是 UHMWPE 的 1/2, 并且 PEEK/CF - 骨的界面结合强度明显优于传统人工关节材料。组织学显示 PEEK/CF 能与骨骼形成良好的生物学固定。

J. P. Davim 等^[31]利用关节模拟摩擦试验机研究了摩擦界面的粗糙度、滑动速度和载荷等因素对 PEEK/CF(70/30) 复合材料摩擦学性能的影响, 运用方差分析法评价了各种因素对其摩擦学性能影响的显著度, 并与 PEEK 复合材料进行了比较。结果表明, ①摩擦界面的粗糙度是影响材料摩擦系数的重要因素, 这个因素对两种材料的影响相似; ②单向运动的滑动速度对两种材料的摩擦学性能也有重要的影响, 这种因素对 PEEK 的影响更大; ③载荷对 PEEK/CF 复合材料和 PEEK 的摩擦学性能的影响甚微; ④滑动速度与界面粗糙度的交互作用对两种材料的摩擦系数有一定的影响。

4 结语

目前, PEEK 及其复合材料的摩擦学研究和应用还处在起步阶段, 其在不同条件下的摩擦学行为和磨损机理等均需深入研究。影响 PEEK 磨损的因素主要包括材料自身特性、物理化学环境和载荷的作用。大多数学者在研究这些因素对材料摩擦磨损性能的影响时都是单独进行分析而很少同时考虑多因素。同时现有的研究多数为实验结果和规律的描述, 缺乏对材料磨损机理的探讨。因此对多种因素协同

作用下 PEEK 复合材料磨损机理的研究是一项重要的课题; 利用原子力显微镜和摩擦力显微镜研究材料的微观摩擦学是 PEEK 复合材料摩擦学性能研究的一个重要方向; 对 PEEK 复合材料开展生物摩擦学性能研究, 探讨其在不同模拟生理润滑环境下的摩擦机理, 为其在临床医学中的应用提供数据基础和理论依据, 这也将是 PEEK 复合材料研究发展的一个重要方向。

参考文献

1 赫章来, 等. 化工新型材料, 2004, 32(4) : 43

2 颜红侠, 等. 化工新型材料, 1999, 28(3) : 15

3 Fujihara K, et al. Biomaterials, 2004(25) : 3 877

4 Bakar A, et al. Composites Science and Technology, 2003, 63: 421

5 Bartolo L D, et al. Biomaterials, 2004 (25) : 3 621

6 向选平, 等. 脊柱外科杂志, 2005, 3(2) : 118

7 Stuart B H. Tribology International, 1998, 31 (11) : 647

8 Long C G. Reinforced Plastic and Composites, 2003, 26(10) : 178

9 Flock J, et al. Wear, 1999, 225 - 229: 304

10 Wang A, et al. Tribology Int, 1998, 31(11) : 661

11 郭强, 等. 上海化工, 1997, 22(6) : 12

12 田爱国, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(2) : 47

13 Kuo M C, et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90: 185

14 Christian J. Wear, 2000, 237: 261

15 Wang Q H, et al. Wear, 1996, 196: 82

16 Wang Q H, et al. Wear, 1997, 209: 316

17 Wang Q H, et al. Wear, 1996, 198 : 216

18 Voort J V, et al. Wear, 1995 , 181 - 183: 212

19 Lu Z P, et al. Wear, 1995 , 181 - 183: 624

20 Wang Q H, et al. Wear, 2000, 243: 140

21 Yamamoto Y J, et al. Wear, 2004 , 257: 181

22 Hanchi J, et al. Wear, 1997, 203 - 204: 380

23 Long C G, et al. Materials Science, 2004, 39: 1 499

24 Han Y. C, et al. Tribology Int, 1998, 31 (12) : 715

25 Zhang R J, et al. Wear, 1995, 181 - 183: 613

26 王建营, 等. 化学世界, 2004(1) : 53

27 石志才, 等. 第二军医大学学报, 2001, 22(10) : 913

28 Wang A, et al. Wear, 1999, 225 - 229: 724

29 贾庆卫, 等. 中国矫形外科杂志, 2003, 11(18) : 1 279

30 贾庆卫, 等. 生物骨科材料与临床研究, 2004, 1(3) : 1

31 Davim J P, et al. Wear, 2001, 251: 1 100

RSEARCH STATUS QUO OF TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF PEEK COMPOSITES

Pan Yusong, Xiong Dangsheng

(Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT The basic physical and chemical properties of polyetheretherketone(PEEK) composites are presented and the re- search progresses on tribological behaviors of particle filled, fiber reinforced and plasma treaded PEEK composites are reviewed. It is pointed out that the research on some key issues such as the wear mechanism of PEEK composites by considering synergistic effects of varies factors, the micro-tribology and biotribology of PEEK composites must be reinforced.

KEYWORDS polyetheretherketone, composites, friction and wear, biotribology

BMS 公司开发医用耐 γ 射线 PC 膜

德国 BMS 公司最近开发出医用耐 γ 射线辐照的聚碳酸酯(PC) 薄膜。这种牌号为 Makrofol LP209 的 PC 薄膜的应

用目标是滴定培养皿、仪表箱和移植物包装。这种薄膜高度透明, 可作为血液换热器外罩, 便于快速检测、核对血液流动速率和在任何时候进行观察。(伟家)