

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.006

中空与实心玻璃微珠填充 PTFE 密封材料的性能

颜录科^{1,2}, 骆睿¹, 何苗苗¹, 张贵¹, 周茜秀¹, 晁敏^{1,2}, 田野菲^{1,2}

(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)

摘要: 以中空玻璃微珠 (HGM) 和实心玻璃微珠 (SGM) 为填料, 利用湿法混料和冷压烧结成型法, 分别制备聚四氟乙烯 (PTFE)/HGM 与 PTFE/SGM 复合材料, 考察两种微珠用量对复合材料拉伸性能及压缩与回复性能的影响。结果表明, SGM 在其质量分数不超过 9% 时对复合材料拉伸性能的不利影响更显著, 而 HGM 在其质量分数高于 9% 时对复合材料拉伸性能的不利影响更显著; 当 HGM 质量分数为 5%~9% 时, 复合材料的压缩率较纯 PTFE 有所提升 (高于 5%), 而回复率不低于 50%, 可用作高性能密封材料; 而 PTFE/SGM 复合材料的回复率虽然高于 PTFE/HGM 复合材料, 但压缩率最高值未超过 5%, 在对压缩性能有严格要求时, 其仅能用于一般密封领域。

关键词: 聚四氟乙烯; 玻璃微珠; 复合材料; 密封; 压缩; 回复

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)04-0028-04

Properties of Hollow and Solid Glass Microsphere Filled PTFE Sealing Composites

Yan Luke^{1,2}, Luo Rui¹, He Miaomiao¹, Zhang Gui¹, Zhou Qianxiu¹, Chao Min^{1,2}, Tian Yefei^{1,2}

(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)

Abstract: Hollow glass microsphere (HGM) and solid glass microsphere (SGM) were used as fillers, the polytetrafluoroethylene (PTFE) / HGM and PTFE / SGM composites were prepared by wet mixing method and cold-pressing and sintering method respectively. The effects of the two kinds of GM contents on the tensile strength, and the compressibility and recovery properties of the composites were investigated. The results indicate that, SGM has more significant adverse effects on the tensile properties of the composite when its mass fraction is not more than 9%, but HGM has more significant adverse effects on the tensile properties of the composite when its mass fraction is more than 9%. When mass fraction of HGM is 5%~9%, the compression rate of the composite increases compared with that of pure PTFE and exceeds 5%, the recovery rate is not less than 50%, which can be used as a high-performance sealing material. Although PTFE / SGM composite has higher recovery rate than PTFE / HGM composite, the maximum value of compression rate does not exceed 5%, so the composite only is used as general sealing field when the requirement of compressibility is strict.

Keywords: polytetrafluoroethylene; glass microsphere; composite; sealing; compressibility; recovery

作为工程塑料的一个重要品种, 聚四氟乙烯 (PTFE) 以其耐高温、耐腐蚀、摩擦系数低、自润滑以及电绝缘和化学稳定等一系列优异性能成为含氟聚合物中最广泛应用的一个品种。然而, PTFE 也具有很明显的缺陷, 如力学性能低、线膨胀系数大、易冷流与耐蠕变性差等。为实现提升 PTFE 综合性能

并扩大应用范围的目的, 各国学者都在有针对性地开展相关改性研究工作^[1-3]。目前, PTFE 的改性方法主要有填充改性、化学改性和共混改性。

填充改性是最简单且行之有效的方法, 一方面可保持 PTFE 的优点, 另一方面又可利用复合效应, 改善和克服 PTFE 的性能缺陷, 实现提升材料综合

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@hotmail.com

收稿日期: 2018-01-12

引用格式: 颜录科, 骆睿, 何苗苗, 等. 中空与实心玻璃微珠填充 PTFE 密封材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):28-31, 36.

Yan Luke, Luo Rui, He Miaomiao, et al. Properties of hollow and solid glass microsphere filled PTFE sealing composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):28-31, 36.

性能的目的^[2-4]。此外,PTFE 由于强非极性和表面能极低的特性,使得其与绝大多数填充材料相容性较差,不易形成良好的复合材料界面^[5-7]。玻璃微珠(GM)作为常见填充材料的一种,具有球形形貌,比表面积低,其可大幅提高 PTFE 的成型加工性能,且具有填充量高、孔隙率低等优点^[8]。GM 填充 PTFE 复合材料非常适宜用作密封材料,其中空心 GM(HGM)是最常用的密封材料填充剂,但由于易碎、比表面积大等特点用量不宜过高;而实心 GM(SGM)相对价格低廉,适用于对密封性能要求不高的改性领域^[9-10]。

为了对比 HGM 和 SGM 对 PTFE 密封材料性能的影响,通过冷压烧结法制备了 PTFE/HGM 和 PTFE/SGM 复合材料,重点探讨两种 GM 用量对复合材料压缩与回复性能的影响规律;并通过扫描电子显微镜(SEM)等分析手段研究复合材料的微观结构,考查 GM 分散状况。

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;

HGM:10~50 μm ,Q-500 型,秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司;

SGM:10~50 μm ,O 型,秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速剪切乳化分散机:FM200 型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

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

高温试验箱:WG4501 型,重庆银河试验仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6303 型,深圳新三思计量技术有限公司;

环境 SEM:Quanta 200 型,荷兰 Philips-FEI 公司;

热台偏光显微镜(POM):E400-POL 型,日本 Nikon 公司;

冷冻箱切片机:Microm HM5000 型,德国 ZEISS 公司。

1.3 试样制备

按一定比例将 PTFE 分别与 HGM 和 SGM 在高速剪切乳化分散机中充分混合 3~5 min(分散溶剂为丙酮),将混合均匀的物料干燥后通过平板

硫化机冷压烧结制得 PTFE/HGM 和 PTFE/SGM 复合材料。冷压工艺条件为:压力 40 MPa,时间 3~5 min,视制品厚度放气 1~3 次;烧结工艺过程及条件为:2 h 内升温至 290 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 速率升温至 350 $^{\circ}\text{C}$,然后分两段调节升温至 380 $^{\circ}\text{C}$,视制品厚度保温 1~2 h,先后以 10 $^{\circ}\text{C}/12\text{ min}$ 速率降温至 340 $^{\circ}\text{C}$ 、以 2 $^{\circ}\text{C}/12\text{ min}$ 速率降温至 290 $^{\circ}\text{C}$,并保温 30 min,自然冷却至室温。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 HG/T 2902-1997 测试,试验温度为 (23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$,拉伸速度为 100 mm/min。

压缩与回复性能参考 ASTM F36-1999 测试,测试设备由电子万能试验机、自制夹具、引伸计等组成,具体如图 1 所示。设备上夹具的探头直径为 6.4 mm,引伸计的固定间距为 25 mm;初始载荷为 22.2 N,最终载荷为 534 N,试验温度为 (23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 。压缩回复性能测试方法如下:先将试样放在底板中心位置,开始施加初始载荷,经 15 s 后记录此时试样厚度 P ;再在 10 s 内均衡、缓慢地施加最终载荷并达到规定值 534 N;引导压头下降到与底板平行的位置保持最终载荷 1 min 左右,使试样进入压缩状态,记录此时试样厚度 M ;然后卸载至初始载荷值 1 min 后,记录此时试样厚度 R 。图 2 为试样加载前后的厚度变化示意图。

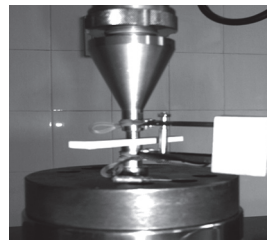


图 1 压缩与回复性能测试设备实物图

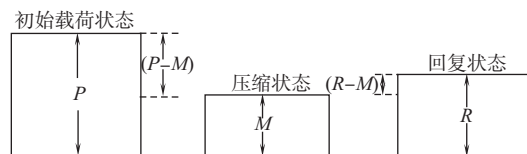


图 2 试样加载前后厚度变化示意图

压缩率与回复率分别按式(1)、式(2)计算。

$$\text{压缩率} = [(P-M)/P] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{回复率} = [(R-M)/(P-M)] \times 100\% \quad (2)$$

采用 SEM 对复合材料液氮淬断面的形貌及微观结构进行分析观察。

利用冷冻箱切片机将试样切成厚度低于 10 μm 的薄片并均匀铺于载玻片上,然后采用 POM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 SGM 和 HGM 用量对复合材料拉伸性能的影响

图3为GM用量对PTFE/HGM和PTFE/SGM复合材料拉伸性能的影响。从图3可以看出,PTFE/HGM和PTFE/SGM复合材料的拉伸性能总体上均随GM用量的增加呈下降趋势,这符合一般填充改性PTFE复合材料常规力学性能的变化规律。其中,随SGM用量的增加,PTFE/SGM复合材料拉伸强度与断裂伸长率的降低趋势逐渐变缓;而当HGM质量分数大于9%时,复合材料拉伸强度与断裂伸长率的下降趋势明显变大。当GM质量分数不高于9%时,PTFE/HGM复合材料的拉伸强度与断裂伸长率明显高于PTFE/SGM复合材料;当GM质量分数高于9%时,PTFE/HGM复合材料拉伸强度与断裂伸长率明显低于PTFE/SGM复合材料。这是因为HGM壳体强度较低,受拉伸应力作用时易破碎,会吸收一部分能量;另一方面HGM破碎后,原来沿着颗粒表面滑移或取向的晶片会部分解取向并在应力作用下重新滑移或取向,从而在HGM用量较少时减弱了拉伸性能的降幅,使PTFE/HGM复合材料的拉伸性能明显高于PTFE/SGM复合材料。当HGM质量分数高于9%时,由于用量较大,破碎产生的大量碎片使复合材料内部形成大量空隙,增加了内部缺陷,加之其与PTFE的界面结合力差,因此拉伸性能急剧降低。此外,在GM质量分数较低(1%左右)时,两种复合材料的断裂伸长率有所提高。这可能由于GM是圆球状填料的缘故,因为圆球状填料具有良好的流动性,复合过程中可在复合材料表面与界面形成平滑面,使内应力分布均匀,在用量较少时这种作用效果尤为突出,从而导致断裂伸长率有所升高。

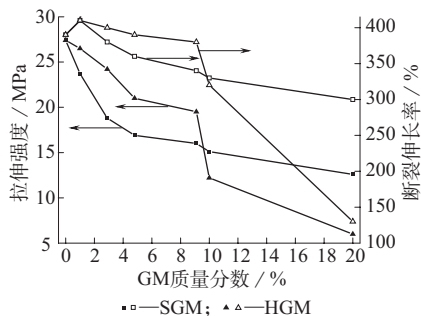


图3 不同GM用量下PTFE/HGM和PTFE/SGM复合材料的拉伸性能

2.2 SGM 和 HGM 用量对复合材料压缩与回复性能的影响

作为高性能密封的一种常用材料,纯PTFE压

缩率较低,在循环载荷作用下,表现出较低的密封特性,GM的加入可改善材料密封性能。材料配方会显著影响PTFE复合材料的压缩与回复性能,特别是填料的组成及用量对复合材料的压缩与回复有较大影响。图4与图5为GM用量对PTFE/HGM和PTFE/SGM复合材料压缩与回复性能的影响。

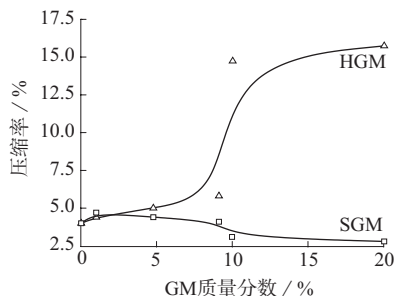


图4 不同GM用量下PTFE/HGM和PTFE/SGM

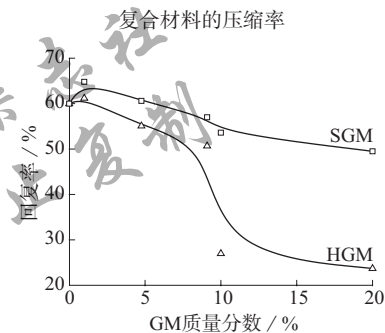


图5 不同GM用量下PTFE/HGM和PTFE/SGM复合材料的回复率

由图4可以看到,复合材料压缩率随SGM用量的增加先略有升高,在SGM质量分数为1%时达到最高,接近5%,而后略有降低,在SGM质量分数超过9%后有一个下降过程。复合材料压缩率随HGM用量的增加逐渐升高。当HGM质量分数小于9%时,压缩率缓慢增加,当其质量分数达到5%时,压缩率已超过5%;随着HGM质量分数从9%增加至10%,压缩率快速提升;当其质量分数大于10%时,压缩率增加趋势又变缓,基本趋于稳定。由图5可以看出,随着两种GM用量的增加,复合材料的回复率均先略有升高而后下降。相比之下,PTFE/SGM复合材料的回复率高于PTFE/HGM复合材料的回复率,但在HGM质量分数9%以内,PTFE/HGM复合材料的回复率降低幅度较小,仍大于50%;当HGM质量分数从9%增加至10%时,压缩率急剧降低;当HGM质量分数大于10%时,回复率降低趋势变缓。

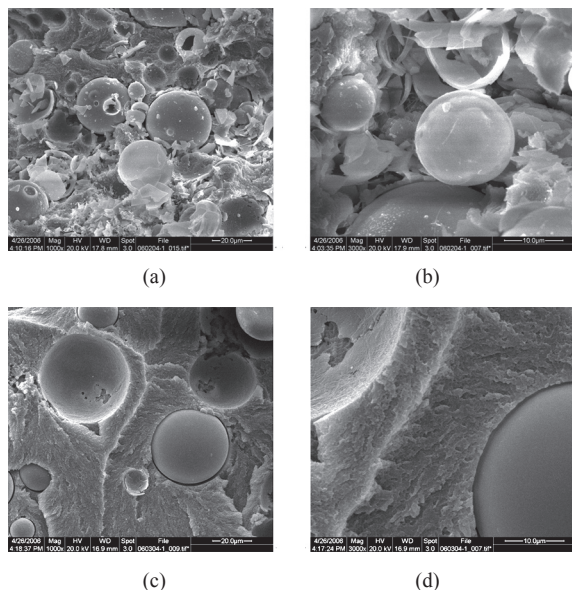
固体填料对复合材料物理力学性能最突出的影

响是使复合材料变硬亦即弹性模量增加,这说明填料对 PTFE 起到了明显的弹性增强作用^[9]。由填充机理可知,一般填料粒子进入 PTFE 的细观结构后充当交联点,从而可以有效地阻碍分子链的移动、伸展,PTFE 复合材料的可压缩性一般会降低。但由于 HGM 在应力作用时易破碎,同时导致材料内部产生较多孔隙,而该部分孔隙压缩后一般不易回复。所以,PTFE/HGM 复合材料的压缩率与 PTFE/SGM 复合材料的相比不降反增,而回复率相对较小。

考核密封材料性能好坏的最至关重要的指标就是其弹性补偿与填补密封表面缺陷能力的大小,而该指标值可通过压缩与回复性能测试获得,优良的密封材料压缩率一般应不低于 5%,而回复率应不低于 50%^[10-12]。可以看出,在 HGM 质量分数为 5%~9% 时,PTFE/HGM 复合材料的压缩率相比纯 PTFE 有所提升,压缩率在 5% 以上,而回复率未低于 50%,因而是一种性能优良的密封材料;而 PTFE/SGM 复合材料的回复率虽然较高,但由于 SGM 质硬不易压缩,因此其压缩率较低,在实验考察的范围内,其最高值未能超过 5%,因而仅能用于一般密封要求的领域。

2.3 SEM 分析

为了研究复合材料中 GM 的分散状态及其与 PTFE 的界面,采用 SEM 对 GM 质量分数为 9% 的 PTFE/HGM 和 PTFE/SGM 复合材料的微观结构进行了观察,如图 6 所示。



PTFE/HGM 复合材料: a—放大 1 000 倍; b—放大 3 000 倍
PTFE/SGM 复合材料: c—放大 1 000 倍; d—放大 3 000 倍

图 6 PTFE/HGM 和 PTFE/SGM 复合材料断面的 SEM 照片

由图 6 可以看出,两种 GM 与 PTFE 相界面结合松散,表面无粘附的 PTFE 层,脱落时相对应的基体表面也较光滑。同时也观察到 HGM 在混合与模压过程中形成的大量碎片(图 6a 和图 6b),其形状已由球形变成不规则形状,在复合材料中分布均匀。由于复合材料中 SGM 均匀的分散,形成了“海岛结构”且结构相对完整,刚性支撑作用明显,有效抑制了复合材料的塑性变形,因而可观察到被拉伸的 PTFE 分子缠绕在 SGM 表面(图 6c 和图 6d)。

2.4 POM 分析

HGM 在与 PTFE 混合和模压成型等过程中,不可避免的发生破碎,为此专门采用 POM 对 PTFE/HGM 复合材料的微观结构进行进一步观察,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,大小不一的 HGM 碎片(呈透明颗粒状)均匀分散于 PTFE 基体中,且不影响 PTFE 晶区(光线暗淡的地方)与非晶区(光线明亮的地方)的均匀分布和规整排列。

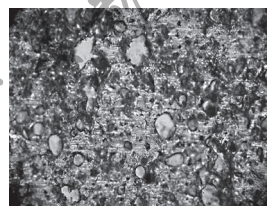


图 7 PTFE/HGM 复合材料的 POM 照片

3 结论

(1) 当 GM 质量分数不高于 9% 时,PTFE/SGM 复合材料的拉伸性能下降趋势较 PTFE/HGM 复合材料更为明显;而当 GM 质量分数高于 9% 时,PTFE/HGM 复合材料的拉伸性能下降趋势更为明显。

(2) 当 HGM 质量分数为 5%~9% 时,PTFE/HGM 复合材料的压缩率较纯 PTFE 有所提升,其值在 5% 以上,而回复率不低于 50%,可用作高性能密封材料;PTFE/SGM 复合材料的回复率较 PTFE/HGM 复合材料高,但压缩率较低,最高值未能超过 5%,仅能用于一般密封材料。

参考文献

- [1] 石安富,龚云表.工程塑料—性能、成型、应用[M].上海:上海科学技术出版社,1986.
Shi Anfu, Gong Yunbiao. Engineering plastics—properties, processing, & applications[M]. Shanghai:Shanghai Scientific and Technical Press, 1986.
- [2] 缪京媛,叶牧.氟塑料加工与应用[M].北京:化学工业出版社,1987.

(下转第 36 页)

- [J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(4):104-107.
- Wen Yueqin, Xu Jianfeng, Song Jianbin, et al. Effects of flexibilizer on bamboo-plastic composite properties[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2015, 43(4):104-107.
- [8] 周健, 唐己琴, 孟海兵, 等. 聚丙烯 / 硫酸钙晶须复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11):19-22.
- Zhou Jian, Tang Jiqin, Meng Haibing, et al. Study on PP / calcium sulfate whisker composite[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11):19-22.
- [9] 宋丽贤, 张平, 姚妮娜, 等. 木粉粒径和填量对木塑复合材料力学性能影响研究 [J]. 功能材料, 2013, 44 (17):2 451-2 454.
- Song Lixian, Zhang Ping, Yao Nina, et al. Study on effect of particle diameter and filling quantity of wood flour on mechanical properties of wood-plastics composite[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44 (17):2 451-2 454.
- [10] 刘婷, 陆绍荣, 王一靓, 等. 剑麻纤维 / 玻璃纤维混杂增强聚丙烯复合材料的结构与性能 [J]. 塑料, 2010, 39(3):63-65.
- Liu Ting, Lu Shaorong, Wang Yiliang, et al. The structure and property of sisal and glass fibers hybrid reinforced polypropylene[J]. Plastics, 2010, 39(3):63-65.
- [11] 张括, 计宏伟. PP / 甘蔗皮纤维复合材料的拉伸性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):103-107.
- Zhang Kuo, Ji Hongwei. Tensile properties of polypropylene / sugarcane bark fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):103-107.
- [12] 杜虎虎, 王伟宏, 王海刚, 等. 木纤维含量对木塑复合材料蠕变特性的影响 [J]. 建筑材料学报, 2015, 18 (2):333-339.
- Du Huhu, Wang Weihong, Wang Haigang, et al. Influence of wood fiber content on the creep behavior of wood fiber-plastic composite[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(2):333-339.
- [13] 高华, 王清文, 王海刚, 等. 马来酸酐接枝 PP / PE 共混物及其木塑复合材料 [J]. 林业科学, 2010, 46(1):107-111.
- Gao Hua, Wang Qingwen, Wang Haigang, et al. Maleic anhydride grafted PP / PE blend and their composites with wood fiber[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2010, 46(1):107-111.
- [14] Kamal B A, Pang S S, Mark P S. Long-term moisture absorption and thickness swelling behavior of recycled thermoplastics reinforced with Pinus radiata sawdust[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 142(2):190-198.
- [15] Sonia M B N, Crazuela S C, Simone M L R. New polymeric-coupling agent for polypropylene / wood-flour composites[J]. Polymer Testing, 2007, 26(5):619-628.
- (上接第 31 页)
- Miao Jingyuan, Ye Mu. Processing & applications of fluoroplastics[M]. Beijing:Chemistry Industry Press, 1987.
- [3] Yan Luke, Huang Rongrong, Xiao Jian, et al. Preparation and properties of a composite made by barium sulfate-containing polytetrafluoroethylene granular powder[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(6):741-746.
- [4] Peng Shiguang, Guo Yue, Xie Guoxin, et al. Tribological behavior of polytetrafluoroethylene coating reinforced with black phosphorus nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2018, 441:670-677.
- [5] Desale D D, Pawar H B. Performance analysis of polytetrafluoroethylene as journal bearing material[J]. Procedia Manufacturing, 2018, 20:414-419.
- [6] Qu Mengnan, Yao Yali, He Jinmei, et al. Tribological study of polytetrafluoroethylene lubricant additives filled with Cu microparticles or SiO₂ nanoparticles[J]. Tribology International, 2017, 110(6):57-65.
- [7] Yan Luke, Chao Min, Xiao Jian, et al. Study on preparation of BaSO₄-containing polytetrafluoroethylene granular powder[J]. Advances in Polymer Technology, 2017, 36(4):418-423.
- [8] 孙永兴, 宋博, 王引真, 等. 中空玻璃微珠对超高分子量聚乙烯性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):119-124.
- Sun Yongxing, Song Bo, Wang Yinzen, et al. Influence of hollow glass bead on properties of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):119-124.
- [9] Xu Wenjuan, Gao Hong, Gao Lilan, et al. Uniaxial time-dependent ratcheting behavior of bronze powder filled polytetrafluoroethylene at room and high temperature[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(7):1 571-1 578.
- [10] 盛旭敏, 周冕, 苏伟亨. 中空玻璃微珠填充低密度聚乙烯材料的性能 [J]. 塑料, 2013, 42(1):15-17.
- Sheng Xumin, Zhou Mian, Su Weiheng. Properties of hollow glass beads filled low density polyethylene composite[J]. Plastics, 2013, 42(1):15-17.
- [11] Masood M T, Papadopoulou E L, Heredia-Guerrero J A, et al. Graphene and polytetrafluoroethylene synergistically improve the tribological properties and adhesion of nylon 66 coatings[J]. Carbon, 2017, 123:26-33.
- [12] 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.