

耐热性高聚物基自润滑复合材料的研究进展

颜红侠, 宁荣昌, 马晓燕

(西北工业大学化学工程系, 西安 710072)

摘要:综述了聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚酰亚胺等几类耐热性高聚物基自润滑复合材料的近期发展概况, 并提出了今后研究高聚物基自润滑复合材料值得注意的几个问题。

关键词:耐热性高聚物; 自润滑复合材料; 摩擦; 磨损

前言

以耐热性高聚物为基体的自润滑复合材料, 与金属材料相比, 具有化学性质稳定、抗腐蚀能力强、消声减震效果显著、维修保养方便等优点。这类材料通常以耐热性好、本身具有一定自润滑能力的高聚物作为基体, 向其中加入一种或多种固体润滑剂及其它改性增强剂而制成, 可以用来制作耐磨减摩的零部件(如轴承、齿轮、活塞环和滑动导轨等), 在航空、航天、机械、电子等领域作为摩擦件广泛使用^[1,2]。本文对常用的几类耐热性高聚物基自润滑复合材料的研究状况分别加以综述。

1 聚四氟乙烯自润滑复合材料

聚四氟乙烯(PTFE)是研究较早的耐热性聚合物, 由于分子结构规整, 使其分子轮廓光滑, 它的静摩擦系数可达 0.04, 是已知的可实用的滑动材料中摩擦系数最小的。当 PTFE 与其它物体对摩时, 由于 PTFE 大分子容易被拉出结晶区, 因而在摩擦之初就向对摩面转移, 以库伦力和范德华力在对摩面上形成一层 20nm~30nm 厚的薄膜, 这层薄膜的大分子按滑动方向高度取向, 从而使摩擦系数很低。另外, 在摩擦过程中还会发生摩擦化学反应, 这种反应和 PTFE 的分子结构影响了转移膜的生成及其完整性^[3]。由于 PTFE 的表面能极低, 其转移膜在对摩面上的附着性较差, 导致 PTFE 做摩擦材料时具有严重的磨损。同时, 由于 PTFE 的弹性模量小, 线膨胀系数大, 承载能力低, 使其作为摩擦件使用受到了限制。

为了改善 PTFE 的耐磨性, 许多学者进行了卓有成效的研究工作^[4~6]。除了通过碱金属溶液处理、辉光放电以及等离子体表面改性等技术对 PTFE 进行表面改性处理之外, 还可以向 PTFE 内填充纤维、无机粉末(如 CuO、Pb₃O₄、MoS₂、TiO₂、石墨、云母、青铜粉等)和有机高分子(超高分子量聚乙烯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、环氧树脂等)填料。在商品化的 PTFE 基复合材料中, 填料的含量一般为 15%~25%。但是, 也有研究发现以石墨、碳纤维、玻璃纤维和青铜粉填充的 PTFE 基复合材料与碳钢对摩时发现, 填料的含量增加到 40%时减磨效果最好^[7]。这些填料的加入, 除了提高了 PTFE 的

作者简介:颜红侠(1967—), 女, 讲师, 1991年毕业于青岛化工学院精细化工专业, 同年分配到陕西化工总厂工作。1994年至今在西北工业大学任教, 获得高分子材料硕士学位。目前主要从事精细和功能高分子材料的合成及应用研究, 已发表论文 6 篇。

耐磨性以外,还可以提高其硬度和刚度,使制品具有良好的抗蠕变性和尺寸稳定性。杨文光等^[8]以碳纤维增强 PTFE 制成自润滑轴承,这种轴承自润滑性好($\mu=0.17\sim0.24$),耐磨性高,而且具有优良的防污染性和防腐蚀性,能把灰尘、金属等微粒包容于 PTFE 的界面以下,减少了对摩擦副之间的磨损。Zhang 等人^[9]研究了以稀土化合物(CeO_2 、 CeF_3 和 La_2O_3)填充 PTFE 复合材料,发现这些化合物能使 PTFE 的耐磨性显著提高。还有人将云母、滑石粉和合成树脂添加到 PTFE 中制成能在水中使用的非黑色轴承。

Thierry 等^[10]将电子辐射后的四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物(FEP)与 PTFE 混合,在氮气中通过高温烧结制成自润滑复合材料。研究表明:当 FEP 的填充量分别为 35%和 50%时,对应的复合材料的摩擦系数各为 0.09 和 0.11,均低于纯 PTFE 的摩擦系数;当滑动速度分别为 0.01m/s 和 0.05m/s 时,复合材料的磨损率各为 $8.6\times10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$ 和 $7.7\times10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$,均远远低于纯 PTFE 的磨损率(各为 $0.43\times10^{-3}\text{mm}^3/\text{Nm}$ 和 $1.2\times10^{-3}\text{mm}^3/\text{Nm}$);与硬颗粒填充的 PTFE 复合材料相比,没有刻蚀对磨面的副作用。

总之,聚四氟乙烯自润滑复合材料具有较优异的摩擦磨损性能,因而它的应用范围比较广泛,可以作为轴承、导轨、滚动轴承保持架、活塞环和叶片等。需要指出的是,通常所说的 PTFE 的摩擦系数为 0.04,是指 PTFE 自摩擦时,而且是在新打磨的表面上以低于 0.011m/s 的速度进行滑移时才能获得的。在 0.5m/s~4m/s 的速度范围内,PTFE 的摩擦系数为 0.2 左右,并不低。另外,PTFE 基自润滑复合材料与金属相比,存在线膨胀系数较大、导热性较差的缺陷。

2 聚醚醚酮自润滑复合材料

聚醚醚酮(PEEK)是 80 年代初由 ICI 公司开发出来的一种高性能热塑性高聚物^[11],具有良好的机械性能、抗化学腐蚀性和抗辐射性,显著的热稳定性和耐磨性。作为一种耐磨减摩材料,PEEK 正逐渐取代传统的金属材料,它可以在无润滑、低速高载下或在液体、固体粉尘污染等恶劣环境下使用。因而,关于 PEEK 及其复合材料的研究越来越受到人们的重视^[12~14]。

章明秋等^[15,16]从 PEEK 在无润滑滑动条件下磨损而产生磨屑入手,运用分形几何方法定量描述了不同磨屑的形态,研究了磨屑的形态与磨损率之间的关系。结果表明,PEEK 的磨屑具有分形特征,其分形维数与载荷的关系对应于磨损率与载荷的关系,能够反映 PEEK 磨损机制的变化。在给定的试验条件下,随着载荷的增大,PEEK 的磨损机制从粘着磨损为主伴随着疲劳-剥层磨损,进而转变为热塑性流动磨损。在常温下,当滑动速度为 1m/s,载荷在 1MPa~4MPa 之间时,PEEK 的磨损率为 $9\times10^{-6}\text{mm}^3/\text{Nm}$,摩擦系数为 0.303;当载荷超过 4MPa 后,PEEK 的磨损率急剧上升,摩擦系数则基本不变,大致在 0.303~0.482 之间。这些数据为研究 PEEK 自润滑复合材料提供有效的参考价值。

Briscoe 等^[17]研究了 PTFE 填充 PEEK 的摩擦磨损性能。发现 PTFE 能有效降低 PEEK 的摩擦,但抗磨性和机械强度有少量的损失,为了达到强度与摩擦性能的统一,以填充 10%的 PTFE 为宜。Häger 等^[18]以 PTFE、石墨和碳纤维填充 PEEK 制成耐高温轴承。研究了不同填料及其含量对复合材料摩擦磨损性能的影响,确定了材料的比磨损率与工作极限 p_v 值的关系。结果表明,碳纤维的加入会使材料的摩擦系数增大,而以 15%(wt) PTFE 和 15%(wt)石墨填充的 PEEK 自润滑复合材料可作为在高于 150℃下工作的滑动轴承的首选材料。另外,Zhang 等^[19]用等离子体对 PEEK 及其以 PTFE、石墨和碳纤维增强的复合材料进行处理,改善了它们的摩擦学性能,尤其是 PEEK 的摩擦学

性能显著提高,摩擦系数由 0.42 下降到 0.23,比磨损率由 10^{-5} 下降到 10^{-6} (mm^3/Nm)。

还有许多学者研究了填充不同无机粉末对 PEEK 摩擦磨损性能的影响。Bahadur 等^[20~21]报道了多种铜粉化合物填充 PEEK 的摩擦磨损行为,揭示出 CuS 和 CuF_2 能有效地降低 PEEK 与钢对摩时的磨损。Wang 等^[22]研究了由纳米级 Si_3N_4 填充的 PEEK 复合材料。发现 Si_3N_4 能降低 PEEK 的摩擦系数和磨损率。其原因是在摩擦过程中一部分 Si_3N_4 被氧化为 SiO_2 ,改善了转移膜的特征,形成了连续致密的转移膜。而另一部分 Si_3N_4 则在各种力的综合作用下嵌入高聚物表面,使高聚物表面变成了粒子增强型材料。还有的以无机粉末 CuS 和有机粉末 PTFE 同时填充 PEEK^[2]。很明显, CuS 的加入提高了复合材料的耐磨性,虽然摩擦系数略有升高,但可以通过 PTFE 加入来补偿。这样,在摩擦过程中会发生多种摩擦化学反应,对摩面上 FeF_2 、 FeSO_4 和 FeS 等化合物的生成增加了转移膜与对摩面的结合强度,使得复合材料的摩擦磨损性能均优于纯 PEEK 的摩擦磨损性能。

此外,还有用各种纤维^[23]、热致液晶聚合物^[24]增强的 PEEK 复合材料,研究了试验温度、纤维的种类和对摩面的粗糙度对复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,随着试验温度的升高,复合材料的磨损率升高,而摩擦系数下降;碳纤维比玻璃纤维对摩擦磨损性能的影响更加有益;表面粗糙度对复合材料磨损率的影响比对纯基体的影响要小。热致液晶聚合物的加入使 PEEK 的耐热性更好,所制的复合材料可以在 250°C 下作为摩擦件长期使用。

总之,PEEK 是继 PTFE 后又一类倍受欢迎的耐磨减摩材料,与 PTFE 相比,它的承载能力和耐磨性有了很大的提高,温度对其摩擦磨损性能即机械性能影响不大。这类自润滑复合材料可用于制作飞机上的耐热、耐有机溶剂的连接件,汽车轴承支架、活塞密封、发动机的传动装置,精密电子设备等零部件。但由于 PEEK 本身的价格高且成型加工困难,在普通的工程应用中受到了很大的限制。

3 聚苯硫醚自润滑复合材料

聚苯硫醚(PPS)是目前生产规模最大的一种耐高温热塑性高聚物。它的化学性质稳定,耐腐蚀性强,能在 200°C 以下耐酸、碱及各种溶剂。PPS 具有优良的自润滑性和耐磨性,又比 PTFE 的尺寸稳定性和机械性能好。尤其是其优异的导热性能(为一般高聚物的 5 倍),使其摩擦温升较低,与金属对磨几年无腐蚀作用。另外,PPS 还具有良好的粘结性,对无机物的粘结性良好,能改善填料与基体的结合强度,使得复合材料的相界面结构发生了很大的变化。

PPS 自润滑复合材料多数是粒子增强型。常用的粒子有 Al_2O_3 、 CuO 、 CuS 、 CuF_2 、 PbS 、 Ag_2S 和 PTFE 等。

路新春等^[25]研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PTFE} + (\text{PPS})$ 复合材料的滑动摩擦磨损性能。结果表明,适量 Al_2O_3 的弥散可以明显提高复合材料的耐磨性; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PTFE} + \text{PPS}$ 复合材料的耐磨性远比 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{PTFE}$ 复合材料的耐磨性好,而二者的摩擦系数几乎相同,是一种良好的减磨抗磨材料。这类复合材料的磨损机制主要是粘着磨损、犁削磨损和塑性流动磨损。另有人发现适量 Al_2O_3 与 PTFE + PPS 组成的复合材料具有优良的耐磨粒磨损性和良好的减粘脱土性。定量 Al_2O_3 的分散程度和 PTFE 的颗粒大小对提高蒸馏水在这种复合材料表面上的接触角非常有效,从而使复合材料抗土壤的粘着性能提高。

Yu 等^[26]分别以 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的陶瓷颗粒 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 和 Cr_3C_2 填充 PPS,用模压成型方法制成了多种 PPS 基复合材料,并研究了材料的硬度与其摩擦磨损性能的关系。结果发现,这几种陶瓷颗

粒均可使 PPS 的硬度增加,但 SiC、Si₃N₄ 和 Cr₃C₂ 的加入使 PPS 的耐磨性增加,而 Al₂O₃ 的加入却使 PPS 的耐磨性略有下降。这是因为颗粒的存在促使 PPS 在摩擦过程中分解,产生的化合物(FeS 和 FeSO₄ 等)增加了转移膜与对磨面之间的结合强度而使复合材料的耐磨性提高,但 Al₂O₃ 对对磨面有严重的刻蚀作用,破坏了转移膜,从而使 Al₂O₃+PPS 复合材料的磨损率略低于 PPS 的磨损率。另外还发现除了 Si₃N₄ 以外,其余颗粒均使 PPS 的摩擦系数增大,原因在于 Si₃N₄ 在摩擦过程中生成了 SiO₂,从而使摩擦系数下降。

Zhao 等^[27]研究了以 Ag₂S 或 PbTe 填充 PPS,发现 Ag₂S 可使 PPS 的磨损率降低,而 PbTe 却使 PPS 的磨损率增大。当 Ag₂S 的填充量为 20%~30%(vol)时,复合材料的磨损率最小,填充量再增多,会使复合材料变脆。XPS 分析表明,在摩擦过程中,Ag₂S 可与对磨面上的 Fe 发生化学反应,而 PbTe 则不能。这样,Ag₂S+PPS 在对磨面上形成的转移膜连续、致密且牢固,而 PbTe+PPS 形成的转移膜则稀少。另外,还发现 Ag₂S 可使 PPS 的摩擦系数由 0.43 下降至 0.36,而 PbTe 的效果更明显,可降到 0.28,且 PbTe 的填充量越多,效果越好。

总之,不同的颗粒对 PPS 的摩擦磨损性能的影响有所差异。一般来说,能与对磨面发生化学反应的颗粒或者能够促使 PPS 在摩擦过程中分解的颗粒均可使 PPS 的耐磨性提高。另外,以聚四氟乙烯、PbO 和石墨为填充剂的 PPS 复合材料具有很好的耐磨性,特别是在摇摆运动与微振动下更为优良。这是因为填充料中的固体润滑剂,在运动之初首先转移到对磨件表面上,使随后的滑动发生在固体润滑剂分子之间。

PPS 复合材料的应用广泛,用于制作原子能、航空航天、汽车工业、医疗器械、运动器械和电子机械等方面的零部件。但是,由于它的熔点过高,使得复合材料的成型困难(模压成型:310℃,18Mpa),在普通摩擦领域中使用很少。近年来,用于制作汽车发动机活塞环、排气循环阀等部件。

4 聚酰亚胺自润滑复合材料

随着尖端技术的迅速发展,对耐磨减摩材料的要求越来越高。例如,要求制作在高温、高速、高真空及辐照环境中工作的摩擦零部件,一般工程高聚物就很难胜任。号称“塑料之王”的 PTFE 综合性能,特别是自润滑性能,确实在工程塑料中是独一无二的。它耐高温的性能虽然相当突出,但在高于 250℃与辐照下就不能应用了。聚酰亚胺(PI)由于分子中具有十分稳定的芳杂环结构单元,使它具有其它高聚物无法比拟的优异性能。耐热性和耐辐照性好,在高温、高真空及辐照下稳定,发挥物少,可以在 260℃的大气中长期使用,短期使用温度可达 460℃;机械强度高,随温度的升高下降缓慢,在 260℃以上,它的抗拉强度随温度的变化比铝还慢;抗蠕变能力强,在较高温度下,它的蠕变速度甚至比铝还小;摩擦性能仅次于 PTFE,在干摩擦下与金属对磨时,可以向对磨面转移,起自润滑作用,并且静摩擦系数与动摩擦系数很接近,防止爬行的能力好。

丛培红等^[28]研究了温度对 PI 摩擦磨损性能的影响,发现 PI 与钢对磨时摩擦系数随温度的升高(18℃~250℃)而不断增大直至最高值,继而快速降低,其值的变化趋势为 0.3~0.65~0.15;在给定的几种温度下,随着滑动时间的延长,摩擦系数一开始就都很快增大到最高值,随后又都急速下降趋于稳定。Fusaro^[29,30]发现 PI 的化学结构不同,其固体润滑膜的摩擦系数和磨损率有所差异,有的摩擦系数小而磨损率大,有的摩擦系数大而磨损率小。他还用氟化石墨对 PI 固体润滑膜进行改性,改性后的润滑膜与钢的粘结强度高、韧性好、摩擦系数小、磨损率低。

PI 虽然可以作为摩擦部件直接使用,但为了获得理想的摩擦磨损性能,人们常用石墨、MoS₂、

WSe 和纤维对其进行改性。如用 15% 的石墨填充 PI, 摩擦系数可降低 10%~20%, 耐磨性得以提高, 但机械强度有所下降。用石墨和纤维填充的 PI 基自润滑复合材料^[31,32], 除了具有优秀的摩擦磨损性能外, 还具有良好的机械性能, 常用来制作耐高温、高真空的自润滑轴承、压缩机活塞环、密封圈和齿轮等。值得一提的是有些 PI, 特别是含有重复酰亚胺基作为主链的 PI, 在真空下或高于 100℃ 的大气中, 表面能形成很薄的剪切层, 使其摩擦系数降低到 0.02。但当有水存在时, 这种能力则会丧失。这是因为水能与链中的酰亚胺基形成氢键, 在摩擦力的作用下将其拉出结晶区而成为支链^[33]。

总之, 聚酰亚胺自润滑复合材料具有耐高温、耐辐照、机械性能好、摩擦学性能优良等特点, 常用做耐高温、高真空的自润滑轴承、压缩机活塞环、密封圈和齿轮等, 在航空、航天等高新技术领域广泛使用。但由于其价格高, 成型困难, 限制了它在普通民用工业领域的应用。

综上所述, PTFE、PEEK、PPS 以及 PI 等高聚物基自润滑复合材料具有非常优异的摩擦磨损性能, 克服了普通聚合物耐热性差的缺陷, 在某些领域可以代替金属材料使用。目前, 关于高聚物基自润滑复合材料的研究还存在以下问题: (1) 对复合材料的微观结构与摩擦磨损性能关系的研究还较欠缺, 现代精密仪器(如原子力显微镜、二次离子质谱仪)的发展为其研究奠定了基础; (2) 有的复合材料在高温下的摩擦磨损模型尚未建立, 有限元分析法可能会提供帮助; (3) 复合材料相界面的物理化学和力学特性对摩擦磨损性能的影响尚未得到重视, 如何实现自润滑复合材料强度与润滑性能的统一是今后研究整体材料的重要方向; (4) 利用固体润滑剂的协同效应和界面改性剂的作用, 可能会赋予材料新的物理和化学性质, 深入研究材料在高温摩擦过程中伴随的物理化学变化, 对揭示高温摩擦学的本质具有重要的指导作用。

参考文献:

- [1] Fusaro R L. Tribology International, 1990, 23(2): 105~122.
- [2] Zhang S W. Tribology International, 1998, 31(1-3): 49~60.
- [3] Gao Jintang, Mao Shaolan, Liu Jinzhu, et al. Wear, 1997, 212: 238~243.
- [4] Zhang Zhaozhu, Shen Weichang, Liu Weimin, et al. Wear, 1996, 196: 164~170.
- [5] Zhang Zhaozhu, Xue Qunji, Liu Weimin, et al. Wear, 1997, 210: 151~156.
- [6] Gong D, Zhang B, Xue Q, et al. Wear, 1990, 137: 25~39.
- [7] 宫德利, 薛群基. 固体润滑, 1990, 2(10): 73~80.
- [8] 杨文光, 柳志荣. 润滑与密封, 1995, 1: 9~13.
- [9] Zhang Zhaozhu, Xue Qunji, Liu Weimin, et al. J App Polym Sci, 1999, 72: 361~369.
- [10] Thierry A, Blanchet, Yih-Lih Peng. Wear, 1998, 214: 186~191.
- [11] Attwood T E, Dawson P C, Freeman J L, et al. Polymer, 1981, 22: 1096~1103.
- [12] Ramachandra S, Ovaert T C. Wear, 1997, 206: 94~99.
- [13] Vande Voort J, Bahadur S. Wear, 1995, 181~183: 212~221.
- [14] Lu Z P, Friedrich K. Wear, 1995, 181~183: 624~631.
- [15] 章明秋, 张志毅等. 摩擦学学报, 1996, 16(30): 226~229.
- [16] 章明秋, Friedrich K. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 90~93.
- [17] Briscoe B J, Yao L, Stolarski T A. Wear, 1986, 108: 357~374.
- [18] Häger A M, Friedrich K. Wear, 1993, 162~164: 649~655.
- [19] Zhang (Ren) H, Häger A M, Friedrich K, et al. Wear, 1995, 181~183: 613~623.
- [20] Bahadur S, Dong D. Wear, 1992, 154: 151~165.
- [21] Bahadur S, Dong D, Anderegg J W. Wear, 1993, 160: 131~138.

- [22] Wang Qihua, Xu Jinfen, Shen Weichang, et al. *Wear*, 1996, 196, 82~86.
- [23] Ovaert T C. *Tribology Transactions*, 1995, 38(1), 27~34.
- [24] Hanchi J, Eiss N S Jr. *Wear*, 1996, 200, 105~121.
- [25] 路新春, 李诗卓. *摩擦学学报*, 1993, 13(2), 97~104.
- [26] Yu Laigui, Bahadur S, Xue Qunji. *Wear*, 1998, 214, 54~63.
- [27] Zhao Q, Bahadur S. *Wear*, 1998, 217, 62~72.
- [28] 丛培红, 李同生, 等. *摩擦学学报*, 1997, 17(3), 220~226.
- [29] Fusaro R L. *ASLE Trans*, 1982, 25(4), 456~477.
- [30] Fusaro R L. *Lubrication Engineering*, 1980, 36(3), 143~153.
- [31] Fusaro R L. *Lubrication Engineering*, 1986, 42(11), 668~675.
- [32] Sliney H E. *Lubrication Engineering*, 1985, 41(10), 592~598.
- [33] Fusaro R L. *Tribology International*, 1990, 23(2), 105~122.

Development in Self-lubricating Composites of Heat-resisting Polymer

YAN Hong-xia, NING Rong-chang, MA Xiao-yan

(*Department of Chemistry Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: We review the recent development in self-lubricating composites of heat-resisting polymer such as PTFE, PEEK, PPS and PI in this paper. Some Suggestions for future study of these self-lubricating composites are proposed as well.

Key words: Heat-resisting polymer; Self-lubricating composites; Friction; Wear

(上接第 17 页)

Preparation and Application of Immobilized Enzymes

LI Yan-feng¹, LI Jun-rong¹, FU Lian-di²

(1. *College of Chemistry & Chemical Engineering, Institute of Materials Science & Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*; 2. *GNERI, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: Enzyme immobilization was considered as one of very promising biotechnology, immobilized enzyme has been widely employed in the biochemistry, biotechnology, bioengineering, biomedical engineering and so on, it would play an important part in the sustainable development of human society. This paper would review the recent progress in the preparations and applications of immobilized enzymes.

Key words: Enzymes; Immobilized enzymes; Enzymatic reaction; Biotechnology; Bioengineering