

不同分子结构聚酰亚胺固体润滑膜的摩擦学性能研究

许晓璐^{1,2}, 赵文轸¹, 宋邦才³

(1.西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2.贵阳学院, 贵阳 550005; 3.河南科技大学, 洛阳 471003)

摘要:制备了均苯型和单醚酞型两种分子结构的PI固体润滑膜,考察了两种PI膜的机械性能及摩擦学特性,研究了磨损机理和转移膜性质。试验结果显示,由于两种PI膜机械性能和摩擦过程中在偶面生成转移膜性质的不同,随摩擦次数的增加,均苯型PI膜摩擦因数不断升高,高载荷下失去润滑性;单醚酞型PI膜摩擦因数缓慢降低,高载荷下仍具有较好的润滑性。单醚酞型PI膜较好的摩擦性能与其分子结构有关系。

关键词:聚酰亚胺;薄膜;摩擦因数

中图分类号: TQ323.7, TB43

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)03-0016-04

Tribological Properties of Polyimide Solid-lubricating Films with Different Structure

XU Xiao-lu^{1,2}, ZHAO Wen-zhen¹, SONG bang-cai³

(1. School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049 China; 2. Guiyang University, Guiyang 550005 China; 3. Henan university of Science & Technology 710003 china)

Abstract: Polyimide solid-lubricating films were prepared on nickel substrate by sintering the corresponding poly precursor dipped coating. The chemical structure of PI, PMDA-ODA and ODA-ODA was varied, The adhesion strength, microhardness, impact strength and toughness of the coating were examined, and the tribological properties were investigated under different sliding speed and load on MM-200 model friction and wear testing machine. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the wear behavior of coating. The result showed that PI films with different structure displayed different friction and wear behavior at the same conditions. ODA-ODA PI as flexible molecular chains showed excellent mechanical and tribological properties, and better lubricating performance at heavy load.

Key words: polyimide; films; friction coefficient

0 引言

在材料中聚酰亚胺(PI)的摩擦性能仅次于聚四氟乙烯,而PI由于分子主链中具有十分稳定的酰亚胺的芳杂环结构,因此使它具有其他高聚物无法比拟的优异性能^[1-2]。

但是,PI膜的分子结构种类较多^[3],不同的分子结构赋予PI不同的性质,美国NASA中心^[4-6]研究了7种不同分子结构的PI固体润滑膜的摩擦行为,发现大致可以分为两类,第1类具有低摩擦因数和低磨损率,第2类具有高摩擦因数和低磨损率,但由于涉及专利,文献没有给出具体的分子结构式。M.R.CHITSAZ-ZADEH^[7]等研究发现PI分子式中带有柔性基团(-O-, -CO-),则具有相对较低的摩擦因数和较好的耐磨性。国外对不同分子

结构的PI膜摩擦性能的研究虽然较全面,但大多以专利形式出现。相比之下,国内研究的大多是分子结构单一,均苯型的PI固体润滑膜,而分子链较柔韧的单醚酞型PI膜的摩擦研究报道几乎没有。文中研究并比较了这两种不同分子结构PI膜的摩擦性能。

1 试验原料及方法

1.1 PI薄膜的制备

(1) 合成PI原料:

PMDA(均苯四甲酸酐):化学纯 含量≥98.5%; ODA(单醚酞):分析纯,含量≥99.2%; ODA(4,4-二氨基二苯醚):化学纯 含量98%; NMP(N,N-二甲基甲酰胺):分析纯 含量≥99.5%。

(2) PAA(聚酰胺酸)的合成:

在通高纯氮气并抽真空的三颈瓶中,于室温下

收稿日期:2004-12-24;修回日期:2005-01-07

作者简介:许晓璐(1977-),女(汉),贵州人,助教,硕士生。

加入一定量的 NMP,按 0.05 mol/L 的反应液浓度配比加入 ODA,在磁力搅拌器上搅拌均匀后一次加入等摩尔的 PMDA (ODPA),反应 12 h 之后粘度趋于稳定,溶液外观呈淡黄色(白色)、粘稠、油状。

(3) PI 薄膜的制备:

将经过预处理的镀 Ni 基材(红外的测定用洗净的载波片)在合成的聚酰胺酸中浸泡 30 min 后,以 0.7 mm/s 的速度匀速拉出,经高温真空干燥箱程序升温至 300 °C。

1.2 试验仪器及方法

(1) PI 膜红外光谱谱图的测定:

仪器:岛津傅立叶红外光谱仪 IRPrestige-21 SHIMADZU;水煮脱膜,吹干备用。

(2) PI 膜硬度的测量:

仪器:SVDM-3 型显微硬度计, MH-5,加载负荷:5 g,保压时间:20 s,将制备的固体润滑膜表面用 1200#金相砂纸打磨,在试样的中心位置每隔 2 mm 打一个点,每个试样打 5 个点,取平均值。

(3) 摩擦试验:

仪器:MM-200 型摩擦磨损试验仪,偶面为 A3 钢圆环(尺寸为 $\phi 40\text{ mm} \times \phi 16\text{ mm}$)打磨至 800#金相砂纸,试验前用丙酮擦洗。成膜基材为 A3 钢镀 Ni 基材(尺寸为 $30\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 7\text{ mm}$),依次打磨到 800#金相砂纸,碱洗,酸刻蚀。摩擦试验机转速 $V=200\text{ r/min}=0.42\text{ m/s}$,大气气氛,室温,在试验中以摩擦因数到达 0.3 或膜破裂作为膜失效判据。

(4) 磨痕表面形貌的分析:

仪器:JEOL 型扫描电子显微镜,将摩擦表面蒸金后做 SEM。

2 试验结果与分析

2.1 试验产物分析

制备的两种分子结构的薄膜红外光谱如图 1 所示,其特征吸收峰和文献值^[3]比较可以确定,制备产物为目标产物 PI。

2.2 物理机械性能

均苯型和单醚酞型 PI 的分子式见图 2, PI 膜的物理机械性能测试结果见表 1。

均苯型 PI 由于分子链中含有较多的芳香环而显刚性,所以链的柔韧性较差,膜较脆,硬度较高,

由于附着力和柔韧性相对较差使其抗冲击强度降低。单醚酞型 PI 分子中醚键相对较多,一方面改善了链的柔韧性,另一方面增长了两亚胺环之间的间距,适当增大了链的旋转自由度,当表面受到载荷作用时,链段可以旋转而不是断裂,所以具有较高的抗冲击强度和柔韧性以及膜基附着力,但硬度稍低于均苯型 PI 膜。

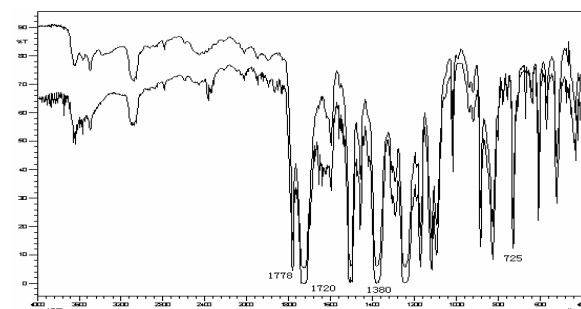
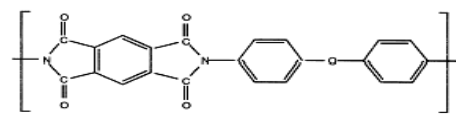
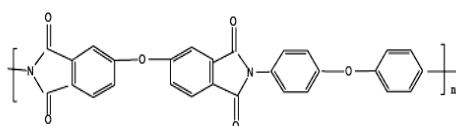


图 1 300 °C 亚胺化 PI 的红外光谱

Fig.1 FT IR spectra of polyimides



(a) 均苯型 PI



(b) 单醚酞型 PI

图 2 PI 分子结构式

Fig.2 chemical structure of PI matrix

表 1 不同分子结构 PI 膜的物理机械性能

PI 分子式	PI 膜基附着力/级	PI 膜柔韧性/mm	硬度 HV _{0.05}	耐冲击强度/kg·cm	PI 膜厚/ μm
PMDA-ODA	2~3	$\phi 3$	38.74	40	15 $\pm$ 3
ODPA-ODA	1	$\phi 1$	34.11	50	12 $\pm$ 3

2.3 摩擦性能

2.3.1 摩擦次数的影响

PI 膜的摩擦特性曲线见图 3, 初始摩擦阶段, 均苯型 PI 膜具有较低的摩擦因数, 随着摩擦次数的

增加,其摩擦因数不断上升,而单醚酞型 PI 膜的摩擦因数缓慢降低。

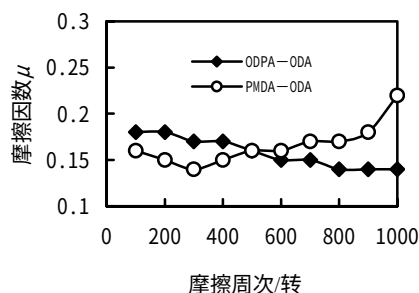


图3 不同分子结构 PI 膜的摩擦特性(N=6 kg)

Fig.3 Variation of friction coefficient of different PI films with sliding speed (N=6 kg)

机理:PI 膜的摩擦特性和 PI 膜本身的机械性能有关,还和在偶面上生成的转移膜性质有关。在摩擦过程中,如果 PI 向偶件表面转移并在其表面形成均匀且同基底结合紧密的转移膜,那么就能够在较长时间内保持低摩擦磨损状态。

单醚酞型 PI 膜硬度较低,初始摩擦阶段,偶面微凸体在较软的膜表面摩擦产生浅而宽的犁沟(图

4(a)),此时摩擦因数较高。随摩擦次数的增加,由于在偶面上转移膜的生成,部分覆盖了微凸体使犁削作用减弱,膜的磨损以粘着磨损为主(图 4(b)),而由粘着磨损产生的片状膜屑又在摩擦过程中向偶面转移,形成和偶面粘结良好,均匀,薄的转移膜(图 4(c)),使摩擦发生在 PI 膜和 PI 转移膜之间,所以摩擦因数不断降低。

均苯型 PI 膜在初始摩擦阶段,由于膜的硬度较高,膜表面呈现轻微的磨粒磨损特征(图 4(d)),具有较低的摩擦因数。随着摩擦次数的增加,膜表面磨损严重,同样摩擦 1 000 转时,膜层开裂(图 4(e)),这是因为均苯型 PI 膜柔韧性差,膜较脆,偶面微凸体犁耕脆性材料表面时容易引起微裂纹的萌生和扩展,最终导致膜层的开裂。观察偶面转移膜形貌,发现转移膜是由脆性磨粒所组成,容易造成集块,表面凸凹不平,和偶面粘结不良(图 4(f)),在摩擦过程中部分越集越硬,部分脱落,因此转移膜虽然形成但不能起到减摩作用,反而加重摩擦磨损,使薄膜的摩擦因数不断增加。

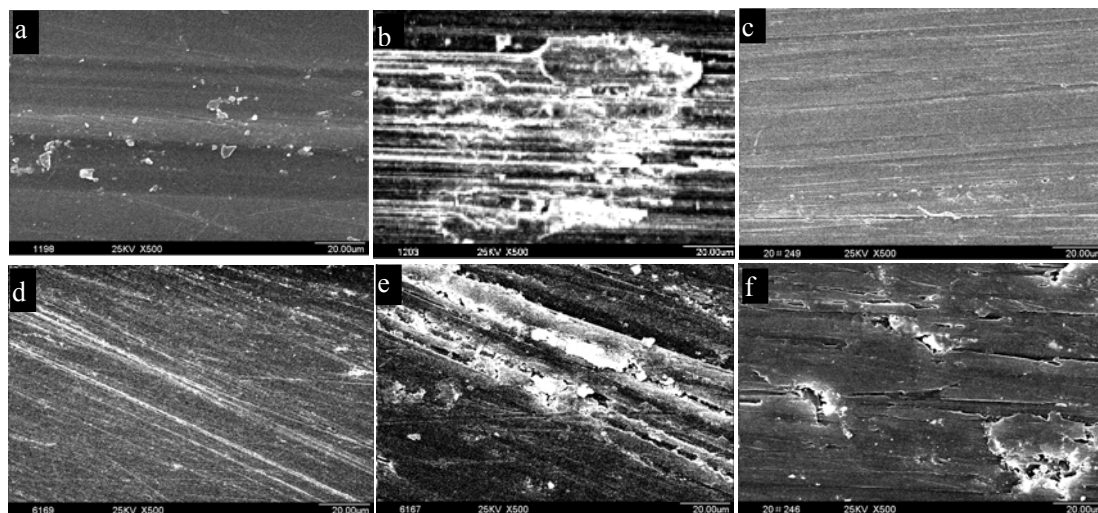


图4 单醚酞型和均苯型 PI 膜在 N=6 kg,不同摩擦周次下的磨损表面及转移膜 SEM 形貌 ×500

(a) ODPA-ODA 摩擦 400 转膜表面形貌,浅而宽的犁耕 (b) ODPA-ODA 摩擦 1000 转膜表面形貌,粘着磨损 (c) 偶面转移膜形貌,转移膜均匀 (d) PMDA-ODA 摩擦 400 转时膜表面形貌,轻微的磨粒磨损 (e) PMDA-ODA 摩擦 1000 转膜表面形貌,严重的磨粒磨损,开裂 (f) 偶面转移膜形貌,转移膜不均匀

Fig.4 SEM morphologies of wear tracks and ODPA-ODA and PMDA-ODA PI transfer films with different sliding speed at N=6 kg ×500

2.3.2 摩擦载荷的影响

在不同的试验载荷下,考察400转时PI膜的摩擦

特性(图5)。单醚酞型PI膜随载荷的增加,摩擦因数逐渐降低,均苯型PI膜的摩擦因数在载荷为6 kg以

下时,摩擦因数逐渐降低,在10 kg时增加至0.3,此时膜已破裂。

机理:PI薄膜与偶面对摩时的摩擦因数随着载荷的增大而减小,其原因在于:摩擦主要产生于接触区附近的表面形变,按文献^[8],压缩载荷增大,材料表面致密度和强度会增加,致使摩擦力形变的作用减小,从而在整体上表现为摩擦因数降低。但是,当负荷增大到一定程度,当PI表层形成的剪切层同PI薄膜以及薄膜同底材之间的结合力不足以承受较高载荷时,薄膜即发生严重磨损。

在试验中,当载荷为10 kg时,单醚酞型PI膜表层形成的剪切层之间的结合力不足以承受高载荷,导致严重的粘着磨损而形成剥落坑(图6(a)),但此时仍具有低摩擦因数。而均苯型PI膜是薄膜同底材之间的结合力不足以承受高载荷而发生了膜层的剥落失效(图6(b)),摩擦因数迅速升高。造成这种现象的原因和PI的分子结构有关系,单醚酞型PI膜在载荷的作用下摩擦时,由于分子链段较好的高,具有较好的附着力,在高载荷下仍具有较好的

柔性,使其可以旋转而不是断裂,因此承载能力较润滑性能,均苯型PI膜分子链段显刚性,承载能力较差,膜基粘结不良,在高载荷下膜层容易发生脆性剥落,失去润滑性能。

3 结 论

(1) 均苯型PI膜较脆,附着力不好,摩擦过程中,在偶面形成的转移膜不均匀,存在硬质的集块,薄膜表面有撕裂特征,随摩擦次数的增加,摩擦因数不断升高。在高载荷下摩擦时,由于膜本身的承载能力差,膜层剥落失去润滑性。

(2) 由于改善了分子链段的柔韧性,单醚酞型PI膜具有较好的物理机械性能,在摩擦过程中由于能在偶面形成均匀和粘结力较好的转移膜,随摩擦次数的增加,摩擦因数不断减小,薄膜表面呈现粘着磨损特征。在高载荷下摩擦时,润滑膜仍具有较低的摩擦因数。

参考文献:

- [1] 浦玉萍,吕广庶,王强. 高分子基自润滑材料的研究进展 [J]. 航空学报, 2004,25(2):180-186.
- [2] 丛培红,李同生,张绪寿. 聚酰亚胺固体润滑膜的摩擦学研究概况 [J]. 材料科学与工程, 1998, 16(1): 50-59.
- [3] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 67-77, 97-104.
- [4] Robert L. Fusaro. Molecular relaxations, molecular orientation and the friction characteristics of polyimide films [J]. Asle, 1977, 20(1):1-14.
- [5] Robert L. Fusaro. Effect of atmosphere and temperature on wear, friction and transfer of polyimide films [J]. ASLE Trans, 1978, 21(2):125-133.
- [6] Robert L. Fusaro. Tribological properties and thermal stability of various types of polyimide films [J]. Asle Transactions 1982, 25(4):465-477.
- [7] Chitsaz-zadeh M R, Eiss N S, Jr. Friction and wear of polyimide thin films [J]. Wear, 1986, 110: 359-368.
- [8] Tanaka K. Friction and wear of polymer composites [M]. Elsevier:Amsterdam,1986:137-174.

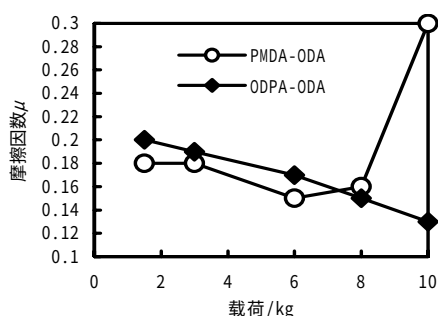
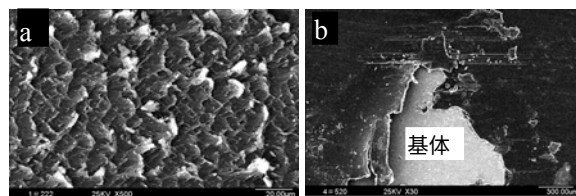


图5 不同分子结构PI膜的摩擦特性(滑动周次400转)

Fig.5 Variation of friction coefficients of different PI films with load (400 r)



(a)单醚酞型PI膜表面形貌,剥落坑 (b)均苯型PI膜表面形貌,膜层剥落

图6 单醚酞型和均苯型PI膜在10 kg载荷下的磨损表面SEM形貌 ×500

Fig.6 SEM morphologies of wear tracks of ODPA-ODA and PMDA-ODAPI films at N=10 kg ×500

作者地址:陕西省西安市西安交通大学 710049
材料科学与工程学院赵文珍E-mail: wzzhao@xgtu.edu.cn
Tel: (029) 82660169 (H); 13186115618