

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.005

高回弹低磨损食品级 PTFE 密封材料研制

叶素娟^{1,2}, 曾幸荣¹, 范清², 谭锋², 刘新梅²

(1. 华南理工大学材料学院, 广州 510640; 2. 广州机械科学研究院有限公司, 国家橡塑密封工程技术研究中心, 广州 510700)

摘要:以硫酸钡为基本填料制备食品级聚四氟乙烯 (PTFE) 密封材料, 考察硫酸钡含量对 PTFE 密封材料力学和摩擦磨损性能的影响, 然后采用钛铬黄与硫酸钡协同改性 PTFE 密封材料, 研究了协同改性的效果。结果表明, 随硫酸钡含量的增加, 硫酸钡填充 PTFE 密封材料的硬度、压缩强度和摩擦系数提高, 拉伸强度、断裂伸长率和体积磨损率降低; 当硫酸钡质量分数为 20% 时, 随钛铬黄含量的增加, PTFE 密封材料的压缩强度略有提高, 拉伸强度和断裂伸长率总体上先上升后降低, 体积磨损率和安装回弹率降低, 对磨损损伤宽度略有增加, 硬度和摩擦系数基本无变化, 当钛铬黄质量分数为 2% 时, 密封材料的拉伸性能最高, 安装回弹率在 85% 左右; 当 PTFE 基体树脂含量相同时, 相对于单一硫酸钡填充的密封材料, 钛铬黄与硫酸钡协同改性的密封材料的拉伸和压缩性能及安装回弹率较高, 而体积磨损率和对磨损损伤宽度均较低。将质量分数为 2% 的钛铬黄与 20% 的硫酸钡协同改性的 PTFE 密封材料制成食品用密封产品, 经实际生产验证, 其使用寿命可达 10 000 h。

关键词: 聚四氟乙烯; 摩擦; 磨损; 食品级; 密封

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0020-05

Study of Food-Grade PTFE Sealing Material with High Resilience and Wear Resistance

Ye Sujuan^{1, 2}, Zeng Xingrong¹, Fan Qing², Tan Feng², Liu Xinmei²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. National Polymer Sealing Engineering Technology Research Center, Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co. Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract : Food-grade PTFE sealing materials were prepared by adding barium sulfate and the effects of barium sulfate content on the mechanical properties and friction and wear properties of the sealing materials were studied. Then titanium chromium yellow and barium sulfate were used to modify the sealing materials synergistically and the synergistic effects were investigated. The results show that with the barium sulfate content increasing, the hardness, compressive strength and friction coefficient of the seal material increase and the tensile strength, elongation at break and volume wear rate decrease. When the mass fraction of barium sulfate is 20%, with the titanium chromium yellow content increasing, the compressive strength and wear scar width of the sealing material increase slightly, the tensile strength and elongation at break increase firstly and decrease lastly in general, the volume wear rate and installing resilience rate decrease, hardness and friction coefficient have no obvious change, when the mass fraction of titanium chromium yellow is 2%, the tensile properties of the sealing material are best and installing resilience rate is about 85%. When the PTFE matrix resin content is same, the installing resilience rate, tensile and compressive properties of the sealing material modified by titanium chromium yellow and barium sulfate are higher than those of which modified only using barium sulfate, and the volume wear rate and wear scar width are lower. The life of sealing product for food which was prepared with the sealing materials containing 2% titanium chromium yellow and 20% barium sulfate can reach 10 000 h after practical producing test.

Keywords : PTFE ; friction ; wear ; food-grade ; sealing

聚四氟乙烯 (PTFE) 因具有化学惰性、生理无毒、耐高低温 (-260 ~ 260 °C) 和摩擦系数低等优异性能, 成为化工、药品、机械、电子工业等领域不可缺少的重要材料之一^[1]。就机械工业而言, PTFE 的耐高低温、低摩擦自润滑特性可用作密封件、轴承等。

但因 PTFE 强度低、耐磨性差、抗压耐蠕变性

能差及回弹性差等缺点, 严重限制了它的应用范围^[2-3]。上述缺点使得 PTFE 密封材料在负荷高压、长期运动工作时, 存在密封稳定性较差, 容易导致被密封物泄露等问题。因此, 国内外科技术人员投入大量精力进行 PTFE 改性工作, 不断研究 PTFE 材

联系人: 叶素娟, 博士, 主要从事橡塑密封材料改性研究

收稿日期: 2013-11-20

料改性技术,开发研制新型PTFE密封材料^[4-7]。目前,PTFE的改性技术主要有填充改性、共混改性、化学改性、交联改性等,可克服PTFE密封材料抗压蠕变差、不耐磨损的缺陷,提高其性能和使用寿命,扩大其应用范围^[5,8-9]。

PTFE密封材料主要采用填充改性等方式制备,通常添加青铜粉、玻纤、碳纤、无机纳米粒子、石墨、二硫化钼、陶瓷粉等进行改性,从而提高和改善PTFE密封材料的抗压、蠕变及耐磨损性能^[2]。但不同应用工况如压力、介质、温度、速度等,对PTFE密封材料的填料要求不同,填料对介质的适应性也各不一样。因此针对不同的应用、工况等,需采用不同的填料。

食品行业由于其卫生要求,与食品有接触的部位一般均需达到美国FDA认证要求,因此,限制了很多填料的使用。硫酸钡为白色重质细微粉末,具有密度大(4.5 g/cm^3),化学性质稳定,不溶于有机溶剂、酸和碱溶液,无磁性,硬度适中等特点,且卫生无毒,可应用于食品接触用材料。单一填料改性虽然可起到一定的效果,但是综合性能较差,一般需要添加多种填料协同改性以达到更理想的性能^[10]。

钛铬黄是一种黄色无机颜料,一般用作调色使用。鉴于多种填料可能存在协同改性作用,笔者在研究硫酸钡填充改性PTFE的基础上,研究了钛铬黄与硫酸钡对食品级PTFE密封材料的协同作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE:M-18F,日本大金公司;

硫酸钡:平均粒径为 $40\text{ }\mu\text{m}$,湖南省衡南县宏达硫酸钡厂;

钛铬黄:平均粒径 $1.1\text{ }\mu\text{m}$,主要成分为Ti-Sb-Cr,密度为 4.5 g/cm^3 ,符合FDA21 CFR 178 条例标准,美国福禄公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混料机:XH-5L型,常州市宝润欣鸿机械厂;

液压机:Y32-50型,南海市中联液压机械厂;

烧结炉:RFX-150型,浙江省乐清市虹港炉业有限公司;

车床:CA6140型,沈阳第一机床厂;

万能材料试验机:BTC-EXOPTIC型,德国Zwick/Roell公司;

磨损试验机:M-2000型,张家口市宣化科华试

验机制造有限公司;

硬度计:Zwick-3117型,德国Zwick/Roell公司。

1.3 试样制备

将硫酸钡、钛铬黄在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 3 h ,冷却后待用。将一定量的硫酸钡和钛铬黄加入到PTFE中,采用常规的PTFE试样制备工艺制备食品级PTFE密封圈试样,流程如下:

PTFE+填料 $\rightarrow$ 搅拌机混合 $\rightarrow$ 预冷压成型 $\rightarrow$ 烧结成型 $\rightarrow$ 毛坯制品 $\rightarrow$ 机加工 $\rightarrow$ 打磨 $\rightarrow$ 清洗 $\rightarrow$ 试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试。

邵氏D硬度按GB/T 2411-2008测试。

压缩强度按GB/T 1041-2008测试,取压缩应变变为10%时的压缩强度值。

摩擦系数、体积磨损率按GB/T 3960-1983测试。

对磨损伤宽度测试:对磨损伤性参照GB/T 3960-1983,试样尺寸为外径 40 mm 、内径 16 mm 、宽度 10 mm ,测试压力 200 N ,测试 3 h 后,测量对磨环的磨痕宽度,即为对磨损伤宽度。

安装回弹率测试:以一定的压力将PTFE密封圈试样安装在活塞体大端外沿,如图1所示,然后取出,用柔性尺测量PTFE密封圈安装前后的内径尺寸,按照式(1)计算安装回弹率。

安装回弹率 $=[(99.4-d_2)/(99.4-d_1)]\times 100\%$ (1)

式中: d_1 ——安装前内径尺寸;

d_2 ——安装后内径尺寸。

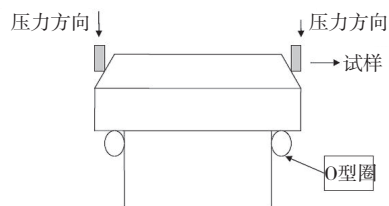


图1 模拟密封圈的安装示意图

2 结果与讨论

2.1 硫酸钡含量对PTFE密封材料性能的影响

(1) 力学性能。

图2为硫酸钡含量对PTFE密封材料拉伸性能的影响。从图2可知,随着硫酸钡含量的增加,PTFE密封材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐减少。这是由于硫酸钡作为颗粒状的无机填料,与PTFE基体没有完全结合在一起,其粒子容易脱落,从而导致过早断裂。当硫酸钡质量分数小于20%时,密

封材料拉伸性能降低较少;当硫酸钡质量分数超过 20% 时,拉伸性能衰减加剧,但当硫酸钡质量分数为 25% 时,拉伸强度仍在 20 MPa 以上,断裂伸长率在 280% 以上。

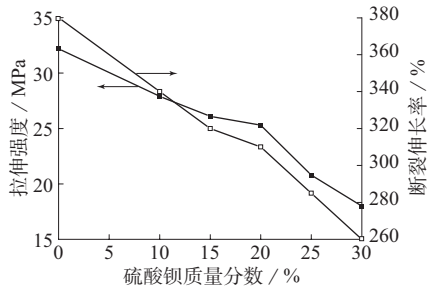


图 2 硫酸钡含量对 PTFE 密封材料拉伸性能的影响

图 3 为硫酸钡含量对 PTFE 密封材料硬度和压缩强度的影响。从图 3 可知,随着硫酸钡含量的增加,密封材料的硬度和压缩强度逐渐增加。这是因为,硫酸钡分散在 PTFE 基体中,起到了增强的作用,增强的支撑点在复合材料中能有效地承担载荷,提高 PTFE 复合材料承担载荷的能力;同时当密封材料受到压力时,硫酸钡优先承载,提高了材料的压缩性能。当硫酸钡质量分数为 20% 时,密封材料的硬度比纯 PTFE 提高 13%,10% 应变下的压缩强度提高 22%。

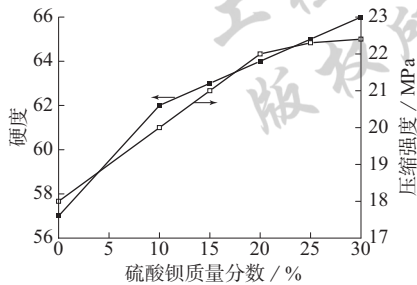


图 3 硫酸钡含量对 PTFE 密封材料硬度和压缩强度的影响

硫酸钡填充 PTFE 密封材料的硬度增大和压缩强度的提高,可降低承担载荷时摩擦接触表面的塑性变形程度,从而有效地提高 PTFE 密封材料的耐磨损性能。

(2) 摩擦磨损性能。

图 4 为硫酸钡含量对 PTFE 密封材料摩擦系数和体积磨损率的影响。由图 4 可以看出,随着硫酸钡含量的增加,密封材料的体积磨损率逐渐降低,即耐磨损性能逐渐提高,当硫酸钡质量分数为 25% 时,耐磨损性能较纯 PTFE 提高 75%。随着硫酸钡含量的增加,密封材料的摩擦系数不可避免地增大,这是因为硫酸钡作为刚性填料,提高了 PTFE 的硬度,在摩擦过程中,导致摩擦系数增大。

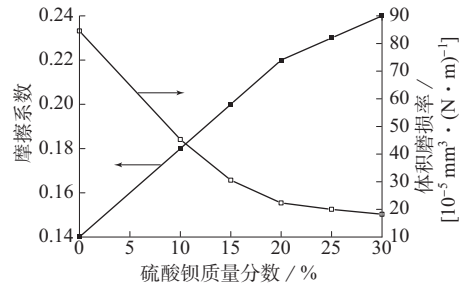


图 4 硫酸钡含量对 PTFE 密封材料摩擦磨损性能的影响

2.2 钛铬黄与硫酸钡协同改性对 PTFE 密封材料的影响

为了考察钛铬黄与硫酸钡的协同改性对 PTFE 密封材料的影响,设计了表 1 的比较配方。

表 1 比较配方表

配方编号	PTFE 质量分数 / %	硫酸钡质量分数 %	钛铬黄质量分数 %
A	80	20	0
B	79	20	1
C	78	20	2
D	77	20	3
E	75	20	5
F	75	25	0

(1) 力学性能。

表 2 为不同配方下的 PTFE 密封材料的力学性能。

表 2 不同配方下 PTFE 密封材料的力学性能

项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
硬度	64	65	64	64	65	65
拉伸强度 / MPa	25.3	25.2	26.8	25.5	24.8	20.8
断裂伸长率 / %	310	310	335	320	298	285
压缩强度 / MPa	22.0	23.0	23.4	23.8	24.0	22.3

从表 2 可以看出,钛铬黄的加入对于硫酸钡填充 PTFE 密封材料的硬度影响甚微。在硫酸钡含量固定不变的条件下,随钛铬黄含量的增加,密封材料的压缩强度略有提高;当钛铬黄质量分数为 1% 时,其与硫酸钡协同改性的密封材料的拉伸性能与未加钛铬黄的相比几乎没有变化,而当钛铬黄质量分数为 2% 时,拉伸性能开始升高,但其质量分数达到并超过 3% 时,拉伸性能有所下降。这是因为,当第三填料加入时,其可能在硫酸钡和 PTFE 中起到一个“溜缝”补强效应,类似两者之间的“粘合剂”,当钛铬黄含量较低时,其“溜缝”效应较弱,而当钛铬黄含量较多时,只有一部分能起到“溜缝”效应,剩余部分作为填料降低了拉伸强度和断裂伸长率。

另外,对比配方 E 和 F 可知,当 PTFE 基体树脂含量相同时,钛铬黄与硫酸钡协同改性的密封材料

的拉伸和压缩性能明显高于单一硫酸钡填充的密封材料。

(2) 摩擦磨损性能。

表 3 为不同配方下的 PTFE 密封材料的摩擦磨损性能。从表 3 可见,钛铬黄的加入对于硫酸钡填充 PTFE 密封材料的摩擦系数影响不大。同时可以看出,在硫酸钡含量固定不变的条件下,加入钛铬黄可以有效地降低密封材料的体积磨损率,从而提高了其耐磨损性能。随着钛铬黄含量的增加,其耐磨损性能逐渐提高,加入质量分数为 1% 的钛铬黄,可将密封材料的耐磨损性能提高 40%,加入质量分数为 2% 的钛铬黄,可使密封材料的耐磨损性能提高 60% 以上。另外,对比配方 E 和 F 可知,当 PTFE 基体树脂含量相同时,钛铬黄协同改性的密封材料的耐磨损性能明显高于单一硫酸钡填充的密封材料。

表 3 不同配方下 PTFE 密封材料的摩擦磨损性能

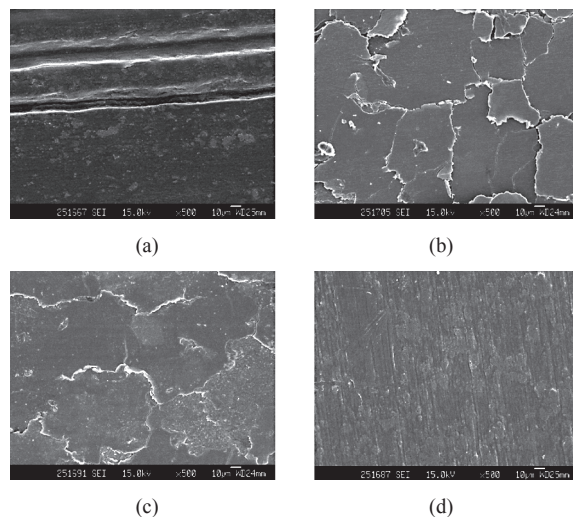
项 目	配方编号					
	A	B	C	D	E	F
摩擦系数	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23
体积磨损率 / [(10 ⁻⁵ mm ³ · (N · m) ⁻¹]	23.34	20.15	17.23	16.88	16.56	20.01
对磨损伤宽度 /mm	2.02	2.05	2.09	2.12	2.15	2.35

对磨损伤性是密封产品在实际使用过程中因摩擦磨损对对偶件引起的损伤性,损伤性能直接影响密封产品与对偶件的配合,影响其密封性、效果、使用寿命,对磨损伤性可用对磨损伤宽度表示,对磨损伤宽度越大表明对磨损伤性越大。从表 3 可看出,钛铬黄的加入使对磨损伤宽度略有增加。但是,对比配方 E 和 F 可知,当 PTFE 基体树脂含量相同时,钛铬黄与硫酸钡协同改性的密封材料的对磨损伤宽度明显较低。这表明在相同的 PTFE 基体含量下,与单一采用硫酸钡作为填料相比,将钛铬黄与硫酸钡共同作为填料可以降低密封材料的对磨损伤性。

(3) SEM 分析。

图 5 为纯 PTFE 及配方 A, C 和 F 所对应的 PTFE 密封材料磨损表面的形貌。由图 5 可以看出,纯 PTFE 磨损表面存在明显的塑形变形和犁沟,这是由于 PTFE 基体材料较为柔软,抗硬质能力较差,容易产生塑性变形,抗刨削能力较弱。硫酸钡的加入,提高了密封材料的硬度和刚性,使其抵抗硬质金属的能力增强,因此,不存在明显的塑性变形和犁沟,但是表面存在片状剥落和磨粒。钛铬黄可使硫酸钡填充 PTFE 复合材料的磨损表面变得很光滑,不存在犁沟和塑性变形,仅为轻微的磨粒磨损,从而

使其具有良好的耐磨损性能。



a—纯 PTFE ; b—配方 A ; c—配方 C ; d—配方 F

图 5 PTFE 密封材料磨损表面的形貌

(4) 安装回弹性能。

图 6 为不同配方下 PTFE 密封材料的安装回弹率。从图 6 可知,在硫酸钡含量固定不变的条件下,随着钛铬黄含量的增加,密封材料的安装回弹率逐渐降低。而对比配方 E 和 F 可知,在 PTFE 基体含量相同时,钛铬黄与硫酸钡协同改性的密封材料的安装回弹率高于单一硫酸钡填充的密封材料。在实际的应用中,安装回弹率直接影响产品的密封效果,根据经验值所知,当安装回弹率大于 82% 时,产品具有良好的回弹能力,能够起到很好的密封效果。所以当钛铬黄质量分数在 1%~3% 时,其与硫酸钡协同改性的密封材料可满足密封的要求,其中钛铬黄质量分数为 2% 时,安装回弹率达到 85% 左右。

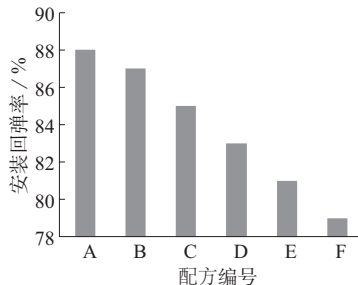


图 6 不同配方下 PTFE 密封材料的安装回弹性能

2.3 应用情况

笔者将质量分数为 2% 的钛铬黄与 20% 的硫酸钡协同改性的 PTFE 密封材料制成密封产品,应用于我国某食品加工企业的生产线,与单一硫酸钡改性 PTFE 密封产品相比,其安装回弹性及耐磨损性能提高,使用寿命延长,从 8000 h 提高到 10000 h。

3 结论

(1) 随着硫酸钡含量的增加,硫酸钡填充 PTFE 密封材料的硬度、压缩强度和摩擦系数提高,拉伸强度、断裂伸长率和体积磨损率降低。

(2) 当硫酸钡质量分数为 20% 时,钛铬黄质量分数为 2% 时,密封材料的拉伸性能最高,安装回弹率在 85% 左右,其磨损表面光滑,不存在犁沟、塑形变形现象,表现为轻微磨粒磨损。

(3) 相对于单一硫酸钡填充的密封材料,当 PTFE 基体树脂含量相同时,钛铬黄与硫酸钡协同改性的密封材料的拉伸和压缩性能及安装回弹率较高,而体积磨损率和对磨损伤宽度均较低。

(4) 将质量分数为 2% 的钛铬黄与 20% 的硫酸钡协同改性的 PTFE 密封材料制成食品用密封产品,经实际生产验证,与单一硫酸钡改性 PTFE 密封产品相比,其使用寿命从 8 000 h 提高到 10 000 h。

参考文献

- [1] 钱知勉. 氟塑料加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2010:96-99.
 - [2] 张永明,李虹,张恒. 含氟功能材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:64-71.
 - [3] 汪怀远,冯新,史以俊,等. 不同介质中聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能[J]. 化工学报,2007,58(4):1 053-1 058.
 - [4] 禹权,叶素娟. 硅灰石纤维改性 PTFE 材料摩擦性研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(4):73-76.
 - [5] 叶素娟,曾幸荣,谭锋. 多孔含油 PTFE 密封材料的制备及性能[J]. 润滑与密封,2013,38(1):70-73.
 - [6] Sawyer W Y, Freudenberg K D, Praveen B, et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles[J]. Wear,2003,254:573-580.
 - [7] Khedkar, Negulescu I, Meletis E I. Sliding wear behavior of PTFE composites[J]. Wear,2002,252(5-6):361-369.
 - [8] 谢苏江. 聚四氟乙烯的改性及应用[J]. 化工新型材料 2002, 30(11):26-30.
 - [9] 周邵萍. 青铜粉对聚四氟乙烯基复合材料摩擦学性能影响的研究[J]. 润滑与密封 2006(1):94-96.
 - [10] 侯梅,寇开昌,张冬娜,等. 协同填充改性聚四氟乙烯复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2011,39(5):110-113.
- Qian Zhimian. Processing and application of fluoroplastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2010:96-99.
- Zhang Yongming, Li Hong, Zhangheng. Fluoro-contained functional materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008:64-71.
- Wang Huaiyuan, Feng Xin, Shi Yijun, et al. Friction and wear properties of PTFE composites under different lubrication conditions [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China),2007,58 (4):1 053-1 058.
- Yu Quan, Ye Sujuan. Research of the tribological properties of mineral fiber filled ptfe composites[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(4):73-76.
- Ye Sujuan, Zeng Xingrong, Tan Feng. Preparation and properties of microspore PTFE seal materials with oil[J]. Lubrication Engineering,2013,38(1):70-73.
- Xie Sujiang. Modifying of poly(tetrafluoroethylene) and its application[J]. New Chemical Materials,2002,30(11):26-30.
- Hou Mei, Kou Kaichang, Zhang Dongna, et al. Recent advance in PTFE composites filled with different materials[J]. Engineering Plastics Application,2011,39(5):110-113.

新一代碳纤维工程塑料面世

美国复合材料生产商 RTP 日前宣布,公司已成功推出一款新型碳纤维复合热塑性工程塑料,该工程塑料由多种树脂复合而成。

该工程塑料采用世界顶尖级合成工艺生产而成,在增强材料性能的同时保留了纤维的完整性。RTP 公司将该新型材料取名为“彻底高性能复合材料”。据悉,此款新型工程塑料由聚醚醚铜、高性能聚邻苯二甲酰胺、聚苯硫醚以及聚醚酰亚胺多种树脂复合而成。

RTP 高性能材料业务部经理 Matt Torosian 表示,这一新型复合材料的问世对热塑性工程塑料行业具有里程碑式的意义。“‘彻底高性能复合材料’将耐高温聚合物与纤维增强型材料有机结合,使新一代工程塑料的性能更加趋近于完美。” Matt Torosian 如是说。

据悉,该新型复合材料不但具备工程塑料所需的高冲击性能,还继承了碳纤维的低密度、耐腐蚀、易成型等优良性

能。在组成成分中,碳纤维的质量分数为 20%~40%。

RTP 方面称,这一复合材料能够经受高温、高压等极端环境的考验,其在航空、工业、医疗、汽车等领域的应用前景将十分可期。预计在不久的将来,该材料将逐渐取代铝、锌、镁等金属。(慧聪网)

武汉乙烯产出中高档汽车用塑料

我国中高档汽车生产中的部分塑料有望不再依赖进口。据悉,武汉乙烯产出 2 000 t 合格的中高档汽车装备专用料,可替代同类进口产品。

该批产品是高端塑料系列专用料之一,具有高抗冲击性和高刚性,可用于生产中高档汽车的保险杠、仪表盘、内饰件等。过去,国内同类产品全部从日本进口。

武汉乙烯介绍,新产品暂未定价,预计价格会略低于进口产品,最大的好处是,下游厂商将获得更稳定的货源、更方便的售后服务。武汉乙烯将陆续生产高端塑料系列的其它产品。(慧聪网)