

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.001

接枝改性纳米氧化铝填充 PTFE 复合材料摩擦学性能研究^{*}

牛永平,李香燕,张军凯,韩明,张永振

(河南科技大学材料摩擦学重点实验室,河南洛阳 471003)

摘要:合成了含氟分子链接枝改性纳米氧化铝(Al_2O_3),用接枝改性纳米 Al_2O_3 填充聚四氟乙烯(PTFE),采用模压成型法制备了不同接枝改性纳米 Al_2O_3 含量的 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料;在摩擦磨损试验机上考察了接枝改性纳米 Al_2O_3 对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料摩擦学性能的影响,利用扫描电子显微镜对复合材料的磨损表面进行了微观分析。结果表明,接枝改性纳米 Al_2O_3 填充 PTFE 复合材料在保持 PTFE 低摩擦系数的同时,提高了其耐磨损性能。

关键词:聚四氟乙烯;接枝改性纳米 Al_2O_3 ;复合材料;摩擦学性能

中图分类号: TQ325.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0005-04

Tribological Properties of PTFE Composites Filled with Grafted Alumina Nanoparticles

Niu Yongping, Li Xiangyan, Zhang Junkai, Han ming, Zhang Yongzhen

(Key Laboratory of Materials Tribology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: Fluorinated polymer chain grafted alumina nanoparticles were synthesized. Polytetrafluoroethylene (PTFE) nanocomposites filled with grafted alumina nanoparticles were prepared by compression molding. The effects of grafted alumina nanoparticles on the tribological behavior of the nanocomposites were investigated on a tribometer. The abrasion mechanisms of the nanocomposites were investigated by scanning electron microscopy of the abraded surfaces. The results showed that the addition of grafted alumina nanoparticles maintained low friction coefficient and improved the wear resistance of the nanocomposites.

Keywords: PTFE; grafted alumina nanoparticles; composites; tribological properties

聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有低摩擦系数、耐高温和化学惰性的性能优异材料,其独特的综合性能使 PTFE 成为许多极端苛刻条件下不可或缺的材料。PTFE 作为固体自润滑材料,由于过高的磨损率限制了其应用范围^[1-2],为此,国内外科研人员对 PTFE 进行了填充改性研究^[3-5]。

纳米粒子具有优异的性能,用纳米粒子填充改性可以改善 PTFE 的摩擦学性能,PTFE 纳米复合材料是 PTFE 填充改性研究的热点^[6-9]。然而,由于纳米粒子容易团聚,团聚的纳米粒子不能在聚合物基体中均匀分散,这是聚合物纳米复合材料普遍存在的问题,特别是纳米粒子在较高填充量时,团聚问题更为突出^[10],团聚的纳米粒子会降低聚合物纳米复合材料的摩擦学性能。用纳米粒子填充改性 PTFE,在提高 PTFE 耐磨损性能的同时,往往会造成其摩擦系数增大,降低了 PTFE 的自润滑性能。在前期工作的基础上^[11],笔者设计合成了含氟分子链接枝改性纳米氧化铝(Al_2O_3),并用接枝改性纳米 Al_2O_3 填充 PTFE,研究了 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦磨损性能,考察了接枝改性纳米 Al_2O_3 含

量对复合材料摩擦学性能的影响,探讨了复合材料的磨损机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE: JF-4TN, 平均粒径为 32 μm , 浙江巨圣氟化学有限公司;

纳米 Al_2O_3 : LM2-N014-C-N214, 粒径 70 nm, α 晶型, 大连路明纳米材料有限公司;

γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂: KH570, 济南国邦化工有限公司;

丙烯酸六氟丁酯(HFBA): Actyflon-G01, 哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心;

四氢呋喃: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

^{*} 国家自然科学基金项目(U1034002, 51175149)、河南科技大学人才科研基金项目(09001146)

联系人: 牛永平, 副教授, 主要研究方向为材料摩擦学

收稿日期: 2012-04-15

丙酮:分析纯,天津化学试剂三厂。

1.2 仪器及设备

邵尔硬度计:XHS型,营口市材料试验机有限公司;

摩擦磨损试验机:QG-700型,兰州中科凯华科技发展有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV型,日本电子株式会社;

分析天平:BS210S型,北京赛多利斯天平有限公司;

红外光谱仪:Vector33型,德国Bruker公司。

1.3 试样制备

在氮气保护下,将纯化过的HFBA和KH570搅拌混溶,滴加引发剂AIBN并回流6h,得到HFBA-co-KH570;在酸性条件下,将真空干燥的纳米 Al_2O_3 加入到HFBA-co-KH570中,于60℃下磁力搅拌6h,四氢呋喃抽提24h,干燥后得到接枝改性的纳米 Al_2O_3 ,制备接枝改性纳米 Al_2O_3 的化学反应式如图1所示。

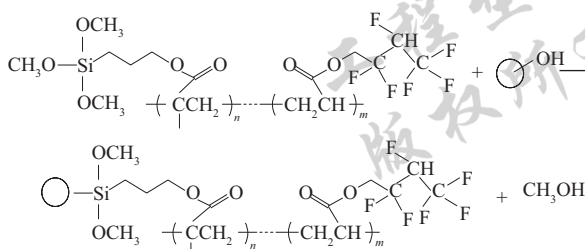


图1 制备接枝改性纳米 Al_2O_3 的化学反应式

将接枝改性纳米 Al_2O_3 作为填充物,分别按质量分数1%,5%,10%,15%和20%添加到PTFE中,高速搅拌120min,采用冷压成型、烧结工艺制得不同接枝改性纳米 Al_2O_3 含量的PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料试样。

1.4 性能测试

硬度按GB/T 531-1999测试。

摩擦磨损性能测试:摩擦接触方式为球/盘接触,对偶件为直径5mm的GCr15轴承钢球。试验载荷为25N,速度为0.21m/s,时间为30min,摩擦状况为干摩擦。摩擦系数根据传感器检测的摩擦力矩和施加的正压力获得,由主控计算机中的设定程序直观地显示;磨损率采用精确度为0.0001g的分析天平称量计算获得,磨损率的计算公式为:

$$W = \frac{\Delta W}{2\pi R t n \mu N} \quad (1)$$

式中: W ——磨损率, $\text{g}/(\text{N} \cdot \text{m})$;

ΔW ——磨损质量损失,g;

R ——摩擦半径,即球与盘试样接触点至旋转轴中心的距离,m;

t ——摩擦时间,min;

n ——盘试样转速, r/min ;

μ ——摩擦系数;

N ——施加在试样上的法向压力,N。

微观分析:试样磨痕表面喷金处理后,用SEM观察磨痕处表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图2为接枝改性纳米 Al_2O_3 的红外光谱图。由图2可以看到,在2981,2898,2850 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰,1455,1410,1390 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰;1759 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;1294,1193,960 cm^{-1} 处为 $-\text{CF}_3$ 和 $-\text{CF}_2-$ 的伸缩振动峰;1169 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 非对称伸缩振动峰;1108 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰。经过抽提后的接枝改性纳米 Al_2O_3 在1759 cm^{-1} 处仍然出现羰基的尖锐伸缩振动峰,说明含氟分子链的确接枝到纳米 Al_2O_3 粒子的表面。

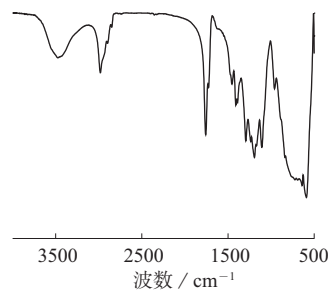


图2 接枝改性纳米 Al_2O_3 的红外光谱图

2.2 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度

图3为PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度随接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量变化的关系曲线。由图3可知,加入接枝改性纳米 Al_2O_3 提高了复合材料的硬度,且随着接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的增加,复合材料的硬度也随之增大。当接枝改性纳米 Al_2O_3 的填充量为1%时,复合材料的硬度提高较为显著;随着接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的继续增大,复合材料的硬度增大趋势变得较为平缓。这是因为纳米 Al_2O_3 的硬度高于PTFE的硬度,纳米 Al_2O_3 分散在基体PTFE中可以起到弥散增强的作用,能有

效地承担载荷,提高复合材料承担载荷的能力,降低承担载荷时的塑性变形程度;硬度的提高还可以增强复合材料的剪切强度^[3],减小磨粒的切削作用,降低 PTFE 的磨损率,从而有效地提高复合材料的耐磨损性能。

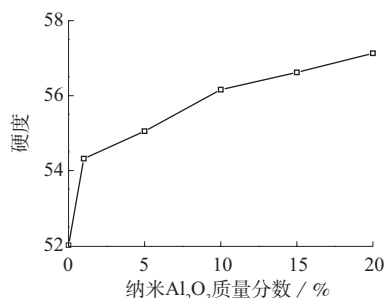


图3 硬度随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量变化的关系曲线

2.3 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的摩擦磨损性能

图4为 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的摩擦系数随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量变化的关系曲线。从图4可看出,复合材料的摩擦系数随着接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量增加先减小后增大。但在整个实验范围内,复合材料的摩擦系数随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量的增加变化不大。

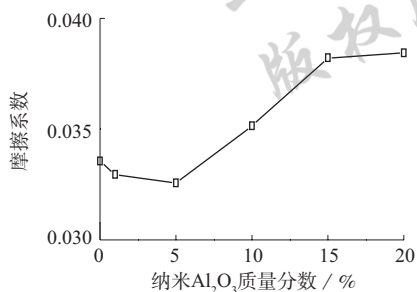


图4 摩擦系数随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量变化的关系曲线

聚合物纳米复合材料摩擦学性能的提高可以通过改善纳米粒子和聚合物基体的相容性来实现,接枝改性纳米 Al₂O₃ 的含氟分子链使纳米 Al₂O₃ 表面氟化,降低了纳米 Al₂O₃ 的表面能,含氟分子链不仅改善了纳米 Al₂O₃ 和 PTFE 基体的相容性,还有助于提高纳米 Al₂O₃ 在 PTFE 基体中的分散性^[12]。接枝改性纳米 Al₂O₃ 的含氟分子链与基体 PTFE 分子链相互缠结,提高了纳米 Al₂O₃ 和基体 PTFE 界面的相互作用。随着接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量的增加,不可避免地降低接枝改性纳米 Al₂O₃ 在 PTFE 基体中的分散性,但是,即使在接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量较大的情况下,接枝改性纳米 Al₂O₃ 的含氟分子链仍然可以有效地抑制纳米粒子的团聚,这使

得 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的摩擦系数随着接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量增加而增大的趋势非常平缓。在整个实验范围内,PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的摩擦系数为 0.03 ~ 0.04。

图5为 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的磨损率随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量变化的关系曲线。由图5可以看出,复合材料的磨损率在填充1%接枝改性纳米 Al₂O₃ 后显著降低,随着接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量的继续增加,复合材料的磨损率呈现缓慢上升趋势。在整个实验范围内,PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的磨损率均小于纯 PTFE 的磨损率,表明填充接枝改性纳米 Al₂O₃ 可以显著提高复合材料的耐磨损性能。

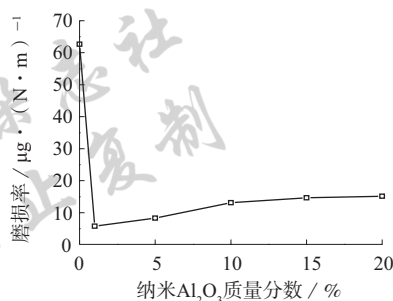


图5 磨损率随接枝改性纳米 Al₂O₃ 填充量变化的关系曲线

接枝改性纳米 Al₂O₃ 的含氟分子链改善了纳米粒子在 PTFE 基体中的分散性和相容性,使得纳米 Al₂O₃ 的弥散增强作用非常明显。在摩擦接触过程中,接枝改性纳米 Al₂O₃ 作为刚性支撑点承担了载荷,降低了复合材料承受载荷时的塑性变形程度;接枝改性纳米 Al₂O₃ 含氟分子链与基体 PTFE 分子链的相互缠结,增强了界面作用力,提高了复合材料的剪切强度,阻碍了沿着滑动方向的裂纹扩散^[13]。在摩擦磨损实验中,纯 PTFE 为片状的大块磨屑,而 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料为粉状的细小磨屑。纳米 Al₂O₃ 的存在有利于对偶件表面转移膜的形成,转移膜由 PTFE 和接枝改性纳米粒子组成,含氟分子链降低了纳米粒子的表面能,低表面能含氟分子链不仅有助于保持 PTFE 的低摩擦系数,还可以抑制纳米粒子团聚所造成的严重磨粒磨损,提高 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的耐磨损性能。

2.4 PTFE/ 纳米 Al₂O₃ 复合材料的微观分析

图6为不同接枝改性纳米 Al₂O₃ 含量时复合材料磨痕处的 SEM 照片。由图6a可以看出,纯 PTFE 的磨痕表面较为光滑,但磨痕表面存在大块的磨屑,磨屑为纯 PTFE 的片状大面积脱落,还可以观察到

纯 PTFE 沿着滑动方向发生了明显的塑性变形,可知纯 PTFE 的磨损机理为严重的粘着磨损和塑性变形。由图 6b 可知,接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量为 1% 时复合材料的磨痕表面较为光滑,可以观察到细小的磨屑和轻微的犁沟存在,未观察到明显的塑性变形,表明磨损机理为轻微的磨粒磨损和粘着磨损共同作用。与图 6b 相比,图 6c 的磨痕表面的犁沟更为清晰,说明随着接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的增大,磨粒磨损有增加的趋势,但是并不严重,这也说明了接枝改性纳米 Al_2O_3 的含氟分子链可以抑制纳米粒子团聚所造成的严重磨粒磨损,在接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量为 10% 时,PTFE/ 纳米 Al_2O_3 复合材料的磨损机理还是轻微的磨粒磨损和粘着磨损共同作用。微观分析的结果与图 4 和图 5 的实验结果相一致,在整个实验范围内,接枝改性纳米 Al_2O_3 提高了复合材料的摩擦学性能。

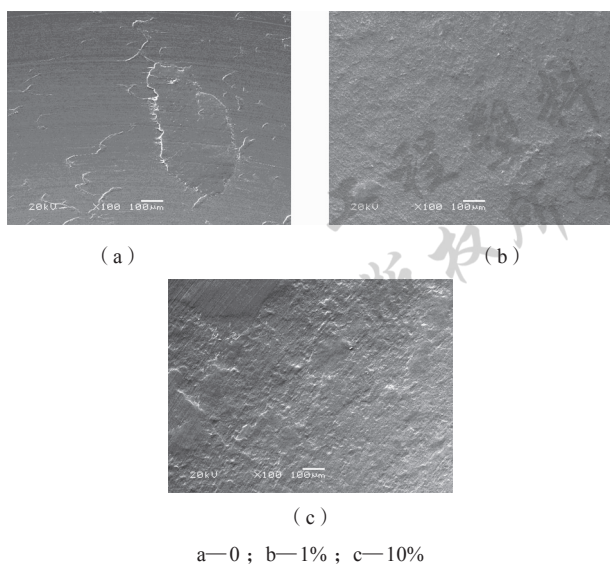


图 6 不同接枝改性纳米 Al_2O_3 含量时复合材料磨痕处 SEM 照片

3 结论

(1) 设计合成了含氟分子链接枝改性纳米 Al_2O_3 , 并制备了不同接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的 PTFE/ 纳米 Al_2O_3 复合材料。

(2) 接枝改性纳米 Al_2O_3 提高了复合材料的硬度, 随着接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的增加, 复合材料的硬度逐渐增大。

(3) 复合材料的摩擦系数随接枝改性纳米 Al_2O_3 填充量的增加变化不大, 在整个实验范围内, 复合材料的摩擦系数为 0.03 ~ 0.04。

(4) 接枝改性纳米 Al_2O_3 提高了复合材料的耐磨损性能, 在整个实验范围内, 复合材料的磨损率均小于纯 PTFE 的磨损率。

参考文献

- [1] Biswas S K, Vijayan K. Friction and wear of PTFE—A review [J]. Wear, 1992, 158 (1-2): 193-211.
- [2] Aderikha V N, Shapovalova V A. Effect of filler surface properties on structure, mechanical and tribological behavior of PTFE-carbon black composites [J]. Wear, 2010, 268 (11-12): 1455-1464.
- [3] Chen Beibei, Wang Jianzhang, Yan Fengyuan. Microstructure of PTFE-based polymer blends and their tribological behaviors under aqueous environment [J]. Tribology Letters, 2012, 45 (3): 387-395.
- [4] Mu Liwen, Chen Jian, Shi Yijun, et al. Durable polytetrafluoroethylene composites in harsh environments: Tribology and corrosion investigation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124 (5): 4307-4314.
- [5] Ermakov S F. The effect of lubricants and additives on the tribological performance of solids. Part 1. Passive friction control [J]. Journal of Friction and Wear, 2012, 33 (1): 72-87.
- [6] Jia Zhining, Yang Yulin. Self-lubricating properties of PTFE / serpentine nanocomposite against steel at different loads and sliding velocities [J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43 (4): 2072-2078.
- [7] Krick, B A, Ewin J J, Blackman G S, et al. Environmental dependence of ultra-low wear behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE) and alumina composites suggests tribochemical mechanisms [J]. Tribology International, 2012, 51: 42-46.
- [8] Blanchet T A, Kandanur S S, Schadler L S. Coupled effect of filler content and countersurface roughness on PTFE nanocomposite wear resistance [J]. Tribology Letters, 2010, 40 (1): 11-21.
- [9] Vail J R, Burris D L, Sawyer W G. Multifunctionality of single-walled carbon nanotube-polytetrafluoroethylene nanocomposites [J]. Wear, 2009, 267 (1-4): 619-624.
- [10] Burris D L, Boesl B, Bourne G R, et al. Polymeric nanocomposites for tribological applications [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292 (4): 387-402.
- [11] 牛永平, 韩明, 杜三明, 等. 纳米氧化铝改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38 (2): 59-62.
- [12] Burris D L, Zhao S, Duncan R, et al. A route to wear resistant PTFE via trace loadings of functionalized nanofillers [J]. Wear, 2009, 267 (1-4): 653-660.
- [13] Blanchet T A, Kennedy F E. Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites [J]. Wear, 1992, 153 (1): 229-243.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告