

聚酰亚胺基纳米复合材料轴承的研制^{*}

李学闵 苏衍良 孙成栋

贾衍才 赵顺伟

(济南大学复合材料研究所, 济南 250022) (山东省塑料研究所, 济南 250001)

摘要 主要介绍作为新型轴承材料的碳纤维增强聚酰亚胺/ Al_2O_3 纳米复合材料的力学性能和摩擦磨损性能, 举例阐述了超混杂复合材料托辊用轴承的设计要点、成型工艺、 PV 值、许用温度及实验方法。试验证明, 该纳米复合材料轴承的 PV 值可达 $1.29 \sim 1.50 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$, 其使用温度可达 220°C 以上, 初步应用效果良好。

关键词 聚酰亚胺 纳米 Al_2O_3 碳纤维 复合材料 轴承 研制

树脂基复合材料具有性能可设计性, 既可制成优良的结构材料, 也可设计为理想的功能材料, 还可做成两者兼具的材料。它可以集高强度、高比刚度、耐腐蚀、耐疲劳、自润滑、耐磨、耐热、减震、降噪等诸多性能于一体, 是摩擦学领域最有应用价值的新材料之一。

复合材料轴承已获工业应用, 在低速、重载、边界润滑或无油润滑、高温、高真空、腐蚀介质及粉尘等传统金属轴承难以适应的恶劣工况条件下显示出很强的生命力, 已从传统的办公机具、食品加工、造纸、轻纺、医药及家用电器等要求轻载、低速的行业扩展到一般传统机械领域^[1], 展现了广阔的应用前景。

与金属材料相比, 树脂基复合材料在摩擦磨损性能、力学性能、蠕变性能及性能对温度变化的敏感性等方面都具有自身的特点。制约复合材料轴承推广应用的因素主要是长期使用温度和 PV 值大小。据悉, 无钢背树脂基复合材料轴承的长期使用温度小于等于 60°C , 无润滑条件下 PV 值小于等于 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$, 很难适应复杂工况条件下的使用要求。因此, 亟需研究开发适应无润滑、使用温度较高、 PV 值较大的复合材料轴承。据分析, 这种轴承材料最稳定可行的技术路线是, 通过合理的材料设计选用自润滑、耐高温的树脂作为基体材料, 再添加增强增韧、减摩耐磨的填料和结构组分材料才能满足其使用要求。为此, 笔者以耐高温、自润滑的聚酰亚胺 (PI) 为基体, 固体润滑剂石墨、 MoS_2 为减摩功能填料, 有减摩耐磨功能的碳纤维为增强材料, 同时又选用具有优良增强增韧功能, 尤其拥有突出摩擦磨损性能和力学性能及良好综合性能^[2] 的纳米 Al_2O_3 作为功能组分材料, 在研究制备碳纤维增强 PI/ Al_2O_3 纳米复合材料的基础上, 成功地研制了纳米复合材料轴承。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PI: 均苯型, 中科院长春应用化学研究所;

纳米 Al_2O_3 : 粒度 30 nm , 比表面积 $600 \text{ m}^2/\text{g}$, 浙江舟山纳米材料有限公司;

石墨: 粒径小于等于 $30 \mu\text{m}$, 山东南墅石墨矿;

碳纤维 (CF): TSX-123, 山东泰安天泰新材料有限公司;

二硫化钼 (MoS_2): 天津试剂厂;

钛酸酯偶联剂: LOT196, 美国杜邦公司。

1.2 仪器与设备

电子拉力试验机: 1121 型, 美国 Instron 公司;

摩擦磨损试验机: M-200 型, 上海工程试验机厂;

双螺杆塑料挤出机: SJSZ-65X22 型, 青岛顺利达塑料机械有限公司。

1.3 总体设计

研制 PI 基纳米复合材料轴承的关键在于研究开发轴承材料, 既要保证材料有足够的强度、刚度、耐疲劳、抗震性能以承受轴承的外载荷, 又要有良好的减摩耐磨性、导热性、耐热性和自润滑性以降低摩擦系数和磨损量, 提高轴承的使用寿命。实际上该轴承材料是兼具结构复合材料和功能复合材料特点的一种新材料, 其研究设计的总体思路是根据轴承在不同工况条件下的使用要求, 按照复合材料的性能可设计准则, 最大限度地发挥基体树脂、增强纤维、功能组分材料各自所具有的特性, 并通过科学有效的复合, 实现优势互补, 获得单一材料难以达到的综合性能, 且降低成本, 提高使用性。因此在研制中, 采用以复合材料设计为主线, 以结构设计、工艺

^{*} 山东省 2000 年科技发展计划项目 (003120404)

收稿日期: 2003-06-03

设计为重点,有效利用材料设计和功能设计的统一性,增大自润滑轴承设计的自由度与工艺实现的可能性,并通过多种技术措施重点提高与改善复合材料的减摩、耐磨、承载和导热性,以最大限度地满足轴承的需要,实现材料、工艺、结构、功能的优化组合,其总体设计流程见图 1。

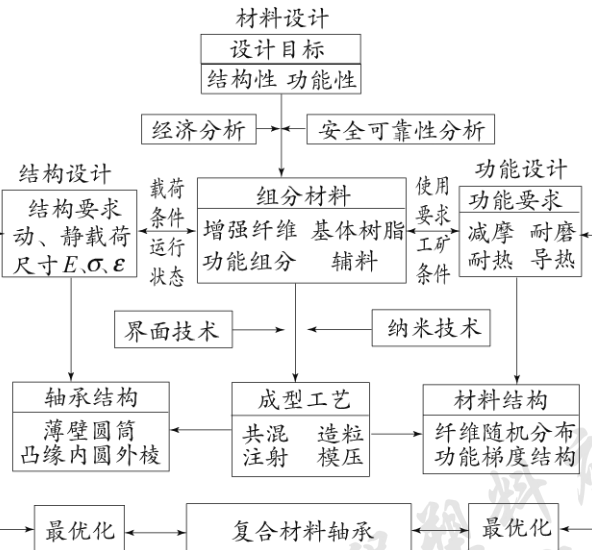


图 1 复合材料轴承总体设计流程简图

具体实施方法是,先采用 $L_9(3^4)$ 正交设计筛选配方,再通过注射成型工艺制备纳米复合材料轴承,其四个变量分别为 CF、纳米 Al_2O_3 、石墨和 PI,各变量的水平均按与 PI 的质量比进行计量,分别为:CF 5%、2.5%、0; 纳米 Al_2O_3 9%、4.5%、1%; 石墨 20%、10%、5%; 而 MoS_2 、PTFE 为常量,在各配方中均等量加入。

1.4 轴承的设计

鉴于目前我国尚无复合材料轴承的设计标准,而该轴承的工作条件又很苛刻,加之对轴承的性能、结构特点的要求也不尽相同,因此很难制定出各种轴承的通用设计方法。现仅以超混杂复合材料托辊用轴承为例,提出其设计要点,以供其它轴承设计时参考。

(1) 壁厚 因不使用金属钢背,原则上在结构性能允许的范围内应将纳米复合材料轴承制成薄壁件,以利于散热,在大多数情况下,其壁厚可取轴颈直径的 10%,当轴较细时可增大至 15%; 轴较粗时可减小至 5%,一般以 1~3 mm 为宜。

(2) 轴承长度 短的轴承较易散热,长的轴承不易散热。所以轴承的内径 d 与其长度 L 之比 d/L 应为 0.5~1,而金属轴承的 d/L 一般为 0.5。

(3) 间隙 纳米复合材料轴承与轴颈的间隙应

比金属轴承的大。这是因为纳米复合材料的热膨胀系数大于金属,而热导率又小于金属,易产生热积聚。其最小允许间隙应视轴承、轴径的热膨胀、表面状况、润滑与冷却条件,以及复合材料的吸油、吸湿、膨胀等多种因素决定。一般可取轴颈的 0.3%~0.4%。这是解决抱轴所采取的措施之一。

(4) 凸缘 为了解决纳米复合材料轴承的安装定位并承受短时的轴向载荷作用,宜在其一端设置凸缘翻边,其凸缘的厚度 b 约为壁厚 t 的 1.5~2.0 倍,其直径 D_0 一般比轴承外径 D 大 5~10 mm,见图 2 a。

(5) 外形 通常将纳米复合材料轴承设计成薄壁圆筒状。但为了有效解决轴承与设备的固定连接,防止轴承转动打滑,也可将轴承设计成内圆外棱多边形,其棱长 S 是以轴承外径 D 为内切圆的正八边形的边长,见图 2 b。

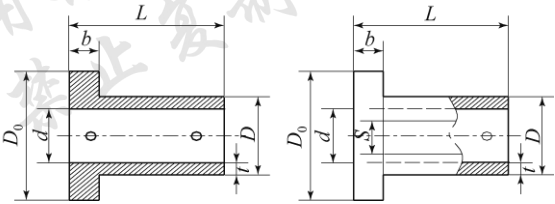


图 2 纳米复合材料轴承类型

(6) 油孔、油线 如需定期对轴承进行润滑,可在轴承内壁设置油线槽或油穴、注油孔。

1.5 工艺流程

PI 基纳米复合材料轴承采用注射成型工艺制备,其工艺流程如图 3 所示,以 PI 用量为基准,将称量好的 PI 与一定用量的聚四氟乙烯(PTFE)和(或)聚酰胺(PA)共混,再将一定比例的经钛酸酯或硅烷偶联剂处理的纳米 Al_2O_3 和(或)微米石墨加入其中混合、使之分散均匀,边搅拌边加入适量的长度小于 2 mm 的一种或两种以上增强纤维和常规、常量的助剂,经强力搅拌 5 min 以上后,装入挤出机机筒进行熔融、挤出、造粒。最后将粒料置于注塑机机筒(机筒温度约 350℃),经加热、熔融、塑化,在螺杆或柱塞的强力推动下注入模具,经冷却定型后脱模,制得纳米复合材料轴承。

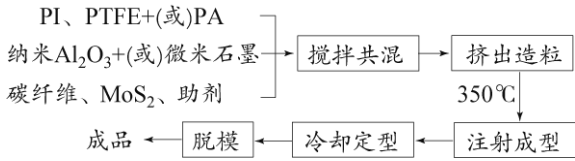


图 3 PI 基纳米复合材料轴承成型工艺流程

1.6 性能测试

压缩强度和压缩弹性模量由山东省塑料检测中心按 GB 1448-83 测试;弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB 1449-83 测试。

摩擦磨损性能由兵器工业非金属材料理化检测中心按 GB 3960-89 测试。

PV 值与实效温度由山东省塑料检测中心按 GB 7948-87 和 GB/T 10595-89 测试,其 PV 值根据托辊线速度与外加载荷值计算,时效温度用轴转动测温仪实测。

2 结果与讨论

2.1 轴承用 PI 基纳米复合材料的力学性能

PI 基纳米复合材料 9 个不同配方的力学性能测试结果如表 1 所示。表 1 中,1[#]和 5[#]配方是分别加入质量分数 9% 和 4.5% 的纳米 Al₂O₃ 而未加入 CF 的配方,其力学性能与其它配方相比均相对较低。由此可见,长度小于 2 mm 的 CF 及其用量与纳米 Al₂O₃、石墨粉组分相比是决定复合材料力学性能的关键因素。再对比 CF 加入量相同而纳米 Al₂O₃ 质量分数分别为 1% 的 3[#]、6[#]、9[#]配方和 9% 的 4[#]、7[#]配方,前三个配方的力学性能均低于后两个配方。这表明在纳米 Al₂O₃ 质量分数小于等于 9% 而 CF 含量又相等的情况下,纳米复合材料的力学性能随纳米 Al₂O₃ 含量的增加而提高,呈正增长效应。这与何春霞等^[2]对纳米 Al₂O₃ 填充 PTFE 所得的结果相吻合。

强材料则选用具有减摩功能的 CF,但表 1 所列各配方的摩擦系数之间却有一定的差异。这说明纳米复合材料的摩擦系数与组分材料及其用量存有一定的内在关系。如摩擦系数最小(0.21)的 3[#]配方,其石墨的质量分数最高,为 10%,CF 的质量分数为 5%,而纳米 Al₂O₃ 的质量分数最小,为 1%;而摩擦系数为 0.24 的 2[#]配方,其石墨、CF 的含量与 3[#]配方相等,仅纳米 Al₂O₃ 的质量分数为 4.5%;摩擦系数为 0.27 的 8[#]配方,其 CF、纳米 Al₂O₃ 含量与 2[#]配方相等,仅石墨的质量分数由 2[#]、3[#]配方的 10% 降至 5%。由此可见,石墨的减摩作用明显优于纳米 Al₂O₃。这是由于石墨为层状固体润滑材料,其层间为弱 π 电子键结合,极易产生剪切滑移^[3]。滑动摩擦运动中,在对偶件的刮削、粘着剪切等应力综合作用下,相应摩擦面产生磨损,主要表现在硬度较低的轴承材料表面产生磨损,石墨伴随着磨损 PI 基体一起转移至对偶件表面形成转移膜,从而使对偶件摩擦变为转移膜与轴承间的摩擦,充分发挥其润滑功能,使摩擦系数降低。另外,从摩擦系数最大(0.35)和次之(0.31)的 1[#]和 5[#]配方(均不含 CF)可以看出,当试样中不含 CF 时,热导率变小,不易散热,在干摩擦条件下易产生热积聚,导致试样升温,摩擦系数变大。这正如王承鹤^[4]所论述的那样,除 PTFE 外,其它塑料的摩擦系数都随着温度的升高而增大,但不呈线性关系。

(2) 磨损性能

磨损的根源在于摩擦,磨损与摩擦系数密切相关,是一个过程的两个方面。磨损过程极为复杂,与多种因素有关。尽管材料的磨损率不一定因其具有较低的摩擦系数而较小,也不一定因其具有较高的摩擦系数而较大,但从表 1 所示干态磨粒磨损试验结果可以看出,PI 基纳米复合材料的大致磨损规律是,摩擦系数大者的体积磨损量也大,符合体积磨损量 V 和 Ratner 等提出的塑料在磨粒磨损时所存在的关系式:

$$V \propto f PL / H \quad (\sigma \cdot \varepsilon) \tag{1}$$

$$r \propto f / HS \varepsilon \tag{2}$$

式中:V——体积磨损量;

f——摩擦系数;

P——作用负荷;

L——滑动距离;

H——硬度;

σ ——极限应力;

表 1 PI 基纳米复合材料轴承的力学性能和摩擦磨损性能

项 目	配 方 编 号								
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
巴氏硬度 /MPa	29.6	28.5	26.9	35.2	30.7	29.1	28.5	31.5	31.3
弯曲强度 /MPa	46	60	61	65	62	76	75	71	78
弯曲弹性模量 /MPa	2156	2965	2226	2557	2134	2352	2463	2640	2178
压缩强度 /MPa	100	102	103	132	102	105	129	124	122
压缩弹性模量 /MPa	2971	3761	3319	4309	3508	3848	4097	3963	3697
摩擦系数	0.35	0.24	0.21	0.26	0.31	0.27	0.30	0.27	0.29
体积磨耗量 /cm ³	0.054	0.053	0.032	0.064	0.055	0.039	0.057	0.046	0.050

注:表中数据为 5 个试样测试结果的算术平均值。

2.2 轴承用 PI 基纳米复合材料的摩擦磨损性能

(1) 摩擦系数

对于在无润滑条件下工作的轴承而言,其材料的自润滑性能越好,摩擦系数越小越有利,摩擦系数小,则能耗低、发热少、温升小,使用寿命延长。为此,在制备纳米复合材料中分别选用无机层状润滑减磨材料石墨和 MoS₂ 及有机减摩材料 PTFE,其增

ε ——断裂伸长率;
 r ——磨损率;
 S ——断裂时所需能量的近似值^[4]。

2.3 PI 基纳米复合材料轴承的性能

经对各配方复合材料的综合性能进行评价, 选取 3[#]、6[#]、8[#] 配方分别制成轴承, 并装配到 89 mm 超混杂复合材料托辊上, 在 PV 测试机上进行加载运转和测轴承温度试验, 初始载荷均为 245 N, 待运行 30 min 后再加载, 每加载 1 次持续运转 15 min, 测温后再继续加载直至轴承因温升过高而熔融失效, 其测试结果如表 2 所示。其中极限载荷为轴承失效时托辊所承受的累加外载荷总量; 失效温度为轴承失效时的实测值。为探讨纳米 Al₂O₃ 的作用, 专门用普通复合材料 A、B、C 配方制作了不含纳米 Al₂O₃ 的轴承以作对比试验(见表 2)。PV 值为其相应的计算结果, 其计算式为:

$$P = W / Ld \tag{3}$$

式中: P ——极限压力, MPa;

W ——极限载荷, N;

L ——塑料轴承长度, mm;

d ——塑料轴承内径, mm。

$$V = \pi Dn / 60 \times 1000 \tag{4}$$

式中: D ——轴承外径, mm;

n ——主轴转速, r/min。

表 2 两种 PI 基复合材料轴承的性能比较

配方 编号	纳米复合材料轴承			配方 编号	复合材料轴承		
	极限载 荷/N	失效温 度/℃	PV 值/ MPa·m·s ⁻¹		极限载 荷/N	失效温 度/℃	PV 值/ MPa·m·s ⁻¹
3 [#]	1 420	248	1.49	A	921	214	0.97
6 [#]	1 224	246	1.29	B	900	206	0.95
8 [#]	1 420	251	1.50	C	1 005	220	1.1

PV 值是衡量轴承最重要的性能指标, 是表征聚合物基复合材料在轴承上应用的基本设计指标和基本性能指标。笔者使用 20 mm 的纳米复合材料轴承, 在转速 1500 r/min 下进行试验。经计算得出: $PV=1.29 \sim 1.50 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$, 比文献[1]介绍的 PTFE 基复合材料轴承有大幅度的提高, 也远高于用 A、B、C 配方制作的复合材料轴承; 其失效温度为 246 ~251℃, 预计其长期运转许用温度约为 220℃。

3 纳米复合材料轴承的应用实例

山东青州市德昌化工有限公司将装有内径 20 mm、25 mm 复合材料轴承和纳米复合材料轴承的超混杂复合材料托辊用于磷肥生产及原材料物料输送带式输送机已 2 年多, 使用实践证明该纳米复合材料轴承的优点为: ①耐腐蚀, 不生锈, 不怕水, 不怕粉尘, 特别适合于在复杂工况如有气相液相腐蚀、粉尘等条件下长期工作; ②自润滑, 耐磨损, 使用寿命长。可有效节省维护保养费用, 减轻维护工作量, 在难以维护保养区段部位更能显示其优越性; ③启动快, 转动灵活平稳。尤其在冬季温度低或间歇运作条件下, 其快速启动优势更明显, 且省电。另外还能避免油脂污染。因此该种轴承深受用户欢迎。同时山东省农业机械科学研究所已将该轴承用于农产品深加工机械中。

4 结论

(1) 在纳米 Al₂O₃ 质量分数小于 10% 的情况下, 其纳米复合材料的力学性能随纳米 Al₂O₃ 用量增加而提高, 具有正增长效应。

(2) 固体减摩润滑材料石墨、MoS₂ 的减摩效果明显优于纳米 Al₂O₃, 碳纤维既增强又兼具导热、散热和减摩功能, 有助于减缓摩擦材料的温升, 改善纳米复合材料的摩擦磨损性能。

(3) 在干态磨粒磨损条件下, 聚酰亚胺基纳米复合材料大致具有摩擦系数大者其体积磨损量也大的规律。

(4) 聚酰亚胺基纳米复合材料轴承的极限 PV 值可达 1.29 ~1.50 MPa·m/s; 在极限 PV 值条件下运转, 其失效温度为 246 ~251℃, 预计其长期运转许用温度为 220℃左右。

(5) 聚酰亚胺基纳米复合材料轴承经初步应用, 效果良好。

参考文献

1 区英鸿, 邢春明, 李永先. 塑料手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
2 何春霞, 顾红艳, 丁为民. 不同纳米材料填充聚四氟乙烯复合材料的力学性能. 工程塑料应用, 2000, 28(12): 1
3 王孝军, 杨杰, 龙盛如. 纳米材料及其在工程塑料改性中的应用. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 47
4 王承鹤. 塑料摩擦学——塑料的摩擦、磨损、润滑理论与实践. 北京: 机械工业出版社, 1994.

DEVELOPMENT OF POLYIMIDE MATRIX NANO-COMPOSITES BEARING

Li Xuemin, Su Yanliang, Sun Chengdong
(Institute of Composites, Jinan University, Jinan 250022, China) (Shandong Plastic Institute, Jinan 250001, China)

Jia Yancai, Zhao Shunwei

ABSTRACT The mechanical properties, frictional coefficient, volume wear, etc. of carbon fiber reinforced polyimide/nano- Al_2O_3 composites used for the bearing materials are mainly introduced. The key points of design process, PV value, allowable temperature and test method of the composites roller bearing are illustrated with example. Test testifies the bearing has the PV value of $1.29 \sim 1.50 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$, and using temperature being $\geq 220^\circ\text{C}$.

KEYWORDS polyimide, nano- Al_2O_3 , carbon fiber, composite, bearing, development

氧化锌透明导电膜

山东大学物理与微电子学院承担的“在有机衬底上制备高质量的铝掺杂氧化锌透明导电膜”项目,于近日通过了由山东省科技厅组织的成果鉴定。

鉴定委员会专家认为,在有机衬底上低温制备透明导电膜的技术具有创新性。在国际上率先在聚酰亚胺(PI)、PPA和电工聚酯薄膜等柔性衬底上制备的氧化锌(ZnO)透明导电膜质量高,具有电阻率低、透射率高于80%、且附着性好、性能稳定等优点。(张明)

GRP 新型温室覆盖膜在山西问世

GRP 新型温室覆盖膜近日在山西问世,该产品的推广应用将促进温室大棚的大范围推广。新型覆盖膜以玻璃纤维、不饱和聚酯树脂为主要原料,再加入醇酸稀料、松香、过氧化甲乙酮、环烷酸钴和明矾等化工原料配制而成。与普通塑料薄膜相比,它的最大特点在于,当室外温度高于 -16°C 时,温室不需加盖草帘,这样在降低农民投资的同时节省了劳动力。并且,新产品的透光性好、力学强度高、保温性能好,使用寿命是普通塑料薄膜的10倍。(张小红)

欢迎订阅《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会与塑料助剂专委会将于2003年11月4日~7日联合在浙江余姚市召开“2003年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多会议论文中优选了100篇优秀论文,编辑出版了本次会议的《论文集》。论文内容涉及及有关塑料助剂和工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,有新型塑料助剂、国内外塑料助剂进展及市场、塑料加工新工艺、塑料改性新技术、塑料新材料及其应用,以及塑料模具与设备改进、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料助剂及塑料改性、加工、应用等方面最新发展的论文。

该《论文集》内容丰富,技术水平高,集中研讨了当前行业人士关心的“热点”、“难点”问题,给塑料行业今后的发展指出了明确的方向。适于从事塑料助剂、工程塑料的研究、

生产和教学的工程技术人员、大专院校师生阅读。另我社尚有部分2002年、2001年和2000年编辑出版的论文集,价格优惠,欢迎广大读者同时订阅。

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 32 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 35 元/册。

邮局汇款

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮政编码:250031

电话:0531-5816706-802,805 5947355

银行汇款

户名:中国兵器工业第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品性能价格比的专家

* (乙烯/乙酸乙酯) 共聚物 (E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途:塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品,三元共聚物主要用于改性PVC和ABS。

* (乙烯/丙烯酸乙酯) 共聚物 (E/EAK, 俗称 EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS, SEBS, SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

* 无定形烯烃共聚物 (APAO)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

* 高分子量聚异丁烯 (PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体,矿物油增粘添加剂,电绝缘材料,改善橡塑制品的低温性能。

* 三元乙丙橡胶 (EPDM)

* 聚烯烃弹性体 (POE)

用途:改性PP、PE、PC,用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

* (乙烯/丙烯酸) 共聚物 (E/AK, 俗称 EAA)

用途:电缆屏蔽带,塑料改性、热封复合,可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡 (PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路61号前座二楼

邮编:510160

传真:020-36237426

电话:020-36234969

手机:13600008131

13602809980

联系人:廖先生