

多孔聚合物自润滑复合材料的摩擦学研究进展

李 宋^{1,2},曲春辉^{1,2},邵明超^{1,2},王 超²,王齐华^{2*},王廷梅²

(1. 中国科学院大学,北京 100049;2. 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,兰州 730000)

摘要:多孔聚合物自润滑复合材料作为一种新型功能材料,具有良好的机械性能和优越的自润滑性,在航空航天、石油化工和机械工程等领域受到了广泛关注。利用常态下材料孔结构存储润滑油脂,工作状态下润滑油渗出形成连续稳定的润滑转移膜,可以起到减摩耐磨作用。本文主要介绍了聚酰亚胺(PI)、聚醚醚酮(PEEK)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)等自润滑材料在摩擦学上的最新研究进展,提出了当前多孔聚合物自润滑材料面临的问题,并对自润滑复合材料的发展趋势作了展望。

关键词:多孔聚合物;自润滑材料;摩擦;磨损

摩擦磨损在人类生产生活中随处可见,同时也是机械零件失效和能源耗损的主要原因^[1~3]。为使能源、资源得到充分利用,聚合物复合材料受到了极大的关注,特别是自润滑材料。大部分聚合物自润滑材料通过添加固体润滑剂,如石墨^[4]、二硫化钼^[5]、聚四氟乙烯^[6](PTFE)等改善摩擦性能,但在特殊工况下(如真空、化学腐蚀、高温高压以及强辐射等),这些材料的摩擦学性能会下降,使用寿命缩短。

为改善聚合物材料在特殊条件的摩擦磨损性能,研究人员提出多孔聚合物自润滑复合材料的概念。这种材料因具有优越的自润滑性、高韧性、高耐热性和延时性等特性而被广泛应用于航空航天、石油化工和机械工程等领域。多孔聚合物自润滑材料包含丰富的孔结构,孔隙可以存储润滑油脂(如离子液体^[7]、通用锂基脂^[8]、硅油^[9]等)。工作状态下,由于摩擦热、离心力和压力耦合作用,储存在孔道内的润滑油脂连续渗出,形成稳定的润滑油转移膜,避免摩擦副的直接接触,从而延长材料使用寿命。

本文综述了当前广泛研究的几种多孔聚合物自润滑复合材料,从基体材料、孔隙率、含油率和油保持率等方面研究了材料的摩擦性能;从人体软骨和汗腺等仿生学角度出发,分析了多孔聚合物自润滑材料的应用,提出了当前研究面临的一些关键性问题,展望了多孔聚合物自润滑材料的发展方向,以期对苛刻条件下摩擦学研究的发展有所裨益。

1 多孔聚合物自润滑复合材料研究现状

聚酰亚胺(PI)、聚醚醚酮(PEEK)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)等具有高强度、耐高温等特性,适合做多孔骨架材料,在摩擦学领域受到广泛关注。

1.1 多孔 PI 自润滑复合材料

含油率、润滑油脂种类、造孔剂含量和孔隙率是影响多孔聚合物自润滑材料摩擦磨损性能的主要因素,大量科研人员探究这些因素对多孔 PI 自润滑材料的影响。王廷梅等^[10]研究了多孔 PI 薄膜摩擦磨损性能与含油率的关系,结果表明,材料寿命随着薄膜含油率的增长而延长,含油率达到 40.6%时,具有最

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.011
收稿:2017-11-03;修回:2018-06-19;
基金项目:精密转动和传动机构长寿命技术北京市重点实验室开放基金课题资助(BZ0388201701),国家自然科学基金航天联合基金(U1637205);
作者简介:李宋(1992-),男,硕士研究生,主要从事聚合物复合材料摩擦学相关研究。E-mail: lisong@licp.cas.cn;
* 通讯联系人:王齐华(1968-),男,研究员,博导,主要从事的研究领域包括复合材料摩擦学、空间环境材料失效行为和机理研究以及苛刻条件下的润滑材料和密封技术研究。E-mail: wangqh@licp.cas.cn.

佳的摩擦磨损性能。润滑油脂的不断改善对多孔材料在摩擦学上的发展也尤为重要,因此他们^[11]还制备了含三种不同润滑油(M1、M1001 和 P200)的多孔 PI 材料,结果表明,含 P200 润滑油的多孔 PI 复合材料摩擦系数最低。多孔聚合物自润滑材料能在某些极端条件(贫油、质子辐射等)下工作时,润滑油脂发挥重要的作用。Lv 等^[12]在多孔 PI 中填充氯化苯甲基硅油(CPSO),在质子辐射环境中,CPSO/PI 复合材料的摩擦系数和磨损率具有高稳定性。其优良的摩擦学性能主要是由于储存在孔隙中的润滑油在摩擦力的作用下蠕变到材料的表面,进而不断修复由质子照射引起的损伤。

造孔剂含量影响多孔材料的孔隙率,进而影响材料的摩擦学性能。Jia 等^[13]研究了材料的摩擦性能与造孔剂含量的相关性。结果表明,一定范围内,随造孔剂含量的增加,摩擦系数和磨损率大幅降低,当含量为 8% 时具有最优的摩擦性能。随着造孔剂含量的持续增加,材料的含油量增加,但油保持率下降。因此,周宁宁、黄占凯等^[14,15]将碳纳米管引入到多孔 PI 中,孔隙率、含油率和油保持率都有较大的提高,摩擦磨损性能得到进一步改善。Zhang 等^[16]率先采用化学改性方法提高了多孔聚酰亚胺自润滑复合材料的油保持率,为后续工作者提供了一种新的提高材料摩擦学性能的方法。Wang 等^[17]利用不同孔隙率的 PI 挡油环,研究含油、供油方式与摩擦性能的关系,结果表明,随着孔隙率的增加,含油率和供油量增加,同时,得到更好的保油减溢特性。相比于致密的 PI 挡油环,多孔挡油环在贫油润滑条件能够更稳定提供润滑油,提高工件使用寿命,最大化地降低摩擦磨损。

1.2 多孔 PEEK 自润滑复合材料

PEEK 是一种常用的摩擦材料,纤维强化^[18]、无机纳米颗粒填充^[19]和有机涂层^[20]等方法被用来改善 PEEK 复合材料的摩擦性能。同时,以 PEEK 为基体的多孔聚合物自润滑材料在摩擦学领域也取得了一定的进展^[21]。

汪怀远等^[22]制备的常规多孔 PEEK 自润滑材料表现出良好的成效,相对于纯 PEEK 和经典的碳纤维(CF)/PEEK 复合材料,耐磨性分别提高了 1245 倍和 32 倍。为了优化多孔聚合物自润滑材料的设计,他们^[23,24]还利用有限元分析法分析了孔隙率的影响,通过模拟实验优化孔结构设计。其中,模拟实验结果与真实实验结果误差值小于 10%。该课题组^[25,26]还从仿生学的角度制备了多级孔活性碳纤维(ACF)/PTFE/PEEK 和 CF/PTFE/PEEK 两种复合材料,相对于经典 CF/PEEK 复合材料,摩擦系数分别减少 86% 和降低 9 倍,而耐磨性分别提高 16 倍和 25 倍。

Zhu 等^[27]用高热稳定性、低熔点的离子液体取代通用锂润滑脂,使多孔 PEEK 自润滑材料的摩擦系数和磨损率分别降低至 0.0197 和 $4.145 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{Nm}$,与通用锂润滑脂相比,摩擦系数和磨损率分别降低 9.7 倍和 2.4 倍。

1.3 多孔 UHMWPE 自润滑复合材料

探究造孔剂含量的同时,其种类和尺寸对摩擦性能的影响同样不能忽略。Wu 等^[28]以 NaCl 为造孔剂,制备了多孔 UHMWPE 自润滑材料。结果表明,水润滑条件下当 NaCl 含量为 10.6mg 时,材料的磨损量最小,比致密 UHMWPE 的损耗降低 43%。唐慧霞等^[29]以特定尺寸的 NaCl 和蔗糖为造孔剂,制备出多孔 UHMWPE 材料。研究发现,该材料在贫油润滑时,表现出优异的耐摩擦磨损性能,随着孔隙率的增大(30%~50%),其摩擦系数逐渐减小。

魏佳平等^[30]从机械应用角度制备多孔 UHMWPE 润滑材料,并研究其摩擦性能。结果显示,在工作状态下能够稳定地对机械摩擦副进行持续供油,实用性好,延长了设备的使用寿命。陈凯等^[31]从仿生应用角度制备多孔 UHMWPE 多层仿生关节软骨,研究表明,其结构和功能与天然关节软骨类似,且各层之间结合能力大,不易磨损松动、界面润滑性好,解决了人工关节易磨损松动的难题。

1.4 其它多孔聚合物自润滑复合材料研究现状

由于孔隙的存在会影响基体耐冲击性和强度,润滑油脂会破坏基体的连续性,因此新型基体的研究成为当前热点。Pan 等^[32]在 SiOC 基体中填充氮化硼(BN),1200℃ 下,复合材料在较高的载荷和较低的线速度下摩擦系数和磨损率都非常低。Li 等^[33]以环氧树脂为基体,填充含润滑油的聚砜(PSF)多孔微

胶囊,极大地降低了摩擦系数和磨损率。Zhu 等^[34]以聚苯硫醚(PPS)/PTFE 复合材料为基体,填充微孔 NaCl 和介孔 TiO_2 晶须,结果发现,30%(wt)NaCl 和 7%(wt) TiO_2 晶须填充的材料摩擦系数最低,相比于纯 PPS,复合材料摩擦系数降低 6.45×10^3 倍。汪怀远等^[35]利用沸石改性多孔 PPS,1%(wt)沸石使材料的摩擦系数和磨损率最低,分别为 0.024 和 $1.79 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 。

2 存在的问题

多孔聚合物自润滑材料凭借良好的耐摩擦磨损性能,具有广泛的应用前景,但当前研究中仍存在一些关键问题制约其进一步发展:

(1)多孔聚合物自润滑材料孔隙率的研究工作体系较为分散且不连续,微孔结构(孔径大小、致密性、贯通性等)与摩擦学关系的研究十分缺乏,无法准确控制孔隙位置和分布;

(2)多孔聚合物自润滑材料可延长使用寿命,但未能建立摩擦功与润滑油脂析出量的函数方程,无法定量地估算材料服役寿命;

(3)多孔聚合物自润滑材料的研究大多受限于孔结构设计,然而新型孔结构研究匮乏,亟待提出更多的新型设计思路。

3 结束语

纵观当前研究现状,多孔聚合物自润滑复合材料的研究取得了一定的进步,凭借自身良好的机械性能和优越的自润滑性,被广泛应用于抗磨、减阻等摩擦学领域。此外,通过对前人成果的总结,发现研究人员大多从摩擦与润滑的角度来降低摩擦副的磨损行为;通过不同基体材料研究孔隙率、含油率和油保持率与材料的摩擦性能关系密切。但是,当前研究中仍存在许多亟待解决的问题,如摩擦磨损机理的研究尚处于摸索阶段、结构-力学-润滑脂的耦合关系尚不明确、有限元分析方法优化多孔材料的设计存在不足。同时,极端条件下新材料的应用还有待继续开发。研究人员应在继续传统摩擦学设计的同时,转变设计思路,以期获得应用更广泛、性能更优异的多孔聚合物自润滑材料。

参考文献:

- [1] 张森,石军,王九龙. 航天器工程, 2010, 19(4): 41~46.
- [2] Sathyan K, Gopinath K, Lee S H, Hsu H Y. Tribol T, 2012, 55(4): 503~511.
- [3] Bao Y, Becker T C, Hamaguchi H. Earthq Eng Struct D, 2017, 46(5): 715~732.
- [4] Kumar S S, Kanagaraj G. Arab J Sci Eng, 2016, 41(11): 4347~ 4357.
- [5] Lin Q M, Mao W Z, Yang F. Polym Mater Sci Eng, 2016, 32(11): 51~57.
- [6] Lin Q, Luo W, Zhou S T, Zou H W, Liang M. J Polym Eng, 2017, 37(3): 227~237.
- [7] Wang G G, Zhao Y J, Shu Z Y, Wu H, Xia Y Q. China Pet Process Pe, 2016, 46(4): 78~82.
- [8] Wang H Y, Wang G Y, Zhang S, Yang S H, Zhu Y J. J Thermoplast Compos Mater, 2014, 27: 82~92.
- [9] Sun X. CN, 104771957-A. 2015.
- [10] 邱优香,王齐华,王超,王廷梅. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 480~485.
- [11] 邱优香,王齐华,王超,王廷梅. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 538~543.
- [12] Lv M, Wang C, Wang Q H, Wang T M, Liang Y M. RSC Adv, 2015, 5(66): 53543~53549.
- [13] Jia Z N, Yan Y H, Wang W Z. Ind Lubr Tribol, 2017, 69(2): 88~94.
- [14] Zhou N N, Qing T, Zhang S H, Qu J J, Huang Z K. Lubr Eng, 2017, 42(2): 120~123.
- [15] 黄占凯. 碳纳米管填充聚合物多孔含油材料摩擦学性能研究. 黑龙江: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2015.
- [16] Zhang D, Wang T M, Wang Q H, Wang C. J Appl Polym Sci, 2017, 134(29).
- [17] Wang J Q, Zhao H J, Huang W, Wang X L. Wear, 2017, 380~381: 52~58.
- [18] Guo L H, Qi H M, Zhang G, Wang T M, Wang Q H. Composites Part A, 2017, 97: 19~30.
- [19] Rodriguez V, Sukumaran J, Schlarb A K Tribol Int, 2016, 103: 45~57.

- [20] Mohammed A S, Fareed M I. *Wear*, 2016, 364: 154~162.
- [21] Wang H Y, Zhang S, Wang G Y, Yang S H, Zhu Y J. *Wear*, 2013, 297(1/2): 736~741.
- [22] 汪怀远, 张帅, 汪桂英, 朱艳吉, 杨淑慧. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(9): 137~140.
- [23] Wang H Y, Liu D J, Yan L, Wang C, Yang S H, Zhu Y J. *Tribol Int*, 2014, 77: 43~49.
- [24] Wang H Y, Li M L, Liu D J, Zhao Y M, Zhu Y J. *J Mater Sci*, 2016, 51 (8): 3917~3927.
- [25] 汪怀远, 林珊, 张帅, 杨淑慧, 朱艳吉. *材料工程*, 2014, 6: 137~140.
- [26] 汪怀远, 林珊, 王宝辉, 杨淑慧, 闫雷, 王超. *高分子材料科学与工程*, 29(10): 128~132.
- [27] Zhu Y J, Lin S, Wang H Y, Liu D J. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(21).
- [28] Wu G, Zhao C H, Qin H L, Zhao X Z. *Adv Mater Res*, 2011, 651~654.
- [29] 唐慧霞. 具有多孔结构的超高分子量聚乙烯摩擦学性能的研究. 江苏: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2015.
- [30] 魏佳平, 郑志武, 赵联春. CN, 105695053-A. 2016.
- [31] 陈凯, 张德坤, 杨雪晖, 崔灿, 王庆良, 葛世荣. CN, 105288751-A. 2016.
- [32] Pan J M, Yan X H, Cheng X N, Xu D, Lu Q B. *Ceram Int*, 2015, 41(8): 10102~10109.
- [33] Li H Y, Wang Q, Li M L, Cui Y X, Zhu Y J, Wang B H, Wang H Y. *J Microencapsulation*, 2016, 33(3): 286~291.
- [34] Zhu Y J, Wang H Y, Wang G Y, Zhang S, Yang S H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(4): 2321~2327.
- [35] Wang H Y, Wang G Y, Zhang S, Yang S H, Zhu Y J. *J Thermoplast Compos Mater*, 2014, 27: 78~92.

Research Progress in Tribology of Porous Polymer Self-lubricating Composites

LI Song^{1,2}, QU Chun-hui^{1,2}, SHAO Ming-chao^{1,2}, WANG Chao²,
WANG Qi-hua^{2*}, WANG Ting-mei²

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 2. *State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Porous polymer self-lubricating composites are a new kind of functional materials with excellent properties, such as outstanding mechanical properties and admirable self-lubricating performance, and have received the widespread attention in the aviation and aerospace, petrochemical industry and mechanical engineering. Lubricating oils can be stored by the pore structures, and then squeezed out from the pores to the contact surface to produce the lubricating film continuously and steadily, which plays a role in decreasing the friction and wear. In this mini-review, the latest research progress in tribology of porous self-lubrication polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK) and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), etc, was introduced, and the current problems were summarized and the prospective of materials was exhibited.

Key words: Porous polymer; Self-lubricating materials; Friction; Wear