

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.021

多孔聚酰亚胺保持架与空间润滑油配适性研究

孙小波^{1,2,3}, 尚晓辉^{1,2,3}, 李柯颖^{1,2,3}, 李媛媛^{1,2,3}, 买楠楠^{1,2,3}

(1. 洛阳轴承研究所有限公司, 河南洛阳 471039; 2. 河南省高性能轴承技术重点实验室, 河南洛阳 471039;

3. 高性能轴承数字化设计国家国际科技合作基地, 河南洛阳 471039)

摘要:采用自制的聚酰亚胺(PI)模塑粉,制备出一种轴承保持架用多孔PI材料,并对材料的微孔结构、力学性能、不同工况下的含油性能、浸油前后的摩擦学性能进行了研究。结果表明,制备的多孔PI保持架材料微孔性能一致性较好,力学性能优异,与4123牌号润滑油的配适性较好,试样甩油10 min即可达到稳定状态,含油率和120 min后的含油保持率分别为16.6%和93.4%,当含油试验转速由12 000 r/min增至24 000 r/min后,含油率和含油保持率仅下降了0.7%,2.1%,温度由25℃升至70℃后,含油率和含油保持率仅下降了1.9%,4.7%,该试样兼顾高含油率和高含油保持率,润滑稳定性好,为特殊工况下选用合适润滑介质提供了有效依据和支持。

关键词:多孔聚酰亚胺;保持架材料;含油率;含油保持率;摩擦学性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0109-06

Study on Compatibility Between Porous Polyimide Cage and Space Lubricating Oil

Sun Xiaobo^{1,2,3}, Shang Xiaohui^{1,2,3}, Li Keying^{1,2,3}, Li Yuanyuan^{1,2,3}, Mai Nannan^{1,2,3}

(1. Luoyang Bearing Research Institute Co., Ltd., Luoyang 471039, China;

2. Henan Key Laboratory of High Performance Bearing Technology, Luoyang 471039, China;

3. China International Science and Technology Cooperation Base for Digitization Design of High Performance Bearings, Luoyang 471039, China)

Abstract : Self-made polyimide molding powder was used to prepare a porous polyimide material for bearing cage. The pore structure and mechanical properties of the material, oil properties under different working conditions, the tribological properties of the material before and after immersion in oil were studied. The test results show that porous polyimide cage materials have good consistency in microporous properties, excellent mechanical properties and good compatibility with 4123 lubricating oil. The materials can reach a stable state after oil rejection for 10 min, and the oil content and oil retention after 120 min are 16.6% and 93.4%, respectively. When the oil-bearing test speed increases from 12 000 r/min to 24 000 r/min, the oil content and oil retention decrease by 0.7 % and 2.1 %, respectively. When the temperature increases from 25℃ to 70℃, the oil content and oil retention decrease by 1.9% and 4.7%, respectively. The materials has high oil content and high oil retention with good lubrication stability to provide an effective support for selecting suitable lubricating medium under special working conditions.

Keywords : porous polyimide ; cage material ; oil content ; oil retention ; tribological property

聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物,因为具备良好的力学性能、自润滑性能、耐高低温以及耐辐射等优点^[1-2],已广泛运用于航空航天、武器装备等领域^[3-5]。采用PI模塑粉制备的多孔PI材料,其内部均匀分布的多孔结构使其具有优越的自润滑性能。在正常工作状态下,这些相互

贯通的孔道起到有效保证润滑油的吸入、储存和流动的作用,而在一定的温度或压力的作用下,能够释放润滑油,形成具有润滑作用的油膜;停止工作时,表面溢出的油液又由于毛细作用迅速地回到多孔中。通过建立这种平衡,保证了润滑油的充分利用和材料的循环使用^[6-7]。

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFB2000602),国家自然科学基金项目(U1837602)

通信作者:李媛媛,高级工程师,主要从事特种工程材料的设计制备与性能研究

收稿日期: 2021-07-01

引用格式: 孙小波,尚晓辉,李柯颖,等. 多孔聚酰亚胺保持架与空间润滑油配适性研究[J]. 工程塑料应用,2021,49(9):109-114.

Sun Xiaobo, Shang Xiaohui, Li Keying, et al. Study on compatibility between porous polyimide cage and space lubricating oil[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):109-114.

近年来,多孔 PI 材料的含油性能是国内外的一个研究热点。Wang Jingqiu 等^[8]研究了多孔 PI 含油和供油特性,指出随着孔隙率的增加,内部孔隙的渗透性和连通性提高,从而增强了含油性能。叶锦宗等^[9]采用冷压定容烧结成型工艺制备了多孔 PI,发现密度小的 PI 试样表面孔洞明显较大,含油率较高,但含油保持率较低,较长的保温时间有利于减小孔洞尺寸,提高试样的含油保持率。段春俭等^[10]采用氨基硅油化学改性方法,提高了大孔 PI 材料的含油保持率,为进一步提高多孔材料的含油性能提供了崭新的方向。周宁宇等^[11]通过在多孔 PI 中加入碳纳米管提高了材料的孔隙率,而且碳纳米管粘附在 PI 微球表面后,有助于提高孔隙表面的吸附性能,得到的聚合物材料含油率和含油保持率均有较大的提高。邱优香等^[12]通过对多孔 PI 材料浸油后的摩擦学性能研究,提出了一种多孔 PI 纳米薄膜润滑模型。

上述诸多研究对多孔 PI 的微观结构、润滑机理做了较多的研究,但对多孔 PI 材料与润滑油在不同工况下的匹配性以及含油、储油后的自润滑性能探究较少。笔者通过冷压烧结得到一种兼顾高含油率和高含油保持率的多孔 PI,研究其自润滑性能及不同使用工况对其含油性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4-氧双邻二甲酸酐(ODPA)、4,4-二胺基二苯醚(ODA):纯度 $\geq 99\%$,天津市科密欧化学试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙酸酐:分析纯,杭州天裕化工仪器有限公司;

吡啶:分析纯,无锡市晶科化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平:AB265-S型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

真空浸油机组、离心机:自制;

摩擦磨损试验机:MFT-3000型,美国Rtec公司;

激光共聚焦显微镜:LSM700型,德国Zeiss公司;

扫描电子显微镜(SEM):VEGA II XMU型,捷克Tescan公司;

高压孔隙结构仪:Autopore IV 9500型,美国Micromeritics公司;

电子万能试验机:CMT6503型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

邵氏硬度计:5410型,北京时代之峰科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 原材料 PI 粉的制备。

在装有磁力搅拌的 250 mL 四口烧瓶中加入定量的 ODA 单体,再加入适量的 DMAc 溶剂,在 N_2 保护下搅拌使其完全溶解后,将等量的 ODPA 溶解在一定量的 DMAc 溶剂中,用恒压滴液漏斗将其缓慢加入四口烧瓶中,通 N_2 保护,室温下搅拌反应一定时间,缩聚得聚酰胺酸溶液。

然后往四口烧瓶中添加适量的一定比例的乙酸酐、吡啶混合物,升温继续搅拌一定时间可得黏稠状 PI 溶液;冷却至室温后,将此溶液缓慢倒入甲醇溶液中,过滤并用乙醇和去离子水洗涤数次,真空干燥得淡黄色 PI 粉末^[13-14]。

(2) 多孔 PI 保持架材料的制备。

将上述原材料过 500 目(30 μm)筛后,装入模具中,采用冷压-热烧工艺制备成多孔 PI 保持架材料^[15]。

按照 Q/ZYS J064-2013 加工出拉伸强度的试验用试样,试样尺寸为外径 42 mm $\times$ 内径 35 mm $\times$ 高 5 mm,硬度、摩擦试验、含油率、含油保持率试验用试样与拉伸强度的相同。

1.4 性能测试与分析方法

(1) 微孔含油性能测试。

将制备得到的多孔 PI 材料清洗后,于真空环境下浸入润滑油中,使内部孔隙浸满润滑油,采用自制离心机在不同条件下对含油试样甩油,用分析天平称量,得到试样浸油前、甩油后的质量差,即为储存润滑油的质量。通过以下公式计算可得含油率和含油保持率:

$$\text{含油率: } \eta = (G_1 - G_0) / G_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{含油保持率: } \gamma = (G_t - G_0) / (G_1 - G_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, G_0 —试样未浸油时的质量; G_1 —试样浸油后的质量; G_t —试样甩油 t 分钟时的质量。

(2) 摩擦学性能测试。

采用往复摩擦磨损试验机测试所制试样的摩擦学性能,对磨球为 $\varnothing 4$ mm 钢球,载荷 20 N、频率

10 Hz、往复半径 5 mm,测试时间 1 h,采用以上方法测试浸油前后试样的摩擦系数和磨损量;

采用激光共聚焦扫描显微镜进行磨痕表面分析。

(3) 微观形貌表征。

采用 SEM 分析材料微观结构。

(4) 微孔性能表征。

采用高压孔隙结构仪表征试样的孔径和孔隙率。

(5) 力学性能测试。

室温环境下,采用微机控制电子万能试验机测试试样拉伸强度,拉伸速度为 5 mm/min;

采用邵氏硬度计测定材料硬度。

2 结果与讨论

2.1 微孔结构和性能

图 1 为多孔 PI 保持架材料的微观形貌图。由图 1 可以看出,该材料内部孔隙结构明显,分布均匀。孔洞之间相互贯通,形成了有效孔道,可实现润滑油的储存和流动。

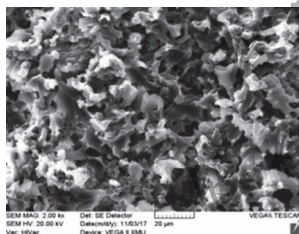


图 1 多孔 PI 材料的 SEM 图

随机选取 7 个试样测试其微孔性能,结果如图 2 所示。得到的孔径平均为 1.25 μm ,孔隙率平均为 21.05%,材料的微孔性能的一致性较好。

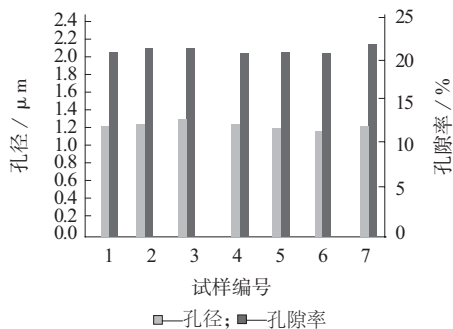


图 2 试样微孔性能参数

2.2 力学性能

分别抽取 7 个试样测试其拉伸强度和硬度,结果如图 3 所示。材料平均拉伸强度为 61.11 MPa,硬度为 79.81,材料孔隙率较高的同时,表现出优异

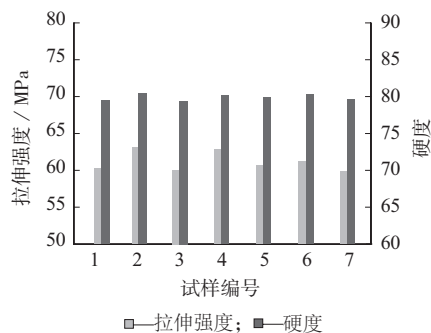


图 3 试样力学性能参数

的力学性能。制备的多孔 PI 保持架材料性能优异,且一致性较好,针对应用工况,开展下述含油、储油性能的研究。

2.3 含油率及含油保持率

多孔 PI 材料的含油率和含油保持率是决定材料综合性能的关键指标参数,表示在一定工作条件下运转时对润滑油的保持能力,也是侧面反映多孔材料的微孔性能的指标。根据运动黏度不同,结合应用情况,选取 4123, SR-27, SR-29, RP4750 四种牌号润滑油,其黏度性能参数见表 1。

表 1 四种润滑油的性能参数

润滑油牌号	润滑油类型	运动黏度 / ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 40℃	
		($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 40℃	($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 100℃
4123	聚 α 烯烃	140.2	19.2
SR-27	聚 α 烯烃	29.7	5.7
SR-29	聚 α 烯烃	108.6	14.7
RP4750	多烷基化环戊烷	108.5	14.2

图 4 为浸渍不同润滑油的多孔 PI 材料在温度 70℃、转速 18000 r/min 下,同轴甩油 3 min 的含油率以及含油保持率随甩油时间的变化曲线。

由图 4a 可看出,当多孔 PI 材料孔径为 1.25 μm ,孔隙率为 21% 左右时,浸渍不同黏度的润滑油,材料的含油率均能稳定在 16%~17%,说明该材料对润滑油黏度的适用范围很广,可认为润滑油的黏度对含油率的影响不大。图 4b 显示,甩油初期,四种多孔含油材料的含油保持率快速下降,近乎呈线性变化;随着甩油时间的增加,含油保持率下降缓慢最后趋于稳定;SR-27 牌号润滑油含油保持率下降速度最快;甩油 30 min 后,浸渍 4123 油的试样含油保持率均保持较高。该结果表明,浸渍聚 α 烯烃润滑油的保持架的含油保持率与所浸渍润滑油的黏度相关,黏度较大的润滑油在多孔结构中的流动性较差,从而表现出较大的油保持率;浸渍不同类型、相同黏度的润滑油,即 SR-29 和 RP4750 牌

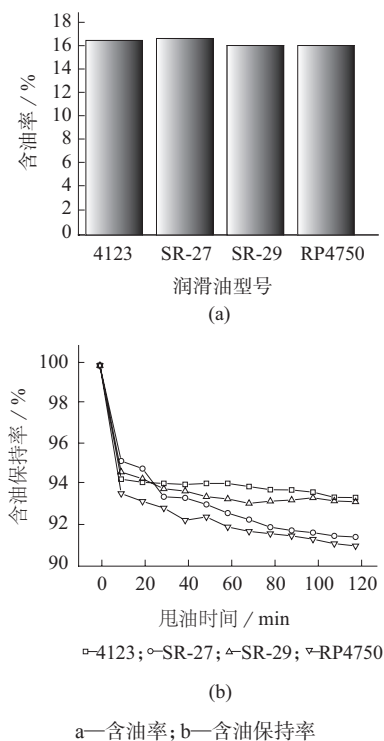


图4 PI材料浸渍不同润滑油时的含油性能

号润滑油时,前者的含油保持率高于后者,这是因为多烷基化环戊烷的环状结构比聚 α 烯烃的长链结构在多孔结构中的流动性好,从而表现出较低的油保持率。

结合图4a、图4b可以看出,浸渍4123牌号润滑油时,试样的含油率和120 min后的含油保持率分别为16.6%和93.4%。而且,甩油10 min即可达到稳定状态,趋稳时间较其它三种润滑油最短。表明针对该微孔特性的多孔PI材料,4123润滑油的配适性较好。

因此,选用浸渍4123润滑油的试样,在70℃不同甩油转速条件下同轴甩油。图5为多孔PI保持架材料分别在12000,18000,24000 r/min时的含油率以及含油保持率变化曲线。由图5可以看出,随着甩油速率增大,试样的含油率和含油保持率都呈下降趋势。材料在甩油过程中,孔内润滑油主要受到离心力的甩出作用和毛细作用力的回吸作用,离心力随转速增大而增大,而毛细作用力在该过程中只受孔径影响。因此,转速由12000 r/min增大至18000,24000 r/min时,含油率分别下降了0.6%和0.7%,含油保持率分别下降了1.0%和2.1%。

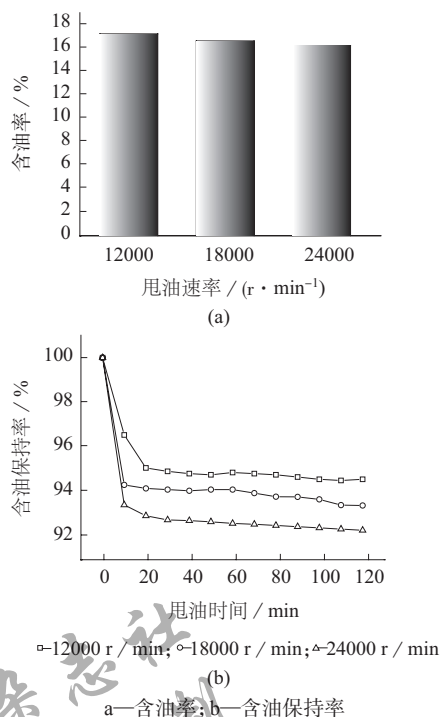


图5 不同甩油速率下PI材料的含油性能

同样选取浸渍4123润滑油的PI试样,在18000 r/min甩油速度不同温度条件下同轴甩油。图6是多孔PI试样在常温(25℃)、50℃、70℃时的含油率及含油保持率变化曲线。随着温度升高,润滑油的黏度下降,4123润滑油在50℃和70℃的黏度分别为70.8 mm²/s和44.7 mm²/s。

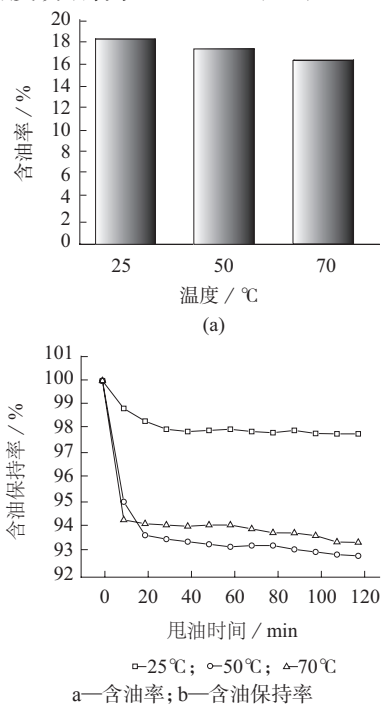


图6 不同温度下PI材料的含油性能

由图6可以看出,随着温度升高至50℃,含油率和含油保持率分别为17.3%和93.2%,相比常温下降了1.0%和5.1%;继续升高至70℃时,含油率和含油保持率分别为16.4%和93.6%,相比常温下降了1.9%,4.7%。该结果表明,在70℃条件下材料的含油率较50℃的有所下降,但含油保持率较50℃的反而上升,认为针对该微孔特性浸渍4123润滑油的多孔含油PI保持架材料在70℃条件下使用,其油保持性较好。

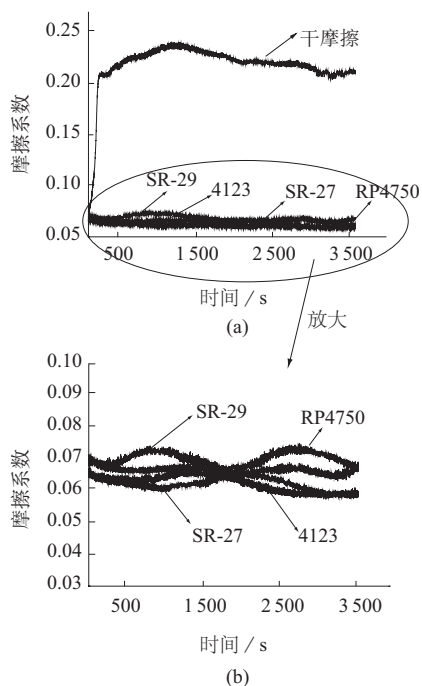
对比图4a、图5a、图6a可以看出,该多孔PI保持架材料在不同条件下的含油率差异并不明显,基本维持在16%~18%,表现出其稳定、良好的储油能力;由图4b、图5b、图6b可以看出,该多孔材料在不同条件下的前期含油保持率变化时间均较短,且达到稳定时含油保持率均大于90%,说明该材料的油保持性能十分优异,润滑稳定性好,可靠性较高。

2.4 摩擦学性能

多孔含油PI材料具备良好的含油和储油能力,并在一定条件下能够持续稳定的释放润滑油,多孔PI材料的摩擦学性能很大程度上取决于材料的含油、出油能力,同时摩擦学性能决定了材料的自润滑性能。

(1) 摩擦系数。

图7为PI材料浸渍润滑油后及干摩擦时摩擦系数随时间变化曲线。



a—干摩擦和含油摩擦; b—四种含油摩擦

图7 PI材料摩擦系数随时间变化曲线

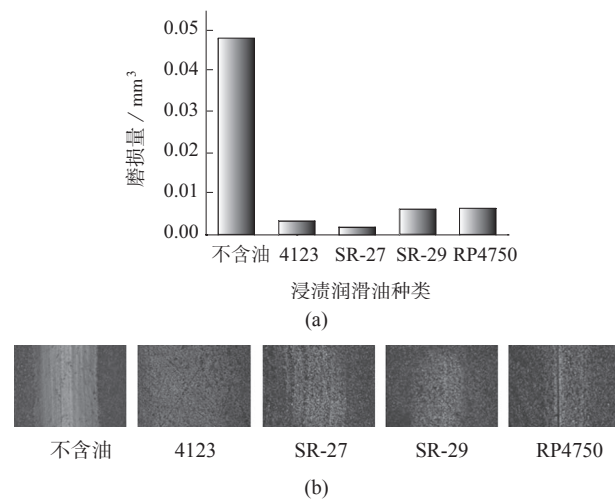
如图7a所示,在干摩擦情况下,初始阶段摩擦表面粗糙度较大,摩擦系数快速增加至0.21,随后摩擦系数随时间先增大后减小至0.23并达到相对稳定的阶段。对比干摩擦和四种含油摩擦,虽然含油试样所浸渍的润滑油不同,但其摩擦系数基本维持在0.06~0.07,明显低于不含油的试样。说明多孔PI含油材料在摩擦过程中能向摩擦界面供油,形成界面油膜,从而起到降低摩擦系数的效果。

由图7b可以看出,该多孔含油材料孔道内的润滑油受到压力和摩擦热等作用时,缓慢析出至摩擦界面形成一层油膜,使得摩擦系数减小。随着摩擦时间增加,孔道内的油逐渐被挤出摩擦区域,润滑效果减弱,摩擦系数有所上升。摩擦时间继续增加,孔道内的润滑油继续渗出,摩擦界面的有效油膜再次构建,该过程是动态平衡的。从全段时间内摩擦系数可看出,多孔结构中储存的润滑油可在摩擦过程中稳定持续的向摩擦表面供油,体现出该种多孔PI材料优异的含油、储油以及自润滑性能。

对比浸渍四种不同黏度的润滑油的多孔含油PI材料,可以看出黏度越高,摩擦系数减小的越慢,保持润滑效果的时间也相对较长。这是因为黏度大的润滑油在孔道内的流动性越差,其向摩擦表面扩散的时间更长,能在较长时间内在摩擦表面维持一层油膜。

(2) 磨损量及磨损形貌。

图8为PI材料摩擦学性能测试结果。如图8a所示,四种含油试样的磨损量均明显低于不含油试样,均在0.05 mm³上下,差别不大,说明含油试样能稳定释放润滑油,防止试样表面与摩擦副直接接



a—磨损量; b—磨损形貌图

图8 PI材料摩擦学性能测试结果

触,从而极大的降低体积磨损量,保证了该种多孔含油 PI 保持架材料的长寿命要求。

由图 8b 所示,干摩擦试样表面明显损伤,多孔结构已被破坏,而四种含油试样的摩擦表面均相对比较光滑和完整,只有轻微的摩擦损伤。这是由于多孔结构中储存的润滑油在摩擦过程中稳定释放至接触表面,形成油膜,降低了摩擦损伤。此外,四种含油试样的磨损形貌也略有差异,说明不同的润滑油也影响材料的自润滑性能。

3 结论

(1) 通过试验,制备的多孔 PI 保持架材料力学性能优异,微孔性能一致性较好。

(2) PI 材料在不同工况下均保持了优异的含油、储油能力;12 000 r/min、70℃甩油条件下,与 4123 牌号润滑油的配适性较优,为特殊工况下选用合适润滑介质提供了有效依据和支撑。

(3) 该多孔含油 PI 材料具备良好的自润滑能力,大幅降低材料的摩擦系数,减少摩擦损伤。

参考文献

- [1] 孙小波,王子君,王枫. 轴承保持架用聚酰亚胺材料[J]. 轴承,2013(9):54-57.
Sun Xiaobo, Wang Zijun, Wang Feng. Polyimide materials for bearing cages[J]. Bearing,2013(9):54-57.
- [2] 李冰,律微波,赵宁,等. 聚酰亚胺基固体润滑材料研究进展[J]. 化工新型材料,2017,45(6):8-10.
Li Bing, Lyu Weibo, Zhao Ning, et al. Research development of polyimide based solid lubricant[J]. New Chemical Materials,2017,45(6):8-10.
- [3] Sathyan K, Hsu H Y, Lee S H, et al. Long-term lubrication of momentum wheels used in spacecrafts—An overview[J]. Tribology International,2010,43(1-2):259-267.
- [4] 王云飞,张朋,刘刚,等. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料衬套研究进展[J]. 材料工程,2016,44(9):121-128.
Wang Yunfei, Zhang Peng, Liu Gang, et al. Progress in research on polyimide composite bushings for aeroengine[J]. Journal of Materials Engineering,2016,44(9):121-128.
- [5] 卓航,李是卓,韩恩林,等. 高强高模聚酰亚胺纤维/环氧树脂复合材料力学性能与破坏机制[J]. 复合材料学报,2019,36(9):2101-2109.
Zhuo Hang, Li Shizhuo, Han Enlin, et al. Mechanical properties and failure mechanism of high strength and high modulus polyimide fiber/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2019,36(9):2101-2109.
- [6] 王子君. 陀螺轴承用多孔含油聚酰亚胺保持架研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2004.
Wang Zijun. The study of oil-impregnated porous polyimide retainers used for gyroscope bearing[D]. Hefei: Hefei University of Technology,2004.
- [7] 孙小波,王枫,葛世军,等. 航天长寿命轴承润滑技术[J]. 轴承,2012(3):60-64.
Sun Xiaobo, Wang Feng, Ge Shijun, et al. Long-Life lubricating technology for bearings used in aerospace[J]. Bearing,2012(3):60-64.
- [8] Wang Jingqiu, Zhao Huajun, Huang Wei, et al. Investigation of porous polyimide lubricant retainers to improve the performance of rolling bearings under conditions of starved lubrication[J]. Wear,2017(52-58):380-381.
- [9] 叶锦宗,李锦棒,周宁宁,等. 成型工艺对多孔 PI 材料摩擦学及力学性能的影响[J]. 材料工程,2020(9):144-151.
Ye Jinzong, Li Jinbang, Zhou Ningning, et al. Effect of molding process on tribology and mechanical properties of porous PI materials[J]. Journal of Materials Engineering,2020,48(9):144-151.
- [10] 段春俭,邵明超,李宋,等. 极端条件下的聚酰亚胺自润滑复合材料的研究进展[J]. 中国科学:化学,2018(12):1561-1567.
Duan Chunjian, Shao Mingchao, Li Song, et al. The research progress in polyimide self-lubricating composites under extreme conditions[J]. Scientia Sinica: Chimica,2018,48(12):1561-1567.
- [11] 周宁宁,卿涛,张韶华,等. 碳纳米管填充多孔聚合物材料含油性研究润滑与密封[J]. 润滑与密封,2017(2):120-123.
Zhou Ningning, Qing Tao, Zhang Shaohua, et al. Research on oil-containing performance of porous polymer materials filled with carbon nanotubes[J]. Lubrication Engineering,2017(2):120-123.
- [12] 邱优香,王齐华,王超,等. 多孔聚酰亚胺含油材料的储油性能及摩擦学行为研究[J]. 摩擦学学报,2012(6):538-543.
Qiu Youxiang, Wang Qihua, Wang Chao, et al. Oil-containing and tribological properties of porous polyimide containing lubricant oil[J]. Tribology,2012,32(6):538-543.
- [13] 黄明富,颜善银,陈川,等. 可溶性 ODA-ODPA-BPADA 共聚聚酰亚胺的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(10):31-34.
Huang Mingfu, Yan Shanyin, Chen Chuan, et al. Synthesis and properties of soluble ODA-ODPA-BPADA copolyimide[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2011,27(10):31-34.
- [14] 景晓辉,马海燕. 一种醚酐型可溶性聚酰亚胺的合成与表征[J]. 化工新型材料,2005(5):44-46.
Jing Xiaohui, Ma Haiyan. Synthesis and characterization of a soluble ether anhydride polyimide[J]. New Chemical Materials,2005(5):44-46.
- [15] 王枫,孙小波,王子君,等. 多孔聚酰亚胺复合保持架管坯预加热限位压制工艺:CN131048089.2[P].2014-01-15.
Wang Feng, Sun Xiaobo, Wang Zijun, et al. Porous polyimide composite maintain pipe semifinished product pre-heating limit pressing process:CN131048089.2[P].2014-01-15.