

聚四氟乙烯和二硫化钼填充聚酰亚胺复合材料的摩擦磨损性能研究

朱敏, 张招柱, 王坤, 姜葳

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用MM-200型摩擦磨损试验机考察了聚四氟乙烯(PTFE)和 MoS_2 填充聚酰亚胺(PI)复合材料在干摩擦下与GCr15轴承钢对摩时的摩擦磨损性能, 并利用扫描电子显微镜和X射线能量色散谱仪分析了PI复合材料及其偶件磨损表面形貌和元素面分布。结果表明, PTFE和 MoS_2 均可降低PI的摩擦系数, 其中PI+30% MoS_2 复合材料的减摩性能最佳, 其摩擦系数同纯PI的相比降低了约50%。除PI+10%PTFE+20% MoS_2 外, 其它几种复合材料的抗磨性能均明显优于纯PI, 其中PI+20%PTFE+10% MoS_2 复合材料的抗磨性能最佳, 其磨损率比纯PI的低1个数量级。PI复合材料的摩擦磨损性能同其在偶件磨损表面形成的转移膜的性质密切相关, 当转移膜厚度适当且分布较均匀时, PI复合材料的减摩抗磨性能良好。

关键词: 聚四氟乙烯; 二硫化钼; 聚酰亚胺复合材料; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2004)06-0522-05

聚酰亚胺(PI)耐高温、耐辐射, 且具有优良的机械性能和摩擦学性能, 被誉为“塑料之王”, 已在航空、航天、电器、机械、化工及微电子等高新技术领域得到了广泛应用^[1]。业已发现, 对PI进行填充改性可以进一步改善其摩擦学性能, 聚四氟乙烯(PTFE)、石墨(GR)^[2]、碳纤维(CF)^[3,4]及无机纳米颗粒作为填充相^[5,6]可以显著改善PI的摩擦磨损性能, 从而使PI及其复合材料的应用领域得到进一步拓展。二硫化钼(MoS_2)作为具有代表性的传统自润滑材料已广泛应用于多种聚合物材料的填充改性, 相关的研究和应用均取得了长足进展^[7,8]。鉴于有机-无机复合填充相可能存在协同作用, 进而影响复合材料的性能, 因此我们制备了具有不同组成的一系列PI-PTFE- MoS_2 复合材料, 考察了PTFE和 MoS_2 对复合材料摩擦磨损性能的影响, 并结合复合材料磨损表面及其转移膜的形貌和元素面分布初步探讨了复合材料的摩擦磨损性能同偶件表面转移膜特性之间的关系。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

PI粉为上海市合成树脂研究所生产的YS-20型

聚酰亚胺模塑粉, 其压缩强度为120 MPa, 过筛后粒度小于88 μm 。PTFE粉为济南三爱富氟化工有限公司生产的SM 021(F)一等品, PTFE粉经气流粉碎机粉碎, 其粒度约为35 μm 。 MoS_2 粉为上海胶体化工厂生产的2号 MoS_2 , 其粒度 $\leq 30 \mu\text{m}$ 。将PI、PTFE和 MoS_2 粉按不同的体积分数混合, 并反复过筛直至混合均匀, 然后将混合粉料置于真空烘箱中烘干后待用。利用热压成型工艺制得PI复合材料毛坯, 然后将其加工成尺寸为6 mm × 7 mm × 30 mm的摩擦磨损试验用试样(样品组成详见表1和表2)。

1.2 试验方法

采用MM-200型摩擦磨损试验机评价PI复合材料试样的摩擦磨损性能。偶件为 $\phi 40 \text{ mm}$ 的GCr15轴承钢环。在试验前, 复合材料试样和偶件待测表面均经1 000#水砂纸打磨至表面粗糙度 $R_a = 2.3 \mu\text{m}$ 。摩擦磨损试验条件为: 滑动速度0.42 m/s, 试验时间120 min。摩擦系数取后60 min的平均值; 用精度为0.01 mm的读数显微镜测量试样的磨痕宽度, 经换算得到磨损率。采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察PI复合材料磨损表面及偶件磨损表面形貌, 采用EDAX9100型X射线能量色散谱仪(EDXA)分析偶件磨损表面元素面分布。

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺复合材料的组成优化

表 1 列出了 200 N 载荷下 PTFE 含量对 PI 复合

材料摩擦系数和磨损率的影响 可以看出, 添加不同体积分数的 PTFE 均可降低 PI 的摩擦系数和磨损率, 其中 PI+ 30% PTFE 复合材料的摩擦系数同 PI+ 10% PTFE 和 PI+ 40% PTFE 的相差不大但磨损率

表 1 PTFE 含量对 PI 复合材料摩擦系数和磨损率的影响

Table 1 Effect of PTFE content on the friction coefficient and wear rate of PI composites		
Composites	Friction coefficient μ	Wear rate/ $10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
Pure PI	0.34	3.99
PI+ 10% PTFE	0.26	1.54
PI+ 20% PTFE	0.29	1.22
PI+ 30% PTFE	0.27	1.05
PI+ 40% PTFE	0.24	1.31

明显较低 基于此, 我们确定 PI 复合材料中 PI 的体积分数为 70%, 以进一步研究不同填料对 PI 复合材料摩擦磨损性能的影响

2.2 PI 复合材料的摩擦磨损性能

表 2 对比列出了几种 PI 复合材料在 200 N 载荷下的摩擦系数和磨损率 可以看出, 添加不同含量的

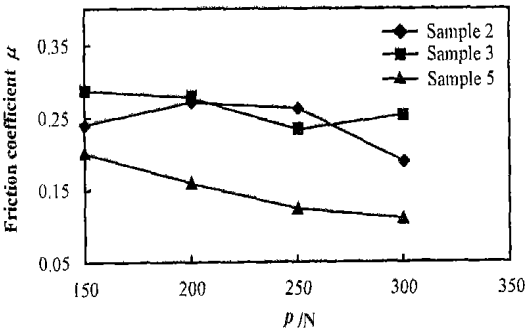
表 2 几种 PI 复合材料的摩擦系数和磨损率的对比试验结果

Table 2 The results of the friction coefficient and wear rate of PI composites			
Sample number	Sample composition	Friction coefficient μ	Wear rate/ $10^{-6} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
Sample 1	Pure PI	0.34	3.99
Sample 2	PI+ 30% PTFE	0.27	1.05
Sample 3	PI+ 20% PTFE+ 10%MoS ₂	0.27	0.49
Sample 4	PI+ 10% PTFE+ 20%MoS ₂	0.21	4.77
Sample 5	PI+ 30%MoS ₂	0.16	0.69

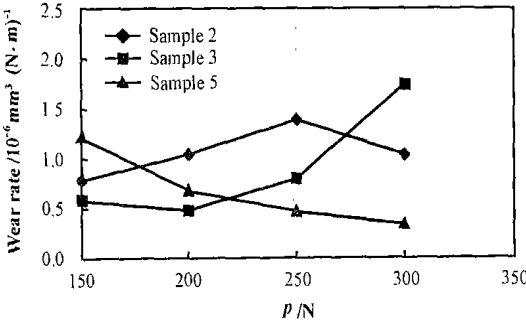
PTFE 和 MoS₂ 均可降低 PI 的摩擦系数, 其中 PI+ 30%MoS₂ 复合材料的减摩性能最佳, 其摩擦系数同纯 PI 的相比降低了约 50%. 除 PI+ 10% PTFE + 20%MoS₂ 外, 其它几种复合材料的抗磨性能均明显

优于 PI, 其中 PI+ 20% PTFE + 10%MoS₂ 的抗磨性能最佳, 其磨损率比纯 PI 的低 1 个数量级 但 PI+ 30%MoS₂ 复合材料的综合摩擦磨损性能最佳

图 1 示出了 PI 复合材料的摩擦系数和磨损率随



(a) Friction coefficient vs. load



(b) Wear rate vs. load

Fig 1 Variation of friction coefficient and wear rate of PI composites with load

图 1 PI 复合材料的摩擦系数和磨损率随载荷变化的关系曲线

载荷变化的关系曲线 可以看出, PI+ 30%MoS₂ 复合材料的摩擦系数随载荷的增大而减小, 其在较高载荷 (300 N) 下的摩擦系数接近 0.1, 表现出优良的减摩性能[见图 1(a)]; 在本文试验载荷范围内, PI+

30%MoS₂ 复合材料的减摩性能明显优于 PI+ 30% PTFE 和 PI+ 20% PTFE + 10%MoS₂ 复合材料 与此同时, PI+ 20% PTFE + 10%MoS₂ 复合材料在较低载荷下的磨损率较小, 但当载荷超过 250 N 时, 其

磨损率随载荷的增加而迅速增大[见图1(b)];而PI+30%MoS₂复合材料的磨损率随载荷的增大而减小。在较高载荷(≥ 250 N)下,PI+30%MoS₂复合材料的耐磨性能明显优于PI+30%PTFE和PI+20%PTFE+10%MoS₂复合材料。总体而言,在较高载荷

(≥ 250 N)下,PI+30%MoS₂复合材料的摩擦磨损性能优于PI+30%PTFE和PI+20%PTFE+10%MoS₂复合材料。

2.3 磨损表面分析

图2、图3和图4分别示出了200 N载荷下几种

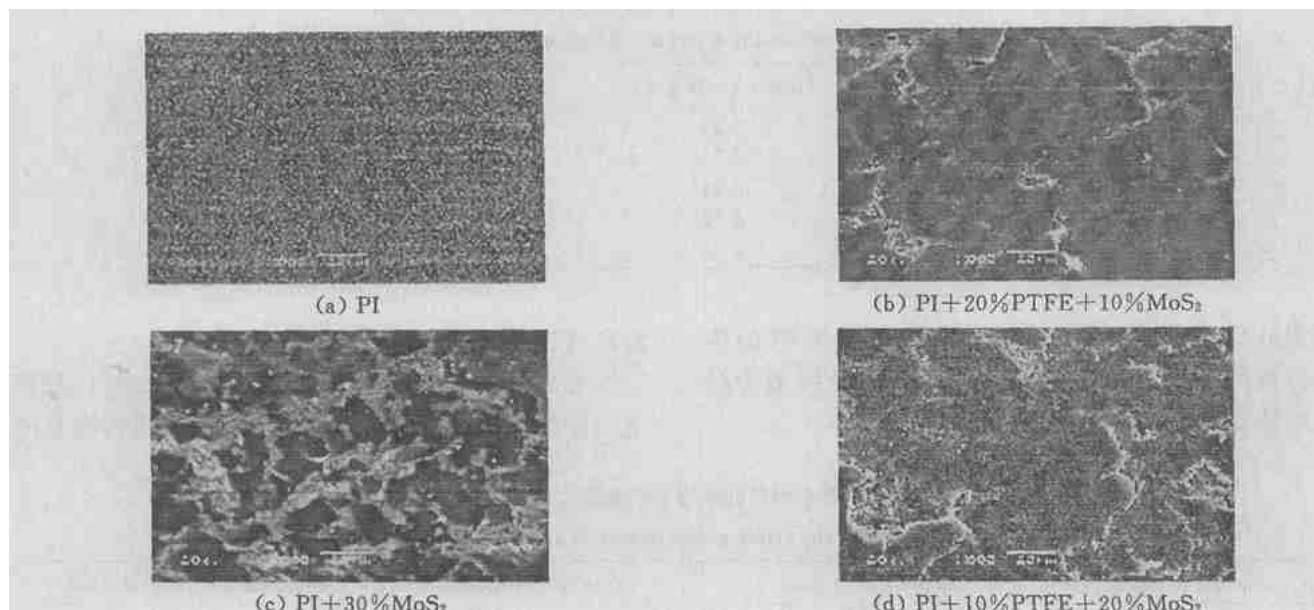


Fig 2 SEM morphology of the worn surfaces of PI composites (800 $\times$)

图2 PI复合材料磨损表面形貌的SEM照片($\times 800$)

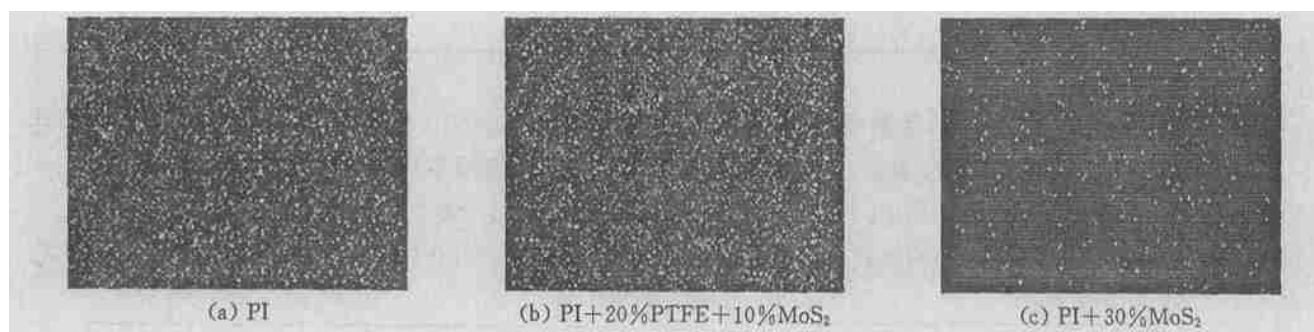


Fig 3 Fe distribution of worn surface of PI composites (250 $\times$)

图3 PI复合材料磨损表面Fe元素面分布($\times 250$)

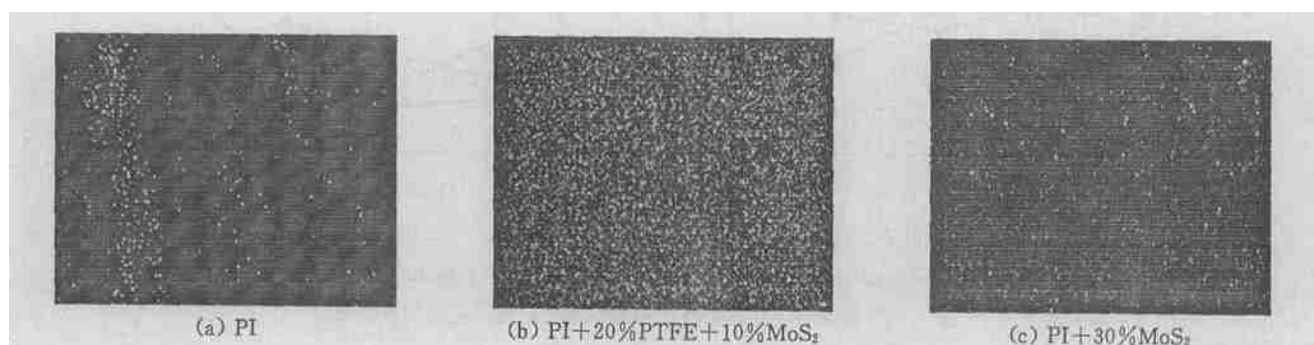


Fig 4 S (C for pure PI) distribution on the counterpart surface against PI composites (250 $\times$)

图4 PI复合材料偶件表面S元素(纯PI为C元素)的面分布($\times 250$)

PI 复合材料磨损表面形貌以及复合材料磨损表面和偶件磨损表面典型元素面分布 SEM 照片。可以看出, 纯 PI 材料磨损表面存在较深的犁沟和明显的塑性变形[见图 2(a)], 磨损表面存在大量 Fe 元素[见图 3(a)], 这说明偶件表面材料在摩擦过程中向 PI 复合材料磨损表面发生转移; 相应的偶件磨损表面存在少量分布不均匀的 C 元素[见图 4(a)], 这说明 PI 难以在偶件表面形成均匀的转移膜, 故其摩擦系数和磨损率均较大[见表 2]。PI+ 20%PTFE+ 10%MoS₂ 复合材料磨损表面则较为光滑, 仅呈现轻微剥落和犁沟迹象[见图 2(b)], 其磨损表面同样分布着较多的 Fe 元素[见图 3(b)], 相应的偶件磨损表面存在分布均匀的 S 元素[见图 4(b)], 说明 PI+ 20%PTFE+ 10%MoS₂ 复合材料容易在偶件表面形成厚度适中且分布较均匀的转移膜, 结果使得复合材料-金属表面之间的摩擦转化为复合材料-复合材料转移膜之间的摩擦, 从而使得摩擦系数和磨损率降低(见表 2)。与此同时, PI+ 30%MoS₂ 复合材料磨损表面仅存在少量犁沟和轻微塑性变形迹象[见图 2(c)], Fe 元素含量很低[见图 3(c)], 相应的偶件磨损表面 S 元素含量亦较低[见图 4(c)]。据此可知, PI+ 30%MoS₂ 复合材料在偶件表面形成的转移膜虽然很薄, 但该转移膜可有效阻止复合材料同偶件表面的直接接触及摩擦副表面材料的相互转移, 因此该复合材料表现出良好的减摩和抗磨性能[表 2]。而 PI+ 10%PTFE+ 20%MoS₂ 复合材料磨损表面呈现较为严重的剥落及塑性变形迹象[见图 2(d)], 相应的偶件磨损表面元素面分布分析结果表明该种复合材料难以在偶件磨损表面形成转移膜, 这同其较高的摩擦系数和磨损率相一致。

综上所述, PI 复合材料的摩擦磨损性能同其在偶件磨损表面形成的转移膜的性质密切相关, PI 复合材料在偶件表面形成的转移膜并非越厚越好; 当转移膜厚度适当且分布较均匀时, 复合材料的减摩抗磨性能良好。

3 结论

a PTFE 作为填充相可以降低 PI 的摩擦系数和磨损率; 当 PI 复合材料中 PTFE 的体积分数为 30% 时, 相应的 PI-PTFE 复合材料的综合摩擦磨损性能较好。

b PTFE 和 MoS₂ 作为复合填充相可以显著改善 PI 的摩擦磨损性能, 其中 PI+ 30%MoS₂ 复合材料的减摩性能最佳, 其摩擦系数同 PI 的相比降低

了约 50%; 除 PI+ 10%PTFE+ 20%MoS₂ 外, 其它几种复合材料的抗磨性能均明显优于纯 PI, 其中 PI+ 20%PTFE+ 10%MoS₂ 的抗磨性能最佳, 其磨损率比纯 PI 的低 1 个数量级; PI+ 30%MoS₂ 复合材料的综合摩擦磨损性能最佳。

c PI 复合材料的摩擦磨损性能同其在偶件磨损表面形成的转移膜的性质密切相关, 能够在偶件磨损表面形成厚度适当且分布较均匀的转移膜的 PI 复合材料的减摩抗磨性能较好。

参考文献:

- [1] 颜红侠, 黄英, 葛琦, 等. 聚酰亚胺先进复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2002, 30(1): 6-9
Yan H X, Huang Y, Ge Q, et al. Development of advanced PI based composites[J]. New Chemical Materials, 2002, 30(1): 6-9
- [2] 黄丽, 徐定宇, 程红原. 聚酰亚胺复合材料的性能研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(4): 27-29
Huang L, Xu D Y, Cheng H Y. Study on the property of polyimide composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 1999, 26(4): 27-29
- [3] 贾均红, 周惠娣, 高生强, 等. 聚酰亚胺复合材料的摩擦性能及其机理研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(4): 273-276
Jia J H, Zhou H D, Gao S Q, et al. The tribological behavior of carbon fiber reinforced polyimide composites under water lubrication[J]. Tribology, 2002, 22(4): 273-276
- [4] 贾均红, 高生强, 陈建敏, 等. 聚四氟乙烯/碳纤维增强聚酰亚胺复合体系的摩擦学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 183-186
Jia J H, Gao S Q, Chen J M, et al. Tribological properties and wear mechanism of PTFE and carbon fiber reinforced PI composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(2): 183-186
- [5] Cai H, Yan F Y, Xue Q J, et al. Investigation of tribological properties of Al₂O₃/polyimide nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2003, 22(8): 875-882
- [6] 颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕, 等. 纳米 Si₃N₄ 填充聚双马来酰亚胺摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(6): 452-455
Yan H X, Ning R C, Ma X Y, et al. Friction and wear behavior of nanometer Si₃N₄-filled bismaleimide composites[J]. Tribology, 2001, 21(6): 452-455
- [7] Jia J H, Zhou H D, Gao S Q, et al. A comparative investigation of the friction and wear behavior of polyimide composites under dry sliding and water-lubricated condition[J]. Materials Science & Engineering(A), 2003, 356(1-2): 48-53
- [8] 刘功德, 李惠林. 聚丙烯和二硫化钼对超高分子量聚乙烯复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(1): 21-24
Liu G D, Li H L. Effect of polypropylene and molybdenum disulfide on friction and wear behavior of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Tribology, 2004, 24(1): 21-24

Study on the Friction and Wear Properties of Polyimide Composites Filled with Polytetrafluoroethylene and MoS₂

ZHU Min, ZHANG Zhao-zhu, WANG Kun, JIANG Wei

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The friction and wear properties of the polyimide (PI) composites filled with polytetrafluoroethylene (PTFE) and molybdenum disulfide (MoS₂) particulates sliding against GCr15 steel under dry friction condition were studied using an MM-200 ring-on-block friction and wear tester. The worn surfaces of the PI composite blocks and the counterpart steel rings were observed using a scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy. It was found that PTFE and MoS₂ as the fillers contributed to improve the friction and wear behavior of PI. Namely, all the filled PI composites except for PI+ 10% PTFE+ 20% MoS₂ showed much better wear-resistance than the unfilled PI, for example, the PI+ 20% PTFE+ 10% MoS₂ composite registered a wear rate smaller than that of the unfilled PI by 1 order of magnitude, and the filled PI composites had smaller friction coefficients than the unfilled PI as well. Moreover, the PI+ 30% MoS₂ composite showed the best friction-reducing and antiwear behavior among all the composites tested, which indicated that the inorganic and organic complex fillers did not necessarily have synergistic effect in terms of their ability to improve the friction and wear behavior of PI. The improved friction and wear behaviors of the filled PI composites were closely related to the characteristics of their transfer films formed on the counterpart steel surface. The composites capable of forming the transfer film with proper thickness and even distribution had better friction and wear behaviors.

Key words: PTFE; MoS₂; polyimide composite; friction and wear behavior

Author: ZHANG Zhao-zhu, male, born in 1965, Ph. D., Research Professor, e-mail: zzzhang@ns.lzb.ac.cn