

Cu纳米纤维导热相对PPS复合涂层摩擦学性能的影响

谢红申, 徐向辉*, 王世晓, 袁坤权, 金文中

洛阳理工学院材料学院, 河南 洛阳
Email: *xxh2973133@16.com

收稿日期: 2021年3月2日; 录用日期: 2021年4月15日; 发布日期: 2021年4月23日

摘要

自润滑涂层材料在使用过程中由于摩擦热聚集易导致润滑失效, 有效进行摩擦热疏导是提高自润滑涂层性能延长使用寿命的关键途径。本文采用添加纳米Cu纤维导热相的方法制备热传导聚苯硫醚(PPS)自润滑复合涂层。通过考察复合涂层热传导性能和摩擦学性能, 分析导热相纳米Cu纤维的添加在磨损寿命延长中起到的作用。研究发现, 添加纳米Cu纤维后, 复合涂层热导率显著提高, 在添加量为15 wt%时, 取得最大值2.514 W/(m·K)。纳米Cu纤维/PPS复合涂层比磨损率明显降低, 在添加量为10 wt%时, 比磨损率最低为1.44 g·N⁻¹·M⁻¹, 比未添加纳米Cu纤维导热相的复合涂层比磨损率降低约40%。从而起到延长磨损寿命的作用。

关键词

纳米Cu纤维, 复合涂层, 摩擦学性能, 热导率

Effect of Thermal Conductive Cu Nanofiber on Tribology Properties of PPS Composite Coating

Hongshen Xie, Xianghui Xu*, Shixiao Wang, Kunquan Yuan, Wenzhong Jin

Materials Science and Engineering School, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang Henan
Email: *xxh2973133@16.com

Received: Mar. 2nd, 2021; accepted: Apr. 15th, 2021; published: Apr. 23rd, 2021

*通讯作者。

文章引用: 谢红申, 徐向辉, 王世晓, 袁坤权, 金文中. Cu 纳米纤维导热相对 PPS 复合涂层摩擦学性能的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(4): 397-404. DOI: 10.12677/ms.2021.114047

Abstract

In order to solve the failure induced by aggregation of friction heat, heat conductive self-lubricating polymer coatings are fabricated by filling of Cu nanofiber. The heat conductive net chains formed in the coating can accelerate the spread and transmission of friction heat. The process of friction and wear is investigated to reveal the effect of heat conductivity on the mechanism of life extension. The thermal conductivity of the Cu nanofiber/PPS composite coating increased to 2.514 W/(m·K), when the weight ratio of Cu nanofiber was 15 wt%. The wear rate of the composite coating decreased to 1.44 g·N⁻¹·M⁻¹, due to the heat conductive net chains formed in the coating. The effect of heat conductivity is the key of life extension of the Cu nanofiber/PPS composite coating.

Keywords

Cu Nanofiber, Composite Coating, Tribology Properties, Thermal Conductivity

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在日常生活和工程技术应用中，摩擦磨损现象无处不在。摩擦过程中的能量耗散形式主要有两种：热能和机械能。研究表明[1] [2] [3] [4]：在塑性变形中，摩擦能的 95%是通过热的形式扩散的，且随着应变的加大或温度的上升，这个百分比也会增加。对于聚合物基润滑材料来说，由于聚合物没有热传递所需要的均一致密的有序晶体结构或载荷子，本质上是热的不良导体，因此在摩擦过程中热能耗散就更慢，造成材料表面温度升高；另外，摩擦过程中由于摩擦热疏散不力会导致摩擦对偶温度骤升，使得聚合物基体和起到自润滑作用的转移膜发生热降解，这些都会导致摩擦失效[5] [6] [7]。因此，摩擦过程中有效疏导聚合物基体内热能，加速热量传递是降低摩擦损耗延长寿命的必要条件。

目前，可以通过两种途径[8] [9] [10]来提高聚合物的导热性：一是制备结构型导热聚合物材料[11] [12]。高导热聚合物应具有超大共轭体系，能形成电子导热通路。如具有良好导热性能的聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯等，以电子导热机制实现导热；或以完整的结晶性，通过声子实现导热。二是通过向基体材料中添加导热填料的方法来制备填充型导热聚合物材料[13] [14] [15]。由于聚合物材料大都是热和电的不良导体，要想制备结构型导热聚合物材料绝非易事；相反，填充型导热聚合物材料，由于采用向基体中添加导热填料的方法来制备，工艺简单，成本相对低。填充型导热聚合物的热导率取决于聚合物基体和导热填料间的复合情况，在填料用量较小时，虽然填料均匀分散于树脂中，但彼此间若未能形成相互接触和相互作用，导热性提高不大；填料用量持续增大到某一临界值时，填料间形成接触和相互作用，体系内部便形成了类似网状或链状结构形态，即形成导热网链，导热性能大幅提高。所以，目前导热聚合物材料的研究主要集中在填充型导热聚合物材料的研究上。

为改善自润滑涂层在摩擦过程中的热量传递效率，提高耐磨寿命，本文通过制备纳米 Cu 纤维导热相的方法制备填充型导热 PPS 聚合物自润滑涂层。考察有效导热网链形成的临界导热相体积分数，以涂层形式考察聚合物复合材料的导热性和摩擦学性能之间的构效关系，从而分析热传导自润滑聚合物复合涂

层的延寿机制。该研究对聚合物基自润滑涂层在高新技术领域和工农业生产中的长寿命、高效率应用具有重要的科学意义和实际意义。

2. 实验过程

2.1. 实验材料

实验中所用的材料和化学试剂信息列于表 1。

Table 1. Reagents and their materials involved in the work
表 1. 实验所使用的材料和化学试剂

材料	规格	厂家
氢氧化钠(NaOH)	500 g	天津市化工三厂有限公司
硫酸铜(CuSO ₄ ·5H ₂ O)	500 g	天津市化工三厂有限公司
聚乙烯吡咯烷酮	250 g	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼氢化钠	500 g	广州晋江化学试剂有限公司
乙二胺(EDA)	100 mL	广州金华大试剂有限公司
聚苯硫醚	25 Kg	广州鸿宸工程塑料有限公司
聚四氟乙烯	25 Kg	杜邦公司
去离子水	25 L	洛阳牡丹厂
无水乙醇	500 mL	烟台市双双化工有限公司

2.2. 实验步骤

1) 纳米 Cu 纤维的制备

首先将 10 g NaOH 溶于 200 mL 的去离子水中, 搅拌均匀后加入到 500 mL 的三颈烧瓶中. 然后加入 3.2 g CuSO₄·5H₂O 和 0.01 g 聚乙烯吡咯烷酮, 搅拌使其充分反应, 并迅速升温至 90℃. 加入表面活性剂乙二胺(EDA), 充分搅拌 10 min, 再加入还原剂硼氢化钠, 反应 1 h. 最后将所得到的悬浊液以 10,000 r/min 离心分离, 并用无水乙醇和去离子水洗涤, 于 65℃ 下真空干燥 5 h, 得到纳米 Cu 纤维。

2) 自润滑涂层的制备

在聚苯硫醚、聚四氟乙烯自润滑涂层体系中添加不同剂量(0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%)铜纳米纤维, 分散在混合溶剂中, 超声分散 2 h. 在 0.2~0.3 MPa 空气压力下, 采用喷涂工艺在摩擦试样表面制备厚度为 5~15 μm 的复合涂层; 经 150℃、0.5 h, 340℃~400℃、1.5 h 分段加温固化成膜, 即获得导热自润滑涂层。

2.3. 实验仪器

采用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜表征纳米 Cu 纤维和磨损表面的微观结构, 使用 Smart APEX II 型 X 射线衍射仪对制备的纳米 Cu 纤维进行物相分析。

采用利用 MMW-1A 万能摩擦试验机考察热传导自润滑聚合物复合涂层的摩擦磨损性能, 采用栓环式摩擦副, 测试条件为转动速度 20 r/s、摩擦时间 120 min、载荷 200 N. 研究不同纳米铜线添加量对复合涂层摩擦系数和磨损寿命(以比磨损率表示)的影响。比磨损率是用材料被磨去的质量 W 与正向施加载荷 P 和滑动摩擦距离 L 的比值。

$$\text{比磨损率: } W_s = W/(P \cdot L) \quad \text{g} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$$

导热性能按 ASTM E1461-07 测试, 圆片试样直径为 12.7 mm, 厚 2 mm. 测试温度为 30℃, 计算模型为 Cowan + 脉冲修正模型, 计算范围为 10 倍升温时间。

3. 结果与分析

3.1. 纳米铜线表征

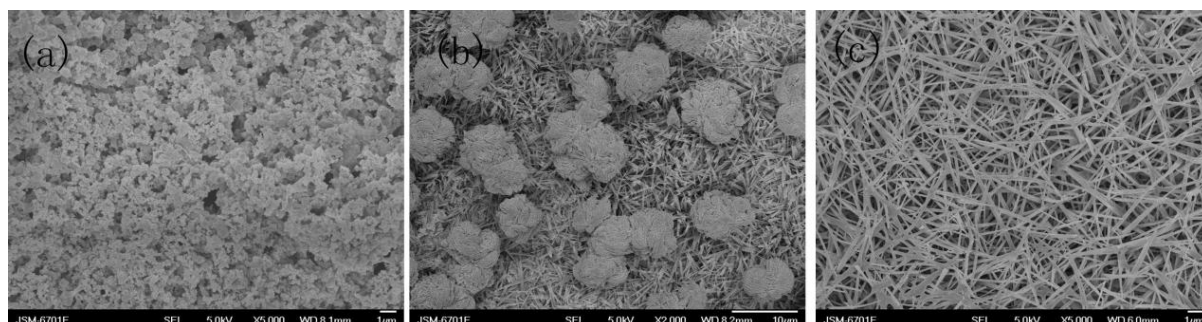


Figure 1. SEM of Cu nanofiber with different addition of EDA (a) 0 mL; (b) 2.5 mL; (c) 5 mL

图 1. 不同 EDA 添加量时, 纳米铜的电镜照片(a) 0 mL; (b) 2.5 mL; (c) 5 mL

在制备铜纤维的过程中, 乙二胺(EDA)作为导向剂起着至关重要的作用。**图 1** 是不同 EDA 添加量时, 制得纳米铜产物的电镜照片。不加 EDA 导向剂时, 被硼氢化钠还原的铜均匀形核并成长为几百个纳米大小的颗粒。添加 EDA 2.5 mL 后, 由于其在铜(111)晶面的吸附远远大于其他晶面[16], 被还原的铜在(111)晶面上吸附成核速率远大于其他部位, 在电镜照片**图 1(b)**中出现较短的纳米 Cu 纤维, 由于导向剂添加量较少, 所以在图中仍能观察到较多纳米颗粒的团簇体。继续添加 EDA 至 5 mL, 可看到铜纤维长度增加, 可达十几个微米, 并且没有颗粒状产物的出现。因此可确定 EDA 导向剂在纳米 Cu 纤维的定向生长中起到至关重要的作用, 在后续实验中采用 EDA 添加量为 5 mL 时制得的纳米 Cu 纤维作为 PPS 复合涂层的导热添加剂。

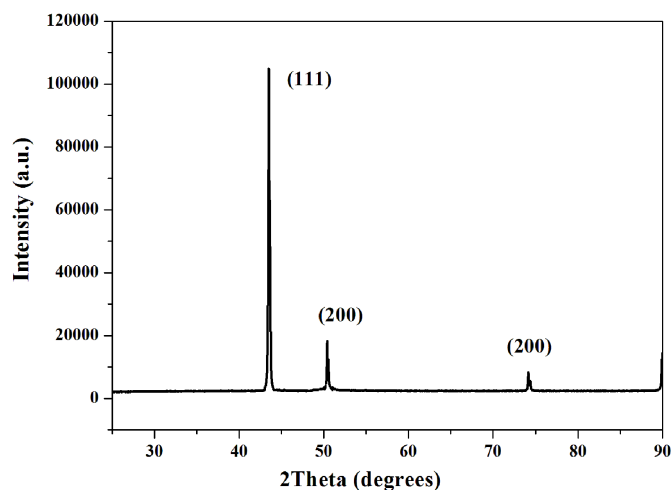


Figure 2. XRD spectra of Cu nanofiber (the addition of EDA is 5 mL)

图 2. EDA 添加量为 5 mL 时, 纳米 Cu 纤维的 XRD 图谱

图 2 为 EDA 添加量为 5 mL 时, 纳米 Cu 纤维的 XRD 图谱。 2θ 值为 43.32° 、 50.51° 和 74.22° 的处的三个较强的衍射峰分别对应于铜的(111)、(200)和(200)晶面([JCPDS] Card No. 04-0836), 并且(111)晶面峰值很强, 这也说明铜离子在被还原后, 在导向剂作用下逐渐在(111)晶面富集成核, 生长直至形成较大长径比的纳米 Cu 纤维。

3.2. 自润滑涂层摩擦学性能

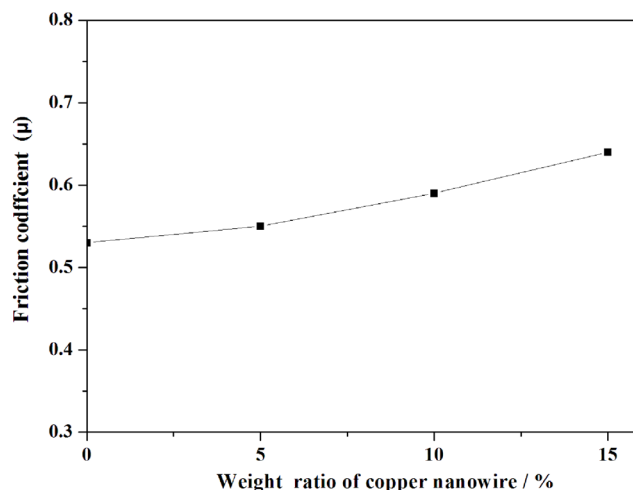


Figure 3. Friction coefficient of composite coating with different addition of Cu nanofiber

图 3. 不同纳米 Cu 纤维添加量时, 自润滑复合涂层的摩擦系数

在聚苯硫醚、聚四氟乙烯自润滑涂层体系中添加不同剂量(0 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%)铜纳米纤维, 考察纳米 Cu 纤维添加对摩擦系数和比磨损率的影响。图 3 为不同纳米 Cu 纤维添加量时, 复合涂层的摩擦系数变化曲线。从图中可以看出, 随着纳米 Cu 纤维含量增加, 复合涂层摩擦系数出现增大趋势, 当添加量为 15 wt% 时, 增至 0.64。摩擦系数的增加主要是由于和树脂基涂层相比, 加入金属纤维后, 摩擦表面粗糙度和刚性增加从而使得摩擦系数呈现增长趋势。图 4 为不同纳米 Cu 纤维添加量时, 复合涂层的比磨损率变化曲线。从图中可以看, 磨损率随着纳米 Cu 纤维添加量增加呈现先降低后增加的趋势, 在添加量为 10 wt% 时, 比磨损率最低为 $1.44 \text{ g}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$, 比未添加纳米 Cu 纤维导热相的复合涂层比磨损率降低约 40%。当添加量增至 15 wt%, 比磨损率略有回升, 但仍然比未添加纳米 Cu 纤维导热相的复合涂层要低。这说明在摩擦过程中, 由于在复合涂层中添加纳米铜纤维可提高涂层的导热能力, 可有效疏导摩擦过程在涂层中蓄积的摩擦热, 从而防止粘着磨损, 起到了较好的抗磨延寿作用。

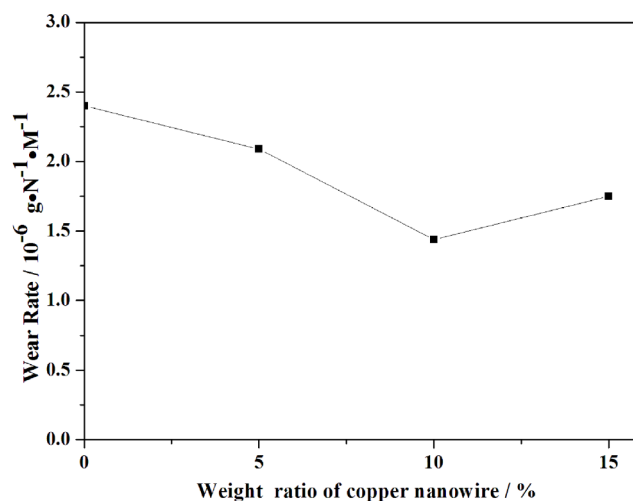


Figure 4. Wear rate of composite coating with different addition of Cu nanofiber

图 4. 不同纳米 Cu 纤维添加量时, 自润滑复合涂层的比磨损率

3.3. 导热相延寿机制

Table 2. The thermal conductivity of composite coating with different addition of Cu nanofiber
表 2. 不同纳米 Cu 纤维添加量时复合涂层的热导率

纳米 Cu 纤维添加量	0 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%
涂层热导率 W/(m·K)	0.379	1.002	1.697	2.514

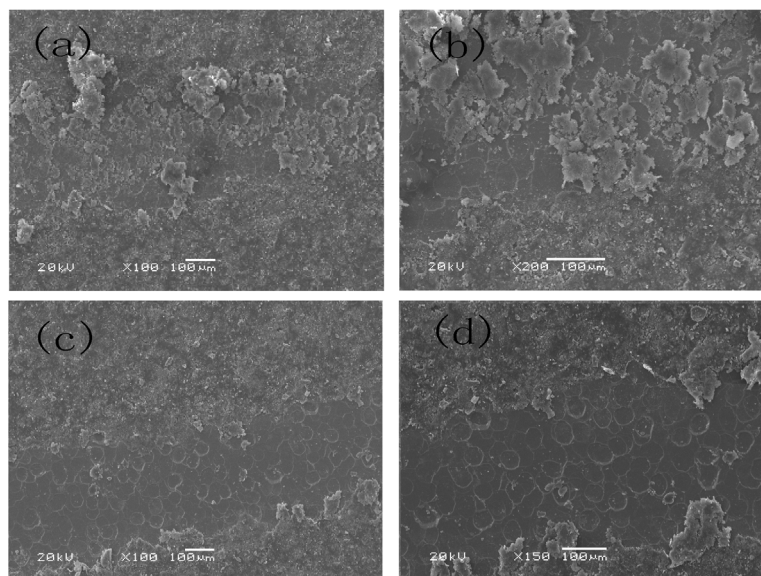


Figure 5. SEM of worn surface of composite coating with different addition of Cu nanofiber. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 15 wt%

图 5. 不同纳米 Cu 纤维添加量时，自润滑复合涂层的磨损表面电镜照片。
(a) 0 wt%，(b) 5 wt%，(c) 10 wt%，(d) 15 wt%

表 2 给出不同纳米 Cu 纤维添加量时复合涂层的热导率，未添加纳米 Cu 纤维时，PPS 复合涂层热导率较低为 0.379 W/(m·K)，这是因为对于聚合物材料来说，没有热传递所需要的均一致密的有序晶体结构或载荷子，因此在摩擦过程中，很难及时迅速的将摩擦热传递出去，在摩擦热形成的局部高温环境里，聚合物会逐渐发生热降解，使得高分子链段断裂，丧失聚合物的基本理化性能。随着纳米 Cu 纤维添加量的增加，复合涂层热导率显著提高，在添加量为 15 wt% 时，取得最大值 2.514 W/(m·K)。这是因为铜作为一种软金属，核外电子排布 3d 层不满，电子很容易在相近能量轨道内迁移，从而作为热量传导的载体，表现出优异的热传导性能。在复合涂层中添加纳米 Cu 纤维，可以在导热性差的聚合物体系内形成热量传导通路，有效释放摩擦过程中聚合物蓄积的热能，从而降低聚合物热降解，延长摩擦寿命。

图 5 是不同纳米 Cu 纤维添加量时，自润滑涂层磨损表面的电镜照片。图 5(a) 是未添加纳米 Cu 纤维导热相复合涂层的磨损表面形貌。可以看出摩擦过程中，涂层主要以粘着磨损为主，这是因为摩擦热的聚集使得聚合物从玻璃态逐渐转变到粘流态，聚合物会在摩擦副表面粘覆并扯离涂层表面。并在摩擦过程中形成磨屑，形成大范围的粘着形貌。随着纳米 Cu 纤维增加，热量逐渐能有效疏散，从而使得粘着磨损现象逐渐消失，如图 5(c) 所示。但是当纳米 Cu 纤维添加量增至 15 wt% 时，由于铜纤维含量增大，纤维间互相交联使得聚合物基体连续性降低，反而在摩擦过程中由于剪切力作用，出现比较大的磨屑粘着，使得比磨损率出现回升现象，但是从磨损表面看这种情况出现较少，纳米 Cu 纤维的导热作用占主导地位，因此其比磨损率仍低于未添加纳米 Cu 纤维的复合涂层。

4. 结论

本文采用添加纳米 Cu 纤维导热相的方法制备热传导聚合物自润滑复合涂层材料。考察纳米 Cu 纤维的添加对聚合物基自润滑涂层导热性能和摩擦磨损性能的影响, 得到结论如下:

1) 纳米 Cu 纤维/PPS 复合涂层热导率显著提高, 在纳米 Cu 纤维添加量为 15 wt% 时, 取得最大值 2.514 W/(m·K)。

2) 纳米 Cu 纤维/PPS 复合涂层比磨损率明显降低, 在添加量为 10 wt% 时, 比磨损率最低为 $1.44 \text{ g}\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$, 比未添加纳米 Cu 纤维导热相的复合涂层比磨损率降低约 40%。

基金项目

本研究由河南省高等学校重点科研项目(18A430019)资助。

参考文献

- [1] Li, J., Liu, Y.H., Wang, T.Q. and Lu, X.C. (2015) Chemical Effects on the Tribological Behavior during Copper Chemical Mechanical Planarization. *Materials Chemistry and Physics*, **153**, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.033>
- [2] Zhang, Y., Tang, H., Ji, X.R., Li, C.S., Chen, L., Zhang, D., Yang, X.F. and Zhang, H.T. (2013) Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Cu Nanoparticle Composites and Their Tribological Properties. *RSC Advances*, **3**, 26086-26093. <https://doi.org/10.1039/c3ra42478b>
- [3] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. *摩擦学学报*, 1999, 19(1): 91-96.
- [4] Kennedy, F.E. (1984) Thermal and Thermomechanical Effects in Dry Sliding. *Wear*, **100**, 453-476. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90026-7)
- [5] Singh, A.P. and Varun, S. (2014) Heat Transfer and Friction Factor Correlations for Multiple Arc Shape Roughness Elements on the Absorber Plate Used in Solar Air Heaters. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **54**, 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2014.02.004>
- [6] Chandra, S.R.M. and Vasudeva Rao, V. (2014) Experimental Investigation of Heat Transfer Coefficient and Friction Factor of Ethylene Glycol Water Based TiO₂ Nanofluid in Double Pipe Heat Exchanger with and without Helical Coil Inserts. *International Communications in Heat & Mass Transfer*, **50**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.11.002>
- [7] Syam Sundar, L., Singh, M.K. and Sousa, A.C.M. (2014) Enhanced Heat Transfer and Friction Factor of MWCNT-Fe₃O₄/Water Hybrid Nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **52**, 73. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.01.012>
- [8] Gonsalves, K.E., Chen, X. and Baraton, M.I. (1997) Mechanistic Investigation of the Preparation of Polymer/Ceramic Nanocomposites. *Nanostructured Materials*, **9**, 181-184. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(97\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(97)00048-2)
- [9] Ma, A.J., Gu, J.W. and Chen, W.X. (2011) Thermal Conductivity Polypropylene/Aluminium Nitride Composites. *Advanced Materials Research*, **194-196**, 1577-1580. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.194-196.1577>
- [10] Chisholm, N., Mahfuz, H., Rangari, V.K., et al. (2005) Fabrication and Mechanical Characterization of Carbon/SiC-Epoxy Nanocomposites. *Composite Structures*, **67**, 115-124. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.01.010>
- [11] Rusu, M., Sofian, N., Rusu, D., et al. (2001) Properties of Iron Powder Filled High Density Polyethylene. *Journal of Polymer Engineering*, **21**, 469. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.2001.21.5.469>
- [12] Han, Z.D. and Fina, A. (2011) Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites: A Review. *Progress in Polymer Science*, **36**, 914-944. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
- [13] Oh, H. and Kim, J. (2019) Fabrication of Polymethyl Methacrylate Composites with Silanized Boron Nitride by *In-Situ* Polymerization for High Thermal Conductivity. *Composites Science and Technology*, **172**, 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.01.021>
- [14] 蔡立芳, 梁新, 刘亚莉, 等. 聚苯酯填充聚四氟乙烯复合材料的导热及摩擦学性能研究[J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2008, 23(2): 20.
- [15] Yu, W., Xie, H.Q., Yin, L.Q., et al. (2015) Exceptionally High Thermal Conductivity of Thermal Grease: Synergistic Effects of Graphene and Alumina. *International Journal of Thermal Sciences*, **91**, 76-82.

<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.006>

- [16] 张念椿, 刘彬云, 肖定军, 王植材. 透明导电膜材料纳米铜线的制备及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2014(8): 117-120.