

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.020

氟硅烷改性云母和氧化铝增强PTFE复合材料的蠕变和导热性能

谢怡新^{1,2}, 郝宇鹏^{1,2}, 童益彰³, 潘振敏^{1,2}, 杨诗琪^{1,2}, 何光建^{1,2}, 曹贤武^{1,2}

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510000; 2. 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510000;

3. 东莞理工学院广东省多能互补分布式能源系统重点实验室, 广东东莞 523808)

摘要: 聚四氟乙烯(PTFE)因其卓越的介电性能、极低的摩擦系数、优异的化学稳定性及宽广的工作温度区间而备受关注。然而, PTFE在持续载荷作用下会发生蠕变——一种随时间发展的应变, 限制了其应用。本研究采用1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷对云母和 Al_2O_3 进行改性, 以提高两种填料与PTFE基体的相容性。采用冷压烧结法制备了不同配比的云母/氧化铝/PTFE复合材料。利用全自动接触角测量仪分析了填料和基体的表面能。研究了PTFE复合材料的拉伸性能、结晶度、热导率及蠕变行为。此外, 采用伯格斯(Burgers)模型对蠕变曲线进行了拟合。傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱分析表明, 氟硅烷已成功接枝到填料表面。改性后的云母(F-Mica)和氧化铝(F- Al_2O_3)的总表面能分别降至19.34、18.44 mJ/m^2 , 与PTFE基体(18.84 mJ/m^2)实现了良好的匹配。实验结果表明, 随着F-Mica比例的增加, 复合材料的抗蠕变性显著增强。在室温条件下, 纯F-Mica填充材料的蠕变应变比纯F- Al_2O_3 填充材料减少了约65.5%, 展现出更强的分子链约束效应。在高温测试中, 尽管复合材料在120 $^{\circ}\text{C}$ 下的蠕变变形有所增加, 但引入F-Mica仍保持了优异的尺寸稳定性。此外, 随着F-Mica含量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率下降, 而在F-Mica/F- Al_2O_3 质量比为3:7时, 热导率达到峰值0.92 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$ 。Burgers模型的拟合结果与实验曲线高度吻合($R^2 > 0.98$)。模型中反映材料在加载瞬间的抗变形能力的参数 E_k 和材料内部摩擦阻力的参数 η_M 的显著增加从理论上证实了改性层状填料对PTFE分子链滑移的有效阻滞作用。本研究为开发兼具耐高温性和优异尺寸稳定性的PTFE密封材料提供了实验证据和理论支撑。

关键词: 聚四氟乙烯; 云母; 氧化铝; 表面改性; 蠕变; Burgers模型; 分子链运动

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0175-10

Creep and thermal conductivity of PTFE composites enhanced by fluorosilane modified mica and alumina

XIE Yixin^{1,2}, HAO Yupeng^{1,2}, TONG Yizhang³, PAN Zhenmin^{1,2}, YANG Shiqi^{1,2}, He Guangjian^{1,2}, CAO Xianwu^{1,2}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510000, China; 2. National Engineering Research Center for New Forming Equipment of Polymers, Guangzhou 510000, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Multi-energy Complementary Distributed Energy Systems, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) has attracted significant attention due to its excellent dielectric properties, ultra-low friction coefficient, superior chemical stability and broad operating temperature range. However, PTFE will undergo creep under continuous load, a kind of strain that develops over time, which limits its application. In this study, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl-triethoxysilane was used to modify mica and Al_2O_3 to improve their compatibility with PTFE matrix. Mica/ Al_2O_3 /PTFE composites with various ratios were fabricated via a cold-press sintering method. The surface energies of the fillers and the matrix were analyzed using an automatic contact angle meter. The tensile properties, crystallinity, thermal conductivity, and creep behavior of PTFE composites were investigated. Additionally, the Burgers model was employed to fit the creep curves. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analyses indicate that the fluorosilane is successfully grafted onto the filler surfaces. The total surface energies of modified mica(F-Mica) and modified Al_2O_3 (F- Al_2O_3) decrease to 19.34 mJ/m^2 and 18.44 mJ/m^2 , respec-

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2024A1515012168), 广东省基础与应用基础研究基金项目(2024A1515110249)

通信作者: 曹贤武, 博士, 教授, 研究方向为高分子材料改性与成型加工

收稿日期: 2026-01-30

引用格式: 谢怡新, 郝宇鹏, 童益彰, 等. 氟硅烷改性云母和氧化铝增强PTFE复合材料的蠕变和导热性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 175-184.

XIE Yixin, HAO Yupeng, TONG Yizhang, et al. Creep and thermal conductivity of PTFE composites enhanced by fluorosilane modified mica and alumina[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 175-184.

tively, exhibiting excellent compatibility with PTFE matrix (18.84 mJ/m^2). The experimental results show that the creep resistance of the composites is significantly enhanced with the increase of F-Mica proportion. Under room temperature conditions, the creep strain of pure F-Mica filled composites is reduced by approximately 65.5% compared to that of pure F- Al_2O_3 filled composites, which demonstrates a stronger molecular chain confinement effect. In high-temperature tests, although the creep deformation of the composites increases at 120°C , the incorporation of F-Mica still maintains excellent dimensional stability. Furthermore, the tensile strength and elongation at break of the composites decrease as F-Mica content increases, whereas the thermal conductivity reaches a peak value of $0.92 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ at F-Mica/F- Al_2O_3 ratio of 3 to 7. The fitting results of Burgers model are in high agreement with the experimental curves ($R^2 > 0.98$). Specifically, the significant improvement in E_k and η_M , which represent the material's resistance to deformation at the moment of loading and its internal friction resistance, theoretically confirms the effective retardation of the modified lamellar fillers on the slipping of PTFE molecular chains. This study provides experimental evidence and theoretical support for the development of PTFE sealing materials with high temperature resistance and superior dimensional stability.

Keywords: polytetrafluoroethylene; mica; alumina; surface modification; creep; burgers model; molecular chain mobility

聚四氟乙烯(PTFE)作为一种半结晶型热塑性工程塑料,分子链由碳骨架和外围的氟原子组成^[1-2]。由于氟原子电负性高,对碳原子具有强烈的屏蔽作用,而且C—F键键能极高,分子结构高度对称且无极性,赋予了PTFE优异的介电性能、极低的摩擦系数、卓越的化学稳定性及宽广的使用范围^[3-4],使其在航空航天、精密机械及电子通讯等高端领域扮演着不可替代的角色。然而,PTFE分子结构高度对称且无极性,分子间的相互作用力非常微弱,导致非晶区分子链极易发生滑移。在长期载荷作用下,PTFE会产生应变随时间发展的塑性变形,即蠕变(冷流)现象。长期服役过程中,蠕变会导致零件发生不可逆的形变,引起配合间隙改变、震动加剧甚至机械卡死,严重影响设备的运转精度和寿命,这种尺寸不稳定性严重制约了PTFE作为结构件、密封件及管道阀门的可靠性^[5]。因此,在保持PTFE原有优良特性的基础上,抑制其蠕变行为,提高材料的尺寸稳定性具有重要意义。

众所周知,PTFE的改性包括填充改性、表面改性和化学改性,由于填充改性最为便捷且成本较低,是目前最常用的改性方法^[6]。填充改性使用的填料通常包括金属材料^[7],无机非金属材料^[8-9],碳纤维^[10]等,高模量高强度填料往往可以限制分子链运动从而改善材料力学性能。Li等^[11]使用微镍钛形状记忆合金(NiTi)颗粒填充PTFE发现填充不同含量的NiTi颗粒可有效提高PTFE复合材料的压缩强度和抗蠕变性,并且在高温下抗蠕变性提高约60%。Wang等^[12]将不同无机纳米颗粒(n-AlN和n-Si₃N₄)加入PTFE中制得复合材料,研究发现结晶度分别从34.3%提升至42.1%和43.2%,无机纳米颗粒的引入大大提高了高温压缩蠕变的抵抗力,蠕变应变的最

大降低率可达68%。Zhang等^[13]利用氨基三乙氧基硅烷表面改性超细玻璃纤维(UGF)制造了一系列PTFE复合材料。研究结果显示,添加15%改性处理的UGF可比纯PTFE降低89.64%的蠕变应变。叶素娟等^[14]使用碳粉/石墨、青铜粉、玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、聚苯酯(POB)等填充PTFE发现填料的形貌对蠕变应变具有很大影响,改性效果为:碳粉/石墨>青铜粉>GF>POB>CF。然而这些无机填料与PTFE的相容性较差,往往使用偶联剂改性^[15],常用的偶联剂有KH550^[5,16]、KH560^[15,17]。1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)被选为本研究中填料表面的修饰剂,因其分子结构($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)与PTFE相似(如图1所示)。这种结构相似性不仅能使界面张力降至最低,还可通过氟原子间的强偶极-偶极相互作用克服PTFE极低的表面活性,当PFDTES的氟碳链与PTFE链段接触时,这种基于氟原子的强烈偶极-偶极相互作用提供了超越传统范德华力的吸引力,增强了界面黏附^[18-19],因此PTFE与无机填充剂可以通过PFDTES这一桥梁连接起来,改善界面相容性。Liu等^[20]的工作也证明了氟化改性可以有效提升填料与PTFE的相容性。

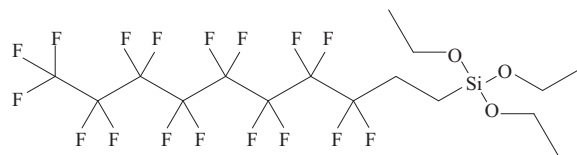


图1 PFDTES的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PFDTES

然而目前文献主要集中研究单一填料、单一形貌(片状、球形和纤维)的填料对蠕变性能的影响;对于复合填料,以及不同表面形貌的填料之间的相互作用研究甚少。为开发新型阀门密封件,需要研制

导热、耐蠕变且兼具一定强度的填充PTFE材料。本文选用高模量、大径厚比的片状云母和具备良好热传导性能的球形 Al_2O_3 进行复合填充,云母可以锚定PTFE分子链并阻碍其滑移,是提升材料抗蠕变性能的核心;球形 Al_2O_3 则利用其优异的热传导性能,在片层间隙中充当导热桥梁。同时,针对无机填料与PTFE界面相容性差的问题,采用PFDTES对两种填料进行氟化改性,以降低界面能。本研究从两种填料的配比入手,深入分析了不同形貌填料的配比对结晶度、拉伸、导热等性能的影响,同时采用Burgers模型分析了云母/ Al_2O_3 /PTFE材料的黏弹性变化规律,为开发高尺寸稳定性、高导热的PTFE密封复合材料提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE悬浮颗粒:M18F,平均粒径 $25\text{ }\mu\text{m}$,日本大金工业株式会社;

球形 Al_2O_3 :纯度99.9%,平均粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$,清河县北铭金属材料有限公司;

云母:325目($45\text{ }\mu\text{m}$),河北灵寿华源矿业有限公司;

PFDTES:纯度96%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

去离子水、乙醇等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6020,上海慧泰仪器制造有限公司;

邵氏硬度计,LX-D,乐清市艾德堡仪器有限公司;

模压机:KS100HR,东莞市科盛实业有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 214 Polyma,德国Netzsch公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS50,美国Thermo Fisher公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):Merlin,德国Zeiss公司;

全自动接触角测量仪:OCA 50,德国dataphysics公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Axis Supra+,英国Kratos公司;

加高型高低温万能拉伸试验机:Inspekt Table,

德国惠博公司。

1.3 试样制备

1.3.1 填料改性

在 380 g (乙醇:水=18:1)溶液中加入 5 g 的PFDTES,搅拌,用冰乙酸调节混合溶液pH值至5并在 55°C 油浴锅中水解 1 h 。水解完成后加入适量云母粉末,继续搅拌反应 5 h 。反应结束后将所得产物在离心机中以 $5\,000\text{ r/min}$ 离心 5 min ,除去上层清液,沉淀用乙醇洗涤三次, 80°C 真空烘箱干燥 6 h 得到氟硅烷改性的云母(标记为F-Mica)。采用相同的方法得到氟硅烷改性的 Al_2O_3 (标记为F- Al_2O_3)。

1.3.2 复合材料制备

按照表1的配比,将经过干燥除去吸附水的F-Mica、F- Al_2O_3 和PTFE用高速混合机(混合速度为 600 r/min)充分混合。装模后在 50 MPa 压力下冷压成型并保压 10 min ;将所得PTFE坯料在室温下静置 6 h 以消除内应力。最后,将坯料放置于马弗炉中烧结,以 1°C/min 的速率升温至 370°C 并保温 180 min ,随后以相同速率降温至 320°C ,保温 60 min 以完善结晶,最终随炉冷却至室温得到复合材料试样,所得试样按F-Mica/F- Al_2O_3 质量比(x/y)分别标记为($x\text{M}/y\text{A}/\text{PTFE}$)。

表1 PTFE及其复合材料的配方(质量分数)

Tab. 1 Formulations for PTFE and its composites (mass fraction)

%			
Samples	PTFE	F-Mica	F- Al_2O_3
0M/10A/PTFE	80	0	20
1M/9A/PTFE	80	2	18
3M/7A/PTFE	80	6	14
5M/5A/PTFE	80	10	10
7M/3A/PTFE	80	14	6
9M/1A/PTFE	80	18	2
10M/0A/PTFE	80	20	0
PTFE	100	—	—

1.4 测试与表征

SEM分析:将填料粉末在乙醇中超声分散后滴在硅片上,随后将硅片贴在电镜台经喷金处理后在FESEM下观察表面形貌,加速电压为 5 kV 。

XPS分析:采用XPS仪分析样品表面化学元素组成。

FTIR分析:采用傅里叶变换全反射红外光谱分析法(ATR-FTIR)表征官能团,测试范围为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为32次。

DSC测试:在氮气氛围中以 10°C/min 的速率从 30°C 升温至 390°C ,保温 5 min 后以 10°C/min 的速

率降温至 30 °C,再次以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 390 °C。结晶度(X_c)计算公式见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \times \omega} \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为材料的熔融焓,单位 J/g; ΔH_{m0} 为材料 100% 结晶的理论熔融焓,取 82 J/g; ω 为样品中 PTFE 的质量分数。

拉伸强度测试:参照 GB/T 1040.1-2018,将复合材料裁成哑铃型样条进行测试,拉伸速率为 20 mm/min。

接触角测试:测试液体为去离子水和二碘甲烷,每个样品取不同部位测试 5 次,取平均值。填料的表面能可用 Owens-Wendt 模型计算,见式(2)、式(3)。

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_l^d \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_l^d \gamma_2^d)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\gamma_2 = \gamma_2^p + \gamma_2^d \quad (3)$$

式中: γ_l 为测试液体的表面能; γ_l^p 为测试液体的极性分量; γ_l^d 为测试液体的色散分量; γ_2 为填料的表面能; γ_2^d 为填料的色散分量; γ_2^p 为填料的极性分量。

表 2 为水和二碘甲烷的表面能数据。

表 2 测试液体的表面能

Tab. 2 surface energy of testing liquids

Samples	$\gamma_l^d/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$\gamma_l^p/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$\gamma_l/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
H ₂ O	52.2	19.9	72.1
Diiodomethane	2.6	49.5	52.1

Notes: γ_l^d is dispersion component of the test liquid; γ_l^p is polar component of the test liquid; γ_l is total surface energy of the test liquid.

硬度测试:参照 GB/T 2411-2008 进行测试,每个样品取不同部位测试 3 次,取平均值。

拉伸蠕变测试:参照 GB/T 11546.1-2008 进行测试,测试应力为 9 MPa,测试温度分别为 20、120 °C,测试时间为 1 h。Burgers 模型由并联的理想弹簧与理想黏壶(Kelvin 模型),串联的理想弹簧与理想黏壶(Maxwell 模型)两部分串联组成,可以反映材料的黏弹性行为,图 2 为 Burgers 模型示意图。

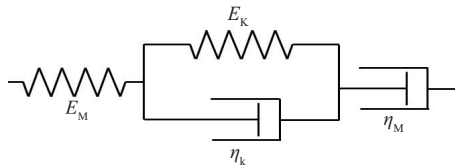


图 2 四元件 Burgers 模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of four-component Burgers model

式(4)为 Burgers 模型的运动方程。

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{\sigma}{\eta_M} t \quad (4)$$

式中: ε 为总应变; ε_1 为初始弹性应变; ε_2 为黏弹性应变; ε_3 为塑性应变; σ 为测试应力; E_M 为 Maxwell 模型中胡克弹簧元件的弹性模量; E_K 为 Kelvin 模型中胡克弹簧元件的弹性模量; η_M 为 Maxwell 模型中牛顿黏壶元件的黏度; η_K 为 Kelvin 模型中牛顿黏壶元件的黏度; τ 为松弛时间, $\tau = \eta_K/E_K$; t 为蠕变时间。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 3 为云母和 Al_2O_3 改性前后的 FTIR 谱图,云母的红外谱图中 1 000 cm^{-1} 左右的强宽峰是由 Si—O—Si 和 Si—O—Al 伸缩振动引起的, Al_2O_3 谱图中的小于 900 cm^{-1} 处出现的一系列强而宽的吸收峰归因于 Al—O 的晶格振动。F-Mica 和 F- Al_2O_3 在 2 925 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处均出现了吸收峰,这是 PFDTES 中—CH—的伸缩振动引起的,1 080 cm^{-1} 处出现的是一 Si—O—Si 的伸缩振动峰,1 210 cm^{-1} 左右的吸收峰是 C—F 基团伸缩振动峰,表明 PFDTES 成功接到云母和 Al_2O_3 表面。

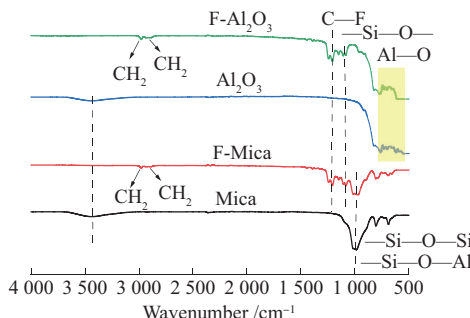


图 3 Mica、 Al_2O_3 、F-Mica 和 F- Al_2O_3 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of mica, Al_2O_3 , F-Mica and F- Al_2O_3

2.2 XPS 分析

使用 XPS 仪对氟硅烷改性后的云母及 Al_2O_3 填料进行分析,全谱扫描显示(图 4a),改性后在结合能约 831、686 eV 处出现了显著的 F Auger 和 F 1s 特征峰,同时在 284、529 eV 左右出现的峰值确认了碳元素和氧元素被成功引入。位于 C 1s 精细谱(图 4b、图 4c)的 284.8、285.9 eV 的峰归因于 C—C/C—H 键、C—O 键,在 292.76 eV 和 295.12 eV 处分别出现了一 CF_2 —和一 CF_3 峰,其结合能显著高于常规有机氟化物的标准参考值(约 291.0 eV 和 293.5 eV)。值得注意的是, F 1s 精细谱呈现出一个对称的单峰(图 4d 和图 4e),其结合能正好是氟的标准值(688.8 eV)。这表明接枝到填料表面的全氟癸基链并非无序排布,而是形成了高度有序、紧密堆积的准晶体结构(类似于

PTFE)。在这个体系中强烈的分子间偶极-偶极相互作用产生了一个额外去屏蔽电场,进一步降低了氟碳链中碳原子周围电子云密度^[21],导致其内层C

1s电子结合能特异性增加。而电负性极强的氟原子由于其电子云被原子核牢牢束缚,对此类长程有序效应不敏感^[22],故其F 1s结合能保持不变。

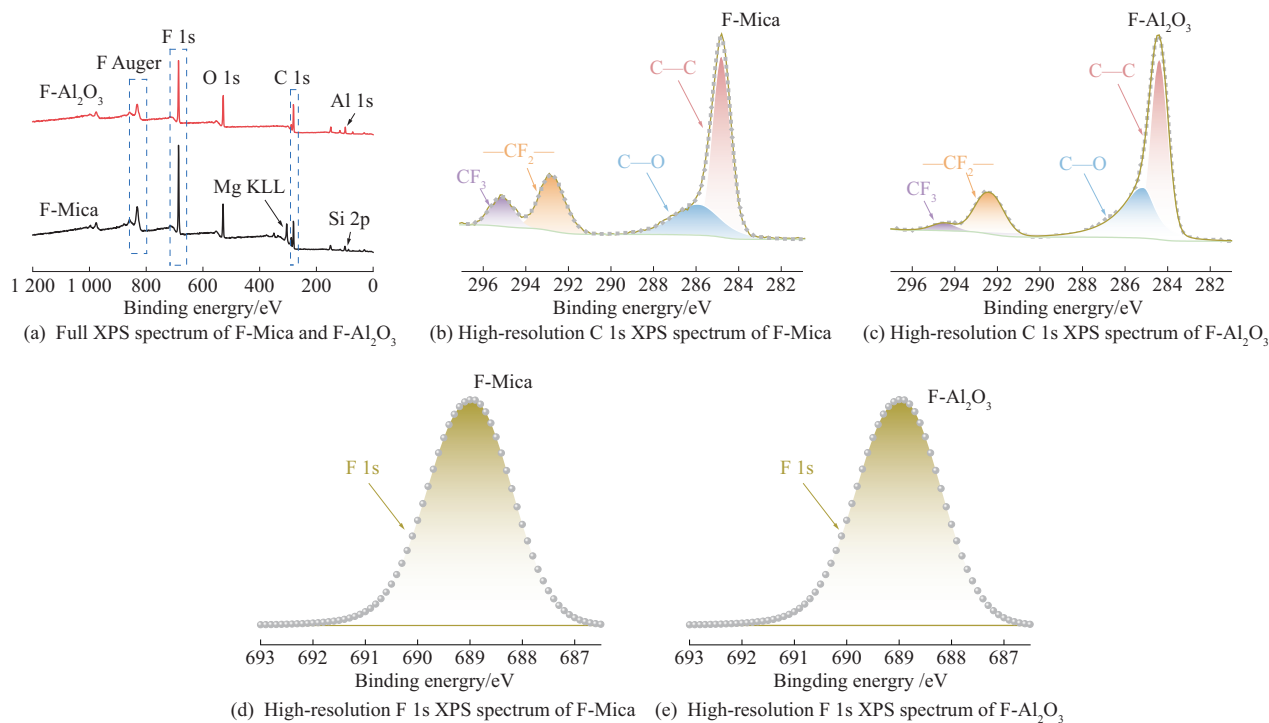


图4 改性前后mica和 Al_2O_3 的XPS谱图

Fig. 4 XPS spectra of mica and Al_2O_3 before and after modification

2.3 SEM分析

图5展示了未使用(图5a和图5c)及使用PFDTES改性(图5b和图5d)云母和 Al_2O_3 的表面形貌,在图5a、图5b中,云母和 Al_2O_3 分别展现了高径厚比的多层片层结构和尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 微球结构,表面光滑。从改性后的形貌(图5b、图5d)可以看出PFDTES的引入并未显著改变填料表面形态,但使填料表面粗糙度增大。

2.4 接触角分析

接触角测试可以反映材料表面润湿性及氟化改性的效果,如图6a、图6b所示,云母和 Al_2O_3 均为优异的亲水材料,其水接触角分别为 26.6° 和 56.5° 。经过氟化改性后,两种填料的水接触角急剧增大至 140.5° 与 143.7° ;同时二碘甲烷的接触角也升至 132.1° 以上,和PTFE一样都是疏水材料(水接触角为 105.3°)。基于Owens-Wendt模型可以计算出填料的色散分量和极性分量,进一步计算出表面能。表3为PTFE和不同填料的极性分量、色散分量及表面能。由表3可知,改性后,F-Mica与F- Al_2O_3 的总表面能(γ_t)分别降至 19.34 和 $18.44\ \text{mJ/m}^2$,其极性分

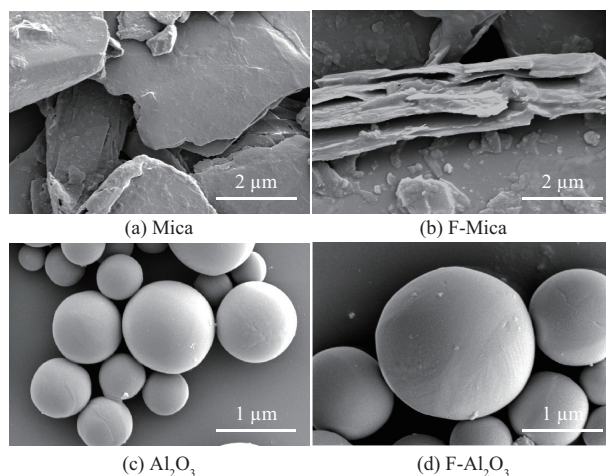


图5 改性前后云母和 Al_2O_3 微观形貌图

Fig. 5 Microstructural morphology of mica and Al_2O_3 before and after modification

量(γ^p)均被抑制至极低水平($0.35\ \text{mJ/m}^2$),总表面能主要由色散分量(γ^d)贡献,这与PTFE的表面能($18.84\ \text{mJ/m}^2$)和低极性分量($0.08\ \text{mJ/m}^2$)接近,表面能的降低意味着填料与基体之间的界面张力下降,有利于填料在复合材料中均匀分散并与树脂基体达到良好界面结合效果。

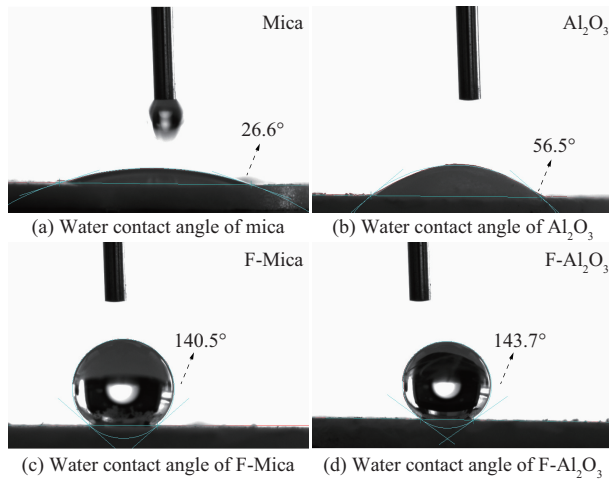
图6 改性前后云母和 Al_2O_3 的水接触角Fig. 6 Water contact angle of mica and Al_2O_3 before and after modification

表3 PTFE及不同填料的极性分量、色散分量和表面能

Tab. 3 Polar component, dispersion component and surface energy of PTFE and different fillers

Samples	$\gamma^p/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma^d/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_s/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
PTFE	0.08	18.77	18.84
Mica	34.82	32.81	67.62
Al_2O_3	10.91	29.55	40.46
F-Mica	0.35	18.98	19.34
F- Al_2O_3	0.35	18.09	18.44

Notes: γ^p is polar component; γ^d is dispersion component; γ_s is surface area energy.

2.5 DSC 分析

为探究填料对 PTFE 基体微观结构的影响,采用 DSC 仪对系列复合材料的热行为进行了系统研究。图 7 展示了 DSC 冷却与二次升温曲线,表 4 汇总了所有样品的特征参数,包括起始结晶温度($T_{c-onset}$)、结晶峰温(T_{c-p})、熔融峰温(T_p)、熔融焓(ΔH_m)及根据公式(1)计算得到的结晶度(X_c)。

第二次升温曲线显示所有复合材料的 T_p 稳定在 329.7~331.0 $^{\circ}\text{C}$ 区间,与纯 PTFE (331.3 $^{\circ}\text{C}$) 相差不大,说明填料的存在并未改变 PTFE 晶体基本的完善程度与热稳定性。在降温曲线中,所有复合材料的 T_{c-p} 保持在 312.2~314 $^{\circ}\text{C}$,表明填料的加入并未显著改变晶体主体生长的动力学速率。然而, $T_{c-onset}$ 随 F-Mica 比例增加呈现微弱的上升趋势(从纯 PTFE 的 317.5 $^{\circ}\text{C}$ 升至 10M/0A/PTFE 的 318.8 $^{\circ}\text{C}$)。SEM 显示云母是多层片层结构,F-Mica 表面出现众多凸起褶皱, Al_2O_3 虽然也有轻微粗糙,但相比于云母的连续片状折叠结构,不能提供更多的物理锚定位点,堆叠的层状空间以及粗糙表面进一步增加了填

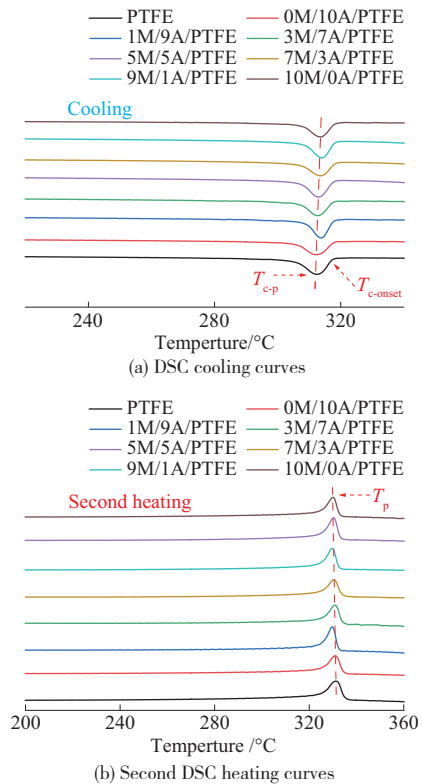


图7 PTFE及其复合材料的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PTFE and its composites

表4 PTFE及其复合材料的DSC数据

Tab. 4 DSC data of PTFE and its composites

Samples	$T_{c-p}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c-onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PTFE	312.4	317.5	331.3	33.65	41.04
0M/10A/PTFE	312.2	317.9	331	30.68	46.77
1M/9A/PTFE	313.8	318.0	329.7	31.94	48.69
3M/7A/PTFE	312.7	318.2	330.8	27.84	42.44
5M/5A/PTFE	312.9	318.2	330.3	25.58	38.99
7M/3A/PTFE	313.6	318.3	330.4	24.61	37.52
9M/1A/PTFE	314.0	318.5	329.8	25.67	39.13
10M/0A/PTFE	313.5	318.8	330.1	27.80	42.38

Notes: T_{c-p} is the peak temperature of crystallization; $T_{c-onset}$ is the onset temperature of crystallization; T_p is the peak temperature of melting; ΔH_m is the enthalpy of melting; X_c is the degree of crystallinity.

料和基体的成核作用,界面粗糙度的增加能够显著增强聚合物的表面成核能力和降低成核能垒^[23-24]; Volchko 等^[25]提出的形貌外延机理认为填料的表面粗糙度或边缘等拓扑特征可以稳定聚合物链的结晶碎片,降低成核的动力学势垒,从而使复合材料的 X_c 升高。填料的引入以及配比显著改变了 PTFE 的结晶行为。在 F-Mica/F- Al_2O_3 质量比为 1:9 时, X_c 达到峰值(48.69%),相较于纯 PTFE (41.04%) 提升了 18.6%,表明云母的异相成核能力强于 Al_2O_3 ,云母提供了更丰富的成核位点,因此仅仅从 0:10 变为 1:9,

复合材料的 X_c 上升迅速。然而,随着F-Mica比例进一步增加, X_c 持续下降,F-Mica与F-Al₂O₃的质量比为7:3时,复合材料的 X_c 降至37.52%。或许是小颗粒的F-Al₂O₃嵌入到了F-Mica片层的间隙中,或者附着在F-Mica表面,形成了一种无序的堆积结构。这种复杂的空间位阻效应严重干扰了PTFE分子链的规整排列,导致结晶度大幅下降。当填料全为F-Mica(10:0)时, X_c 回升至42.38%。

2.6 力学性能测试

图8为F-Mica/F-Al₂O₃/PTFE材料的邵氏硬度、拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率。由图可知,随着F-Mica和F-Al₂O₃比例的变化,各个力学性能参数表现出不同的变化趋势。如图8a、图8d所示,复合材料的邵氏硬度和拉伸弹性模量随着F-Mica比例的增加基本呈逐渐上升趋势,当F-Mica与F-Al₂O₃的质量比为10:0时,邵氏硬度和拉伸弹性模量达到最大值:68.67、789.25 MPa,由此可见片状填料的F-Mica提升复合材料整体刚性方面比球形Al₂O₃填料更高效。复合材料的拉伸强度随着F-Mica含量的增加逐渐降低(图8b),当F-Mica与F-Al₂O₃的质量比为7:3时材料拉伸强度最小,仅为21.57 MPa,当填料全为F-Mica时(10:0),拉伸强度回升至24.33 MPa。该现象与PTFE基体结晶行为密切相关。对于纯F-Al₂O₃体系(0:10),Al₂O₃的成核作用使复合材料 X_c 达46.77%,显著高于纯PTFE(41.04%);而F-Mica与F-Al₂O₃的质量比为7:3时材料的 X_c 降至最低值37.52%。云母颗粒的尺寸远远大于Al₂O₃微球,由于尺寸与形貌差异,当体系内同时存在大量云母片和少量Al₂O₃微粒时,Al₂O₃可能无法隔离云母,分子链无法规整排列。在拉伸时应力集中点容易在云母片与Al₂O₃之间的界面区域生成,导致裂纹快速生长。纯F-Al₂O₃(0:10)的断裂伸长率为最高值(550.80%),然而,当体系转变为纯F-Mica(10:0)时,断裂伸长率降低至308.36%。

2.7 导热性能分析

图9为PTFE复合材料的热导率。纯PTFE的热导率较低,仅有0.2~0.25 W/(m·K),当只加入F-Al₂O₃时,F-Al₂O₃颗粒形成点接触网络,热导率升至0.81 W/(m·K),在低F-Mica含量时(1:9和3:7),云母可填充至F-Al₂O₃间隙形成了协助声子传递的导热桥梁,以及诱导PTFE结晶的协同作用,热导率在F-Mica/F-Al₂O₃质量比3:7时达到最高值,为0.92 W/

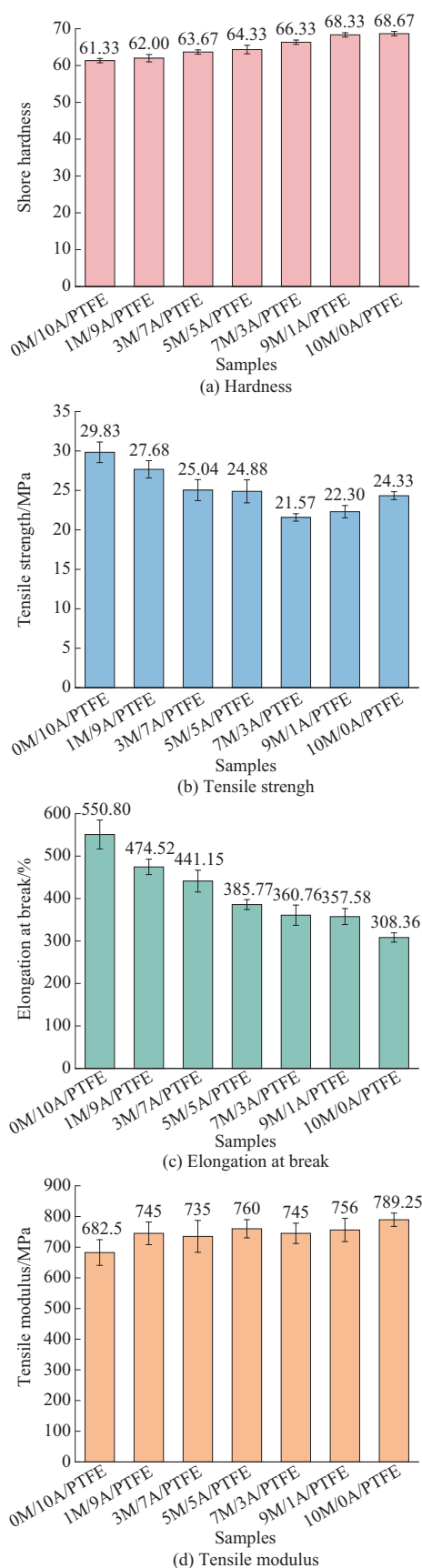


图8 PTFE复合材料的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of PTFE composites

($\text{m}\cdot\text{K}$)。当F-Mica含量继续提升,由于云母的不规则取向以及引入空隙,导热通路被破坏,热导率持续下降。9M/1A/PTFE与10M/0A/PTFE热导率接近,分别为 $0.56\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.55\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

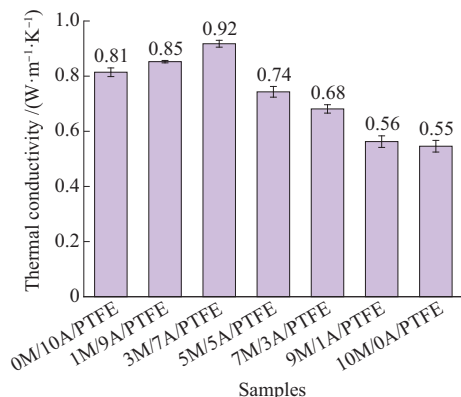


图9 PTFE复合材料的热导率

Fig. 9 Thermal conductivity of PTFE composites

2.8 蠕变性能分析

2.8.1 填料比对复合材料蠕变行为的影响

图10为不同配比的F-Mica/F- Al_2O_3 /PTFE复合材料在9 MPa应力水平下的拉伸蠕变曲线。从图中可以看出,所有样品的蠕变应变均随着时间的推移而增加,表现出典型的高分子材料黏弹性特征。然而,填料种类的改变对复合材料的抗蠕变性能产生了显著影响。随着杂化填料中F-Mica含量的增加(即 Al_2O_3 含量减少),复合材料的蠕变应变呈现出明显的单调递减趋势。具体而言,单纯填充颗粒状F- Al_2O_3 的样品(0M/10A/PTFE)表现出最大的蠕变变形,其最终蠕变应变高达23.11%。引入F-Mica后,材料的尺寸稳定性得到明显改善;当F-Mica/F- Al_2O_3 的质量比为5:5时,蠕变应变降至15.98%。而当填料完全由片层状F-Mica构成时(10M/0A/PTFE),复合材料表现出最优的抗蠕变性能,1 h的蠕变应变仅为7.98%。与纯 Al_2O_3 填充体系相比,纯F-Mica填充体系的蠕变应变降低了约65.5%,这一数据有力地证明了层状填料在提升PTFE基体抗蠕变能力方面的巨大优势。这种性能的提升主要归因于填料几何形态对高分子链段运动的差异化限制作用。 Al_2O_3 作为一种近似球形的颗粒状填料,其径厚比较低,对PTFE分子链滑移的阻碍能力相对有限。相比之下,F-Mica具有典型的高径厚比片层结构。在受力过程中,分散良好的云母片层在PTFE基体中构建了刚性物理屏障,这种特殊的微观结构能够锚定分子链,从而有效地限制了PTFE

非晶区的分子链解缠结与滑移,显著降低了宏观蠕变变形。

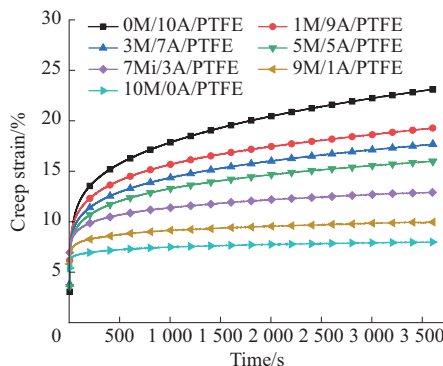


图10 PTFE复合材料在9 MPa下的蠕变曲线

Fig. 10 Creep curves of PTFE composites at 9 MPa

2.8.2 Burgers模型拟合复合材料蠕变行为

为了深入探究填料形态对F-Mica/F- Al_2O_3 /PTFE复合材料黏弹性蠕变机制的影响,采用四元件Burgers模型对蠕变曲线进行拟合。实验结果如图11显示,Burgers模型的理论曲线与实验数据点高度吻合,所有样品的相关系数(R^2)均超过0.98,表明该模型能精确描述材料从瞬时弹性响应到稳态蠕变的全过程。

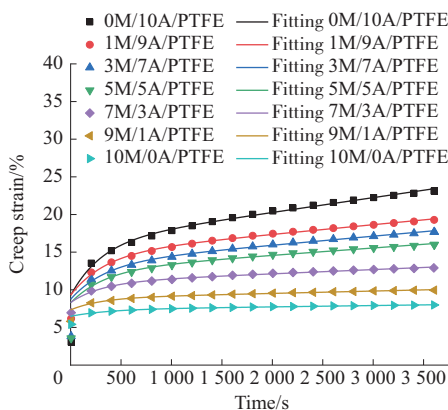


图11 Burgers模型拟合PTFE复合材料的蠕变曲线

Fig. 11 Burgers model fitting creep curves of PTFE composites

表5为Burgers模型拟合PTFE复合材料的参数结果。 E_M 反映了材料在加载瞬间的抗变形能力(刚度)随着F-Mica含量增加(即F-Mica/F- Al_2O_3 质量比从0:10变为10:0), E_M 总体呈现上升趋势,表明高径厚比的云母片层在基体中构建了更致密的刚性骨架,可以有效承担初始载荷。代表材料抵抗不可逆变形能力的Maxwell模量 E_K 从126.44 MPa增至997.79 MPa,而 E_K 主要与高分子链段的取向和伸展受阻有关,该值的显著提升说明层状云母极大地限制了PTFE非晶区分子链段的延迟弹性运动。代表

材料抵抗不可逆变形能力的Maxwell黏度(η_M)提升幅度超过10倍:从0:10(F-Mica/F- Al_2O_3)样品的 $4.59 \times 10^5 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ 增加到10:0样品的 $5.17 \times 10^6 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ 。与此同时,与内部摩擦相关的Kelvin黏度(η_K)也呈现出类似的增长规律。这种黏性参数的剧烈变化有力地证实了片层状F-Mica相比于颗粒状 Al_2O_3 具有更优异的“几何阻隔效应”,其在基体中形成的物理屏障显著增加了分子链滑移的内摩擦阻力,从而有效抑制了由分子链解缠结引起的永久变形。随着F-Mica含量增加,松弛时间 τ 的改变反映了填料对基体分子链段运动约束机制的演变。高径厚比的云母锚定分子链滑移作用,导致链段响应外力的过程变得更缓慢,表现为松弛时间在一定填料配比下有所延长。但是5M/5A/PTFE、7M/3A/PTFE和9M/1A/PTFE三个样品的松弛时间略微下降,表明体系的延迟弹性模量 E_K 增长幅度超过了延迟黏度 η_K ,刚性骨架的构建在此时占据主导。这主要是由于高含量F-Mica片层逐渐排列整齐,虽然提高了耐蠕变性能,但缩短了分子链段达到延迟弹性平衡的响应时间。

表5 Burgers模型拟合PTFE复合材料的参数结果

Tab. 5 Parametric results of Burgers model fitting for PTFE composites

Samples	E_M/MPa	E_K/MPa	$\eta_M/(\times 10^5 \text{ MPa}\cdot\text{s})$	$\eta_K/(\times 10^4 \text{ MPa}\cdot\text{s})$	τ	R^2
0M/10A/PTFE	97.47	126.44	4.59	3.91	309.3	0.992
1M/9A/PTFE	96.83	163.58	7.02	5.62	343.3	0.995
3M/7A/PTFE	103.00	187.54	7.54	6.47	344.9	0.993
5M/5A/PTFE	108.95	206.04	9.23	6.98	338.6	0.992
7M/3A/PTFE	108.28	335.82	16.06	10.59	315.1	0.993
9M/1A/PTFE	122.80	575.82	28.72	16.90	293.6	0.990
10M/0A/PTFE	138.82	997.79	51.73	36.95	370.3	0.994

Notes: E_M is elastic modulus of spring component in Maxwell model; E_K is elastic modulus of spring component in Kelvin model; η_M is viscosity of tviscous component in Maxwell model; η_K is viscosity of viscous component in Kelvin model; τ is relaxation time; R^2 is coefficient of determination.

图12为F-Mica/F- Al_2O_3 /PTFE复合材料在120℃下,1h的蠕变曲线。复合材料的蠕变性能表现出显著的温度依赖性。在常温下,所有样品的蠕变应变均保持在相对较低的水平(<25%);然而,当温度升高至120℃时,0M/10A/PTFE的蠕变应变急剧增加至60.60%。相比之下,随着F-Mica含量的增加,复合材料的蠕变应变呈现单调下降趋势。在120℃下,10M/0A/PTFE样品的蠕变应变仅为0M/10A/

PTFE样品的约1/6(<10%),展现出最优的尺寸稳定性。证明了云母在高温下仍具备优良的分子链限制作用。

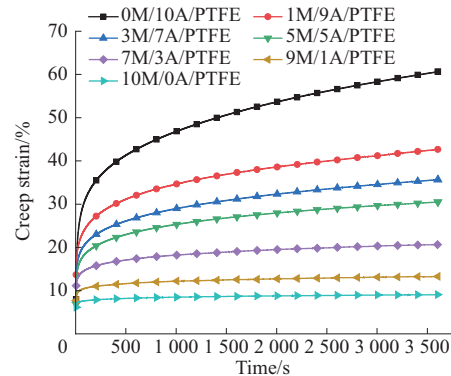


图12 PTFE复合材料在9 MPa下,120℃的蠕变曲线

Fig. 12 Creep curves of PTFE composites at 9 MPa and 120 °C

3 结论

(1) PFDTES改性后的填料表面能与PTFE的表面能接近,可以改善界面相容性。

(2)填料的引入以及配比显著改变了PTFE的结晶行为,在F-Mica与F- Al_2O_3 质量比为1:9时 X_c 达到峰值(48.69%),相较于纯PTFE(41.04%)提升了18.6%,表明云母的异相成核能力强于 Al_2O_3 ,云母提供了更加丰富的成核位点。

(3)低含量F-Mica填充至F- Al_2O_3 间隙形成了协助声子传递的导热桥梁,可提升导热性能,热导率在F-Mica与F- Al_2O_3 质量比为3:7达到最高值,为0.92 W/(m·K)。

(4)随着F-Mica含量的增加,复合材料的蠕变应变呈现出明显的单调递减趋势。与纯 Al_2O_3 填充体系相比,纯F-Mica填充体系的蠕变应变降低了约65.5%。高径厚比的云母比 Al_2O_3 更能锚定分子链,从而有效地限制了PTFE非晶区的分子链解缠结与滑移,显著降低了宏观蠕变变形。

(5)用Burgers模型拟合蠕变曲线发现。随着F-Mica含量的增加,模型参数 E_M 、 E_K 、 η_M 、 η_K 显著增加,证明了F-Mica增加材料刚性和抵抗变形的能力比F- Al_2O_3 更强。同时在高温下云母也具备良好的分子链限制作用,蠕变应变随F-Mica含量增加而减小。

(6)若以耐蠕变性能为核心指标(高压密封件),建议选择10M/0A/PTFE材料;若需平衡高导热与力学性能(如导热密封垫片),3M/7A/PTFE材料为最佳方案。

参考文献

- [1] 索军营, 闵雅兰, 潘剑锋, 等. 针状硅灰石填充PTFE密封材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8):12-17.

- SUO Junying, MIN Yalan, PAN Jianfeng, et al. Performance of acicular wollastonite filled PTFE sealing materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):12–17.
- [2] LUO F C, TANG B, FANG Z X, et al. Polytetrafluoroethylene based, F8261 modified realization of $\text{Li}_2\text{SnMg}_{0.5}\text{O}_{3.5}$ filled composites[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144088.
- [3] LIU Z H, HUANG B, LI C C, et al. Review of progress in the application of polytetrafluoroethylene-based battery separators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(46):63 109–63 128.
- [4] WEI H R, HE W H, LI Q Z, et al. Glass fiber/polytetrafluoroethylene composite with low dielectric constant and thermal stability for high-frequency application[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(17):28 449–28 456.
- [5] 谢苏江, 谢文谦. 石墨烯/聚四氟乙烯复合密封材料的制备及性能研究[J]. *润滑与密封*, 2018, 43(9):104–107, 140. XIE Sujiang, XIE Wenqian. The preparation and performance study of graphene/PTFE composites sealing materials[J]. *Lubrication Engineering*, 2018, 43(9):104–107, 140.
- [6] EHTERAMIAN M, GHASEMI I, AZIZI H, et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and its effect on shape memory behavior of nanocomposite based on thermoplastic polyurethane/polyvinyl chloride/multi-walled carbon nanotube (TPU/PVC/MWCNT)[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2021, 30(4):411–422.
- [7] SHI X B, WU C L, RONG M Z, et al. Improvement of creep resistance of polytetrafluoroethylene films by nano-inclusions[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, 31(3):377–387.
- [8] JIANG Z H, YUAN Y. Effects of particle size distribution of silica on properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(6). DOI:10.1088/2053-1591/aac99.
- [9] 王超, 王齐华, 王廷梅. 聚苯酯/玻璃纤维改性 PTFE 密封材料的热力学性能[J]. *润滑与密封*, 2017, 42(8):1–5, 30. WANG Chao, WANG Qihua, WANG Tingmei. Investigation on thermomechanical behavior of polybenzoate and glass fiber filled PTFE sealing composites[J]. *Lubrication Engineering*, 2017, 42(8):1–5, 30.
- [10] YANG D Y, NIU Q X, WANG H G, et al. Enhancement of friction and wear performance of polytetrafluoroethylene composites through the synergistic effect of hard fillers[J]. *Polymer Composites*, 2025, 46(5):4 112–4 128.
- [11] LI X L, WU S, JIA X F, et al. Tribological and compressive creep properties of polytetrafluoroethylene/nickel-titanium shape memory alloy composites[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(5):3 003–3 014.
- [12] WANG Z C, KOU K C, LIU Z W, et al. Structural characterization and high-temperature compressive creep of PTFE-based composites filled with inorganic nanoparticles[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3):545–550.
- [13] ZHANG Y, KOU K C, ZHANG S C, et al. Improving thermal properties of ultrafine-glass-fiber reinforced PTFE hybrid composite via surface modification by (3-aminopropyl)triethoxysilane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(9). DOI: 10.1007/s10965-019-1886-2.
- [14] 叶素娟, 禹权, 李国一, 等. 密封用 PTFE 复合材料的压缩蠕变性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(2):88–92. YE Sujuan, YU Quan, LI Guoyi, et al. Research on compressive creep properties of PTFE composites used for sealing[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(2):88–92.
- [15] WU C, LI Q, HONG Y, et al. Development of a high-frequency polytetrafluoroethylene (PTFE)-based laminate with an ultra-low dielectric constant by combination of ceramic hollow spheres and PTFE resin[J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(13). DOI: 10.1002/slct.202303461.
- [16] LYU F C, ZHANG W Q. Study on the influence of silane coupling Agent-Modified BN on the thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2025, 2961(1). DOI:10.1088/1742-6596/2961/1/012045.
- [17] 李艾芸. 位阻策略调控 SiO_2 /PTFE 复合材料界面结构及其介电性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022. LI Aiyun. Steric hindrance-controlled interfacial structure and dielectric properties of SiO_2 /PTFE composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [18] JING X Y, YAO L, SHENG Y F, et al. Record-high adhesion on low-surface-energy substrates through dipole – dipole interactions and frictional energy dissipation in fluorinated copolymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(48). DOI: 10.1002/adfm.202507232.
- [19] YANG J, PRUVOST S, LIVI S, et al. The role of fluorinated IL as an interfacial agent in P(VDF-CTFE)/graphene composite films[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(8). DOI:10.3390/nano9081181.
- [20] LIU W W, LI S T, DUAN T Y, et al. Fluorinated modification of carbon fibers and its synergistic enhancement with Ag-coated Cu hybrid microparticles in polytetrafluoroethylene composites for lubricating bearings[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(48). DOI:10.1002/app.57867.
- [21] CICHOMSKI M, KOŚLA K, KOZŁOWSKI W, et al. Investigation of the structure of fluoroalkylsilanes deposited on alumina surface[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24):9 849–9 855.
- [22] BRETTE F, CÉLÉRIER S, CANAFF C, et al. XPS Binding Energy Shifts in 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tz}$ MXene go largely Beyond Intuitive Explanations: Rationalization from DFT Simulations and Experiments[J]. *Small Methods*, 2025, 9(1). DOI: 10.1002/smt.202400848.
- [23] WANG W, WANG B, TERCJAK A, et al. Origin of transcrystallinity and nucleation kinetics in polybutene-1/fiber composites[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(20):8 940–8 950.
- [24] FENNI S E, CAPUTO M R, MÜLLER A J, et al. Surface roughness enhances self-nucleation of high-density polyethylene droplets dispersed within immiscible blends[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(4):1 412–1 423.
- [25] VOLCHKO N W, RUTLEDGE G C. Heterogeneous nucleation of polyethylene crystals on binary hexagonal nanoplatelets[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(20):8 852–8 873.