



几种改性剂对多孔聚酰亚胺含油性能和摩擦性能的影响

胡旭东 李锦棒 叶锦宗 周宁宁 谢超 李建勇 卿涛 张激扬

Effects of several modifiers on oil-bearing and tribological properties of porous polyimides

HU Xudong, LI Jinbang, YE Jinzong, ZHOU Ningning, XIE Chao, LI Jianyong, QING Tao, ZHANG Jiyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210728.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

稀土改性剂对玻璃纤维-SiO₂/聚四氟乙烯复合材料性能的影响

Effect of rare earth modifier on properties of glass fiber-SiO₂/polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(6): 1428–1435 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.006>

介孔碳/聚酰亚胺杂化膜原位聚合法制备及其气体分离性能

Fabrication of mesoporous carbon/polyimide hybrid membrane by in-situ polymerization and their gas separation performance

复合材料学报. 2018, 35(11): 2958–2965 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180202.003>

稀土改性对玄武岩纤维增强氰酸酯树脂复合材料性能的影响

Effect of rare earth modified basalt fiber on properties of basalt fiber reinforced cyanate resin composites

复合材料学报. 2019, 36(3): 611–616 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.002>

稀土改性磨碎玻璃纤维对磨碎玻璃纤维/聚四氟乙烯复合材料性能的影响

Effect of rare earth modification of milled glass fiber on properties of milled glass fiber/polytetrafluoroethylene composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 508–513 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.007>

基于正交设计的纳米蛇纹石-纳米氧化镧/聚四氟乙烯复合材料在沙尘环境下的摩擦学性能

Tribological properties of nano Serpentine-nano La₂O₃/polytetrafluoroethylene composites based on orthogonal design in sand-dust environment

复合材料学报. 2020, 37(7): 1522–1530 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191024.001>

环氧化天然橡胶改性石墨烯-炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of epoxidized natural rubber modified graphene-carbon black/natural rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1667–1674 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191125.002>



DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210728.001

几种改性剂对多孔聚酰亚胺含油性能和摩擦性能的影响



分享本文

胡旭东¹, 李锦棒^{*1}, 叶锦宗¹, 周宁宁², 谢超¹, 李建勇¹, 卿涛², 张激扬²

(1. 宁波大学 机械工程与力学学院, 宁波 315211; 2. 北京控制工程研究所, 北京 100190)

摘要: 为探索多孔聚酰亚胺 (PI) 材料含油性能及摩擦性能的增强改进方法, 采用介孔碳、石墨烯和稀土为改性剂制备多孔 PI 材料。研究了不同改性剂对材料的含油性能、摩擦性能和力学性能的影响。实验结果表明, 介孔碳可大幅提升多孔 PI 的含油率, 相比纯 PI, 介孔碳含量 2wt% 时的含油率提高了 55.6%, 但材料的摩擦系数有增大的趋势, 力学性能也明显下降; 少量的石墨烯可以提高多孔 PI 的含油性能和摩擦性能, 但随着石墨烯含量的增加, 多孔 PI 的含油摩擦系数快速增加, 且冲击强度大幅降低; 稀土极大改善了多孔 PI 的含油摩擦性能, 随着稀土含量从 0wt% 增至 5wt%, 摩擦系数从 0.05 下降到 0.026, 超过 5wt% 后出现拐点, 但所有试样含油摩擦系数均低于纯 PI, 且含油率呈上升趋势。相比介孔碳和石墨烯, 稀土改性多孔 PI 的力学性能没有出现大幅降低的情况, 对多孔 PI 综合性能的增强效果最优。

关键词: 多孔聚酰亚胺; 含油性能; 摩擦性能; 介孔碳; 石墨烯; 稀土

中图分类号: TH145.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2619-12

Effects of several modifiers on oil-bearing and tribological properties of porous polyimides

HU Xudong¹, LI Jinbang^{*1}, YE Jinzong¹, ZHOU Ningning², XIE Chao¹,
LI Jianyong¹, QING Tao², ZHANG Jiyang²

(1. School of Mechanical Engineering and Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Beijing Control Engineering Research Institute, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to explore the enhancement and improvement of porous polyimide (PI) material's oil content and tribological properties, PI materials were prepared by using mesoporous carbon, graphene and rare earth as modifiers, respectively. The effects of different modifiers on the oil content property, tribological property and mechanical property of the materials were studied. The experimental results show that mesoporous carbon can greatly increase the oil content of porous PI. Compared with pure PI, the oil content of 2wt% mesoporous carbon increases by 55.6%, but the friction coefficient tends to increase, the mechanical property decreases obviously; a small amount of graphene can improve the oil content and frictional properties of porous PI, but with the increase of graphene content, the oil content friction coefficient of porous PI increases rapidly, and the impact strength decreases significantly; rare earth has greatly improved the oil content friction properties of porous PI. As the rare earth content increases from 0wt% to 5wt%, the friction coefficient decreases from 0.05 to 0.026. There is an inflection point after 5wt%. However, the oil friction coefficients of all samples are lower than the pure PI, and the oil content rate goes up. The mechanical property of rare earth modified porous PI doesn't decrease significantly compared with mesoporous carbon and graphene, which shows the best enhancement effect on the comprehensive per-

收稿日期: 2021-05-13; 修回日期: 2021-06-17; 录用日期: 2021-07-19; 网络首发时间: 2021-07-28 17:05:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210728.001>

基金项目: 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2018B10004; 2019B10078); 浙江省自然科学基金 (LY21E050003); 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 (BZ0388201803)

通信作者: 李锦棒, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为摩擦学 E-mail: lijinbang@nbu.edu.cn

引用格式: 胡旭东, 李锦棒, 叶锦宗, 等. 几种改性剂对多孔聚酰亚胺含油性能和摩擦性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2619-2630.

HU Xudong, LI Jinbang, YE Jinzong, et al. Effects of several modifiers on oil-bearing and tribological properties of porous polyimides[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2619-2630(in Chinese).

formance of porous PI.

Keywords: porous polyimide; oil content property; tribological property; mesoporous carbon; graphene; rare earth

聚酰亚胺 (PI) 是主链中含有重复的酰亚胺基团的一类高聚物^[1-2], 作为一种常见的聚合物多孔材料, PI 具有优越的自润滑性、耐高低温、孔隙率高和化学性能稳定性高等优点^[3-5], 常作为控制力矩陀螺 (CMG)、飞轮等空间高速运动部件轴系的贮油器或轴承保持架, 实现空间部件的长寿命、免维护运行^[6-9], 例如, 在 CMG 的高速转子运动部件中, 多孔聚酰亚胺被用作轴承保持架材料, 为轴承提供微量润滑油, 实现长效润滑。

多孔 PI 的基体内含有大量的微孔, 孔洞中可以储存润滑油, 工作状态下由于受到压力和离心力作用, 储存在微孔内的润滑油可以稳定渗出; 当工作停止时多余的润滑油又会被吸收回微孔^[10]。

诸多学者对多孔 PI 的摩擦性能和含油性能进行了大量研究。邱优香等^[11]研究了不同润滑油下 PI 材料的储油性能和摩擦磨损性能, 结果表明含油率与润滑油密度有关, 含油保持率随润滑油黏度增大而增大。赵华俊等^[12]研究了多孔 PI 轴承保持架对轴承润滑性能的影响, 发现贫油情况下多孔 PI 保持架运行寿命明显长于无孔保持架, 减摩和降温效果明显。闫普选等^[13]制备了 3 种含不同润滑油的多孔 PI 材料, 实验发现含聚 α -烯烃润滑油 PI 多孔含油材料减摩效果最好, 转速较高时, PI 内的润滑油缺失, 使摩擦系数迅速上升, 摩擦表面温度升高, 黏着磨损加重最终导致材料失效。周宁宁等^[14]发现碳纳米管的添加能提高多孔聚合物的孔隙率, 有助于提高含油率和含油保持率。Jia 等^[15]制备了多孔 PI/介孔二氧化硅纳米球复合膜, 提高了复合材料的含油率和保持率, 有效降低了摩擦系数, 延长了磨损寿命。还有学者研究了成型工艺对多孔 PI 的影响, 叶锦宗等^[16]研究了密度、烧结温度和保温时间对多孔 PI 性能的影响, 发现密度小的材料含油率高, 烧结温度对摩擦性能和拉伸强度影响较小, 且长时间的保温时间不利于降低摩擦系数。

相比无孔聚合物, 多孔结构虽赋予了聚合物储油和供油的能力, 但同样改变了材料的物理特性, 如接触微区形变大及材料强度下降等。这导致 CMG、陀螺仪和飞轮等空间部件由于润滑问题而失效的情况时有发生^[17-18]。

张迪等^[19]综述了近年来多孔聚合物轴承保持

架材料的研究进展, 认为材料的孔隙率及含油率越高会导致材料的油保持率和机械强度降低。因此, 如何在提高含油率的条件下, 使多孔材料具有较高的含油保持率及强度是亟待解决的问题。

针对该问题, 本文选用介孔碳、石墨烯和稀土粉为改性剂, 以期改善多孔 PI 材料的含油性能、摩擦性能以及力学性能。介孔碳具有丰富的孔隙结构和较大比表面积^[20], 有望改善多孔 PI 的含油性能; 石墨烯作为一种新型材料, 具有很好的韧性, 同时具有独特的自润滑性能^[21], 有望实现减摩; 稀土由于独特的电子层结构, 使其具有较高的化学活性, 可以与一些非金属元素产生极强的亲和力^[22], 有望增加多孔 PI 的强度。

上述 3 种材料包含多孔颗粒、片状纳米材料和亲和力高的材料, 具有一定的代表性。本文分别研究上述 3 种材料对多孔 PI 性能的影响, 探索出提高多孔 PI 含油率、含油保持率、摩擦性能及力学性能的方法, 为多孔 PI 性能的进一步提升提供借鉴。

1 实验材料及方法

1.1 试样制备

以 PI 为树脂基体, 分别以石墨烯、介孔碳和稀土作为填充剂, 采用冷压定容烧结的方式制备试样。其中所用到的 PI 模塑粉 (YS-20) 购买于上海合成树脂研究所。实验选用的介孔碳购买于江苏先丰纳米材料科技有限公司, 型号 XFP05-无序介孔碳, 其孔径为 50 nm, 比表面积为 $\sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 。石墨烯纳米片 (GNS) 购买于南京先丰纳米材料科技有限公司, 片径为 5~10 μm , 厚度 3~10 nm。稀土粉购买于北京高科新材料科技有限公司, 纯度为 99.99%, 粒径 2~5 μm 。制备过程如下: (1) 将实验所用粉末在 80℃ 的干燥箱内干燥 2 h; (2) 按质量比称取石墨烯、介孔碳、稀土和 PI, 将称好的原料倒入高速搅拌器内, 搅拌 10 次, 每次 1 min 以保证粉末混合均匀; (3) 根据所用模具容积计算出所需加入的粉末质量后, 将搅拌均匀的原料装入模具型腔内, 在常温下用液压机加压成型; (4) 将冷压成型后的试样放入烧结炉内烧结, 70 min 后温度上升至 350℃, 保温 1 h 自然冷却到室温后, 取出成型试样并脱模; (5) 最后将取出的样品用砂

纸打磨至表面光滑没有明显的磨痕，用超声波清洁剂清洗 5 min 后干燥，得到最终的样品。

采用上述方法共制备了多种用石墨烯、介孔碳、稀土分别填充的 PI 聚合物材料，介孔碳和石墨烯的含量分别为 0.5wt% 和 2wt%，稀土的含量分别为 0.5wt%、1wt%、3wt% 和 5wt%。图 1 为部分制备的试样实物图，其中盘状试样尺寸为 $\Phi 48\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，条状试样尺寸为塑料拉伸标准尺寸^[23]。

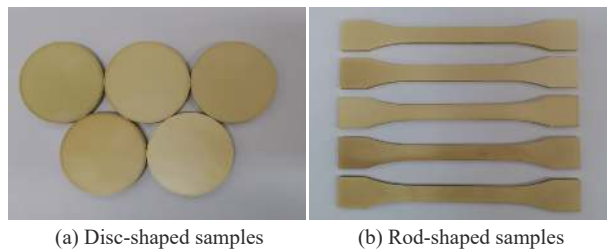


图 1 稀土/聚酰亚胺 (PI) 材料试样实物图

Fig. 1 Photos of rare earth/polyimides (PI) polymer material specimens

1.2 性能测试方法

把清洗干净并经过干燥处理的试样称重后浸没在装有 PAO4 润滑油的烧杯中，在 80℃ 的真空加热炉中浸油 20 h。试样经充分含油后取出并擦除其表面润滑油后再次称重，根据公式计算得到含油率；将试样在 TG16G 台式高速离心机上进行一定时间的甩油处理，转速为 3 000 r/min，称量不同时间离心甩油后的试样质量，根据公式得到含油保持率；采用压汞孔隙率法表征多孔 PI 内部的孔隙结构。含油率 η 和含油保持率 γ 的计算公式如下：

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$
 (1)

$$\gamma = \frac{m_t - m_0}{m_1 - m_0} \times 100\%$$
 (2)

式中： m_0 为含油前试样质量； m_1 为含油后试样质量； m_t 为甩油时间 t 后试样质量。为了研究多孔 PI 含油率的提升方法，本文采用含油率较低的纯 PI 试样作为对比试样，经测试约为 7.02%。

摩擦性能测试在 SFT-2M 型球-盘摩擦磨损试验机上进行，对磨球为 5 mm 的 GCr15 钢球施加载荷 5 N，摩擦半径为 5 mm，转速设置为 400 r/min，干摩擦测试时间 60 min，含油摩擦测试时间 120 min。用上述方法即可得到摩擦系数。摩擦试验重复 3 次后取平均值，以减少数据误差。

用条状试样进行拉伸试验，试验在 INSTRON-

5567 万能材料试验机上进行，拉伸速率为 2 mm/min。冲击强度采用 JZL 液晶数显冲击试验机进行测试。

采用自动压汞仪 (AutoPore IV 9500, Micromeritics Instrument Corporation, 美国)，测量多孔 PI 的孔隙率及孔径尺寸。利用 U 型管吸油装置进行了吸油试验。

2 结果与讨论

2.1 介孔碳改性多孔 PI

图 2 为含介孔碳的 PI 聚合物在真空浸油后的含油性能。从图 2(a) 可以看到，随着介孔碳含量的增加，试样的含油率明显增大。各试样的含油保持率测试结果如图 2(b) 所示，结果表明，由于含油率低，纯 PI 试样的含油保持率相当稳定，只有小幅度的下降，添加介孔碳的试样随着甩油时间的增加，试样的含油保持率大幅降低，且介孔碳的含量越高，降低速度越快。经过 2 h 的离心甩油后，介孔碳含量 2wt% 的试样含油率虽然已经不到 80%，但它的含油量依旧高达 12.06%，远高于纯 PI。

多孔 PI 材料内部含有丰富的孔隙，材料内部储存的润滑油受到离心力和毛细力的作用时，毛细力会对润滑油产生吸附作用，随着甩油的进行，毛细力逐渐小于离心力导致润滑油被甩出。毛细力又与孔径的大小成反比，材料孔径越大则毛细力越小^[24]。由此可以推断，介孔碳增大了多孔 PI 的孔隙率，使含油率有较大提升，但同时也会导致润滑油更易流出，使含油保持率下降。

图 3(a) 为干摩擦条件下各试样的摩擦系数，可以看出，摩擦系数均比较大，且波动较明显。平均干摩擦系数如图 3(b) 所示，整体来说填充介孔碳试样的摩擦系数均高于纯 PI 的摩擦系数，且随着介孔碳含量增加摩擦系数升高。填充 0.5wt% 介孔碳试样的摩擦系数初始较高而后降低，重复试验后发现类似的趋势，这是由于介孔碳改变了多孔 PI 的孔隙结构，因此在摩擦刚开始时，改变后的孔隙结构使干摩擦系数增大，随着摩擦的进行，由于添加量少，影响逐渐降低，摩擦系数逐渐与纯 PI 接近。当添加量高的时候，介孔碳对摩擦系数的影响较大，摩擦系数始终处于较高水平。含油后材料的摩擦系数明显下降且相对平稳没有大波动，如图 3(c)、图 3(d) 所示。介孔碳使多孔 PI 的含油摩擦系数呈现和干摩擦一样的上升趋势。

用棒状试样测试了拉伸强度和冲击强度，分

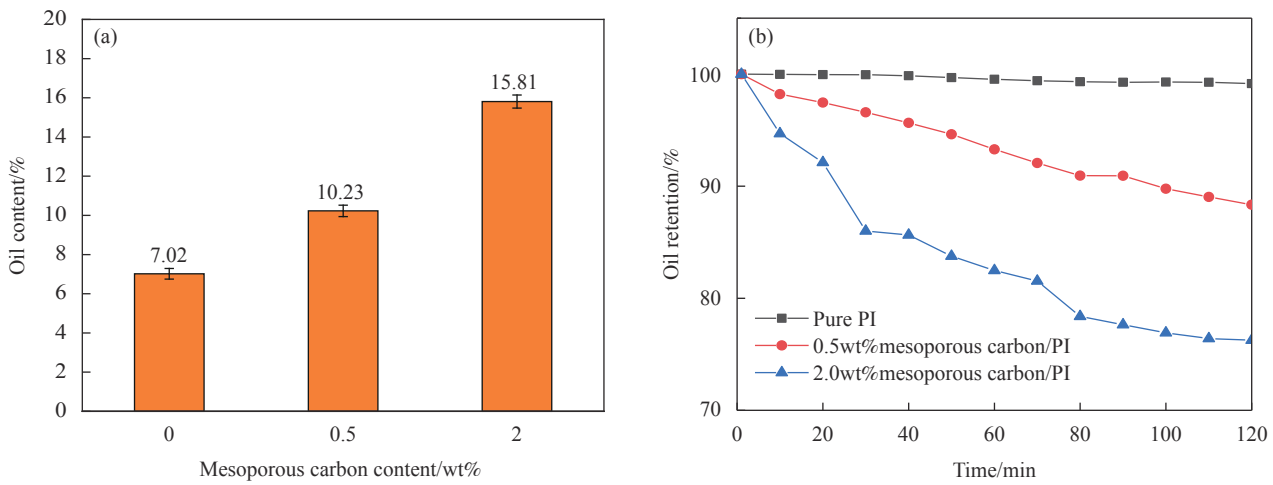


图2 介孔碳改性的PI聚合物含油性测试结果: (a) 含油率; (b) 含油保持率

Fig.2 Oil performance test results of mesoporous carbon modified PI polymer: (a) Oil content; (b) Oil retention

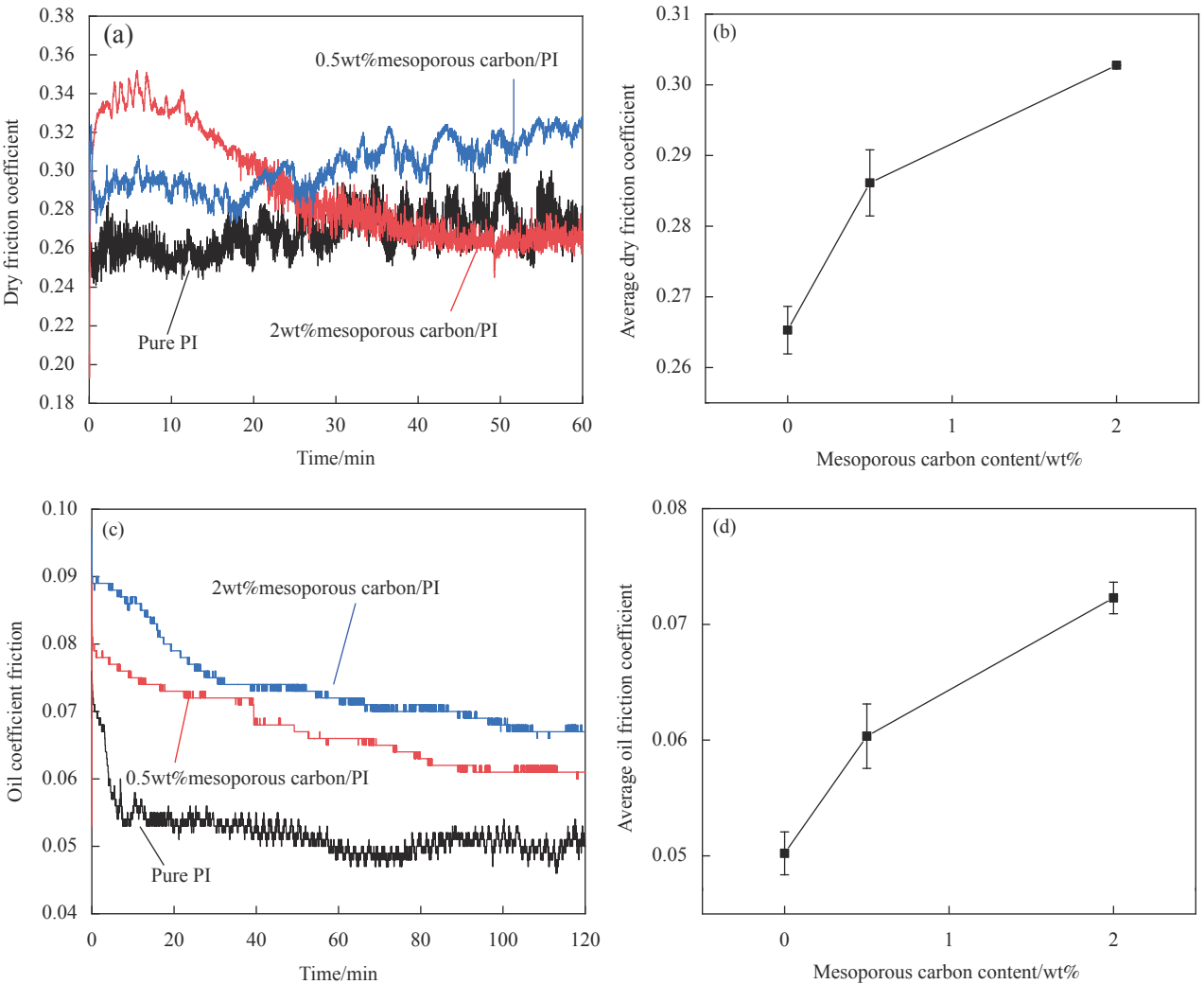


图3 介孔碳改性的PI聚合物摩擦系数: (a) 干摩擦系数; (b) 平均干摩擦系数; (c) 含油摩擦系数; (d) 平均含油摩擦系数

Fig.3 Friction coefficient of mesoporous carbon modified PI polymer: (a) Dry coefficient friction; (b) Average dry friction coefficient; (c) Oil friction coefficient; (d) Average oil friction coefficient

析结果如图 4 所示。介孔碳使多孔 PI 的拉伸强度和杨氏模量呈现先减小后小幅增加的趋势。当介孔碳的含量从 0wt% 增加到 2wt% 时，冲击强度从 130.0 kJ/m² 下降至 87.9 kJ/m²。实验表明介孔碳的

添加会降低多孔 PI 材料的冲击强度和拉伸性能，在摩擦过程中由于强度的降低，材料的磨屑增加，从而破坏了摩擦时生产的油膜，导致含油摩擦时摩擦力增大。

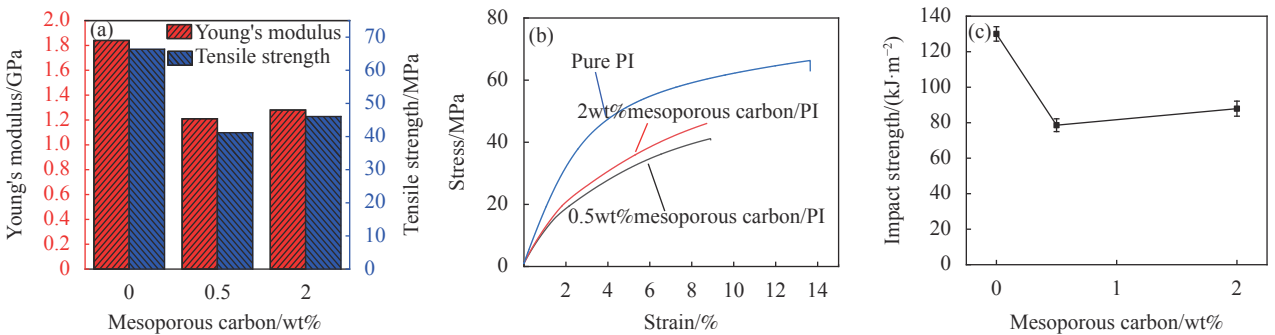


图 4 介孔碳改性的 PI 聚合物力学性能: (a) 杨氏模量和拉伸强度变化柱状图; (b) 应力-应变曲线; (c) 冲击强度

Fig. 4 Mechanical property of mesoporous carbon modified PI polymer: (a) Histogram of Young's modulus and tensile strength; (b) Stress-strain curves; (c) Impact strength

2.2 石墨烯改性多孔 PI

石墨烯填充多孔 PI 的含油性能测试结果如图 5 所示，石墨烯含量的增加使含油率缓慢上升，这是由于石墨烯的比表面积较大，使毛细作用增强，从而提升了含油率。从材料的含油保持率来看，纯 PI 材料和添加石墨烯的材料都有较高的含油保持率。随着时间的增加，各材料的含油保持率都小幅下降并最终保持稳定，含油率高的材料含油保持率相对较低。

图 6 为干摩擦和含油摩擦条件下的实验结果。如图 6(a) 所示，材料在干摩擦条件下同样波动较大、摩擦系数不稳定，如图 6(b) 所示，干摩擦平

均摩擦系数逐渐降低，这是由于 PI 与石墨烯之间结合能力较弱，摩擦时会加速材料的脱落，使其在对磨过程中传递良好的润滑性能。而含油摩擦系数呈现出先减小后增大的趋势，如图 6(d) 所示，石墨烯含量为 0.5wt% 时材料表现出最优的摩擦性能，摩擦系数下降到 0.034，当含量增至 2wt%，摩擦系数又大于纯 PI 的摩擦系数。说明少量的石墨烯可以降低多孔 PI 的含油摩擦系数，过量的石墨烯不利于含油摩擦系数的降低。

材料的拉伸强度及冲击强度测试结果如图 7 所示，与纯 PI 材料相比，填充 0.5wt% 含量石墨烯的试样的拉伸和冲击性能小幅降低，然而当石

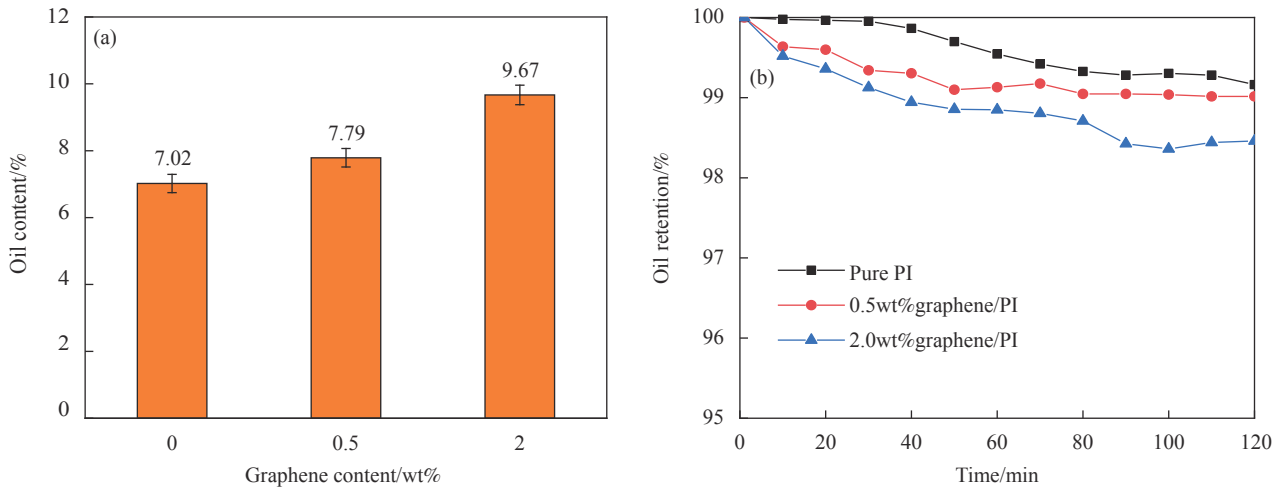


图 5 石墨烯改性的 PI 聚合物含油性能测试结果: (a) 含油率; (b) 含油保持率

Fig. 5 Oil performance test results of graphene modified PI polymer: (a) Oil content; (b) Oil retention

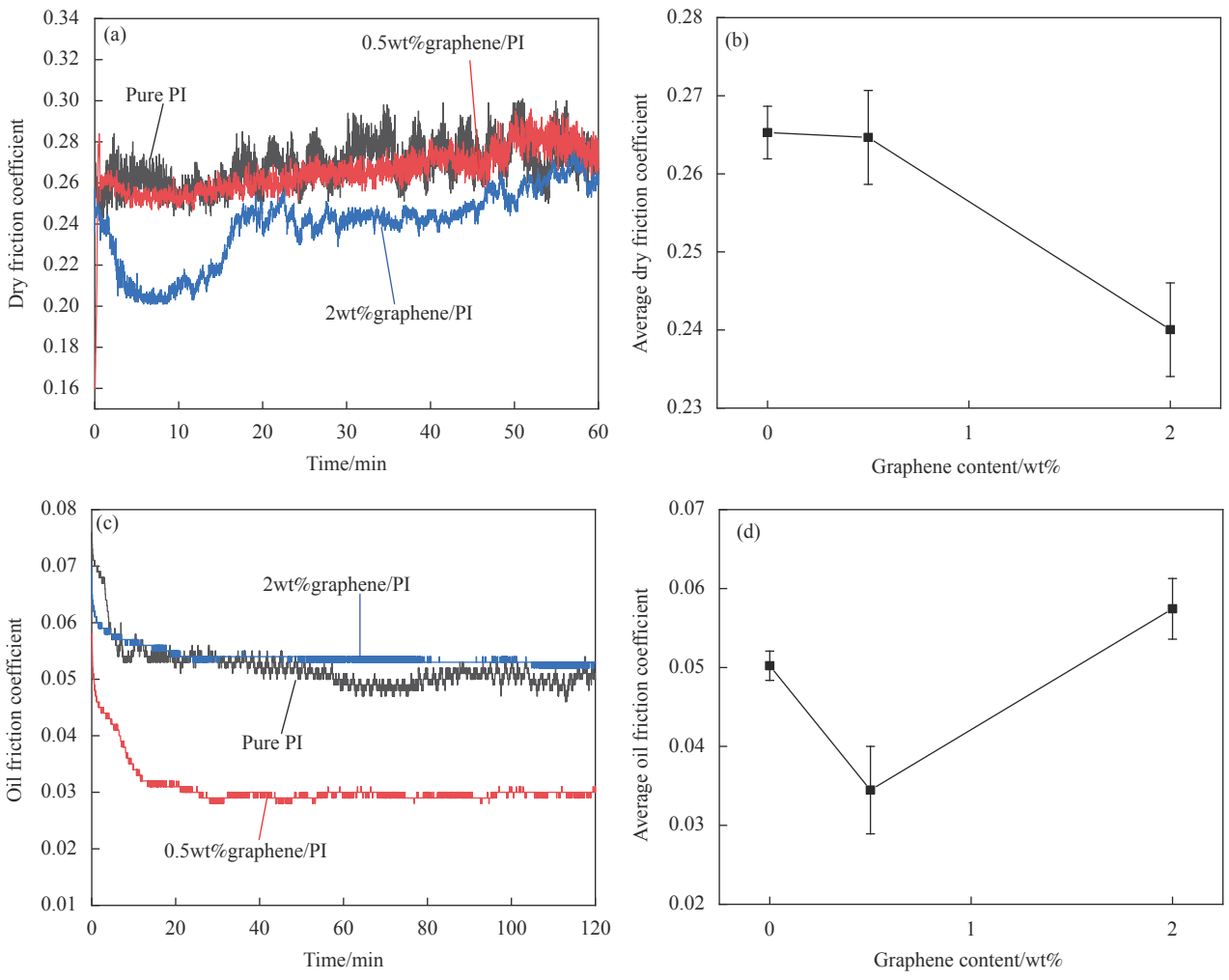


图 6 石墨烯改性的 PI 聚合物摩擦系数: (a) 干摩擦系数; (b) 平均干摩擦系数; (c) 含油摩擦系数; (d) 平均含油摩擦系数

Fig. 6 Friction coefficient of graphene modified PI polymer: (a) Dry coefficient friction; (b) Average dry friction coefficient; (c) Oil friction coefficient; (d) Average oil friction coefficient

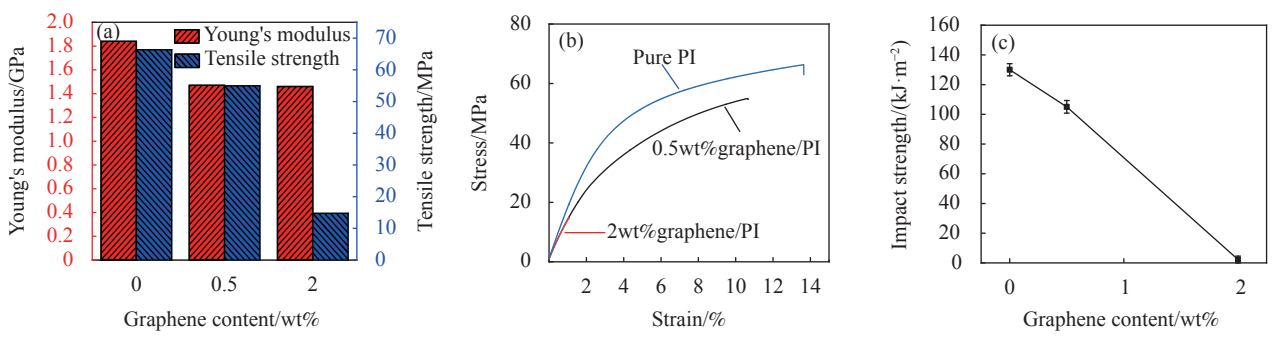


图 7 石墨烯改性的 PI 聚合物力学性能: (a) 杨氏模量和拉伸强度变化柱状图; (b) 应力-应变曲线; (c) 冲击强度

Fig. 7 Mechanical property of graphene modified PI polymer: (a) Histogram of Young's modulus and tensile strength; (b) Stress-strain curves; (c) Impact strength

墨烯含量增至 2wt%，材料的拉伸和冲击性能都出现了大幅度的降低。拉伸强度从纯 PI 的 66.32 MPa 下降到 14.74 MPa，而冲击强度从 130.0 kJ/m² 下降到 2.3 kJ/m²，力学性能下降明显。这可能是由于

过多石墨烯的加入导致了 PI 自身结合性能的减弱，从而影响了材料的力学性能。但与介孔碳不同的是，石墨烯本身具有良好的自润滑性，因此少量石墨烯的脱落有利于含油摩擦系数的降低。

2.3 稀土改性多孔 PI

稀土填充多孔 PI 的含油率测试结果如图 8(a) 所示, 可以看出, 所有填充过稀土的多孔 PI 的含油率均高于纯 PI 的含油率。在制备的五 5 种试样中, 当稀土含量为 5wt% 时, 含油率最高, 达到了 11.26%, 与未添加稀土的试样相比含油率提高了约 1.6 倍。图 8(b) 为 5 种试样在 3 000 r/min 的甩油条件下含油保持率随时间的变化曲线, 总体上看, 稀土含量低于 5wt% 的 4 种试样均表现出了良好的含油保持性能, 随着时间增加含油保持率缓慢减小且在 100 min 后趋于平稳状态, 而当稀土含量增至 5wt% 时, 相比其他试样, 含油保持率下降较快, 不过也在 100 min 后逐渐平稳。由于稀土亲油的性质, 添加少量稀土提高了多孔 PI 的含油保持率。

图 9(a) 为干摩擦条件下各试样的摩擦系数, 平均摩擦系数如图 9(b) 所示。可以看出, 随着稀土含量的增加, 试样的干摩擦系数先减小后增大, 稀土含量超过 1wt% 后摩擦系数要比纯 PI 材料高。含油后的摩擦系数如图 9(c)、图 9(d) 所示, 随着稀土含量添加至 5wt%, 含油摩擦系数持续下降, 摩擦系数从 0.05 下降到 0.027, 当稀土含量高于 5wt% 后, 含油摩擦系数开始上升。综上可知, 稀土的添加能较好地改善多孔 PI 材料在含油条件下的摩擦性能。

进行冲击实验时发现, 填充稀土的试样都难以冲断, 表现出了良好的抗冲击性。图 10 是拉伸实验的结果, 稀土的添加使试样的杨氏模量和拉伸强度先增加后减小, 当稀土含量达 0.5wt% 时拉

伸强度达到了 68.64 MPa, 高于纯 PI 的 66.32 MPa, 当继续增加稀土含量时拉伸强度开始逐渐减小, 但并没有出现大幅下降的现象, 这是由于稀土元素具有独特的电子结构, 化学活性高, 它的加入有利于复合材料各组元间在界面处的相互作用, 使材料颗粒之间结合紧密。

实验结果发现稀土的增强作用明显优于介孔碳和石墨烯, 于是对稀土填充的 PI 又做了进一步探究。研究稀土含量对多孔 PI 磨损量的影响, 图 11(a1)、图 11(a2) 和图 11(a3) 分别为稀土含量为 0wt%、1wt% 和 5wt% 时对磨球表面在光学显微镜下的形貌。随着稀土含量增加, 对磨球上的材料附着减少, 同时可以在表面清楚地看到油膜, 这说明在摩擦过程中含油材料会稳定地向表面持续提供润滑油, 从而降低了摩擦系数。用酒精擦拭对磨球表面后的形貌如图 11(b1)、图 11(b2) 和图 11(b3) 所示, 可以看到对磨球上的磨痕随着稀土含量增加越来越浅, 当含量达到 5wt% 时几乎看不到磨痕。测量试样表面的磨痕宽度, 结果如表 1 所示, 磨痕宽度总体上随稀土含量增加越来越小, 这与摩擦系数的变化基本一致。其中磨痕宽度最小为 457.1 μm, 与纯 PI 相比, 降低了 20.8%。在共聚焦显微镜下测量磨痕的深度, 如图 11(c1)、图 11(c2) 和图 11(c3) 所示, 在含油条件下所有试样的磨痕都比较浅, 都在 10 μm 左右。由此可知, 稀土能提高多孔 PI 的耐磨性。

图 12(a) 和图 12(b) 通过压汞孔隙率法进一步表征了多孔 PI 的内部孔隙结构。图 12(a) 中, PI 材料的进汞曲线和出汞曲线之间存在显著的滞后

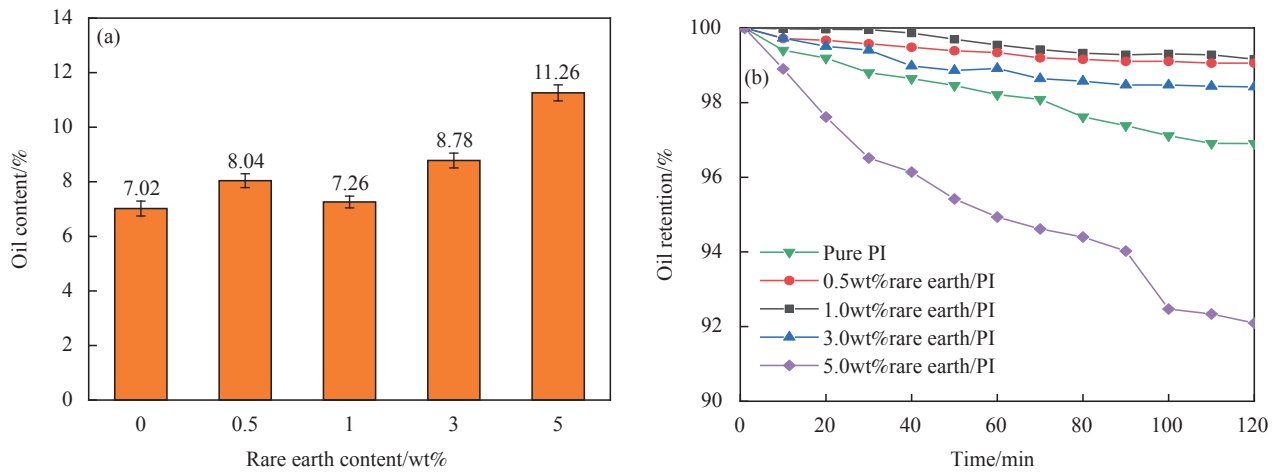


图 8 稀土改性的 PI 聚合物含油性能测试结果: (a) 含油率; (b) 含油保持率

Fig. 8 Oil performance test results of rare earth modified PI polymer: (a) Oil content; (b) Oil retention

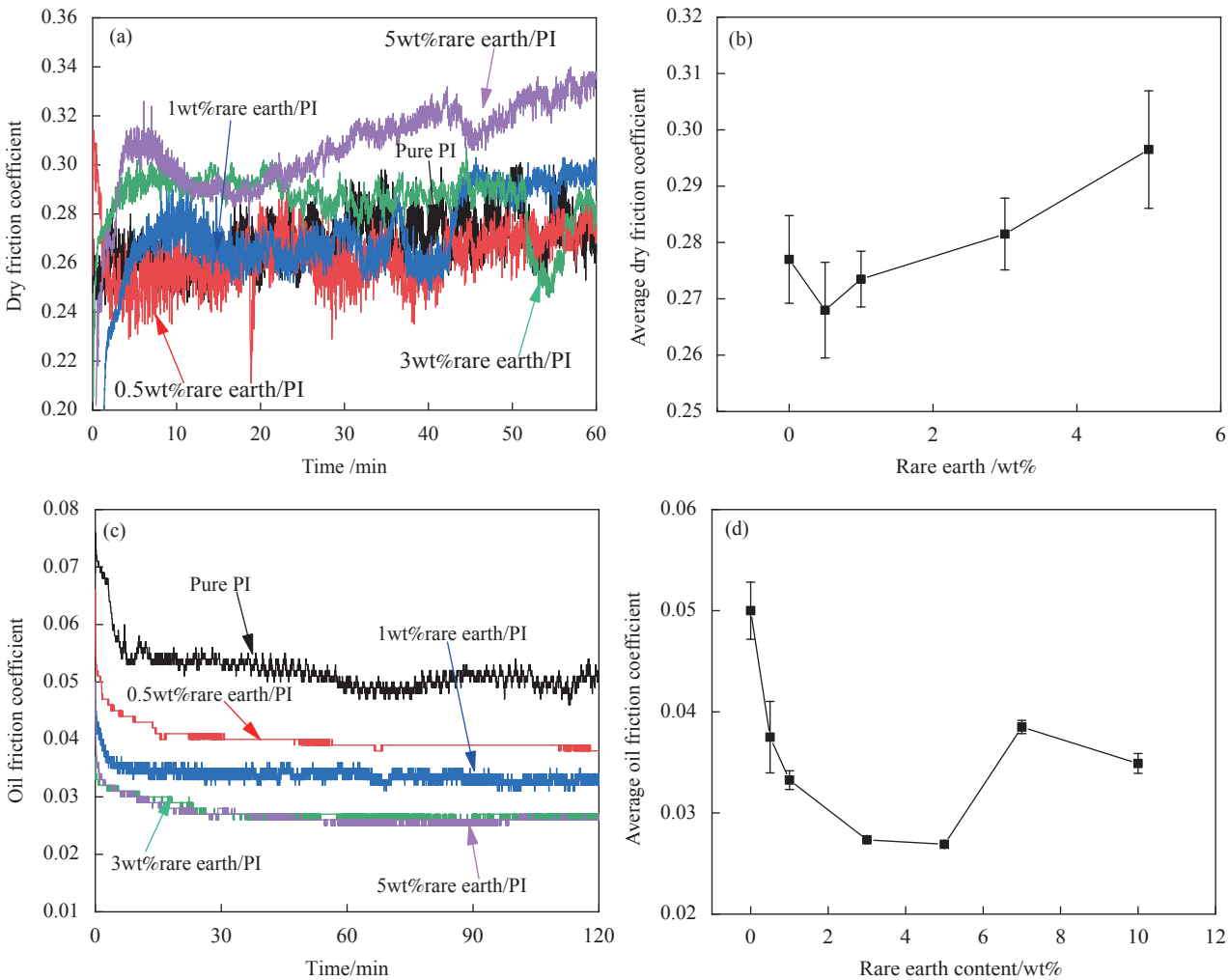


图 9 稀土改性的 PI 聚合物摩擦系数: (a) 干摩擦系数; (b) 平均干摩擦系数; (c) 含油摩擦系数; (d) 平均含油摩擦系数

Fig. 9 Friction coefficients of rare earth modified PI polymer: (a) Dry coefficient friction; (b) Average dry friction coefficient; (c) Oil friction coefficient; (d) Average oil friction coefficient

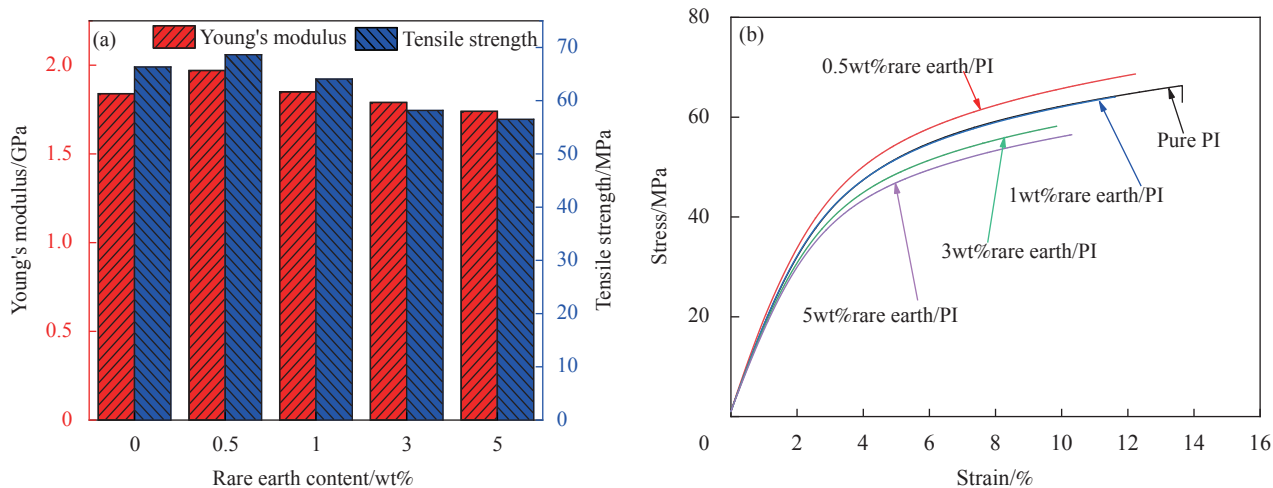


图 10 稀土改性的 PI 聚合物力学性能: (a) 杨氏模量和拉伸强度变化柱状图; (b) 应力-应变曲线

Fig. 10 Mechanical property of rare earth modified PI polymer: (a) Histogram of Young's modulus and tensile strength; (b) Stress-strain curves

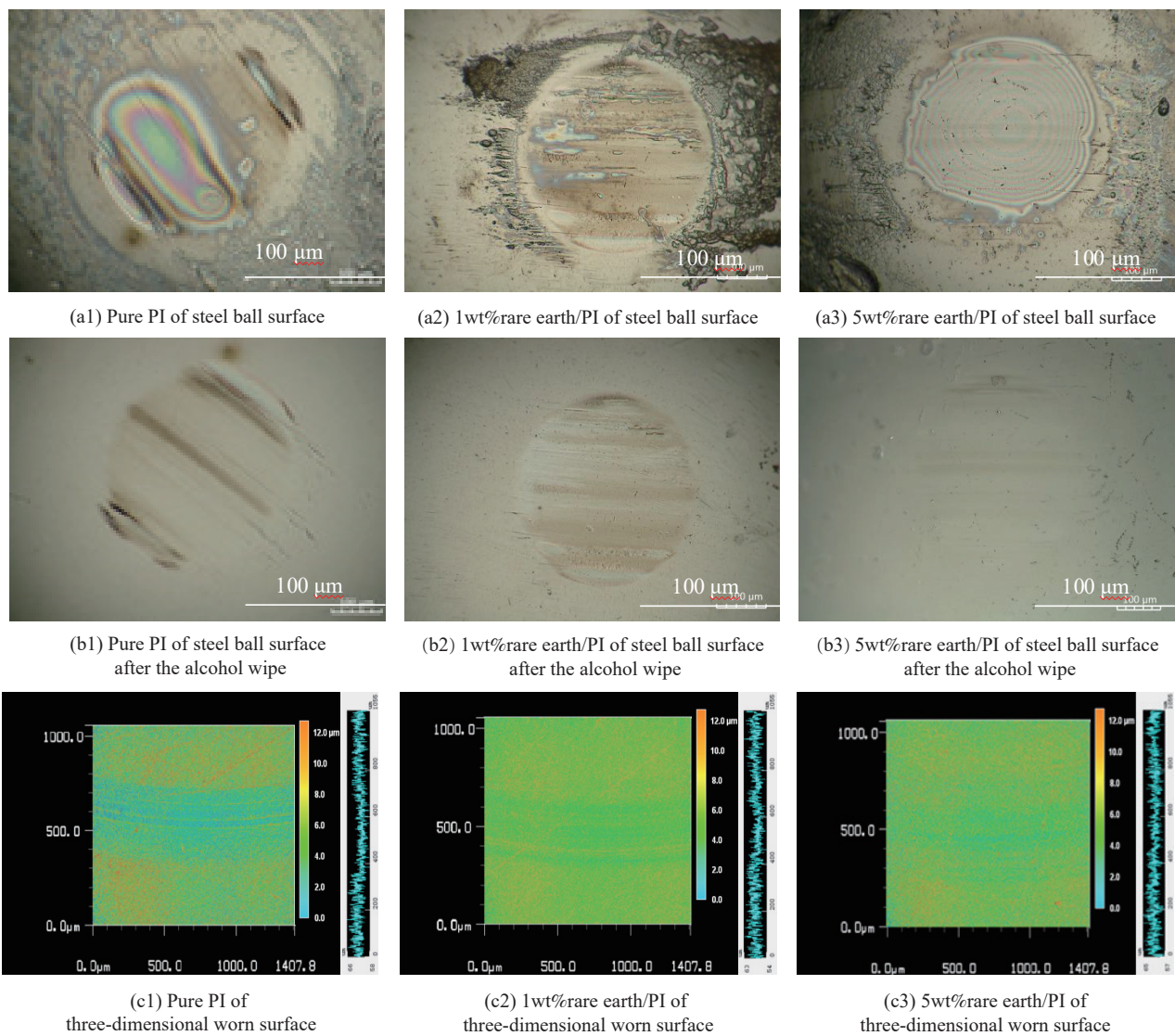


图 11 稀土改性的 PI 聚合物光镜下对磨球表面、共聚焦显微镜下磨痕表面

Fig. 11 Surface of the grinding ball under light microscope of rare earth modified PI polymer, the worn surface under confocal microscope of rare earth modified PI polymer

表 1 稀土改性的 PI 聚合物试样在光学显微镜下的磨痕宽度
Table 1 Wear mark width of rare earth modified PI polymer specimens under light microscope

Sample	Grinding crack width/ μm
Pure PI	577.3
1wt%rare earth/porous PI	509.7
5wt%rare earth/porous PI	457.1

现象。进汞曲线均出了现明显的梯度变化，说明在此压力下汞已填充 PI 内部孔隙；对于出汞曲线，当外部压力下降至起始压力时，大量渗透的汞仍保留在孔隙系统中，这也表明这些孔是连通的，这即为通孔结构的典型压汞曲线，孔及孔与孔之间的小孔径的毛细管作用限制了起初压入汞的流

出^[25-26]。从图 12(b) 的孔径分布曲线可以看出，纯 PI 材料的孔径约为 0.837 μm ，稀土含量 0.5wt% 的材料的孔径约为 0.836 μm ，稀土含量 3wt% 的材料的孔径约为 1.324 μm ；而 3 种材料的孔隙率分别为 13.83%、18.95% 和 16.88%。结合含油实验的结果可以得出，当稀土含量从 0wt% 增加到 0.5wt% 时，材料的孔径基本没有变化，不过孔隙率有了较大的提升，因此含油率也有一定的增加。当稀土含量从 0.5wt% 增加到 3wt% 时，孔隙率有略微的降低，而孔径有了较大的增加，润滑油更容易被吸收储存，从而导致含油率略微的升高。

吸油实验结果如图 13 所示，将 U 形管固定在平面上，在 U 形管内添加用润滑油染色剂染色的

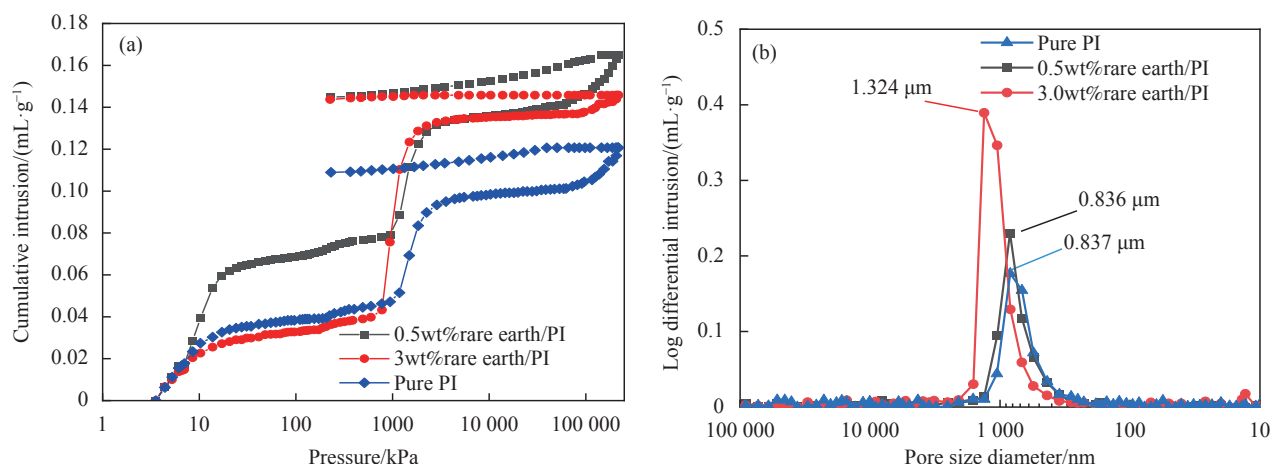


图12 稀土改性的PI聚合物材料内部孔结构及孔隙率: (a) 进出汞曲线; (b) 孔径分布

Fig. 12 Internal pore structure and porosity of rare earth modified PI polymer: (a) Mercury inflow and outflow curves; (b) Pore size distribution

PAO4。试验开始前,保持试管两端液面相平,随后将切好的试样(约 $5.8\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$)平放在U形管较低的一侧,在另一侧缓慢添加约 $55\text{ }\mu\text{L}$ 的润滑油。在自然状态下开始吸油,每隔一段时间进行一次拍照记录。在润滑油快要吸满表面时,将试样取下并沿中线将试样切开,可以看到试样内部吸满了润滑油,也证明了内部孔洞能够储存润滑油。从吸油结果来看,随着稀土含量的增加,吸油的速度总体上是越来越快的,结合压汞试验来看,稀土含量从 $0\text{ wt}\%$ 增至 $3\text{ wt}\%$ 后,材料孔径从 $0.837\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $1.324\text{ }\mu\text{m}$,可以推断当稀土含量为 $5\text{ wt}\%$ 时材料的孔径更大。从含油结果来看,含油率高的试样吸油效果越好。

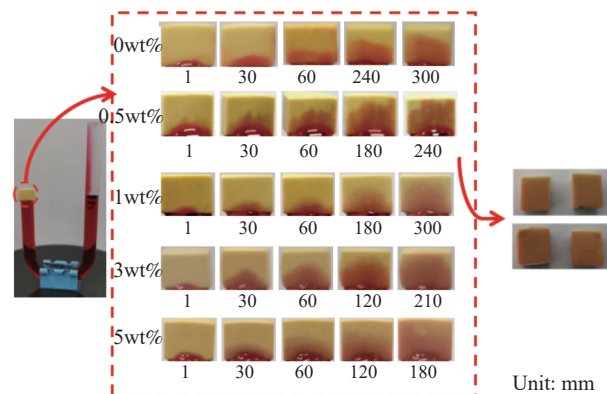


图13 稀土改性的PI聚合物吸油试验

Fig. 13 Oil absorption experiment of rare earth modified PI polymer

3 结论

研究了具有代表性的3种填料对多孔聚酰亚胺(PI)的增强作用,为多孔PI性能的进一步提升

提供了依据。得到的主要结论如下:

(1) 介孔碳、石墨烯和稀土的添加都提升了多孔PI的含油率,其中填充介孔碳对PI含油率的提升最大,而少量的稀土还能提高多孔PI的含油保持率;

(2) 稀土大幅降低了PI的含油摩擦系数,最低摩擦系数达到 0.026 ,相比纯PI降低了近 50% ,且随着稀土含量增加材料的磨损也降低了;石墨烯在含量为 $0.5\text{ wt}\%$ 时,含油摩擦系数较小,约为 0.034 ,但随着含量增加含油摩擦系数和磨损呈现上升趋势;介孔碳对干、油摩擦均未能实现减摩;

(3) 介孔碳和石墨烯都降低了多孔PI的力学性能,其中石墨烯含量为 $2\text{ wt}\%$ 时对多孔PI的力学性能破坏严重,少量稀土能增强多孔PI的拉伸强度,稀土含量较高时,多孔PI的拉伸强度也未出现大幅降低的现象。

参考文献:

- [1] LV Mei, WANG Chao, WANG Qihua, et al. Highly stable tribological performance and hydrophobicity of porous polyimide material filled with lubricants in a simulated space environment[J]. RSC Advances, 2015, 5: 53543-53549.
- [2] 段春俭, 邵明超, 李宋, 等. 极端条件下的聚酰亚胺自润滑复合材料的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(12): 1561-1567.
- [3] DUAN Chunjian, SHAO Mingchao, LI Song, et al. The research progress in polyimide self-lubricating composites under extreme conditions[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2018, 48(12): 1561-1567(in Chinese).
- [3] 李冰, 律微波, 赵宁, 等. 聚酰亚胺基固体润滑材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 8-10.

- LI Bing, LV Weibo, ZHAO Ning, et al. Research development of polyimide based solid lubricant[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(6): 8-10(in Chinese).
- [4] ZHANG Di, WANG Chao, WANG Qihua, et al. High thermal stability and wear resistance of porous thermosetting heterocyclic polyimide impregnated with silicone oil[J]. *Tribology International*, 2019, 140: 105728.
- [5] PIETER S, PATRICK D B, GUSTAAF S. Role of internal additives in the friction and wear of carbon-fiber-reinforced polyimide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(2): 1146-1156.
- [6] SATHYAN K, HSU H Y, LEE S H, et al. Long-term lubrication of momentum wheels used in spacecrafts—An overview[J]. *Tribology International*, 2010, 43(1-2): 259-267.
- [7] ROY A, MU L W, SHI Y J. Tribological properties of polyimide coating filled with carbon nanotube at elevated temperatures[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2652-2661.
- [8] 王云飞, 张朋, 刘刚, 等. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料衬套研究进展[J]. *材料工程*, 2016, 44(9): 121-128.
- WANG Yunfei, ZHANG Peng, LIU Gang, et al. Progress in research on polyimide composite bushings for aeroengine[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(9): 121-128(in Chinese).
- [9] 卓航, 李是卓, 韩恩林, 等. 高模高模聚酰亚胺纤维/环氧树脂复合材料力学性能与破坏机制[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(9): 2101-2109.
- ZHUO Hang, LI Shizhuo, HAN Enlin, et al. Mechanical properties and failure mechanism of high strength and high modulus polyimide fiber/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(9): 2101-2109(in Chinese).
- [10] 阮洪伟, 张韶华, 王廷梅, 等. 多孔聚酰亚胺含油轴承保持架的磨损机理研究[J]. *空间控制技术与应用*, 2019, 45(3): 64-70.
- RUAN Hongwei, ZHANG Shaohua, WANG Tingmei, et al. On wear mechanism of porous polyimide oil-containing bearing[J]. *Aerospace Control and Application*, 2019, 45(3): 64-70(in Chinese).
- [11] 邱优香, 王齐华, 王超, 等. 多孔聚酰亚胺含油材料的储油性能及摩擦学行为研究[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(6): 538-543.
- QIU Youxiang, WANG Qihua, WANG Chao, et al. Oil-containing and tribological properties of porous polyimide containing lubricant oil[J]. *Tribology*, 2012, 32(6): 538-543(in Chinese).
- [12] 赵华俊, 王晓雷, 黄巍. 多孔聚酰亚胺保持架对轴承贫油润滑性能研究[J]. *机械制造与自动化*, 2018, 47(3): 31-34.
- ZHAO Huajun, WANG Xiaolei, HUANG Wei. Study of effect of porous polyimide retainer on bearing at starved lubrication[J]. *Machine Building & Automation*, 2018, 47(3): 31-34(in Chinese).
- [13] 闫普选, 朱鹏, 黄丽坚, 等. 聚酰亚胺多孔含油材料的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2008(3): 272-276.
- YAN P X, ZHU P, HUANG L J, et al. Study on tribological properties of porous polyimide containing lubricants[J]. *Tribology*, 2008(3): 272-276(in Chinese).
- [14] 周宁宁, 卿涛, 张韶华, 等. 碳纳米管填充多孔聚合物材料含油性能研究[J]. *润滑与密封*, 2017, 42(2): 120-123.
- ZHOU Ningning, QING Tao, ZHANG Shaohua, et al. Research on oil-containing performance of porous polymer materials filled with carbon nanotubes[J]. *Lubrication Engineering*, 2017, 42(2): 120-123(in Chinese).
- [15] JIA Weihong, YANG Shengrong, REN Sili, et al. Preparation and tribological behaviors of porous oil-containing polyimide/hollow mesoporous silica nanospheres composite films[J]. *Tribology International*, 2020, 145: 106184.
- [16] 叶锦宗, 李锦棒, 周宁宁, 等. 成型工艺对多孔PI材料摩擦学及力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2020, 48(9): 144-151.
- YE Jinzong, LI Jinbang, ZHOU Ningning, et al. Effect of molding process on tribology and mechanical properties of porous PI materials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(9): 144-151(in Chinese).
- [17] 卿涛, 周宁宁, 周刚, 等. 空间摩擦学在卫星活动部件轴系的应用研究现状及发展[J]. *润滑与密封*, 2015, 40(2): 100-108+115.
- QING Tao, ZHOU Ningning, ZHOU Gang, et al. Application research status and development of space tribology in shafting of satellite moving parts[J]. *Lubrication Engineering*, 2015, 40(2): 100-108+115(in Chinese).
- [18] 张执南, 谢友柏. 摩擦学系统的系统工程及其航天应用[J]. *飞控与探测*, 2019, 2(6): 1-11.
- ZHANG Zhinan, XIE Youbo. System engineering of tribology system for space application[J]. *Flight Control & Detection*, 2019, 2(6): 1-11(in Chinese).
- [19] 张迪, 王超, 卿涛, 等. 空间用多孔聚合物轴承保持架材料研究进展[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(9): 17-26.
- ZHANG Di, WANG Chao, QING Tao, et al. Research progress of porous polymer bearing retainer materials used in aerospace[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2018, 54(9): 17-26(in Chinese).
- [20] 张雪杨, 王挺, 吴礼光, 等. 介孔碳/聚酰亚胺杂化膜原位聚合制备及其气体分离性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 2958-2965.
- ZHANG Xueyang, WANG Ting, WU Liguang, et al. Fabrication of mesoporous carbon/polyimide hybrid membrane by in-situ polymerization and their gas separation performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 2958-2965(in Chinese).

[21] TIWARI S K, SAHOO S, WANG N N, et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect[J]. [Journal of Science: Advanced Materials and Devices](#), 2020, 5(1): 10-29.

[22] 叶恩淦, 朱月华, 蒋利华, 等. 稀土改性剂对玻璃纤维-SiO₂/聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1428-1435.

YE Engan, ZHU Yuehua, JIANG Lihua, et al. Effect of rare earth modifier on properties of glass fiber-SiO₂/polytetrafluoroethylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(6): 1428-1435(in Chinese).

[23] 国家技术监督局. 塑性拉伸性能试验方法: GB/T 1040—1992[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.

State Bureau of Technical Supervision. Test method for plastic tensile properties: GB/T 1040—1992[S]. Beijing: China Standard Press, 1992(in Chinese).

[24] JIA Zhining, YAN Yanhong, WANG Weizheng. Preparation and tribological properties of PI oil-bearing material with controllable pore size[J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2017, 69(2): 88-94.

[25] ZHANG Di, WANG Tingmei, WANG Qihua, et al. Selectively enhanced oil retention of porous polyimide bearing materials by direct chemical modification[J]. [Journal of Applied Polymer Science](#), 2017, 134(29): 45106.

[26] 贾卫红, 马立民, 任嗣利, 等. 多孔PI/MSNT复合含油润滑薄膜的设计制备及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(4): 424-433.

JIA Weihong, MA Limin, REN Sili, et al. Tribological behaviors of porous oil-containing PI/MSNT composite lubricating films[J]. *Tribology*, 2020, 40(4): 424-433(in Chinese).