http://pmse.scu.edu.cn

烧结温度对石墨烯填充聚醚醚酮/聚四氟乙烯摩擦磨损性能的影响

刘 林[1]，汤赫男[1]，王 妍[1]，赵 晶[1,2]

（1. 沈阳工业大学 机械工程学院，辽宁 沈阳 110870；2. 辽宁五寰特种材料与智能装备产业技术研究院有限公司，辽宁 沈阳 113001）

摘要：为探究石墨烯填充聚醚醚酮/聚四氟乙烯（PEEK/PTFE）复合材料制备过程中烧结温度对复合材料摩擦磨损性能的影响，基于分子动力学模拟研究方法，分别构建10%PEEK/PTFE和1%石墨烯/10%PEEK/PTFE体系模型，通过模拟复合材料制备过程中不同的烧结温度，得到复合材料对应的力学和摩擦学性能相关参数。在不同烧结温度制得10%PEEK/PTFE和1%石墨烯/10%PEEK/PTFE样品，进行了摩擦磨损试验及磨损形貌分析。结果表明，采用石墨烯填充PEEK/PTFE复合材料可以有效改善复合材料的摩擦磨损特性，不同烧结温度对复合材料分子间作用力、材料力学特性和摩擦特性表现出不同程度的影响，当烧结温度为360 ℃时，复合材料分子间作用力、材料力学特性和摩擦特性均达到峰值。

关键词：烧结温度；分子动力学模拟；聚四氟乙烯；聚醚醚酮；石墨烯

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0098-12

聚四氟乙烯（PTFE）作为一种工程塑料，因其良好的耐高温性能、极低的摩擦系数、稳定的化学惰性、优异的抗老化性能等优点被广泛应用于汽车、航空航天、化工、电气等多个领域。特别是PTFE由于大分子链结构而具有的自润滑性能，使其被广泛地用作密封和润滑材料[1~3]。但是PTFE的力学特性、导热性和耐摩擦性能不够理想，对PTFE进行改性处理以提升其摩擦性能，受到研究人员的重点关注。

常被用作PTFE的改性填料有聚醚醚酮（PEEK）、碳纤维、玻璃纤维、铜粉及各种纳米氧化物等[4,5]。其中PEEK/PTFE复合材料表现出较好的力学特性和摩擦特性。杨东亚等研究了PTFE/PEEK复合材料的摩擦学性能，结果表明，当PEEK质量分数为20%时，复合材料的耐磨性较PTFE提高了近700倍[6]；楚婷婷等使用PTFE/PEEK复合材料做水润滑轴承材料，并研究了该复合材料的拉伸强度、硬度及摩擦学性能[7]。张潜等研究了PEEK/PTFE复合材料的力学性能，当PEEK质量分数为10%时，该复合材料获得较好的刚度、韧性及抗冲击能力[8]。

石墨烯独特的层状结构以及优越的力学特性和摩擦性能，使其在很多领域具有较高的应用价值，其中在摩擦磨损领域备受关注。谢文谦等使用石墨烯材料填充PTFE，研究了石墨烯/PTFE复合材料的制备工艺及性能[9]；张晓阳等采用注塑法制备了石墨烯/聚甲醛复合材料，并进行了摩擦学性能研究，发现石墨烯质量分数为0.3%时，表现出最优的减摩耐磨性[10]。通过前期研究，笔者采用石墨烯改性10%PEEK/PTFE复合材料，发现1%石墨烯/10%PEEK/PTFE在保证减摩特性的基础上表现出很好耐磨性。

加入合适比例的填料能够对PTFE复合材料进行改性，提高其摩擦磨损性能。但在PTFE复合材料的制备过程中，烧结温度、压力、时间等过程工艺参数直接影响复合材料实际的性能，特别是烧结温度对复合材料的性能具有重要影响[11~16]。目前复合材

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0023
收稿日期：2023-07-11
基金项目：辽宁省教育厅基本科研项目（面上项目）（LJKMZ20220458）
通讯联系人：汤赫男，主要从事机械动力学研究，E-mail: 28775147@qq.com

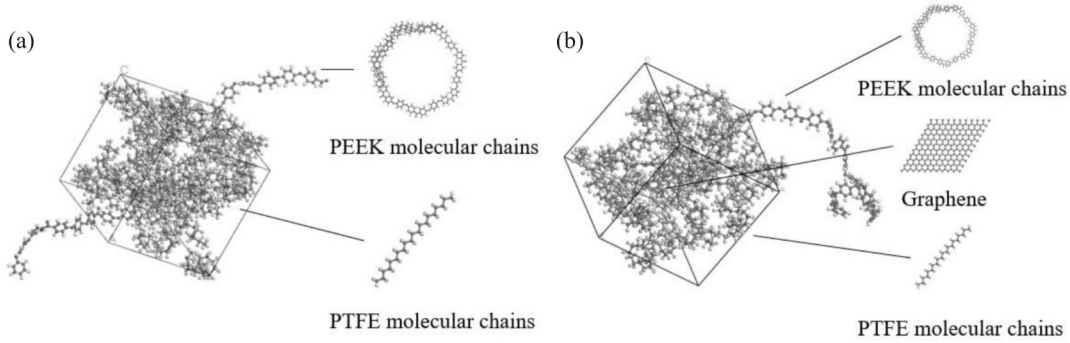


Fig. 1 Molecular amorphous hybrid model
(a): 10%PTFE/PEEK; (b): 1%Gaphene/10%PEEK/PTFE

料制备过程工艺参数的确定,大多依赖于大量的实验和经验,从原子尺度进行微观作用机理描述的研究相对较少。本文基于分子动力学(Molecular dynamics,MD)模拟方法,模拟计算平台采用MS(Material studio 2018)软件,相关配置信息为:使用8核Xeon架构,1TB INTEL中央处理器。面向石墨烯填充PEEK/PTFE制备过程,从微观尺度模拟研究烧结温度对复合材料性能的影响,以获得不同烧结温度对复合材料内部分子相互作用的微观信息和作用机制。

1　实验部分

1.1　模型的搭建与优化

建立10%PEEK/PTFE的分子无定形模型。使用Build模块中的Homopolymer功能,将10个重复单元的PTFE链与10个重复单元的PEEK链构建到一个尺寸为3 nm×3 nm×3 nm的立方晶格内。其聚合物模型密度设置为2.2 g/cm^3,设置能量收敛精度为0.04184 J/mol,力的收敛精度设置为41.84 J/(mol·nm),搭建PTFE与PEEK的摩尔比为26∶1的10%PTFE/PEEK分子无定形混合模型,PEEK分子链的加入基于蒙特卡罗"随机数"的计算方法,使PEEK分子链在晶胞中处于随机位置分布。如Fig.1(a)所示。进一步填充质量比为1%的石墨烯到立方晶格内,构建1%石墨烯/10%PEEK/PTFE分子无定形混合模型如Fig.1(b)所示。

图示各混合模型的分子链在立方晶格之内呈现出无规则分布的状态。由于晶格具有周期性,会使得部分分子链在晶格中的排布也具有一定周期性。

由于软件初始搭建的分子无定形混合模型都具有较高的能量,为使模型更加贴近真实情况,即获得能量的最小配置,需要对模型进行优化。首先需要对2个模型分别进行相同的几何优化和动力学优化平衡。采用Forcite模块中的Geometry optimization指令进行几何优化,先后对模型使用最速下降法和共轭梯度法进行优化,使模型逐渐趋于能量最低的状态。

将几何优化完成的2个模型进行2次动力学优化,以消除模型内应力。利用Forcite模块中的Dynamics指令进行动力学优化,力场选择COMPASS力场。第1次动力学优化设置温度为298 K,温度控制器选择Andersen恒温器,模拟步长为1 fs,进行0.5 ns的NVT正则系综分子动力学平衡。第2次动力学平衡在298 K的温度和101 kPa的压力下,压力控制器选择Berendsen恒压器,模拟步长为1 fs,进行0.5 ns的NVT正则系综分子动力学平衡。

为模拟制备过程中不同的烧结温度,在模型优化完成的基础之上,再次使用0.2 ns的NVT动力学优化,采用NVT正则系综分子动力学平衡。改变模型体系的温度,使模型分别从25 ℃(298 K)升温至340 ℃,350 ℃,360 ℃,370 ℃,380 ℃,390 ℃和400 ℃,分别得到不同温度的10%PEEK/PTFE分子无定形模型,以及1%石墨烯/10%PEEK/PTFE分子无定形模型。

1.2　主要原料

PTFE粉末:日本大金氟化工(中国)有限公司,平均粒径40 μm;PEEK粉末:吉林中研高分子材料股份有限公司,平均粒径24 μm;石墨烯粉末:苏州碳丰石墨烯科技有限公司,多层石墨烯粉末,片层直径

Tab. 1 10% PEEK/PTFE mechanical properties GPa

Sintering temperature/℃	E_X	E_Y	E_Z	E_{Max}	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H
340	1.93	1.25	0.44	1.93	5.64	6.48	6.06	0.36	1.57	0.96
350	3.64	4.20	3.66	4.20	5.59	5.71	5.65	1.60	1.68	1.64
360	4.66	3.05	4.77	4.77	4.85	5.98	5.41	0.97	1.64	1.30
370	5.66	5.42	5.10	5.66	6.09	6.14	6.11	2.02	2.05	2.04
380	4.68	5.53	5.02	5.53	5.41	5.74	5.57	1.69	1.97	1.83
390	4.71	5.49	4.62	5.49	5.94	6.16	6.05	1.49	1.78	1.63
400	4.62	4.37	3.76	4.62	5.93	6.16	6.05	1.18	1.59	1.38

Tab. 2 1% Graphene/10% PEEK/PTFE mechanical properties GPa

Sintering temperature/℃	E_X	E_Y	E_Z	E_{Max}	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H
340	3.69	1.80	2.22	3.69	2.84	2.96	2.90	0.91	1.05	0.98
350	3.20	2.50	2.69	3.20	2.83	2.89	2.86	0.96	1.06	1.01
360	1.63	3.40	7.08	7.08	19.80	2.03	10.91	3.08	1.17	2.49
370	4.26	4.16	1.75	4.26	2.73	3.02	2.87	0.85	1.08	0.96
380	4.03	3.06	2.61	4.03	2.63	2.75	2.69	1.22	1.26	1.24
390	3.20	2.26	3.21	3.21	2.71	2.78	2.74	1.03	1.09	1.06
400	3.83	2.63	2.19	3.83	2.42	2.62	2.52	1.00	1.05	1.03

平均25 μm，平均层数5层。

1.3 样品制备

将石墨烯纳米片加入到体积分数10%的过氧化氢水溶液中进行超声波清洗，再加入到KH-550硅烷偶联剂丙酮溶液中进行超声波分散处理。PEEK粉末在温度150 ℃干燥3 h。PTFE粉末进行10 mesh的筛网处理。

将PEEK粉末和PTFE粉末按质量比1∶9预混，放入高速混合机中进行充分混合作为基材备用。在基材粉末中加入质量分数1%的石墨烯，以相同条件混合均匀。分别采用冷压、烧结技术进行制备。

10% PEEK/PTFE烧结过程为：室温加热至320 ℃，升温速度50 ℃/h；320 ℃恒温30 min；320 ℃加热至预定烧结温度（350 ℃，370 ℃，390 ℃），升温速度30 ℃/h；在预定烧结温度保持恒温3 h；之后降温至320 ℃，降温速度30 ℃/h；320 ℃恒温30 min；320 ℃降温至250 ℃，降温速度70 ℃/h，断电自然降至室温。1%石墨烯/10%PEEK/PTFE与上述烧结过程相同，预定烧结温度设置为360 ℃，370 ℃。

1.4 测试与表征

1.4.1 *摩擦磨损实验*：使用设备型号为MFT-4000多功能材料表面性能试验仪（兰州华汇仪器科技有限公司）。实验时长设定60 min，摩擦频率为120 mm/min，摩擦距离为10 mm，实验设定的额定载荷为20 N，载荷加载方式为砝码。

1.4.2 *磨损形貌表征*：采用Sigma 300型蔡司场发射扫描电子显微镜，对试件磨损表面进行SEM观察。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

选取各个温度200 ps的NVT动力学平衡模型的最后一帧，采用恒应变法对复合材料模拟拉伸过程，设置恒应变率为0.1%，获得表征复合材料的力学性能参数（弹性模量、体积模量、剪切模量），如Tab.1与Tab.2所示。为更加直观的进行比较，力学性能参数随温度变化规律如Fig.2所示。

根据Fig.2可以看出，烧结温度对复合材料力学性能的影响显著，这是因为温度的变化会影响材料

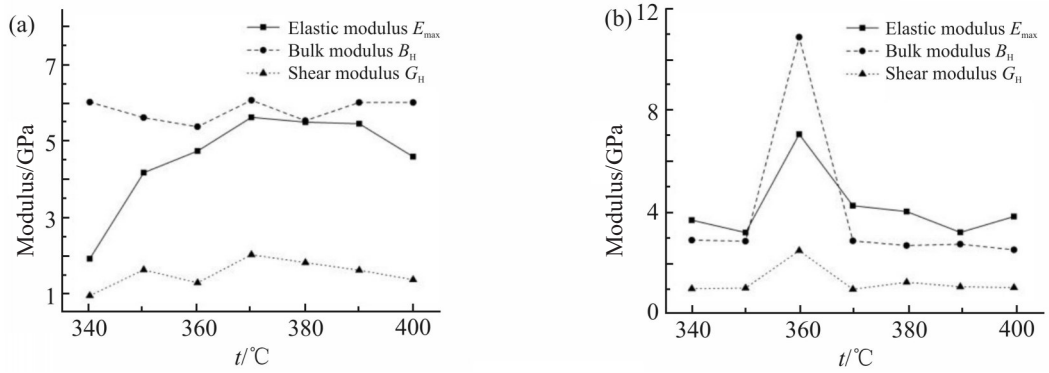


Fig. 2 Mechanical properties curves of the composite material changing with temperature
(a): 10%PEEK/PTFE; (b): 1%Graphene/10%PEEK/PTFE

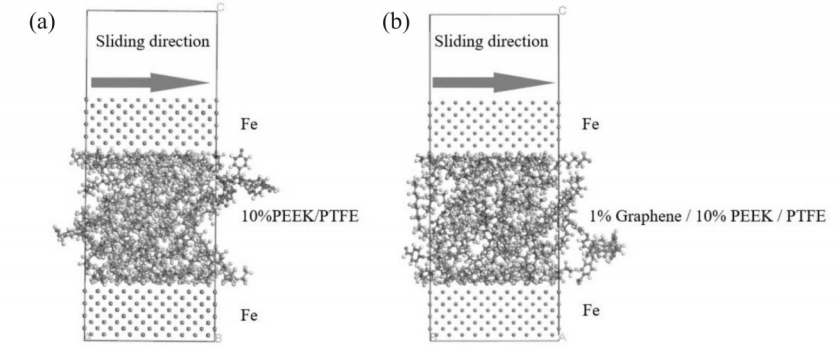


Fig. 3 Friction simulation model
(a): 10%PEEK/PTFE; (b): 1%Graphene/10%PEEK/PTFE

分子链的流动性,改变分子链间作用力强弱,且由于PTFE材料的特殊结构,温度的改变会影响PTFE的结晶度[17~19]。

1%石墨烯/10%PEEK/PTFE与基材(10%PEEK/PTFE)相比,在力学性能方面的最佳烧结温度有所改变。10%PEEK/PTFE力学性能最优的烧结点出现在370 ℃,1%石墨烯/10%PEEK/PTFE力学性能最优的烧结点出现在360 ℃。填充石墨烯之后,复合材料的弹性模量、体积模量和剪切模量在烧结温度最优点均得到了不同程度的提升。

当烧结温度为360 ℃时,1%石墨烯/10%PEEK/PTFE的弹性模量达到最大值7.08 GPa,对比基材最大弹性模量提高了20.06%,最大体积模量提升了44%,剪切模量提升了18.07%。即1%石墨烯/10%PEEK/PTFE在360 ℃的烧结温度状态下,较10%PEEK/PTFE力学性能最优的烧结温度370 ℃状态下抗形变性能大幅提升,同时抵抗体积变化和剪切变形的能力均不同幅度的增强。

2.2　摩擦学性能分析

Tab. 3 10% PEEK/PTFE wear rate and average coefficient of friction

Sintering temperature/℃	Wear rate/%	Coefficient of friction
340	38.90	0.084
350	34.61	0.077
360	35.33	0.098
370	28.04	0.098
380	35.72	0.090
390	39.38	0.098
400	34.66	0.108

2.2.1　摩擦模型建立:摩擦模拟在MS软件中的Forcite模块完成。在优化后的复合材料模型基础上,利用Supercell指令调取并扩充Fe原子。使用Build layers指令建立以Fe层为摩擦副的复合材料的摩擦副分子模型,如Fig.3所示。对摩擦副分子模型同样进行动力学优化,获得2个模型的全局最优构型。设置剪切速度0.01 nm/ps,使用Confined Shear

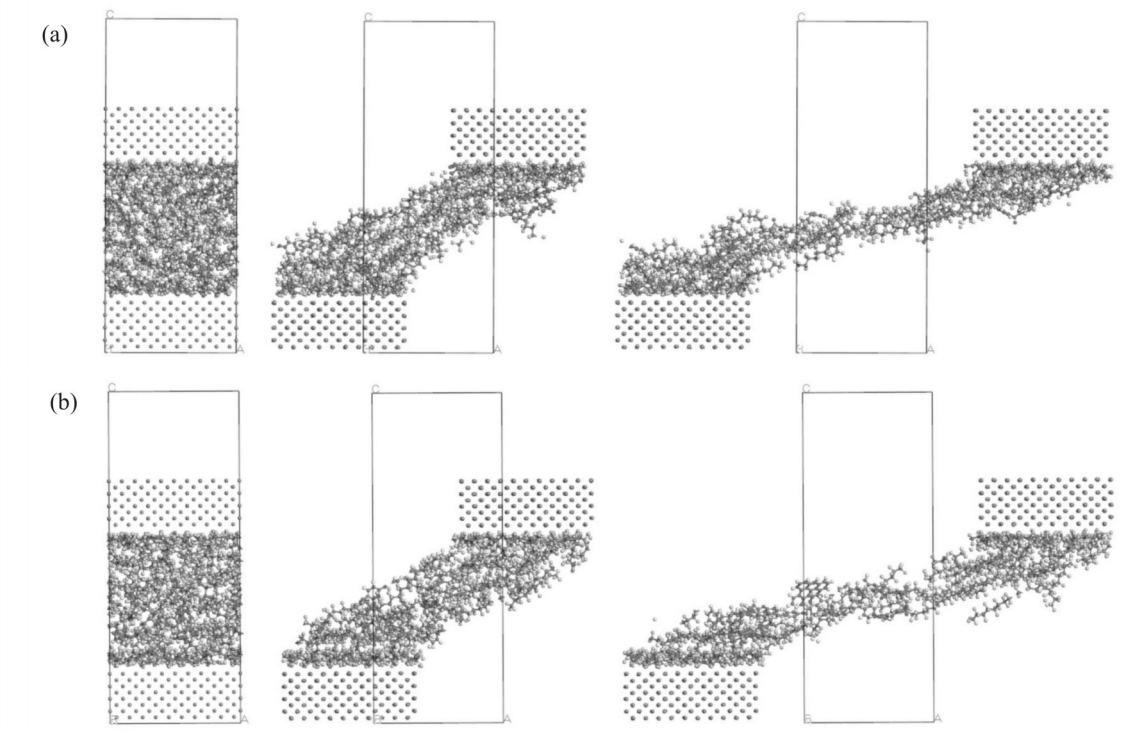


Fig. 4 Model cut snapshots
(a): 370 ℃ 10%PEEK/PTFE; (b): 360 ℃ 1%Graphene/10%PEEK/PTFE

指令完成各烧结温度模型的摩擦模拟，并分别在0帧、200帧、400帧截取力学性能最优的2组模型的剪切快照，如Fig.4所示。

Tab. 4 Wear rate and friction coefficient of 1% Graphene/10%PEEK/PTFE

Sintering temperature/℃	Wear rate/%	Coefficient of friction
340	38.53	0.169
350	33.82	0.091
360	27.21	0.174
370	38.44	0.167
380	41.01	0.114
390	41.89	0.168
400	40.91	0.168

2.2.2 *磨损率与摩擦系数*：模型剪切模拟结束后，分别计算各模型的平均摩擦系数与磨损率，摩擦系数的确定公式$\mu=F_f/F_n$，式中：F_n——法向力；F_f——摩擦力。$F_f=F_0+\tau A_C(L)$，式中：F_0和τ——分别表示与载荷无关的Derjaguin偏移量和有效剪切强度；$A_C(L)$——载荷L作用下的摩擦接触面积。摩擦率的确定公式$AR=N_{leave}/N_{total}$，式中：N_{leave}和N_{total}——分别表示摩擦过程中离开基体的原子数和原始基体中的原子总数。各不同烧结温度下复合材料的平均摩擦系数与磨损率的如Tab.3和Tab.4所示。复合材料的磨损率和平均摩擦系数如Fig.5所示。

可以发现，对于10%PEEK/PTFE，当烧结温度达到370 ℃时，磨损率达到了烧结过程中的最小值（28.04%），填充石墨烯后，最小值点对应的烧结温度发生变化，当烧结温度达到360 ℃，复合材料的磨损率达到了最小值（27.21%），填充石墨烯对比基材磨损率下降了2.96%。

2.2.3 *径向分布函数*：为进一步探究烧结温度对石墨烯填充PEEK/PTFE摩擦学性能的影响，提取了上述2个摩擦模拟模型在各设定温度的径向分布函数值（RDF），RDF值是分析原子之间相互作用与聚合物之间微观分布的表征，可反映原子在摩擦界面的相对作用以及复合材料分子链间的相互作用[20~24]。

由于复合材料在摩擦过程中会影响分子链的相对运动，故可以揭示烧结温度影响材料摩擦学性能的微观机理[25]。结合2种复合材料力学性能及摩擦性能提取10%PEEK/PTFE烧结温度为370 ℃状态的RDF值，以及1%石墨烯/10%PEEK/PTFE烧结温度为360 ℃状态下的RDF值，如Fig.6。模型各烧结温

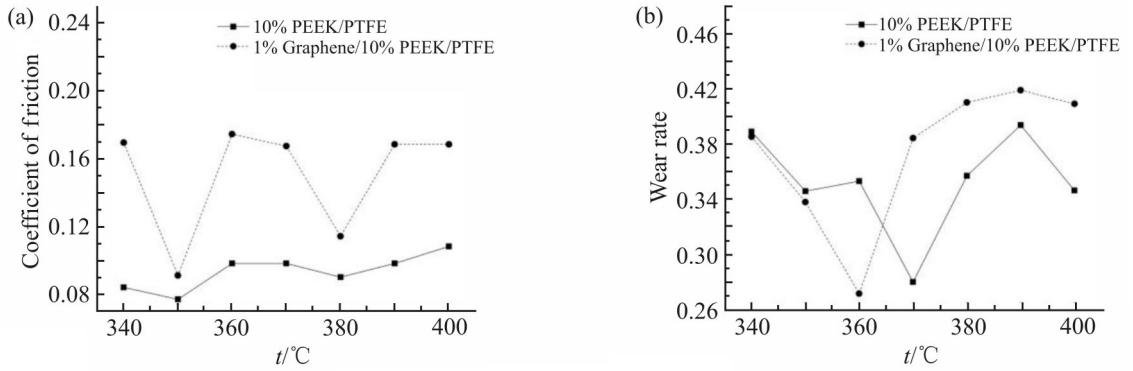


Fig. 5 Coefficient of friction and wear rate
(a): coefficient of friction; (b): wear rate

Tab. 5 Radial distribution function RDF peak

Sintering temperature/℃	340	350	360	370	380	390	400
10%PEEK/PTFE	6.93	6.96	6.95	6.97	6.93	6.94	6.94
1%Graphene/10%PEEK/PTFE	7.46	7.48	7.51	7.48	7.50	7.46	7.48

度的RDF峰值如Tab.5。分析Fig.6各峰值对应的距离r可以得出分子间相互作用的类型:r < 0.31 nm峰值表示化学键和氢键作用;0.31 nm < r < 0.5 nm峰值表示强范德华作用;r > 0.5 nm峰值表示弱范德华作用。

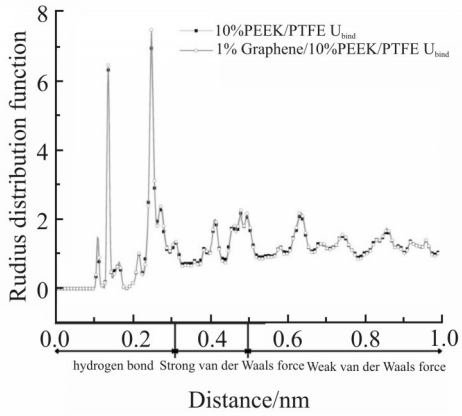


Fig. 6 Radial distribution function RDF

可以观察到,在距离范围为0.1~0.31 nm时,当r=0.137 nm和0.249 nm时,2种复合材料均出现了2个峰值。此现象说明该复合材料的分子间作用力主要由氢键作用及化学键作用构成,范德华力作用次之。观察氢键作用区间的峰值,1%石墨烯/10% PEEK/PTFE的RDF峰值为7.48,较基材RDF峰值高了7.1%。且在范德华力作用区间,1%石墨烯/10% PEEK/PTFE的峰值均高于基材的峰值。此数据说明1%石墨烯/10%PEEK/PTFE分子间氢键作用及范德华力作用更强。结合Tab.5数据。可以得到,当填充1%石墨烯后,各烧结温度的RDF峰值都较基材有所提高。且10%PEEK/PTFE在烧结温度为370 ℃状态下RDF峰值最大;1%石墨烯/10%PEEK/PTFE在烧结温度360 ℃状态下峰值最大。这与力学性能数据与摩擦学性能数据一致。

2.3 相容性与结合能

相容性能够表征共混物各组分之间彼此相互容纳、宏观均匀共混的能力,是制备混合物必须优先考虑的物质的基本性能。相容性较好的多组分混合物宏观上表现出来的力学性能往往越好[26]。

从能量角度分析,当混合物具有良好的相容性时,各组分在接触反应时会释放出更多的能量,使整个体系处于能量较低的状态。根据能量最低原理,当物体处于能量较低的状态时,该物质会更加稳定,分子链之间的相互作用也越强,所表现出来的宏观力学性能也越好。结合能这一概念可以表征两组分混合时所释放出的能量大小,所以多组分混合物的结合能可以度量其相容性的优劣。

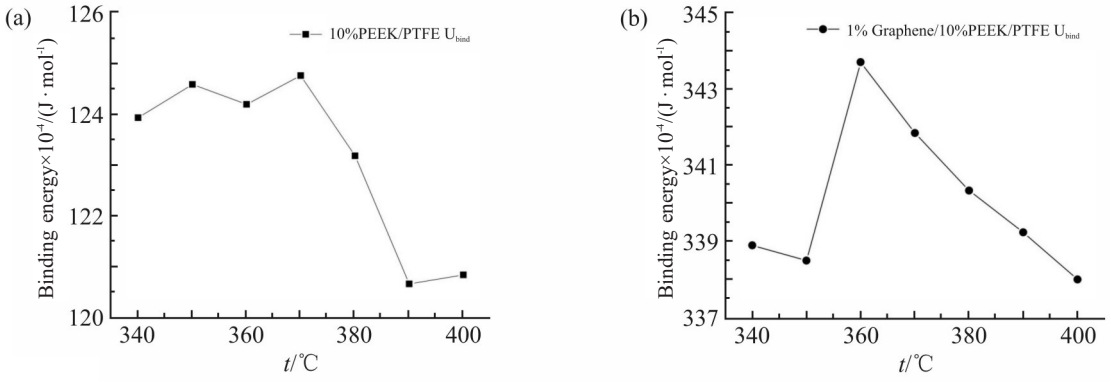


Fig. 7 Binding energy tends to change with temperature
(a): 10%PEEK/PTFE; (b): 1%Graphene/10%PEEK/PTFE

Tab. 6 10%PEEK/PTFE binding energy J·mol^{-1}

Sintering temperature/℃	U_{total}	U_{PTFE}	U_{PEEK}	U_{bind}
340	−8319171.6	−9406483.6	2327442.1	1240130.2
350	−8138301.8	−9282554.3	2390662.8	1246829.0
360	−7815918.3	−9016692.5	2443416.5	1242642.2
370	−7495628.0	−8710637.4	2463094.4	1248503.8
380	−7366674.6	−8621039.9	2486959.2	1232593.9
390	−6921617.8	−8264743.2	2550598.6	1207473.1
400	−6680458.1	−8032794.5	2561902.9	1209147.8

Tab. 7 1%Graphene/10%PEEK/PTFE binding energy J·mol^{-1}

Sintering temperature/℃	U_{total}	U_{PTFE}	$U_{PEEK/Graphene}$	U_{bind}
340	−9343681.6	−10509705.4	4557331.8	3391308.0
350	−8980686.0	−10190252.5	4596687.7	3387121.2
360	−8810283.3	−10040365.1	4669538.0	3439037.5
370	−8447287.7	−9765711.0	4739038.9	3420615.6
380	−8352666.0	−9679044.2	4731921.3	3405543.1
390	−7971667.2	−9354567.2	4777138.8	3394657.4
400	−7794565.6	−9190863.4	4778394.8	3382515.7

定义结合能（U_{bind}）是物质相互作用能（U_{inter}）的负值，用公式表示为$U_{bind}=-U_{inter}$，10%PEEK/PTFE复合体系$U_{inter}=U_{total}-U_{PEEK}-U_{PTFE}$；1%石墨烯/10%PEEK/PTFE复合体系的相互作用能用公式表示为$U_{inter}=U_{total}-U_{PEEK}-U_{PTFE}-U_{Graphene}$，式中：$U_{PEEK}$，$U_{PTFE}$，$U_{Graphene}$分别表示PEEK、PTFE及石墨烯组分的能量。结合能的模拟计算在添加温度参数之后的NVT正则系综的最后一帧完成。10%PEEK/PTFE及1%石墨烯/10%PEEK/PTFE复合材料PEEK/PTFE在各烧结温度下的结合能如Fig.7，数据如Tab.6和Tab.7。

由Tab.6及Fig.7(a)分析可得，随着温度升高，10%PEEK/PTFE的结合能逐步增加，在370 ℃烧结点时数值达到最大，为1248.5038 kJ/mol。填充石墨烯后，复合材料的结合能大幅增加，且在烧结温度为360 ℃达到最大值为3439.0375 kJ/mol，对比基材结合能最大值提升了63.7%。复合材料的结合能较低

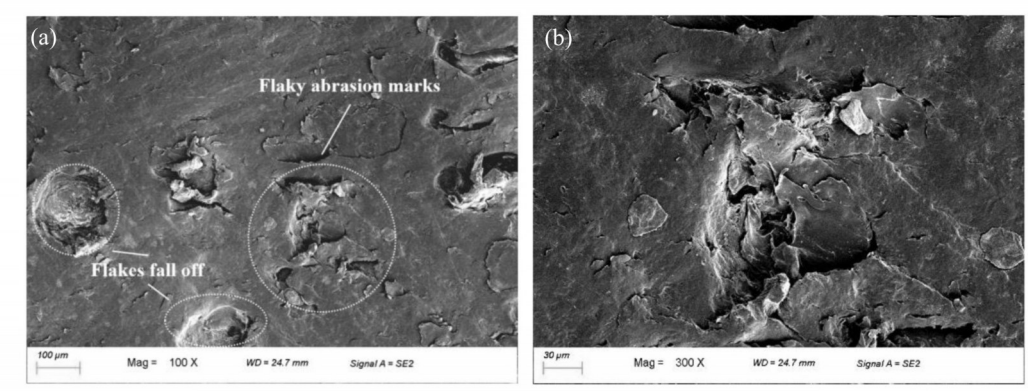


Fig. 8 350 °C 10%PEEK/PTFE wear surface topography
(a): 100×; (b): 300×

Tab. 8 10%PEEK/PTFE friction and wear test data

Sintering temperature/℃	Maximum coefficient of friction	Average coefficient of friction	Wear rate/%
350	0.128	0.085	0.023
370	0.070	0.036	0.006
390	0.104	0.071	0.019

Tab.9 1% Graphene/10% PEEK/PTFE friction and wear test data

Sintering temperature/℃	Maximum coefficient of friction	Average coefficient of friction	Wear rate/%
360	0.071	0.039	0.004
370	0.083	0.052	0.006

时,复合体系的整体能量较高,根据能量最低原理,当复合体系达到能量较高的状态时,分子链的空间排布不均匀,分子结构不稳定,宏观则表现为相关力学及摩擦性能的降低。结合能数据可以看到,1%石墨烯/10%PEEK/PTFE 对比 10%PEEK/PTFE 具有更低能量以及更加稳定的分子结构从而表现出更优异的力学及摩擦性能。

2.4　摩擦磨损实验分析

测得2种试件的最大摩擦系数与平均摩擦系数、磨损量如Tab.8和Tab.9。

根据 Tab.8,随着烧结温度的升高,10%PEEK/PTFE 的平均摩擦系数及磨损率均呈现出先减小后增大的趋势,在烧结温度为370 ℃时,平均摩擦系数最小,为0.036,磨损率最小,为0.006%。由 Tab.9 可知,1%石墨烯/10%PEEK/PTFE 在烧结温度为360 ℃时较370 ℃(10%PEEK/PTFE 的最佳烧结温度)表现出更小的摩擦系数和磨损率。1%石墨烯/10%PEEK/PTFE 在烧结温度360 ℃时平均摩擦系数最小,对比基材平均摩擦系数最小值增加了7.7%。同时,此温度下磨损率最小,对比基材磨损率最小值降低了33.3%。

烧结温度分别为350 ℃,370 ℃和390 ℃时的10%PEEK/PTFE 扫描电镜图像,及烧结温度分别为360 ℃,370 ℃时的1%石墨烯/10%PEEK/PTFE 扫描电镜图像,分别如 Fig.8~Fig.12,放大倍数分别为100×和300×。

Fig.8 中,10%PEEK/PTFE 复合材料当烧结温度为350 ℃时,磨损表面出现片状脱落以及较为明显的片状磨痕,且片状磨痕区域含有较深并呈现为无序裂缝的次级摩擦界面。如Fig.9 所示,当烧结温度为370 ℃时,磨损表面主要表现为沿滑动方向密布的细微凹槽,并带有无序排列的鳞状裂纹,这是由于

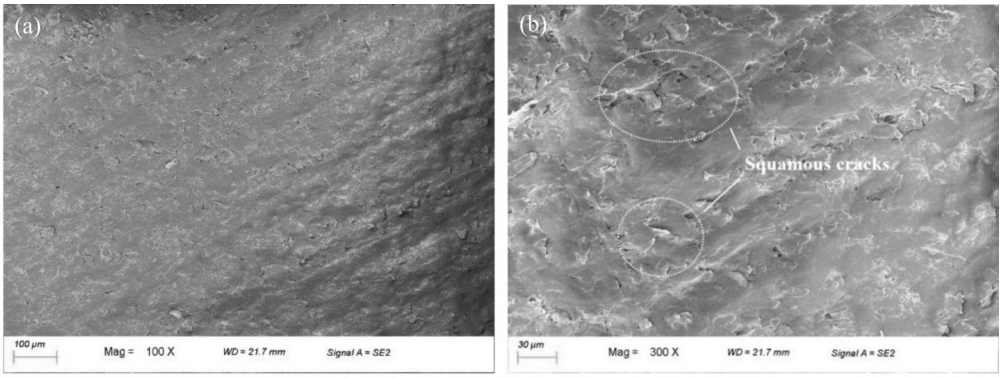


Fig. 9 370 °C 10%PEEK/PTFE wear surface topography
(a): 100×; (b): 300×

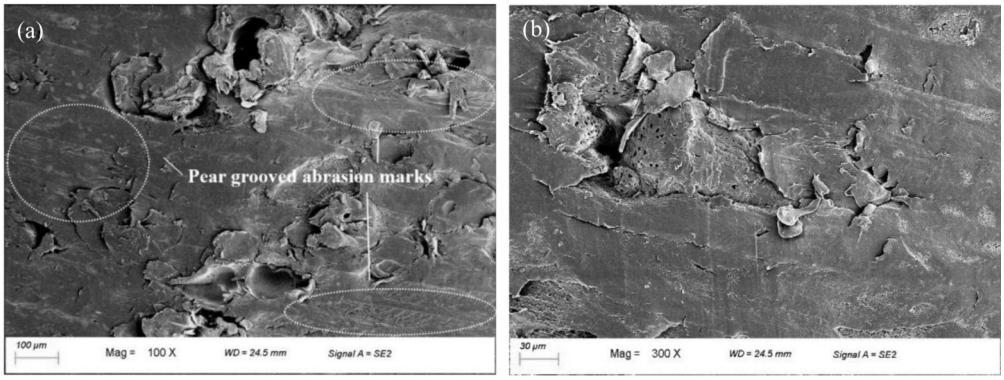


Fig. 10 390 °C 10%PEEK/PTFE wear surface topography
(a): 100×; (b): 300×

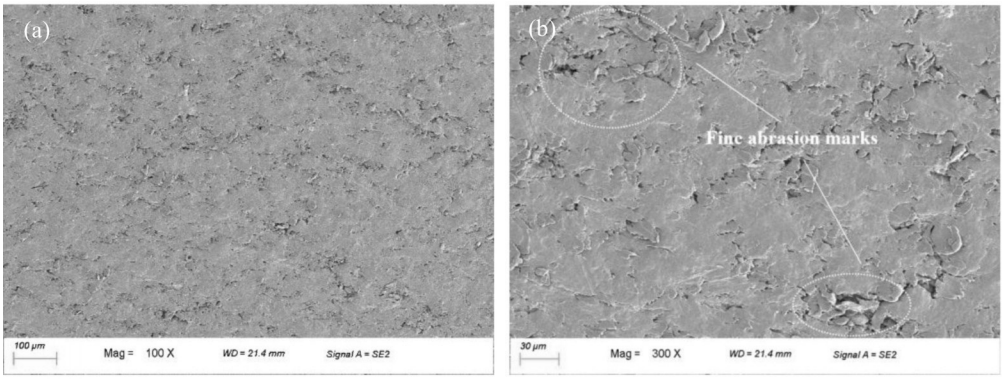


Fig. 11 360 °C 1%Graphene/10% PEEK/PTFE wear surface morphology
(a): 100×; (b): 300×

PEEK有效地抑制了PTFE大分子链之间的断裂与滑移，使磨损表面相对光滑，此状态下并未出现明显的片状脱落与划痕，是因为烧结温度会影响复合材料分子链间相互作用，使材料表现出更好的摩擦性能。当烧结温度为390 ℃时，磨损表面出现大量梨沟状磨痕并且伴有片状脱落与磨痕，如Fig.10所示。此状态下受烧结温度的影响，分子链间作用力下降，材料的摩擦性能降低。伴随着材料表面的不规则脱落，磨损率随之增高。

如Fig.11所示，对于1%石墨烯/10%PEEK/PTFE复合材料，当烧结温度为360 ℃时，磨损表面密布着细微的磨痕，表面相对光滑且未出现较为明显的脱落与磨痕。如Fig.12所示，1%石墨烯/10%PEEK/PTFE的烧结温度为370 ℃时，磨损表面出现较为密

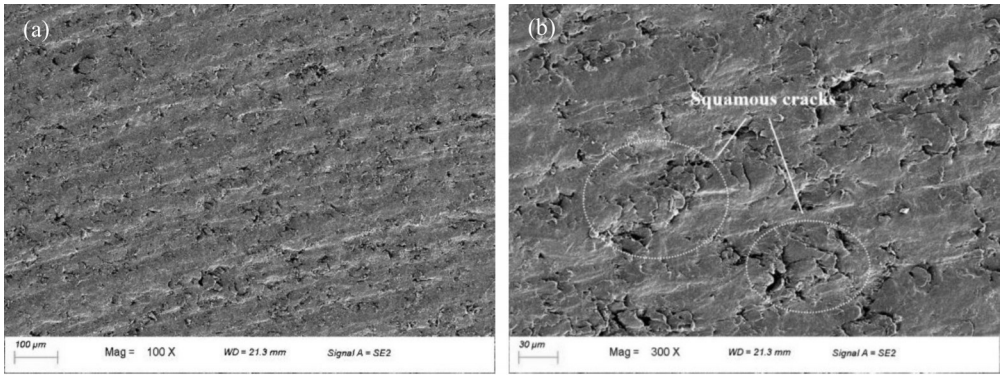


Fig. 12 370 ℃ 1%Graphene/10% PEEK/PTFE wear surface morphology
(a): 100×; (b): 300×

集的梨沟状磨痕并伴随着明显的沿滑动方向呈鳞状的裂纹。对比 Fig.8~Fig.10 可知，1%石墨烯/10% PEEK/PTFE较比基材，其表面形貌的磨痕及表面脱落情况均有所改善。结合前文分子动力学模拟分析可得，烧结温度影响复合材料分子链间的相互作用及结合能，使 10%PEEK/PTFE 及 1%石墨烯/10% PEEK/PTFE在不同烧结温度下呈现出不同程度的微观磨损形貌。石墨烯的填充可以有效改善基材的耐磨性能，当烧结温度为360 ℃时，1%石墨烯/10% PEEK/PTFE所表现出的摩擦性能更优。

3　结论

(1)通过分子动力学模拟分析，1%石墨烯/10% PEEK/PTFE在360 ℃烧结温度时的力学性能最优，对比基材10%PEEK/PTFE在最佳烧结温度（370 ℃）时的弹性模量提高了20.06%，剪切模量提高了18.07%，体积模量提高了44%。

(2) 烧结温度的改变，会对1%石墨烯/10%PEEK/PTFE的分子间相互作用及结合能产生影响。当烧结温度为360 ℃时，该复合材料的分子间作用力最强，主要为氢键、化学键作用，表现出更好的抗剪切特性。

(3) 为提高复合材料摩擦性能，通过摩擦磨损试验及SEM分析，确定了制备10%PEEK/PTFE最佳的烧结温度为370 ℃，制备1%石墨烯增强10%PEEK/PTFE最佳的烧结温度为360 ℃。该研究为制备1%石墨烯增强10%PEEK/PTFE复合材料时烧结温度的设定提供了技术方案。该研究方法同时为后续新材料的制备工艺优化提供了理论参考。

参考文献:

[1] 丁美平. 聚四氟乙烯改性及其性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
Ding M P. Modification and performance study of polytetrafluoroethylene [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.

[2] 孙魏, 宋庆瑞, 刘焜, 等. 基于分子动力学模拟的石墨烯/聚四氟乙烯复合材料两级抗磨机制研究[J]. 机械工程学报, 2022, 58(13): 175-184.
Sun W, Song Q R, Liu K, *et al*. Study on the two-level wear resistance mechanism of graphene/polytetrafluoroethylene composite materials based on molecular dynamics simulation [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2022, 58(13): 175-184.

[3] 温诗铸. 纳米摩擦学研究进展[J]. 机械工程学报, 2007,43(10):1-8.
Wen S Z. Research progress in nanotribology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2007, 43(10):1-8.

[4] 黄丽, 孙正滨. PTFE复合材料力学与摩擦性能的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(4):54-57.
Huang L, Sun Z B. A study on the mechanical and frictional properties of PTFE composite materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 54-57.

[5] Cho M Y, Park S J, Kim S M, *et al*. Hydrophobicity and transparency of Al_2O_3-based poly-tetra-fluoro-ethylene composite thin films using aerosol deposition[J]. Ceramics International, 2018, 44: 16548-16555.

[6] 杨东亚, 董悦, 龚俊. 聚醚醚酮填充聚四氟乙烯摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2013, 38(10): 60-63.
Yang D Y, Dong Y, Gong J. Tribological properties of polyether ether ketone filled polytetrafluoroethylene [J]. Lubrication and

Sealing, 2013, 38(10): 60-63.

[7] 楚婷婷, 李媛媛, 孙小波, 等. 聚醚醚酮/聚四氟乙烯复合水润滑轴承材料性能研究[J]. 轴承, 2015(5):51-53.
Chu T T, Li Y Y, Sun X B, *et al.* Study on the properties of polyether ether ketone/polytetrafluoroethylene composite water lubricated bearing materials [J]. Bearing, 2015 (5): 51-53.

[8] 张潜,汤赫男,王妍.碳纳米管增强聚醚醚酮/聚四氟乙烯摩擦学性能分子动力学模拟[J].高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 90-102.
Zhang Q, Tang H N, Wang Y. Molecular dynamics simulation of tribological properties of carbon nanotubes reinforced polyetheretherketone/polytetrafluoroethylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 90-102.

[9] 谢文谦. 石墨烯改性聚四氟乙烯复合材料制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
Xie W Q. Preparation and performance study of graphene modified polytetrafluoroethylene composite materials[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.

[10] 张晓阳,杜鸿达,陈威,等. 石墨烯/聚甲醛复合材料的摩擦学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 61-66.
Zhang X Y, Du H D, Chen W, *et al*. Tribological properties of graphene/polyoxymethylene composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 61-66.

[11] Guo L, Qi H, Zhang G, *et al.* Distinct tribological mechanisms of various oxide nanoparticles added in PEEK composite reinforced with carbon fibers[J]. Composites A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97: 19-30.

[12] 尹宇航, 雷浩, 宋敬伏, 等. 改性石墨烯增强聚四氟乙烯摩擦学性能的分子模拟研究[J]. 摩擦学学报, 2022(3):598-608.
Yin Y H, Lei H, Song J F, *et al.* Molecular simulation study on the tribological properties of modified graphene enhanced polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Tribology, 2022(3): 598-608.

[13] 雷浩, 赵盖, 尹宇航, 等. 氮化碳增强聚四氟乙烯摩擦学性能的分子动力学模拟[J]. 摩擦学学报, 2021, 41(2):223-229.
Lei H, Zhao G, Yin Y H, *et al*. Molecular dynamics simulation of the tribological properties of carbon nitride reinforced polytetrafluoroethylene [J]. Journal of Tribology, 2021, 41(2): 223-229.

[14] 叶素娟, 郭云龙, 李国一, 等. 烧结工艺对PTFE烧结程度影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9): 10-16.
Ye S J, Guo Y L, Li G Y, *et al.* Effects of sintering process on sintering degree of PTFE[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 10-16.

[15] 黄骏逸, 方向, 李裕春, 等. 不同PTFE含量对PTFE/Al/MnO_2反应材料性能的影响[J]. 火工品, 2018(3):38-42.
Huang J Y, Fang X, Li Y C, *et al.* Effects of different PTFE contents on properties of PTFE/Al/MnO_2 reactive materials[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2018(3):38-42.

[16] 夏炎, 王孝刚, 徐辉. 基于冷压烧结成型的PTFE/PEEK复合材料摩擦学及力学性能研究[J]. 江苏科技信息, 2020, 37(12): 51-55.
Xia Y, Wang X G, Xu H. Study on the tribology and mechanical properties of PTFE/PEEK composite materials based on cold pressing sintering[J]. Jiangsu Science and Technology Information, 2020, 37(12): 51-55.

[17] Bijwe J, Sen S, Ghosh A. Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes[J]. Wear, 2005, 258: 1536-1542.

[18] Burris D L, Sawyer W G. A low friction and ultra low wear rate PEEK/PTFE composite[J]. Wear, 2006, 261: 410-418.

[19] Chen W X, Li F, Han G, *et al*. Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites[J]. Tribology Letters, 2003,15: 275-278.

[20] Luo B, Yan X, Chen J, *et al*. PTFE nanotubes/graphene hybrid: facile synthesis and its electrochemical properties[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38: 13011-13016.

[21] Shen J T, Top M, Pei Y T, *et al*. Wear and friction performance of PTFE filled epoxy composites with a high concentration of SiO_2 particles[J]. Wear, 2015, 322: 171-180.

[22] Briscoe B J, Pogosian A K, Tabor D, *et al*. The friction and wear of high density polythene: the action of lead oxide and copper oxide fillers[J]. Wear, 1974, 27: 19-34.

[23] Li F, Hu K A, Li J L, *et al*. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene[J]. Wear, 2001, 249: 877-882.

[24] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology: nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49: 3187-3204.

[25] Liu J, Wu S, Zhang L, *et al.* Molecular dynamics simulation for insight into microscopic mechanism of polymer rein-forcement [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13: 518-529.

[26] 于艳春,朱伟,肖继军,等.四组分高能体系结合能和力学性能的分子动力学模拟[J].化学学报,2010, 68(12): 1181-1187.
Yu Y C, Zhu W, Xiao J J, *et al.* Molecular dynamics simulation of binding energies and mechanical properties of energetic systems with four components[J]. Acta Chimica Sinica, 2010, 68 (12):1181-1187.

Effect of Sintering Temperature on the Friction and Wear Properties of Polyetheretherketone/Polytetrafluoroethylene Filled with Graphene

Lin Liu[1], Henan Tang[1], Yan Wang[1], Jing Zhao[1,2]

(*1. School of Mechanical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;*
2. Liaoning Wuhuan Special Materials and Intelligent Equipment Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Shenyang 113001, China)

ABSTRACT: In order to explore the influence on sintering temperature to the friction and wear performance of graphene- filled polyetheretherketone/polytetrafluoroethylene(PEEK/PTFE) composite during preparation, the models of 10% PEEK/PTFE and 1% Graphene/10% PEEK/PTFE were constructed based on molecular dynamics simulation method. And then the parameters of the corresponding mechanical and tribological properties of composite were obtained. Under different sintering temperatures, the samples of 10% PEEK/PTFE and 1% Graphene/10%PEEK/PTFE were prepared, then the friction wear test and wear morphology analysis were carried out. The results show that the friction and wear characteristics of the PEEK/PTFE composite material can be effectively improved by graphene, and different sintering temperatures have varying degrees of influence on the intermolecular forces, material mechanical properties, and friction characteristics of the composite materials. When the sintering temperature is 360 ℃, the intermolecular forces, material mechanical properties, and friction characteristics of the composite materials all reach their peaks.

Keywords: sintering temperature; molecular dynamics simulation; polytetrafluoroethylene；polyetheretherketone；graphene