

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.023

二硫化钼填充 PTFE 蠕变性能

李朋辉,侯根良,毕松,李浩,林阳阳,应承展

(火箭军工程大学,西安 710025)

摘要:为提高聚四氟乙烯 (PTFE) 抗蠕变性,选用二硫化钼 (MoS_2) 填充改性 PTFE,制备 PTFE/ MoS_2 材料并研究其蠕变性能。结果表明:材料应变时间曲线表现出双线性特征,压缩试验前期应变线性增加,应变增速在 2.176%/min 左右,载荷作用 20 min 后应变增速急剧降低,降到 0.014%/min 时,增速趋于稳定,试样应变量以 0.014%/min 的增速线性增加。试样应力应变曲线呈四个阶段特征,分别是:初次线性增加、屈服、再次线性增加、蠕变,初次线性增加与再次线性增加与 PTFE 分子链上键长、键角振动有关,达到载荷设定值后,随着时间延续,试样表现出明显的普弹变形。 MoS_2 在屈服阶段通过物理交联限制 PTFE 链段运动使得应变增速急剧降低,相同载荷作用下,随着 MoS_2 填充量增大,试样应变量逐渐降低,回弹率逐渐增大, MoS_2 填充能够提高 PTFE 抗蠕变性。

关键词: 聚四氟乙烯;二硫化钼;应变;应力;回弹率

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0116-04

Creep Properties of PTFE Filled with MoS_2

Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, Li Hao, Lin Yangyang, Ying Chengzhan

(The Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

Abstract : The creep properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites filled with molybdenum disulfide (MoS_2) were investigated by the means of compressive creep. The results show that materials show bilinear characteristics, strain present linear increase in early test, growth rate of strain is 2.176%/min, strain growth rate decrease sharply to 0.014%/min twenty minutes later, strain show linear increase and growth rate of strain is 0.014%/min. Stress-strain show four stages of characteristics, which are initial linear increase, yield, second linear increase, creep, initial linear increase and second linear increase are related to bond angles which belong to PTFE molecular chain vibrating, materials show instantaneous elastic deformation at permanent load over time. MoS_2 decrease strain growth rate by binding molecular chains of PTFE and limiting segment motion, the strain are decreasing and rebound degree are increasing with increasing MoS_2 at the same load, MoS_2 enhance creep resistance of PTFE.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; MoS_2 ; strain ; stress ; rebound degree

聚四氟乙烯 (PTFE) 由于其分子链独立性强、无极性、晶体中呈现螺旋型结构^[1-2],因而具有优异的润滑性能^[3-4],但同时也造成 PTFE 在压缩状态下极易发生蠕变。某型装备部件由于经常滑动,故采用 PTFE 作为润滑材料,但在长期载荷作用下 PTFE 发生蠕变,影响了武器效能的发挥,因此需要通过改性提高 PTFE 的抗蠕变性^[5-7]。

目前对 PTFE 改性方法有三种:共混改性、表面改性和填充改性。由于 PTFE 与一般聚合物相容性较差,故以 PTFE 为主的共混物很少,并且共混改性

对 PTFE 的抗蠕变性的提高效果不明显。表面改性方法包括高能辐射接枝、等离子处理技术、离子注入等^[8-10],这些方法对工艺精确性要求高,且不可控因素和变量较多,改性后未能降低 PTFE 内部分子链间独立性。填充改性其填料可分为无机、有机、金属和纳米填料四大类^[11-12],填充物均匀分散在 PTFE 基体后,可以降低 PTFE 分子链间的独立性,约束分子链间的相对移动,这对于提高 PTFE 的抗蠕变性有重要意义,所以选择填充改性 PTFE。 MoS_2 是亲水性物质,与 PTFE 的粘结效果差^[13],故 MoS_2 粉末

通讯作者:李朋辉,硕士,主要从事聚四氟乙烯改性研究 E-mail: 1505654643@qq.com

收稿日期:2019-01-08

引用格式:李朋辉,侯根良,毕松,等.二硫化钼填充 PTFE 蠕变性能[J].工程塑料应用,2019,47(3):116-119.

Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, et al. Creep properties of PTFE filled with MoS_2 [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):116-119.

能够充斥 PTFE 基体,降低 PTFE 分子链独立性,所以选取高纯度、小粒径的 MoS_2 粉末填充 PTFE,测试复合材料的抗蠕变性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE : CGM-021,中蓝晨光化工厂;

MoS_2 : 纯度 > 99.5%,粒径 < 2 μm ,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

分析天平: CPA225D 型,德国 Sartorius 公司;

电鼓风干燥箱: 101-1 型,北京永兴科伟有限公司;

高速多功能混合机: LFP-800T 型,浙江红太阳机电公司;

箱式烧结炉: SX12-10 型,上海实验电炉厂;

电子万能试验机: WDW-100 型,西安力创技术公司。

1.3 试样制备

PTFE 和 MoS_2 干燥后通过高速搅拌机混合,PTFE、 MoS_2 /PTFE 复合材料压制压力分别为 27.5 MPa 和 50 MPa,烧结温度为 370 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 16 h。试样配比见表 1。

表 1 材料配比表

编号	填充物	MoS_2 / %	PTFE / %
1 [#]	PTFE	0	100
2 [#]	MoS_2	5	95
3 [#]	MoS_2	10	90
4 [#]	MoS_2	15	85
5 [#]	MoS_2	20	80

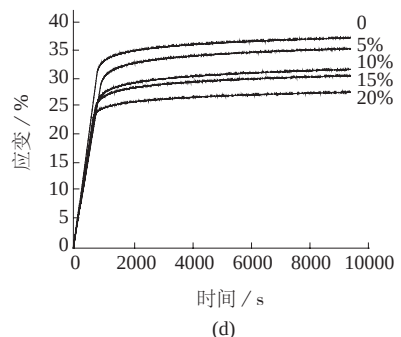
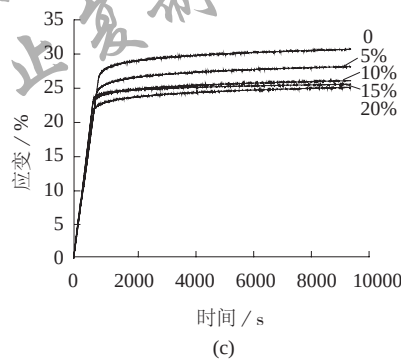
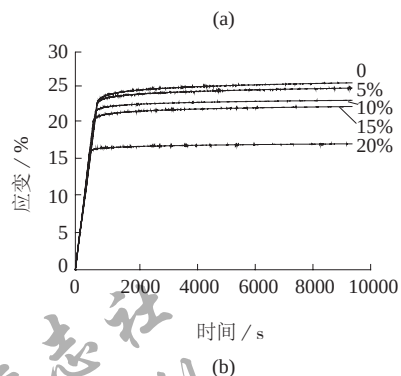
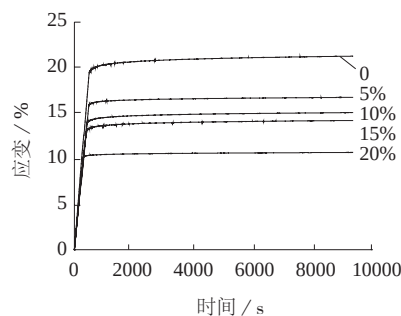
1.4 性能测试

在电子万能试验机上进行压缩试验,蠕变时间: 3.5 h,载荷设定: 8, 12, 16, 20 MPa。

2 结果与讨论

2.1 应变-时间曲线

图 1 为 MoS_2 /PTFE 复合材料应变-时间关系图。由图 1 可以看出,同一载荷作用下,试样应变量随着 MoS_2 填充量的增大而减小;同一 MoS_2 填充量下,试样应变量随载荷的增大而增大。材料应变随时间变化具有双线性特征,压缩试验前期应变量线性增加,应变量增速在 2.176%/min 左右,载荷作用 20 min 后应变量增速急剧降低,降到 0.014%/min 时,增速趋于稳定,试样应变量以 0.014%/min 的增速线性增加。



载荷: a—8 MPa; b—12 MPa; c—16 MPa; d—20 MPa

图 1 材料应变-时间关系图

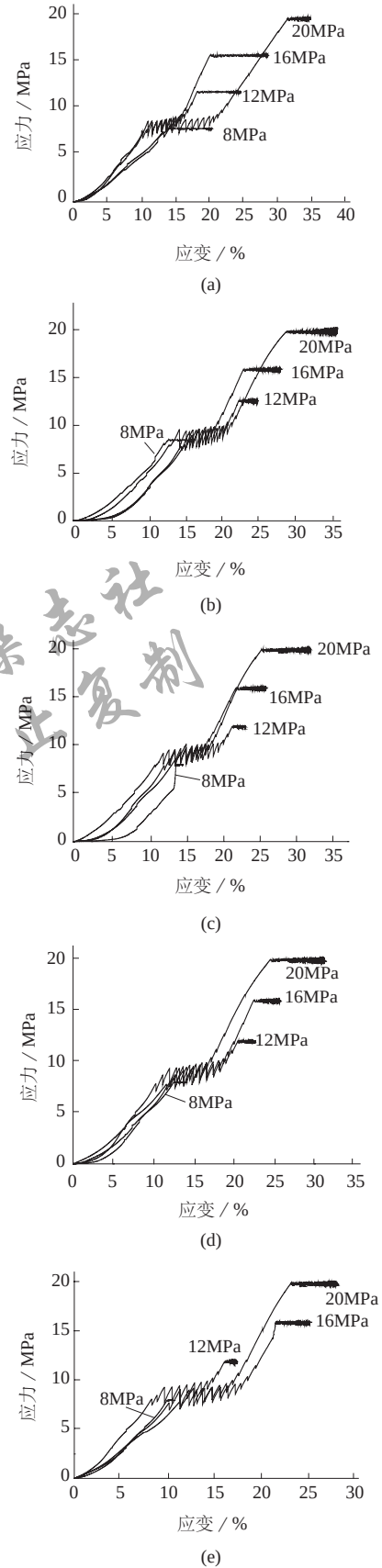
材料试样弹性变化服从虎克定理,故在压缩蠕变实验前期,随着应力的增大,应变呈线性增加。初期应变速率基本一致与 PTFE 分子链上各键键角在载荷的作用下在平衡位置振动有关,与 MoS_2 填充与否无关。应变增速出现急剧减缓是因为屈服阶

段 MoS_2 削弱了链段运动。PTFE 无定型区域中分子链链段运动相对自由,键长、键角运动活跃,PTFE 受到外界载荷作用时的形变基本上都是发生在无定型区域中的^[14]。 MoS_2 填充到 PTFE 中,由于 MoS_2 与 PTFE 融合性一般,故散落在 PTFE 基体中充当刚硬支撑点,表现出“物理交联”作用,使得施加载荷过程中,散落在无定型区域中的 MoS_2 能够对负荷起到优先承载,某条分子链受到应力作用时 MoS_2 刚性支撑颗粒可向各个方向传递载荷,一定程度上削弱了应力方向的大面积带状滑移,同时,这些刚性颗粒的填充能够限制 PTFE 分子链的活跃的链段运动,宏观表现为应变量的减小。这种限制作用随 MoS_2 填充量的增大而增大,故同一恒定载荷作用下,随着 MoS_2 填充量的增大,复合材料的应变是逐渐减小的。 MoS_2 填充降低 PTFE 应变量的作用机制为物理交联限制 PTFE 链段运动。

2.2 应力-应变曲线

图 2 为 PTFE 材料及在不同 MoS_2 填充量时在不同载荷下的应力-应变曲线,由图 2 可以看出,试样应变随载荷变化规律表现出四个阶段。第一阶段:线性变化,这与 PTFE 分子链上键长、键角振动有关;第二阶段:屈服,在载荷达到 8 MPa 左右时试样出现屈服,且在应变、载荷值剧烈振荡的这一阶段“锯齿状”区域的宽度、高度大致相似。第三阶段:线性增加,继续增大载荷,应变线性增加。第四阶段:蠕变,达到载荷设定值后,随着时间延续,试样表现出明显的普弹形变。

由图 2 还可以看出,在 12, 16, 20 MPa 载荷作用下,所有试样应力-应变曲线均表现出“近似线性-屈服-近似线性-普弹形变”的特征, MoS_2 填充质量分数的大小不影响这一总体规律,这一规律很可能是由 PTFE 材料独特的分子结构所决定的。对比不同载荷下同一填充量的材料的应力应变曲线发现,在应变随应力第二次近似线性增加阶段,设定载荷越大,线性阶段的宽度和高度越大,可以预见设定更高载荷则线性宽度和高度会继续增大,试样的弹性变形表现的更加明显。载荷达到设定值后,随着时间的延续,试样应变继续增大,这一阶段直观地观察到试样的蠕变行为。压缩试验时间设定为 3.5 小时,时间相对较短,所以当试验结束时试样能保持完整的片状,试样没发生断裂。



MoS₂ 含量: a—0; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 2 材料应力-应变关系图

2.3 回复性能

图3为材料在蠕变试验结束静置48 h后的回弹率变化规律。

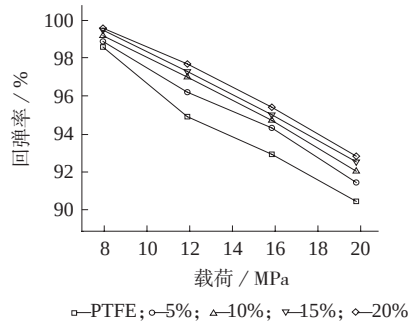


图3 材料回弹率变化规律图

由图3可以看出,同一填充含量的试样,其回弹率随着载荷的增大而逐渐减小;同一载荷作用后,试样回弹率随填充量的增大而增大。 MoS_2 填充能够提高PTFE材料的回弹率,在各载荷作用后,填充 MoS_2 的试样回弹率均大于纯PTFE。8 MPa载荷作用后, MoS_2 填充的试样的回弹率均在98.5%以上,大于8 MPa的载荷作用后,试样的回弹率出现明显的减小,20 MPa载荷作用后, MoS_2 填充的试样的回弹率降至93.5%左右。

MoS_2 填充到PTFE中充当体系的刚硬支撑点,类似于“物理交联”,这些刚硬支撑点一方面可以承载载荷、均匀传递载荷,另一方面可以限制PTFE分子链的链段运动,这种限制作用随 MoS_2 填充量的增大而增大,故同一恒定载荷作用下,随着 MoS_2 填充量的增大,复合材料的回弹率是逐渐增大的。 MoS_2 是通过物理交联限制PTFE链段运动来提高试样抵抗塑性变形的能力。

3 结论

(1) 材料应变随时间变化具有双线性特征,压缩初期应变量线性增加,应变量增速为1.72%/min,压缩试验后期应变量线性增加,增速很小。

(2) 试样应变量随载荷变化规律表现为:线性增加—屈服—线性增加—蠕变。

(3) MoS_2 通过物理交联限制PTFE链段运动提高PTFE材料的回弹率。

参考文献

- [1] 陈碧波. 聚四氟乙烯蠕变性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
Chen Bibo. Study on the creep properties of PTFE [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [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.
- [3] Kolska Z, Reznickova A, Hnatowicz V, et al. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization [J]. Vacuum, 2012, 86(6):643–647.
- [4] Murali K P, Rajesh S, Prakash O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8):1179–1185.
- [5] 郑振超, 寇开昌, 张冬娜, 等. 聚四氟乙烯/聚苯酯共混物的蠕变及结晶性能研究 [J]. 中国塑料, 2013, 27(7):52–56.
Zheng Zhenchao, Kou Kaichang, Zhang Dongna, et al. Study on creep behavior and crystallization of POB filled PTFE blends [J]. China Plastics, 2013, 27(7):52–56.
- [6] Thomas S, Raman S, Mohanan P, et al. Effect of coupling agent on the thermal and dielectric properties of PTFE / $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ composites [J]. Composites part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9):1148–1155.
- [7] Das A, Hayvacı H T, Tiwari M K, et al. Superhydrophobic and conductive carbon nanofiber / PTFE composite coatings for EMI shielding [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 353(1):311–315.
- [8] Jun T, Qunji X. Surface modification of PTFE by 60Co γ -ray irradiation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 69(3):435–441.
- [9] Zheng Z, Kou K, Zhang D, et al. Research progress on surface modification of PTFE [J]. Engineering Plastics Application, 2013, 29(1):137–142.
- [10] Khatipov S A, Serov S A, Sadovskaya N V, et al. Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation [J]. Radiation Physics & Chemistry, 2012, 81(3):256–263.
- [11] Unal H. An approach to friction and properties of polytetrafluoroethylene composite [J]. Materials & Design, 2006, 27:694–699.
- [12] Sleptsova S A, Okhlopko A A, Kapitonova I V, et al. Spectroscopic study of tribooxidation processes in modified PTFE [J]. Journal of Friction and Wear, 2016, 37(2):129–135.
- [13] 林启权, 毛波, 董文正, 等. 二硫化钼与二硫化钨填充改性聚四氟乙烯的摩擦学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(11):51–56.
Lin Qiquan, Mao Bo, Dong Wenzheng, et al. Tribological behaviour of polytetrafluoroethylene composites modified with molybdenum disulfide and tungsten disulfide [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(11):51–56.
- [14] 陈碧波, 余志伟. 石英粉填充聚四氟乙烯复合材料的蠕变性能 [J]. 润滑与密封, 2011, 36(10):57–61.
Chen Bibo, Yu Zhiwei. Study on creep properties of PTFE composites filled with quartz powder [J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(10):57–61.