

硅灰石的表面改性对其填充 PTFE 复合材料摩擦学性能和力学性能的影响^{*}

孙庆杰 冯 新 王海棠 史以俊 汪怀远 陆小华

(南京工业大学材料化学工程重点实验室,南京 210009)

摘要 利用钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂和硬脂酸对硅灰石进行表面改性,并对改性后的硅灰石进行类似与聚四氟乙烯(PTFE)复合加工过程中的热处理,测量其处理前后填料与水的接触角的变化,同时还考察了3种改性剂对PTFE/硅灰石复合材料的摩擦学性能和力学性能的影响。结果表明,硅烷偶联剂改性的硅灰石经过热处理后与水的接触角由64.5°增加到126.5°,表面能接近PTFE基体,相比其它改性剂能够更有效地提高复合材料的摩擦学性能和力学性能。

关键词 硅灰石 聚四氟乙烯 复合材料 摩擦磨损 表面改性 热处理

聚四氟乙烯(PTFE)以其优异的自润滑性能和化学稳定性,在摩擦学领域一直是研究的热点,但是PTFE耐磨性差的特点限制了其在更宽范围的应用。前人对PTFE的改性进行了大量的研究,最为广泛的是加入填料进行复合改性^[1-4],其中纤维状填料由于其较高的长径比,具有更好的承载能力和耐磨性能而受到人们的青睐^[5]。硅灰石是一种含钙的偏硅酸盐类矿物,经特殊的粉体加工工艺而成的针状粉,具有极高的长径比,长径比达1 42~1 20,可应用于工程塑料和摩擦材料^[6],目前有关硅灰石填充PTFE复合材料的研究鲜有报道,而针对硅灰石的表面改性研究,国内外有不少文献报道^[7-8]。但是这些改性剂并不是针对PTFE这样极为惰性材料为基体的复合材料体系,由于PTFE复合材料在加工过程中要涉及到高温烧结,大部分的改性剂热稳定性并不好,热处理过程对于改性后的硅灰石表面亲疏水性能的影响及对于复合材料的最终性能的影响研究鲜有文献提及。

笔者选取了沈上越等^[9]认为对硅灰石改性效果最优的硬脂酸,同时又采用了具有代表性的钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂对硅灰石进行表面改性,考察了PTFE/硅灰石复合材料的摩擦学性能和力学性能,并且对改性后的硅灰石进行类似与PTFE复合加工过程中的热处理,测量其热处理前后填料与水的接触角的变化,有助于了解需要热处理过程的PTFE复合材料体系评判填料改性的优劣。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE:平均粒径为25 μm,美国杜邦公司;

硅灰石:45 μm,长径比为15:1,江西新余硅灰

石实业有限公司;

硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂:南京曙光化工厂;

硬脂酸:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

摩擦磨损试验机:MPX-2000型,宣化试验机厂;

万能力学试验机:CMT-4254型,深圳新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德大华试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA-200型,日本FEI公司;

静滴接触角/界面张力测量仪:JC2000A型,上海中晨公司。

1.3 试样制备

(1) 硅灰石的改性

硬脂酸改性:将100 g硅灰石加入三口烧瓶中,再加入1.0 g硬脂酸,在水浴温度90℃、搅拌条件下,保持20 min,得到改性样品。

偶联剂改性:将100 g硅灰石加入三口烧瓶中,再加入100 mL无水乙醇和1.0 g偶联剂,在水浴温度60℃、搅拌条件下,连续回流2 h后,过滤,洗涤,干燥后得到改性样品。

(2) 复合材料试样的制备

将PTFE和改性后的硅灰石分别按照85:15的质量比机械搅拌混合均匀,经冷压(70 MPa,保压5

^{*} 国家863计划资助项目(2003AA333010)、国家自然科学基金资助项目(20246002)

收稿日期:2008-05-19

min)、高温炉中(380℃,保温4h)烧结并缓慢冷却至室温,经过机加工得到一定尺寸的试样。按照硅灰石不同的改性方法共制备4种PTFE/硅灰石复合材料试样,其中A(未改性)、B(经钛酸酯偶联剂改性)、C(经硅烷偶联剂改性)、D(经硬脂酸改性)。

(3) 硅灰石的热处理

将表面改性后的硅灰石放入石英管式炉中,同PTFE试样的热处理工艺一样,在N₂的保护下380℃恒温热处理4h。

1.4 性能测试

磨损量和摩擦系数在室温25℃、相对湿度50%~55%、滑动速度1.4m/s、载荷为200N、试验周期60min下测定;

拉伸弹性模量按GB/T1040-1992测试;

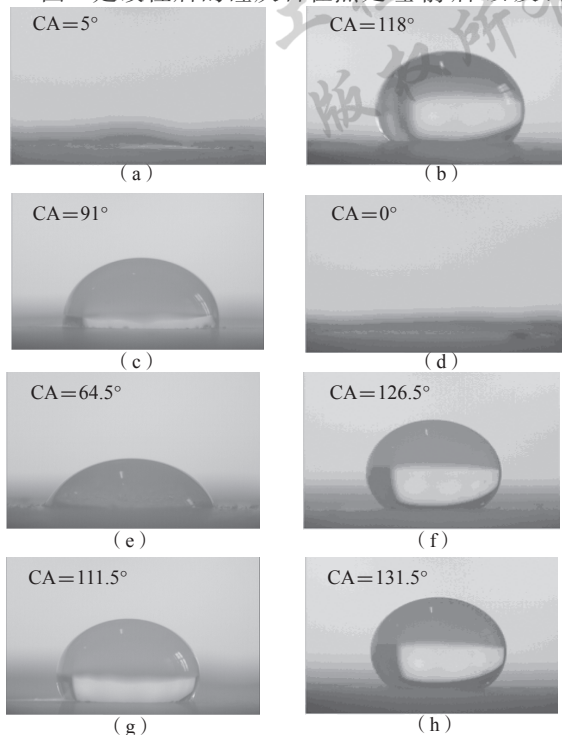
冲击强度按GB/T1043-1993测试;

水在压片上的接触角采用粉末压片的方法,在20℃下测定。仪器测量用去离子水,液滴容积为0.5μL,测量精度为0.5°。

2 结果与讨论

2.1 接触角测定

图1是改性后的硅灰石在热处理前后以及纯



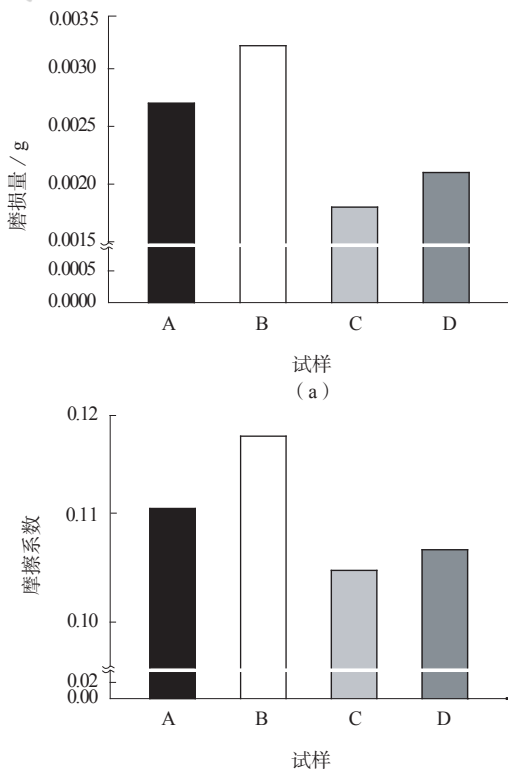
a—未改性硅灰石; b—纯 PTFE; c—钛酸酯偶联剂/硅灰石;
d—钛酸酯偶联剂/硅灰石(热处理); e—硅烷偶联剂/硅灰石;
f—硅烷偶联剂/硅灰石(热处理); g—硬脂酸/硅灰石;
h—硬脂酸/硅灰石(热处理)

图1 水滴在压片上的接触角

PTFE 和未改性的硅灰石同水的接触角。由图1可以看出,未改性的硅灰石表面接触角约为5°,呈现亲水性能,经过改性后,接触角均有所增大,疏水性能得到了提高,其中由硬脂酸改性后的接触角最大,达到了111.5°,这与文献报道的一致^[9],钛酸酯偶联剂次之,硅烷偶联剂最低,但是经过热处理后,硬脂酸和硅烷偶联剂的接触角都有所增大,其中硅烷偶联剂的增幅最大,由64.5°增加到126.5°,接近纯PTFE的接触角(118°),硬脂酸由111.5°增加到131.5°,而钛酸酯偶联剂则由91°降低到0°,甚至还要低于未改性的硅灰石同水的接触角(5°),表面已由疏水性转为亲水性。

2.2 摩擦学性能

图2是硅灰石改性前后对PTFE/硅灰石复合材料的磨损量和摩擦系数的影响。由图2可以看出,硅灰石经硅烷偶联剂和硬脂酸改性后,PTFE复合材料的耐磨性能提高,其中硅烷偶联剂提高的效果最为明显,磨损量降低了约33%,而经钛酸酯偶联剂改性后,PTFE复合材料的耐磨性能相比未改性反而下降了。摩擦系数也遵循着同样的规律。

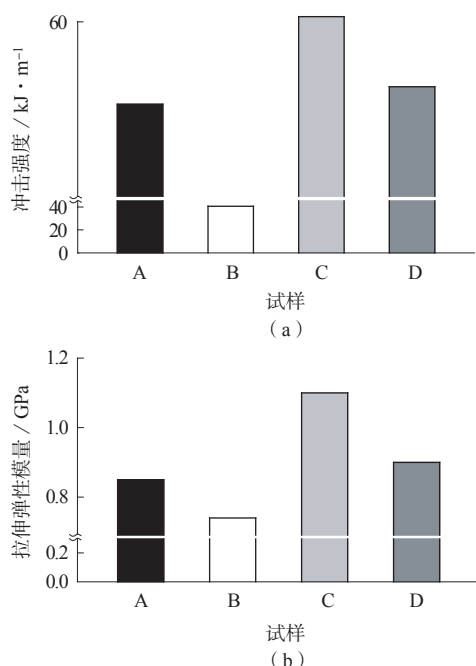


a—对磨损量的影响; b—对摩擦系数的影响

图2 硅灰石表面改性对PTFE复合材料的摩擦学性能的影响

2.3 力学性能

图3是不同改性剂对PTFE/硅灰石复合材料冲



a—对冲击强度的影响; b—对拉伸弹性模量的影响

图3 硅灰石表面改性对 PTFE 复合材料的力学性能的影响

击强度、拉伸弹性模量的影响。从图3可以看出,不同改性剂处理后对 PTFE 复合材料的力学性能的影响比较一致,均是硅烷偶联剂改性后性能提高最多,其次是硬脂酸,钛酸酯偶联剂改性后复合材料的力学性能反而不如未改性的。

2.4 接触角差值同磨损性能的关系

图4是 PTFE/硅灰石复合材料磨损量随着硅灰石和 PTFE 与水的接触角差值绝对值变化的关系。

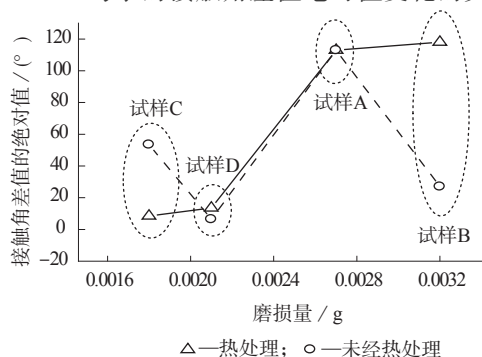


图4 硅灰石和 PTFE 与水的接触角差值绝对值与 PTFE 复合材料磨损量的关系

由图4可以看出,未经过热处理工艺的硅灰石和 PTFE 分别与水的接触角差值的绝对值同 PTFE 复合材料的耐磨性能无规律可循。经过热处理后,接触角差值的绝对值同 PTFE 复合材料的磨损量呈现同样的变化趋势,即硅灰石与 PTFE 接触角差异越小,复合材料的磨损量也越小。因为对于 PTFE 来说,其化学惰性使得其很难与表面改性剂发生化

学反应,与无机填料主要通过物理作用结合,因此两者表面能的匹配程度成为衡量填料改性效果好坏的重要因素,同时水与材料的接触角反映了材料的表面能的大小,与水接触角越大,则表明此材料的表面能越低^[10]。因此,经过热处理后的填料的表面能与基体材料的表面能越相近、越匹配时,改性效果越好,复合材料的磨损量就越小。对于 PTFE/硅灰石这样包含热处理过程的体系,改性后的硅灰石表面能与 PTFE 的接近程度并不能直接衡量填料改性的优劣。经过热处理后的硅灰石表面能与 PTFE 的接近程度才是评价改性效果的指标,这是影响复合材料耐磨性能的关键因素。

2.5 磨损面和冲击断面 SEM 形貌分析

图5是经过硅烷偶联剂改性前后的硅灰石填充 PTFE 复合材料的磨损面 SEM 照片。由图5可以明显地看出,没有改性的硅灰石填充 PTFE 复合材料磨损表面存在由犁沟和切削而形成的深的划痕和沟槽,这是由于未改性的硅灰石同 PTFE 基体间的界面结合强度较差,在摩擦过程中,易于从基体材料中剥离出来,导致材料较大的磨损量,同时,脱落的纤维在磨损面和对偶面间起到了阻碍摩擦的作用,使得摩擦系数增大。而经过硅烷偶联剂改性后,硅灰石同基体间的界面结合较好,不易从对磨损面脱落,磨损机制主要为轻微的粘着磨损,同时摩擦系数也较小。

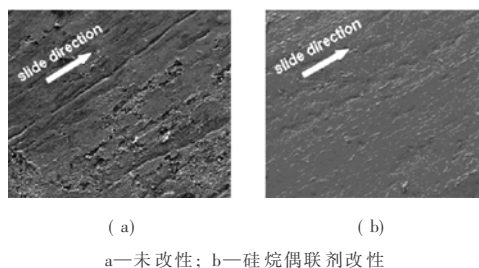


图5 PTFE 复合材料磨损面 SEM 形貌照片(×150)

图6是经过硅烷偶联剂改性前后的硅灰石填充 PTFE 复合材料的冲击断面 SEM 照片。由图6可以看出,未改性时,断面中纤维和基体结合较差,表面

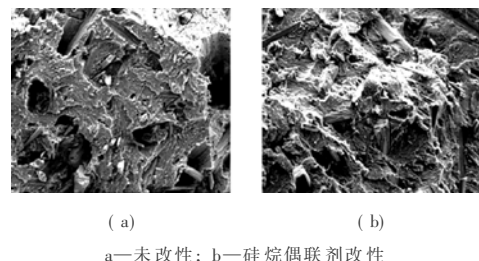


图6 PTFE 复合材料冲击断面 SEM 形貌照片(×150)

有很多由纤维拔出而形成的孔洞,而经过硅烷偶联剂改性后,纤维和基体的结合程度大大改善,界面层的强度增大,纤维和基体有较好的粘结作用。结合图2、图3可知,硅烷偶联剂改性填料后其与基体强的界面结合使得复合材料的力学性能提高,在外力作用下不易变形,拉伸弹性模量增大,使得复合材料在摩擦过程中形变较小,减少了由于摩擦接触面积增大而增加的粘着磨损的比例,这也是导致复合材料耐磨性能提高、摩擦系数下降的一个原因。

3 结论

(1) 未改性的硅灰石与水的接触角几乎为零(5°),改性后硅灰石与水的接触角均有了不同程度的提高,其中硬脂酸改性后的硅灰石与水的接触角最大(111.5°),其次为钛酸酯偶联剂改性的(91°),硅烷偶联剂改性的硅灰石与水的接触角为 64.5° 。但是经过热处理后,硬脂酸和硅烷偶联剂改性硅灰石与水的接触角都有所增大,其中硅烷偶联剂改性的增幅最大,由 64.5° 增加到 126.5° ,接近纯PTFE与水的接触角,硬脂酸改性的由 111.5° 增加到 131.5° ,而钛酸酯偶联剂改性的则由 91° 降低到 0° 。

(2) 硅烷偶联剂改性和硬脂酸改性硅灰石后PTFE复合材料的摩擦学性能和力学性能均优于未改性的,其中硅烷偶联剂改性的效果最为明显,磨损量降低了约33%。而钛酸酯偶联剂改性硅灰石后其复合材料的性能反而不如未改性的。

(3) 对于PTFE/硅灰石这种在加工过程中需要

热处理工艺的材料,表面改性的填料在热处理后其表面能与基体的接近程度才是评价填料改性优劣的重要因素,表面能越接近,复合材料的性能就越好。

参考文献

- [1] Yoshinori T, Agung W, Masahiro K, et al. Effect of morphology of carbon black fillers on the tribological properties of fibrillated PTFE[J]. Wear, 2008, 264(3/4): 308-315.
- [2] Xiang Dinghan, Gu Chuanjin. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with ultra-fine kaolin particulates[J]. Wear, 2006, 60(5): 689-692.
- [3] Feng Xin. A study on the friction and wear behavior of polytetrafluoroethylene filled with potassium titanate whiskers[J]. Wear, 2006, 261(11/12): 1208-1212.
- [4] 冯新, 陈东辉, 江晓红, 等. 钛酸钾晶须增强聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 129-132.
- [5] Kyuichiro T, Satoshi K. Effect of various fillers on the friction and wear of polytetrafluoroethylene-based composites[J]. Wear, 1982, 79(2): 221-234.
- [6] 陈德良, 杨华明. 硅灰石深加工及应用进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(2): 38-41.
- [7] 贺昌城, 任世荣. 硅灰石对PP力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(4): 9-11.
- [8] Tong Jin, Ma Yunhai, Jiang Man. Effects of the wollastonite fiber modification on the sliding wear behavior of the UHMWPE composites[J]. Wear, 2003, 255(1): 734-741.
- [9] 沈上越, 李珍, 张德, 等. 硅灰石表面改性及其在丁苯橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 28-31.
- [10] 王昌松, 冯新, 陆小华. 十八烷基三氯硅烷表面改性钛酸钾晶须[J]. 物理化学学报, 2005, 21(6): 586-590.

THE INFLUENCE OF SURFACE MODIFICATION OF WOLLASTONITE ON THE TRIBOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ITS PTFE COMPOSITES

Sun Qingjie, Feng Xin, Wang Haitang, Shi Yijun, Wang Huaiyuan, Lu Xiaohua

(Key Lab of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT The surface of wollastonite was modified by titanate, silane and stearic acid respectively. Then the modified wollastonite underwent heat treatment which was similar to hot processing of composites, and the water contact angle of the modified wollastonite both heat treatment or not were measured. Meanwhile, the influence of surface modification of wollastonite on the tribological and mechanical properties of its PTFE (PTFE/wollastonite) composites was also studied. Experiment results showed that the contact angle of silane modified wollastonite increased from 64.5° to 126.5° , the surface energy was even closed to matrix. Compared with other modifiers, silane could improve the tribological and mechanical properties of PTFE/wollastonite composites more effectively.

KEYWORDS wollastonite, PTFE, composites, friction and wear, modification, heat treatment

新加坡新厂为杜邦™ Vespel 零件 扩大全球生产网络

杜邦工程塑料部门2008年7月17日宣布,位于新加坡的新工厂开始生产杜邦™ Vespel 零件与型材,该材料的需求在市场上正迅速增长。Vespel 零件与型材的其它工厂分别位于日本宇都宫、比利时梅赫伦、美国纽瓦克、美国俄亥俄

州的 Valley View。40多年来,Vespel 零件凭着优异的性能,应用于汽车、航空、半导体生产及其它不同行业,例如汽车和卡车传动装置中的止推垫片、喷气式飞机引擎的线管夹具和半导体制造时的晶圆承载器等。Vespel 材料的主要特性包括耐高温、耐磨损、摩擦系数低、耐化学药品性、洁净度高、放气量小、尺寸精度高、有韧性并且强度高。(张群瑛)