

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.002

共聚共混改性聚酰亚胺的摩擦磨损性能研究

徐林,王洁,俞娟,王晓东,黄培

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要: 为了改善传统均苯四甲酸酐(PMDA)-4,4'-二胺基二苯醚(ODA)型聚酰亚胺(PI)的摩擦性能,分别以共聚和共混两种方式,引入柔性二胺单体芳香杂环二胺(DAMI),从分子结构制备不同 ODA/DAMI 物质的量之比的共聚和共混改性 PI。并用摩擦磨损试验机、扫描电子显微镜、万能试验机以及 X 射线衍射仪等分析共聚和共混改性 PI 的结构和性能。结果表明,当 ODA/DAMI 物质的量之比分别为 3:1 和 5:1 时,共聚和共混改性 PI 具有最优的综合摩擦磨损性能,摩擦系数分别为 0.273 和 0.280,磨损率分别为 9.28×10^{-14} 、 $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。共聚改性 PI 的摩擦系数随摩擦时间的增加变化比较稳定,其在兼顾磨损率和摩擦系数方面比共混改性 PI 更具优势。共聚和共混法改性 PI 磨损机理相似,主要为粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损。随 DAMI 含量增加,两种改性 PI 的拉伸强度、拉伸弹性模量和玻璃化转变温度均呈下降趋势,当 DAMI 含量较高时,两种改性 PI 结晶取向增加,磨损率急剧升高。

关键词: 聚酰亚胺;共聚;共混;摩擦磨损

中图分类号: TQ225.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0006-06

Tribological and Wear Properties of Polyimide Modified by Copolymerization and Blending

Xu Lin, Wang Jie, Yu Juan, Wang Xiaodong, Huang Pei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to improve the friction properties of the traditional PMDA-ODA polyimide (PI), the aromatic heterocyclic diamine (DAMI) was introduced by copolymerization and blending respectively, then the PI materials modified by copolymerization and blending were prepared in modifying molecular structure with different mole rate of ODA/DAMI. The structure and properties of the modified PI materials were analyzed by friction and wear tester, SEM, FTIR, universal testing machine and X-ray diffraction. The results show that when the mole rate of ODA/DAMI is 3:1 and 5:1 respectively, the PI modified by copolymerization and blending all have best comprehensive tribological and wear properties, the friction coefficient is 0.273 and 0.280 respectively, the wear rate is 9.28×10^{-14} , $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ respectively, the friction coefficient change of the former is more stable than that of the latter with the increase of friction time and has more advantages in balancing friction coefficient and wear rate. The wear mechanisms of the two modified PI materials are similar and mainly adhesive wear, abrasive wear and fatigue wear. The tensile strength, modulus and glass transition temperature of the two modified PI materials are declined with increasing DAMI content. When DAMI content is higher, crystallization orientations of the two modified PI materials increase and the wear rates rise suddenly.

Keywords: polyimide; copolymerization; blending; friction and wear

聚酰亚胺(PI)是一类分子链中含有酰亚胺基团的聚合物,其具有优异的力学性能、热性能、电性能以及耐磨性^[1]。传统均苯四甲酸酐(PMDA)-4,4'-二胺基二苯醚(ODA)型热固性 PI 分子链含有大量芳香环结构和 C=O/苯环共轭体系,同时分子链规整度和对称度高,分子链刚性强,热稳定性好,玻璃化转变温度(T_g)高,表现出优良的热稳定性和耐磨性,但其摩擦系数较高。可通过添加增强纤维^[2](玻璃纤维,碳纤维,聚酰胺纤维,芳纶纤维)、无机纳米材料^[3](Al_2O_3 , 凹凸棒土)或固体润滑剂^[4](石墨,二硫化钼)降低 PI 的摩擦系数,但在填料改性过程

中,需考虑填料在基体树脂中的分散性问题,且由于材料在摩擦过程中产生大量热,摩擦面温度急剧升高,摩擦材料由高弹态转变为熔融态,分子链产生剧烈振动,填料与聚合物结合力大幅下降,易使材料的性能急剧降低,同时所产生的高温易引起固体润滑剂被氧化和熔化,材料表现为强烈的粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损。而通过共聚或共混在微观上引入柔性结构单元,降低分子链刚性,可提高 PI 的自润滑性能,降低 PI 摩擦系数,并且可消除摩擦热带来

联系人:徐林,硕士,主要从事聚酰亚胺摩擦磨损性能改性研究

收稿日期:2015-12-22

改性填料氧化、熔化的负面影响,无需考虑填料在聚合物中的分散性,改性更具优势。

笔者通过共聚法和共混法将柔性基团引入 PMDA-ODA 型 PI 体系,利用柔性单体芳香杂环二胺 (DAMI) 改善 PI 的摩擦性能,以求在保持较低磨损率的基础上降低 PI 的摩擦系数,从而使 PI 获得理想的摩擦磨损性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PMDA: 纯度 $\geq 99.0\%$, 常熟市联邦化工有限公司;

ODA: 纯度 $\geq 99.5\%$, 蚌埠族光精细化工有限公司;

DAMI: 纯度 $\geq 97.0\%$, 实验室自制;

N, N' -二甲基乙酰胺 (DMAc): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

乙醇: 纯度 $\geq 99.7\%$, 无锡市亚盛化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

摩擦磨损试验机: MPX-2000 型, 宣化试验机厂;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Tensor27 型, 德国 Bruker 公司;

低真空扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;

万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司;

静态热机械分析仪: Diamond 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

图 1 为共聚和共混改性 PI 的分子链结构示意图。

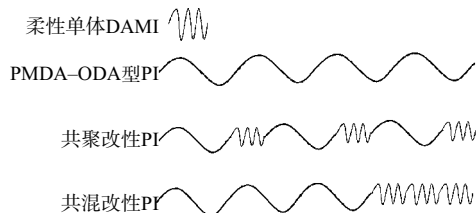


图 1 共聚和共混改性 PI 的分子链结构示意图

(1) 共聚法引入柔性二胺单体。

准确称取物质的量之比为 9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1 的 ODA 和 DAMI, 然后加入 PMDA, 采用两步

法制得聚酰胺酸, 将聚酰胺酸溶液均匀涂覆在玻璃板表面, 流延法成膜, 热亚胺化制备 PI 薄膜, 用于测试力学性能; 砂纸打磨钢环表面, 清洗后用聚酰胺酸溶液涂环, 经热亚胺化制备外径为 34 mm、内径为 25 mm、厚度为 6 mm 的环形试样, 用于测试摩擦磨损性能, 分别记为 PI-j-1, PI-j-2, PI-j-3, PI-j-4, PI-j-5。

(2) 共混法引入柔性二胺单体。

分别配置两种聚酰胺酸溶液 (PMDA/ODA 和 PMDA/DAMI 型), 按 ODA 和 DAMI 物质的量之比 9:1, 7:1, 5:1, 3:1, 1:1 将两种溶液混合, 机械搅拌均匀。采用相同工艺制备力学性能和摩擦磨损性能测试用试样, 分别记为 PI-h-1, PI-h-2, PI-h-3, PI-h-4, PI-h-5。

1.4 测试与表征

摩擦磨损性能测试: 采用环-环接触式干摩, 对偶件为 45# 钢环, 其外径为 34 mm、内径为 22 mm、厚度为 6 mm。测试前用 360 目的砂纸打磨钢环表面并用酒精进行清洗, 测试时间为 2 h, 载荷 110 N, 线性滑动速度 0.53 m/s, 用精密电子天平 (精度 0.1 mg) 测定材料磨损质量损失, 从而计算材料体积磨损率。

拉伸性能按 GB/T 1040.3-2006 测试, 拉伸速率为 2 mm/min。

FTIR 表征: 室温下, 相对湿度 $<60\%$, 开机预热 30 min 后进行扫描。

SEM 表征: 对材料磨损面进行 90 s 真空喷金, 然后低真空扫描磨损面形貌并拍照。

XRD 表征: $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.1542$), Ni 滤波片, 管电压 40 kv, 管电流 40 mA。

T_g 测试: N_2 保护, 升温速率 10 / min, 载荷 50 N。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为热塑性 PI (PMDA-DAMI 型 PI), 热固性 PI (PMDA-ODA 型 PI) 及共聚和共混改性 PI 的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出, 各 PI 试样均亚胺化完全, 出现 PI 的特征峰, 如 721 cm^{-1} 处为亚胺环峰, 1380 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动吸收峰, 1776 cm^{-1} 及 1715 cm^{-1} 处出现了尖锐的 C=O 对称或不对称振动吸收峰, 而 $1660, 1550, 1710\text{ cm}^{-1}$ 处聚酰胺酸特征峰消失。 $1160, 1320\text{ cm}^{-1}$ 处的硫氧键特征峰随着柔性单体 DAMI 的引入有所加强, 表明了柔性

结构基团的存在。

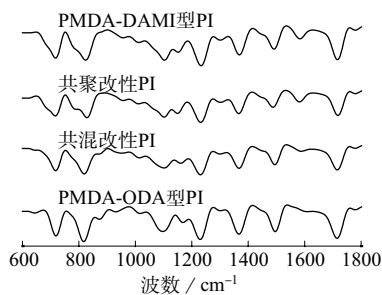


图2 热塑性PI、热固性PI及共聚和共混改性PI的FTIR谱图

2.2 摩擦磨损性能分析

图3示出不同ODA和DAMI比例下共聚和共混改性PI的摩擦磨损性能。

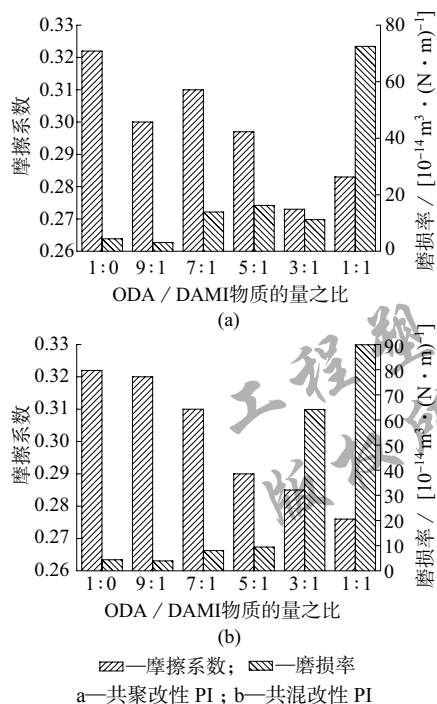
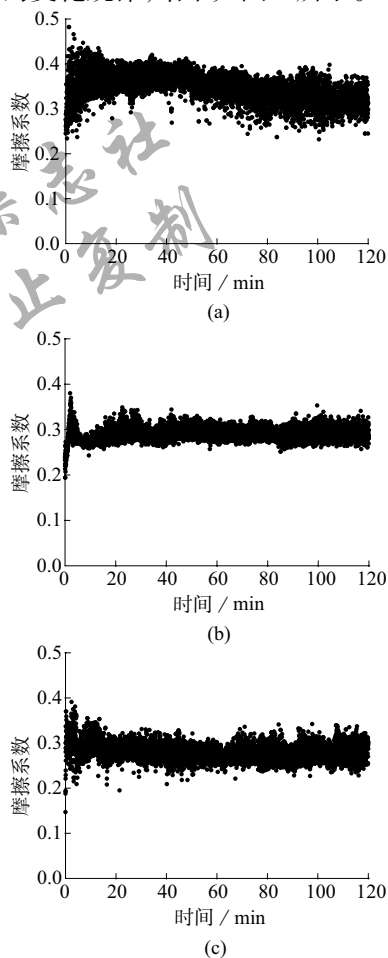


图3 共聚和共混改性PI的摩擦磨损性能

由图3可以看出, PMDA-ODA型PI虽然磨损率比较低,但摩擦系数较高,为0.322,通过共聚、共混引入柔性单体DAMI后,改性后的PI摩擦系数呈降低趋势,同时磨损率有所增加,但在DAMI含量较低的情况下增幅较小,随着DAMI含量进一步增加,PI磨损率急剧升高。由于DAMI引入打破了PI分子链的规整性,同时提高了分子链柔顺性,使材料自润滑性能得到提高,并且降低了分子间的作用力,PI内聚能密度减小,摩擦系数降低^[5]。规整性的破坏和柔性基团的增加导致分子间作用力进一步减小,摩擦过程中产生疲劳磨损,转移膜无法稳定存在,摩擦产生大量磨屑脱落,磨损率急剧升高。可以发现,当ODA/DAMI物质的量之比为3:1时,

共聚改性PI的摩擦系数最低,为0.273,磨损率也相对较低,为 $9.28 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,综合摩擦磨损性能最好;对于共混改性PI,虽然随着DAMI含量的增加,摩擦系数呈逐渐降低趋势,但磨损率在ODA/DAMI物质的量之比低于5:1后急剧增加,故可得出共混改性PI在ODA/DAMI物质的量之比为5:1时具有最好的综合摩擦磨损性能,此时摩擦系数为0.280,磨损率为 $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

选取PMDA-ODA型PI以及ODA/DAMI物质的量之比为3:1的共聚改性PI和ODA/DAMI物质的量之比为5:1共混改性PI,研究了其摩擦系数随时间的变化规律,结果如图4所示。



a—PMDA-ODA型PI; b—共聚改性PI; c—共混改性PI

图4 3种PI的摩擦系数随时间的变化规律

由图4可以看出, PMDA-ODA型PI摩擦过程中摩擦系数波动明显,而共聚改性PI材料摩擦过程中摩擦系数比较稳定,共混改性PI次之。共聚改性PI为三元共聚物,柔性结构的分布较为均一,而共混改性相当于将热固和热塑两种聚酰胺酸通过机械搅拌混合,柔性结构的分布不均一。且在共聚改性

中,随着 DAMI 含量提高,其更多地分布到分子链的各处,使分子链柔顺性得到提高,摩擦系数随之降低。共混改性中,两种聚酰胺酸分子链加聚连接到一起,柔性结构集中,摩擦磨损实验测试中容易产生突变点,对于兼顾磨损率和摩擦系数而言难度较高。因此,虽然共混改性 PI 在 ODA/DAMI 不同比例下的摩擦系数和磨损率波动较大,但共混改性在兼顾磨损率和摩擦系数方面比共混改性更具优势。另外,在最佳比例下共混法改性 PI 摩擦系数和磨损率均比共混法改性的略低,因此共混法改性更具优势。

2.3 SEM 分析

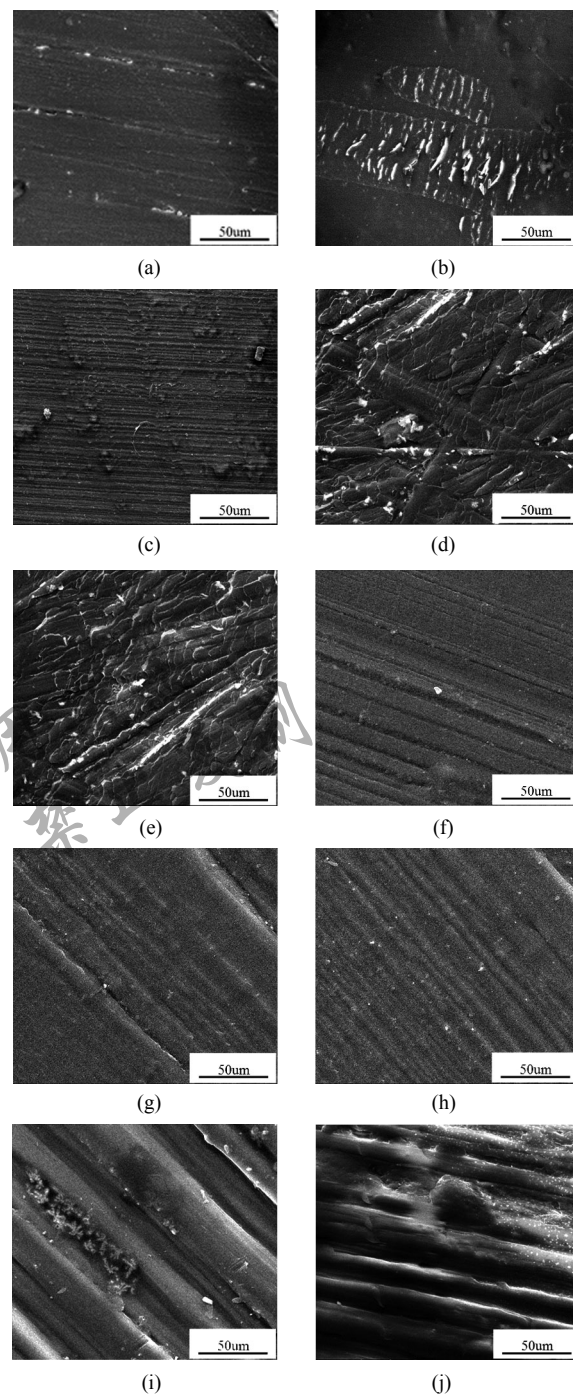
图 5 为不同 ODA 和 DAMI 比例的共混和共聚改性 PI 的磨损面 SEM 照片。

由图 5 可以看出, DAMI 含量较低时,共混和共混改性 PI 摩擦主要为粘着磨损和磨粒磨损,摩擦面表面出现轻微沟壑和粘着痕迹。随着 DAMI 含量的增加,磨粒磨损加剧,磨损表面沟壑明显加深,材料表面出现少量磨屑。由图 5d、图 5e 和图 5j 可以发现, DAMI 含量进一步提高时,摩擦表面曲折弯曲、沟壑交错,表现为严重粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损,材料的磨损率急剧升高。当 ODA/DAMI 物质的量之比为 1:1 时,材料的磨损率很大,表现为摩擦过程中产生大量剥落的磨屑,材料与对偶面的接触摩擦更为剧烈,摩擦面出现大量犁沟,转移膜生成速率小于磨屑生成速率,摩擦表面无法形成稳定的转移膜^[6],磨损率高。

对比改性 PI 磨损面的 SEM 照片可以发现,相同 DAMI 含量情况下,共混和共混改性 PI 的磨损机理较为一致。当 DAMI 含量较低时主要为粘着磨损和磨粒磨损,这主要和摩擦表面不平整和转移膜生成有关;随着 DAMI 含量增加,磨损向较为严重的磨粒磨损和疲劳磨损转变。由于共混法和共混法都是从分子结构改变分子链刚性,共混法中两种聚酰胺酸由于氢键以及两端氨基和酸酐缩聚形成交联,与共混法形成的共混聚酰胺酸化学结构单元相同,因此从磨损机理方面两种改性方法的效果相近。

2.4 力学性能分析

图 6 为不同 ODA 和 DAMI 比例下共混和共混改性 PI 的拉伸强度和拉伸弹性模量。由图 6 可以看出,总体上共混和共混改性 PI 的拉伸强度和拉伸弹性模量随着 DAMI 含量的增加而降低。这是由于 PMDA-ODA 型 PI 在发生力学形变时,分子链刚性强度大,分子内可以伸展的柔性段较少,分子链活



a—PI-h-1 ; b—PI-h-2 ; c—PI-h-3 ; d—PI-h-4 ; e—PI-h-5 ;
f—PI-j-1 ; g—PI-j-2 ; h—PI-j-3 ; i—PI-j-4 ; j—PI-j-5

图 5 共混和共混改性 PI 的磨损面 SEM 照片

动的范围小,所施加的应力通过分子链上刚性结构基团的变形和分子链的断裂而吸收,因此拉伸强度和拉伸弹性模量较高^[7]。随着 DAMI 含量增加,分子链中柔性结构增加,使分子链具备更多构象,整个分子链柔顺性和活动能力增大,同时,由于分子链上柔性段增多,分子链具有更多的伸展空间,使得 PI 拉伸强度和拉伸弹性模量降低。对比图 6a 和图 6b

可以发现,共聚和共混改性 PI 的拉伸性能相差不大,但当 ODA/DAMI 物质的量之比为 (9:1)~(5:1) 时,前者的拉伸性能下降趋势较缓。

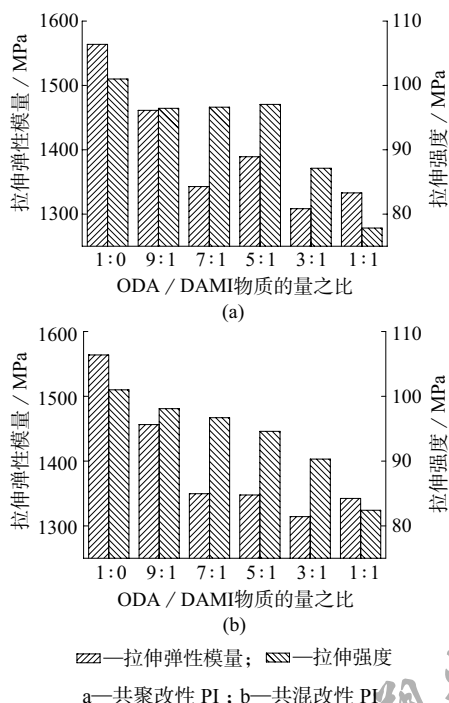


图6 共聚和共混改性 PI 的拉伸强度和拉伸弹性模量

2.5 XRD 分析

图7为不同 ODA 和 DAMI 比例下共聚和共混改性 PI 薄膜的 XRD 谱图。

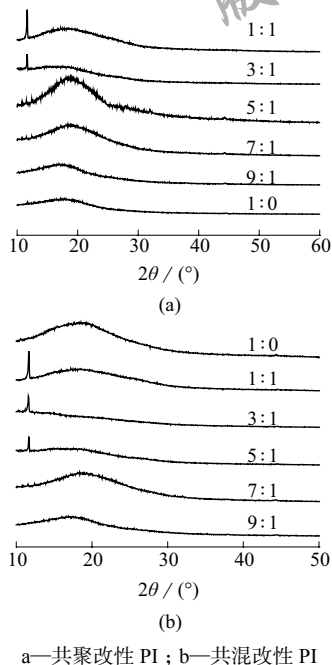


图7 共聚和共混改性 PI 的 XRD 谱图

从图7可以看出, PMDA-ODA 型 PI 薄膜无明显衍射峰, 表现为非晶态的弥散峰。随着 DAMI

含量的增加, 共聚和共混改性 PI 在 $2\theta=12^\circ$ 处均出现明显衍射峰, 同一位置衍射峰表示共聚和共混改性 PI 薄膜具有相同晶型结构, 而衍射峰的强弱表明了不同的结晶程度^[8]。随着 DAMI 的含量提高, 对应位置衍射峰峰强提高, 表明分子链内取向程度增强, 表现出半晶型结构。PI 分子链中含有大量芳香结构, 分子链冗长不易结晶, 但在改性 PI 内部少量分子链出现取向结晶, 可延缓柔性结构引入带来材料磨损率上升的问题。随着 DAMI 含量继续增加, 分子链的取向结晶现象加强, 材料出现应力分布不均, 材料磨粒磨损、粘着磨损加剧, 疲劳磨损表现明显, 磨损率急剧升高。

对比图7a和图7b可以发现, 共聚法改性 PI 在 ODA/DAMI 物质的量之比为 3:1 时出现分子链内结晶取向, 而共混法改性 PI 在 ODA/DAMI 物质的量之比为 5:1 时出现明显晶型衍射峰, 这与图3中两种 PI 具有最佳综合摩擦磨损性能时的比例一致。说明此比例下, 无论共聚法还是共混法, PI 分子链内少量的取向结晶结构可与柔性结构产生协同作用, 使改性 PI 综合摩擦磨损性能处于最佳。

2.6 T_g 分析

图8为不同 ODA 和 DAMI 比例下共聚和共混改性 PI 的 T_g 。实验中发现, 不同 DAMI 含量下共聚和共混改性 PI 的 T_g 均只有一个, 说明改性 PI 为无规聚合物, 并未发生相分离, 仍为均相体系^[9]。由图8可以发现, 随着 DAMI 含量的增加, 分子链的柔顺性得到提高, 分子链间作用力减小, 对应 T_g 有一定程度下降。

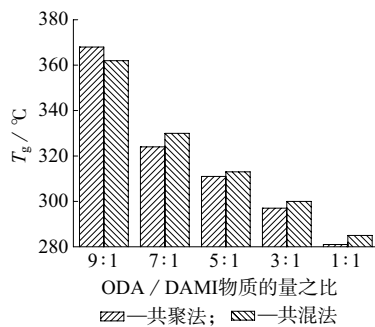


图8 共聚和共混改性 PI 的 T_g

柔性结构的比例升高, 改性 PI 的 T_g 降低, 在摩擦过程中, 受摩擦热的影响, 摩擦表面的材料会由高弹态转变为熔融态。改性 PI 的导热能力差, 大量摩擦过程中产生的热量无法及时转移, 在摩擦表面分散不均, 摩擦面容易出现局部高温, 使高温处摩擦面的材料变软, 同时由于体系内出现稳定的取向晶型

结构,材料磨粒磨损、粘着磨损加剧,大量磨屑产生,改性PI磨损率急剧升高。

从图8可以发现,除ODA/DAMI物质的量之比为9:1外,其它ODA/DAMI比例下共聚法制备的改性PI的 T_g 比共混法PI的略低。根据自由体积理论,无定形聚合物 T_g 主要与高分子链末端数量和高分子重复单元数有关。因此,共混法中热固性聚酰胺酸和热塑性聚酰胺酸分子链分子量存在差别,机械共混使分子链对应基团发生缩聚反应和交联反应,末端较多,且分子间作用力大和分子链刚性较强;而共聚法中三元共聚打破分子链规整度,降低高分子重复单元数,使同等DAMI含量下共聚法制备的改性PI具有较低 T_g 。当ODA/DAMI物质的量之比为9:1时,分子链中柔性结构较少,柔性结构在共聚改性PI中有较高的分散性,使得少量柔性结构在各分子链分布极少,因此对分子链重复单元数的破坏反而不及共混法改性,表现为共聚改性PI的 T_g 反而高于共混改性PI。

3 结论

(1) 由共聚法和共混法分别制备的改性PI经高温热亚胺化后亚胺化完全,同时分子链中引入了硫氧等柔性结构基团。

(2) 当ODA/DAMI物质的量之比分别为3:1和5:1时,共聚和共混改性PI具有最优的综合摩擦磨损性能,摩擦系数分别为0.273和0.280,磨损率分别为 9.28×10^{-14} 、 $11.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。共聚改性PI的摩擦系数随摩擦时间的增加变化比较稳定,其在兼顾磨损率和摩擦系数方面比共混改性PI更具优势。

(3) 共聚和共混改性PI的磨损机理相似,在DAMI低含量时主要表现为粘着磨损、磨粒磨损,在DAMI高含量时主要表现为粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损。

(4) 随DAMI含量的增加,共聚和共混改性PI的拉伸强度和拉伸弹性模量均呈下降趋势,但在ODA/DAMI物质的量之比为9:1和5:1的范围内,前者的拉伸强度下降趋势较缓。

(5) 随DAMI含量的增加,共聚和共混改性PI分子链均出现少量取向结晶,为半结晶结构。

(6) 随DAMI含量的增加,共聚和共混改性

PI的 T_g 均下降,当ODA/DAMI物质的量之比为9:1时,共聚改性PI的 T_g 略高于共混改性PI,随着DAMI含量继续增加,前者的 T_g 反而略低于后者。

参考文献

- [1] 王杰,俞娟,谷和平,等.具有吸附特性3A沸石/PI复合膜的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(11):137-140.
Wang Jie, Yu Juan, Gu Heping, et al. Preparation and characterization of the 3A zeolite / PI composite film with adsorption performance[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(11):137-140.
- [2] 李恩重,徐滨士,王海斗,等.玻璃纤维增强PEEK复合材料的高速干摩擦性能[J].工程塑料应用,2012,40(5):62-65.
Li Enzhong, Xu Binshi, Wang Haidou, et al. Investigation of dry tribological behavior of short glass fiber reinforced polyetheretherketone composites at high-speed conditions[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):62-65.
- [3] 赵海,张教强,季铁正,等.聚酰亚胺/聚全氟乙烯层压复合材料摩擦性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(10):84-88.
Zhao Hai, Zhang Jiaoqiang, Ji Tiezheng, et al. Tribological study of polyimide / fluorinated ethylene propylene laminated composites[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):84-88.
- [4] 黄泽彬,刘举,陈瑜,等.聚苯醚醚耐磨改性研究[J].工程塑料应用,2014,42(12):15-18.
Huang Zebin, Liu Ju, Chen Yu, et al. Wear resistant modification research of PPS[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12):15-18.
- [5] Wang Yanming, Wang Tingmei, Wang Qihua. Effect of molecular weight on tribological properties of thermosetting polyimide under high temperature[J]. Tribology International, 2014, 78:47-59.
- [6] 程芳伟,姜其斌,张志军.聚醚醚耐磨改性研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(1):126-129.
Cheng Fangwei, Jiang Qibin, Zhang Zhijun. Research progress on wear-resisting modification of PEEK[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):126-129.
- [7] 晁敏,寇开昌,吴广磊,等.ODA/TPER共聚型聚酰亚胺的合成及其性能研究[J].航空材料学报,2011,31(3):86-89.
Chao Min, Kou Kaichang, Wu Guanglei, et al. Synthesis and properties of copolyimides based on ODA /TPER[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(3):86-89.
- [8] Zhou Shaofeng, Zhang Qiaoxin, Huang Jin, et al. Friction and wear behaviors of polyamide-based composites blended with polyphenylene sulfide[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2012, 27(7):977-991.
- [9] Wohl C J, Chen L, Lin Y, et al. Low friction, elastomer-containing copolyimides[J]. High Performance Polymers, 2013, 25(1):3-12.