

# 注塑级含二氮杂萘酮联苯结构的聚醚酮/ 聚四氟乙烯共混物的性能研究

王桂梅<sup>1</sup> 廖功雄<sup>1</sup> 蹇锡高<sup>1</sup> 洪升<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁 大连 116012;  
2. 大连宝力摩新材料有限公司, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**通过熔融共混制备了聚四氟乙烯质量分数低于 30% 的注塑级含二氮杂萘酮联苯结构聚醚酮/聚四氟乙烯 (PPEK/PTFE) 共混物, 并对其摩擦性能、力学性能、热性能和密度进行了研究。PTFE 的加入, 使得共混物的摩擦性能比纯 PPEK 得到大幅度的改善, 且随着 PTFE 含量的增加, 共混物的摩擦性能逐步提高; 共混物的力学性能则随 PTFE 含量的增加有所降低, 但依然处于较高的水平; 不同配比共混物的耐热性能则与纯 PPEK 相当, 热变形温度大约为 244℃; 共混物的密度随 PTFE 含量的增加而呈线性增大趋势。

**关键词:**二氮杂萘酮; 聚芳醚酮; 聚四氟乙烯; 共混物

**中图分类号:** TQ326.5; TQ325.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2004)04-0035-04

## Study on blends of injection-grade PPEK and PTFE

WANG Gui-mei<sup>1</sup>, LIAO Gong-xiong<sup>1</sup>, JIAN Xi-gao<sup>1</sup>, HONG Sheng<sup>2</sup>

(1. Department of Polymer Science, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Polymer New Material Co. LTD., Dalian 116012, China)

**Abstract:** The blends of injection-grade poly(phthalazinone ether ketone) (PPEK) and polytetrafluoroethylene (PTFE) less than 30% (mass ratio) were prepared by the injection moulding. The tribological and mechanical properties, thermal stability and density of the blends were studied. The results show that adding PTFE into PPEK can markedly improve the tribological properties of the blends, and the tribological properties could be enhanced with the increasing of the PTFE content. The mechanical properties of the blends decreased by adding PTFE into PPEK. Despite this decrease, the blends have good mechanical properties and potentially could still be used as high performance engineering plastics. The thermal properties of the blends varied little by adding PTFE, and the deforming temperatures are about 244℃. The density of the blends linearly increased with the increasing of the content of PTFE.

**Key words:** poly(phthalazinone ether ketone); polytetrafluoroethylene; blend

常用在摩擦领域中的高分子材料的品种有聚四氟乙烯 (PTFE)、聚甲醛 (POM)、聚酰胺 (PA) 及其复合材料等<sup>[1-2]</sup>, 但这些传统的聚合物很难满足在高温、高速和高真空等特殊环境下的使用要求, 故有必要研制耐高温、高性能的高分子摩擦材料。目前一些新的高性能聚合物如聚醚酰亚胺 (PEI)、液晶聚合物 (LCP) 和聚醚醚酮 (PEEK) 等正越来越多地被开发用于特殊摩擦条件下的摩擦材料, 特别是高温环境下的摩擦材料<sup>[3-5]</sup>。注塑级含二氮杂萘联苯结构的聚醚酮 (PPEK) 是一种新型高性能高分子材料, 具有耐高温、蠕变率低、综合性能优异的特点, 已经用于制作轴承、活塞环、阀片和动态密封等部件的材料<sup>[6-7]</sup>, 但在使用过程中同其他高性能聚合物一样

具有较大的摩擦系数和磨耗, 作为耐磨结构材料尚需进行改性。PTFE 是以碳原子为骨架, C—C 键周围被氟原子无间隙填满成的线性大分子, 其微观结构为带状多晶体, 晶片之间相对滑动较容易, 摩擦系数较低。将 PPEK 与 PTFE 进行共混, 有望发挥各自的优点, 得到性能优异的摩擦新材料。迄今为止尚无研究 PPEK/PTFE 共混物的相关文献报道, 笔者就 PPEK/PTFE 共混物的摩擦性能、力学性能、热性能和密度等性能等进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

注塑级 PPEK, 商品名为 K860, 大连宝力摩新材

收稿日期: 2004-01-10

基金项目: 国家“863”基金资助项目 (2001AA334020-3)

作者简介: 王桂梅 (1972-), 女, 博士生; 蹇锡高 (1946-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事杂环联苯聚芳醚系列耐高温聚合物合成、改性及应用研究, 通讯联系人, 0411-3631333-3269, jian4616@mail.dipt.ln.cn.

料有限公司;PTFE,模塑用细颗粒,上海三爱富新材料股份有限公司。

## 1.2 共混物的制备

将 PPEK 和 PTFE 两种聚合物在 150℃ 下干燥 12h,按不同配比经高速混合机进行粗混后,通过同向双螺杆挤出机(TSSJ-25/33 型,四川晨光研究院)进行挤出、造粒。粒料在 150℃ 下干燥约 4 h 后注塑成标准样条,进行相关的性能测试。

## 1.3 测试

### 1.3.1 摩擦磨损性能

执行标准为 GB 3960—83,在磨损试验机(M-200 型,宣化材料试验机厂)上测得。测试前先将测试样用丙酮擦拭干净并烘干、称重,测试完后再次用丙酮擦拭干净并烘干、称重,以便计算磨耗。所有的样条均采用 50 kg 载荷,200 r/min 转速的条件下进行测试,测试用摩擦副的材质为 45# 钢。

### 1.3.2 力学性能

拉伸强度在万能电子试验机(日本岛津 AG-2000A 型)上进行,按 GB/T 1040—92 规定的 I 型样,拉伸速率为 10 mm/min,测试在室温下进行。弯曲强度也在万能电子试验机上进行,执行标准为 GB 9341—88,样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm,测试速率为 5 mm/min,测试在室温下进行。冲击强度为非缺口冲击强度,执行标准为 GB/T 1043—93,样条尺寸为 50 mm × 6 mm × 4 mm 在冲击试验机(CHARPY X CJ-4)上测定。

### 1.3.3 热变形温度

执行标准为 GB 1634—79,升温速率为 120℃/min,测试仪为 RW-3 热变形实验仪,测试载荷为 18.5 kg/cm<sup>2</sup>,介质为高温导热油。

### 1.3.4 密度

按 GB 1033—70 在塑料比重仪上进行,室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 摩擦性能

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<sup>[8]</sup>。黏着理论认为,在干摩擦过程中,聚合物先与摩擦物直接对磨,磨耗掉的聚合物会在对磨面形成一层转移膜,当摩擦达到动态平衡时,聚合物与不锈钢的对磨面之间存在一层致密的转移膜,此时聚合物的整体强度决定了摩擦力的大小<sup>[9]</sup>。在实验中所有测试样的摩擦系数均是由高到低,最后趋于稳定,这也说明了摩擦过程先是测试件与摩擦副的直接对磨,平衡后转为测试样与转移膜

的对磨,实际上为自身内部的摩擦。表 1 为摩擦稳定后不同含量 PPEK/PTFE 共混物的摩擦磨损性能,由此得到的 PTFE 含量与摩擦系数和磨损系数的关系分别见图 1 和图 2。

表 1 PPEK 与 PPEK/PTFE 共混物的摩擦系数和磨损系数

$m(\text{PPEK}):m(\text{PTFE})$	摩擦系数	磨损系数/ $\times 10^{-6}$
100:0	0.6200	674
95:5	0.2565	8.65
90:10	0.1765	4.94
85:15	0.1670	2.18
80:20	0.1320	1.89
70:30	0.1525	1.34

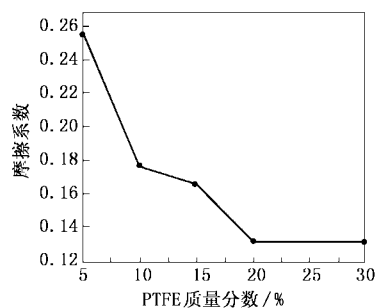


图 1 共混物的摩擦系数与 PTFE 质量分数的关系

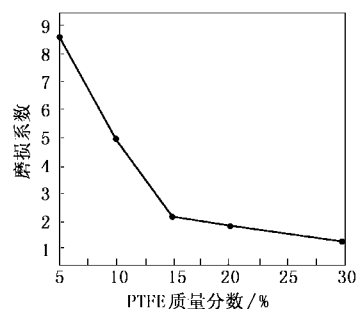


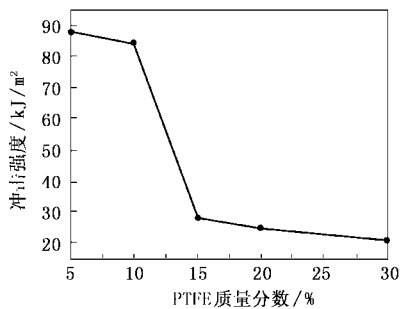
图 2 共混物的磨损系数与 PTFE 质量分数的关系

由表 1 可知,少量 PTFE 的加入就可以明显改善共混物的耐磨性能,PTFE 的加入明显降低了摩擦系数。从图 1 可看出,当 PTFE 质量分数小于 20% 时,共混物的摩擦系数随着 PTFE 含量的增加而逐渐降低。当 PTFE 质量分数为 20% 时,摩擦系数达到最小。继续增加 PTFE 的含量,对改善共混物的摩擦性能不明显。摩擦系数降低的原因是 PTFE 的分子结构规整,表面能极低,使得共混物转移膜的抗剪强度下降,摩擦力减小。因此 PPEK 与 PTFE 共混可以极大降低材料的摩擦系数。

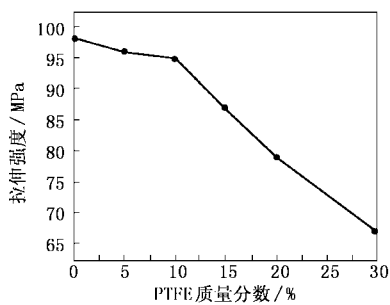
由表 1 和图 2 可以看出,随着 PTFE 含量的逐渐

增加,共混物的磨损系数降低。与纯树脂相比,当5%的PTFE的加入到PPEK中时,磨损系数降低了2个数量级。当PTFE质量分数小于15%时,共混物的磨损系数下降趋势显著,继续增加PTFE的含量,磨损系数下降的趋势变缓。磨损系数降低的主要原因是PPEK摩擦系数大,因而摩擦生热很大,导致摩擦界面处聚合物疲劳和热软化,摩擦过程容易被大块地磨耗掉,也就是黏着磨损严重。而加入PTFE后,材料的摩擦系数大大降低,摩擦生热也相应减小,在测试的时间内摩擦界面处的聚合物黏着磨损现象较轻,因而磨耗较小且随PTFE含量的增加而逐渐减小。

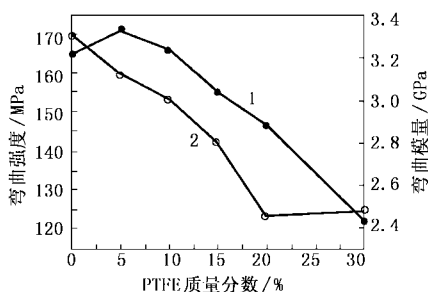
### 2.2 力学性能研究



(a)



(b)



1—弯曲强度;2—弯曲模量

(c)

图3 共混物的力学性能与PTFE质量分数的关系曲线

图3为PPEK/PTFE共混物的力学性能随PTFE

含量变化的关系曲线,由图3(a)可看出共混物的冲击强度随PTFE的加入呈下降趋势,特别当PTFE质量分数为10%~15%时,冲击强度下降趋势显著,而进一步增加PTFE的含量,下降趋势平缓。纯PPEK的非缺口冲击强度在测试条件下不能冲断。

共混物的拉伸强度随PTFE含量变化的关系曲线见图3(b),当PTFE质量分数小于10%时,共混物的拉伸强度下降趋势较平缓;继续增加PTFE的含量,拉伸强度下降趋势显著。

共混物的弯曲强度和弯曲模量随PTFE的变化曲线见图3(c)。当PTFE质量分数小于10%时,共混物的弯曲强度略高于纯PPEK的弯曲强度;当PTFE质量分数大于10%时,弯曲强度随PTFE含量的增加而降低。共混物的弯曲模量和弯曲强度的变化趋势一样,即随着PTFE含量的增加而降低,当PTFE质量分数大于20%时,变化不明显。总之当PTFE质量分数小于10%时,共混物的力学性能与纯PPEK的性能相差不大,弯曲强度甚至略高于纯PPEK。进一步增加PTFE的含量,共混物的力学性能大幅度降低。这与PTFE的结构有关,PTFE的分子链排列紧密而对称,与PPEK缺乏相容性,导致共混物力学性能降低。但即使PTFE质量分数为30%时,共混物的力学性能值仍很高。因此,当少量PTFE(小于10%时)加入到PPEK中,共混物表现出优异的力学性能。当PTFE质量分数增加时(小于30%),PPEK/PTFE共混物仍具有很高的使用价值。

### 2.3 热力学性能

聚合物共混物的热变形温度除与各自组分有关外,还决定于共混物的结构,有研究表明,共混物的热变形温度主要取决于连续相的热变形温度,当发生相转变时,热变形温度有明显变化<sup>[10]</sup>。PPEK与PPEK/PTFE共混物的热变形温度值列于表2。

表2 PPEK与PPEK/PTFE共混物的热变形温度

$m(\text{PPEK}) : m(\text{PTFE})$	热变形温度 / °C
100:0	244
95:5	243
85:15	246
80:20	244

从表2中可以看出,PPEK的热变形温度为244℃,远高于ICI公司生产的PEEK(152℃),耐热性能非常优异。加入PTFE以后,共混物的热变形温度值与PPEK基本相当,说明用PTFE改性PPEK,并不降低PPEK的高温耐热性能。这主要是因为

PPEK 具有较高的热变形温度且在 PTFE 含量较低的情况下为连续相,另外虽然 PTFE 热变形温度较低,但由于极性较强,结晶度高,在 244℃ 的高温下并不是以黏流状态形式存在,因而共混物的热变形温度并未随 PTFE 含量的增大而降低。

#### 2.4 密度

根据倒数加和法则<sup>[11]</sup>,计算及在不同配比时所测得共混物的密度列于表 3。从表 3 可以看出,随着 PTFE 含量的增加,共混物的密度线性增加,而且共混物密度的理论值和实测值相差不大。对于两组分混溶性较好的共混物,由于组分之间有较大的分子间作用力,使得分子之间更加密切堆砌的缘故,其密度可超过由倒数加和法则计算所得的值。而此共混物的理论值和实测值相差不大,说明 PPEK 与 PTFE 的相容性很小。

表 3 PPEK 与 PPEK/PTFE 共混物的密度

$m(\text{PPEK}):m(\text{PTFE})$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
	实测值	理论值
100:0	1.32	1.32
95:5	1.35	1.34
90:10	1.37	1.37
85:15	1.40	1.39
80:20	1.40	1.42
70:30	1.48	1.48
0:100	2.10	2.10

### 3 结语

用 PTFE 改性 PPEK,共混物的摩擦性能得到明显改善,当 PTFE 质量分数小于 20% 时,改善效果明显;随着 PTFE 的加入,共混物的力学性能下降,但当 PTFE 质量分数为 30% 时,共混物仍保持较高的力学强度;PTFE 的加入没有降低 PPEK 的高温耐热性能,热变形温度约为 244℃;随着 PTFE 含量的增加,共混物的密度线性增加。

#### 参考文献

- [1] 黄丽,孙正滨.[J].复合材料学报,2000,17(4):54-58.
- [2] Zhang Z Z, Xue Q J, Liu W M, *et al.* [J]. Wear, 1997, 210: 151-156.
- [3] Briscoe B J, *et al.* [J]. Wear, 1986, 108: 357-374.
- [4] Hanchi J, Eiss N S. [J]. Tribology Trans, 1997, 40 (1): 102-110.
- [5] Hanchi J, Eiss N S. [J]. Wear, 1996, 200: 105-121.
- [6] Liao G X, Jian X G, Wang J Y. [J]. J Materials Science and Technology, 2002, 18: 561-563.
- [7] Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1425-1432.
- [8] 吴人杰,等.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社.1998. 234.
- [9] 高彩桥,刘家俊.材料的黏着磨蚀和疲劳磨蚀[M].北京:机械出版社,1989.
- [10] Guerrica-echevarria G, Eguiazabal J I, Nazabal J. [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1113-1124.
- [11] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性原理与工艺[M].北京:轻工业出版社,1984.154. ■

## 2004 年世界制药原料中国展 (CPhI China2004)

由中国医药保健品进出口商会和欧洲博闻展览咨询有限公司 (CMPInformation) 联合主办、上海博华国际展览有限公司协办的第四届“世界制药原料中国展”将于 2004 年 6 月 15 日至 17 日在上海光大会展中心隆重举行。届时,中外展商将再一次同场竞技,展出医药配料、中间体、精细化工、动植物提取物等最新的产品和技术。

“世界制药原料中国展”旨在为参展商和参观商搭建交流平台,促进中国医药原料的进出口贸易。自 2001 年开始举办首届展会以来,每届展会均得到国家相关部委和国内外同行的一致好评。

本展国外参展企业数多,专业观众人数多,国际化程度高;是国际知名品牌专业展览会,同时也是中国境内惟一的医药行业来华展。

本届展会面积为 2 4000  $\text{m}^2$ , 比上届展会增加了 30%; 国内外参展企业 550 余家, 比上届展会增加了 20%。将有来自美国、法国、英国、德国、日本、西班牙、意大利、瑞士、瑞典、俄罗斯、新加坡、韩国、印度、南非、捷克、孟加拉等 20 多个国家和地区的百家海外企业参展。国内的 450 家参展企业中,国有制药集团和新兴民营制药企业在本届展会上平分秋色,同场竞技。(翟)