

纳米 SiO₂ 填充杂萘联苯聚醚酮复合材料的性能研究

靳奇峰 廖功雄 蹇锡高 何伟

(大连理工大学高分子材料系,大连 116012)

摘 要 采用悬浮液共混法制备了纳米 SiO₂ 填充新型含二氮杂萘酮结构聚芳醚酮 (PPEK) 复合材料, 并对其力学性能、摩擦性能和热学性能进行了研究。结果表明:当纳米 SiO₂ 含量为 1% 时,复合材料的综合力学性能最佳;纳米 SiO₂ 的加入,使得复合材料的摩擦性能比纯树脂有了明显提高,当纳米 SiO₂ 含量达到 7% 时,摩擦磨损综合性能最好,且在大载荷下纳米 SiO₂ 更能有效改善复合材料的摩擦磨损性能。DSC 测试表明,7% 纳米 SiO₂ 填充 PPEK 的玻璃化转变温度与纯 PPEK 相当。

关键词 二氮杂萘酮,聚芳醚酮,纳米 SiO₂,复合材料

Research on Properties of Nanometer SiO₂ Filled Poly(Phthalazinone Ether Ketone)

Jin Qifeng Liao Gongxiong Jian Xigao He Wei

(Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract Nanometer SiO₂ filled poly(phthalazinone ether ketone) (PPEK) composites with different filler proportions are prepared by solution blending. The influence of different nano-silica content on the mechanical property, tribology property and thermal behavior of the nanometer SiO₂ filled PPEK is studied. It is found that the best mechanical properties can be obtained with the composite containing 1wt % SiO₂. The nanometer SiO₂ filled PPEK exhibits considerably lower friction coefficient and wear rate in comparison with pure PPEK. The lowest friction coefficient and wear rate are obtained as the SiO₂ content reaches 7wt%. In particular, the nanometer SiO₂ improves the tribology of the composite effectively at high load. The result of DSC indicates that T_g of nanometer SiO₂ filled PPEK is almost equal to that of the resin.

Key words Phthalazinone, Poly(aryl ether ketone), Nanometer SiO₂, Composite

1 前言

聚合物基纳米复合材料是纳米材料发展应用的一个重要方面,形成的纳米复合材料既具有高分子材料的韧性和易加工性又具有纳米材料的刚性和特殊性能。由于纳米粒子的特殊效应,使其赋予树脂

基体具有普通填料和纤维无法比拟的优良性能和多功能,又具有一般工程塑料所不具备的优异性能^[1],因此是一种全新的高技术材料,具有广阔的商业开发和应用前景。

国内外对纳米粉体填充高性能热塑性树脂基复

收稿日期:2004-10-18

基金项目:国家“863”计划(2003AA33G030);辽宁省重大科技计划(2003223003)资助

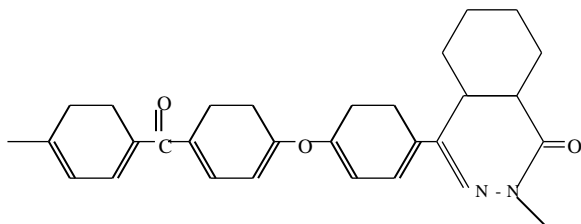
作者简介:靳奇峰,1976年出生,博士,主要从事高性能纳米复合材料的制备及性能的研究工作

合材料的研究较多^[2-8],目前作为树脂基体的特种工程塑料主要有聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PD)及聚醚醚酮(PEEK)。含二氮杂萘酮联苯型聚芳醚酮(PPEK)是大连理工大学在“八·五”、“九·五”期间研制开发出的一种新型高性能热塑性特种工程塑料^[9],它具有优异的热学性能、力学性能、电性能等,特别适合作高性能复合材料的树脂基体。由于纳米 SiO₂ 特殊的结构层次表现出独特的量子尺寸效应及表面效应,通过其对杂萘联苯聚醚酮的复合改性,可以提升基体材料的性能,发掘其潜在的性质,拓宽其应用范围,使之获得更优良的性能化和多功能。本文采用悬浮液共混法,研究纳米 SiO₂ 填充 PPEK 的制备工艺及纳米 SiO₂ 含量对复合材料性能的影响,为进一步研究和应用纳米粉体填充高性能热塑性复合材料提供实验数据和理论依据。

2 实验

2.1 原料

PPEK的结构式如下:



η_{inh} (特性粘度) = 0.97 dL/g,大连宝利摩新材料有限公司;纳米 SiO₂,北京安瑞普纳科贸有限公司;KH-550,南京曙光化工总厂。

2.2 复合材料的制备

(1) 纳米 SiO₂ 的表面修饰

取纳米 SiO₂ 2% (质量分数) 的 KH-550,用 4~5 倍的乙醇稀释,高速搅拌分散后加入纳米 SiO₂,利用超声波(B2200S)分散 30 min,备用。

(2) 试样制备

将经表面处理的纳米 SiO₂ 加入至 PPEK/乙醇悬浮液中,连续搅拌 3~4 h。在搅拌状态下加热使乙醇蒸发。经红外灯和烘箱干燥后模压成型。

2.3 性能测试

2.3.1 力学性能

拉伸强度:日本岛津 AG-2000A 型,试样尺寸为 5 mm × 5 mm × 50 mm,拉伸速率为 10 mm/min。压缩强度:日本岛津 AG-2000A 型,试样尺寸为 3

mm × 5 mm × 6 mm,测试速率为 2 mm/min。冲击强度(非缺口冲击强度):冲击试验机(CHARPY XCI-4),试样尺寸与拉伸试样尺寸相同。

2.3.2 摩擦磨损性能

按 GB 3960-83 标准,摩擦磨损性能在磨损试验机(M-200型,宣化材料实验机厂)上进行测试。测试前后分别先将试样用丙酮擦拭干净并烘干、称重。测试速率为 200 r/min,测试用磨擦副的材质为 45# 钢。

2.3.3 玻璃化转变温度

DSC 测试在 204 耐驰上, N₂ 环境,先升温至 320,保持 5 min 后骤冷至室温,然后以 10 /min 升温速率测得复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

无机纳米粉体可同时提高聚合物复合材料的拉伸与冲击强度。

图 1 为纳米 SiO₂ 填充 PPEK 复合材料的力学性能随纳米 SiO₂ 含量变化的关系曲线。可以看出当纳米 SiO₂ 含量为 1% 时,复合材料的拉伸与冲击强度均达到最大值,分别为 94.4 MPa 和 15.2 kJ/m²。当纳米 SiO₂ 含量超过 1% 时,复合材料的拉伸与冲击强度均骤然下降,并低于树脂基体,分别为 64.7 MPa 和 13.1 kJ/m²。这主要是纳米微粒用量过多,复合材料的应力集中较为明显,微裂纹发展成宏观开裂,造成复合材料力学性能下降。

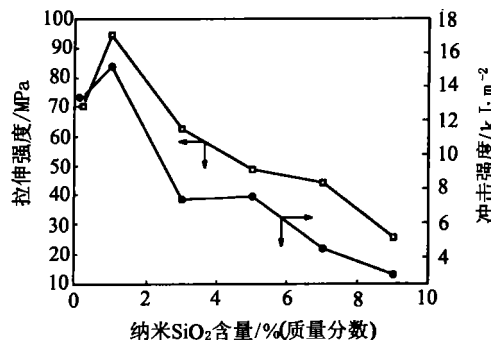


图 1 纳米 SiO₂ 含量对复合材料拉伸及冲击强度的影响
Fig 1 Effect of the content of nanometer SiO₂ on the tensile and impact strength of the filled PPEK

图 2 为纳米 SiO₂ 填充 PPEK 复合材料的压缩强

度随纳米 SiO₂ 含量变化的曲线。当纳米 SiO₂ 含量为 3%时,其压缩强度达到最大值 128.77 MPa;在纳米 SiO₂ 含量为 7%时,其压缩强度略低于纯树脂。

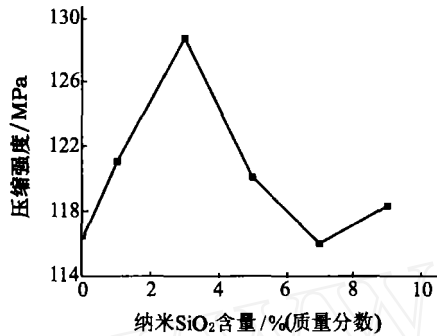


图 2 纳米 SiO₂ 含量对复合材料压缩强度的影响

Fig 2 Effect of the content of nanometer SiO₂ on the compression strength of the filled PPEK

3.2 摩擦、磨损性能

塑料滑动摩擦是以下几种作用的复合效应^[10]: 平面间的黏着作用(也称黏着摩擦)、磨粒或硬质磨面上突起的切削犁耕(也称犁耕摩擦)以及粗糙面的变形(也称变形摩擦)。而这些不同作用形式对摩擦力的相对贡献大小取决于不同材料及材料间的表面状况和滑动条件。高分子材料的磨损主要表现为黏着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损等^[11]。黏着理论认为,在干摩擦过程中,聚合物先与摩擦副对磨,磨耗掉的聚合物会在对磨面形成一层转移膜,进而转化为测试样与转移膜的对磨。

表 1是在干摩擦条件下,当载荷为 300 N时不同纳米 SiO₂ 含量的复合材料摩擦、磨损性能,由此得到的纳米 SiO₂ 含量与摩擦系数和磨损率的关系见图 3。

表 1 纳米 SiO₂ 含量与复合材料摩擦系数和磨损率的关系

Tab 1 Relationships between the content of nanometer SiO₂ and the tribology properties of the filled PPEK

SiO ₂ 含量 / % (质量分数)	摩擦系数	磨损率 / 10 ⁻⁶ mm ³ · (N · m) ⁻¹
0	0.620 0	674.00
1	0.300 0	42.315
3	0.250 0	14.684
5	0.216 7	6.947 2
7	0.183 3	2.684 2
9	0.233 3	10.895

由图 3看出,纳米 SiO₂ 的加入明显降低了复合材料的摩擦系数。与之相比,当纳米 SiO₂ 含量低于 3%时,复合材料的磨损率急剧下降;随着填料含量的增加,磨损率先逐渐降低,然后呈缓慢增加的趋势。当纳米 SiO₂ 含量达到 7%时,摩擦磨损综合性能最好。由于 PPEK的摩擦系数大,耐磨性较差(见表 1),所以在本实验条件下,添加少量的纳米 SiO₂ 就可显著改善 PPEK的摩擦磨损性能,使之可以在摩擦学领域得到广泛应用。与图 1、图 2结果相比可知,力学性能不是决定材料摩擦行为的主要因素,特别是聚合物及其复合材料,在摩擦过程中形成的转移膜对材料的摩擦性能起到了至关重要的作用^[8,12]。

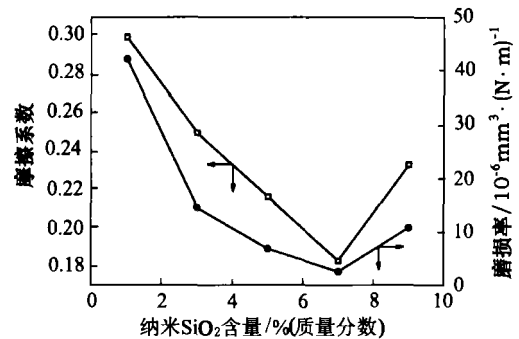


图 3 纳米 SiO₂ 含量对复合材料摩擦、磨损系数的影响

Fig 3 Effect of the content of nanometer SiO₂ on the friction coefficient and wear of the filled PPEK

表 2为 SiO₂ (7%) /PPEK在不同载荷下的摩擦、磨损性能,由此得到的载荷与摩擦系数和磨损率的关系见图 4。

表 2 载荷与复合材料摩擦系数、磨损率的关系

Tab 2 Friction coefficient and wear rate of the filled PPEK under various loads

载荷 / N	摩擦系数	磨损率 / 10 ⁻⁶ mm ³ · (N · m) ⁻¹
100	0.500 0	20.84
200	0.325 0	9.789
300	0.183 3	2.684
400	0.162 5	6.679
500	0.140 0	2.842

从图 4可以看出,纳米 SiO₂ 填充 PPEK的摩擦

系数随载荷的增加而明显降低,这说明纳米 SiO_2 填充 PPEK 复合材料在重载下具有更加优异的减摩效果。黏弹性聚合物在外力作用下发生黏弹性变形,其摩擦系数的变化服从 $\mu = KP^n$ (K 为常数, P 为载荷, $2/3 < n < 1$)^[13],由此可知,随着载荷的增加摩擦系数显著降低。与此同时,当载荷小于 300 N 时复合材料的磨损率急剧减小,可见仅需填充极少量的纳米 SiO_2 (7%) 就可以使复合材料在不同载荷下的磨损率显著降低。只是在载荷为 400 N 时磨损率略有增加,但总体呈下降趋势。即在大载荷下纳米 SiO_2 能够有效改善复合材料的摩擦、磨损性能。

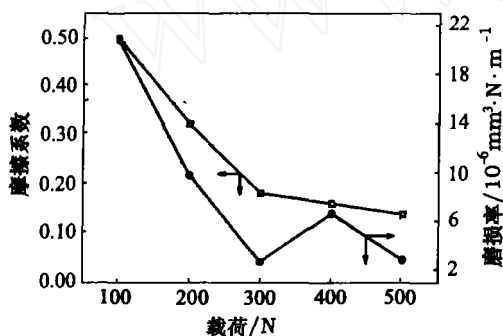


图 4 载荷与复合材料摩擦系数、磨损率的关系
Fig 4 Friction coefficient and wear of the filled PPEK under various loads

3.3 热学性能

7% 纳米 SiO_2 填充 PPEK 的 DSC 检测结果见图 5。图中 $T_g = 262.4$, 类似于纯树脂 ($T_g = 263$)。这主要是由于添加的纳米 SiO_2 粒子与 PPEK 分子链间没有发生较强的相互作用,纳米 SiO_2 的存在没有对聚合物链段的热运动产生明显影响。

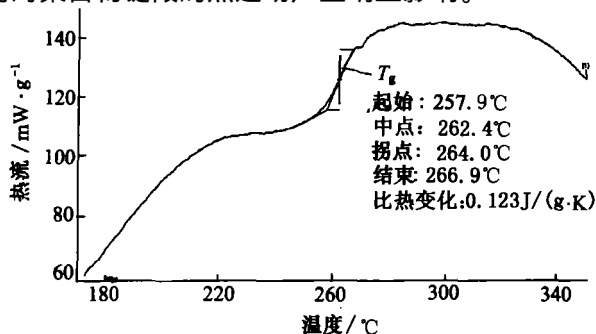


图 5 PPEK/ SiO_2 纳米复合材料的 DSC 曲线
Fig 5 DSC curve of the nanometer SiO_2 filled PPEK

4 结论

纳米 SiO_2 具有优良的填充特性,是增韧增强 PPEK 行之有效的方法,添加少量的纳米 SiO_2 (1%) 即可提高树脂基体的力学性能;纳米 SiO_2 填充 PPEK 可以使纯树脂的摩擦性能得到明显改善,当 SiO_2 的质量分数为 7% 时,复合材料的摩擦性能达到最佳;随着载荷的增加,复合材料的摩擦系数和磨损率相应下降,说明该复合材料在大载荷下具有更好的摩擦性能;从 DSC 得到的 T_g 数据和 PPEK 比较可知,由于两相间的相互作用力较弱,添加纳米 SiO_2 没有阻碍聚合物链段正常的热运动。

参考文献

- 1 曾戎,章明秋,曾汉民. 高分子纳米复合材料研究进展 ()——高分子纳米复合材料的结构和性能. 宇航材料工艺, 1999; 29(3): 1
- 2 王洪涛,刘伟民,杨生荣等. 铜粉及纳米铜粉填充聚甲醛的摩擦学性能研究. 高分子材料科学与工程, 1997; 13(1): 79
- 3 钟明强,孙莉,郭绍义. 纳米 Al_2O_3 增强 PA6 复合材料的摩擦磨损性能研究. 摩擦学学报, 2004; 24(2): 148
- 4 石光,章明秋,容敏智等. 纳米 Al_2O_3 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能. 摩擦学学报, 2003; 23(3): 211
- 5 胡幼华,高辉,阎逢元等. 纳米 ZrO 环氧树脂复合材料的力学性能和摩擦学性能. 摩擦学学报, 2003; 23(3): 217
- 6 何春霞. 不同纳米材料与石墨混合填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能. 复合材料学报, 2002; 19(6): 111
- 7 Cai Hui, Yan Fengyuan, Xue Qunji et al. Investigation of tribological properties of Al_2O_3 polyimide nanocomposites. Polymer Testing, 2003; 22(8): 875
- 8 Wang Qihua, Xue Qunji, Shen Weichang. The friction and wear properties of nanocomposites SiO_2 filled polyetheretherketone. Tribology International, 1997; 30(3): 193
- 9 孟跃忠,蹇锡高, Allan S Hay 等. 杂环取代联苯型聚醚酮的合成与表征. 高分子材料科学与工程, 1994; 10(2): 22
- 10 黄玉东. 聚合物表面与界面技术. 北京: 化学工业出版社, 2003: 230
- 11 吴人洁. 高聚物的表面与界面. 北京: 科学出版社, 1998: 234
- 12 颜红侠,马晓燕,梁国正等. 纳米材料在聚合物摩擦学中的研究进展. 中国塑料, 2003; 17(12): 9
- 13 王承鹤. 塑料摩擦学. 北京: 机械工业出版社, 1994: 196

(编辑 吴坚)