

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.016

密封用 PTFE 复合材料的压缩蠕变性能

叶素娟¹, 禹权², 李国一¹, 范清¹, 王勇¹, 谭锋¹, 黄兴¹

(1. 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; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510670)

摘要: 采用碳粉/石墨、青铜粉、玻璃纤维 (GF)、碳纤维 (CF)、聚苯酯 (POB) 等改性材料改性聚四氟乙烯 (PTFE), 通过冷压、烧结的方式制得改性 PTFE 复合材料, 研究了载荷、温度等环境条件对不同改性 PTFE 复合材料压缩蠕变的影响, 通过退火进一步改善复合材料的抗蠕变性能, 研究了退火温度对复合材料压缩蠕变及力学和摩擦磨损性能的影响。结果表明, 各改性材料均能降低 PTFE 的压缩蠕变量, 其中碳粉/石墨改性的 PTFE 复合材料压缩蠕变量最小, 其次为青铜粉改性的复合材料, 其余依次为 GF、POB 和 CF 改性的复合材料; 改性 PTFE 复合材料的压缩蠕变量随着载荷和温度的增加明显增大, 碳粉/石墨改性的 PTFE 复合材料蠕变受载荷增加的影响最小, 且高温 (150℃) 下的压缩蠕变量最小。在 150~300℃ 下对改性 PTFE 复合材料进行退火处理, 可使其压缩蠕变量减少 20%~40%, 最佳的退火温度为 300℃, 在此温度下进行退火对复合材料力学和摩擦磨损性能影响不大。

关键词: 聚四氟乙烯; 复合材料; 压缩蠕变; 密封

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0088-05

Research on Compressive Creep Properties of PTFE Composites Used for Sealing

Ye Sujuan¹, Yu Quan², Li Guoyi¹, Fan Qing¹, Wang Yong¹, Tan Feng¹, Huang Xing¹

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co. Ltd., National Engineering Research Center of Rubber and Plastic Sealing, Guangzhou 510700, China; 2. Kingfa Sci. & Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510670, China)

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) was modified by modified materials including bronze powder, carbon powder/graphite, glass fiber (GF), carbon fiber (CF) and polyphenyl ester (POB), then modified PTFE composites were prepared by cold pressing and sintering. Effects of environment conditions such as load and temperature on the compression creep of the modified PTFE composites were investigated. The creep resistance of the composites were further modified by annealing and the influences of the annealing temperature on the compression creep, mechanical properties, friction and wear properties of the composites were studied. The results show that, each modified material can reduce the compression creep value of PTFE, the carbon powder/graphite modified PTFE composite has the lowest compression creep value, next is bronze powder modified composite, followed in turn by GF, POB, CF modified composites. The compressive creep values of these modified composites increase obviously with the increase of load and temperature. The creep of the carbon powder/graphite modified PTFE composite is least affected by the load increasing and the compressive creep value under high temperature (150℃) is minimum. The annealing treatment at 150–300℃ for the modified composites can reduce the compressive creep value by 20%–40% and the optimum annealing temperature is 300℃. The annealing treatment at 300℃ has little effects on the mechanical, friction and wear properties of the modified composites.

Keywords: polytetrafluoroethylene; composite; compressive creep; seal

材料在受到长期载荷时均会发生不同程度的变形, 与金属、陶瓷材料相比, 塑料材料的变形更为严重。多数金属材料的变形一般是在高温时比较明显, 但塑料材料在常温时的受压变形就较为明显。

蠕变是指在一定的温度和恒定压力作用下, 材料的形变随时间的增加而增大的现象。蠕变主要分为拉伸蠕变和压缩蠕变, 密封件工作时受压力影响, 属于压缩蠕变。

基金项目: 中国机械工业集团项目 (SINOMAST-ZDZX-2018-05)

通讯作者: 叶素娟, 工学博士, 主要从事橡塑密封复合材料研发工作 E-mail: yesujuan100@163.com

收稿日期: 2018-11-29

引用格式: 叶素娟, 禹权, 李国一, 等. 密封用 PTFE 复合材料的压缩蠕变性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2): 88–92.

Ye Sujuan, Yu Quan, Li Guoyi, et al. Research on compressive creep properties of PTFE composites used for sealing[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 88–92.

聚四氟乙烯 (PTFE) 经常作为往复液压密封件使用,由于其长期处于承载条件下,故产生的压缩蠕变会引起尺寸的变化,发生密封件根部挤压损坏现象,在密封系统中影响密封性能。压缩蠕变和磨损均会引起 PTFE 材料尺寸的变化,但是压缩蠕变引起尺寸的变化容易被忽略。

目前,在改性 PTFE 复合材料力学和摩擦磨损性能方面有过较多的报道^[1-2],但有关改性 PTFE 复合材料的蠕变性能研究鲜有报道,仅有少数文献对聚苯酯、短纤维、陶瓷等单一组分改性 PTFE 复合材料的结晶与蠕变性能进行过研究^[3-5]。在实际使用过程中,PTFE 复合材料产品的蠕变受温度、载荷、时间影响较大,另外不同改性材料对 PTFE 复合材料的蠕变也会产生明显的影响。同时,在摩擦过程中由于生热会使 PTFE 复合材料的温度升高,引起蠕变量发生变化,导致摩擦界面接触力发生一定的变化,从而进一步影响复合材料的摩擦磨损性能,因此研究 PTFE 复合材料的蠕变性能有助于探讨摩擦磨损机理。

在中国机械工业集团基金项目及国家重点研发计划“大型风电传动系统关键技术及工业试验平台”子课题“大型风电齿轮箱密封及润滑技术”研究过程中,笔者采用青铜粉、碳粉/石墨、玻璃纤维 (GF)、碳纤维 (CF)、聚苯酯 (POB) 等改性 PTFE,研究了改性材料种类、温度、载荷对改性 PTFE 复合材料压缩蠕变性能的影响,并进一步探讨了退火工艺对复合材料压缩蠕变和力学与摩擦磨损性能的影响,为 PTFE 复合材料压缩蠕变规律研究及 PTFE 复合材料密封件的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE: M-18F, 平均粒径 25~40 μm , 日本大金公司;

青铜粉: 粒径 32 μm , 德国苏伦克金属粉末有限公司;

碳粉: 粒径 48 μm , 硬碳无结晶材料, 上海胶体化工有限公司;

石墨: 粒径 30~40 μm , 上海胶体化工有限公司;

GF: 直径 8~13 μm , 长度 40~100 μm , 南京玻纤院;

CF: 直径 7 μm , 长度 35~70 μm , 青岛远辉复合材料有限公司;

POB: 粒径 20~50 μm , 中昊晨光化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混料机: SHR-5A 型, 张家港市永利机械有限公司;

液压机: PCH-25-PCD 型, 磐石油压工业 (安徽) 有限公司;

烧结炉: FD201 型, 广州上工热工设备有限公司;

车床: CA8240 型, 济南二机床集团有限公司;

万能材料试验机: BTC-ExOPTIC 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

硬度测试仪: Zwick-3117 型, 德国 Zwick/Roell 公司;

摩擦磨损测试机: M-2000 型, 张家口宣化科华试验机制造有限公司。

1.3 试样制备

表 1 为不同改性材料改性 PTFE 复合材料的配方。青铜粉密度为 8.7 g/mm^3 , 属于高密度金属材料, 为避免各种填料密度的影响, 选用相同体积分数的改性材料改性 PTFE。配方中使用的碳粉为硬碳材料, 一般与石墨配合使用可获得良好的性能。

表 1 改性 PTFE 复合材料的配方

试样编号	基体材料	改性材料
A	PTFE (100%)	无
B	PTFE (75%)	青铜粉 (25%)
C	PTFE (75%)	碳粉 (23%) / 石墨 (2%)
D	PTFE (75%)	GF (25%)
E	PTFE (75%)	CF (25%)
F	PTFE (75%)	POB (25%)

注: 表中括号内的百分数为复合材料各组分的体积分数。

PTFE 作为特种工程塑料, 采用类似于粉末冶金方式成型加工。先将实验所需的各个原材料高速混合, 然后将混合好的 PTFE 混合料在 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 停放 24 h 后, 在液压机中进行冷压。PTFE 混合料的压缩比为 4~5, 当压制到 50% 时, 需严格控制压制速度, 保持速度在 5 mm/min 以下, 以保证材料中气体的排出。将冷压制成的 PTFE 坯料放入 360~380 $^\circ\text{C}$ 的烧结炉中高温烧结, 得到改性 PTFE 复合材料, 经机加工制备标准试样。

1.4 测试与表征

(1) 压缩蠕变性能测试。

PTFE 的压缩蠕变测试至今没有统一的测试标准和设备, 一般根据需求自行设计测试工装。采用的压缩蠕变测试设备为广州机械科学研究院有限公

司与深圳三思纵横科技股份有限公司共同开发的专用塑料压缩蠕变仪,配有恒温箱及红外位移传感器,可将蠕变变形数据采集,自动记录在电脑软件中,如图1所示。

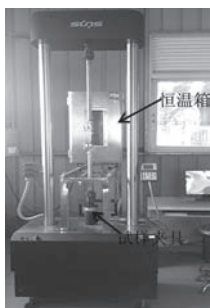


图1 压缩蠕变仪

压缩蠕变测试试样为 $\varnothing 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的实心圆柱样件,图2为试样在压缩蠕变测试时的受压变形示意图,采用式(1)可计算压缩蠕变量。

$$\text{压缩蠕变量} = (P - M) / P \quad (1)$$

式中: P ——试样原始高度, mm;

M ——压缩后试样的高度, mm。

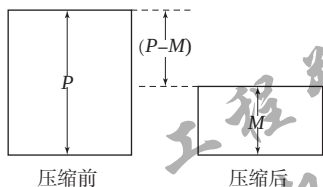


图2 压缩蠕变测试时试样受压变形示意图

为研究温度和载荷对改性PTFE复合材料压缩蠕变性能的影响,分别设定测试温度为室温、 100°C 和 150°C ,以及压缩载荷为3.4, 6.8, 13.8 MPa。室温下试样需要在 23°C 实验室环境中调节24 h后方可测试,高温下PTFE试样需要在恒温箱内调节1 h后方可开始测试。

(2) 力学性能测试。

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试,试样厚度为2 mm,拉伸速率为50 mm/min;

邵氏D硬度按GB/T 531-1999测试。

(3) 摩擦磨损性能测试。

试样无润滑介质条件下摩擦磨损性能按GB 3960-1983测试,试验条件为转速0.42 m/s,压力200 N,干摩擦,时间1 h。

2 结果与讨论

2.1 室温下改性PTFE复合材料的压缩蠕变性能

图3为室温及载荷13.8 MPa下各改性PTFE复合材料试样压缩蠕变量随时间的变化曲线。从图3可看出,PTFE及其复合材料室温下的蠕变属于典

型线性半结晶高聚物的蠕变特征,可分为3个阶段:第1阶段为普弹形变,第2阶段为高弹形变,第3阶段发生了黏性流动,导致不可逆转的形变。PTFE蠕变主要为黏性流动导致的不可逆形变。PTFE及其复合材料蠕变模型可用Maxwell和Kelvin模型串联描述。从图3进一步可知,纯PTFE蠕变量较大,经过改性后,蠕变量均减少,不同改性材料对于其蠕变影响不相同。试样C(碳粉/石墨改性)表现出最小的蠕变量,与纯PTFE相比,其蠕变量下降了近60%;其余试样依照蠕变量从小到大依次为试样B(青铜粉改性)、试样D(GF改性)、试样F(POB改性)、试样E(CF改性)和试样A(纯PTFE)。PTFE复合材料的蠕变受到PTFE基体和改性材料的共同影响,改性材料虽然不影响PTFE主链的链接作用,但是改性材料本身的性质对PTFE聚集态性质有重要影响。碳粉/石墨和青铜粉在PTFE中作为刚性粒子而存在,其阻碍和限制了PTFE的黏性流动,因此PTFE的黏性变形会减少,从而减小了改性PTFE复合材料试样的蠕变量。可以发现,纤维改性的试样D和试样E的压缩蠕变量均高于刚性粒子改性的试样,这可能是因为压缩蠕变与纤维的取向有关:当纤维取向与压力方向一致时,纤维承担大部分的应力,成为控制蠕变量的主要因素^[6];当纤维取向与压力方向不一致时,树脂基体承担大部分的应力,成为控制压缩蠕变的主要因素。冷压烧结时纤维的取向并不一致,其在基体中的分散呈各向异性,因此在一定程度上削弱了纤维的作用,导致蠕变量较高。

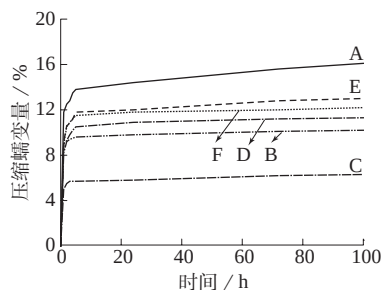


图3 室温下各改性PTFE复合材料试样的蠕变曲线

从图3可知,随着时间的延长,各改性PTFE复合材料的压缩蠕变量基本趋于恒定,因此后续研究采用的压缩蠕变量均是最终恒定时的值。

2.2 载荷对改性PTFE复合材料压缩蠕变的影响

图4为室温下载荷对纯PTFE及其复合材料试样压缩蠕变量的影响。当试样所受到的压缩载荷较小时,一般呈现出线性黏弹性,其蠕变量不应随施加载荷的变化而变化。当施加的载荷较大时,

复合材料的蠕变不能满足线性黏弹性的关系,所施加的载荷对蠕变量有较大的影响。从图4可知,在3.4 MPa载荷下,各试样压缩蠕变量较小;当载荷增加至6.9 MPa时,压缩蠕变量相应增大;增加载荷到13.8 MPa时,压缩蠕变量增大非常显著。其中,试样C(碳粉/石墨改性)的压缩蠕变量随载荷增加而增大的幅度最小,表明其受载荷的影响较小。当载荷较小时,PTFE主要是键长键角发生形变,具有可回复性;当压缩载荷增加时,PTFE分子链容易产生滑移,导致蠕变明显增大。如果PTFE所受到的载荷进一步增加,则PTFE结晶区的分子链也会发生滑移,产生裂纹直至破裂。

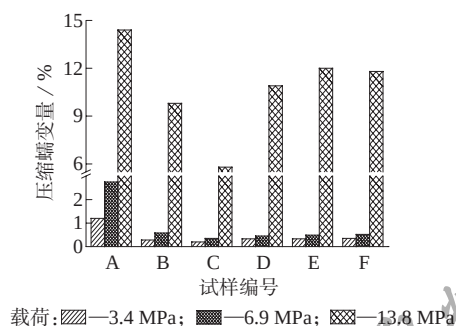


图4 不同载荷下改性PTFE复合材料试样的压缩蠕变量

2.3 温度对改性PTFE复合材料压缩蠕变的影响

考察恒定载荷为13.8 MPa时,温度对各改性PTFE复合材料试样压缩蠕变量的影响,如图5所示。

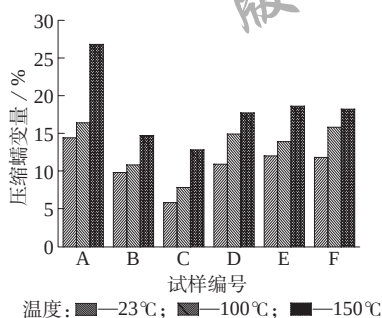


图5 不同温度下改性PTFE复合材料试样的压缩蠕变量

从图5可知,随着温度的升高,各试样的蠕变量明显增大。当温度超过PTFE玻璃化转变温度(120℃)后,试样的蠕变量显著增大。随着温度的升高,PTFE分子热运动活跃,能量和自由体积增大,会导致分子链各运动单元的松弛时间缩短,PTFE蠕变量也会随着温度的升高而增大。与纯PTFE相比,改性PTFE复合材料试样的高温蠕变量较小,且蠕变量增加速率较缓,说明改性材料均可在高温下有效地限制分子链的运动,减少蠕变量。其中试样C(碳粉/石墨改性)在高温下的蠕变量最低,其次

为试样B(青铜粉改性),其余改性试样的高温蠕变量相差不大。

2.4 退火对改性PTFE复合材料性能的影响

(1) 压缩蠕变性能。

上述实验结果表明,PTFE复合材料的蠕变量随着载荷、温度、时间的增加而明显增大,虽然改性材料可在一定程度上降低其蠕变量,但于工程应用而言,蠕变量仍然较大,这不利于材料在长期负荷下的使用。辐射或交联可提高PTFE的抗蠕变性能,但是这些方法也会给材料带来一些缺陷,如辐射处理会引起PTFE分子链不同程度的断裂和降解,同时也会引起材料力学性能的下降。

蠕变更多是与应力相关的性能,退火有利于PTFE分子链内应力的释放,因此,着重研究了退火工艺对改性PTFE复合材料蠕变性能的影响。一般而言,退火温度越高越有利于材料内部应力的释放,故在实验过程中主要以退火温度为变量,将改性PTFE复合材料试样在不同退火温度下保温2 h后自然冷却至室温,测试了不同退火温度下各试样的压缩蠕变量(温度23℃,载荷13.8 MPa),结果如图6所示。

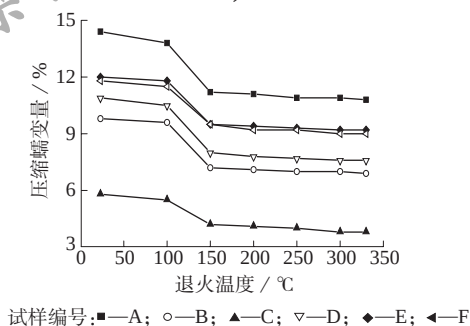


图6 不同退火温度下改性PTFE复合材料试样的压缩蠕变量

从图6可知,退火有利于降低纯PTFE及其复合材料试样的压缩蠕变量,各试样的压缩蠕变量下降了20%~40%,表明退火处理是一种非常有效减少PTFE复合材料压缩蠕变量的方法。随着退火温度的升高,蠕变量呈现先略有降低后明显下降最终趋于稳定的变化趋势。当退火温度低于100℃时,蠕变量仅略有下降;退火温度从100℃升至150℃时,蠕变量有一个明显的下降,这是因为PTFE的玻璃化转变温度为120℃,退火温度高于此温度时,分子链运动变得活跃,有利于应力释放;当退火温度超过150℃后,蠕变量下降的速度减缓;当退火温度达到300℃后,蠕变量基本保持不变。

(2) 力学和摩擦磨损性能。

表2和表3分别为300℃退火温度下退火前后

PTFE 复合材料试样的力学和摩擦磨损性能。从表 2 可知,退火处理对纯 PTFE 及其复合材料试样的力学性能基本没有影响。实验所使用的退火温度低于 PTFE 熔融温度 (327℃),因此对于 PTFE 树脂而言,并未引起重新熔结,故力学性能未发生变化。从表 3 可知,各试样的摩擦系数和磨损率在退火前后变化不大。改性 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能主要与改性材料的种类相关^[7-9],且其摩擦系数与摩擦副、压力、速度等外界因素直接相关^[10-11],300℃下的退火只是释放了材料的内部应力,不会引起材料热力学结晶的变化,因而对 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能影响较小。可以看出,300℃是改性 PTFE 复合材料较为适宜的退火温度,在此条件下,材料的压缩蠕变量进一步降低到更低的水平,且力学性能和摩擦磨损性能不受影响。

表 2 退火前后改性 PTFE 复合材料试样的力学性能

试样 编号	拉伸强度 /MPa		断裂伸长率 /%		邵氏 D 硬度	
	退火前	退火后	退火前	退火后	退火前	退火后
A	36.5	36.0	400	380	57	58
B	25.4	25.0	300	290	63	63
C	15.0	15.2	130	120	67	67
D	22.3	22.0	300	280	64	63
E	23.8	24.1	250	240	63	63
F	22.6	22.8	260	250	62	63

表 3 退火前后改性 PTFE 复合材料试样的摩擦磨损性能

试样 编号	摩擦系数		磨损率 / $[10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$	
	退火前	退火后	退火前	退火后
A	0.166	0.168	54.03	53.88
B	0.212	0.213	2.80	2.82
C	0.176	0.177	2.10	2.18
D	0.221	0.222	2.67	2.60
E	0.205	0.206	1.90	1.98
F	0.185	0.186	3.64	3.71

3 结论

(1) 青铜粉,碳粉 / 石墨, GF, CF 及 POB 等改性材料均能明显减少 PTFE 的压缩蠕变量。其中,碳粉 / 石墨改性的 PTFE 复合材料压缩蠕变量最低,青铜粉改性的复合材料次之,其余依次为 GF, POB 及 CF 改性的复合材料。

(2) 纯 PTFE 及其复合材料的压缩蠕变量均随着载荷的增加和温度的升高而变大。其中,碳粉 / 石墨改性的 PTFE 复合材料压缩蠕变量受载荷增加的影响最小,且其高温下的压缩蠕变量最低。

(3) 退火处理可有效地减少纯 PTFE 及其复合材料的压缩蠕变量,减少幅度为 20%~40%;最佳的退火温度为 300℃,在此温度下进行退火对纯 PTFE 及其复合材料的力学性能、摩擦系数和磨损率基本没有影响。

参考文献

- [1] Ye Sujuan, Zeng Xingrong. Tribological properties of PTFE and PTFE composites at different temperatures[J]. Tribology Transactions, 2014, 57(3):382-386.
- [2] Ye Sujuan, Zeng Xingrong, Tan Feng, et al. Research on the tribological performance of Cr_2O_3 filled with bronze-based PTFE composites[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(22):1-8.
- [3] 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.
- [4] 阚松,陈晔. 短纤维增强 PTFE 密封复合材料的蠕变松弛模型 [J]. 润滑与密封, 2012, 37(9):82-86.
Kan Song, Chen Ye. Creep relaxation model of PTFE sealing composite materials enhanced by short fiber[J]. Lubrication Engineering, 2012, 37(9):82-86.
- [5] 李朋辉,侯根良,毕松,等. 碳纳米管填充 PTFE 复合材料蠕变性能 [J]. 塑料工业, 2018, 46(6):73-77.
Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, et al. Creep properties of PTFE composites filled with CNTs[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(6):73-77.
- [6] 刘鹏飞,赵启林,王景全. 树脂基复合材料蠕变性能研究进展 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2013(3):109-119.
Liu Pengfei, Zhao Qilin, Wang Jingquan. Process in research of the creep behavior of resin composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013(3):109-119.
- [7] 马伟强,侯根良,苏勋家,等. 玻璃纤维填充改性 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(9):33-37.
Ma Weiqiang, Hou Genliang, Su Xunjia, et al. Friction and wear properties of GF doped PTFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):33-37.
- [8] 米翔,龚俊,曹文翰,等. 纳米 SiC 与 PI 填充改性 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 材料导报, 2017, 31(18):102-108.
Mi Xiang, Gong Jun, Cao Wenhan, et al. Tribological behavior of nano-SiC / PI reinforced PTFE composites[J]. Materials Review, 2017, 31(18):102-108.
- [9] 李志迎,姜兆辉,孙航,等. PTFE 复合材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(9):7-9.
Li Zhiying, Jiang Zhaohui, Sun Hang, et al. Research progress of PTFE composite[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(9):7-9.
- [10] 索军营,闵雅兰,潘剑锋,等. 针状硅灰石填充 PTFE 密封材料的性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8):12-17.
Suo Junying, Min Yalan, Pan Jianfeng, et al. Performance of acicular wollastonite filled PTFE sealing materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8):12-17.
- [11] Ye Sujuan, Yu Quan, Li Kunquan, et al. The tribological and sealing properties of PFA composites[J]. International Journal of Polymer Science, 2018.doi:10.1155 / 2018 / 2302407.