

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.001

纳米 MoS₂ 修饰 SBF 增强 PPBES 复合材料的性能

孟庆鑫¹, 刘程^{1,2}, 贾航¹, 乔越¹, 陈友汜^{1,2}, 李楠^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024; 2. 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁大连 116012)

摘要:设计并制备了一种新型耐磨自润滑增强体——纳米 MoS₂ 修饰短切玄武岩纤维 (SBF) 杂化物 (MoS₂-SBF), 并将之与耐高温含二氮杂萘结构的共聚芳醚砜 (PPBES) 热塑性树脂共混改性, 制备了耐磨自润滑树脂基复合材料 (PPBES/MoS₂-SBF)。对比了不同组成复合材料的物理学性能、力学性能、耐热性能和耐磨性能。研究了不同环境温度、载荷与滑动速度对 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料摩擦学性能的影响。结果表明, PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的硬度、拉伸强度、弯曲强度和压缩强度分别为 125.7, 103 MPa, 145 MPa 和 173 MPa, 显著高于 PPBES/MoS₂ 和 PPBES/SBF; 其玻璃化转变温度为 264℃, 高于 PPBES (250℃), PPBES/MoS₂ (244℃) 和 PPBES/SBF (255℃)。在固定载荷为 4.5 N、滑动速度为 0.3 m/s 的条件下, 室温环境时 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料摩擦系数与磨损率分别为 0.335 和 $2.81 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 比 PPBES/SBF 分别降低 23.3% 与 66.3%; 同时, 由于其优异的耐热性能, PPBES/MoS₂-SBF 在 200℃ 的摩擦系数 (0.357) 与磨损率 [$4.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$] 比 PPBES/SBF 分别降低了 27.6% 与 69.0%。

关键词: 玄武岩纤维; 纳米 MoS₂; 表面修饰; 共聚芳醚砜; 耐磨性能

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0001-08

Properties of Copoly(phthalazinone ether sulfone) Composites Reinforced by Nano-MoS₂ Modified Short Basalt Fiber Hybrid

Meng Qingxin¹, Liu Cheng^{1,2}, Jia Hang¹, Qiao Yue¹, Chen Yousi^{1,2}, Li Nan^{1,2}, Jian Xigao^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Liaoning Province Engineering and Technology Research Center of High-Performance Resins, Dalian 116012, China)

Abstract : A novel antifriction and wear resistance filler, nano-MoS₂ modified basalt fiber hybrid (MoS₂-SBF), was designed and prepared with excellent wear-resistant and self-lubricating properties. Furthermore, the wear-resistant and self-lubricating resin matrix composite (PPBES/MoS₂-SBF) were fabricated based on high-performance thermoplastic copoly(phthalazinone ether sulfone) (PPBES) and MoS₂-SBF. And the physical properties, mechanical properties, thermal properties, the friction and wear properties of composites with different composition were studied. In addition, the effects of different operating temperature, load and sliding speed on the tribological properties of PPBES/MoS₂-SBF composites were discussed. The rockwell hardness, tensile strength, flexural strength and compressive strength of PPBES/MoS₂-SBF are 125.7, 103 MPa, 145 MPa and 173 MPa, respectively, which are higher than those of PPBES/MoS₂ and PPBES/SBF. And the PPBES/MoS₂-SBF composite exhibits the glass transition temperature (T_g) of 264℃, which is higher than those of PPBES (250℃), PPBES/MoS₂ (244℃) and PPBES/SBF (255℃). Under fixed load of 4.5 N and sliding speed of 0.3 m/s, PPBES/MoS₂-SBF composite exhibits the lowest friction coefficient and wear rate of 0.335 and $2.81 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ at room temperature, respectively, which are 23.3% and 66.3% lower than those of PPBES/SBF. Furthermore, due to its excellent thermal property, the friction coefficient and wear rate of PPBES/MoS₂-SBF are 0.357 and $4.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ at 200℃, respectively, which are decreased by 27.6% and 69.0% compared with those of PPBES/SBF.

Keywords : basalt fiber ; nano-MoS₂ ; surface modification ; copoly(phthalazinone ether sulfone) ; wear resistance

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFB0311600), 中央高校基本科研业务费资助项目 (DUT20LAB305)

通信作者: 刘程, 博士, 研究员, 主要从事高性能树脂及其复合材料研究

收稿日期: 2022-04-01

引用格式: 孟庆鑫, 刘程, 贾航, 等. 纳米 MoS₂ 修饰 SBF 增强 PPBES 复合材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):1-8.

Meng Qingxin, Liu Cheng, Jia Hang, et al. Properties of copoly(phthalazinone ether sulfone) composites reinforced by nano-MoS₂ modified short basalt fiber hybrid[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):1-8.

近些年,耐磨树脂基复合材料因其质轻、耐磨、耐腐蚀等优异性能,在航空航天、能源化工、汽车交通、海洋工程等领域得到广泛应用,但其也存在难以兼顾高强度、耐高温和耐磨自润滑性能的问题,限制了其在航空航天、能源化工等领域的应用^[1-2]。尤其是在高温环境下,复合材料的摩擦学性能明显降低,其摩擦系数与磨损率急剧升高^[3]。

一般来说,树脂基复合材料的性能与基体类型和填料种类有关,其中基体材料决定了复合材料的耐热等级、力学性能。含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚树脂[如共聚芳醚砜酮(PPEsk)^[4]和共聚芳醚砜(PPBES)^[5]等],比商品化聚芳醚类工程塑料[如聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)等]具有更高的玻璃化转变温度,可用于制备耐高温树脂基复合材料。

此外,填料也影响摩擦用树脂基复合材料的力学性能、耐热性能与摩擦学性能^[6]。短切玄武岩纤维(SBF)^[7-8]是一种环境友好型的无机纤维,具有比强度高、耐化学腐蚀、耐磨损和成本低廉等特点,因此可作为填料用于制备耐磨树脂基复合材料。例如:Zhang等^[9]研究表明,填充少量SBF有助于改善PEEK的力学性能与摩擦学性能,然而由于SBF表面极其光滑且具有化学惰性,其与PEEK树脂基体之间的界面相容性较差,因此,当SBF含量过高时复合材料的力学性能与摩擦学性能陡然下降;为了提高SBF与树脂基体间的界面相互作用,Zhou等^[10]采用聚多巴胺(PDA)将碳纳米管(CNT)接枝到SBF表面,提高了SBF与尼龙6(PA6)树脂基体界面结合强度,改善了PA6/SBF复合材料的力学、热稳定性和摩擦学性能。因此,对SBF表面进行有效改性,增强其与树脂基体之间的相互作用,有助于改善复合材料的综合性能^[11]。

MoS₂^[12]是一种类富勒烯二维层间结构材料,层间结合力(范德华力或静电作用力)弱,是一种常用的固体润滑剂。已有研究表明,通过填充纳米MoS₂可以改善碳纤维^[13]、CNT^[14]和石墨烯^[15]增强树脂基复合材料的摩擦学性能。

笔者采用简单的水热法制备了纳米MoS₂包覆SBF杂化材料(MoS₂-SBF),以增强SBF和PPBES基体之间的界面相互作用和改善PPBES复合材料的摩擦学性能,对比研究不同配比PPBES/MoS₂-SBF复合材料的力学性能、耐热性能和耐磨性能,并探讨了不同环境温度下PPBES/MoS₂-SBF复合材

料的摩擦学性能,并揭示其摩擦磨损机制。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPBES:数均分子量 2.5×10^4 ,大连宝力摩新材料有限公司;

SBF:直径11~13 μm,长径比为10~15,贵州石鑫玄武岩科技有限公司;

硫脲、钼酸铵:分析纯,国药化学试剂有限公司;

纳米MoS₂片:直径100~300 nm,形貌如图1所示,自制。

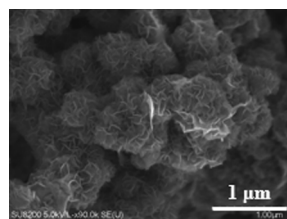


图1 纳米MoS₂的SEM图

1.2 主要设备及仪器

程控鼓风烘箱: SXL-1008型,上海精宏实验设备有限公司;

程控真空热压机: HBSCR型,青岛华博机械科技公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪: SCALAB XI+型,赛默飞世尔科技公司;

智能X射线衍射(XRD)仪: Smart Lab9kw型,日本理学株式会社;

显微共焦拉曼光谱仪: InVia Qontor型,英国雷尼绍公司;

数显塑料洛氏硬度计: JMH-100S型,上海精密仪器仪表公司;

万能试验机: Instron 5567AR265型,英国英斯特朗公司;

数字密度天平: ML104T型,梅特勒-托利多科技(中国)有限公司;

热失重(TG)分析仪: SDTA851型,梅特勒-托利多科技(中国)有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪: SDTA861型,梅特勒-托利多科技(中国)有限公司;

多功能摩擦磨损实验机: MFT-5000型,美国RTEC仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): SU8200型,日本株式会社日立高新技术公司。

1.3 样品制备

(1) MoS₂-SBF 的制备。

首先将 6.625 mmol (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O 和 13.25 mmol CSN₂H₄ 溶解于 100 mL 去离子水中, 并磁力搅拌 15 min。然后在上述混合溶液中加入 3 g SBF, 在室温下超声搅拌 30 min, 在搅拌过程中, 加入几滴浓盐酸调节混合溶液的 pH 值为 2。将混合物转移到聚四氟乙烯内衬的高压釜 (200 mL) 中, 在 220℃ 程控鼓风烘箱水热反应 23 h。最后, 过滤出固体, 并用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 置于 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h, 过 200 目 (约 75 μm) 筛网, 筛去多余的 MoS₂, 得到纳米 MoS₂ 包覆 SBF 杂化材料 (MoS₂-SBF), 其含量约在 0.66 ~ 1.32 mmol/g。

(2) 复合材料的制备。

将 PPBES 和填料按照不同配比机械混合 30 min, 然后将混合物填充到特定的模具中, 于程控真空热压机中, 以 3℃/min 升温速率加热至 330℃ 并保温保压 (6 MPa) 30 min, 然后冷却至 80℃ 脱模, 得到尺寸为 120 mm × 120 mm × 6 mm 的 PPBES 基复合材料。PPBES 复合材料的组成见表 1。

表 1 PPBES 复合材料组成

复合材料	PPBES	MoS ₂	SBF	% MoS ₂ -SBF
PPBES/MoS ₂	90	10	0	0
PPBES/SBF	90	0	10	0
PPBES/MoS ₂ -SBF	90	0	0	10

1.4 性能测试与表征

(1) MoS₂-SBF 杂化材料形貌与相结构表征。

采用 XPS 表征了 MoS₂-SBF 的元素组成, 能量扫描范围为 50 ~ 1500 eV。

SEM 和 EDS 表征了样品微观形貌与元素分析, 样品测试前需要完全干燥并喷金处理, SEM 在 10 kV, 5 mA 条件下测试, EDS 在 20 kV, 20 mA 条件下测试。

XRD 表征晶体结构, Cu-K_α 辐射, 扫描速率为 10°/min。

显微共焦拉曼光谱仪测定 MoS₂-SBF 分子 (晶格) 的振动, 确定相结构, 632.8 nm 激光器, 光谱范围 50 ~ 2500 cm⁻¹。

(2) 物理和力学性能测试。

采用电子密度天平, 参照 GB/T 1463-2005 测试样品相对密度, 样品质量不低于 1 g, 参比物质为无水乙醇。

采用塑料洛氏硬度计参照 GB/T 3398.1-2008 测试样品硬度, 试验力为 600 N, 样品尺寸为 100 mm × 60 mm × 6 mm。

采用电子万能试验机, 参照 ASTM D3039-2000 测试样品拉伸强度, 样品尺寸为 (250 ± 10) mm × (25 ± 1) mm × (2.5 ± 0.1) mm, 加载速率为 2 mm/min。

参照 GB/T 9341-2008 测试样品弯曲强度, 样品尺寸为 (80 ± 0.2) mm × (10 ± 0.2) mm × (4 ± 0.2) mm, 跨距为 64 mm, 加载速率为 2 mm/min。

参照 GB/T 1041-2008 测试样品压缩强度, 样品尺寸为 (10 ± 0.2) mm × (10 ± 0.2) mm × (4 ± 0.2) mm, 跨距为 64 mm, 加载速率为 2 mm/min。以上物理和力学性能测试, 每组样品平行测试至少 5 次取平均值。

(3) 热力学性能表征。

采用 TG 分析仪测试材料静态热性能, N₂ 氛围, 气体流速为 50 mL/min, 升温速率为 20℃/min, 测试温度范围是 30 ~ 800℃, 在样品测试之前, 需完全干燥。

采用 DMA 仪分析材料动态热性能, 单悬臂模式, 法向力为 1.5 N, 频率为 1 Hz, 样品尺寸为 40 mm × 6 mm × 2 mm, 升温速度为 5℃/min, 测试温度范围是 30 ~ 350℃。

(4) 摩擦学性能测试。

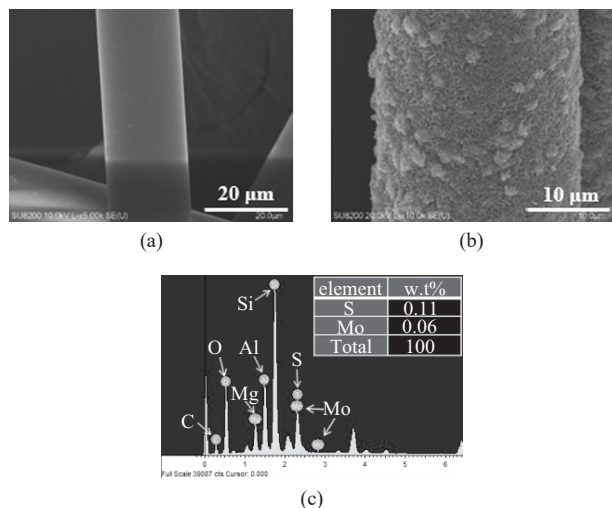
采用球盘式多功能摩擦磨损试验机, 参照 ASTM G99-2017 测试材料摩擦学性能。样品尺寸为 Ø30 mm × 5 mm, 摩擦副为直径为 10 mm 的 GCr15 不锈钢钢珠, 在每次测试前需用丙酮对钢珠表面进行清洗。摩擦系数由微机实时记录, 取平稳滑动范围内的平均值, 并计算体积磨损率, 所有的样品测试至少重复三次以保持一致性。

2 结果与讨论

2.1 MoS₂-SBF 材料微观结构

SBF 改性前后的表面形貌如图 2a、图 2b 所示。由图 2a 和图 2b 可以看出, 合成的纳米 MoS₂ 均匀包覆在 SBF 的整个表面, 厚度约为 20 ~ 50 nm, 直径约为 100 ~ 300 nm; 其形貌如花瓣状。纳米结构的元素组成如图 2c 所示, Mo 和 S 元素含量的百分比几乎接近 1 : 2, 与 MoS₂ 的化学式一致。

MoS₂-SBF 杂化材料的 XRD 谱图如图 3 所示。在 2θ=14.3°, 34.1°, 39.9° 和 59.2° 有四个强衍射峰, 分别归属于 MoS₂-2H 相的 (002), (100), (103) 和



SEM 照片: a—SBF; b—MoS₂-SBF;
c—MoS₂-SBF 的 EDS 元素分析
图 2 试样 SEM 照片及 EDS 元素分析

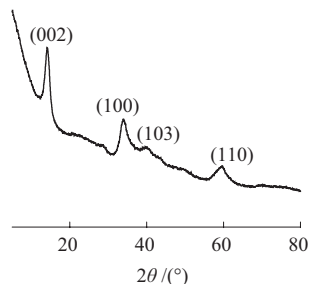


图 3 MoS₂-SBF 的 XRD 图谱

(110) 晶面。此外,在 20° 和 30° 之间有一个弥散峰,这是 SBF 无定型态结构的典型特征。

图 4 为 MoS₂-SBF 的拉曼光谱,可以看出在 381.9 cm⁻¹ 和 406.1 cm⁻¹ 处有两个明显的特征峰,分别对应于六方 MoS₂ 的面内振动 (E_{2g}^1) 和层间振动 (A_{1g}^1) 振动模式^[16]。同时,还可通过计算 E_{2g}^1 和 A_{1g}^1 的两个振动模式对应的位移差来确定材料片层数^[17]。计算得到的位移差值为 24.2 cm⁻¹,说明合成的纳米 MoS₂ 含有多层(约 3~5 层)超薄结构。

图 5 为 MoS₂-SBF 的 XPS 谱图,由图 5a 可看出 MoS₂-SBF 比未改性的 SBF 多了 S 和 Mo 元素。

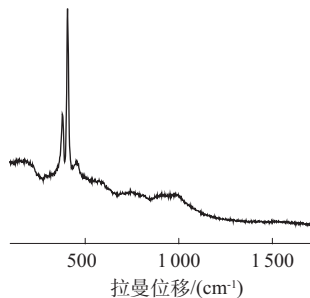
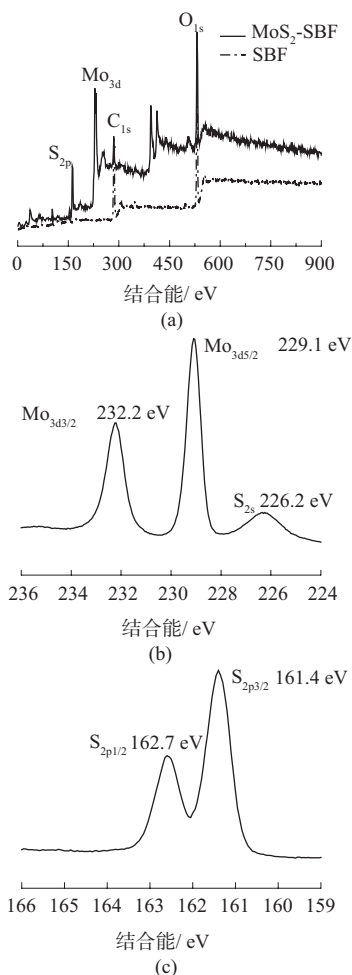


图 4 MoS₂-SBF 的拉曼光谱图



a—总谱图; b—Mo 元素精细谱图; c—S 元素精细谱图

图 5 MoS₂-SBF 和 SBF 的 XPS 谱图

由图 5b 可看出,在 229.1 eV 和 232.2 eV 处有两个尖峰,分别属于 MoS₂-2H 相的 Mo⁴⁺ 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰,226.2 eV 处的峰对应 S 元素的 2s 峰。同样在图 5c 中,在 161.4 eV 和 162.7 eV 处有两个峰,分别对应于 S 元素的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 峰。上述表征结果进一步证明 SBF 表面的 Mo 和 S 元素以 MoS₂ 的形式存在。综合以上对微观相貌、相结构和元素组成的分析,可以得出结论,制备的 MoS₂-SBF 为表面含有六方晶型的多层微纳米杂化材料^[18],且 MoS₂ 在其表面分布均匀。

2.2 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料力学性能

为了研究纳米 MoS₂-SBF 对复合材料性能的影响,探究了 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的力学性能、硬度和密度等物性参数,结果见表 2。由表 2 知,PPBES/MoS₂-SBF 的拉伸强度、弯曲强度、压缩强度分别为 103, 145 MPa 和 173 MPa,显著高于 PPBES/SBF 和 PPBES,这是因为 SBF 表面的纳米

MoS₂ 增强了 SBF 和 PPBES 之间的界面相互作用,从而改善了复合材料的力学性能。此外, PPBES 的洛氏硬度为 121.9,表明该类热塑性树脂基体具有很高的硬度,有利于提高其复合材料的耐磨性,而 PPBES/MoS₂-SBF 的硬度 (125.7) 比 PPBES/SBF (123.5) 进一步提高。另外, PPBES/MoS₂ 的力学性能和硬度比纯 PPBES 树脂有所下降,说明单纯填充纳米 MoS₂ 不利于提高 PPBES 的力学性能。PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的密度 (1.367 g/cm³) 比 PPBES/SBF (1.363 g/cm³) 没有明显增加,表明设计的 MoS₂-SBF 不会影响该类树脂基复合材料的轻量化应用。

表 2 PPBES 复合材料的物理和力学性能

样品	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	压缩强度 /MPa	洛氏硬度	密度 / (g · cm ⁻³)
PPBES	72	109	152	121.9	1.291
PPBES/MoS ₂	58	99	149	115.2	1.452
PPBES/SBF	91	129	162	123.5	1.363
PPBES/MoS ₂ -SBF	103	145	173	125.7	1.367

为了揭示 PPBES 与 MoS₂-SBF 之间的界面相互作用,采用 SEM 观察 PPBES/SBF 和 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的弯曲断面形貌,结果如图 6 所示。PPBES/SBF 复合材料的弯曲断面上有许多细小的剪切银纹带,表明它在抵抗外力时吸收了大量的能量,但是裸露在外的纤维表面非常光滑干净,表明 SBF 和 PPBES 之间的相互作用较弱,不利于载荷传递和能量有效传递。而在 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的弯曲断面上不仅有许多剪切裂纹带,MoS₂-SBF 的表面还被树脂包裹着。表面经纳米 MoS₂ 改性后,SBF 的粗糙度和比表面积显著增加,有利于树脂的浸润和界面相互作用,从而提高 MoS₂-SBF 与 PPBES 树脂之间的界面结合强度。当纤维被拉出时,基质不仅发生了剪切屈服,还发生了撕裂和剥离,这可以吸收更多的能量,进而显著提高复合材料的力学性能。

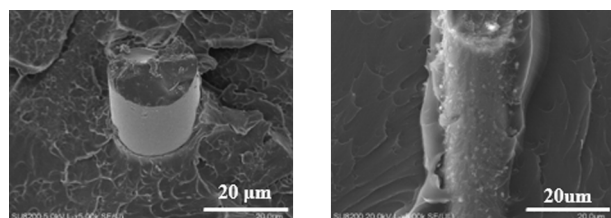
a—PPBES/SBF ; b—PPBES/MoS₂-SBF

图 6 复合材料弯曲断面的 SEM 照片

2.3 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料耐热性能

表 3 为 PPBES 复合材料热稳定性能,由表 3 知,在氮气氛围下,纯 PPBES 树脂失重 5% 时的温度 ($T_{d5\%}$) 和最大失重速率对应的温度 (T_{max}) 分别为 503 °C 和 519 °C,表明基体树脂具有优异的耐热稳定性。PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的 $T_{d5\%}$ 和 T_{max} 分别达到 513 °C 和 531 °C,较之 PPBES/SBF 提高了 4 °C 和 6 °C,表明 MoS₂-SBF 杂化材料有助于提高 PPBES/SBF 复合材料的耐热稳定性。

表 3 PPBES 复合材料热稳定性能

样品	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	残炭率 /%
PPBES	503	519	59.6
PPBES/MoS ₂	505	521	63.3
PPBES/SBF	509	525	64.9
PPBES/MoS ₂ -SBF	513	531	65.4

PPBES 树脂基复合材料的动态热机械性能和耐热性能结果如图 7 所示。除了 PPBES/MoS₂ 复合材料外,其它复合材料的储能模量在 250 °C 之前没有显著变化,表明该类复合材料具有优异的耐热性能;同时, PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的玻璃化温度 ($T_g=264^{\circ}\text{C}$) 比 PPBES/MoS₂ ($T_g=244^{\circ}\text{C}$)、PPBES/SBF ($T_g=255^{\circ}\text{C}$) 和 PPBES ($T_g=250^{\circ}\text{C}$) 分别提高了 20 °C, 9 °C 与 14 °C,这是因为 MoS₂-SBF 与 PPBES 基体之间良好的界面粘附性限制了树脂基体链段的运动能力,宏观表现为玻璃化转变温度增加,同时这种聚合物大分子链段运动受阻的程度随填料 - 树脂基体间界面相互作用增强而增加^[19]。此外, SBF, MoS₂ 与 MoS₂-SBF 三种无机填料的引入皆可以提高 PPBES 复合材料的储能模量,尤其以 MoS₂-SBF 最为显著, PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的储能模量为 4.3 GPa,较纯树脂 (2.3 GPa) 提高 87%。

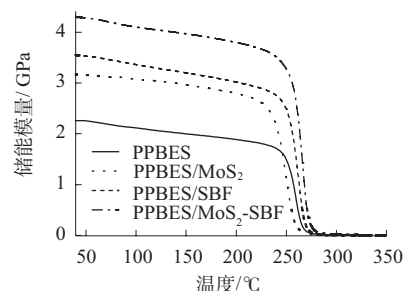


图 7 PPBES 及其复合材料的储能模量 - 温度曲线

图 8 为复合材料的损耗因子 - 温度曲线,损耗因子值反映了材料的粘弹性能,损耗因子 - 温度曲线的峰值越低,材料的弹性行为越强,也意味着纤维与基体之间的界面相互作用或粘附力越强^[20]。PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的峰值最低,进一步从

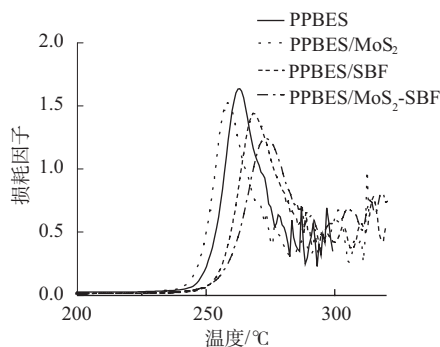
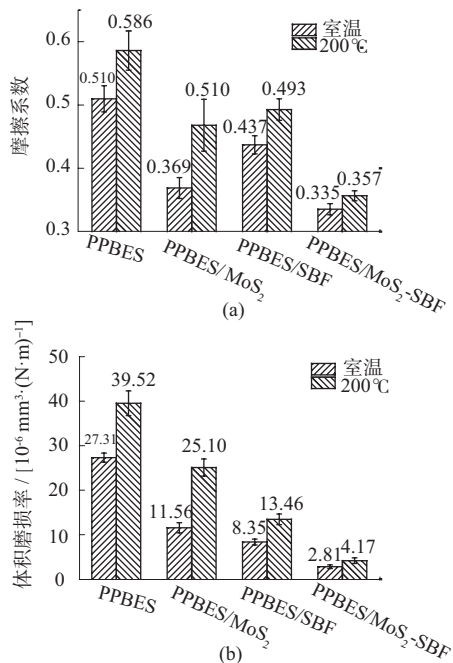


图8 PPBES及其复合材料的损耗因子-温度曲线

侧面反映了表面的纳米 MoS_2 增强了 SBF 与基体之间界面相互作用。

2.4 PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料的摩擦学性能

在 4.5 N 载荷、0.3 m/s 滑动速度下研究了不同环境温度下 PPBES 及其复合材料的干摩擦磨损性能,结果如图 9 所示。由图 9a 可以看出,纯 PPBES 树脂在室温与 200℃ 环境温度下的摩擦系数分别为 0.510 与 0.586,在添加 MoS_2 或 SBF 后,复合材料的摩擦系数显著降低,PPBES/ MoS_2 复合材料的高温摩擦系数较室温摩擦系数增幅更加明显,这可能与 T_g 相对较低有关。而 PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料的摩擦系数进一步降低,室温环境降低至 0.335,200℃ 时降低至 0.357,与 PPBES/SBF 相比分别降低了 23.3% 和 27.6%。尽管树脂及其复合材料在



a—摩擦系数; b—磨损率

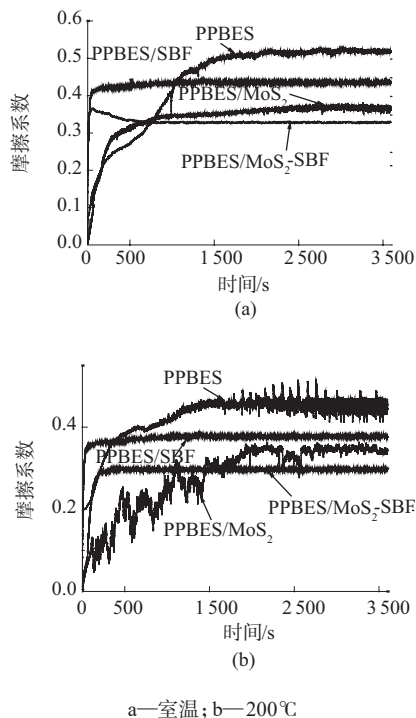
图9 PPBES及其复合材料在室温和200℃下的摩擦系数和磨损率

200℃的摩擦系数较室温下的摩擦系数均有所升高,但 PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料在 200℃ 的摩擦系数仅升高到 0.357,增加幅度不大,这既与其优异的耐热性有关,也与其独特的摩擦机制有关。

由图 9b 可以看出,在室温和 200℃ 环境温度下,PPBES/ MoS_2 , PPBES/SBF, PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料的磨损率均比纯 PPBES 树脂低,尤其以 PPBES/ MoS_2 -SBF 下降最为明显。PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料在室温或 200℃ 环境下的磨损率分别为 $2.81 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 与 $4.17 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,较纯 PPBES 树脂分别下降了 89.7% 和 89.4%,比 SBF/PPBES 分别降低了 66.3% 和 69.0%。

图 10 为室温与 200℃ 环境下复合材料摩擦系数随滑动时间的变化曲线。

从图 10 中可以看出,无论是室温还是 200℃ 环境温度下,纯 PPBES 的磨合期用时最长。PPBES/ MoS_2 摩擦系数曲线随着滑动时间的延长,曲线的波动性增加,尤其在 200℃ 环境温度下最为明显,这与 PPBES/ MoS_2 复合材料的耐热性相对较低有关。而 PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料的摩擦系数曲线在室温和 200℃ 下均表现出最小的波动,在 3600 s 时仍保持稳定状态。

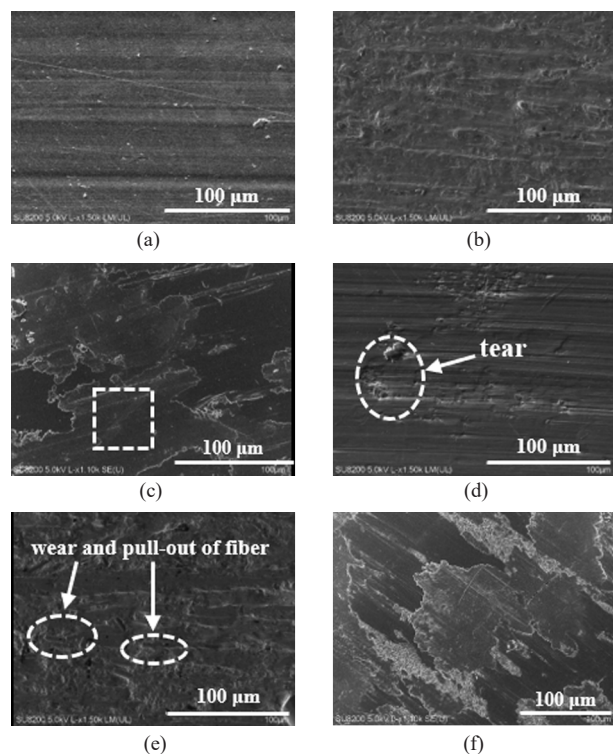


a—室温; b—200℃

图10 PPBES及其复合材料的摩擦系数随滑动时间的变化

PPBES/ MoS_2 -SBF 复合材料的磨损表面形貌如

图 11 所示。



室温: a—PPBES; b—PPBES/SBF; c—PPBES/MoS₂-SBF
200℃: d—PPBES; e—PPBES/SBF; f—PPBES/MoS₂-SBF

图 11 复合材料室温及 200℃下磨损表面 SEM 照片

从图 11 可看出,纯 PPBES 的磨损表面有明显的犁沟现象,表现出严重的颗粒磨损,200℃时 PPBES 磨损表面的沟纹更加密集,并出现明显的基体开裂痕迹。对于 PPBES/SBF 复合材料,磨损表面没有明显的沟纹,但表面布满凹凸不平小尖状突起,这是由于树脂基体硬度相对较低,率先被剥削磨损,进而导致纤维裸露于摩擦表面;从图 11e 中可以看出,在 200℃环境温度下,PPBES/SBF 复合材料不仅出现了 SBF 的磨损,还伴随着 SBF 拔出现象,这是由于在 200℃时摩擦产生的摩擦热不能有效释放,导致局部塑性变形增强,纤维与树脂基体之间的界面结合强度降低。由图 11c 可看出,与 PPBES 和 PPBES/SBF 复合材料相比,PPBES/MoS₂-SBF 的磨损表面非常光滑,表面附着一些不规则的滑膜。通过 EDS 对选中区域进行元素分析(如图 12 所示),证明了这些区域存在 MoS₂。表明纳米 MoS₂ 的剪切滑移有助于在摩擦表面上形成高质量的转移膜,减少样品与对应物之间的直接接触,从而显著降低了复合材料的摩擦系数。PPBES/MoS₂-SBF 复合材料的磨损形貌在 200℃环境温度时略显粗糙,转移膜边缘有少量粘着磨损痕迹(图 11f),这归因于

PPBES 基体在高温摩擦时较易发生塑性变形。

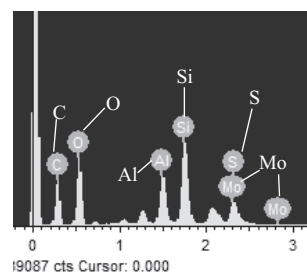


图 12 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料磨损表面 EDS 分析

结合上述宏观摩擦学性能和微观形貌分析,提出了纳米 MoS₂ 对 PPBES/SBF 复合材料摩擦学性能的增强机制,结果如图 13 所示。对于 PPBES/SBF 复合材料,高模、高强的 SBF 随着摩擦过程的进行,逐渐暴露在磨损表面,充当起“间隔”的作用,有效降低了基体与摩擦副的接触面积和附着力,从而降低摩擦系数。这同样意味着在 SBF 与基体的界面区域会出现局部应力集中,这些区域会产生大量的摩擦热。由于 SBF 和 PPBES 的低热导率导致摩擦热不能及时释放,PPBES-SBF 界面区域的基体温度会急剧升高,这对纤维与基体之间的界面强度是不利的。当界面强度降低到一定程度,复合材料在剪切载荷作用下出现纤维拔出现象,导致磨损增加,这种现象在 200℃时更为严重,导致高温下磨损率急剧增加。对于 PPBES/MoS₂-SBF 复合材料,SBF 仍然起到“间隔”与承载载荷的作用。同时,随着滑动过程的进行,被剪切剥离的纳米 MoS₂ 与磨屑逐渐在摩擦面上形成一层高质量转移膜,减少了基体与摩擦副的直接接触,降低摩擦系数,并减弱了 SBF 所受的剪切应力。另外,纳米 MoS₂ 包覆 SBF 增强了 SBF 与 PPBES 基体之间的界面强度,使得改性后的 SBF 难以从基体中拉出,进一步提高了复合材料的耐磨性。

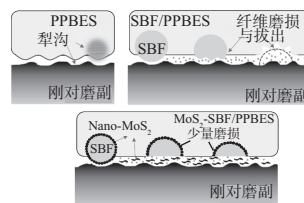


图 13 PPBES 及其复合材料摩擦过程示意图

3 结论

采用简单的一步水热合成方法成功地制备了纳米 MoS₂-SBF 杂化材料,并将其作为填料制备了 PPBES/MoS₂-SBF 树脂基复合材料,对其物理性能、力学性能、热性能及摩擦性能进行了研究,得出以下

结论:

(1) 由于纳米 MoS_2 表面修饰 SBF 杂化材料提高了 SBF 与 PPBES 树脂基体之间的界面粘结强度, PPBES/ MoS_2 -SBF 比 PPBES/SBF 复合材料表现出更优异的力学性能与耐热性能, T_g 达到 250°C 以上。

(2) MoS_2 -SBF 有助于复合材料在摩擦表面形成高质量的转移膜,极大地改善了 PPBES 的摩擦学性能,并且由于 PPBES/ MoS_2 -SBF 优异的耐热性能,其在 200°C 高温下同样表现出优异的耐磨性和自润滑性能,且摩擦系数长期稳定。

参考文献

- [1] Jean-Fulcrand A, Maser M A, Bremner T, et al. Effect of temperature on tribological performance of polyetheretherketone-polybenzimidazole blend[J]. Tribology International, 2019, 129:5–15.
- [2] Stuart B H. Tribological studies of poly(ether ether ketone) blends[J]. Tribology International, 1998, 31(11):647–651.
- [3] Chang L, Zhang G, Wang H, et al. Comparative study on the wear behaviour of two high-temperature-resistant polymers[J]. Tribology Letters, 2017, 65(2):34–46.
- [4] 王燕, 廖功雄, 蹇锡高, 等. PPESK/TK/石墨复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(4):4–6.
Wang Yan, Liao Gongxiong, Jian Xigao, et al. Tribology properties of PPESK/TK/Graphite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(4):4–6.
- [5] 刘程, 蹇锡高. 含二氮杂萘酮联苯结构热塑性聚芳醚树脂基复合材料研究进展. 高分子通, 2011(9), 52–62.
Liu Cheng, Jian Xigao. Recent progress in thermoplastic composites based on poly(aryl ether)s containing phthalazinone moiety[J]. Polymer Bulletin, 2011(9):52–62.
- [6] 刘后宝, 苏新清, 夏炎, 等. 基于正交设计的 PEEK 基复合材料摩擦学性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):20–24.
Liu Houbao, Su Xinqing, Xia Yan, et al. Tribological properties of PEEK composites based on orthogonal design[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):20–24.
- [7] Dhand V, Mittal G, Rhee K Y, et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 73:166–180.
- [8] Fiore V, Scalici T, Di Bella G, et al. A review on basalt fibre and its composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 74:74–94.
- [9] Zhang T, Liu H T, Zhang D K, et al. Mechanical and wear properties of polyetheretherketone composites filled with basalt fibres[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2019, 26(1):317–326.
- [10] Zhou S, Gao J, Wang J, et al. Polydopamine-coupling of carbon nanotubes onto microscaled basalt fiber to enhancing mechanical, thermal and tribological properties of composite materials[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8):1–34.
- [11] Zhang X, Pei X, Wang Q. Friction and wear properties of basalt fiber reinforced/solid lubricants filled polyimide composites under different sliding conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(3), 1746–1752.
- [12] Badgayan N D, Samanta S, Sahu S K, et al. Tribological behaviour of 1D and 2D nanofiller based high density poly-ethylene hybrid nanocomposites: A run-in and steady state phase analysis[J]. Wear, 2017, 376:1379–1390.
- [13] Chen B, Li X, Jia Y, et al. MoS_2 nanosheets-decorated carbon fiber hybrid for improving the friction and wear properties of polyimide composite[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 109:232–238.
- [14] Tong Z, Ma Q, Ni Y, et al. Tribological properties of carbon fabric reinforced phenolic-based composites containing CNTs@ MoS_2 hybrids[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(23):14354–14366.
- [15] Chen B, Li X, Jia Y, et al. Fabrication of ternary hybrid of carbon nanotubes/graphene oxide/ MoS_2 and its enhancement on the tribological properties of epoxy composite coatings[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2018, 115:157–165.
- [16] Windom B C, Sawyer W G, Hahn D W. A raman spectroscopic study of MoS_2 and MoO_3 : applications to tribological systems[J]. Tribology Letters, 2011, 42(3):301–310.
- [17] Lee J, Park J, Son Y, et al. Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS_2 [J]. Nanoscale, 2015, 7(7):3229–3236.
- [18] Yan Y, Meng Z, Liu H, et al. Nano- MoS_2 modified PBO fiber hybrid for improving the tribological behavior and thermal stability of TPI/PEEK blends[J]. Tribology International, 2020, 144:1–10.
- [19] Ning N Y, Fu S R, Zhang W, et al. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(10):1425–1455.
- [20] Kubat J, Rigdahl M, Welander M. Characterization of interfacial interactions in high-density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39(7):1527–1529.