

PTFE 基复合材料动态力学性能的研究^{*}

李文忠 王黎钦 古 乐

(哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要 将聚四氟乙烯(PTFE)和几种添加物采用机械共混、冷压、烧结成型的方法制备了 PTFE 基复合材料。用粘弹分析仪测试了复合材料的动态力学性能,得到了损耗因子、储能模量及损耗模量随温度变化的曲线,用扫描电子显微镜观察了 PTFE 与添加物的结合状况。结果表明,PTFE 基复合材料的储能模量随添加物含量的增加而增大;加入聚苯硫醚(PPS)的 PTFE 基复合材料的损耗因子曲线只出现一个明显的峰,峰值变大;而加入聚苯酯、聚全氟(乙烯/丙烯)共聚物、聚醚醚酮后可使 PTFE 基复合材料的损耗因子峰值变小,当含量在某一范围时,复合材料的损耗因子曲线出现双峰,此时可拓宽复合材料的有效阻尼温域;随着石墨、MoS₂ 含量的增加,PTFE 基复合材料的储能模量提高,损耗因子峰值变小。

关键词 聚四氟乙烯 动态力学性能 添加物 复合材料

聚四氟乙烯(PTFE)是一种高性能的工程塑料,耐化学药品性极强,耐高低温,可在-180~250℃范围内长期连续使用。由于材料的粘弹性,当 PTFE 受交变应力时表现出一定的阻尼能力,但作为机械工程中的阻尼材料仍存在阻尼较小、有效阻尼温域较窄、力学性能较差等不足。

通过在聚合物中添加一些无机粒子,可以提高其力学性能,扩展其阻尼温域;添加某些部分相容或不相容的聚合物,可使材料的损耗因子曲线出现双峰,从而拓宽阻尼温域^[1~5]。采用这些方法可以改善 PTFE 的阻尼性能。常用的无机添加物有石墨、二硫化钼(MoS₂)、Al₂O₃等;经常添加的聚合物有聚苯酯(PHB)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)、聚全氟(乙烯/丙烯)共聚物(PFEP)等。这些添加物都能与 PTFE 很好地混合,且具有良好的物理化学性能,能耐高温,并能够与 PTFE 一起烧结成型。

动态力学性能是材料受到交变应力作用时,动态模量、力学损耗等随温度和应力频率的变化而变化的特性,是粘弹性材料的一项重要力学性能,描述的是材料耗散能量的能力,反映了材料的阻尼性能。对其可以用复数模量 E^* 表示:

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

式中: E' ——储能模量;

E'' ——损耗模量。

可得出损耗因子为:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (2)$$

损耗因子与阻尼能力对应,其中 δ 为损耗角,是应变滞后于应力的相位角。

材料的弹性模量 $E = |E^*| = (E')^2 + (E'')^2$,

由于无机刚性粒子的损耗因子很小,因此其储能模量与弹性模量近似相等。

迄今对 PTFE 及其复合材料的研究主要集中在摩擦磨损和抗腐蚀应用方面,而对其动态力学性能研究得很少^[6,7]。为了研究添加物对 PTFE 动态力学性能的影响,获得具有较好阻尼性能的 PTFE 基复合材料,笔者利用粘弹分析仪研究了添加物的种类、含量对 PTFE 基复合材料动态力学性能的影响,并用扫描电子显微镜(SEM)观察了 PTFE 与添加物之间的结合程度,获得了一些有意义的成果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE: 粒径 20~40 μm, 化工部四川晨光研究院;

MoS₂: 平均粒径 4 μm, 天津四方化工有限公司;

石墨: 平均粒径 2 μm, 青岛莱西光大石墨有限公司;

PHB: 商品名 Ekonol, 平均粒径 30 μm, 化工部四川晨光研究院;

PFEP: 平均粒径 50 μm, 上海三爱富新材料股份有限公司;

PPS: 平均粒径 50 μm, 自贡鸿鹤特种工程塑料有限公司;

PEEK: 平均粒径 10 μm, 长春吉大高新材料有限责任公司。

1.2 主要设备和仪器

电子天平: ES120J-4 型, 沈阳龙腾电子称量仪

^{*} 哈尔滨市科技攻关计划项目(2004AA2CG126)

收稿日期: 2004-11-19

器有限公司;

食品粉碎机: HL-22 型, 上海海菱电器有限公司;

粘弹分析仪: MAK-04 型, 法国 METRAVIB 公司;

SEM: S-570 型, 日本日立公司;

烧结炉: HLW20 型, 哈尔滨松江电炉厂;

模具、液压机: 自制。

1.3 试样制备

试样制备工艺流程见图 1。

PTFE 添加物 → 称量 → 混合 → 压制 → 烧结 → 试样

图 1 试样制备工艺流程

试样尺寸: 压制后试样尺寸为 5 mm × (25 ~ 30) mm, 烧结后试样直径变小、长度变大。

(1) 根据不同粉料常用的添加量, 采用 6 种不同的质量分数(分为低、中、高三个档次)制备试样。表 1 为试验使用的各种添加物的含量。

表 1 试验用的各种添加物的含量

添加物	质量分数 / %		
	低	中	高
MoS ₂	5	10	15
石墨	5	10	20
PHB	5	10	20
PFEP	10	20	40
PPS	10	20	30
PEEK	10	20	30

(2) 用电子天平按配方称取不同粉料, 在食品粉碎机中高速搅拌约 10 min, 使粉料混合均匀。

(3) 按试样大小称取一定量混合好的粉料放入模具, 在液压机上施加一定的压力进行压制成型, 在压制过程中分两次卸压, 以使粉料中的气体及时逸出, 最后保压 10 min, 得到密实的制品。

(4) 将压制好的试样放入烧结炉内按一定的烧结工艺烧制成型。

1.4 性能测试

(1) 动态力学性能的测试

利用由计算机控制的粘弹分析仪对试样施加具有规定振幅和频率的振动, 在某一恒定温度下, 测定试样的复合刚度 K 及应力与应变之间的相位角 δ 由计算机计算出该温度下材料的储能模量 E' 、损耗模量 E'' 和损耗因子 $\tan \delta$ 改变试验温度, 测得材料的损耗因子、储能模量及损耗模量随温度变化的曲线。测试条件为振动频率 11 Hz, 振幅 5 μm , 温度范围 39 ~ 195 $^{\circ}\text{C}$, 升温速度 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(2) PTFE 基体与添加物结合状况的观察

将试样在液氮中深冷脆断, 断口喷金, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 添加物对材料储能模量的影响

在试验温度范围内, 复合材料的储能模量都随着温度的升高而迅速降低, 而且不同添加物对储能模量的大小有不同的影响。图 2 为几种复合材料在 39 $^{\circ}\text{C}$ 时测得的储能模量。在同样试验条件下测得纯 PTFE 的储能模量约为 0.7 GPa(无示出)。

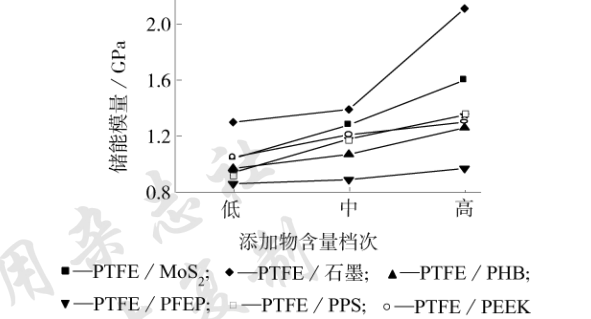


图 2 几种 PTFE 基复合材料的储能模量

由图 2 可看出, 与纯 PTFE 相比, 加入不同的添加物后, 几种复合材料的储能模量都有不同程度的增大, 特别是加入高弹性模量无机粒子的 MoS₂ 和石墨后更明显地增大; 而且在试验所用添加量的范围内, 复合材料的储能模量随着添加物含量的增加呈增大趋势。这主要是由于各种添加物的弹性模量都比基体 PTFE 的大, 特别是高弹性模量的无机粒子的加入占据了材料的一部分体积, 与 PTFE 互相粘附, 在材料的变形过程中承受应变而起到了支撑作用, 对 PTFE 进行增强, 同时加入的无机粒子限制了 PTFE 分子链的运动, 因此提高了材料的刚性。

2.2 添加物对材料损耗因子峰值的影响

非晶或半晶聚合物在玻璃化转变区域损耗因子曲线出现波峰, 此时具有较高的损耗因子, 波峰的温度即对应材料的玻璃化转变温度 (T_g)。试验测得纯 PTFE 的损耗因子峰值约为 0.19, T_g 约为 145 $^{\circ}\text{C}$ 。图 3 是含有不同种类、不同含量添加物的 PTFE 基复合材料的损耗因子峰值(与 PTFE 的 T_g 对应的峰值)。由图 3 可知, 添加物对 PTFE 基复合材料的损耗因子峰值有不同的影响。加入添加物后 PTFE 基复合材料的损耗因子峰值与纯 PTFE 相比有所变化, 而且随着添加物含量的增加而进一步变化。由于无机粒子石墨和 MoS₂ 的力学损耗因子很低, 加入后占据了复合材料的一部分体积, 降低了材料单位

体积耗散的能量,导致复合材料损耗因子峰值降低;添加聚合物后,同样因为添加物的损耗因子与 PTFE 各不相同,从而导致复合材料的损耗因子也发生了变化。

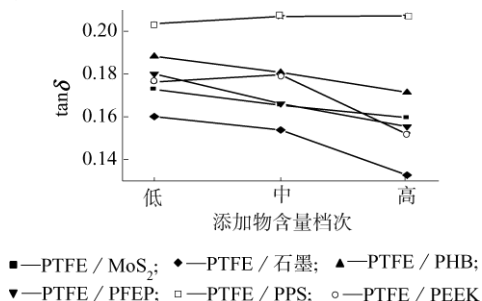


图3 复合材料的损耗因子峰值

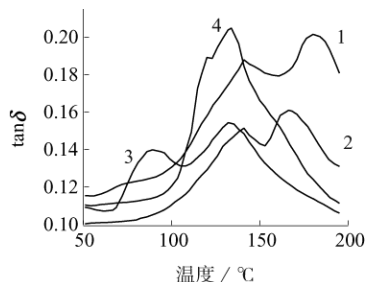
同时,由图3可看出,在 PEEK 质量分数为 20% (中档) 时其损耗因子峰值较高,约为 0.18,而在其它含量时较低,这是由于 PEEK 与 PTFE 的相容性差,且两者的 T_g 不同(但较接近),在 PEEK 含量低时,PEEK 对复合材料损耗因子的贡献很小,主要表现为 PTFE 的损耗因子曲线;当含量增加时,PEEK 的贡献逐渐增大,二者的损耗因子曲线叠加,表现为损耗因子曲线的峰值变大;当含量进一步加大时,PEEK 的损耗因子曲线的峰也显现出来,且与 PTFE 损耗因子曲线的峰相分离,导致对应于 PTFE 的 T_g 的损耗因子峰值变小。

2.3 聚合物对材料损耗因子曲线的影响

若两种聚合物完全相容,则共混后形成均相体系,只有一个 T_g ,损耗因子曲线只有一个波峰;如果两种聚合物不相容,则共混后形成两相结构,就有两个 T_g ,分别与两种聚合物的 T_g 对应,损耗因子曲线会表现出与两种聚合物对应的两个波峰。当共混的两种聚合物部分相容,则仍存在两个 T_g ,但这两个 T_g 互相靠近,其靠近的程度取决于两者的相容程度,相容程度越好,则相互靠近的程度也越大。

图4为 PTFE/聚合物体系的损耗因子曲线。由图4可看出,含 5% PHB 的复合体系在 180℃ 附近出现又一较大损耗因子峰值(为 0.20);而含 30% PEEK 的复合体系在 165℃ 附近出现另一峰值,约为 0.16;含 40% PFEP 的复合体系在 90℃ 附近出现另一损耗因子峰值(约为 0.14);而含 20% PPS 的复合体系只出现一个比较明显的峰。这是由于 PHB 和 PEEK 与 PTFE 的相容性不好,复合体系的损耗因子曲线表现为两种聚合物损耗因子曲线的叠加,又因为两种聚合物的 T_g 不同,因此,损耗因子曲线出现两个峰,分别对应添加聚合物与基体 PTFE 的损耗

因子峰。虽然 PPS 与 PTFE 的相容性也不好,但是因为两种聚合物的 T_g 接近,两者的损耗因子曲线互相叠加,最后只出现一个明显的峰。

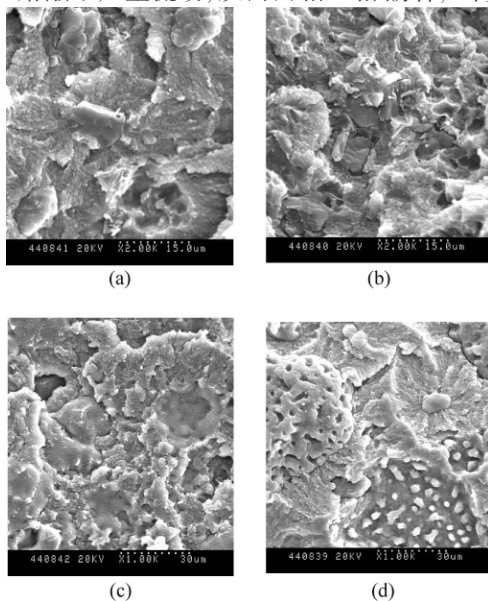


1—5% PHB; 2—30% PEEK; 3—40% PFEP; 4—20% PPS

图4 PTFE/聚合物体系的损耗因子曲线

2.4 几种 PTFE 基复合材料的 SEM 分析

图5为几种 PTFE 基复合材料断面的 SEM 照片。由图5a、图5b 可看出, PHB、PEEK 在 PTFE 基复合材料中属于分散相,与连续相的 PTFE 界面有明显的分离,二者结合很差,受力时在界面处很容易脱开,说明它们与 PTFE 的相容性不是很好;而图5c 中块较大、且有熔融现象的为 PFEP 粒子,由于 PFEP 的熔点较低、熔体粘度较高,烧结过程中粒子熔化只产生熔融变形,而没有渗透到 PTFE 粒子的间隙中去,没有与 PTFE 很好地结合,受力时在 PFEP 与 PTFE 的界面处脱开;图5d 中分散相 PPS 粒子表面存在许多凹坑,而对应的 PTFE 上有许多突起,这是由于 PPS 的熔点较低、熔体流动性好,在烧结过程中先熔化,渗透到 PTFE 粒子的缝隙中,而 PTFE 熔融不产生流动,从而两相互相嵌合,当受力



a—5% PHB; b—30% PEEK; c—40% PFEP; d—20% PPS

图5 几种 PTFE 基复合材料断面的 SEM 照片

时会协调两相的变形,虽然对两者的相容性有一定的改善,但是由于 PPS 与 PTFE 微观界面间结合很差,受力时仍然会在两者的界面处脱开。

SEM 观察结果与动态力学性能的分析结果一致。

3 结论

(1) 几种添加物的加入使 PTFE 基复合材料的储能模量变大,且随添加物含量的增加而增大,其中加入石墨、 MoS_2 对复合材料储能模量增大的影响更为显著。

(2) 添加 PPS 的 PTFE 基复合材料的损耗因子峰值比纯 PTFE 的大,且随 PPS 含量的增加而增大;而加入其它几种添加物均使复合材料的损耗因子峰值比 PTFE 的小,且随添加物含量的增加而减小。

(3) PHB、PFEP、PEEK 与 PTFE 的相容性较差,分别添加一定含量的这些聚合物时,复合材料的损耗因子曲线出现双峰,两个峰值温度分别与添加物和 PTFE 的玻璃化转变温度相对应;双峰的出现表明适量添加这些聚合物可拓宽复合材料的有效阻尼温域。PPS 与 PTFE 的相容性也不太好,但由于两者的 T_g 接近,复合材料的损耗因子曲线只出现一个

明显的峰。

参考文献

- 1 吕生华,梁国正,范晓东. 高分子阻尼材料的研究进展. 中国塑料, 2001, 15(12): 1
- 2 高乃奎,彭宗仁,谢恒堃. EPDM/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料动态力学性能的研究. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 90
- 3 Hajime Kaneko, Kiyohiro Inoue, Yoichi Tominaga, et al. Damping performance of polymer blend organic filler hybrid materials with selective compatibility. Materials Letters, 2002, 52: 96
- 4 Jianying Ouyang, Suat Hong Goh, Hendry Isaac Elim, et al. Dynamic mechanical behavior and optical limiting property of multifunctional fullerene/polymer composite. Chemical Physics Letters, 2002, 366: 224
- 5 Suresh Chandra Kumar M, Alagar M, Anand Prabhu A. Studies on dynamic mechanical and mechanical properties of vinyloxyaminosilane grafted ethylene propylene diene terpolymer/linear low density polyethylene (EPDM-g-VOS/LLDPE) blends. European Polymer Journal. 2003, 39: 805
- 6 吕新广,吕长春,刘恒,等. 塑料瓦表面材料动态复拉伸模量的实验研究. 西安交通大学学报, 1998, 32(4): 94
- 7 Zhang Z, Klein P, Friedrich K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experimental and artificial neural network prediction. Composite Science and Technology, 2002, 62: 1 001

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF PTFE-BASED COMPOSITES

Li Wenzhong, Wang Liqin, Gu Le

(School of Mechatronic Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT The PTFE-based composites are prepared by using PTFE and several additives through mechanical mixing, cold compressing and sintering molding. By testing the dynamic mechanical properties of composites with viscoanalyser, the variation curve of loss factor, storage modulus and loss modulus with temperature are obtained. The compatibility between PTFE and additives is studied with SEM. The results show that the storage modulus of composite increases with additive content increasing. The loss factor curve of PTFE/PPS appears only one peak, and the loss peak value increases. While PHB, PFEP or PEEK can decrease the loss peak value. When the content of these additives is at a certain degree, loss factor curve appears double peaks. So the high-damping temperature domain of composite can be widened. The storage modulus increases and the loss peak value decreases with the increase of graphite or MoS_2 content.

KEYWORDS polytetrafluorethylene, dynamic mechanical property, additive, composite

Novacel 夹心板保护膜美观强度高

法国 Novacel 公司最新向市场推出了 Novacel 9042 保护膜,这是一种可在室温下成型的保护膜,采用共挤吹膜工艺生产,可用于保护预先涂漆的夹芯板材。

Novacel 9042 保护膜基料为聚烯烃,厚 33 μm ,其力学强度比传统 50 μm 厚的低密度聚乙烯膜还高,且透明无色,外观有仿真丝缎纺织物的效果,可以使夹心板外表更加美观。Novacel 9042 保护膜经过防紫外线处理,其室外放置时间可以长达 3 个月。而且这种保护膜最大宽度可达 2.8 m,长为 3000 m,可以使客户在生产中减少更换保护膜卷材的频率,

提高生产效率。

(雨清)

发光塑料提高夜间工作安全性

美国 GE 先进材料公司新近开发出黑暗中能自行发光的聚碳酸酯(PC),用这种树脂制成的汽车内部各种开关、安全帽等产品能在暗处发光,可提高在夜间作业的安全性。

该材料是在 PC 中加入一种能吸收照明光源或太阳光的蓄光物质,只要在光源下暴露几分钟就能发光约 2 h。该公司仍在研究、开发发光时间更长的 PC。现有的发光塑料主要为聚丙烯等材料,使用 PC 尚属首次。该公司为此项成果正在申请专利。

(李讯)