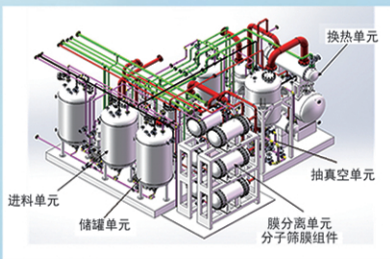




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

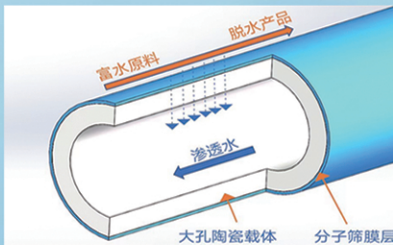


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

Ga 基液态金属@COFs 的制备及其聚酰亚胺复合涂层的摩擦学性能

刘超^{1,3}, 唐雨凡², 薛新², 靳子⁴, 杨仓², 鲍艳^{1,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西西安 710021; 3. 陕西科技大学 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 4. 哈尔滨工程大学 外国语学院, 黑龙江 哈尔滨 150006)

摘要: 采用共价有机框架聚合物 (COFs) 对经聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 改性的镓基液态金属 (GLM) 进行包覆, 制备了固-液复合润滑微胶囊 (GLM@COFs), 将 GLM@COFs 加入到聚酰亚胺 (PI) 中制备了 GLM@COFs/PI 复合涂层。通过 TEM、XRD 和 EDS 对 GLM@COFs 的结构组成进行了表征, 考察了 GLM@COFs 添加量 [以 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)、均苯四甲酸酐 (BTDA) 和 GLM@COFs 总质量计, 下同] 对 GLM@COFs/PI 复合涂层摩擦学性能的影响, 采用 SEM 和 XPS 探究了磨损面对涂层的磨损机理。结果表明, GLM@COFs 呈平均粒径约为 2 μm 的球形; 当 GLM@COFs 添加量为 0.9% 时, GLM@COFs/PI 复合涂层的摩擦学性能最优, 摩擦系数和体积磨损率分别为 0.22 和 $6.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 与未添加 GLM@COFs 的 PI 涂层相比, 分别降低了 35.3% 和 61.1%。COFs 包覆 GLM 不仅可有效改善 GLM 与 PI 基体的相容性, 还可有效发挥 COFs 与 GLM 协同减摩和耐磨的作用, 在摩擦表面形成一层固-液复合自润滑转移膜, 避免了基体和金属摩擦副之间的直接接触, 进而有效降低了复合涂层的摩擦系数及体积磨损率。

关键词: Ga 基液态金属; 共价有机框架聚合物; 聚酰亚胺涂层; 摩擦学; 功能材料

中图分类号: O635.2; TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0095-08

Preparation of Ga-based liquid metal@COFs and tribological properties of its polyimide composite coatings

LIU Chao^{1,3}, TANG Yufan², XUE Xin², JIN Zi⁴, YANG Cang², BAO Yan^{1,3}

(1. College of Bioresources of Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. College of Foreign Languages, Harbin Engineering University, Harbin 150006, Heilongjiang, China)

Abstract: Solid-liquid composite lubricating microcapsules (GLM@COFs) were prepared by coating polyvinylpyrrolidone (PVP) modified Ga-based liquid metal (GLM) with covalent organic framework polymers (COFs), characterized by TEM, XRD and EDS, and then added into polyimide (PI) to obtain GLM@COFs/PI composite coatings. The effect of GLM@COFs content [on the basis of total mass of 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA), benzenetetracarboxylic anhydride (BTDA) and GLM@COFs, the same below] on the tribological properties of GLM@COFs/PI composite coating was analyzed, while the wear mechanism of wear surface on the coating was explored by SEM and XPS. The results showed that GLM@COFs was spherical with an average particle size of about 2 μm . GLM@COFs/PI composite coating with 0.9% content of GLM@COFs exhibited the best tribological properties, with the friction coefficient

收稿日期: 2023-12-13; 定用日期: 2024-05-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231074

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22008145); 陕西省重点研发计划项目 (2023-YBGY-482); 陕西省教育厅重点科学研究计划项目 (21JY004)

作者简介: 刘超 (1988—), 男, 副教授, E-mail: lc1010158@163.com。

and volume wear rate of 0.22 and 6.3×10^{-6} mm³/(N·m), respectively, reduced by 35.3% and 61.1% compared with those of the PI coating without GLM@COFs. COFs coated GLM not only effectively improved the compatibility between GLM and PI matrix, but also achieved synergistic reduction in friction and wear resistance between COFs and GLM. A solid-liquid composite self-lubricating transfer film on the friction surface was formed, thus avoiding direct contact between the matrix and the metal friction pair, and effectively reducing the friction coefficient and volume wear rate of the composite coating.

Key words: Ga-based liquid metal; covalent organic framework polymers; polyimide coating; tribology; functional materials

聚酰亚胺 (PI) 是一种广泛应用于汽车、机械、航空航天领域的有机高分子材料。PI 具有良好的热稳定性、自润滑性以及耐腐蚀性, 常用于制造汽车制动片、制动盘、齿轮、轴承等零部件和结构件^[1-3]。虽然 PI 有巨大应用前景, 但纯 PI 的摩擦学性能较弱, 难以满足一些特殊部件 (如轴承和轴套、密封结构、活动关节和连接件等) 的耐磨需求。为了延长其使用寿命, 研究者常通过添加润滑填料来改善 PI 基体的摩擦学性能^[4-6]。

镓基液态金属 (GLM) 是一类兼具流体和金属性质的金属合金, 具有良好的流动性、高导热性、低毒性和耐高温性^[7-9]。GUO 等^[10]考察了 GLM 在常温常压下作为载流润滑剂的可行性, 结果发现, GLM 可有效地润滑金属滑动, 且可显著降低载流条件下的磨损率。GLM 在电子设备制造和核电站发电等领域可用作冷却剂和润滑剂。当 GLM 介质应用于机械系统时, 其润滑性能不仅有助于减少摩擦和磨损, 而且可显著降低摩擦热的集聚^[11]。然而, GLM 易氧化且易团聚, 在基体中难以分散, 极大地影响了其在润滑剂领域的应用效果。研究发现, 对 GLM 进行表面修饰是解决其在聚合物基体中难以分散的有效方法^[12-13]。LI 等^[14]通过球磨法制备的壳聚糖包裹的纳米级液态金属液滴 (NLMWC) 在水中具有良好的化学稳定性和分散稳定性, 当 NLMWC 作为水基添加剂时, 与纯水相比, 其摩擦系数和磨损率分别降低了 40% 和 69%。GUO 等^[15]采用超声波对 GLM 液滴进行超声处理, 然后使用 1-十二烷硫醇 (C12) 对其进行改性, 制得以 GLM 为核, 氧化镓和烷基硫酸盐为壳的液体纳米粒子 (GLM-NP/C12), 测试结果表明, GLM-NP/C12 在聚 α -烯烃 (PAO10) 基础油中具有良好的分散稳定性, 并表现出优异的抗极压性能和高温润滑性。

共价有机框架聚合物 (COFs) 是一类由碳、氢、氧、氮等元素通过可逆共价键连接的有机多孔晶态材料, 不仅具有丰富的孔结构和良好的稳定性, 而且与聚合物基体的相容性极佳^[16-18]。FEI 等^[19]采用水热法将二维 COFs 包覆到碳球 (CS/TriC) 上, 制备了具有核壳纳米结构的 CS/TriC。与碳球相比,

CS/TriC 的亲脂性和极性力大大增强, 而且摩擦系数和磨损率分别降低了 21.1% 和 38.1%。ZHANG 等^[20]通过摩擦化学法成功地合成了硅油 (SO) 功能化的 COFs, 在摩擦过程中, COFs 表面丰富的醛基可以与氨基硅油上的氨基发生席夫碱反应, 从而得到功能化 COFs (SO@COF-LZU1), 将其作为 500SN 基础油的添加剂时表现出优异的摩擦学性能, 摩擦系数低至 0.1, 与 500SN 基础油相比磨损量减少 95.5%。本课题组^[21]前期制备了以氧化石墨烯 (GO) 和聚亚苯基砜 (PPSU) 为壁材, 1-(1-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐离子液体 (IL) 为芯材的固-液复合润滑微胶囊 (GPILM), 并将其引入到 PI 中制备了 GPILM/PI 复合涂层。在摩擦过程中微胶囊破裂, IL 流出并与 GO 协同润滑, 从而有效降低了复合涂层的摩擦系数和体积磨损率。

为了在微胶囊不破裂的情况下发挥微胶囊内液体润滑剂的润滑效果, 本文拟采用 COFs 原位包覆 GLM 的方法来制备 COFs 包覆 GLM 固-液复合润滑微胶囊 (GLM@COFs), 并将 GLM@COFs 引入到 PI 中, 考察 GLM@COFs 添加量对 GLM@COFs/PI 复合涂层摩擦磨损性能的影响。以期 GLM@COFs/PI 复合涂层能够在较低填料添加量下获得优异的摩擦学性能, 为提升 PI 的耐磨性能提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

GLM、4,4'-二氨基二苯醚 (ODA)、1,3,5-三(4-氨基苯基)苯 (TAPB)、均苯四甲酸酐 (BTDA), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 对苯二甲醛 (TP), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 丙酮 (C₃H₆O)、四氢呋喃 (C₄H₈O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 1,4-二氧六环 (C₄H₈O₂)、冰醋酸 (CH₃COOH)、正丁醇 (C₄H₁₀O)、甲醇 (CH₃OH), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K30), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),

德国 Bruker 公司; Tecnai G2F20 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM)、DSC7020 型差示扫描量热仪 (DSC), 日本 Hitachi 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; XM-650T 型超声细胞粉碎机, 宁波新艺超声设备有限公司; SmartLab 9 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; MMUD-1B 型材料超高温摩擦磨损试验机, 中国济南恒旭试验机技术有限公司; AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国 Kratos 公司。

1.2 方法

1.2.1 固-液复合润滑微胶囊制备

首先, 将 0.5 mg 的 PVP 加入到 20 mL 甲醇中, 磁力搅拌 30 min, 再加入 30 mg 的 GLM 并用超声细胞粉碎机超声处理 15 min, 继续磁力搅拌 24 h 得到 PVP 改性的 GLM 混合溶液。其次, 将 0.23 g 的 TAPB 和 0.16 g 的 TP 加入烧杯中, 再加入 20 mL 的 1,4-二氧六环和 20 mL 甲醇, 超声 (240 W) 处理 30 min, 得到分散均匀的分散液。接着, 向上述分散液中加入 5 mL PVP 改性的 GLM 混合溶液, 静置 15 min 后, 缓慢滴加 0.05 mL 醋酸水溶液 (浓度为 12 mol/L)。最后, 将混合液转移至 80 mL 反应釜中升温至 70 °C, 反应 3 d。反应完成后, 冷却至室温, 产物经抽滤后用丙酮和四氢呋喃各洗涤 1 次, 在 60 °C 烘箱中干燥 4 h, 得到 0.24 g 黄色粉末, 即固-液复合润滑微胶囊, 记为 GLM@COFs。其制备流程示意图如图 1 所示。

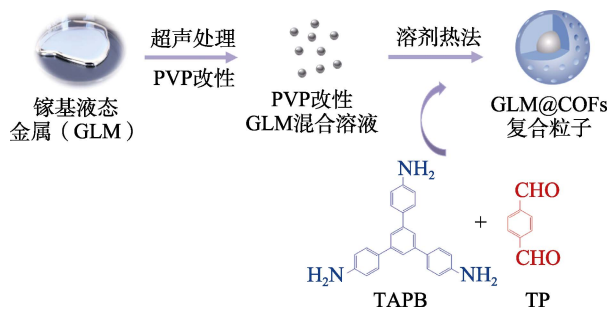


图 1 GLM@COFs 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of GLM@COFs

采用上述制备方法, 不添加 GLM, 得到黄色粉末 COFs。

1.2.2 GLM@COFs/PI 复合涂层制备

首先, 将 2.276 g (0.0025 mol) ODA 超声分散在 7 mL 丙酮中, 磁力搅拌下将 3.662 g (0.0025 mol) BTDA 加入到上述混合液中, 室温 N₂ 保护气氛中, 连续搅拌 (600 r/min) 20 h 后, 得到聚酰胺酸 (PAA) 溶液。然后, 将 0.054 g 的 GLM@COFs (添加量为 0.9%, 以 ODA、BTDA 和 GLM@COFs 质量之和计, 下同) 加入到上述 PAA 溶液中, 继续搅拌 2 h, 得到 GLM@COFs/PAA 混合溶液。最后, 将 GLM@COFs/PAA 混合溶液均匀地涂覆在马口铁基材表面, 并在高温烘箱中进行聚酰亚胺树脂的热亚胺化处理 (先在 60 °C 处理 2 h, 然后分别在 100、150、200、250、300 °C 各连续处理 1 h), 得到 GLM@COFs/PI 复合涂层, 记为 0.9% GLM@COFs/PI。其制备过程示意图如图 2 所示。

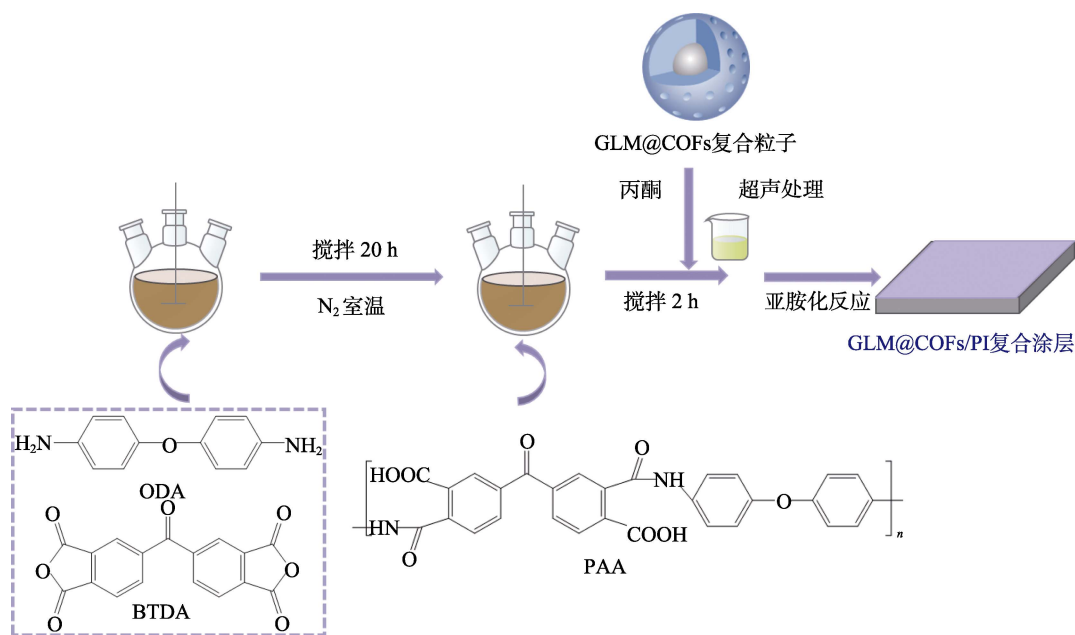


图 2 GLM@COFs/PI 复合涂层的制备流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparation process of GLM@COFs/PI composite coating

调整 GLM@COFs 添加量为 0、0.3%、0.6%、1.2%、1.5%，制备的 GLM@COFs/PI 复合涂层分别记为 GLM@COFs/PI、0.3% GLM@COFs/PI、0.6% GLM@COFs/PI、1.2% GLM@COFs/PI、1.5% GLM@COFs/PI。

采用上述同样制备方法，将 GLM@COFs 替换为 COFs，制备得到 COFs/PI 复合涂层，根据 COFs 添加量为 0、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%、1.5%，制备 COFs/PI 复合涂层分别记为 COFs/PI、0.3% COFs/PI、0.6% COFs/PI、0.9% COFs/PI、1.2% COFs/PI、1.5% COFs/PI。

1.3 表征和测试

TEM 测试：工作电压 220 kV。XPS 测试：Al K_{α} 为射线源，并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试：靶材 Cu，管电压 40 V，管电流 40 mA， K_{α} 射线 ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$)，扫描速率 $8 (^{\circ})/\text{min}$ ，扫描范围 $0^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。SEM 测试：低位二次电子 (LEI) 模式，工作电流 20 μA ，电子加速电压 5.0 kV。DSC 测试：升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，测试温度 $25\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，频率为 1 Hz。摩擦性测试：在干摩擦，载荷为 100 N，转速为 200 r/min，温度为 $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ ，湿度为 $45\%\pm 5\%$ 条件下进行，测试持续时间为 1 h，分别测试 3 个平行试样后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 GLM 改性前后粒径分析

图 3 为经 PVP 改性前后 GLM 放置 24 h 后的粒径分布图。

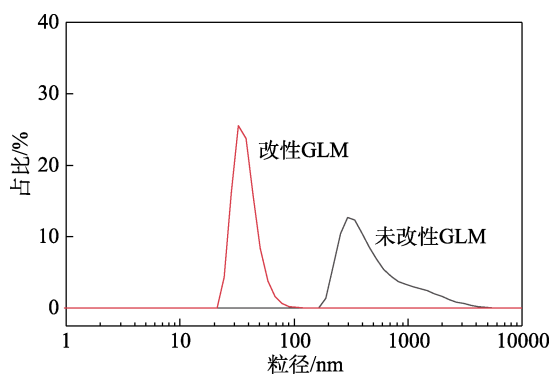


图 3 未改性与 PVP 改性后 GLM 放置 24 h 后的粒径分布图

Fig. 3 Particles size distribution curves of unmodified and PVP modified GLM after placement for 24 h

从图 3 可以看出，未改性的 GLM 液滴的粒径分布较宽，在 $160 \text{ nm}\sim 5 \mu\text{m}$ ；而 PVP 改性 GLM 液滴的粒径则低于 100 nm ，且分布范围较窄。表明未改性 GLM 稳定性差，放置 24 h 后会发

致 GLM 尺寸变大。而经过 PVP 改性后，GLM 即使放置 24 h 仍可以稳定存在，不会发生明显团聚。

2.2 COFs 的表征分析

图 4 为 COFs、TP 和 TAPB 的 FTIR 谱图。

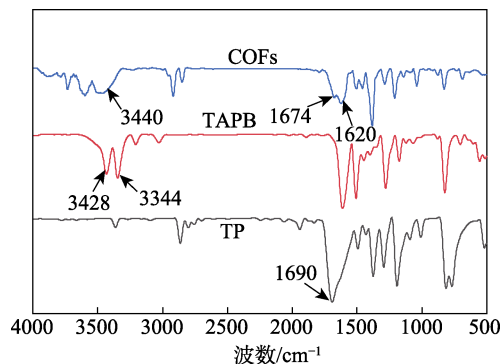


图 4 TP、TAPB 和 COFs 的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of TP, TAPB and COFs

从图 4 可以看出，TP 在 1690 cm^{-1} 处峰归属于 C=O 键的伸缩振动^[22]；TAPB 在 3428 和 3344 cm^{-1} 处峰归属于 TAPB 中氨基的 N—H 的反对称与对称伸缩振动。COFs 在 1674 cm^{-1} 处峰归属于 C=O 键的伸缩振动，在 1620 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰，其归因于 C=N 键的伸缩振动，在 3440 cm^{-1} 处峰归属于亚胺键的 N—H 的伸缩振动^[23-24]。结果证明，TAPB 中的氨基与 TP 中的醛基发生了席夫碱反应形成了亚胺键^[25]，得到了目标产物 COFs。

图 5 为 COFs 的 SEM 图和 TEM 图。从图 5 可以看出，COFs 尺寸分布较为均匀，呈规则的球形，平均粒径约为 $2 \mu\text{m}$ (图 5a)，且表面为多孔结构 (图 5b)。

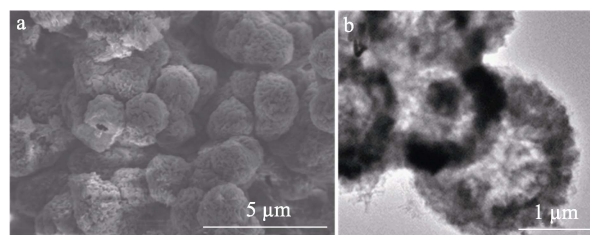


图 5 COFs 的 SEM (a) 和 TEM 图 (b)

Fig. 5 SEM (a) and TEM (b) images of COFs

2.3 GLM@COFs 的表征分析

图 6 为 GLM@COFs 的 XRD 谱图。

从图 6 可以看出，COFs 在 $2\theta = 30^{\circ}$ 和 40° 附近出现了微弱的衍射峰，是由于其二维层间 $\pi\text{-}\pi$ 叠加从 (001) 晶面反射而产生的^[26]。GLM 几乎没有衍射峰，说明其不是晶体。将 GLM 包覆到 COFs 中，GLM@COFs 的出峰位置没有发生明显改变，与 COFs 基本一致。说明 GLM 被包覆到 COFs 结构中，并没有影响到 COFs 晶体结构。

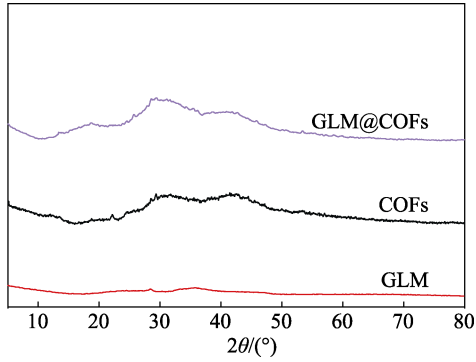


图 6 COFs 和 GLM@COFs 的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of COFs and GLM@COFs

图 7 为 GLM@COFs 的 TEM 图、HAADF 图和 EDS 元素分布图。从图 7 可以看出, GLM@COFs 仍然为球形结构, 内部由黑白相间阴影组成, 其中黑色的阴影为 GLM, 白的阴影为未装载 GLM 的孔道(图 7a、b)。Ga 和 In 元素均匀地分布在核内, 表明大量 GLM 已成功装载到 COFs 孔道内部(图 7c~e)。

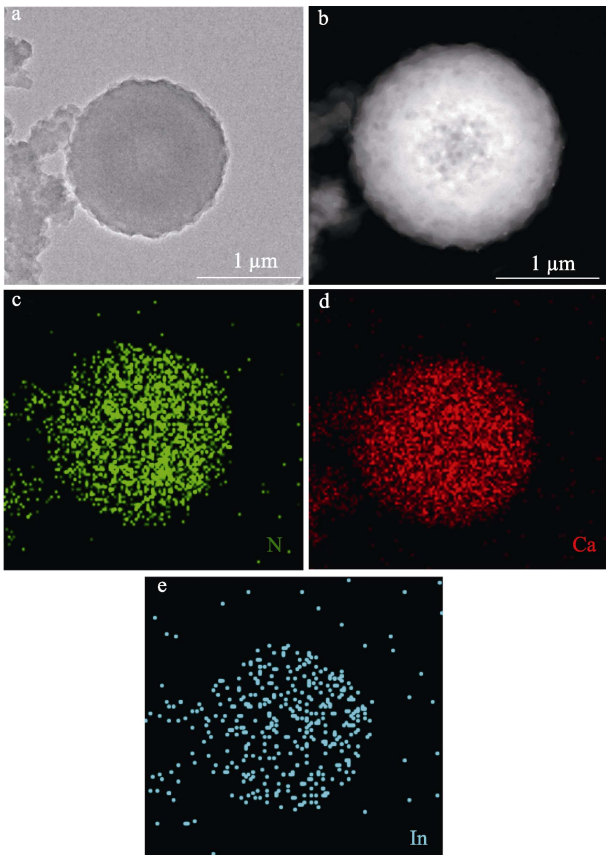


图 7 GLM@COFs 的 TEM 图 (a)、HAADF 图 (b) 和元素分布图 (c~e)
Fig. 7 TEM (a), HAADF (b), and element distribution images (c~e) of GLM@COFs

2.4 复合涂层的摩擦学性能分析

图 8 为不同 COFs 添加量对 COFs/PI 复合涂层的摩擦系数及体积磨损率的影响。

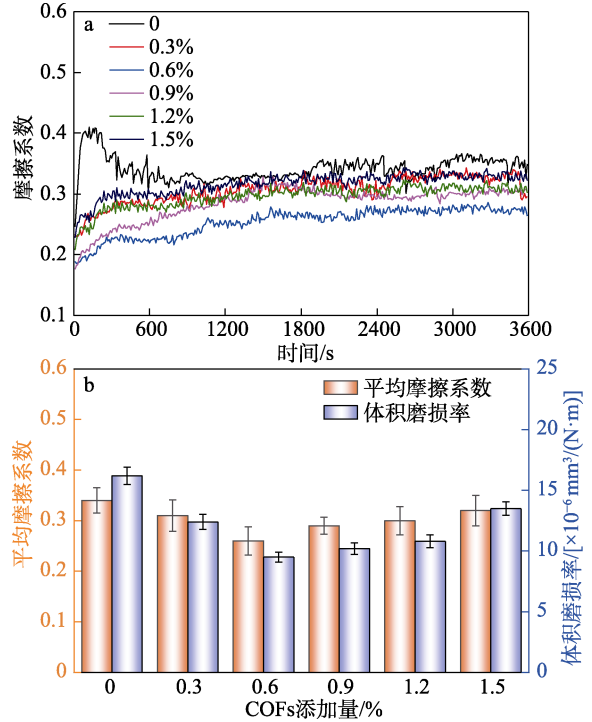


图 8 COFs 添加量对 COFs/PI 复合涂层摩擦系数 (a)、平均摩擦系数和体积磨损率 (b) 的影响
Fig. 8 Effect of COFs addition on friction coefficient (a) and average friction coefficient and volume wear rate of COFs/PI composite coating (b)

从图 8 可以看出, 相比于纯 PI 涂层 (COFs/PI), 随着 COFs 添加量的增加, COFs/PI 复合涂层的摩擦系数和体积磨损率先降低再升高。COFs/PI 的平均摩擦系数为 0.34, 体积磨损率为 $1.62 \times 10^{-5} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。当 COFs 添加量为 0.6% 时, 0.6% COFs/PI 的平均摩擦系数为 0.26, 体积磨损率为 $9.6 \times 10^{-6} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 较 COFs/PI 降低了 23.5% 和 40.7%。当 COFs 添加量 $>0.6\%$ 后, COFs/PI 复合涂层的平均摩擦系数和体积磨损率逐渐增大。这可能是因为, COFs 填料引入量过高时, 其在基体中分散性变差, 形成一些团聚体而分布不均匀, 从而导致 COFs/PI 复合涂层表现出较高的摩擦系数^[27-29]。

图 9 为不同 GLM@COFs 添加量对 GLM@COFs/PI 复合涂层摩擦系数及体积磨损率的影响。

由图 9 可以看出, 随着 GLM@COFs 添加量的增加, GLM@COFs/PI 复合涂层的摩擦系数和体积磨损率先降低再升高。当 GLM@COFs 添加量为 0.9% 时, 0.9% GLM@COFs/PI 复合涂层的平均摩擦系数和体积磨损率达到最低, 分别为 0.22 和 $6.3 \times 10^{-6} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 较 COFs/PI [0.34 和 $1.62 \times 10^{-5} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$] 分别降低了 35.3% 和 61.1%。较 0.6% COFs/PI 的平均摩擦系数 (0.26) 和体积磨损率 [$9.6 \times 10^{-6} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$] 分别降低了 15.4% 和 34.4%。这可能是因为, COFs 包覆 GLM 不仅可以提高固-液复合润滑微胶囊在

树脂基体中的相容性，而且在摩擦过程中，随着挤压或 COFs 壳的破损，GLM 流出，有助于 COFs 与 GLM 协同发挥减摩效应，在摩擦界面形成了固液复合自润滑转移膜，避免了金属摩擦副与涂层的直接接触，进而明显降低了其摩擦系数和体积磨损率^[30-34]。

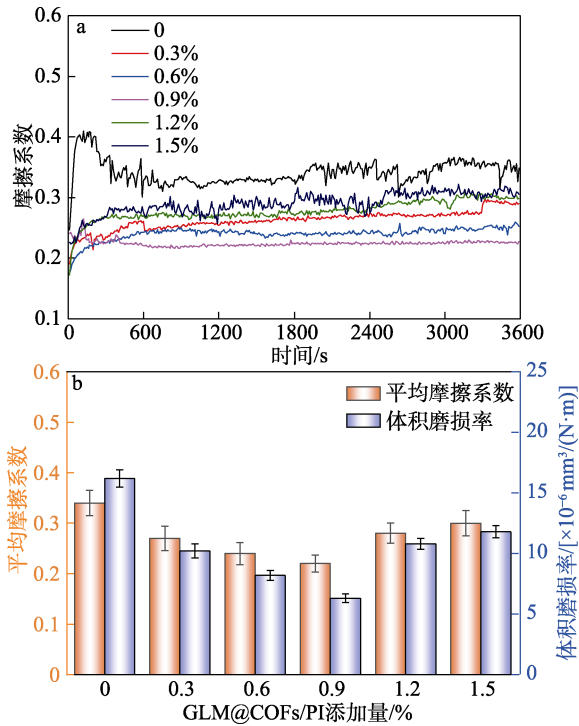


图 9 GLM@COFs 添加量对 GLM@COFs/PI 复合涂层摩擦系数 (a)、平均摩擦系数和体积磨损率 (b) 的影响
Fig. 9 Effect of GLM@COFs addition on friction coefficient (a) and average friction coefficient and volume wear rate of GLM@COFs/PI composite coating (b)

将 0.9% GLM@COFs/PI 与已报道的 PI 基摩擦材料进行对比(表 1)可以看出, 0.9% GLM@COFs/PI 能够在极低的填料添加量下, 达到甚至超过与文献^[21,35-36]报道中复合材料的摩擦学性能水平。

2.5 GLM@COFs/PI 复合涂层的磨损面分析

图 10 为 PI 涂层、0.6% COFs/PI 和 0.9% GLM@COFs/PI 摩擦后磨损面的 SEM 图。

从图 10 可以看出, PI 涂层的磨损面粗糙, 有较多的裂纹和深沟(图 10a), 表明其主要磨损机理是黏着磨损与疲劳磨损^[37-39]。0.6% COFs/PI 相比 PI 涂层磨损面较光滑, 且存在许多由于摩擦形成的小平面, 仅有浅浅的磨痕(图 10b), 这说明在摩擦过程中 COFs 填充在金属摩擦副与样品之间, 起到滚珠作用。相比于 0.6% COFs/PI, 0.9% GLM@COFs/PI 磨损面的磨屑更少(图 10c), 这是因为, 在摩擦过程中, COFs 与液体润滑剂 GLM 发挥优异的协同润滑作用, 在摩擦表面形成一层均匀

的自润滑转移膜。

表 1 0.9% GLM@COFs/PI 与已报道的 PI 基摩擦材料的性能对比

Table 1 Properties comparison of 0.9% GLM@COFs/PI and reported PI-based friction materials

	填料添加量/%	摩擦系数	体积磨损率/ [$\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$]
GLM@COFs/PI	0.9	0.22	6.3×10^{-6}
GPILM/PI ^[21]	5	0.21	1.2×10^{-6}
OPOSS-PI/PTFE ^[35]	5	0.076	6.67×10^{-7}
PI/GP ^[36]	3	0.662	1.42×10^{-3}

注: OPOSS 为八氨基多面体低聚倍半硅氧烷; PTFE 为聚四氟乙烯; GP 为石墨烯。

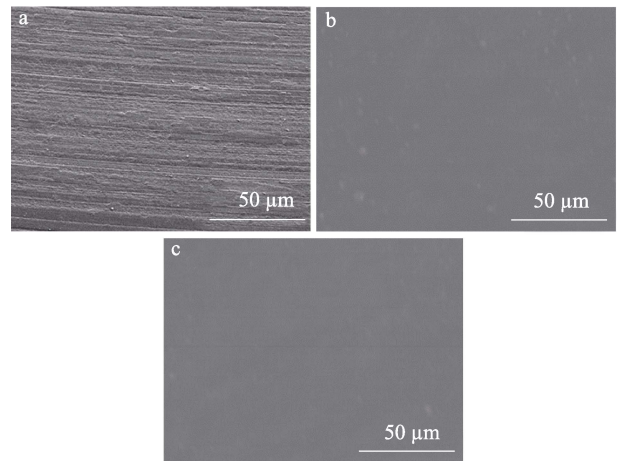


图 10 PI 涂层 (a)、0.6% COFs/PI (b) 和 0.9% GLM@COFs/PI (c) 磨损面的 SEM 图
Fig. 10 SEM images of wear surface of PI coating (a), 0.6% COFs/PI (b) and 0.9% GLM@COFs/PI (c)

根据复合涂层磨损面分析结果, 进一步对复合材料磨损机理进行解释, 如图 11 所示。

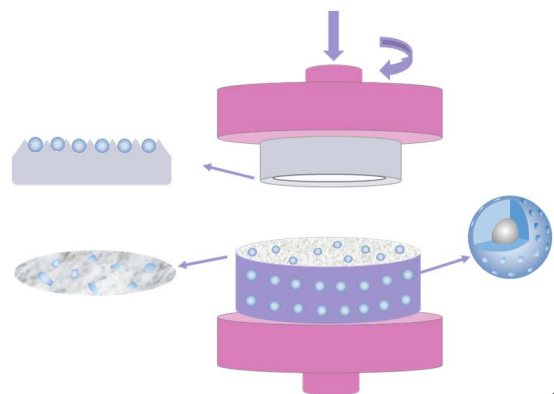
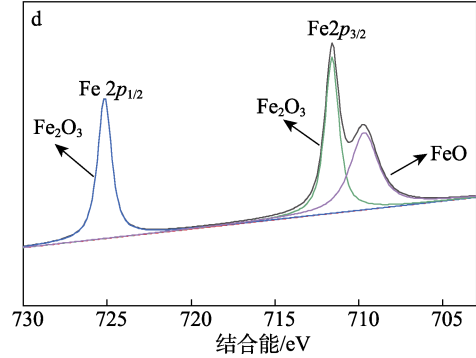
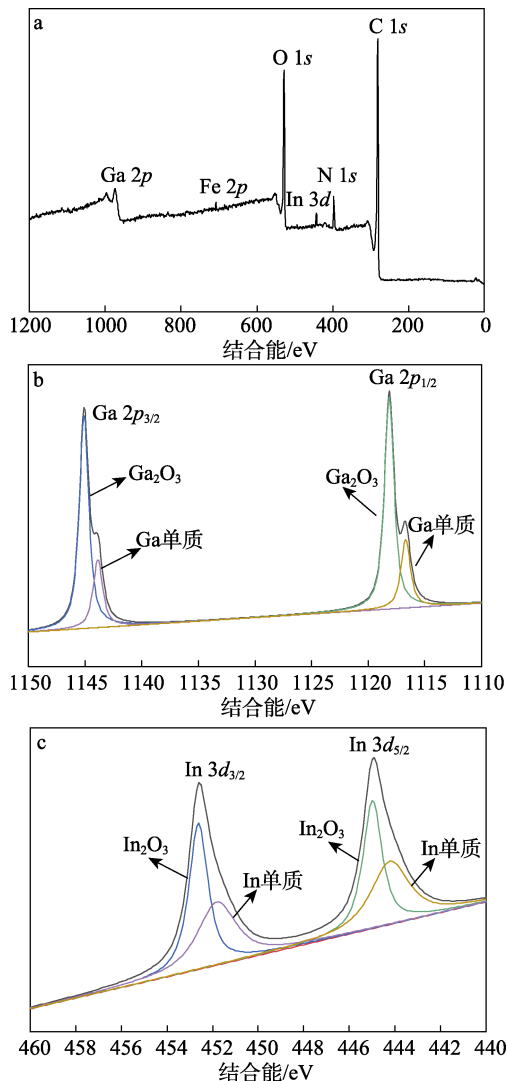


图 11 GLM@COFs/PI 复合材料磨损机理示意图
Fig. 11 Schematic diagram of wear mechanism of GLM@COFs/PI composites

GLM@COFs/PI 复合涂层在摩擦过程中, 核壳状 COFs 的壳层在摩擦载荷和剪切力的双重作用下被挤压和磨破, 从而导致液体润滑剂 GLM 从 COFs 核内流出, 发挥边界润滑作用; 球状的 COFs 在摩擦过程中填充在金属摩擦副与样品之间, 起到滚珠作用。复合润滑微胶囊中的 GLM 和 COFs 发挥优异的协同润滑作用, 在摩擦表面形成一层固-液复合自润滑转移膜, 避免了基体和金属摩擦副之间的直接接触, 进而有效降低复合涂层的摩擦系数及体积磨损率。

图 12 为 0.9% GLM@COFs/PI 的磨损表面的 XPS 谱图。

从图 12 可以看出, XPS 全谱 (图 12a) 中存在 Ga 2p、Fe 2p、O 1s、In 3d、N 1s 和 C 1s 特征峰^[40], 表明磨损表面含有 Ga、Fe、O、In、N 和 C 元素。在 Ga 2p 的高分辨 XPS 谱图中 (图 12b), 结合能 1145.08 和 1118.14 eV 处峰归属于 GLM 的 Ga 2p_{3/2} 和 Ga 2p_{1/2}, 结合能 1143.86 和 1116.69 eV 处峰归属于 Ga 单质。



a—XPS 全谱; b—Ga 2p 高分辨谱图; c—In 3d 高分辨谱图; d—Fe 2p 高分辨谱图

图 12 0.9% GLM@COFs/PI 摩擦后金属摩擦副表面转移膜的 XPS 谱图

Fig. 12 XPS spectra of metal friction pair surface transfer film after 0.9% GLM@COFs/PI rubbing

表明磨损表面的 Ga 以 Ga₂O₃ 和 Ga 单质的形式存在; 在 In 3d 的高分辨 XPS 谱图中 (图 12c), 结合能 452.62 和 444.98 eV 处峰归属于 In₂O₃, 结合能 451.81 和 444.21 eV 处峰归属于 In 单质^[41]; 在 Fe 2p 的高分辨 XPS 谱图中 (图 12d), 结合能 725.15 和 711.61 eV 处峰归属于为 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2}, 结合能 709.69 eV 处峰归属于 FeO^[42], 表明磨损表面的 Fe 以 Fe₂O₃ 和 FeO 的形式存在。

以上分析结果表明, 在摩擦过程中发生了摩擦化学反应, 并在摩擦副表面形成了一层由 Ga₂O₃、Ga 单质、In₂O₃、In 单质、Fe₂O₃ 和 FeO 组成的自润滑转移膜。自润滑转移膜的形成对粗糙的金属摩擦副起到一定的保护作用, 防止了粗糙金属摩擦副之间在摩擦过程中直接接触, 从而有利于改善 PI 基复合材料的摩擦学性能。

2.6 GLM@COFs/PI 复合涂层的热稳定性分析

图 13 为 PI 涂层和 0.9% GLM@COFs/PI 的 DSC 曲线。

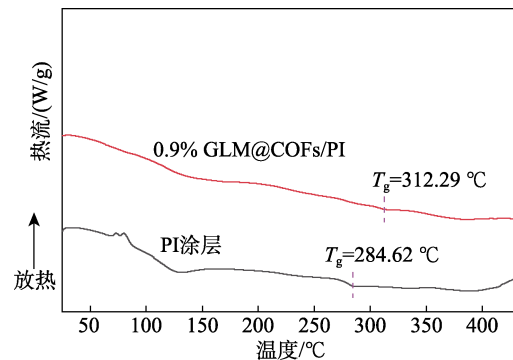


图 13 PI 涂层和 0.9% GLM@COFs/PI 的 DSC 曲线
Fig. 13 DSC curves of PI coating and GLM@COFs/PI composite coating

从图 13 可以看出, PI 涂层和 0.9% GLM@COFs/PI 的 DSC 曲线呈现相似的趋势, 表明两者热分解过程基本相同。0.9% GLM@COFs/PI 的玻璃化转变温度(T_g)为 312.29 °C, 比 PI 涂层(284.62 °C)高 27.67 °C, 这可归因于 GLM 具有优异的导热性, 在受热过程中能将热量快速导出接触面, 间接降低接触面的温度。这在摩擦过程中, 能够减缓材料因摩擦热而导致的变形, 从而有效防止黏着磨损的发生。因此, GLM@COFs 的引入可以提高 PI 涂层的热稳定性。

3 结论

(1) 采用 COFs 原位包覆 GLM, 成功制备出球形结构的固-液复合润滑微胶囊 GLM@COFs。

(2) 添加 GLM 或 GLM@COFs 制备 PI 复合涂层, 均能够降低其摩擦系数, 并提升其耐磨性。当 GLM@COFs 添加量为 0.9% 时, 0.9% GLM@COFs/PI 复合涂层的平均摩擦系数和体积磨损率分别为 0.22 和 $6.3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

(3) COFs 包覆 GLM 不仅可以有效地改善 GLM 与聚合物基体的相容性, 还可以有效地发挥 COFs 与 GLM 协同减摩作用, 从而提高 GLM@COFs/PI 复合涂层的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] ZHANG M Y, WANG L, XU H, *et al.* Polyimides as promising materials for lithium-ion batteries: A review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 1-29.
- [2] YU M X, SHI Y J, LIU X, *et al.* Quantitative structure-property relationship (QSPR) framework assists in rapid mining of highly thermostable polyimides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142768.
- [3] LAN H Y, WU B, YAN Y Y, *et al.* Enhanced inplane thermal conductivity of polyimide-based compo-sites *via in situ* interfacial modification of graphene[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(8): 4114-4122.
- [4] ZHANG J, ZHANG Y M, TAO L M, *et al.* Integrated printing of high-strength, high-shape-retaining polyimide and its composite gradient structures for enhanced tribological properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 65: 103440.
- [5] LIU C (刘超), DONG Y F (董雨菲), YAN H X (颜红侠), *et al.* Tribological properties of nano-Fe₃O₄-coated graphene/bismaleimide (BMI) resin matrix composites[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2019, 37(3): 103-123.
- [6] LIU C, XUE X, YUAN Q M, *et al.* Preparation and tribological properties of bismaleimide matrix composites reinforced with covalent organic framework coated graphene nanosheets[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3289.
- [7] DING Y R, ZENG M Q, FU L. Surface chemistry of gallium-based liquid metals[J]. *Matter*, 2020, 3(5): 1477-1506.
- [8] YANG X W, YU Y, LAI Q, *et al.* Recent development and advances on fabrication and biomedical applications of Ga-based liquid metal micro/nanoparticles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 248: 110384.
- [9] ZHANG Z P, XIA H. Nano-architectonics and applications of gallium-based liquid metal micro and nanoparticles[J]. *ChemNanoMat*, 2023, 9(5): e202300078.
- [10] GUO J, CHENG J, TAN H, *et al.* Ga-based liquid metal: A novel current-carrying lubricant[J]. *Tribology International*, 2019, 135: 457-462.
- [11] MA J Q, LIU C, CHEN W Y, *et al.* Improving the lubricating performance of Ga-based liquid metal doped by silver[J]. *Tribology International*, 2022, 171: 107520.
- [12] HE B L, LIU S, ZHAO X Y, *et al.* Dialkyl dithiophosphate-functionalized gallium-based liquid-metal nanodroplets as lubricant additives for anti-wear and friction reduction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(10): 10115-10122.
- [13] WANG P, XIE H J, GUO F J, *et al.* Thiadiazole dimer-functionalized liquid metal nanoparticles for anticorrosion and friction reduction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5799-5807.
- [14] LI X, WANG Z K, DONG G N. Preparation of nanoscale liquid metal droplet wrapped with chitosan and its tribological properties as water-based lubricant additive[J]. *Tribology International*, 2020, 148: 106349.
- [15] GUO J, CHENG J, TAN H, *et al.* Constructing a novel and high-performance liquid nanoparticle additive from a Ga-based liquid metal[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(16): 9208-9218.
- [16] TAN S C, WANG K P, ZENG Q D, *et al.* Insight into the nanotribological mechanism of two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(35): 40173-40181.
- [17] TAN K T, GHOSH S, WANG Z Y, *et al.* Covalent organic frameworks[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, 3: 1.
- [18] FANG Q R, MA S Q. Covalent organic frameworks[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44: 2300203.
- [19] FEI J, ZHAO B, LI C Y, *et al.* Carbon spheres wrapped with 2D covalent organic polymer as lubricant additives for enhancing tribological properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127862.
- [20] ZHANG X Z, LU Q, YAN Y J, *et al.* Tribochemical synthesis of functionalized covalent organic frameworks for anti-wear and friction reduction[J]. *Friction*, 2023, 11: 1804-1814.
- [21] LIU C (刘超), LI Q (李茜), LIU R (刘锐), *et al.* Preparation of self-lubricating microcapsules and tribological properties of their polyimide composite coatings[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2021, 39(5): 69-74.
- [22] HAO Z K (郝泽坤), LI Z (李征), YANG Q S (杨秋生), *et al.* Study on the effect of molecular structure on property and photocatalytic performance of covalent organic frameworks[J]. *Journal of Hebei University of Technology (河北工业大学学报)*, 2022, 51(2): 31-39.
- [23] LIU Y X, TAN H, SUN J Z, *et al.* A universal room-temperature approach to large-area continuous COFs film for photocatalytic coupling of amines[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(38): 2302874.
- [24] LI Y Q, LI Y R, ZHAO Q H, *et al.* Cotton fiber functionalized with 2D covalent organic frameworks for iodine capture[J]. *Cellulose*, 2020, 27: 1517-1529.
- [25] CHEN J, LI N, LIU J H, *et al.* Facile preparation of novel COFs functionalized magnetic core-shell structured nanocomposites and used for rapid detection of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in food[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105460.
- [26] CHANDRA S, KANDAMBETH S, BISWAL B P, *et al.* Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks *via* mechanical delamination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17853-17861.
- [27] WANG P, XIE H J, GUO F Q, *et al.* Thiadiazole dimer-functionalized liquid metal nanoparticles for anti-corrosion and friction reduction[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 5799-5807.