

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.003

PI 填充 PTFE 复合材料

杨培娟¹, 黄健²

(1. 浙江经贸职业技术学院, 杭州 310018; 2. 杭州塑盟特科技有限公司, 杭州 310026)

摘要: 采用金属粉末冶金法制备聚酰亚胺 (PI) 填充聚四氟乙烯 (PTFE) 复合材料, 考察不同 PI 填充量对复合材料力学性能和摩擦学性能的影响。结果表明, 随着 PI 填充量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均下降, 但压缩强度提高。采用 PI 填充 PTFE, 可以使耐摩擦性能提高 2 个数量级, 摩擦系数稍有提高, 磨损表面的扫描电子显微镜显示, PI 填充 PTFE 对提高材料耐磨性能效果非常明显。对采用国产 PI 与进口 PI 填充 PTFE 制备的复合材料性能进行对比, 发现国产 PI 完全可以替代进口同类产品。

关键词: 聚酰亚胺; 聚四氟乙烯; 复合材料; 摩擦性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0009-04

PTFE-Based Composite Filled with PI

Yang Peijuan¹, Huang Jian²

(1. Zhejiang Economic & Trade Polytechnic, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Summit Sci & Tech Co. Ltd., Hangzhou 310026, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) / polyimide (PI) composite with different content were prepared by powder metallurgic method, using PTFE as a matrix, PI as a filler. The effects of PI content on the properties of PTFE / PI composite material were investigated. The results show that the tensile strength and elongation of the material decrease with the increase of the PI content. The compressive strength of the material is improved with adding PI content. Compared with pure PTFE, the wear resistance of PTFE / PI composite material improved two orders of magnitude. Wear morphology analysis displayed that the continuity of the transfer film directly affects the friction and wear behavior of the material. At last, comparing with the properties of the PTFE / PI composites by using domestic PI and imported PI as the filler individually, domestic PI can substitute for the imported PI.

Keywords: polyimide; polytetrafluoroethylene; composite; tribology

聚四氟乙烯 (PTFE) 因其优异的自润滑、耐腐蚀、耐高温性能在摩擦磨损材料领域占有十分重要的地位。但其硬度低、易蠕变、耐摩擦性能差^[1], 需要添加填料来改善这些缺点以满足机械密封、摩擦领域中的应用要求。常用的填料主要有玻璃纤维、碳纤维、石墨、二硫化钼、青铜粉以及耐高温的有机高分子材料^[2-3]。无机填料与 PTFE 结合较差, 摩擦磨损时容易脱落, 导致耐磨效果不佳, 且易损伤对偶, 机械加工性能差, 限制了其极端苛刻工况条件下的应用。填充 PTFE 的聚合物需要在烧结过程中 (360 ~ 380 °C) 保持性能稳定, 因此只有少数几种聚合物如聚醚醚酮 (PEEK)、聚苯硫醚 (PPS)、芳纶纤

维、聚苯酯 (POB) 和聚酰亚胺 (PI) 才能“胜任”。PI 作为“黄金塑料”, 具有其它特种工程塑料不可比拟的优异综合性能, 玻璃化转变温度高达 385 °C, 热膨胀系数低, 在 PTFE 烧结过程中无物理化学变化, 抗蠕变性强, 硬度高, 非常适合填充增强 PTFE 材料。

为了改善 PTFE 材料的摩擦性能, 赵普^[4]、陈扶东等^[5]采用 PI, POB, PPS 填充 PTFE 并研究了其复合材料的摩擦性能, 但其使用的 PI 为热塑性 PI, 在高温烧结过程中会熔融粘结变形, 导致颗粒分散不均, 最终影响复合材料的性能。贾志宁^[6]、黄丽^[7]、杨文娟等^[8]以 PTFE 填充 PI, 来改善 PI 的摩擦性能, 取得了一些成果。笔者为开发无油润滑压缩

基金项目: 浙江省新苗人才计划项目 (2017R443006)

通讯作者: 黄健, 博士、高级工程师, 从事特种工程塑料研究和生产 E-mail: jhuang99@163.com

收稿日期: 2017-11-10

引用格式: 杨培娟, 黄健. PI 填充 PTFE 复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 9-12.

Yang Peijuan, Huang Jian. PTFE-based composite filled with PI [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 9-12.

机用活塞环,在前期工作的基础上^[9-10],为了降低产品生产的成本,拟采用国产热固性PI填充改性PTFE,通过优化配方改进PTFE/PI复合材料的性能,为活塞环的产业化打下基础。

1 实验部分

1.1 原材料

热固性PI: 牌号SG100P,黄色细粉,平均粒径13 μm ,粒径基本小于30 μm ,杭州塑盟特科技有限公司;

PI: 牌号P84,德国赢创工业集团;

PTFE: 悬浮细粉,浙江巨化股份有限公司。

1.2 仪器及设备

微机控制电子万能试验机: CMT5504型,深圳市新三思材料检测仪器有限公司;

摩擦试验机: D-MS型,东方汽车公司设备制造厂;

数显邵氏硬度计: TH210型,上海伦捷机电仪表有限公司;

热变形温度仪: RV-300系列,承德精密试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): PHILIPS XL30型,美国飞利浦公司;

平板硫化机: XLB-0型,总压力350 kN,最大液压力20 MPa,湖州顺力橡胶机械有限公司;

烧结炉: DHG-9028A型,杭州大卫科学仪器有限公司;

高速混合机: SHR-100A型,张家港格兰机械有限公司。

1.3 试样制备

首先将热固性PI进行预烘干处理以除去水分,150℃处理2 h。然后和PTFE悬浮粉按一定比例(0,7%,15%,20%)混合,经过高速混合机搅拌,过筛,使物料混合均匀。成型工艺流程图见图1。将物料放入模具型腔,室温下施加45~55 MPa的压力并保压5~10 min,脱模后将成型件放入烧结炉,按照一定的升降温工艺进行烧结,烧结温度曲线见图2。最后将烧结后的试件进行机械加工得到成品。

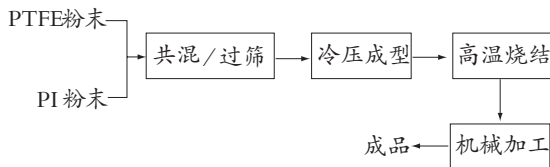


图1 复合材料成型工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1447-2005测试,拉伸速率为50 mm/min;

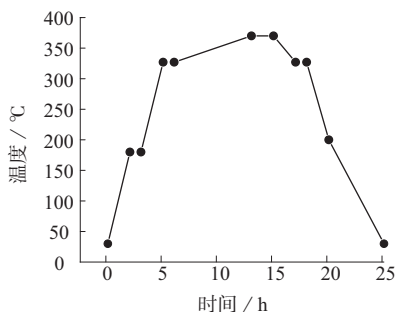


图2 烧结温度曲线图

压缩强度按GB/T 1041-2008测试,测5%压缩变形时的压缩强度;

摩擦性能按GB/T 3960-1989测试,负荷为200 N,转速200 r/min;

密度按GB/T 1033.1-2008测试;

邵氏硬度按GB/T 2411-2008测试;

热变形温度按GB/T 1634.2-2004测试,负荷为1.8 MPa;

成型收缩率按GB/T 15585-1995测试;

SEM: 取磨损截面样品,清洗、固定、干燥、粘样,通过离子溅射喷镀金属膜,然后采用SEM对样品进行表面扫描,得到制品表面磨损SEM照片。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

不同含量PI的PTFE/PI复合材料的拉伸性能如图3所示。

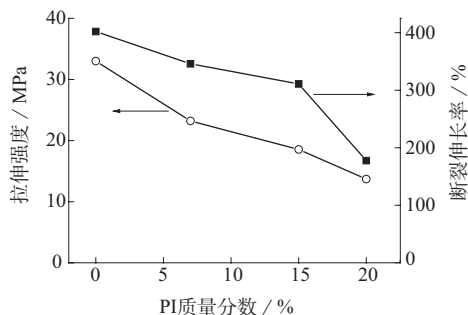


图3 不同含量PI的PTFE/PI复合材料拉伸性能

由图3可见,随着PI用量的增加,复合材料的拉伸强度从33 MPa逐步降到13.7 MPa。当PI质量分数从0增加到15%,断裂伸长率缓慢下降,从402%下降到311%,保持了较好的拉伸性能,但当PI质量分数增加到20%时,复合材料的断裂伸长率下降明显,降到177%,当PI质量分数为15%时出现明显的拐点,说明PI的质量分数不宜超过15%,否则会导致断裂伸长率显著降低,进而影响到复合材料实际使用性能和寿命。PTFE在烧结过程中由结晶逐渐转变成无定形,分散的单个树脂颗粒通过

相互扩散熔融粘结成一个连续的整体,PI 的加入一定程度上破坏了 PTFE 整体结构的形成,使其拉伸强度下降。PI 与 PTFE 结构差别较大,界面之间既无化学作用又没有其它作用使填料和基体连接在一起,在拉伸外力作用下,填料两极处易产生空穴,引起应力集中,导致复合材料拉伸性能下降。另外,两种材料热膨胀系数不同,在烧结和冷却过程中产生很大的内应力,从而易导致两相界面分离或产生孔隙,降低了复合材料的拉伸性能^[3]。

2.2 压缩强度

图 4 显示不同含量 PI 的 PTFE/PI 复合材料的压缩强度。因复合材料均无压缩屈服,故笔者取 5% 压缩变形时材料的压缩强度用以研究填料对材料压缩强度的影响。

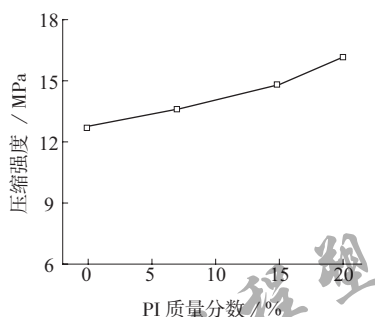
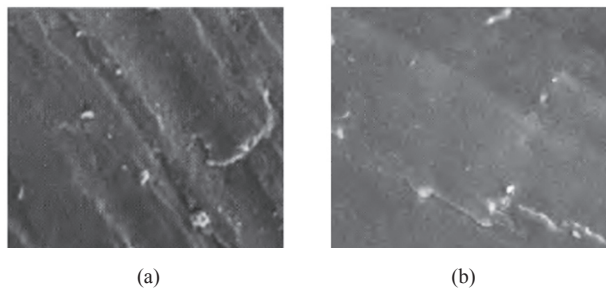


图 4 不同含量 PI 的 PTFE/PI 复合材料的压缩强度

由图 4 可知,纯 PTFE 制品的压缩强度在 13 MPa 左右,当添加了 PI 后,压缩强度随着 PI 用量的增加而增加,当 PI 的质量分数为 15% 时,压缩强度提高到 15 MPa,当 PI 质量分数为 20% 时压缩强度提高到 17.6 MPa。由于 PI 属于杂环芳香类高分子材料,刚性大,硬度大,纯 PI 的压缩强度高达 96 MPa^[9],因此当 PI 填充 PTFE,在复合材料中起到承压、支撑作用,压缩强度得到提高。

2.3 摩擦性能

图 5 为在一定条件下,纯 PTFE 与 PI 质量分数为 15% 时 PTFE/PI 复合材料的样品和 45# 钢对磨时磨损表面形貌。



a—纯 PTFE ; b—质量分数为 15% 的 PI 填充 PTFE

图 5 PTFE 与 PTFE/PI 制品磨损表面 SEM 照片

从图 5 可以看出,两种样品磨损均形成明显粘附的“舌状”磨损,纯 PTFE 磨损严重,而图 5b 的 PTFE/PI 复合材料磨损轻微。这是由于 PTFE 具有的特殊结构,摩擦过程中,在金属对偶表面易形成转移膜,起到润滑和保护对偶的作用。然而 PTFE 树脂由于自身的强度低,分子上属于带状结构,在摩擦力和法向接触压力作用下易发生塑性变形和剥落,所以磨损严重。当 PI 填充到 PTFE 材料中,在摩擦过程中填料阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,且增大转移膜与摩擦对偶的附着力,通过增强转移膜初始层与摩擦副的依附强度而降低材料的磨损^[11]。

不同含量 PI 的 PTFE/PI 复合材料的摩擦性能如图 6 所示。

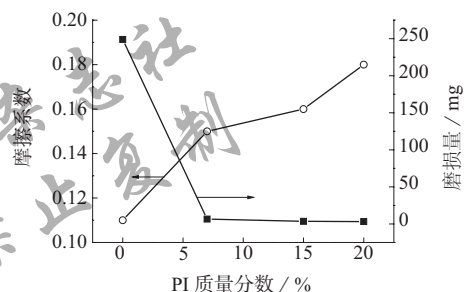


图 6 不同含量 PI 的 PTFE/PI 复合材料的摩擦性能

由图 6 可知,随着 PI 用量的增加,摩擦系数从 0.11 增加到 0.18,远低于纯 PI 的 0.35^[9],磨损量随着 PI 的加入,迅速下降,从 246 mg 降到 3 mg 左右,摩擦性能提高了 2 个数量级,减磨效果显著。这是由于 PI 可有效地提高复合材料与钢环对磨时转移膜与对偶表面的粘结强度,促进了 PTFE 复合材料向对偶表面的转移,从而有利于生成光滑连续且稳定的转移膜,从而降低了复合材料的磨损量。同时,填充 PI 提高了 PTFE/PI 复合材料的承载能力,有效地阻止了 PTFE 分子带状结构在摩擦剪切应力作用下的滑移、断裂以及大面积的破坏,改变了磨屑的形成机制,从而显著降低了磨损量^[11]。此外,较小的磨屑在摩擦过程中更容易在接触区停留更长的时间,降低了材料磨损,保护了 PTFE 基体。填充 PI 复合材料硬度和压缩强度均有所提高,能减少磨粒犁削导致的磨粒磨损,从而复合材料的耐磨损性能大幅提高。

3 与进口产品对比

当 PI 质量分数为 15% 时,PTFE/PI 复合材料具有良好的力学性能和摩擦性能,因此,采用 PI 质量分数为 15%,分别使用国产和进口 PI 对 PTFE 进

行改性,其复合材料的性能对比如表1所示。

表1 产品性能对比

性能	SG100P 填充 PTFE	P84 填充 PTFE
外观	黄色	淡黄色
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.96	1.95
拉伸强度 / MPa	19.5	18.3
断裂伸长率 / %	311	322
堆积密度 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	600	650
硬度 (邵氏硬度)	57	54
成型收缩率 / %	3.07	3.54
摩擦系数	0.11	0.11
磨损量 / mg	3.3	3.2
维卡软化温度 / $^{\circ}\text{C}$	202	203

由表1可见,除了两者颜色稍有差别,国产PI填充PTFE的颜色偏黄,其余性能非常接近,硬度和拉伸强度还略高于进口PI填充PTFE,完全可以替代进口同类产品,目前该复合材料已经用于制备生产无油润滑压缩机用活塞环,得到客户的一致认可。

4 结论

(1) 采用国产热固性PI (SG100P) 为填料,通过金属粉末冶金法制备不同配比的PTFE/PI复合材料。考察了其力学性能与配比的关系,发现随着PI填充量的增加,拉伸强度和断裂伸长率均下降,压缩强度得到增强。

(2) PI能显著改善PTFE的耐磨性能(摩擦性能提高了2个数量级),且摩擦系数稍有提高,复合材料摩擦时表现出粘附的“舌状”磨损。PI质量分数为15%时,PTFE/PI复合材料的综合性能最优。

(3) 与进口PI填充PTFE进行对比,采用国产PI制得的PTFE/PI复合材料性能与进口PI填充PTFE的非常接近,国产PI可替代进口PI。

参考文献

- [1] 钱知勉,包永忠. 氟塑料加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
Qian Zhimian, Bao Yongzhong. Fluorine plastics processing and Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010.
- [2] 袁海根,曾金芳,杨杰. 聚四氟乙烯改性研究进展[J]. 塑料工业,2005,33(8):7-10.
Yuan Haigen, Zeng Jinfang, Yang Jie. Progress in research on modification of PTFE[J]. China Plastics Industry,2005,33(8):7-10.
- [3] 谢刚,蔡立芳,黄承亚. 聚苯酯填充聚四氟乙烯复合材料力学性能和摩擦学性能的研究[J]. 材料开发与应用,2007(4):27-29.
Xie Gang, Cai Lifang, Huang Chengya. Study on mechanical

properties and tribological behavior of ekonol filled PTFE[J]. Development and Application of Materials,2007(4):27-29.

- [4] 赵普,刘近朱,王齐华,等. 聚苯酯、聚酰亚胺填充聚四氟乙烯复合材料的摩擦学性能研究[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(6):851-854.
Zhao Pu, Liu Jinzhu, Wang Qihua, et al. Study on the tribological properties of ekonol-PI-PTFE Composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering,2003,21(6):851-854.
- [5] 陈扶东,龚俊. 不同填料填充PTFE复合材料的力学及摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封,2014,39(5):13-16,46.
Chen Fudong, Gong Jun. Tribological and mechanical behavior of different fillers filled ptfе composites[J]. Lubrication Engineering,2014,39(5):13-16,46.
- [6] 贾志宁,闫艳红,郝彩哲. PTFE填充PI基复合材料摩擦学性能[J]. 塑料,2014,43(5):54-57.
Jia Zhining, Yan Yanhong, Hao Caizhe. Tribological properties of PI-based composite filled with PTFE[J]. Plastics,2014,43(5):54-57.
- [7] 黄丽,徐定宇,程红原. 聚酰亚胺/聚四氟乙烯合金共混工艺的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(3):81-84.
Huang Li, Xu Dingyu, Cheng Hongyuan. Study on blending technology of PI / PTFE alloy[J]. Polymer Materials Science & Engineering,1999,15(3):81-84.
- [8] 杨文娟,马少波,解挺,等. 聚酰亚胺对聚四氟乙烯基自润滑复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 轴承,2009(3):26-29.
Yang Wenjuan, Ma Shaobo, Xie Ting, et al. Effect of polyimide on the wear and friction properties of PTFE based self-lubricating composites[J]. Bearing,2009(3):26-29.
- [9] 王锐兰,杨培娟,查道鑫,等. 热固性聚酰亚胺/石墨复合材料性能[J]. 塑料,2013,42(4):90-93.
Wang Ruilan, Yang Peijuan, Zha Daoxin, et al. Properties of thermosetting polyimide / graphite compositess[J]. Plastics,2013,42(4):90-93.
- [10] 杨培娟,黄健. 汽车止推垫片注塑成型工艺及性能研究[J]. 工程塑料应用,2015,43(11):44-47.
Yang Peijuan, Huang Jian. Study on injection molding technology and properties of thrust washer[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(11):44-47.
- [11] 高贵,王宏刚,任俊芳,等. 有机填料填充聚四氟乙烯复合材料摩擦学及力学性能[J]. 润滑与密封,2014,39(6):81-86.
Gao Gui, Wang Honggang, Ren Junfang, et al. Mechanics and tribological behavior of organic fillers filled PTFE composites[J]. Lubrication Engineering,2014,39(6):81-86.

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,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,不要给个人账户汇款,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)