

新材料与新技术

碳纤维聚醚醚酮树脂基复合材料的制备
及摩擦磨损性能研究

李振光 于 飞 刘 浏 敖玉辉 肖凌寒*

(长春工业大学化学与生命科学学院,吉林省碳纤维开发与应用重点实验室,长春 130012)

摘 要 聚醚醚酮(PEEK)具有优良的耐热性、阻燃性和电绝缘性,广泛应用于汽车部件、半导体和热压缩级等领域。为了实现 PEEK 的高性能化,使之可应用于阀片、密封圈等对耐磨性有较高要求的领域,替代金属材料,通过热压法成功制得 PEEK/氧化石墨烯(GO)-氧化锌(ZnO)/碳纤维(CF)(PEEK/GO-ZnO/CF)复合材料。首先将 GO 与 ZnO 通过高温反应釜在 180℃ 反应 12h,成功对石墨烯进行改性。将改性后的石墨烯与 PEEK 共混与 CF 编织布通过热压成型。通过对该复合材料的摩擦磨损性能、热稳定性、机械性能研究,加入经改性的 GO 含量为 1.5%(wt,质量分数)条件下,制得的 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料具有较好的综合性能,在 25℃ 条件下摩擦磨损率为 $13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,拉伸强度达到 265.0MPa,弯曲强度达到 262.7MPa。

关键词 聚醚醚酮,氧化石墨烯,氧化锌,摩擦磨损

Study on preparation and frictional wear performance
for carbon fiber composite of polyether ketone resin

Li Zhengguang Yu Fei Liu Liu Ao Yuhui Xiao Linghan

(College of Chemistry and Life Science, Jilin Province Key Laboratory of Carbon Fiber Development and Application, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract Poly (ether ether ketone) was widely used in automotive parts, semiconductor manufacturing, compressor sections and other related fields, due to its excellent heat resistance, flame retardancy and electrical insulation. In order to realize the high performance of PEEK, it can be applied to the areas where the requirements for wear resistance were high, such as valve plates and sealing rings, to achieve the purpose of replacing metal materials. PEEK/graphene oxide-zinc oxide/carbon fiber composites were successfully prepared by hot-press molding. First, GO and ZnO were reacted at 180℃ for 12 hours in a high-temperature reactor, then the modified graphene oxide and PEEK were mixed and then heat-pressed with a carbon fiber plain weave. The friction and wear properties, thermal stability and mechanical properties of composites were investigated. The test results showed that the manufactured PEEK/GO-ZnO/CF composites presented excellent comprehensive properties when the modified graphene content reached 1.5wt%. Under the condition of 25℃, the wear rate was $13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, tensile strength reached 265MPa, bending strength was 262.7MPa.

Key words PEEK, GO, ZnO, friction and wear

碳纤维(CF)/聚醚醚酮(PEEK)(CF/PEEK)复合材料作为先进的复合材料,在航天航空、武器装备、医疗设备、化工和能源等领域已成为一种不可或

缺的重要材料^[1]。传统的金属材料在很多领域的使用已经受到了限制,因为它不具有像 CF/PEEK 复合材料的质轻高强、耐磨损、耐腐蚀和耐油性等一系

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51603020)

作者简介:李振光(1990-),男,硕士,主要研究方向聚醚醚酮树脂的改性及碳纤维复合材料。

联系人:肖凌寒(1981-),男,博士,副教授,主要从事碳纤维及其复合材料的研究。

列的优异性能^[2-4]。随着社会经济水平不断发展,科学技术水平不断提高,人们对复合材料的性能追求也越来越高。尤其对 CF/PEEK 复合材料的摩擦磨损性能要求越来越高。本研究通过添加高温耐磨的经氧化锌(ZnO)改性的石墨烯来提高 CF/PEEK 复合材料的摩擦性能,同时还使复合材料具有一定的抗菌性,更符合医疗设备的生物要求,以及在航空航天领域对飞行器外壳不仅要求耐磨,还要具有一定的抗高温性能。因此,需要研究和开发新型的具备优良的综合性能的 PEEK/氧化石墨烯(GO)-ZnO/CF(PEEK/GO-ZnO/CF)复合材料^[5-6]。

1 实验部分

1.1 原料

PEEK(150P),英国威格斯公司;CF(T300),中钢集团工程科技有限公司有限公司;石墨烯,常州第六元素材料科技股份有限公司;ZnO,鲁泰纳米材料公司;碳纤维布,上海悍马碳纤维布有限公司。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600 型),日本 JEOL 电子株式会社;热重分析仪(TG, Q500 型),美国 Ta 公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;恒温磁力搅拌器(RST-1 型),上海志威电器有限公司;数控超声波清洗器(KQ5200DE 型),昆山市超声仪器有限公司;高速离心机(CR22G 型),日本日立公司;程控冷却压片机(LP-S-50/S.ASTM 型),泰国实验室工程技术有限公司;多功能立式摩擦磨损试验机(MVF-1A 型),济南恒旭试验机技术有限公司。

1.3 复合材料的制备

1.3.1 GO 的制备

采用 Hummers 法制备 GO^[7],因为这种方法用时较短并且安全性较高。首先,取 5g 300 目天然鳞片石墨,2.5g 硝酸钠和 110mL 浓硫酸放入烧杯中并采用恒温磁力搅拌器(RST-1 型,上海志威电器有限公司)于冰水浴条件下进行混合,然后往烧杯中缓慢加入 15g 高锰酸钾,并将反应温度控制在 0~4℃,加完高锰酸钾之后反应 90min。低温反应结束后将冰块移除将温度升高至 35℃反应 45min,然后慢慢加入 230mL 去离子水,此时反应会放出大量的热使温度升至 98℃并在此温度下反应 45min。反应结束后往混合液中加入浓度为 30%的双氧水直至溶液出现亮黄色。冷却至室温后,将反应溶液采用高速离心机(CR22G 型,日本日立公司)进行离心

(10000r/min, 15min),并用浓度为 5%的盐酸溶液洗涤至没有 SO_4^{2-} 为止(用 BaCl_2 溶液进行检测)。然后用去离子水对 GO 进行洗涤,直至溶液为中性。最后将产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥 48h,即制得氧化石墨。接着将 5g 氧化石墨分散到 500mL 的去离子水中采用数控超声波清洗器(KQ5200D 型,昆山市超声仪器有限公司)进行搅拌并超声 3h 使之形成分散均匀的 GO 水溶液,加入 25mL 的浓度为 80%的水合肼溶液在 100℃条件下反应 10h,冷却至室温后进行离心除去反应溶液,并用去离子水反复冲洗。将 GO 采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在 40℃条件下干燥 72h,即制得 GO,样品用封口袋装好备用。

1.3.2 GO 的改性

首先将 0.44g 醋酸锌溶于 10mL 乙二醇溶液中并用玻璃棒剧烈搅拌。另外,再称取不同含量的 GO 分别溶于 15mL 的乙二醇溶液中,采用数控超声波清洗器(KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)超声 1h 形成浅褐色溶液。然后再将配制好的 ZnO 溶液倒入超声后的 GO 溶液中,再用配制好的氢氧化钠溶液(1mol/L)调溶液 pH=9。最后将调好的溶液在马弗炉(XL-100 型,上海意丰电炉有限公司)中 180℃条件下反应 24h,即制得 ZnO 改性的 GO(GO-ZnO)。

1.3.3 CF 布的预处理

将 CF 纺织成 CF 布,用丙酮浸泡 24h,去除上浆剂和杂质,再用蒸馏水采用数控超声波清洗器(KQ5200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)超声清洗 1h,最后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在 100℃进行干燥。将干燥后的 CF 布放入浓硝酸中处理 3h,取出用蒸馏水洗涤至中性,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥。将浓硝酸处理后的 CF 布放入预先配制好的 KH550 硅烷偶联剂溶液中浸泡 2h,然后采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)固化硅烷,即制得预处理的 CF 布。

1.3.4 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的制备

称取 8g PEEK 粉末添加到 GO-ZnO 中,用热压成型的方法在 385℃制备成 PEEK/GO-ZnO,最后与制得的 CF 布热压制得 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料。

1.4 复合材料磨损率计算

复合材料的磨损率计算方程见式(1)。

$$W_s = \frac{\Delta m}{\rho F_n} \quad (1)$$

式中, W_s 为磨损率, %; Δm 为试样磨损前后的质量, g; ρ 为试样的密度, g/cm³; F_n 为试样所受的垂直压力, N; L 为摩擦的距离, m。

2 结果与讨论

2.1 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的 SEM 分析

PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的 SEM 图见图 1。从图可以看出, CF 与 PEEK 树脂结合的较好, PEEK 树脂均匀的包裹在 CF 周围, 并且渗透到了每根纤维中, 褶皱状的石墨烯片层之间以不同的方法搭接在了一起, 这种形式为提高复合材料力学性能、热传导性能、摩擦性能和热稳定性能等提供了重要的保证。

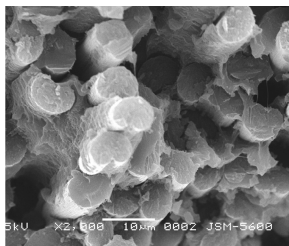


图 1 PEEK/GO-ZnO/CF 的 SEM 图

2.2 GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 摩擦性能的影响

在 50N 载荷、200r/min 转速和不同摩擦时间条件下, GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 的摩擦性能的影响见图 2。从图可以看出, 在摩擦试验的前 10min, 所有试样的摩擦系数都不是特别稳定, 摩擦系数随着时间的增加呈不断升高的趋势, 这是因为 PEEK/GO-ZnO/CF 试样与止推环摩擦副之间存在摩擦磨合的阶段, 在此阶段试样表面产生了大量的热量, 从而导致树脂基体发生局部软化, PEEK 树脂与摩擦副接触表面产生了一些磨屑, 磨屑使试样与摩擦副界面之间的粘着作用变强, 使试样的摩

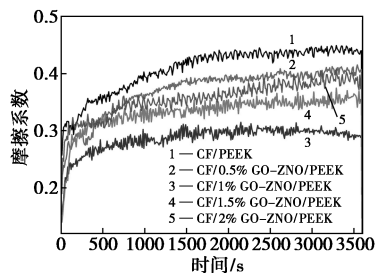


图 2 GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 摩擦性能的影响

擦系数快速升高, 但是随着测试时间的增加, 试样的摩擦系数逐渐趋于稳定, 这是因为 PEEK 树脂与摩擦副接触表面形成了一层均匀的转移膜, 添加 1.5% (wt, 质量分数, 下同) GO-ZnO 的 PEEK/GO-ZnO/CF 试样呈波动幅度最小的摩擦系数曲线, 摩擦系数最低为 0.2 左右。

磨损是造成摩擦材料失效的重要因素之一, 磨损率的高低是评价材料耐磨损程度的标准。在 50N 载荷、200r/min 转速条件下, 不同 GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 磨损率的影响见图 3。从图可以看出, 磨损率的变化趋势和摩擦系数的变化趋势类似, PEEK/GO-ZnO/CF 的磨损率随着 GO-ZnO 用量的增加呈先下降后升高的趋势, 添加 1.5% GO-ZnO 用量的 PEEK/GO-ZnO/CF 的磨损率分别为 $7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (100℃ 条件下)、 $13 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ (25℃ 条件下), 与未添加 GO-ZnO 的复合材料的试样相比, 耐磨损性能提高了 60% 左右。这主要是因为改性后的石墨烯具有优异的机械性能, 石墨烯均匀分散在复合材料中能提高材料的硬度和承载能力, 在摩擦磨损过程中, 一部分石墨烯能附着在摩擦表面突起的部分, 与树脂基体形成一层较薄的转移膜, 还有一部分石墨烯片层能够填充到止推环摩擦副表面的微凹坑处, 在摩擦副表面也形成一层转移膜, 转移膜之间发生相对滑动, 替代了原来复合材料试样与摩擦副之间的相对滑动, 由于石墨烯片层的转移膜之间的剪切力很小, 因此复合材料的摩擦系数和磨损率都得到了大幅度的下降。此外, 复合材料导热率的提高也是摩擦磨损提高的一个原因。在干摩擦条件下, 大量的摩擦热在试样摩擦表面产生速率远大于散热速率, 从而导致复合材料摩擦界面的温度迅速升高。过高的摩擦表面温度不仅会造成摩擦副的组织结构发生变化, 而且还容易引起聚合物发生氧化降解。虽然摩擦表面氧化能促进氧化膜的形成从而降低摩擦系数和防止试样表面发生粘着磨损。但是如果温度过高容易造成氧化磨损和严重氧化, 氧化物又会对摩擦副产生磨

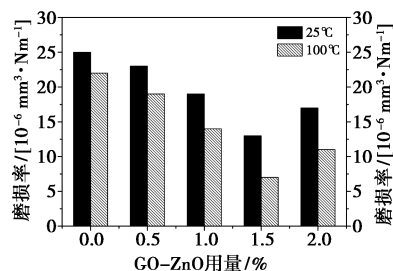


图 3 不同 GO-ZnO 用量 PEEK/GO-ZnO/CF 的磨损率

粒磨损,导致复合材料试样的摩擦磨损性能急剧恶化。

1.5% GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 磨损后的 SEM 图见图 4。从图可以看出,添加 1.5% GO-ZnO 用量的 PEEK/GO-ZnO/CF 的磨损表面磨损程度很小,在沿摩擦方向上产生的犁沟也很浅,并且产生了一层薄的转移膜,有效地减轻了试样的磨损。

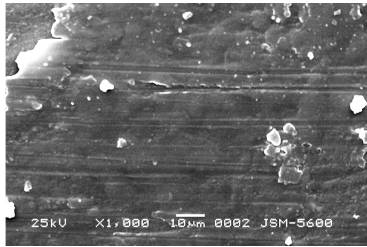


图 4 1.5% GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 磨损后的 SEM 图

2.3 GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 热稳定性的影响

PEEK 是一种少数的能在 250℃ 高温下长期使用的特种工程塑料,它经常被用于条件恶劣的高温环境中,因此对改性后的石墨烯的添加对复合材料热稳定性的影响的研究很有必要。

不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的 TGA 数据见表 1。从表 1 可以看到,PEEK/GO-ZnO/CF 的最初分解温度(T_i)从 494.1℃ 升高至 526.5℃,试样失重率为 10% 的温度(T_{10})和试样失重率为 20%(T_{20})的温度也呈不断提高态势,特别是试样失重率为 20% 条件下,添加 1.5% GO-ZnO 用量的 PEEK/GO-ZnO/CF 的热稳定性比未添加石墨烯的复合材料提高的更明显,从 548.4℃ 升高到了 577.4℃。添加 GO-ZnO 能提高复合材料的热稳定性,这可能是因为改性的石墨烯分散到树脂基体中后形成的网络结构能阻碍聚合物分子链段的断裂和运动。此外,还有可能是因为较高热导率的 PEEK/GO-ZnO/CF 能更好地承受温度变化而不被破坏,从而提高了材料的热稳定性。

表 1 不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的 TGA 数据

试样名称	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{20}/^\circ\text{C}$
PEEK/CF	488.10	511.60	548.40
PEEK/0.5% GO-ZnO/CF	494.50	496.20	557.10
PEEK/1.0% GO-ZnO/CF	500.01	527.40	568.80
PEEK/1.5% GO-ZnO/CF	512.40	538.90	574.30
PEEK/2.0% GO-ZnO/CF	526.50	550.60	577.40

2.4 GO-ZnO 用量对 PEEK/GO-ZnO/CF 机械性能的影响

不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的拉伸性能见图 5。从图可以看出,未添加 GO-ZnO 的 PEEK/CF 的拉伸强度与添加不同 GO-ZnO 用量的 PEEK/GO-ZnO/CF 的拉伸强度相差不多,1.5% GO-ZnO 用量的 PEEK/GO-ZnO/CF 的拉伸强度达到 265.0MPa,然而随着 GO-ZnO 用量的增加,PEEK/GO-ZnO/CF 的拉伸模量比未添加 GO-ZnO 的 PEEK/CF 略微升高,但是提高的幅度并不大。这主要是因为,CF 增强聚合物基复合材料的拉伸强度和拉伸模量主要由 CF 本身的性能所决定,CF 对复合材料的拉伸性能起了主导作用。

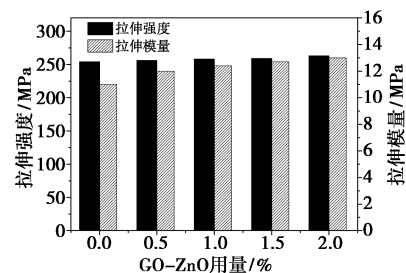


图 5 不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的拉伸性能

不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的弯曲性能见图 6。从图可以看出,复合材料的弯曲强度和弯曲模量随着 GO-ZnO 用量的增多呈不断升高的趋势,弯曲强度从 251.3MPa(未添加 GO-ZnO)增加至 262.7MPa(添加 1.5% GO-ZnO)。添加 GO-ZnO 的复合材料弯曲强度和弯曲模量明显升高,主要是因为复合材料的弯曲性能主要是由基体决定的,GO-ZnO 和基体在 Z 方向上起了主导作用。因此,添加 GO-ZnO 对 PEEK/GO-ZnO/CF 复合材料的弯曲性能起了增强作用。

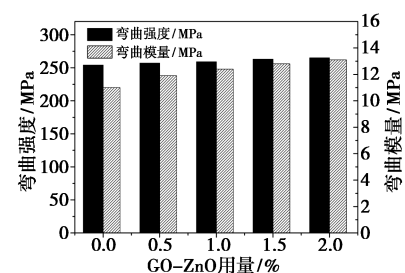


图 6 不同 GO-ZnO 用量下 PEEK/GO-ZnO/CF 的弯曲性能