

凹凸棒土增强聚醚酰亚胺密封材料的研制及应用

金黎明 许铁军

程剑靓 张丽霞 金青哲

(诸暨市铭洲机械有限公司,诸暨 311800) (江南大学油脂化学研究室,无锡 214412)

摘要 在采用 γ -胺丙基三乙氧基硅烷对凹凸棒土(AT)进行接枝改性的基础上,采用聚合物直接熔融法开发出 AT 增强聚醚酰亚胺(PEI)复合材料,研究了复合材料的力学性能和摩擦学性能,并进行了应用试验。结果表明,添加 3% 的 AT 即能显著提高材料的常温和高温力学强度,PEI/AT 复合材料具有优异的耐高温和耐磨性能,可满足复杂工况条件对密封材料性能的要求,高速轴承应用试验显示了良好的密封效果。

关键词 凹凸棒土 聚醚酰亚胺 复合材料 密封

目前,聚醚酰亚胺(PI)凭借其优异的高温稳定性和力学性能而广泛用于高档密封件制造领域^[1-2],聚醚酰亚胺(PEI)是一类新型的 PI,热塑性能好,但 PEI 合成中为获得热塑性改善而引入的柔性或线性链段结构可导致材料部分强度及耐高温性能下降,限制了其在高端领域的应用。另外,由于密封件的制造过程常在高温下进行,这可能导致 PEI 的结构发生变化,进而影响其使用性能。在用 PEI 制造密封件时,常出现制品孔隙率较高的缺陷,就是由于 PEI 在加工过程中放出小分子挥发物所致。通过复合改性实现 PEI 的高性能化和低成本化势在必行。

近年来,PI/无机纳米粒子复合材料的研究已取得进展,常用的无机纳米粒子有纳米 TiO_2 、 SiO_2 等,常用制备方法有溶胶-凝胶法、插层复合法、直接分散法等^[3]。郭洪等^[4-5]通过溶液聚合法,以聚酰胺酸(PI 前体)和凹凸棒土(AT)合成制备 PI/AT 复合材料。结果表明,添加适量 AT 可有效提高材料的热分解温度,降低磨损,但这类复合材料在密封件制造上尚未见实际应用报道。

笔者在对 AT 进行有机化接枝改性的基础上,采用聚合物直接熔融法开发 AT 增强 PEI 复合材料,进一步提高 PEI 的耐磨性、耐高温性等综合性能,可满足复杂工况条件对密封材料性能的要求。

1 实验部分

1.1 原材料

PEI 粉:250 μm (60 目),常熟市电工复合材料厂;

γ -胺丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂 KH550):上海中艺塑料制品厂;

酸纯化 AT:自制^[6];

玻璃纤维:含水率小于 0.5%,直径 9 ~ 13 μm ,长径比 4 : 1,南京昊成复合材料有限公司。

1.2 设备及仪器

低速台式大容量离心机:RJ-TDL-50A 型,无锡市瑞江分析仪器有限公司;

高速药物粉碎机:WK-800A 型,青岛市精诚机械有限公司;

真空干燥箱:DZF6030 型,上海和呈仪器制造有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800II 型,日本日立公司;

高分辨透射电子显微镜(TEM):Tecnai 12 型,荷兰 FEI 公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:Nexus Nicolet 型,美国 Thermo Nicolet 公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪:ESCALAB 250 型,美国 Thermo-Electron 公司;

小型高温电热炉:广州康诺医药机械公司;

四柱液压机:Y32-40 型,武汉中机机电设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) AT 的表面改性

将酸纯化 AT、KH550 分散于乙醇水溶液中,在圆底烧瓶中于 70 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$ 加热,快速搅拌,回流反应 90 ~ 120 min,滤去上层溶液,离心分离(4000 r/min, 5 min/次)去除溶剂,用蒸馏水反复洗涤多次后,在真空干燥箱中于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干数小时,粉碎,过 75 μm (200 目)筛,即得改性 AT。

(2) PEI/AT 复合材料的制备

采用聚合物直接熔融法制备增强复合材料。将 PEI 粉料和玻璃纤维按 70 : 30 比例混合均匀,按 PEI 质量计分别加入 0、1%、2%、3%、4% 的改性 AT,机

械混合均匀,混合好的粉料加入到模具中,放进高温电热炉内升温到 350℃,保温 1 h;快速取出模具,放在液压机中,施加压力 24 MPa 保压 1.2 h,再降温至 120℃,脱模即得到复合材料模压件。

1.4 性能测试

- 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲强度按 GB 1042 - 1979 测试;
- 硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试;
- 热变形温度按 GB/T 1634 - 2004 测试;
- 线膨胀系数按 GB/T 1036 - 2008 测试;
- 耐磨性能按 GB/T 3960 - 1983 测试;
- 体积电阻率按 GB/T 1410 - 1989 测试;
- 介电强度按 GB 1408 - 1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 AT 的表面改性

AT 是一种天然的一维棒状纳米硅酸盐矿物,其单晶直径为 10 ~ 25 nm,长度为 100 至数百纳米^[7]。用 AT 对 PEI 进行增强,首先要对 AT 进行有机化表面改性处理,以建立 AT 与 PEI 的有效连接。KH550 改性前后 AT 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

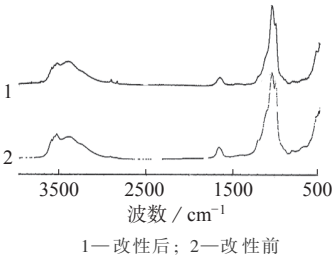


图 1 KH550 改性前后 AT 的 FTIR 谱图

由图 1 可看出,经 KH550 处理后,AT 在 985 cm⁻¹处羟基的弯曲振动吸收峰明显减弱,这是由于 KH550 的 Si—OH 与 AT 的 Si—OH 发生反应形成了 Si—O—Si,从而使得 985 cm⁻¹处的吸收峰减弱,同时还发现 Si—O—Si 的弯曲振动特征吸收峰经 KH550 处理后增强,表明 AT 表面发生了接枝改性反应。

经 KH550 改性前后 AT 的 XPS 谱图如图 2 所示。

由图 2 可以看出,KH550 改性前 AT 中无 N 元素的结合能谱,而改性后 AT 的 XPS 谱图在 400 eV 处出现 N 元素的结合能谱,并且 AT 中的 Mg、Fe、Si、Al 元素的结合能都向低结合能偏移,说明 AT 中 Mg、Fe、Si、Al 相连的羟基与 KH550 结构中的 Si—OH 发生了缩合,已经接枝在 AT 表面。

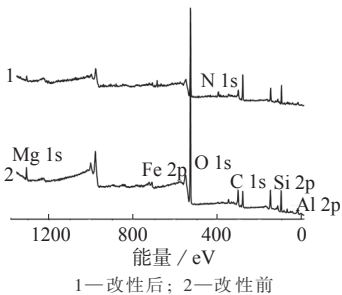


图 2 KH550 改性前后 AT 的 XPS 谱图

2.2 PEI/AT 复合材料的成型

AT 独特的物化结构可以在微米填充和纳米增强两个水平上与 PEI 进行复合,一方面可提高材料的综合性能,满足制造耐热、耐磨损、抗疲劳的高精度密封件的需要,另一方面也可以有效地降低材料成本。

对不同 AT 添加量的 PEI 复合材料进行 TEM 检测,TEM 照片显示,当添加量小于 3% 时,AT 在 PEI 基体中分散良好,大于 3% 时则有少量团聚,因此,适宜添加量为 3% 以下。SEM 照片显示,此时复合材料冲击断面界面粘结良好,说明 AT 等已与 PEI 基体融合。

2.3 PEI/AT 复合材料的性能

在玻璃纤维等填料添加量相同条件下,添加 3% AT 前后的 PEI 复合材料的主要性能及与美国 GE 公司的玻璃纤维增强 PEI 模压料 Ultem - 2100 的性能对比见表 1。

表 1 几种 PEI 复合材料的主要性能

项 目	PEI 复合 材料 ¹⁾	PEI/AT 复 合材料 ¹⁾	Ultem - 2100 ²⁾	技术 要求 ³⁾
拉伸强度 /MPa	98	111	122	≥80
弯曲强度 /MPa	154	170	205	≥85
线膨胀系数 /℃ ⁻¹	3.3 × 10 ⁻⁵	2.2 × 10 ⁻⁵	3.2 × 10 ⁻⁵	≤2.7 × 10 ⁻⁵
体积电阻率 / Ω · cm	8.6 × 10 ¹⁷	3.7 × 10 ¹⁷		≥1.0 × 10 ¹⁵
热变形温度 (1.80 MPa) /℃	233	250	207	≥235
洛氏硬度	94	109	114	89 ~110
介电强度 / MV · m ⁻¹	15.6	14.7		≥10
摩擦系数	0.33	0.13	0.20 ⁴⁾	≤0.39
磨损 /mg	3.3	2.5		≤3.6

注: 1) 实测值; 2) 文献报道值; 3) 密封件厂提供; 4) 未填充玻璃纤维的 Ultem PEI 对钢的摩擦系数^[8]。

由表 1 可见,添加 AT 的复合材料的综合性能与美国 GE 公司的同类产品相当,其中线膨胀系数、热变形温度、摩擦系数等指标优于 GE 产品。PEI/AT 复合材料的各项性能均满足密封件厂对密封材料的技术要求。

对比添加 AT 前后的材料性能可见,除绝缘性能外,PEI/AT 复合材料的其它性能均有所提高,其中,摩擦系数降低了 61%,磨损减少 24%,说明其作为密封材料主要特性的自润滑性、耐磨性大大提高了。通常,在保持本身密封能力的情况下,密封件的耐磨性若能提高一个数量级,密封件使用寿命就能提高 1 倍。

由表 1 还可见,PEI/AT 复合材料的耐热性也得到较大幅度的提高,一方面热变形温度提高了 17℃,另一方面线膨胀系数有所下降,更接近于轴承材料。因此可以预计,由该种材料制得的密封件在温度升高时,热尺寸稳定性和承受负荷变形能力会更好,在使用过程中出现“抱死”发热或漏油的现象也可以大大减少。

添加 AT 后,PEI 复合材料的体积电阻率有适当降低,但体积电阻率仍大大高于绝缘体的特征值,介电强度也达到 14.7 MV/m,这样,密封件的厚度只要大于 5 mm,则最高击穿电压就在 70 kV 以上,即使在高压电机上使用也绰绰有余。

为了反映高温条件下密封圈的实际情况,测定了添加 3% AT 的 PEI 复合材料的高温力学性能,结果见表 2。

表 2 PEI/AT 复合材料的高温力学性能

项 目	PEI 复合材料		PEI/AT 复合材料	
	25℃	180℃	25℃	180℃
弯曲强度/MPa	154	76	170	107
拉伸强度/MPa	98	43	111	74

由表 2 可见,与未添加 AT 的 PEI 复合材料相比,PEI/AT 复合材料的力学性能随环境温度升高而下降的趋势要缓慢些,高温下(180℃)PEI/AT 复合材料的弯曲强度可保留 67%,而未添加者仅保留 50%左右。在测试温度 180℃时,PEI/AT 复合材料的弯曲和拉伸强度比未添加 AT 的 PEI 材料提高了 40%和 70%,明显提高了材料的高温使用性能。

总之,PEI/AT 复合材料具有与传统填料增强复合材料显著不同的性能,在 AT 含量远低于传统纤维增强聚合物中填料含量时就能获得 AT 和 PEI 各自的优异性能。

2.4 PEI/AT 复合材料的应用试验

按常规模压工艺试制了 PEI/AT 复合材料和一般 PEI 复合材料的浮动密封圈,分别安装于 4 极电机滑动轴承二端的内外侧,进行 48 h 装车运转试验,结果发现,PEI/AT 复合材料密封圈的磨损值要

低得多,结果见表 3。

表 3 二种密封圈的装车运转试验磨损值

项 目	PEI/AT 复合材料密封圈		一般 PEI 复合材料密封圈	
	内侧	外侧	内侧	外侧
磨损值/mm	<0.01	<0.01	0.016	0.027

根据密封圈运转寿命(T)经验公式^[9]:

$$T(\text{月}) \approx \frac{\text{径向允许磨损} \times \text{运转时间}}{2 \times \text{密封平均磨损值} \times 720}$$

由表 3 数据可算得 PEI/AT 复合材料密封圈的密封寿命比一般 PEI 复合材料密封圈要长 2~3 倍。

中石化某分公司装置国产 2300 kW 二极电机(YSKS630-2WTH,2980 r/min)运行 2 个月即发现电机机体向外泄漏润滑油,经分析认为是轴承箱油封泄漏所致。而使用 PEI/AT 复合材料浮动密封后,电机使用情况良好,油雾和油滴逸出流入电机转子侧的问题得到了有效解决,运行一年没发生过润滑油内漏。

产品试制过程还表明,与传统复合材料相比,PEI/AT 复合材料的性价比得到了较大提高,仅其节省 PEI 一项即可降低材料成本 2%~3%。

3 结论

在用硅烷偶联剂对 AT 进行接枝改性的基础上采用聚合物直接熔融法开发出 AT 增强 PEI 复合材料,添加 3% 的 AT 即能显著提高材料的常温和高温力学强度,材料摩擦系数降低 61%,热变形温度提高 17℃,可满足大中型高速电机滑动轴承复杂工况条件对密封材料性能的要求,高速轴承应用试验显示了良好的密封效果。

参考文献

[1] Eugene G D. Low thermal expansion polyimide compositions: EP, 0626423A1[P]. 1994-11-30.

[2] 杨士勇,高生强,张一力,等.一种耐高温耐磨耗聚醚酰亚胺密封材料及其制备方法和用途:CN,1313361[P]. 2003-4-08.

[3] 吴小军,刘西强,占克军,等.聚醚酰亚胺共混和复合改性的研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(2):76-79.

[4] 郭洪,胡源,宋磊,等.聚醚酰亚胺/凹凸棒土纳米复合物制备与表征[J].中国科学技术大学学报,2006,35(1):122-124.

[5] Shi Quanlai, Li Yue, Tong Shengli, et al. An investigation of friction and wear behaviors of polyimide/attapulgite hybrid materials [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290: 195-201.

[6] 黄健花.凹凸棒土的有机改性及其应用[D].无锡:江南大学,2008.

[7] 连军,黄中军,孙秀云.凹凸棒土的改性研究[J].上海环境科学,1999,18(7):315-319.

[8] 丁孟野.聚醚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M].

北京:科学出版社,2006:543-544.

用,1982,10(4):18-21.

[9] 俞吉英.填充聚酰胺密封环的试制及应用[J].工程塑料应

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ATTAPULGITE REINFORCED
POLYETHERIMIDE SEALING MATERIALS

Jin Liming, Xu Tiejun

(Zhuji Mingzhou Machinery Co. Ltd., Zhuji 311800, China)

Cheng Jianliang, Zhang Lixia, Jin Qingzhe

(Research Department of Oil Chemistry, Jiangnan University, Wuxi 214412, China)

ABSTRACT Based on the grafting modification of attapulgite(AT) with γ -aminopropyltrimethoxysilanes as the coupling agents, the polyetherimide (TEI) was reinforced by AT. The mechanical and tribological properties of the composite were investigated. And the application tests were made. The results indicated that 3% AT could obviously enhance the mechanical strength of composite at the room and/or evaluated temperature. The excellent heat resistance and wear resistance made PEI/AT hybrid materials suitable for the sealing of bearings under complicated work condition. And the satisfactory results were obtained by the application tests in high-speed spindle bearing.

KEYWORDS attapulgite, polyetherimide, composite, sealing

新的国际形势下塑料工业需要革新

随着石油化工业的迅速发展,塑料工业也开始作为一个产业迅猛发展。近年来,塑料制品广泛用于工业、农业、电子、国防、建筑以及日常生活等各个领域,并作为一种原材料,慢慢开始替代钢材、铝材、木材和水泥等其他材料。

新世纪以来,我国塑料制品业每年以高于国家 GDP 的增速增长,但在 2008 年开始遭遇经济危机,整个塑料行业开始出现萎缩,到 2009 年达到了塑料工业发展曲线的最低点。虽然在政府采取的一系列支持政策下,塑料工业开始慢慢复苏,并呈现出不同程度的增长趋势。可是政策只能是作为一个扶持引导的角色,在新的世界经济资源的条件下,只有抓住机遇,勇于革新的企业才能在这股浪潮下,乘风破浪,稳步向前。

可降解塑料是必然趋势

在当今全球石油资源供给日益紧张,以石油为原料的合成塑料所引发的环境问题日益突出的形势下,生物基和降解塑料市场需求量正在迅速增长。2009 年 12 月的哥本哈根会议,“低碳经济”成为人们热议的焦点,以可再生资源为原料制造的生物基材料更是受到了全世界的关注,成为塑料大家族中发展的热点。

降解塑料在利用可再生能源、替代石化资源,减少二氧化碳排放、防治温室效应,促进环境保护、减少白色污染,部分解决三农问题,突破贸易壁垒,改善企业、行业形象等方面发挥重要作用,是塑料工业可持续发展组成部分。

目前,生物降解材料主要有天然高分子材料、二氧化碳共聚物、聚羟基脂肪酸酯(包括 PHB 和 PHBV 等)、聚乳酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二酯等。2009 年从事生物降解塑料的企业约 180 家,生产能力约 10 万 t/a,实际生产约 5 万 t。

塑企想要在可降解塑料市场上有所作为,应该推进生物降解塑料原料的生产,加强成型加工技术,扩大天然高分子

材料的生产规模,以满足不断增长的需求。以非粮原料生物合成聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯等生物基降解塑料,扩大其它化学合成生物降解塑料产能,提高淀粉基塑料等材料的共混加工技术,保证企业在降解塑料的生产和应用处于国际领先地位。

改性塑料助塑料业走出低迷

改性塑料是指把通用塑料经过深加工得到具有阻燃、高抗冲等特殊性能的塑料。如今,塑料应用的领域越来越广泛,而凡是用到塑料的地方都可以使用改性塑料加强其性能。

在沿原轴向下的产业链中,改性塑料处于最末端,却是需求增速最快,投资收益率最高的环节。目前改性通用塑料已大量用于汽车、家电、电子电气、轻工以及军工等行业,并已经抢占了部分传统工程塑料的应用市场,各种高强度耐热型工程塑料也将得到广泛应用。聚苯硫醚(PPS),聚酰亚胺(PIM),聚砜(PSF)等高性能工程塑料在石油化工、火箭以及宇航等尖端科技领域具有越来越重要的应用。预计在未来的 5~10 年内,改性塑料市场总需求量将保持 10% 以上的年增长率。

在改性塑料的发展势不可挡的时候,我国改性塑料却呈现出产能不足的现象。2009 年我国塑料用树脂的产量已经达到 3300 万 t,而国内改性塑料消费量占塑料树脂消费总量不足 10%。目前全国有上千家企业从事改性塑料生产,但产能超过 3000 t 的只有 70 家左右,总产能为 168 万 t。

这种产能不足源于我国发展改性塑料的企业的规模、产品种类、技术等方面均处于比较落后的状态。而发展改性塑料的重点在于技术。由于对一种塑料可以有多种改性方法,得到不同的功能材料,大大提高产品附加值,而在原料、设备等成本方面并没有显著提高,完全依靠于创新技术来支撑产品的发展。因此,发展技术成了我国改性塑料发展的关键。

(中聚网)