

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.002

## 硫酸钡填充聚四氟乙烯粒料的制备

颜录科<sup>1,2,3</sup>, 骆睿<sup>1</sup>, 何苗苗<sup>1</sup>, 谭钧戈<sup>1</sup>, 刘明翀<sup>1</sup>, 晁敏<sup>1,2</sup>, 田野菲<sup>1,2</sup>

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 长安大学高分子材料研究所, 西安 710064;

3. 广东伟林纳功能材料有限公司, 广东佛山 528521)

**摘要:** 采用湿法造粒, 分别通过球磨分散造粒和两相乳液分散造粒两种方法制备 30% BaSO<sub>4</sub> 填充聚四氟乙烯粒料。筛选造粒方法, 确定造粒工艺, 对粒料及其模压制品的性能等进行分析评价, 并采用偏光显微镜 (POM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究粒料的外观结构及其模压制品微观结构。结果表明, 两相乳液分散造粒比球磨分散造粒效果好, 更有利于生产; 所得粒料具有表观密度高、平均粒径小, 粒径分布窄, 粉末流动性好等优点。此外, 造粒可使 BaSO<sub>4</sub> 与 PTFE 混合更均匀, 模压制品中产生缺陷的机会变小, 力学性能提高, 拉伸强度从 17 MPa 提高到 19 MPa 以上, 断裂伸长率由 320% 增加到 400% 以上, 与未造粒料相比, 提高幅度均已超过 10%。

**关键词:** 聚四氟乙烯; 硫酸钡; 造粒; 模压制品; 拉伸强度

**中图分类号:** TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0005-05

### Preparation of BaSO<sub>4</sub>-Containing Polytetrafluoroethylene Granular Powder

Yan Luke<sup>1,2,3</sup>, Luo Rui<sup>1</sup>, He Miaomiao<sup>1</sup>, Tan Junge<sup>1</sup>, Liu Mingchong<sup>1</sup>, Chao Min<sup>1,2</sup>, Tian Yefei<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Institute of Polymer Materials, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 3. Guangdong Weilinna Functional Material Co. Ltd., Foshan 528521, China)

**Abstract:** 30% BaSO<sub>4</sub> filled polytetrafluoroethylene (PTFE) granular were prepared through a ball milling dispersion granulation method and a two-phase emulsion dispersion granulation method, respectively, by using wet granulation. The granulation method was screened, the granulation process was determined, the structure of particles in the granular powder was studied by polarizing optical microscope (POM) and the molded articles' microstructures were characterized and analyzed by scanning electron microscope (SEM). The results show that the two-phase emulsion dispersion granulation is the better granulating method for manufacture; the granular powder obtained has a large bulk density, a small average particle size, a narrow particle size distribution and superior powder flowability. The granulation can make BaSO<sub>4</sub> dispersed more homogeneously in PTFE and reduce many defects in molded articles, also the tensile strength increases from 17 MPa to over 19 MPa, and the elongation at break increases from 320% to over 400%, the increase is more than 10% compared with the ungranulated material.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene; BaSO<sub>4</sub>; granulation; molded article; tensile strength

由于生产自动化以及成型特定 (或特殊) 制品的要求, 有时需要聚四氟乙烯 (PTFE) 具有良好的粉末流动性。而 PTFE 本身粉末流动性差、体积密度低<sup>[1-2]</sup>。据报道<sup>[2-5]</sup>, 通过造粒可弥补 PTFE 流动性较差, 体积密度低的不足。所谓的 PTFE 造粒, 就是通过凝聚的过程来提高 PTFE 的体积密度和粉末流

动性。

P. J. Baron 等<sup>[2]</sup>描述了一种经少量溶剂润湿的 PTFE 细粉先在特定的转鼓设备中采用传统成粒方法凝聚成粒, 然后经流化床加热干燥而制备粒料填充 PTFE 的造粒工艺。Y. Nakamura 等<sup>[6]</sup>与 H. Honda 等<sup>[7]</sup>都描述了在由水和不溶于水的有机液

**基金项目:** 陕西省国际科技合作与交流计划项目 (2016KW-052), 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (310831151086), 长安大学基础研究支持计划专项基金项目

**通讯作者:** 颜录科, 博士, 副教授, 主要从事复合材料的改性及应用研究 E-mail: yanlk\_79@yahoo.com.cn

**收稿日期:** 2018-03-13

**引用格式:** 颜录科, 骆睿, 何苗苗, 等. 硫酸钡填充聚四氟乙烯粒料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):5-9.

Yan Luke, Luo Rui, He Miaomiao, et al. Preparation of BaSO<sub>4</sub>-containing polytetrafluoroethylene granular powder[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):5-9.

体组成的两相体系中通过搅拌使 PTFE 细粉与表面处理过的填料混合成粒的造粒方法。M. Asano 等<sup>[8]</sup>描述了一个与上述方法类似的造粒方法,不同的是需要加入特定的表面活性剂促进成粒。M. Asano 等<sup>[9]</sup>也描述了一种新的造粒方法,在含有特定浓度阴离子表面活性剂的水溶液中直接加入 PTFE 细粉与填料并使其充分润湿,然后在旋转盘式成粒机上成粒。Y. Hori 等<sup>[10]</sup>描述了一种改进的 PTFE 细粉成粒方法,在搅拌和研磨条件下通过向 PTFE 细粉中喷射粘合剂溶液而成粒。

如上所述,在不使用或使用表面活性剂的情况下,通过搅拌使 PTFE 细粉与填料在由水和不溶于水的有机液体组成的两相体系中混合成粒的造粒方法应用最广、取得的成果也最多。然而,粒状填充 PTFE 的表观密度与由其制备的模塑产品的拉伸性能等仍不能完全满足使用要求,且许多造粒过程需要使用特殊的专用设备<sup>[2-5,8-11]</sup>。

笔者选用 30% BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 预混合料,采用湿法造粒,分别通过球磨分散造粒和两相乳液分散造粒两种方法制备粒状填充 PTFE,对造粒工艺与所制得粒料的性能进行比较研究,并测试其模压制品的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PTFE : JF4TM, 浙江巨圣氟化学有限公司;

BaSO<sub>4</sub> : 44 μm, 陕西高冠非金属矿有限公司;

全氟辛酸 (FOA) : 工业品, 中昊晨光化工研究院;

全氟壬烯氧基苯磺酸钠 (FBS) : 工业品, 浙江衢州佳盟化工有限公司;

二甲基十二烷基氧化胺 (OA-12) : 工业品, 南京栖霞山印染助剂厂;

聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚醚 (L-42) : 工业品, 南京威尔化工有限公司;

氨水、二氯甲烷、三氯甲烷、正丁醇与乙酸丁酯: 化学纯, 西安化学试剂厂;

去离子水: 自制。

### 1.2 主要仪器及设备

行星式球磨机: M-1SP(2L) 型, 南京大学仪器厂;

平板硫化机: QLB-D400×40×2 型, 50 t, 西安机床附件厂;

高温试验箱: G4501 型, 重庆银河试验仪器有

限公司;

高速多功能混合机: 自制;

微机控制电子万能试验机: MT8502 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

环境扫描电子显微镜 (FESEM) : Quanta 200 型, 荷兰 Philips-FEI 公司;

偏光显微镜 (POM) : E400-POL 型, 日本 Nikon 公司。

### 1.3 试样制备

(1) BaSO<sub>4</sub> 与 PTFE 预混合料。

将 70 份悬浮 PTFE 细粉和 30 份 BaSO<sub>4</sub> 颗粒手工干法混合后, 在高速多功能混合设备上经 5 000 r/min 的高速细化、均化制得预混合料。

(2) BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料。

球磨分散造粒。取 50 份由以上所得预混合料、1 份正丁醇或乙酸丁酯、24 份去离子水分别加入 1 L 大烧杯中, 用玻璃棒慢慢搅拌, 直到液体相完全润湿固体相, 再把完全润湿的预混合料倒入球磨机球磨罐中, 根据加入量加入一定数量呈一定比例分布的 3 种规格的研磨球, 搅拌使其混合均匀, 加盖。然后将两个球磨罐按对角线方向装在球磨机上, 设定各项参数, 正转 3 min, 反转 3 min, 周期 15 min, 转速为 50~200 r/min, 球磨结束后倒出物料、分出小球, 在 165℃干燥 8 h 即得。

两相乳液分散造粒。取 20 份由以上所得预混合料、60 份去离子水与一定量表面活性剂 (FOA, FBS, OA-12, L-42) 分别加入带搅拌器的四口烧瓶中, 搅拌 3~5 min 并滴加 15.6 份二氯甲烷或三氯甲烷, 5~30 min 加完, 继续搅拌 0~30 min, 在整个造粒过程中搅拌速度控制在 800~1 200 r/min, 过滤, 水洗数次, 在 130℃干燥 20 h 即得。

(3) BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料模压制品。

首先将 BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料按制品需要量, 均匀地加入到模具型腔内, 并用刮刀刮平, 使粒料均匀铺满型腔。然后闭合模具, 启动压机, 缓慢升压, 到达预定压力后保压一定时间后缓慢卸压脱模得到毛坯。最后按一定烧结工艺烧结而得。

### 1.4 性能与表征

BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料的粉末流动性、平均粒径与粒径分布等按文献 [9] 所报道方法测试。

表观密度按 HG/T 2900-1997 测试。

模压制品的拉伸性能按 HG/T 2902-1997 测试, 拉伸速度为 100 mm/min, 试验温度为

( $23 \pm 2$ ) $^{\circ}\text{C}$ ,每种材料至少取 5 个样品。

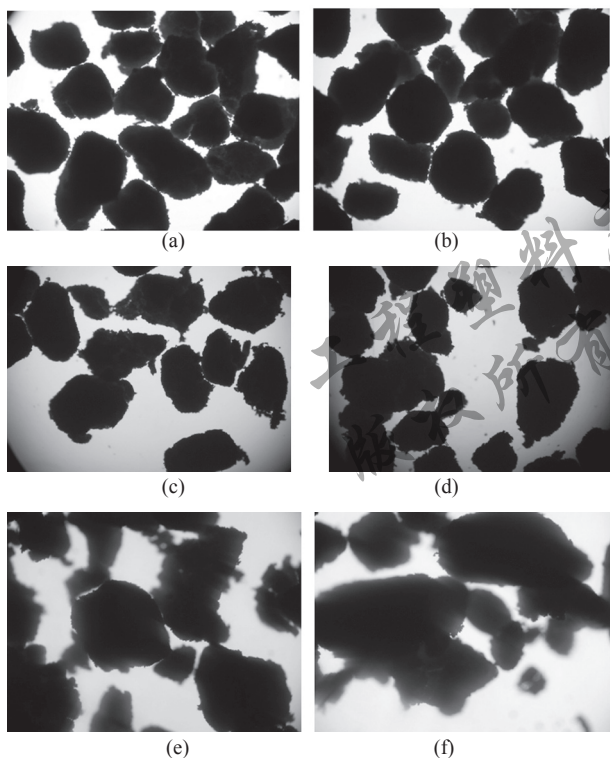
**POM 分析。**将  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料均匀铺洒在载玻片上,加盖盖玻片,采用 POM 观察其外观形貌。

**SEM 分析。**采用 FESEM 观察  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料所模压制品试样液氮淬断面的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种造粒方法的比较

采用湿法造粒,分别通过球磨分散造粒和两相乳液分散造粒两种方法来制备  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料,图 1 是球磨分散造粒制得  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料的 POM 照片。图 2 两相乳液分散造粒制得  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料的 POM 照片。



转速: a—50 r/min; b—100 r/min; c—140 r/min;  
d—160 r/min; e—180 r/min; f—200 r/min

图 1 球磨分散造粒料的 POM 照片 ( $\times 40$ )

通过球磨分散造粒虽可获得成粒效果较好的  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE 粒料,但颗粒大小不等、形状各异(如图 1a,图 1b,图 1c 和图 1d),多呈长条棒状或近椭圆形,且颗粒表面不光滑,粘附有未成粒的 PTFE 絮状物(如图 1c 和图 1e),有些颗粒甚至通过这些絮状物相互联接在一起(如图 1e),也存在由少数小颗粒聚集成的大颗粒(如图 1d 和图 1f),使得粒径分布更不均匀。相比之下,由图 2 可见,两相乳液分散造粒可获得成粒效果良好的  $\text{BaSO}_4$  填充 PTFE

粒料,颗粒大小均匀、形状规则,多呈球形或椭圆形。因此,两相乳液分散造粒方法比球磨分散造粒方法效果好,更有利于生产。

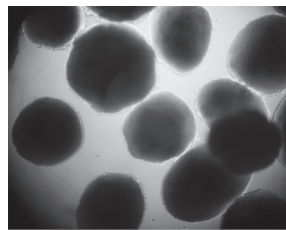


图 2 两相乳液分散造粒料的 POM 照片 ( $\times 40$ )

显然,笔者所采用的两相乳液分散造粒具有不同于传统湿法造粒的优点,不需要专门的设备,普通的实验室用反应釜或烧瓶即可,在造粒过程中也不需要分段控制转速,操作方便,简化了造粒工艺。

### 2.2 造粒工艺对成粒效果的影响

鉴于两相乳液分散造粒所表现出来的诸多优点,笔者仅对其工艺进行了深入研究,重点考察了加料方式与造粒时间对成粒效果的影响。

#### (1) 加料方式对成粒效果的影响。

一般来说,两相乳液分散造粒所采用的有机液体只要是能与水形成液-液界面、在水中以液滴形式存在即可。但为了有利于造粒,要求其与水混合物在  $25^{\circ}\text{C}$  时的表面张力应不高于  $35 \text{ mN/m}$ ,在特定表面活性剂作用下能与水形成液-液界面且以小液滴分散于水中<sup>[3,8-11]</sup>。有机液体选用氯代烃(二氯甲烷或三氯甲烷),分别采用一次加入与逐步滴加两种加料方式进行造粒。结果表明,有机液体一次加入虽可使填充 PTFE 细粉很快成粒,但得到的粒料粒径偏大(平均粒径大于  $1 \text{ mm}$ ),且分布不均匀;而采用有机液体逐步滴加的方式则造粒效果相对较好,可得到颗粒粒径理想且分布均匀的粒料。

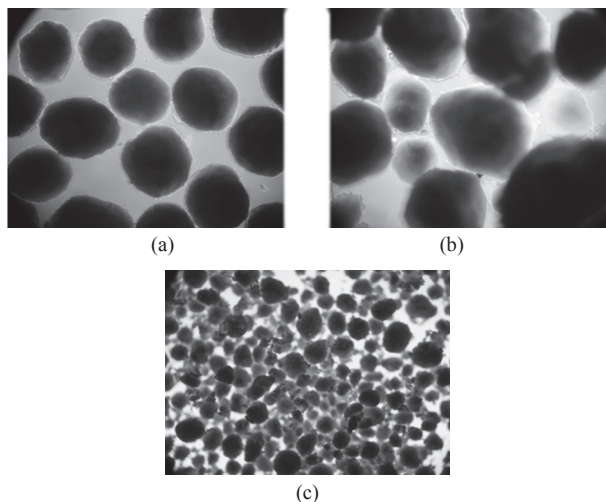
两相乳液分散造粒的整个过程是:预先混合的填充 PTFE 细粉在搅拌和表面活性剂作用下于水和有机液体界面处通过润湿、分散和凝聚的过程而成粒。在整个造粒过程中同时进行凝聚和解凝聚。所谓的解凝聚就是将已经形成初级粒子的适当大小的二次聚集体部分破碎,减少二次粒子的粒径,进而得到合适粒径且分布较窄的粒料。当有机液体被一次加入后,填充 PTFE 细粉还来不及被完全润湿并分散均匀,就很快发生凝聚生成粒径很大的二次聚集体,在搅拌作用下已不能被解凝聚得到合适粒径的颗粒,因而造粒效果不理想。而当有机液体逐步滴加时,填充 PTFE 细粉在搅拌作用下能慢慢被润湿、

分散和凝聚,并将由初级粒子形成的粒径较大二次聚集体部分破碎,减少了二次粒子的粒径,因而造粒效果理想。

## (2) 造粒时间对成粒效果的影响。

造粒时间指的是从加有机液体开始到搅拌停止的时间总和。如前所述,在整个造粒过程中同时进行凝聚和解凝聚,通过解凝聚可将由初级粒子形成的粒径较大二次聚集体部分破碎为具有合适粒径大小的颗粒,减少二次粒子的粒径。因此,造粒时间应有一个适当值。

图3为不同造粒时间所得两相乳液分散造粒料的POM照片。研究发现,要想得到表观密度高、平均粒径小、粒径分布窄与粉末流动性好的粒状填充PTFE,造粒时间应控制在6~8 min(见图3a)。图3b为造粒时间低于3 min时所获得的粒状填充PTFE的POM照片。图3c为造粒时间超过12 min时所获得的粒状填充PTFE的POM照片。由于在整个造粒过程中凝聚和解凝聚同时发生,随着造粒时间的增加,通过解凝聚即可减少二次粒子粒径。因此,造粒时间较短时,粒料中存在许多由初级粒子凝聚形成的粒径较大的二次粒子(图3b);时间在6~8 min时得到粒料颗粒大小均匀、形状规则(图3a);而当时间超过12 min时,粒料中又存在许多过量解凝聚而形成的细小颗粒。



造粒时间:a—6~8 min;b—低于3 min;c—超过12 min

图3 不同造粒时间所得两相乳液分散造粒料的POM照片( $\times 40$ )

## 2.3 BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料的物理性能

两相乳液分散造粒可选用的表面活性剂主要是非离子型表面活性剂和阴离子型表面活性剂<sup>[5-9]</sup>。为了验证造粒工艺的适应性,FOA和FBS两种阴离子型表面活性剂与OA-12和L-42嵌段聚醚两种非离子型表面活性剂分别被作为两相乳液分散造粒的表面活性剂来制备BaSO<sub>4</sub>填充PTFE粒料,所得粒料物理性能如表1所示。由表1可以看出,使用这4种表面活性剂所制得BaSO<sub>4</sub>填充PTFE粒料的物理性能基本接近,表观密度高、粉末流动性好,粒

表1 最终所得BaSO<sub>4</sub>填充PTFE粒料的物理性能

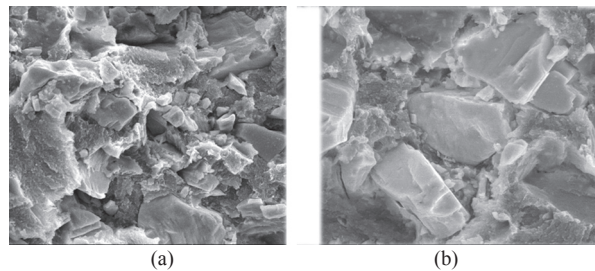
| 表面活性剂 | 表观密度 /<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | 粉末流<br>动性 / 次 | 粒径分布 / %           |                   |                   |                   |                   |                   |                    | 平均粒径 / $\mu\text{m}$ |
|-------|---------------------------------|---------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|
|       |                                 |               | 1700 $\mu\text{m}$ | 830 $\mu\text{m}$ | 550 $\mu\text{m}$ | 270 $\mu\text{m}$ | 250 $\mu\text{m}$ | 180 $\mu\text{m}$ | <180 $\mu\text{m}$ |                      |
| FOA   | 720                             | 8             | 0                  | 0                 | 2.1               | 86.5              | 0                 | 0                 | 11.4               | 330                  |
| FBS   | 750                             | 8             | 0                  | 0                 | 7.8               | 89.7              | 0.5               | 0                 | 2.0                | 360                  |
| OA-12 | 730                             | 8             | 0                  | 0                 | 4.3               | 86.4              | 0                 | 0                 | 9.3                | 340                  |
| L-42  | 720                             | 8             | 0.2                | 1.5               | 36.5              | 46.3              | 0.2               | 4.0               | 11.3               | 470                  |

径分布也均相对较窄,且平均粒径均达到了理想值(低于500  $\mu\text{m}$ )。

## 2.4 BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 粒料模压制品的力学性能

经测试,与30% BaSO<sub>4</sub>填充PTFE未造粒料模压制品相比,造粒可提高其模压制品的力学性能。拉伸强度由17 MPa提高到19 MPa,断裂伸长率由320%增加到400%。这是因为造粒使BaSO<sub>4</sub>与PTFE混合得更均匀,模压制品中产生缺陷的机会相应变小,进而提高了拉伸强度与断裂伸长率<sup>[12-14]</sup>。对30% BaSO<sub>4</sub>填充PTFE预混合料在造粒前后所得模压制品的SEM分析也证明了这一点,图4为BaSO<sub>4</sub>填充PTFE造粒前后所得模压制品的SEM照片。由图4可以看出,经两相乳液分散造粒

后,模压制品中BaSO<sub>4</sub>与PTFE相界面结合虽松散(这基本同未造粒料所得的模压制品,因为BaSO<sub>4</sub>与PTFE界面结合力弱),但分散得更加均匀<sup>[14-16]</sup>,SEM可明显观察到BaSO<sub>4</sub>颗粒有规律地分散在PTFE基体中(图4b)。



a—造粒前;b—造粒后

图4 BaSO<sub>4</sub>填充PTFE造粒前和造粒后所得模压制品的SEM照片

### 3 结论

选用 30%BaSO<sub>4</sub> 填充 PTFE 预混合料,采用湿法造粒,分别通过球磨分散造粒和两相乳液分散造粒两种方法制备粒状填充 PTFE。筛选造粒方法,确定了造粒工艺,对粒料及其模压制品的性能等进行了分析评价。两相乳液分散造粒比球磨分散造粒效果好,更有利于生产;所得粒料具有表观密度高、平均粒径小,粒径分布窄,粉末流动性好等优点。此外,造粒可使 BaSO<sub>4</sub> 与 PTFE 混合更均匀,模压制品中产生缺陷的机会变小,拉伸强度从 17 MPa 提高到 19 MPa 以上,断裂伸长率由 320% 增加到 400% 以上,与未造粒料相比,提高幅度均已超过 10%。

#### 参考文献

- [1] 刘虎. 石墨烯对聚四氟乙烯导热和摩擦磨损性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(11):123-126.  
Liu Hu. Effects of graphene on thermal conductivity, friction and wear properties of PTFE[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):123-126.
- [2] Baron P J, Eckrote G, Partridge R, et al. Methods for preparing agglomerated pellets of polytetrafluoroethylene and molded articles and the agglomerated pellets of polytetrafluoroethylene and molded articles prepared thereby:US, 6911489B2[P]. 2005-06-28.
- [3] Michio A, Masayuki T. Filler-free granular polytetrafluoroethylene powder and process for producing the same:US, 6458457 B1[P]. 2002-10-01.
- [4] 黄美萍, 郭卫东. 聚四氟乙烯造粒综述[J]. 有机氟工业, 2003(1):33-37.  
Huang Meiping, Guo Weidong. Review of pelletized polytetrafluoroethylene resins[J]. Organo-fluorine Industry, 2003(1):33-37.
- [5] Funaki A, Takakura T. Process for producing granular polytetrafluoroethylene powder:US, 6203733B1[P]. 2001-03-20.
- [6] Nakamura Y, Kawachi S. Process for preparing filled polytetrafluoroethylene molding powder:US, 4370436[P]. 1983-01-25.
- [7] Honda N, Sawada K, Idemori K, et al. Process for preparing polytetrafluoroethylene granular powder containing filler and polytetrafluoroethylene granular prepared by the same:US, 5321059[P]. 1994-06-14.
- [8] Asano M, Sukegawa M. Filled particulate powder of polytetrafluoroethylene and process for preparing the same:US, 6451903B1[P]. 2002-09-17.
- [9] Asano M, Shimizu T, Kawachi S. Granulated powder of filled polytetrafluoroethylene for molding and process for production thereof:US, 6281281B1[P]. 2001-08-28.
- [10] Hori Y. Method for the granulation of polytetrafluoroethylene powder:US, 5833149[P]. 1998-11-10.
- [11] Edens W L. Apparatus for production of free flowing polytetrafluoroethylene(PTFE) molding pellets:US, 5182119[P]. 1993-01-26.
- [12] Qu Mengnan, Yao Yali, He Jinmei, et al. Tribological study of polytetrafluoroethylene lubricant additives filled with Cu microparticles or SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Tribology International, 2017, 110(6):57-65.
- [13] Desafe D D, Pawar H B. Performance analysis of polytetrafluoroethylene as journal bearing material[J]. Procedia Manufacturing, 2018, 20:414-419.
- [14] 蔡雄, 刘治田, 游峰, 等. 改性 CaCO<sub>3</sub> 填充聚四氟乙烯复合材料的制备和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):120-124.  
Cai Xiong, Liu Zhitian, You Feng, et al. Preparation and mechanical properties of modified CaCO<sub>3</sub> filled polytetrafluoroethylene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(8):120-124.
- [15] 黄骏逸, 方向, 李裕春, 等. PTFE/Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(8):6-10.  
Huang Junyi, Fang Xiang, Li Yuchun, et al. Properties of PTFE/Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(8):6-10.
- [16] Sahli M, Cablé A, Chetehouna K, et al. Preparation and characterization of polytetrafluoroethylene (PTFE) / thermally expanded graphite (TEG)[J]. Composites Part B:Engineering, 2017, 124:175-181.

### 本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 [www.epa1973.com](http://www.epa1973.com),本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)