

聚酰亚胺/聚全氟乙丙烯层压复合材料摩擦性能研究

赵海 张教强 季铁正 杨满红 晁敏 寇开昌

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要 用热压法制备了聚酰亚胺/聚全氟乙丙烯层压复合材料。用磨损试验机在不同滑动速率、负载下研究了其摩擦学性能。对不同负载、滑动速率下的摩擦系数随时间的变化进行了详细分析。用扫描电子显微镜观测了试样的磨损面并分析了其摩擦机理。实验结果表明, 该材料具有优良的摩擦学性能并且磨合时间很短。摩擦系数随时间变化, 并且与负载和滑动速率有关。稳态摩擦系数介于 0.2~0.3 之间, 磨损率低于 $7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 且随负载和滑动速率增加而增加。

关键词 聚酰亚胺 聚全氟乙丙烯 层压复合材料 转移膜 摩擦磨损

特种工程高分子材料因其优异的力学性能、高耐热性、真空环境中的高稳定性、抗辐射性, 极好的电学性能和自润滑性等^[1-6], 在很多领域受到青睐。近年来, 聚酰亚胺 (PI) 复合材料因其与钢对磨时摩擦系数低和自润滑的特性, 在摩擦学研究中颇为引人注目^[7-13]。目前研究较多的是用各种填料或内部润滑剂改性的 PI 复合材料, 很多学者对其摩擦和磨损性能进行了深入的探索。如经稀土溶液处理的碳纤维 (CF) 能提高与 PI 间的相容性和界面粘结, 进而改善 PI/CF 材料的摩擦学性能^[7]。聚四氟乙烯 (PTFE) 有助于降低 PI 主体材料的破坏和减少分子结构的取向排列^[8]。碳纳米管 (CNT) 能将 PI 基复合材料的磨损率降低到 $10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ ^[11]。碳纳米管 (CNT) 能有效地抑制 PI 基体的粘着和磨损, 提高对偶环上高质量转移膜的生成能力, 而且 CNT 具有很好的负载承载能力, 这些都有助于改善 PI/CNT 纳米复合材料的减摩耐磨性能^[13]。

然而, 关于 PI/聚全氟乙丙烯 (FEP) 复合材料的摩擦学研究的信息却鲜见报道。FEP 不仅具有与 PTFE 类似的摩擦学性能, 而且具有更好的加工性、韧性和极好的抗蠕变性, 故得到广泛使用^[14-15]。笔者以热压成型法制备了 PI/FEP 层压复合材料。在该材料中, FEP 不仅可将 PI 紧密粘接在一起, 而且可以发挥其润滑作用。与常规共混法制得的摩擦材料相比, 该材料不是一种均相体系。而在摩擦应用中, 负载、速度以及时间对材料的摩擦学特性影响很大^[16]。出于应用需要, 笔者详细研究了该材料在不同负载、滑动速率下的摩擦学特性。

1 实验部分

1.1 主要原料

PI 薄膜: FIMIDE, 平均厚度 40 μm , 上海合成树

脂研究所;

FEP 分散液: FR463, 固含量 50%, 上海三爱富新材料股份有限公司;

丙酮: 分析纯, 天津市富裕精细化工有限公司;

1.2 主要设备、仪器

平板硫化机: QLB-D400 $\times$ 400 $\times$ 2 型, 上海市第一橡胶机械厂;

磨损试验机: MHK-500 型, 济南材料试验机厂;

光学显微镜: E400 POL 型, 日本 Nikon 公司;

分析天平: FA2004N 型, 上海市精密科学仪器有限公司;

环境扫描电子显微镜 (SEM): Quanta200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将 PI 薄膜用干净丝布蘸以丙酮擦拭干净烘干, 用涂布棒将 FEP 分散液均匀涂布于薄膜之上。待其充分干燥后置于马弗炉中按预设温度将 FEP 烧结成型于 PI 薄膜之上, 制得表面光滑、FEP 分布均匀的 PI/FEP 薄膜。将 PI/FEP 复合薄膜裁切成合适的尺寸, 将薄膜层层叠压在一起, 当达到所需厚度时将其置于内侧镀有硬铬并涂有脱模剂的模具中。将模具置于平板硫化机上热压成型。热压成型之后停止加热, 当模具降至室温后脱模取出, 裁切成所需尺寸的试样。最后, 将试样进行热处理以待测试。

1.4 试验方法

用磨损试验机进行摩擦磨损实验, 考察材料于干滑动条件下不同负载 (200~500 N)、不同滑动速率 (0.257~1.03 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 下的摩擦磨损性能。摩擦

环为 GCr15 不锈钢环, 尺寸为: 直径 49.2 mm, 宽 13.0 mm, 试样尺寸为 12.3 mm × 12.3 mm × 18.9 mm。摩擦副接触方式为环块接触, 摩擦面均为材料的水平面。摩擦磨损试验于环境气氛中、室温下进行, 相对湿度为 45% ~ 55%, 每次试验滑动时间均为 120 min。在每次试验开始前, 对偶件用 1000[#] 金相砂纸打磨抛光至粗糙度约为 0.064 μm, 试样用 900[#] 金相砂纸打磨至粗糙度为 0.3 μm, 用丙酮将对偶环和试样超声清洗后干燥待用。摩擦系数由摩擦力矩测量系统转换计算得来。稳态时的摩擦系数是每次试验进入稳定状态之后(最后 60 min)摩擦系数的平均值。用精度为 0.01 mm 的读数显微镜测量磨痕宽度, 进而按下式计算试样的磨损率。

$$\omega = \frac{\left[\frac{\pi^2}{180} \arcsin\left(\frac{d}{2r}\right) - \frac{d}{2} \sqrt{r^2 - (d/2)^2} \right] B}{SP} \quad (1)$$

式中: ω 为试样磨损率, $\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$; r 为摩擦环半径, mm; d 为试样磨痕宽度, mm; S 为滑动距离, m; P 为负载, N; B 为试样宽度, mm。

在本实验中, 每个条件下重复测试 3 个试样, 摩擦系数和磨损率是这 3 个试样的平均值。不同润滑条件下摩擦试样经喷金处理后, 用 SEM 分析试样磨痕表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数分析

图 1 和图 2 分别为不同负载(P)、滑动速率(V)下摩擦系数随时间的变化曲线。由图 1、图 2 可见, PI 复合材料的摩擦系数随时间发生较大的变化。尽管 P 、 V 不同, 但其共同点是摩擦系数先升高达到峰值, 继而随时间逐渐下降、波动, 最后趋于平稳, 可知复合材料的摩擦系数并不是一个定值。基于此, 可以将曲线划分为三个阶段: (1) 峰值阶段; (2) 下降波动阶段; (3) 稳定阶段。摩擦系数随时间出现变化, 这是摩擦热导致的试样表面发生的物理状态变化和对偶环表面形成的转移相共同作用的结果^[16]。

根据 Bowden 的材料摩擦粘着理论^[17], 试样与对摩擦副的接触并非表观面积的全部接触, 而是两表面少数微凸体的接触, 真实接触面积很小。因为塑料的硬度比金属要低很多, 通常都是金属凸峰突入塑料的凸峰中。对于以 PI 为基的试样, 在一定的负载和滑动速率下, 摩擦只发生在少数微凸峰之间。初始接触面积很小, 摩擦力只以犁沟效应产生的阻

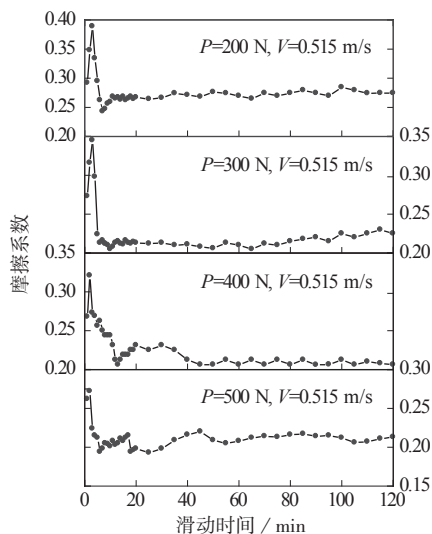


图 1 不同负载下摩擦系数随时间的变化曲线

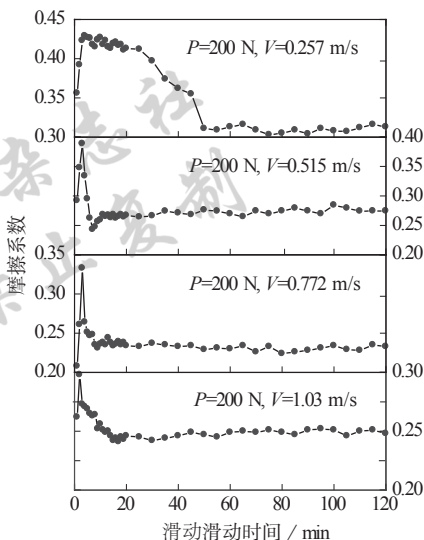


图 2 不同滑动速率下摩擦系数随时间的变化曲线

力为主, 故初始摩擦系数数值较小。由于 PI 是热的不良导体, 随着摩擦的进行, 产生的摩擦热在摩擦处很快集聚。继而摩擦表面温度升高, 使得热量集中处软化, 表现出粘弹性, 微凸峰产生塑性变形。这导致对摩擦面的接触面积进一步增大, 此时的摩擦力除了比前期增大的犁沟力之外还有粘着力, 故摩擦系数很快增大。当摩擦继续时, 摩擦热使得试样表层产生易流动、低摩擦的粘流层, 故摩擦系数降低并且最终趋于稳定。

由图 1、图 2 还可见, 随着 P 、 V 增大, 摩擦系数曲线的第一阶段明显缩短。这是因为, 随着 P 、 V 增大, 产生的摩擦热变多, 集聚的速度也更快, 摩擦表面处会迅速从玻璃态向粘弹态转变, 使摩擦系数迅速达到峰值然后减小。而且, 随着 P 、 V 增大, 摩擦系数的峰值也会减小。处于稳定阶段的摩擦系数随着 P 、 V

增大到 300 N、0.775 m/s 时减小很快, 当 P 、 V 继续增大时, 减小的速度变慢。整体来看, 当 P 、 V 为 200 N、0.257 m/s 时, 摩擦系数达到稳定所需的时间最长, 大约为 45 min, 即磨合时间最长; 其它情况下, 达到稳定摩擦状态所需时间均小于 20 min, 这在 P 不变而 V 增大的情况下更加明显。这可能是因为 V 值提高后, 转移膜的减摩润滑作用更大的缘故^[18]。

2.2 磨损面 SEM 分析

图 3 为试样磨损面的 SEM 相片。在 PI 由初始时的玻璃态逐渐向粘弹态转变的过程中, 在钢环上面会有 PI 转移膜生成。 P 、 V 较小时, 转移膜为断续条状; P 、 V 增大时, 转移相增加继而在钢环表面形成完整连续的转移膜^[18]。转移膜的减摩润滑作用可使摩擦系数下降。与常规共混法制得的摩擦材料相比, 该层压材料在理论上为非均相, 当表面层磨掉之后才开始磨损下面的一层; 且该材料磨损破坏的边缘处呈现锯齿状非规则断裂, 也可以看到明显的塑性变形(图 3a)。FEP 不仅起粘结 PI 的作用, 其产生的碎屑(图 3b), 也具有如 PTFE 一样的自润滑作用^[14-15], 在体系中作为内部润滑剂, 起到减摩、降磨的作用。故该材料表现出较低的摩擦系数。

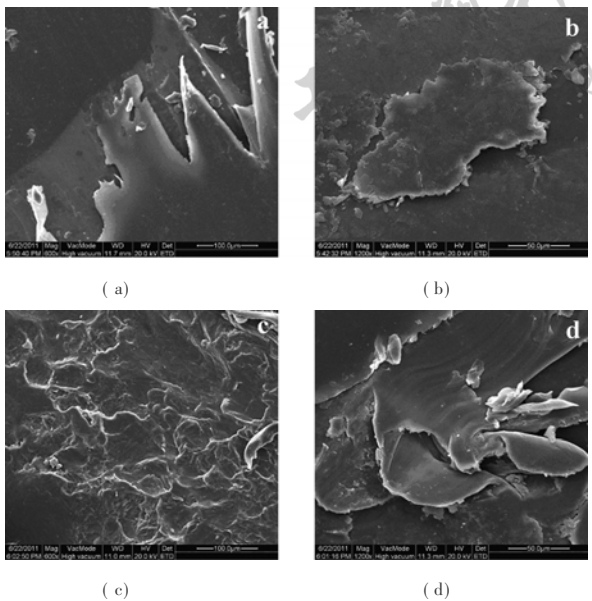


图 3 试样磨损面 SEM 相片

a、b— $P=200\text{ N}$, $V=0.515\text{ m/s}$ 磨损条件下分别放大 600、1200 倍
c、d— $P=200\text{ N}$, $V=1.03\text{ m/s}$ 磨损条件下分别放大 600、1200 倍

由图 3c 可见, 在较高的滑动速度下, 试样的磨损处出现了非常严重的塑性变形, 而且与图 3a 相比其磨损面更为光滑, 这是因为高速滑动摩擦时温度更高, 材料更易处于粘流态。图 3d 为更高放大倍数

下的 SEM 相片, 能更清楚地看到塑性变形。这证明了摩擦过程中发生了 PI 由玻璃态向粘流态的转变, 也验证了滑动速率对摩擦系数变化的重要影响。

2.3 负载对 PI/FEP 层压复合材料摩擦磨损性能的影响

图 4 为滑动速率为 0.515 m/s 时稳定状态(最后 60 min) 摩擦系数与磨损率随负载的变化曲线。由图 4 可见, 该材料的摩擦系数随负载的增加而下降, 磨损率会随之上升。当负载从 200 N 增加到 400 N 时, 摩擦系数下降较快, 负载继续增加时, 摩擦系数下降趋势减缓。随着负载的增加, 摩擦热集聚得更快更多, 当摩擦面局部的温度接近材料的玻璃化转变温度时, PI 基体材料的强度下降, 甚至会小于界面的剪切强度, 这时会产生更多的转移膜、依附膜及磨屑等, 这些转移相转移到对偶环上会起到减小摩擦的作用。当负载从 200 N 增加到 300 N 时, 磨损率的增加比较缓慢, 而当负载高于 400 N 后, 磨损率迅速增加。这可能因为 400 N 已经达到了材料的临界负载, 摩擦面局部集聚的热量过多而使温度高于材料的玻璃化转变温度, 材料变得很软, 强度下降很多, 发生严重的塑性变形、破坏。最终在材料表面形成了低粘度的粘流层, 而使材料表现出低摩擦系数和较高的磨损率^[19-20]。

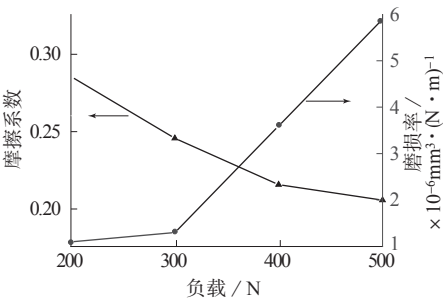


图 4 摩擦系数与磨损率随负载变化曲线

2.4 滑动速率对 PI/FEP 层压复合材料摩擦磨损性能的影响

图 5 为负载为 200 N 时滑动速率对材料摩擦磨损性能的影响关系曲线。由图 5 可见, 当滑动速率小于 0.772 m/s 时, 摩擦系数随滑动速率增加而下降; 但当滑动速率大于 0.772 m/s 时, 摩擦系数又略有增加。滑动速率增加时, 磨损率先缓慢增加继而快速增加。丛培红等^[20]的研究表明, 当温度高于 113 ℃时, 摩擦热使表面层发生软化并逐渐形成连续的高弹态层, 在长时间的摩擦过程中, 高弹态层发生剥离形成了片状磨屑; 在温度高于 200 ℃的情况下,

产生了易于流动的粘流层,使摩擦系数减小。P. Samyn等^[16]发现正常负载和滑动速率会引起摩擦系数的减小和磨损率的增加;但当发生热-机械过载时会导致转移相呈凹凸不平状,摩擦系数会有所增加,磨损情况变得严重。

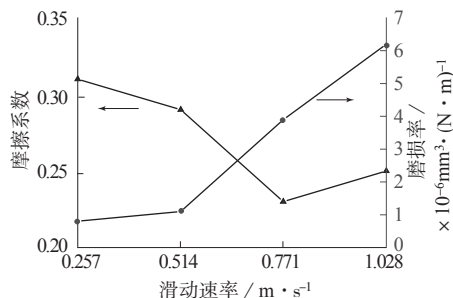


图5 摩擦系数与磨损率随滑动速率变化曲线

3 结论

采用热压成型法制得了高性能 PI/FEP 层压复合材料。该材料磨合时间短,能很快进入稳定摩擦阶段。摩擦系数变化与负载、滑动速率有很大关系,负载、滑动速率的增大都可使磨合时间缩短且可使稳态时的摩擦系数减小。该材料的磨损率随负载和滑动速率的增加而变大,400 N 为该材料的临界负载。该材料摩擦学性能优良,稳态摩擦系数介于0.2~0.3,磨损率低于 $7 \times 10^{-6} \text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

参考文献

- [1] Gradt T, Schneider T, Hubner W, et al. Friction and wear at low temperatures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23: 397 - 403.
- [2] Samyn P, Vancraenenbroeck J, Verpoort F, et al. Postmortem Raman spectroscopy explaining friction and wear behavior of sintered polyimide at high temperature[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006, 15: 750 - 757.
- [3] Agag T, Koga T, Takeichi T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites[J]. Polymer, 2001, 42: 3 399 - 3 408.
- [4] Kiefer R L, Gabler W J, Hovey M T, et al. The effects of exposure in space on two high-performance polymers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, 80: 126 - 129.
- [5] Chisca S, Musteata V E, Sava I, et al. Dielectric behavior of some aromatic polyimide films[J]. European Polymer Journal, 2011, 47: 1 186 - 1 197.

- [6] Wang Y Q, Li J, et al. Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 266: 155 - 160.
- [7] Li J, Cheng X H. Effect of rare earth solution on mechanical and tribological properties of carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide composite[J]. Tribology letters, 2007, 25: 207 - 214.
- [8] Samyn P, Schoukens G. Tribological properties of PTFE-filled thermoplastic polyimide at high load, velocity, and temperature [J]. Polymer Composites, 2009, 30: 1 631 - 1 646.
- [9] Zhang X R, Pei X Q, Wang Q H. Friction and wear properties of polyimide matrix composites reinforced with short basalt fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111: 2 980 - 2 985.
- [10] Njuguna J, Pielichowski K, Desai S. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19: 947 - 959.
- [11] Tanaka A, Umeda K, Yudasaka M, et al. Friction and wear of carbon nanohorn-containing polyimide composites[J]. Tribology Letters, 2005, 19(2): 135 - 142.
- [12] Tanaka A, Umeda K, Takatsu S. Friction and wear of diamond-containing polyimide composites in water and air[J]. Wear, 2004, 257: 1 096 - 1 102.
- [13] Cai H, Yan F Y, Xue Q J. Investigation of tribological properties of polyimide/carbon nanotube nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 364: 94 - 100.
- [14] Menzel B, Blanchet T A. Enhanced wear resistance of gamma-irradiated PTFE and FEP polymers and the effect of post-irradiation environmental handling[J]. Wear, 2005, 258: 935 - 941.
- [15] Galante A M S, Galante O L, Campos L L. Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2010, 619(1-3): 177 - 180.
- [16] Samyn P, Schoukens G. The effect of processing method on dry sliding performance of polyimides at high load/high velocity conditions[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 716 - 732.
- [17] 陈华辉,邢建东,李卫. 耐磨材料应用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 6 - 11.
- [18] 李晓军,蒲玉萍,吕广庶,等. 聚酰亚胺摩擦学性能的研究[J]. 材料工程, 2004, 6: 24 - 27, 32.
- [19] Samyn P, Schoukens G, Verpoort F, et al. Friction and wear mechanisms of sintered and thermoplastic polyimides under adhesive sliding[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292: 523 - 556.
- [20] 丛培红,李同生,刘旭军,等. 温度对聚酰亚胺摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(3): 220 - 226.

TRIBOLOGICAL STUDY OF POLYIMIDE/FLUORINATED ETHYLENE PROPYLENE LAMINATED COMPOSITES

Zhao Hai, Zhang Jiaoqiang, Ji Tiezheng, Yang Manhong, Chao Min, Kou Kaichang

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT Polyimide/fluorinated ethylene propylene (PI/FEP) laminated composites were fabricated by means of hot-press

molding. The tribological properties of this kind of material have been investigated by MHK-500 model ring-on-block wear test rig at different loads and sliding velocities. The variation of friction coefficient with sliding time was analyzed in detail. The worn surface morphologies of samples were examined by scanning electron microscope (SEM) and the wear mechanisms were discussed. The results showed that PI/FEP laminated composites possessed good tribological properties and short running-in time. The friction coefficient of samples changed with sliding time. Moreover, it depended on load and sliding velocity. The steady friction coefficients ranged from 0.2 - 0.3. Wear rates were lower than $7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ and increased with the increase of load and sliding velocity.

KEYWORDS PI, FEP, laminated composites, transfer film, friction and wear

SEBS 新品挺进高端医用领域

人们生病住院打点滴时用的小小输液管、输液袋虽然看起来不起眼,但对材料的安全性要求极高,我国长期依赖进口。近日从中国石化巴陵石化公司传出消息,刚刚问世的巴陵牌医用 SEBS(苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)各项性能已达到国标和美国 USPVI 医用塑料的要求,输液管、输液袋国产化进程将由此提速。

在中国石化组织的技术鉴定会上,专家评价巴陵石化与北京化工大学、四川大学合作开发的这项医用(高 1,2-结构含量)SEBS 合成及应用技术达到国际先进水平,工业化产品填补了国内空白,标志着绿色环保的巴陵牌 SEBS 产品向医用耗材高端市场领域拓展取得新成果。

据介绍,新开发的医用 SEBS 技术工艺合理,“三废”排放符合环保要求,产品在生产和应用中不需添加邻苯二甲酸类增塑剂等有害增塑剂。产品可用于医用输液管、输液袋等三类医疗器械,可完全取代软质 PVC 输液管产品,性能与国外同类产品相当。(中聚网)

耐热聚酰亚胺纤维满足国内急需

中科院长春应化所在聚酰亚胺纤维研发及工业化方面取得突破:国内首条 300 t/a 可连续生产聚酰亚胺短纤维的生产线试车成功,生产出质量令人满意的耐热型聚酰亚胺纤维。该项目近期通过吉林省科技鉴定,目前正在积极筹备 3000 t 级生产线的设计和建设。作为国防和经济发展急需的高性能纤维材料,聚酰亚胺实现国产化将打破国外垄断,为国内高温滤材行业发展提供材料基础。

专家认为,该技术整体达到国内领先水平,可为更大规模的生产线设计和建设提供技术依据。长春高崎聚酰亚胺材料有限公司采用长春应化所耐热型聚酰亚胺纺制技术建成的 300 t/a 生产线操作简单,工艺稳定、易控制,耐热型聚酰亚胺产品已获中国环境保护产业协会袋式除尘委员会和多家高温滤材生产厂家的认可。目前长春应化所正与长春高崎聚酰亚胺材料有限公司合作建设 3000 t/a 规模的生产线。

随着国家对环保要求的日益提高,作为滤材的聚酰亚胺纤维市场需求正以惊人的速度增长。耐热聚酰亚胺纤维可用于航空、航天领域和防火织物、降落伞、消防服及工作服以及热物料的滤布,如热烟道气及热的化学物质的过滤,放射性物料的过滤等。我国的聚酰亚胺纤维研究开始于 20 世纪 60 年代,目前聚酰亚胺纤维仍受制于发达国家,研制生产具

有自主知识产权的聚酰亚胺纤维系列产品,将满足现代化国防和国家经济发展的急需。(中化报)

鄂尔多斯推进聚氯乙烯产业发展

9 月,由鄂尔多斯市人民政府主办,鄂尔多斯市对外经济协作局、鄂尔多斯市经济和信息化委员会、鄂托克旗人民政府承办的“鄂尔多斯氯碱化工 PVC 产业发展论坛暨招商推介会”在鄂尔多斯国际会展中心举行。当地市委常委、副市长李世镛出席推介会。

李世镛在讲话中说,本次发展论坛暨招商推介会,是鄂尔多斯为推动氯碱化工 PVC 产业发展举办的重要活动,对于加强交流合作,推进产业聚集化发展具有重要意义。鄂尔多斯地理位置优越,资源富集,基础设施日趋完善,经济发展与生态环境呈现出良好、和谐的状态,市场空间巨大,竞争力强,有着发展氯碱化工 PVC 产业得天独厚的优势和基础。今后氯碱化工 PVC 产业的发展将是我市重化工中煤化工、氯碱化工、天然气化工三大板块产业发展的主要支撑点,鄂尔多斯市将不断加快基础设施建设,实现资源、科技的双轮驱动,推动鄂尔多斯氯碱化工 PVC 产业形成强有力的竞争市场。

在签约仪式上,李世镛代表市人民政府分别与中国能源电力燃料有限公司、广东阳江建安集团公司、君正能源化工有限公司签订了战略合作协议。(中化网)

亨斯迈推阻燃聚氨酯解决方案

亨斯迈聚氨酯在 2011 亚洲聚氨酯展览会”上展出了满足国家新防火要求的阻燃硬质泡沫解决方案。“在‘十二五’规划对节能环保产业的大力倡导下,安全、节能、高质量的聚氨酯保温解决方案针对高能耗、高排放的中国建筑产业会有巨大的市场潜力。”亨斯迈聚氨酯中国区商务总监丁林先生对于已获得国家防火建筑材料质量监督检验中心 A 级不燃材料保温系统证书的阻燃建筑外保温解决方案的市场前景十分看好。

亨斯迈此次力推的阻燃硬质泡沫解决方案所使用的喷涂硬泡聚氨酯在中华人民共和国公安部消防局《关于进一步明确民用建筑外保温材料消防监督管理有关要求的通知(第 65 号文件)》出台之前就已通过国家防火建筑材料质量监督检验中心的各项测试,获得 B1 级喷涂证书和 A 级保温系统证书;其 FM 连续板系统获得了“FM 认可”证书;PUR B 级连续板系统亦通过了 SBI 测试(单体燃烧项目测试)。

(色母粒网)