

纳米 SiO₂ 对聚醚砜酮复合材料摩擦学性能的影响

Effect of Nanometer SiO₂ Particle on the Friction and Wear Properties of Poly (Phthalazine Ether Sulfone Ketone) Composites

邵 鑫^{1,2}, 田 军¹, 刘维民¹, 马春林², 薛群基¹

(1 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

2 聊城师范学院化学系, 聊城 252000)

SHAO Xin^{1,2}, TIAN Jun¹, LIU Wei-min¹, MA Chun-lin², XUE Qun-ji¹

(1 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of

Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2 Department of Chemistry, Liaocheng Normal University, Liaocheng 252000, China)

摘要: 在 MM-2000 型摩擦磨损试验机上考察了不同载荷和速度下纳米 SiO₂ 含量对聚醚砜酮 (PPESK) 复合材料摩擦磨损性能的影响, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析 PPESK 及纳米 SiO₂/PPESK 复合材料磨损表面形貌及磨损机理。结果表明: 纳米 SiO₂ 不但可以提高 PPESK 的耐磨性, 而且还有较好的减摩作用。在本研究的试验条件下, 当纳米 SiO₂ 的质量分数为 25% 时, 填充 PPESK 复合材料具有最佳摩擦学性能。随着载荷的增大, 填充 PPESK 的摩擦系数降低, 填料含量在 20% 质量分数以下时随载荷增大其耐磨性提高较明显, 而填料含量超过 20% 质量分数时载荷对复合材料耐磨性的影响不大。

关键词: 聚醚砜酮; 纳米 SiO₂; 复合材料; 摩擦学性能

中图分类号: TQ323.7; TB302.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2002) 02-0038-05

Abstract: The friction and wear properties of poly (phthalazine ether sulfone ketone) (PPESK) composites made with nanometer SiO₂ particles were investigated with an MM-2000 tester by sliding PPESK-based composites against plain carbon steel (AISI1045) ring. The morphologies of the worn composite surfaces and the transfer films formed on the counterpart steel surface were examined with scanning electron microscope (SEM). It is found that the filling nanometer SiO₂ particle to PPESK can greatly increase the wear resistance of PPESK but also improve the friction-reduction performance. The best wear-resistance of the composite is obtained with the composite containing 25% nanometer SiO₂.

Key words: poly (phthalazine ether sulfone ketone); nanometer SiO₂; composites; friction and wear behaviors

聚合物基复合材料具有低密度、高比强度、良好的热稳定性、耐冲击、耐腐蚀和耐磨损等优良性能, 具有单一金属、陶瓷或聚合物所不具备的综合性能, 加上其可设计性、易加工性, 目前已广泛应用于航空航天、化工及建筑等工业部门, 用来制造齿轮、凸轮、轴承、制动器及离合器等机械零件, 在国民经济中受到广泛重视和迅速应用^[1]。但聚合物本身耐磨性较差, 在实际使用过程中, 为了进一步改善其摩擦学性能, 大量的无机粒子被用来作为聚合物的改性填料。填料的特性对聚合物基复合材料宏观摩擦学性能的影响很大^[2-5], 因此填料在聚合物摩擦学行为研究中的应用一直是聚合物摩擦学研究的热点。近年来, 纳米微

粒作为增强材料逐渐用于改善塑料的摩擦学性能^[6-9], 但报道的不多, 并且研究得也不够系统。含二氮杂苯联苯型聚醚砜酮 (PPESK) 是大连理工大学在“八五”攻关时研制开发出的一种新型高性能特种工程塑料^[10]。有关 PPESK 及其复合材料的摩擦学研究目前尚未见报道, 因此本研究选用 PPESK 作为基体, 以纳米 SiO₂ 做填料, 利用 MM-2000 型摩擦磨损试验机较系统地考察了 PPESK 以及纳米 SiO₂ 填充的 PPESK 复合材料的摩擦学性能, 并探讨了其磨损机理, 以期 PPESK 复合材料的工程应用提供科学指导。

1 实验部分

试验所用 PPESK 的平均粒径为 40μm，密度 1.35g/cm³，由大连理工大学工程塑料开发公司提供，图 1 示出的是 PPESK 的分子结构式。所用纳米 SiO₂ 颗粒为山东正元纳米材料工程有限公司产品，其平均粒径为 20nm。将纳米 SiO₂ 按一定质量分数在适量溶剂中超声处理 10min，然后加入 PPESK 粉，进一步超声混合 10min，再将混合物在 100℃ 下干燥后，采用热压模塑工艺制备 PPESK 和纳米 SiO₂/PPESK 复合材料试样。制备的试样尺寸为 30mm×7mm×6mm，其表面用 900# 水砂纸打磨至粗糙度 Ra 为 0.52~0.88μm。

在 MM-2000 型摩擦磨损试验机上评价 PPESK 及其复合材料在不同负荷下的摩擦磨损性能，摩擦偶件为 φ40mm×φ6mm×10mm 的 45# 钢环 (AISI1045 钢)。摩擦磨损试验条件为：室温 15~20℃，大气干燥，空气相对湿度 40%~45%，载荷为 100N，

200N，300N 和 400N，对偶环转速为 200r/min 和 400r/min，摩擦行程为 3016m。每次摩擦磨损试验之前，复合材料试样和偶件均经丙酮超声清洗并晾干。样品的摩擦系数由与试验机相连的微机直接给出，摩擦系数取值为 3016m 行程内的平均值；采用精度为 0.01mm 的读数显微镜确定试样的磨痕宽度，由公式：

$$V = \left[\frac{\pi R^2}{180} \cdot \arcsin\left(\frac{b}{2R}\right) - \frac{b}{2} \sqrt{R^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2} \right] \cdot B \tag{1}$$

计算出复合材料的磨损体积损失 (式中 R 为试环半径；b 为磨痕宽度；B 为试样宽度)，磨损率为 ω= V / (S · P)，其中 S 为滑动摩擦总行程，P 为外加载荷，所得数据均为 3 次重复试验结果的算术平均值。

利用配有能量色散谱 (EDS) 的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析 PPESK 及纳米 SiO₂/PPESK 复合材料的磨痕表面和转移膜的形貌。

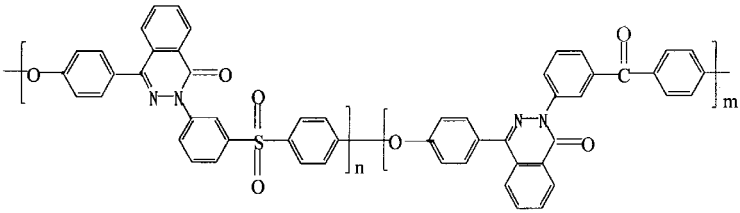


图 1 PPESK 的分子结构式
Fig. 1 The molecule structure of PPESK

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

图 2 示出了纯 PPESK 及不同填料含量的纳米 SiO₂/PPESK 复合材料在不同载荷下的摩擦系数。由图 2 可见，纳米填料的含量对填充 PPESK 复合材料的摩擦系数有一定影响，在不同试验载荷下，随着填料含量的增加，纳米 SiO₂/PPESK 复合材料的摩擦系数都是先降低后缓慢增加，且 SiO₂ 填充 PPESK 复合材料的摩擦系数均比非填充 PPESK 的低，说明纳米 SiO₂ 对于 PPESK 有良好的减摩作用。另外，纯 PPESK 及不同填料含量的纳米 SiO₂/PPESK 复合材料的摩擦系数均随着试验载荷的增加有所减小，这表明纳米 SiO₂ 作为 PPESK 的填料在重载荷下的减摩效果比低载荷下的要好。这同纳米 SiO₂ 填充聚醚醚酮 (PEEK) 在不同载荷下的磨损性能有所不同，可能主要和基体聚合物的性能有关。由图 2 还可以看出，即使添加少量的纳米 SiO₂ 就可以明显降低 PPESK

的摩擦系数，加入 5% (质量分数，下同) 的纳米

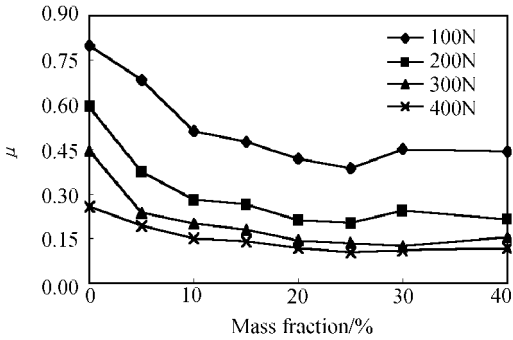


图 2 不同试验载荷下 PPESK 及纳米 SiO₂/PPESK 复合材料的摩擦系数与纳米填料质量百分含量的关系曲线
Fig. 2 Friction coefficient of nano-SiO₂/PPESK composite as a function of filler mass fraction at various applied load (MM-2000 tester, sliding velocity 0.431 m/s, duration time 120 min)

SiO₂，PPESK 的摩擦系数由 0.593 降至 0.374，加入 25% 的纳米 SiO₂ 以后，复合材料的摩擦系数最低仅

为原来的三分之一。

图3是纳米SiO₂填充PPESK复合材料和纯PPESK在不同载荷下的磨损率。可见在不同载荷下,纳米SiO₂填充PPESK复合材料的磨损率先是随着填料含量的增加而迅速降低,在含量为25%时达到最低点,如载荷为200N时其磨损率由 $89.06 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ (纯PPESK)降为 $2.95 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,耐磨性提高了30倍,然后随填料含量的增加磨损率又缓慢增加。但在本试验范围内纳米SiO₂/PPESK复合材料的磨损率均小于未填充PPESK的磨损率,表明纳米SiO₂填料可以提高PPESK的耐磨性。另外,未填充PPESK的磨损率随实验载荷的增大而增大,而纳米SiO₂填充PPESK复合材料的磨损率随着外加载荷的增加而降低,但在填料含量超过20%以后,载荷对磨损率的影响不大。这主要是因为PPESK是热的不良导体,随载荷的增加产生大量的摩擦热,试样表面发生软化而易被磨掉,所以未填充PPESK随载荷的增大磨损率增大。而纳米SiO₂填充的PPESK剪切强度增大,表面升温对其磨损率影响不明显。可见,对于PPESK纳米SiO₂具有良好的抗磨减摩作用,在本工作的试验条件下,纳米SiO₂填充PPESK的最佳含量为25%。

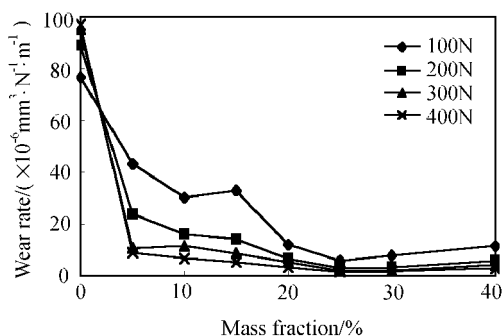


图3 不同载荷下PPESK及纳米SiO₂/PPESK复合材料的磨损率随填料含量变化的关系曲线

Fig. 3 Wear rate of nano-SiO₂/PPESK composite as a function of filler mass fraction at various applied load (MM-2000 tester, sliding velocity 0.431 m/s, duration time 120 min)

图4和图5分别给出了PPESK以及纳米SiO₂/PPESK复合材料的摩擦系数和磨损率与滑动速度的关系曲线。由图4可以看出,滑动速度的提高可以降低PPESK以及纳米SiO₂/PPESK复合材料的摩擦系数,纯PPESK对于速度的影响更敏感。这主要是因为随摩擦速度的增大,摩擦件表面温度升高,导致试样

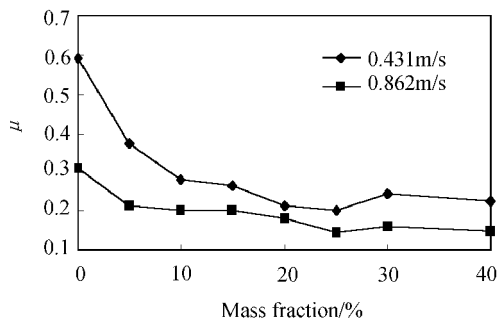


图4 纳米SiO₂/PPESK的摩擦系数-滑动速度关系曲线

Fig. 4 Friction coefficient of nano-SiO₂/PPESK composite as a function of filler mass fraction at various sliding speed (MM-2000 tester, applied load 200 N, duration time 60 min)

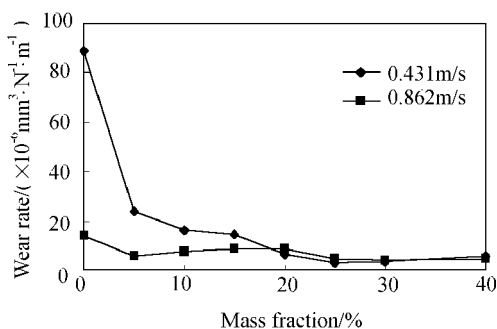


图5 纳米SiO₂/PPESK的磨损率-滑动速度关系曲线

Fig. 5 Wear rate of nano-SiO₂/PPESK composite as a function of filler mass fraction at various sliding speed (MM-2000 tester, applied load 200 N, duration time 60 min)

表面出现微观熔融物,可以起到润滑作用,从而使摩擦系数降低。从图5可见,对纯PPESK以及少量SiO₂填充的PPESK复合材料而言,在高速滑动条件下耐磨性有不同程度的提高,而当纳米SiO₂含量超过20%以后,滑动速度对磨损率几乎没什么影响,这其中的原因还需进一步研究。

2.2 磨损表面和转移膜的SEM分析

图6给出了纯PPESK和25% SiO₂/PPESK复合材料的典型磨损表面形貌SEM照片。可以看出,PPESK与25% SiO₂/PPESK试样的磨损表面形貌存在明显的差异,前者的磨损表面有较明显的犁沟存在,同时PPESK磨损表面可见因材料大片剥落或粘着而形成的剥落坑(见图6c),且剥落坑周围有大量撕裂裂纹存在,坑内呈明显的塑性流动迹象。这表明严重的粘着转移是造成PPESK磨损的主要机制。而25% SiO₂/PPESK复合材料的磨损表面虽然也分布着一些轻微的划痕,但没有PPESK那样深的犁沟,也没有明

显的粘着转移痕迹, 我们认为加入纳米 SiO₂ 粒子以后轻微的磨粒磨损为主要磨损机制。因此, 纳米 SiO₂ 粒子的加入会明显提高 PPESK 的摩擦学性能。图 7 示出了纯 PPESK 和 25% SiO₂/PPESK 复合材料的磨屑的 SEM 形貌像。可见, PPESK 的磨屑主要呈大

片状, 其中还可见明显的粘着转移迹象 (见图 7a); 而加入纳米 SiO₂ 后样品的磨屑呈细粒状 (图 7b), 这也说明了加入纳米 SiO₂ 后主要磨损机制由严重的粘着转移转为轻微的磨粒磨损。

众所周知, 转移膜的状态对摩擦学行为起决定性

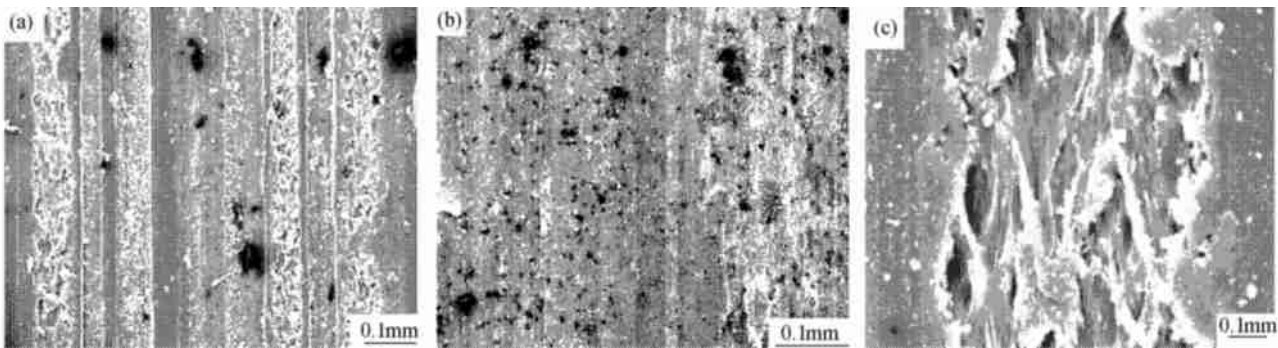


图 6 PPESK 以及 25% SiO₂/PPESK 复合材料磨损表面形貌的 SEM 照片
(a) PPESK (200×); (b) 25% SiO₂/PPESK (200×); (c) PPESK (1000×)
Fig. 6 SEM morphologies of worn surface of PPESK and 25% SiO₂/PPESK composite
(MM-2000 tester, sliding velocity 0.431 m/s, load 200 N, duration time 120 min.)
(a) PPESK (200×); (b) 25% SiO₂/PPESK (200×); (c) PPESK (1000×)

的作用。为了进一步说明未填充 PPESK 和 25% SiO₂/PPESK 复合材料磨损机理的不同, 图 8 给出了纯 PPESK 和 25% SiO₂/PPESK 复合材料与 45[#] 钢对摩后对偶表面转移膜 SEM 照片。可以看出, 填充纳米 SiO₂ 与未填充的 PPESK 在对偶表面形成的转移膜明显不同, 未填充 PPESK 摩擦对偶钢环表面形成的转移膜较厚, 且分布极不均匀, 没有能够完全覆盖钢环表面, 该转移膜在对偶钢表面的结合力较弱, 因而在摩擦剪切力作用下极易脱落, 使得未填充 PPESK 磨损率较高, 发生了较严重的粘着转移磨损。而 25% SiO₂/PPESK 复合材料在对偶钢表面形成的转移膜较

为连续而均匀, 且表面光滑平整, 仅存在轻微的划痕, 这说明纳米 SiO₂ 能够增强转移膜与偶件表面的结合力, 从而保证了纳米 SiO₂/PPESK 复合材料良好的摩擦磨损性能, 因此我们认为此时发生的主要磨损机制是轻微的磨粒磨损。

3 结论

(1) 在干摩擦条件下, 纳米 SiO₂ 填料可明显提高聚醚砜酮 (PPESK) 的摩擦磨损性能。在本试验条件下, 当纳米 SiO₂ 的含量为 25% 左右时, 填充 PPESK 具有最佳摩擦学性能。

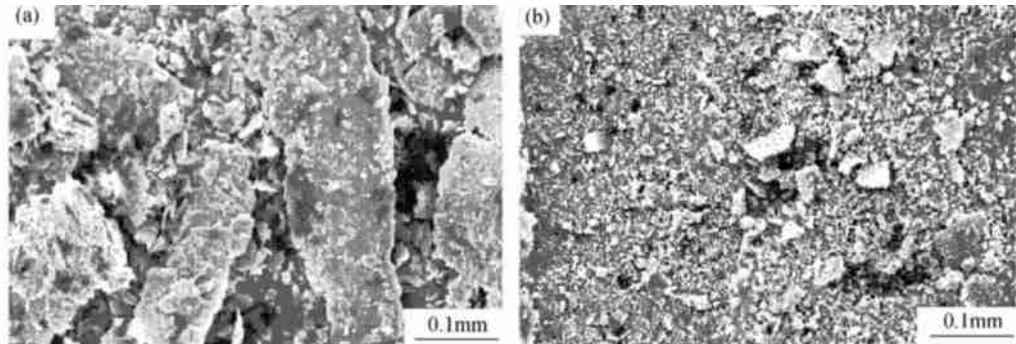


图 7 PPESK 以及 25% SiO₂/PPESK 复合材料磨屑的 SEM 照片 (200×)
(a) PPESK; (b) 25% SiO₂/PPESK
Fig. 7 SEM pictures of the wear debris of the pure PPESK and 25% SiO₂/PPESK
(MM-2000 tester, sliding velocity 0.431 m/s, load 200 N, duration time 120 min 200×) (a) PPESK; (b) 25% SiO₂/PPESK

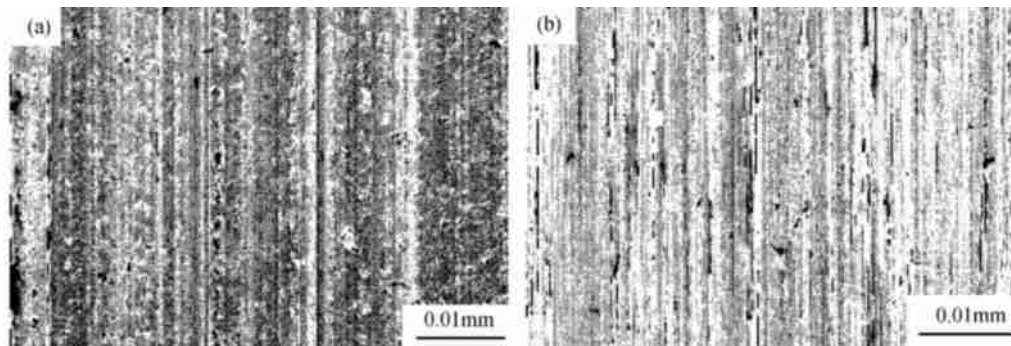


图8 PPESK 和 25% SiO_2 /PPESK 复合材料转移膜的 SEM 形貌照片 (200 \times)

(a) PPESK; (b) 25% SiO_2 /PPESK

Fig. 8 SEM morphologies of the transfer films formed on steel after sliding by
(a) PPESK (b) 25% SiO_2 /PPESK (200 \times , MM-2000 tester,
sliding velocity 0.431 m/s, load 200 N, duration time 120 min)

(2) 随着试验载荷的增加, PPESK 以及纳米 SiO_2 /PPESK 复合材料的摩擦系数呈减小趋势, 未填充 PPESK 的磨损率随载荷增大而增大, 而纳米 SiO_2 填充 PPESK 复合材料当填料含量在 20% 以下时, 随载荷增大其耐磨性明显提高, 当填料含量超过 20% 时载荷对磨损率影响不大。滑动速度的提高有利于降低 PPESK 以及纳米 SiO_2 /PPESK 复合材料的摩擦系数, 对纯 PPESK 以及少量 SiO_2 填充的 PPESK 复合材料而言, 在高速滑动条件下耐磨性有不同程度的提高, 而当纳米 SiO_2 含量超过 20% 以后, 滑动速度对磨损率几乎没什么影响。

(3) PPESK 在摩擦过程中表面发生严重的塑性流动, 有剥落坑存在, 转移膜较厚, 磨损机制为严重的粘着转移磨损; 而纳米 SiO_2 填充 PPESK 复合材料的磨损表面光滑平整, 仅存在轻微的划痕, 转移膜较为连续而均匀, 轻微的磨粒磨损为主要磨损机制。

参考文献

- [1] R P 谢尔登. 聚合物基复合材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [2] Bhushan B, Wilcock D F. Wear of Materials [M]. Ed: Lubdema K C, the American Society of Mechanical Engineers, United Engineering Center, 1981: 107- 119.
- [3] Bahadur S and Tabor D. The wear of filled polytetrafluoroethylene [J]. Wear, 1984, 98: 1- 13.
- [4] Bahadur S and Gong Deli. The role of copper compounds as fillers in the transfer and wear behavior of polyetheretherketone [J]. Wear, 1992, 154: 151- 165.
- [5] Yu Laigui, Bahadur S, Xue Qunji. An investigation of the friction and wear behaviors of ceramic particle filled polyphenylene sulfide composites [J]. Wear, 1998, 214: 54- 63.
- [6] 何春霞, 史丽萍, 沈惠平. 纳米 Al_2O_3 填充聚四氟乙烯摩擦磨损性能的研究 [J]. 摩擦学报, 2000, 20 (2): 153- 155.

- [7] Wang Qihua, Xue Qunji, Shen Weichang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 135- 141.
- [8] Yu Laigui, Yang Shengrong, Wang Hongtao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77: 2404- 2410.
- [9] Schristian C J, Bahadur S. Wear, 2000, 237: 261- 273.
- [10] Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 1425- 1432.

收稿日期: 2001-05-14; 修订日期: 2001-10-15

作者简介: 邵 鑫 (1969-), 男, 博士研究生, 现从事聚合物基复合材料摩擦学性能的研究, 联系地址: 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室 (730000)。

* * * * *

(上接第 5 页)

- [27] Mihara T, Nishimiya Y, Koide N. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1979.
- [28] May C A. Epoxy Resin Chemistry and Technology, 1988.
- [29] SUE H J, Earls J D. J Mater Sci, 1997, 32: 4031.
- [30] SUE H J, Earls J D. Polymer, 1998, 39: 4707.
- [31] SUE H J, Earls J D. J. Mater. Sci, 1997, 32: 4039.
- [32] 陈平, 张岩. 复合材料学报, 1999, 16 (1): 52.
- [33] 石胜伟, 曹有名. 现代化工, 1999, 19 (6): 14.
- [34] 张保龙等. 高分子学报, 1999, (1): 74.
- [35] 张保龙等. 南开大学学报 (自然科学), 1999, 32 (2): 1.
- [36] Carfagna C, Amendola E, Giamberini M. J Mater Sci Let, 1994, 13: 126.

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (桂科自 0135016)、湖南省教委资助项目 (99C109)

收稿日期: 2001-03-12

作者简介: 韦春 (1959-), 女, 教授, 在读博士生, 从事高分子液晶及其对聚合物的共混改性研究工作, 联系地址: 广西桂林工学院材料与化学工程系 (541004)。