

CNTs 对 HDPE 基复合材料在水润滑工况下 摩擦行为影响的研究

卢月美¹ 施企明¹ 刘建仁² 杨孟进¹

(1.福州大学机械工程及自动化学院,福州 350108;2.福建省机械科学研究院,福州 350005)

摘 要 采用熔融挤出注射成型法制备不同碳纳米管(CNTs)用量的碳纳米管/马来酸酐接枝聚丙烯(PPG)/高密度聚乙烯(HDPE)(CNTs/PPG/HDPE)复合材料;研究了复合材料在水润滑工况,50N 和 150N 载荷条件下的摩擦性能;并观察了 CNTs 的分布及磨损表面形貌和表面粗糙度。结果表明:CNTs 的加入可以有效减轻磨损,在 50N 和 150N 的不同载荷条件下,添加 1.2%(wt,质量分数)CNTs 的 CNTs/PPG/HDPE 在水润滑摩擦工况条件下都具有较低的磨损率,并能防止剥落的发生。在 150N 载荷,水润滑条件下,CNTs 用量为 1.2%(wt,质量分数)制得的 CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数最小值为 0.161,磨损率为 $0.932 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,粗糙度为 2531nm,具有较好的摩擦性能。

关键词 碳纳米管,高密度聚乙烯,摩擦行为,水润滑

Influence of CNTs on friction behavior of HDPE composite under water lubrication

Lu Yuemei¹ Shi Qiming¹ Liu Jianren² Yang Mengjin¹

(1.School of Mechanical Engineering and Automation,Fuzhou University,Fuzhou 350108;
2.Fujian Academy of Mechanical Sciences,Fuzhou 350005)

Abstract The carbon nanotubes/maleic anhydride grafted polypropylene (PPG)/high density polyethylene (HDPE) composites with different amounts of carbon nanotubes(CNTs) were prepared by melt extrusion injection molding.The friction performance of composites under water lubrication conditions was studied under 50N and 150N loading.The distribution of CNTs,the surface morphology and roughness of wear were observed.The results showed that the addition of CNTs can effectively reduce the wear.Under different load conditions of 50N and 150N,CNTs/PPG/HDPE with 1.2%(wt,mass fraction) CNTs had low wear rate under water-lubricated friction conditions,and prevented spalling.Under 150N load and water lubrication conditions,the minimum friction coefficient of CNTs/PPG/HDPE prepared by using CNTs at 1.2wt% was 0.161,and the wear rate was $0.932 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,the roughness was 2531nm.It had good friction properties.

Key words carbon nanotube,high density polyethylene,friction behavior,water lubrication

高密度聚乙烯(HDPE)是通用塑料之一,具有较高的结晶度,属于非极性的热塑性树脂^[1]。HDPE 的耐热性和耐寒性非常好,并且化学性质稳定,加工成型性能也较优越,而且成本低,因此广泛应用于薄膜^[2]、管道^[3-4]和注塑制品^[5]等领域。但是 HDPE 也存在一些不足,如其硬度不够高、摩擦磨损性能不佳以及没有良好的蠕变性能,这些不足严重限制了 HDPE 在一些领域的应用^[6]。碳纳米管

(CNTs)自从被日本的 Iijma 发现以来^[7],凭借其具有较大的长径比,良好的力学性能及热学等性能以及广泛的应用前景,成为研究者们争相研究的对象。研究人员通过往 HDPE 基体中加入 CNTs 来制备复合材料,从而改善了 HDPE 的力学性能、导电性能和阻燃性能等,以此来进一步扩宽 HDPE 的应用范围^[8-10]。此外,CNTs 还具有优异的减摩和自润滑性能^[11-12],在摩擦过程中可以有效降低材料的摩

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(2016J01731)

作者简介:卢月美(1975-),女,副教授,主要从事纳米复合材料研究。

摩擦系数,增强复合材料的耐磨性,以及良好自润滑性能和减摩降噪作用^[13-14]。Johnson 等^[15]采用块-环式摩擦磨损试验机测试 CNTs/HDPE 复合材料在干摩擦工况下的摩擦性能,研究结果表明,加入 5% (wt,质量分数,下同)CNTs 的 CNTs/HDPE 复合材料的磨损率降低了 50%,摩擦系数降低了 12%。Ali 等^[16]采用 CNTs/HDPE 与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)合成,制得 CNTs/HDPE/UHMWPE 复合材料,采用销盘式摩擦磨损试验机测试 CNTs/HDPE/UHMWPE 复合材料的性能,结果表明,在含 50%UHMWPE 中加入 1%~4%的 CNTs,获得了超过原材料的机械和摩擦学性能。但这些研究大多局限于干摩擦工况条件下测试材料的摩擦性能,未对水润滑工况条件下进行探究。

本研究将 CNTs 添加到 HDPE 中,并加入马来酸酐接枝聚丙烯(PPG),采用熔融挤出注射成型法制备 CNTs/PPG/HDPE 复合材料。研究了 CNTs 用量、外加载荷在水润滑工况条件下对复合材料摩擦性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与设备

HDPE(DMDA-8920 型),中石油新疆独山子分公司;CNTs,实验室采用化学气相沉积法制得,混酸煮沸纯化,直径范围为 18.4~43nm,长度 0.9~3.0 μ m;PPG(MAPP2100,接枝率 $\geq 1.0\%$,熔融指数 ≥ 80 g/10min,密度为 0.90g/cm³),上海阳励机电科技有限公司;高锰酸钾(KMnO₄),重庆昌元化工有限公司;磷酸(H₃PO₄),什邡市百盛化工厂;硫酸(H₂SO₄),衡阳市凯信化工试剂有限公司。

微型双螺杆挤出机(SJSZ-10A 型)、微型注射机(SZS-15 型),武汉瑞鸣塑料机械制造厂;微型控制磨损试验机(MMS-2A 型),济南益华摩擦学测试技术有限公司;台式扫描电子显微镜(SEM,Phenom pro 型),复纳科学仪器(上海)有限公司;白光共焦三维轮廓仪(Micromesure2 型),法国 STIL 公司。

1.2 复合材料的制备

称取不同质量配合比的 CNTs、PPG 和 HDPE,采用微型双螺杆挤出机(SJSZ-10A 型,武汉瑞鸣塑料机械制造厂)进行加工,挤出温度 185℃,转速为 30.0r/min,采用微型注射机(SZS-15 型,武汉瑞鸣塑料机械制造厂)制备所需的样条,模具温度 60℃,注射筒温度 185℃,注射时间 30s,注射压力

0.32MPa,制得 CNTs/PPG/HDPE 复合材料试样,PPG 用量为 7%,CNTs 用量分别为 0%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%,分别制得不同材料添加量的 CNTs/PPG/HDPE 复合材料。

1.3 样品的测试

采用微型控制磨损试验机(MMS-2A 型,济南益华摩擦学测试技术有限公司)按照 GB/T 3960—1983 对样品进行块-环式摩擦磨损测试,采用配偶件钢环(淬火 45 钢,表面硬度 ≥ 55 HRC)和试样构成块-环滑动摩擦副,试样尺寸 8mm $\times$ 7mm $\times$ 30mm,设定力矩为 15N $\cdot$ m,转速为 200r/min,时间为 120min,由试样侧面滴水润滑(50 $\pm$ 2)滴/min,载荷分别为 50N 与 150N 条件下对磨。微型控制磨损试验机控制系统自动记录每个时刻的摩擦系数,同一种成分的试样选取 3 个进行测试,记录每次测试的结果,算出其平均值为最终的摩擦系数值。取下试样后测量其磨痕宽度(b),测量其磨损率(ω),计算公式^[17]见式(1)、式(2)、式(3)。

$$\omega = \Delta V / (\pi \cdot 2r \cdot R \cdot F) \quad (1)$$

$$\Delta V = 14bh/3 \quad (2)$$

$$h = r - (r^2 - b^2/4)^{0.5} \quad (3)$$

式中, ω 为磨损率, $\times 10^{-5}$ mm³/N $\cdot$ m; ΔV 为试样的磨损体积,mm³; b 为磨痕宽度,mm; h 为磨痕深度,mm; r 为对偶环半径,mm; R 为对偶环实转圈数,圈; F 为摩擦力,N。

通过刻蚀断面来观察 CNTs 在复合材料基体中的分散情况,刻蚀为 H₂SO₄/H₃PO₄/KMnO₄ 混合溶液(H₂SO₄:H₃PO₄ 的体积配合比为 2:1,KMnO₄ 用量为 3%),刻蚀 1h 后采用蒸馏水将其清洗至中性^[18]。

采用台式扫描电子显微镜[SEM,Phenom pro 型,复纳科学仪器(上海)有限公司]观察样品断面和磨损表面的形貌,样品喷金。采用白光共焦三维轮廓仪(Micromesure 2 型,法国 STIL 公司)对样品摩擦表面的粗糙度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 在复合材料中的状态

经混合液体 H₂SO₄/H₃PO₄/KMnO₄ 刻蚀 1h 后,CNTs 用量为 1.2%制得的 CNTs/PPG/HDPE 的 SEM 图见图 1。从图可以看出,经混合液体 H₂SO₄/H₃PO₄/KMnO₄ 刻蚀 1h,在 CNTs 用量为 1.2%条件下,CNTs(见图中白色小点)较为均匀分

布在制得的 CNTs/PPG/HDPE 中,没有较大的团聚现象出现。研究结果表明,在 CNTs 用量为 1.2% 条件下,熔融挤出可使 CNTs 较均匀地分布于 HDPE 基体中。

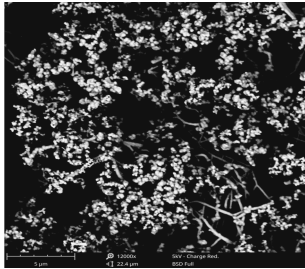


图1 CNTs/PPG/HDPE 的 SEM 图

2.2 摩擦性能分析

在不同载荷,水润滑条件下, CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数曲线见图 2。从图可以看出,在同等条件下,随着载荷的增加, CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数随着 CNTs 用量的增加先呈缓慢上升后下降再上升态势,这是因在低载荷条件下,材料与摩擦环的接触处于弹塑性状态,实际接触面积与载荷为非线性关系,使材料的摩擦系数随载荷增加而减少^[19];在载荷为 50N, CNTs 用量为 1.2% 条件下, CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数出现最小值为 0.320,随着 CNTs 用量继续增加摩擦系数又逐渐增大;在载荷为 150N, CNTs 用量为 1.2% 条件下, CNTs/PPG/HDPE 摩擦系数的变化出现了相似的变化规律,摩擦系数最小值为 0.161。该现象可以说明 CNTs 的加入会对摩擦系数产生影响,且在其用量为 1.2% 条件下, CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数达到最低,这是因 CNTs 在该用量条件下, CNTs 能很好分散在 HDPE 基体中,发挥其自润滑作用。

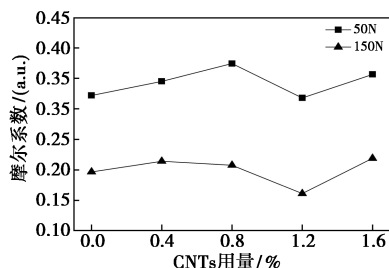


图2 CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数曲线图

在不同载荷,水润滑条件下, CNTs/PPG/HDPE 的磨损率曲线见图 3。从图可以看出, CNTs/PPG/HDPE 在 50N、150N 载荷,水润滑条件下,磨损率呈缓慢下降态势,在 CNTs 用量为 1.2%,载荷为 50N、150N 条件下, CNTs/PPG/

HDPE 的磨损率均达到最小值,分别为 $1.37 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 和 $0.932 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,比 PPG/HDPE 的磨损率分别降低了 42.1% 和 47.3%, CNTs 的加入减轻了复合材料的磨损程度。这可能因 CNTs 在 HDPE 基体有效发挥了其增强作用与自润滑作用,使复合材料的耐磨性增强;在复合材料中, CNTs 形成的微凸体阻碍摩擦进行;也有因 CNTs 的加入,促进了复合材料与对偶环形成的转移膜有效防止了材料的磨损^[20]。

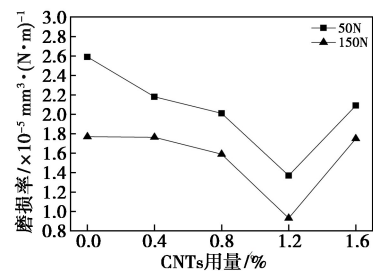


图3 CNTs/PPG/HDPE 的磨损率曲线图

2.3 材料摩擦表面的 SEM 分析

材料摩擦表面的破坏形式主要有擦伤和剥落,擦伤是表面在犁沟作用下形成的磨屑和沟痕,而剥落则是载荷下产生微裂纹进而导致材料的分离,磨损的形貌都因犁沟而产生沟痕。在 150N 载荷,水润滑条件下, CNTs/PPG/HDPE 摩擦表面的 SEM 图见图 4。从图可以看出,在 150N 载荷,水润滑条件下, CNTs 用量为 1.2% 制得的 CNTs/PPG/HDPE 的犁沟深度很浅,而犁沟的减小也说明材料的磨损向疲劳磨损转变,导致 CNTs/PPG/HDPE 的耐磨性能变好。显然, CNTs 的加入可以有效抑制 CNTs/PPG/HDPE 的磨损发生,改变了材料的磨损机制。

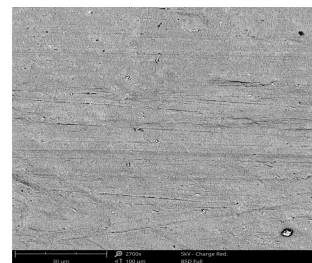


图4 CNTs/PPG/HDPE 的摩擦表面形貌

2.4 粗糙度分析

材料的粗糙度 (S_a) 值为材料表面最高点与最低点之间的距离,其值越小表明表面最高点与最低点之间的距离越小,则表面越平整,材料的粗糙度越低^[21]。 CNTs/PPG/HDPE 摩擦表面的微观参数见

表 1。从表 1 可知,在 50N 载荷条件下,CNTs 用量为 1.2% 制得的 CNTs/PPG/HDPE 的粗糙度值较低为 2484nm,比未添加 CNTs 的 PPG/HDPE 的粗糙度 2691nm 低 7.7%;在 150N 载荷条件下,CNTs 用量为 1.2% 制得的 CNTs/PPG/HDPE 的粗糙度值较低为 2531nm,比未添加 CNTs 的 PPG/HDPE 的粗糙度 2747nm 低 7.9%。CNTs 的加入有助于强化基体,一方面防止材料在摩擦过程产生微裂纹导致的剥落,另一方面减轻了犁沟划痕深度导致材料在摩擦后表面粗糙度减小。

表 1 CNTs/PPG/HDPE 的摩擦表面微观参数

样品	载荷/N	粗糙度(S_a)/nm
PPG/HDPE	50	2691
PPG/HDPE	150	2747
CNTs/PPG/HDPE	50	2484
CNTs/PPG/HDPE	150	2531

3 结论

采用熔融挤出注射成型法,成功制得 CNTs/PPG/HDPE。添加的 CNTs 在 CNTs/PPG/HDPE 基体中分散较均匀,并能显著地降低材料的磨损和剥落的发生,改变了 CNTs/PPG/HDPE 的磨损机制。

在 150N 载荷,水润滑条件下,CNTs 用量为 1.2% 制得的 CNTs/PPG/HDPE 的摩擦系数最小值为 0.161,磨损率为 $0.932 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,粗糙度为 2531nm,具有较好的摩擦表面。

参考文献

- [1] 邵鹏程,王雁玉,李渤,等.高密度聚乙烯的研究及应用[J].塑料制造,2011(4):98-100.
- [2] 王景良,滕文鹏,赵礼民,等.高强度薄膜专用 HDPE 的生产[J].合成树脂及塑料,2014,31(4):40-42.
- [3] 王立娟,王焱鹏,马丽,等.管材用高密度聚乙烯树脂研究进展[J].中国塑料,2014,28(2):1-5.
- [4] 吴春霜,金丽晓,张贵棉.高密度聚乙烯管材性能的研究[J].上海塑料,2013(2):47-51.
- [5] 张纯,于杰,何力,等.注塑工艺参数对 HDPE 化学发泡行为的影响[J].高分子材料科学与工程,2010,26(10):107-111.
- [6] 张岩.超声增强拉伸流场制备聚乙烯复合材料的性能及串晶形成机理研究[D].上海:华东理工大学,2017.
- [7] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,

1991,354:56-58.

- [8] Kanagaraj S, Varanda F R, Zhil'tsova T V, et al. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15/16):3071-3077.
- [9] Tao F, Bonnaud L, Auhl D, et al. Influence of shear-induced crystallization on the electrical conductivity of high density polyethylene carbon nanotube nanocomposites[J]. Polymer, 2012, 53(25):5909-5916.
- [10] Divya V C, Khan M A, Rao B N, et al. Fire retardancy characteristics and mechanical properties of high-density polyethylene/ultrafine fly ash/MWCNT nanocomposites[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing, 2016, 56(7):762-776.
- [11] 崔立军,王义斌,修文君,等.碳纳米管/环氧树脂复合材料摩擦磨损性能的研究[J].玻璃钢/复合材料,2013,7(4):16-20.
- [12] 余桂英,李小兵.聚氨酯/碳纳米管复合材料的摩擦性能[J].润滑与密封,2012(2):54-57.
- [13] Wal R L V, Miyoshi K, Street K W, et al. Friction properties of surface-fluorinated carbon nanotubes[J]. Wear, 2005, 259(1):738-743.
- [14] Miyoshi K, Street K W, Wal R L V, et al. Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum[J]. Tribology Letters, 2005, 19(3):191-201.
- [15] Johnson B B, Santare M H, Novotny J E, et al. Wear behavior of carbon nanotube/high density polyethylene composites[J]. Mechanics of Materials, 2009, 41(10):1108-1115.
- [16] Ali S H R, Azzam B S N. Mechanical, tribological properties and surface characteristics of developed polymeric materials reinforced by CNTs[J]. Sae International Journal of Fuels & Lubricants, 2015, 8(1):35-40.
- [17] 范清,叶素娟.石墨及纤维填充聚四氟乙烯复合材料的摩擦学研究[J].润滑与密封,2008,33(5):81-83.
- [18] 阳京京,方华高,章亚琼,等.黏弹性对聚丙烯/碳纳米管复合材料熔体挤出特性影响研究[J].高分子学报,2013(10):1325-1333.
- [19] 钟跃兰,顾大强.塑料材料的摩擦学性能研究综述[J].工程塑料应用,2010,38(11):93-97.
- [20] 万媛媛,解挺,俞建卫,等.聚合物基复合材料摩擦过程的界面迁移特性[J].材料导报,2010,24(17):75-78.
- [21] 王建军.表面形貌分析评定应用软件研究[D].武汉:华中科技大学,2012.

收稿日期:2017-12-12

修稿日期:2019-02-18