

磺化石墨烯与纳米氧化铝改性聚甲醛复合材料的 导热及摩擦学性能研究

董佩冉, 龙春光, 刘思佳, 彭鑫, 彭鹰

(长沙理工大学 轻量化新材料所, 长沙 410004)

摘要: **目的** 探究纳米氧化铝 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) 和磺化石墨烯 (S-GNS) 对聚甲醛 (POM) 复合材料导热性能和摩擦学性能的影响, 分析两种填料的协同改性机理。 **方法** 以 S-GNS、 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 POM 为原料, 通过静电自组装法制备 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体, 采用模压成型法制备 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料。采用 X 射线衍射仪、红外光谱仪及扫描电子显微镜对 S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体进行表征, 并采用导热系数测试仪和摩擦磨损试验机对复合材料的导热系数、摩擦系数和磨损量进行测试。利用扫描电子显微镜观察复合材料的磨损表面形貌。 **结果** $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 S-GNS 协同改性能有效改善 POM 的导热性能, 当 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体含量为 7% (质量分数, 下同) 时, S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料导热系数为 0.2524 W/(m·K), 比纯 POM 提高了 25.3%, S-GNS 起到传递热量和提高 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 POM 界面相容性的作用。S-GNS 的加入, 提高了 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料的热稳定性, 有效地减少了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 磨粒对基体的损伤; $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入则分担了载荷, 提高了复合材料的耐磨性。随着 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体含量的增加, S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料的摩擦系数逐渐降低, 磨损量也呈降低趋势, 且磨损表面光滑, 磨损机理为磨粒磨损和轻微的犁沟切削。 **结论** S-GNS 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 POM 中能发挥协同作用, 有效提高了 POM 复合材料的导热性能和摩擦学性能。 **关键词:** S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体; POM; 导热性能; 摩擦学性能; 协同改性; 磨损机制 **中图分类号:** TB332; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0116-07 **DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.015

Thermal Conductivity and Tribological Properties of POM Composites Filled with Sulfonated Graphene and Nano Alumina

DONG Pei-ran, LONG Chun-guang, LIU Si-jia, PENG Xin, PENG Ying

(Institute of Lightweight New Materials, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

ABSTRACT: The work aims to explore effects of nano alumina ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) and sulfonated graphene (S-GNS) on thermal conductivity and tribological properties of polyoxymethylene (POM) composites and analyze the synergistic modification mechanism of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and S-GNS. S-GNS, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and POM were used as raw materials to prepare S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ complex by electrostatic self-assembly method, as well as S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM composites by compression molding. The S-GNS and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

收稿日期: 2018-06-24; 修订日期: 2018-08-30

Received: 2018-06-24; Revised: 2018-08-30

基金项目: 国家科技部国际合作专项基金 (0102013DFG52800); 湖南省自然科学基金 (2018JJ2426)

Fund: Supported by the International Cooperation Project of Ministry of Science and Technology Foundation (0102013DFG52800); Hunan Provincial Natural Science Foundation (2018JJ2426)

作者简介: 董佩冉 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为车用新材料。

Biography: DONG Pei-ran (1994—), Female, Master, Research focus: new material for vehicle.

通讯作者: 龙春光 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高分子复合汽车材料。邮箱: 642426853@qq.com

Corresponding author: LONG Chun-guang (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: polymer composite automotive materials. E-mail: 642426853@qq.com

complexes were characterized by XRD, FT-IR and SEM. At the same time, the thermal conductivity, friction coefficient and wear loss of composites were tested by friction and wear tester and thermal conductivity tester. The worn surface morphology of the composites was observed by SEM. The synergistic modification of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and S-GNS could effectively improve the thermal conductivity of composites. When the content of S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ was 7% (mass fraction, the same below), the thermal conductivity of the composite was 0.2524 W/(m·K), which was 25.3% higher than that of pure POM. S-GNS played the role in transferring heat and improving the compatibility of interface between $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and POM. The addition of S-GNS improved the thermal stability of S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM composite and effectively reduced the damage to the matrix by $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ abrasive particles. Meanwhile, the addition of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ shared the load and improved wear resistance of composites. With the increase of S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ content, the friction coefficient of S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM composite decreased gradually and the wear amount also decreased. Furthermore, the worn surface was very smooth, and the wear mechanism was abrasive wear and slight furrow cutting. S-GNS and $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ can play a synergistic role in POM composites, and effectively improve the thermal conductivity and tribological properties of POM composites.

KEY WORDS: S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ complexes; POM; thermal conductivity; tribological properties; synergistic modification; wear mechanism

聚甲醛(POM)是一种综合性能良好的工程塑料,具有质轻、自润滑、耐腐蚀、比强度高及易成形等优点,越来越多地替代金属材料用于制造齿轮、轴承、轴套等运动部件^[1]。然而聚甲醛的热导率低、耐热性差,当发生摩擦时,会因热量聚集而导致摩擦界面温升,极大地影响聚甲醛的摩擦磨损性能,危害产品的使用寿命和安全性。因此单一的聚甲醛已无法满足当今高温、高速、高载荷等日益严苛的使用条件,需要对其进行导热改性。

国内外科研人员主要通过添加高含量导热填料,包括片状碳材料^[2]、金属及其氧化物^[3]、高导热纤维^[4]及多孔泡沫金属^[5]等,以改善聚甲醛的导热性能。然而导热填料含量过高会对材料本身的其他性能造成影响。如江玲玲^[6]通过在 POM 中添加高含量的微米级氧化铝,可以有效提高复合材料的导热系数,然而力学性能却大幅度降低。J He^[7]等制备了 POM/Cu 复合材料,随着 Cu 粒子含量的增加,复合材料的导热系数逐渐增大,同时磨损量也大幅度上升。Sirirat 等^[8]制备了纳米 ZnO/POM 复合材料,随着含量的增加,复合材料的热稳定性得到提升,冲击强度却逐渐下降。因此采用单一的导热填料改性 POM 各有利弊,如何选择多种改性剂优化组合,同时对聚甲醛进行导热和耐磨改性,发挥改性剂的各自优势及协同作用,以低含量的填料获得较好的改性效果,是本研究的重点。

纳米氧化铝($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$)作为一种典型的纳米导热填料,具有多种优良的机械性能^[9]。磺化石墨烯(S-GNS)是石墨烯的功能化产物。与石墨烯相比,S-GNS 在一层碳原子构成的二维空间基面上连接有大量磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$),不仅具备石墨烯原有的性质,更获得了良好的水溶性、分散性和润湿性能,因此近年来 S-GNS 在聚合物中逐渐被应用^[10-12]。将 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 S-GNS 以适当的方式进行复合,使两者结合为多尺度纳米复合杂化材料^[13],用以改善 POM 的

导热和摩擦学性能,发挥两种材料的协同作用,可为 POM 的导热应用开辟一种新的途径。

本文制备了高分散性的磺化石墨烯并对其进行表征,采用静电自组装法制备了 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合微粒,分析了复合微粒含量对 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料导热性能和摩擦学性能的影响,并探究了 S-GNS 与 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的协同改性作用。

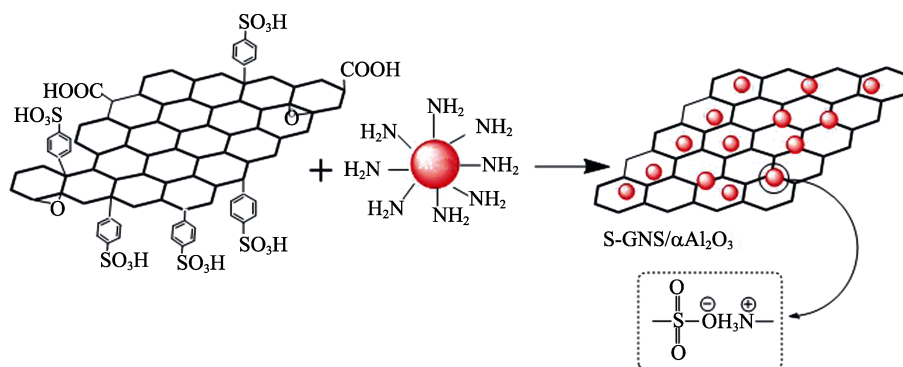
1 试验

1.1 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的制备

如图 1 所示,采用静电自组装法制备 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体^[14]。制备工艺:采用浓度为 1 mol/L 的十六烷基三甲基溴化铵溶液对 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (α 晶型,50 nm)进行正电荷处理;取一定质量的 S-GNS (实验室自制)^[15]加入到 50 mL 水中超声处理 1 h,其中 S-GNS 与 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为 1:100;同时将正电荷处理的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入到 100 mL 水中超声处理 1 h 形成浆液,随后将 S-GNS 溶液缓缓倒入 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 浆液中并不断搅拌,直至溶液上下分层,过滤、洗涤及干燥后备用。

1.2 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料的制备

采用溶液混合的方法,将 POM (MC90, 云南云天化工有限公司)分别与质量分数为 1%、3%、5%、7%的 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体混合均匀,通过模压成型法制得 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料。所得材料均于 90 °C 鼓风干燥 8 h 后,通过机加工制得测试样条。同时设置相同配比的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ /POM 复合材料作为对照组,具体材料配比如表 1 所示。模压工艺参数为:熔融温度 185 °C,升温速率 5 °C/min,保压压力 15 MPa,排气 2~3 次后随炉冷却至室温。样品脱模后放入 50 °C 的鼓风干燥箱中退火 2 h,保存待用。

图1 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的制备原理示意图Fig.1 Schematic diagram of the principle preparation of S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ complex表1 实验配方
Tab.1 Experimental formulation

		wt%	
Number	S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	POM
Expe- rimental group	1#	0	100
	2#	1	99
	3#	3	97
	4#	5	95
	5#	7	93
Coutrol group	6#	0	100
	7#	1	99
	8#	3	97
	9#	5	95
	10#	7	93

1.3 性能测试及组织观察

采用 D8 discover X 射线衍射仪系统 (XRD) 对 GO、S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行物相分析, 相关实验参数为: Cu 靶, 射线源波长 0.154 nm, 管电流 30 mA, 管电压 40 kV, 扫描范围 $0^\circ \sim 80^\circ$ 。采用 Avatar 360 傅里叶红外光谱变换仪 (FT-IR) 对 GO、S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 进行官能团分析, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 MIRA3 TESCANA 扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米微粒以及复合材料磨损表面形貌, 扫描电压为 20 kV。采用 DRL-3 型导热系数测试仪对复合材料的导热性能进行测试。采用 MMW-I 型摩擦磨损试验机对复合材料的摩擦学性能进行测试, 所用对磨件为 45#钢, 试验力为 200 N, 时间为 7200 s, 通过称量磨损前后样品质量得出磨损量。

2 结果与讨论

2.1 S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表征

图2为 GO、S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 对比图, 可以看出, 在 2θ 为 10° 处, GO (001) 晶面出现了很尖、很强的衍射峰, 这是 GO 干燥后重新堆砌形成的氧化石墨结构特征峰, 在 43° 处出现的微弱峰是重新石墨化的 C 的无定型峰^[16]。经磺化改性后的

S-GNS 的峰重新出现在了 6.4° 处, 说明磺酸基团的引入影响了 GO 的晶格结构, 使得片层间距增大, 层间距由原来的 0.98 nm (10°) 增加到了 1.38 nm (6.4°); 同时在 26.5° 处出现了一个类似石墨烯的宽化包峰, 说明经干燥后 S-GNS 有轻微的堆叠, 但峰弱小, 剥离程度较好, 且峰型较宽, 说明 S-GNS 变成了更小的片层结构, 有序性进一步降低^[17]。S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的峰主要表现为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰, 且 S-GNS 在 $2\theta=26.5^\circ$ 的特征峰消失, 说明 S-GNS 均匀分散且未形成较大团聚。

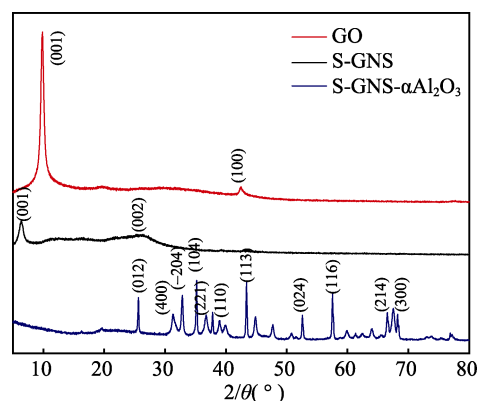
图2 GO、S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD diagrams of GO, S-GNS and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

图3为 GO、S-GNS 及 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 图。从 GO 的图谱中可以看出, 1048 cm^{-1} (C—O)、 1214 cm^{-1} (C—O—C)、 1400 cm^{-1} (C—OH)、 1724 cm^{-1} (C=O)、 3375 cm^{-1} (O—H) 处分别出现明显的吸收峰, 说明 GO 里含有大量的含氧官能团。而在 1620 cm^{-1} 处的变形吸收峰, 则是由于未被氧化的 sp^2 杂化的 C 原子间 C=C 骨架震动引起的。当经磺化和还原处理后, GO 上的含氧官能团吸收峰被严重削弱甚至消失, 而在 1570 cm^{-1} (苯环 C—H)、 1180 cm^{-1} (S—O)、 1120 cm^{-1} (S—O)、 1039 cm^{-1} (S-phenyl)^[18]、 1385 cm^{-1} (S=O)^[19] 出现了新的特征吸收峰, 说明 GO 上的含氧官能团被大部分移除, 磺酸基团则成功接枝在石墨烯表面, 得

到了 S-GNS。从 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 图形中可以发现, 3465 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动, 1642 cm^{-1} 为水分子的变形振动, 838 、 590 cm^{-1} 则为 Al—O 键的伸缩振动吸收峰^[20-21]。对比 S-GNS 的图形还可以发现磺酸基团的特征峰, 比如 1394 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$)、 1190 cm^{-1} ($\text{S}-\text{O}$) 峰值较低且部分宽化, 说明 S-GNS 与 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 已经复合, 且 S-GNS 含量较少。

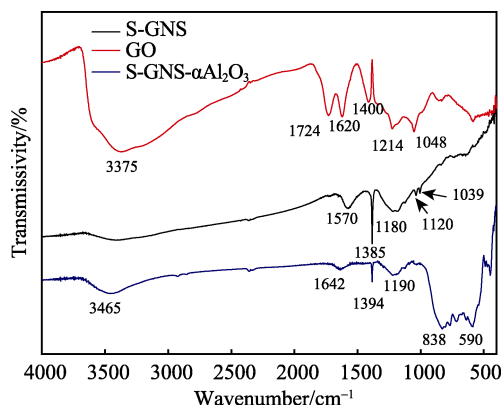
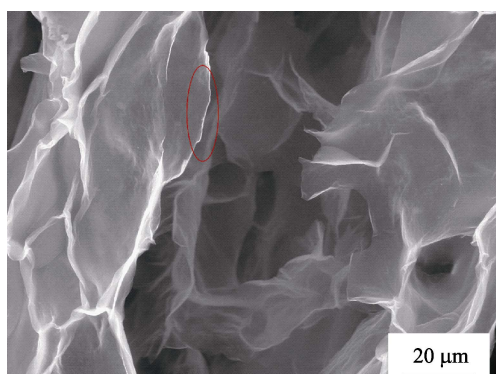
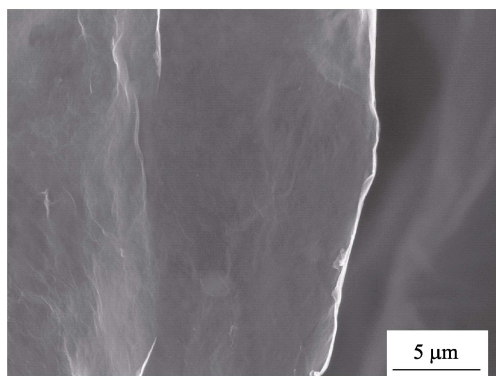


图 3 GO、S-GNS 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 FT-IR 图
Fig.3 FT-IR diagrams of GO, S-GNS and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

图 4 为 S-GNS 的扫描电镜图, 可以看出, S-GNS 剥离更加明显, 边缘有大量的褶皱凸起, 片层具有一定的透明度和柔韧度, 说明层与层之间的剥离比较充分, 官能团可以更好地嫁接在片层上^[19]。



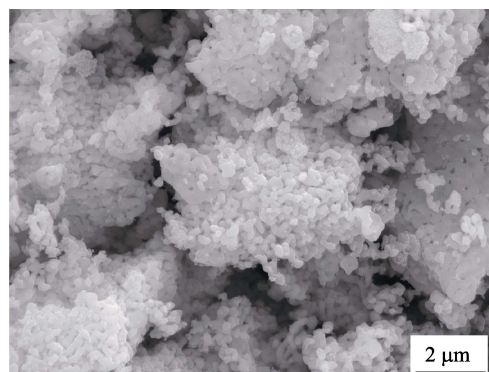
a 5000×



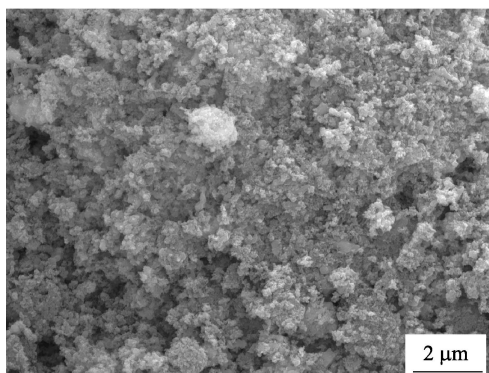
b 10 000×

图 4 S-GNS 的 SEM 图
Fig.4 SEM diagrams of S-GNS

图 5 为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的微观形貌图。从图 5a 中可以看出, 纯 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 团聚现象严重, 且纳米颗粒大小不一, 而图 5b 中 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的粒径较小, 且比纯 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 更加均匀, 说明 S-GNS 的引入改善了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面特性和分散性, 明显减少了团聚现象^[22]。



a $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$



b S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

图 5 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图
Fig.5 SEM diagrams of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (b)

2.2 复合材料导热性能分析

图 6 为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的导热系数变化曲线, 其中横坐标为

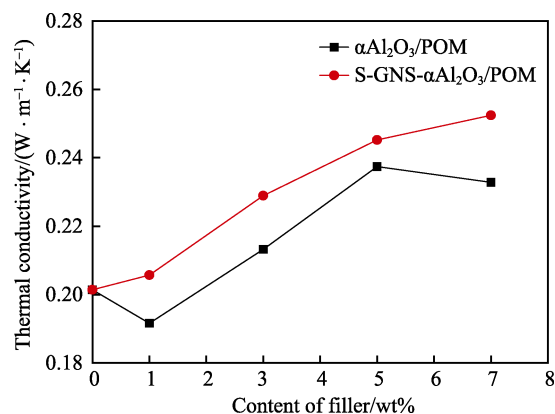


图 6 填料含量对 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料导热性能的影响

Fig.6 Effect of filler content on thermal conductivity of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composites

两种复合材料的填料所对应的含量。可以看出,随着 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料导热系数呈逐渐增大趋势,5% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的导热系数最高,达到 $0.2374\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,随后复合材料的导热系数略微下降。这是由于纳米级的填料部分团聚,导致材料内部存在缺陷,如图7所示。引入S-GNS后,随着S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加,S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料导热系数逐渐增大,在填料含量为7%时仍未达到阈值^[23],且高于同含量的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料,此时复合材料的导热系数为 $0.2524\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯POM提高了25.3%。S-GNS起到了提高 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与POM界面相容性以及自身传递热量的作用^[24]。

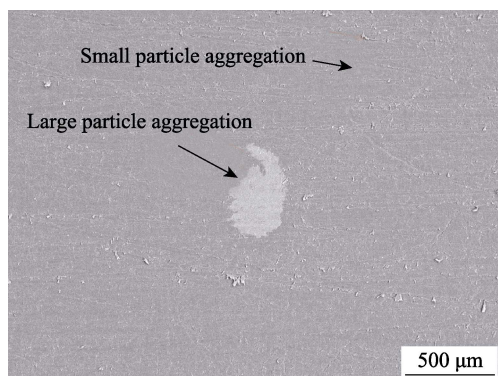


图7 7% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的SEM图
Fig.7 SEM diagram of 7% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composites

2.3 复合材料摩擦磨损性能分析

图8为纯POM、5%S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材

料和5% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的磨损形貌。从图8a中可以看出,纯POM磨损表面有明显的犁沟切削和撕裂的痕迹,因为纯POM基体的抗剪切强度较低,热稳定性较差,在对磨件金属的切削下,出现严重的疲劳磨损和粘着磨损,因此摩擦磨损性能较差^[25]。然而经5%S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体改性后,复合材料的磨损表面平整,无明显的划痕,如图8b所示。这是因为摩擦过程中S-GNS随 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 一同脱落卷曲,减少了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 磨粒与基体表面的直接接触;另一方面 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入分担了载荷,材料表面硬度增大,降低了犁沟切削;同时S-GNS提高了复合材料的热稳定性,有效地降低了粘着磨损^[26]。

图8c为5% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的磨损表面,可以看出有明显的粘着磨损和犁沟切削痕迹,这是由于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与POM相容性较差,摩擦过程中脱落的 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 团聚形成硬质磨粒并与基体直接接触,从而对磨损面造成破坏;同时缺乏S-GNS的热传导作用, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 的热稳定性不如S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料,因此出现了部分粘着磨损。由此可知,S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的耐磨性能最好。

图9a给出了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料和S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的摩擦系数变化曲线,其中横坐标为两种复合材料的填料所对应的含量。可以看出,随 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的摩擦系数逐渐提高,这是由于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为硬质颗粒提高了材料表面硬度,且含量越大,与对磨件直接接触的几率越大,摩擦系数逐渐提高。S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的摩擦系数则随着S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合

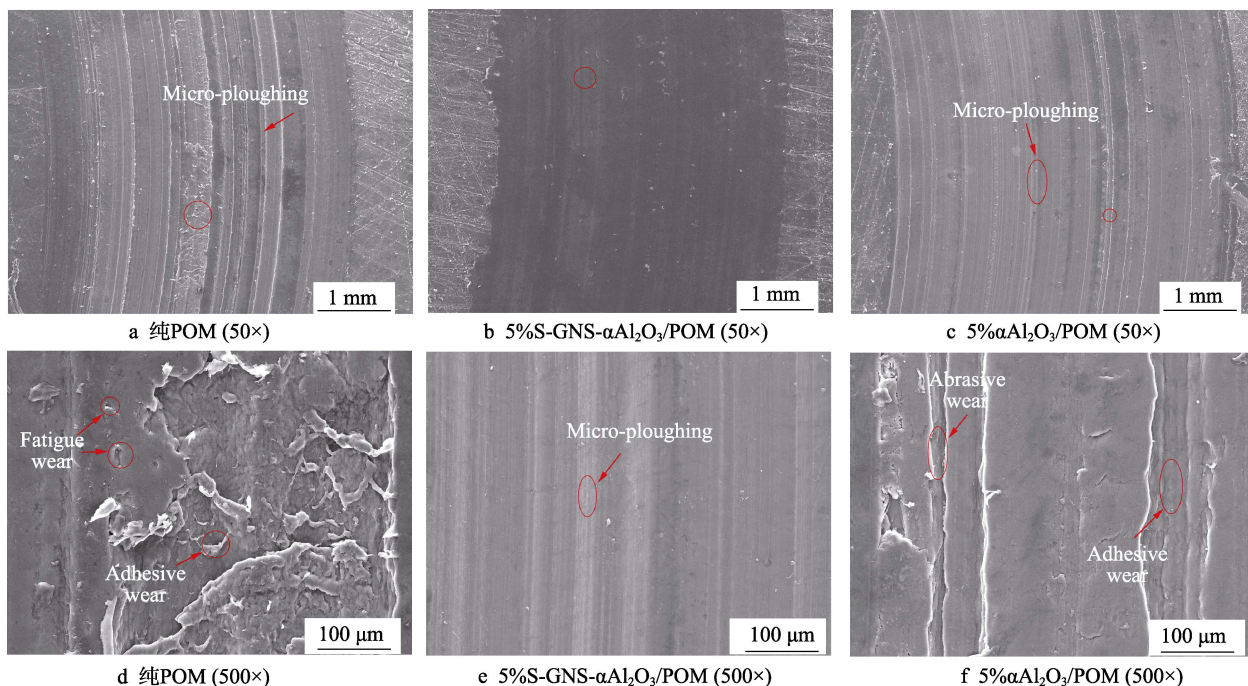


图8 纯POM、5%S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 及5% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的磨损形貌
Fig.8 Worn surface morphology of (a) pure POM, (b) 5% S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composite and (c) 5% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composite: (a), (b), (c) 50 \times ; (d), (e), (f) 500 \times

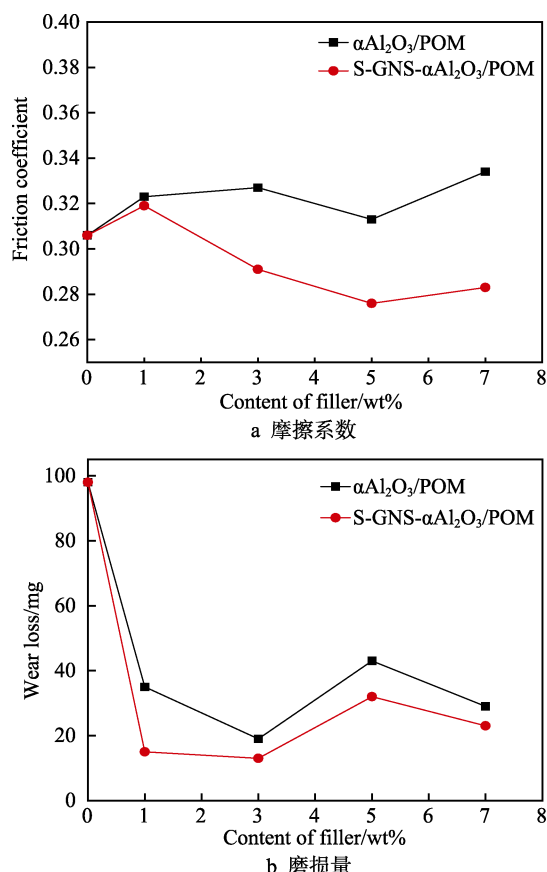


图 9 填料含量对 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 和 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料摩擦学性能的影响

Fig.9 Effect of filler content on tribological properties of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ and S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composites: (a) friction coefficient; (b) wear loss

体含量的增加而逐渐降低, 当 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为 5% 时, 摩擦系数仅为 0.276, 此时 S-GNS 在 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的穿插减少了硬质填料与对磨件直接接触的几率, 同时片层状的 S-GNS 易脱落形成润滑膜, 也会起到均化摩擦的作用(图 8b)^[27]。然而, 当 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量小于 1% 时, S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的摩擦系数有增加趋势, 此时 S-GNS 含量较少, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 对复合材料摩擦系数的影响起主导作用。

图 9b 为两种复合材料磨损量变化曲线。可以看出, 纯 POM 磨损量最高为 98 mg, 且两种复合材料的磨损量均低于纯 POM, 这是由于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入提高了表面硬度, 抗犁沟效应增强, 增加了材料的热稳定性, 减少了粘着磨损的几率, 因而耐磨性提高(图 8a、b、c)^[28]。S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的磨损量均小于 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料, 这是由于 S-GNS 的加入进一步提高了复合材料的热稳定性, 且减小了磨粒磨损和粘着磨损的几率(图 8b), S-GNS 与 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的协同作用使复合材料的磨损量最低仅有 13 mg, 比纯 POM 降低了 86.7%。

3 结论

1) S-GNS 片层间距大于 GO, 片层上成功接枝

磺酸基团, 还原程度较好, 且通过静电自组装法制备的 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体粒径均匀。

2) S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体填充到 POM 中, S-GNS 发挥了自身传递热量的作用, 且一定程度上改善了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 POM 的界面结合, 从而有效改善了复合材料导热性能。当 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量为 7% 时, 复合材料导热系数为 0.2524 W/(m·K), 比纯 POM 提高了 25.3%。

3) S-GNS 与 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 POM 的摩擦学性能改善中起到了良好的协同作用, 随着 S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量的增加, S-GNS- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的摩擦系数逐渐降低, 磨损量也呈降低趋势, 且远小于纯 POM。S-GNS 有效地减少了 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 磨粒对基体的损伤, 同时大幅度提高了复合材料的热稳定性; $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入则分担了载荷, 提高了材料表面硬度, 降低了犁沟切削, 提高了材料耐磨性, 磨损形式则由粘着磨损、疲劳磨损向磨粒磨损、犁沟效应转变。

参考文献:

- [1] 钱志强. 聚甲醛的增强、耐磨及增韧改性技术的研究与开发[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
QIAN Zhi-qiang. Development and research of polyoxymethylene composites on reinforcement, toughening and wear-resistance modification[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [2] ZHANG B Y, XU L, GUO Z X, et al. Effects of glass fiber on the properties of polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites[J]. Polymer composites, 2017, 38(7): 1319-1326.
- [3] 江玲玲. 高导热 POM/氧化铝复合材料的制备及性能[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
JIANG Ling-ling. Preparing and properties of high thermal conductivity POM/ Al_2O_3 composites[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [4] 马小丰, 金旺, 杨大志, 等. 碳纤维增强聚甲醛复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1): 23-26.
MA Xiao-feng, JIN Wang, YANG Da-zhi, et al. Study on preparation and properties of carbon fibers reinforced polyoxymethylene composites[J]. Engineering plastics application, 2014, 42(1): 23-26.
- [5] 张臻, 龙春光, 尹妍, 等. 聚甲醛/泡沫铝合金互穿复合材料导热性能的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(23): 23029-23032.
ZHANG Zhen, LONG Chun-guang, YIN Yan, et al. Study on heat transfer performance of POM/Aluminum alloy interpenetrating phase composites[J]. Journal of functional materials, 2014, 45(23): 23029-23032.
- [6] 江玲玲, 冯艳, 陈诚, 等. 高导热绝缘 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ 复合材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2015, 43(12): 102-104.
JIANG Ling-ling, FENG Yan, CHEN Cheng, et al. Preparation and properties of high thermally conductive

- and electrical insulating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{POM}$ composites[J]. China plastics industry, 2015, 43(12): 102-104.
- [7] HE J, ZHANG L, LI C. Thermal conductivity and tribological properties of POM-Cu composites[J]. Polymer engineering & science, 2010, 50(11): 2153-2159.
- [8] WACHARAWICHANANT S, THONGYAI S, PHUTTHAPHAN A, et al. Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites[J]. Polymer testing, 2008, 27(8): 971-976.
- [9] 邢新侠, 甘志宏. 改性纳米氧化铝悬浮体系制备工艺研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 104-108.
- XING Xin-xia, GAN Zhi-hong. Research on the preparation process of modified nano- Al_2O_3 suspension[J]. Surface technology, 2015, 44(4): 104-108.
- [10] FENG J, WANG X, GUO P, et al. Mechanical properties and wear resistance of sulfonated graphene/waterborne polyurethane composites prepared by in situ method[J]. Polymers, 2018, 10(1): 75.
- [11] 陈航, 王继虎, 温绍国, 等. 磺化石墨烯/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 高分子通报, 2017(6): 32-38.
- CHEN Hang, WANG Ji-hu, WEN Shao-guo, et al. The performance of natural rubber composites filled with sulfonated graphene[J]. Chinese polymer bulletin, 2017(6): 32-38.
- [12] 吴平, 叶昕瑜, 舒杨, 等. 磺化石墨烯在丙烯酸酯涂料中的性能研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(3): 67-71.
- WU Ping, YE Xin-yu, SHU Yang, et al. Study on performance of acrylate coatings filled with sulfonated graphene[J]. Paint & coatings industry, 2017, 47(3): 67-71.
- [13] HU C F, RONG J H, CUI J H, et al. Fabrication of a graphene oxide-gold nanorod hybrid material by electrostatic self-assembly for surface-enhanced Raman scattering[J]. Carbon, 2013, 51: 255-264.
- [14] 齐天娇, 俞泽民, 许志鹏, 等. 石墨烯增强铝基复合材料制备及力学性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2015, 20(3): 61-65.
- QI Tian-jiao, YU Ze-min, XU Zhi-peng, et al. Preparation and mechanical properties of graphene reinforced aluminum composites[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2015, 20(3): 61-65.
- [15] SI Y, SAMULSKI E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(6): 1679.
- [16] 周敏. 氧化石墨烯的制备与表征[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(7): 21-24.
- ZHOU Min. Preparation and characterization of graphene[J]. Technology & development of chemical industry, 2017, 46(7): 21-24.
- [17] HUANG W, OUYANG X, LEE L J. High-performance nanopapers based on benzenesulfonic functionalized graphenes[J]. ACS Nano, 2012, 6(11): 10178.
- [18] SHEN Y, CHEN B. Sulfonated graphene nanosheets as a superb adsorbent for various environmental pollutants in water[J]. Environmental science & technology, 2015, 49(12): 7364-7372.
- [19] 陈良勇, 杨彬, 刘丽华, 等. 磺化石墨烯的制备及其催化性能研究[J]. 广州化工, 2016, 44(5): 110-113.
- CHEN Liang-yong, YANG Bin, LIU Li-hua, et al. Synthesis of sulfonated graphene oxide catalyst and its catalytic activity[J]. Guangzhou chemical industry, 2016, 44(5): 110-113.
- [20] 阳杰, 吉冬冬, 田长安, 等. 氧化铝-氧化石墨烯复合材料制备及性能研究[J]. 应用化工, 2018(1): 62-65.
- YANG Jie, JI Dong-dong, TIAN Chang-an, et al. Study on preparation and properties of alumina graphite oxide composites[J]. Applied chemical industry, 2018(1): 62-65.
- [21] 胡洋洋, 许崇海, 肖光春, 等. 氧化铝/氧化石墨烯复合陶瓷的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 432-437.
- HU Yang-yang, XU Chong-hai, XIAO Guang-chun, et al. Preparation and properties of alumina/graphene oxide composite ceramic[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(3): 432-437.
- [22] QIAN R, YU J, WU C, et al. Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity[J]. Rsc Advances, 2013, 3(38): 17373-17379.
- [23] 徐翔民, 张豫徽, 李宾杰, 等. POM/GF-MWCNTs 复合材料的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(4): 76-82.
- XU Xiang-min, ZHANG Yu-hui, LI Bin-jie, et al. Preparation and performance of POM/GF-MWCNTs composites[J]. China plastic, 2016, 30(4): 76-82.
- [24] KIM K T, DAO T D, HAN M J, et al. Graphene coated with alumina and its utilization as a thermal conductivity enhancer for alumina sphere/thermoplastic polyurethane composite[J]. Materials chemistry & physics, 2015, 153: 291-300.
- [25] 符永宏, 张航成, 戴金跃, 等. 激光复合织构薄壁弯管模具成型试验[J]. 精密成形工程, 2017, 9(1): 59-65.
- FU Yong-hong, ZHANG Hang-cheng, DAI Jin-yue, et al. Forming of thin-wall tube bending mould with composite laser texturing surface[J]. Netshape forming engineering, 2017, 9(1): 59-65.
- [26] 龙春光, 申超, 曹太山. 石墨烯增强 MC 尼龙复合材料的力学和摩擦性能[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2014(2): 92-97.
- LONG Chun-guang, SHEN Chao, CAO Tai-shan. Mechanical and tribological properties of MC nylon composites reinforced by graphene[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology(natural science), 2014(2): 92-97.
- [27] 卞达. 石墨烯增强耐磨减摩氧化铝陶瓷涂层基础研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- BIAN Da. Fundamental research on the chemically bonded ceramic coatings reinforced by graphene[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [28] 莫品书, 向定汉, 方伟, 等. 纳米 Al_2O_3 填充 LDPE/POM 复合材料的力学和摩擦性能研究[J]. 润滑与密封, 2012, 37(7): 45-48.
- MO Pin-shu, XIANG Ding-han, FANG Wei, et al. Mechanical and tribological properties of LDPE/POM composites filled with nano- Al_2O_3 [J]. Lubrication engineering, 2012, 37(7): 45-48.