

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.023

碳纳米管改性 PTFE 复合材料摩擦磨损性能

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:以强酸氧化后不同含量的碳纳米管(CNTs)为填料制备了聚四氟乙烯(PTFE)/CNTs复合材料,研究其摩擦磨损情况。结果表明:CNTs填充质量分数为0,1%,3%,5%,7%时,PTFE/CNTs复合材料的摩擦系数随转速的增大而增大;20,40,60,80 r/min转速下,复合材料摩擦系数随碳纳米管填充质量分数的增加先增大后减小,当填充量为5%时,各转速下的摩擦系数均达到最大值。三维视频显微镜观察样品的表面磨痕深度并计算试样平均体积磨损率,发现填充CNTs可显著降低复合材料体积磨损率,当填充量大于5%后,复合材料体积磨损率增大。扫描电子显微镜观察发现:CNTs质量分数小于5%时,CNTs有效抑制PTFE的犁削,这种抑制作用随CNTs质量分数增大而增大,当质量分数为7%时,PTFE/CNTs复合材料犁削加剧,其原因为CNTs发生团聚,对PTFE分子链的约束作用弱化,使得分子链被拉出结晶区域。

关键词:聚四氟乙烯;碳纳米管;复合材料;摩擦;磨损

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0108-05

Friction and Wear Properties of PTFE Composites Filled with CNTs

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

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

Abstract: The friction and wear properties of polytetrafluoroethylene (PTFE) composites filled with carbon nanotubes (CNTs) which has been oxidized by strong acid were investigated. The results indicate that the friction coefficient of the PTFE composites are increased with increasing speed at the 0, 1%, 3%, 5% and 7% quality of CNTs, the friction coefficient are first increased and then decreased with increasing CNTs at the speed of 20, 40, 60, 80 r/min. The friction coefficient of the PTFE composites are maximal when the mass fraction of CNTs is 5%. Observing the depth of wear scar of the as-prepared samples by 3D video microscope and calculating average volume wear rate of the composites indicate that the volume wear rate are significantly reduced after CNTs filled, but the average volume wear rate are increased when the mass fraction of CNTs has been greater than 5%. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of PTFE and CNTs / PTFE composites indicate that CNTs dramatically retard the destruction of the structures of PTFE when the mass fraction of CNTs has been less than 5%, and this inhibitory action are increased with increasing the quality of CNTs, but the ploughing is gradually exacerbated when the mass fraction of CNTs is 7%, the reason of this phenomenon is the reunion of CNTs, which cause decreasing of inhibitory action and molecule chains have been pulled out crystalline region.

Keywords: polytetrafluoroethylene; carbon nanotube; composite; friction; wear

聚四氟乙烯(PTFE)具有独特的全氟碳结构,无支链、线性、晶体中呈现螺旋构象^[1],这种特殊的结构使PTFE具有优异的化学稳定性、耐高低温、不黏性^[2-3],因而广泛应用于石油化工、纺织印染、航空航天等领域,但其耐磨性差又使其适用范围受到一定的限制,所以,通过填充合适材料改性PTFE提高其

耐磨性成为一项重要的研究内容^[4]。

碳纳米管(CNTs)是Iijima于1991年在借助高分辨透射电子显微镜(HRTEM)进行石墨电弧设备产生的球状碳分子研究时意外发现的。CNTs主要由呈六边形排列的碳原子层(其本质为石墨烯层)构成单层、数层到数十层的同轴圆筒,管子两端基本

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:2018-02-28

引用格式:李朋辉,侯根良,毕松,等.碳纳米管改性PTFE复合材料摩擦磨损性能[J].工程塑料应用,2018,46(5):108-112.

Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, et al. Friction and wear properties of PTFE composites filled with CNTs[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 108-112.

上都封口。

CNTs 的纳米级尺寸为填充改性奠定了基础条件。一般认为,纳米填料的尺寸对复合材料耐磨性能的影响是直接的、关键的^[5]。夏军宝等^[6]采用 CNTs 改性 PTFE,结果表明: CNTs 最佳体积分数为 15%~20%,此时磨损率仅为纯 PTFE 的 1/240~1/290。何春霞等的研究表明 CNTs 的填充可使 PTFE 的犁削和黏着磨损得到较明显地抑制^[7]。Meinche、Chang 等对 CNTs 填充 PTFE 的复合材料的力学特性和磨损机理进行了研究^[8-9]。关于 CNTs 含量对 PTFE/CNTs 复合材料摩擦系数影响的探讨也有两种截然不同的结果:文献[10]指出添加 CNTs 减小复合材料的摩擦系数,提高了耐磨性。文献[11]的研究结果显示 CNTs 的增添增大了摩擦系数、提高了耐磨性。

需要指出的是 CNTs 因其特殊的结构造成其具有较大的比表面积,理论计算表明碳纳米管的比表面积可在 50~1315 m²/g 变化^[12],在 PTFE 基体中极易发生团聚,碳纳米管的团聚形态往往会直接影响到复合材料的性能测试数据的真实性、客观性,进而对实验结论产生影响^[13]。笔者选用 CNTs 作为增强相材料,前期先用强酸氧化法截断 CNTs,而后填充进 PTFE,以 5A06 铝合金为对磨件材料,研究复合材料的摩擦磨损性能。

1 试验部分

1.1 主要原材料

PTFE: 悬浮, CGM-021, 中蓝晨光化工厂;

多壁碳纳米管: OD 8~15 nm, 长度 0.5~2 μm, 纯度>95%, 南京先丰纳米材料科技有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 上海化学试剂有限公司;

双氧水: 30%, 西安东儒化工有限公司;

浓硫酸: 95%~98%, 北京化工厂;

浓硝酸: 65%~68%, 四川西陇化工有限公司;

萘钠溶液: 中蓝晨光化工研究院;

胶黏剂: DG-3S, 中蓝晨光化工研究院;

丙酮: 分析纯, 成都化学试剂厂;

5A06 铝合金: 西南铝业(集团)有限责任公司。

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, 北京永兴科伟技术有限公司;

真空抽滤泵: FY-1H-N 型, 浙江飞越机电有限公司;

高速多功能混合机: LFP-800T 型, 浙江红太阳机电公司;

电子万能试验机: WDW-100 型, 西安利创技术有限公司;

箱式烧结炉: SX12-10 型, 上海实验电炉厂;

精密切割机: SYJ-200 型, 沈阳科晶自动化设备公司;

万能摩擦磨损试验机: MMW-1A 型, 济南益华技术有限公司;

三维视频显微镜: KH-7700 型, 日本 HIROX 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): VEGA3 型, 捷克 TESCAN 公司。

1.3 试样制备

强酸氧化处理 CNTs。利用双氧水对 CNTs 氧化, 去除 CNTs 中所含的少量杂质, 并通过双氧水的氧化作用初步降低其表面能, 而后进行混酸处理。浓硝酸和浓硫酸按体积比 1:3 在烧杯中混合, CNTs 和混酸的配比按 1 g/8 mL。将含 CNTs 和强酸的混合物超声处理 3 h 后以 7 倍体积的去离子水缓慢稀释混合液, 而后将溶液真空抽滤, 并用去离子水反复清洗至中性, 将清洗后的 CNTs 放入 110℃ 真空干燥箱中干燥 24 h 至恒重, 得到混酸处理后的 CNTs。

采用冷压烧结成型法制备 PTFE 复合材料。先将 PTFE 置于 110℃ 电鼓风干燥箱中干燥 24 h 后随箱冷却, 过 200 目筛处理。CNTs 按质量分数分别为 1%, 3%, 5%, 7% 的比例称量, 过筛处理的 PTFE 与称量好的 CNTs 通过高速混合机干法混合, 54 MPa 下冷压成型。而后在马弗炉中 370℃ 烧结 15 h 后随炉冷却制得烧结后试样。用金刚石切割机将烧结后试样切割成厚约 1 mm 的圆形片状试样, 经氟塑料表面处理剂表面活化后与氯丁橡胶板通过胶黏剂黏合成最终试验样品。

1.4 性能测试

(1) 摩擦系数。

测试依据 ASTM D3702-1994, 在万能摩擦磨损试验机上试验。小止推圈材料为 5A06 铝合金。试验机转速为 20, 40, 60, 80 r/min, 载荷为 0.8 MPa, 在室温下干摩擦 60 min。

(2) 体积磨损率。

测试对象为摩擦系数测试结束后的试样磨损面, 采用三维视频显微镜采集数据, 采集 12 个不同点位磨痕深度测量值, 求其均值 d 。体积磨损率按

如下公式计算:

$$K = \Delta V / (PL) \quad (1)$$

式中, K : 体积磨损率, $\text{mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$; ΔV : 磨损体积, mm^3 ; P : 载荷, N ; L : 总摩擦行程, m 。

$$\Delta V = \pi d(R^2 - r^2) \quad (2)$$

式中, r 和 R 分别为小止推圈的内、外半径, mm ; 此试验中 $r=7.5 \text{ mm}$, $R=12.5 \text{ mm}$ 。

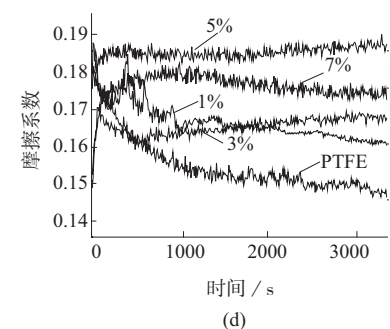
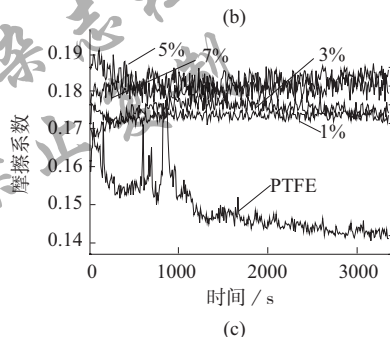
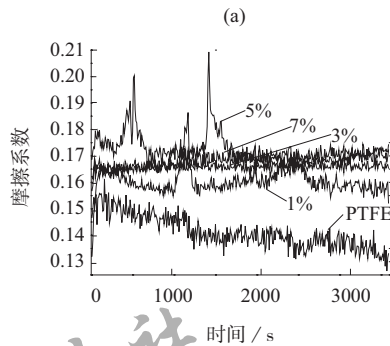
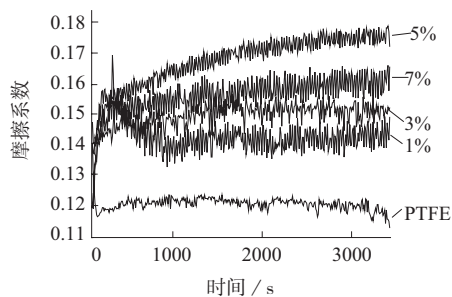
(3) SEM 分析。

先对试样磨损面先进行喷金处理, 然后进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 CNTs 对复合材料摩擦系数的影响

图 1 为不同试验机转速下 PTFE/CNTs 复合材料的摩擦系数随 CNTs 填充量的变化。从图 1 可以看出, 同一转速下, 复合材料的摩擦系数随 CNTs 质量分数的增大呈现先增大后减小的特点, 5% CNTs 质量分数下, 各转速条件下复合材料的摩擦系数均达到最大值, 较纯 PTFE 材料增大 20% 以上, 当 CNTs 质量分数为 7% 时, 各转速下复合材料的摩擦系数均有降低。造成复合材料摩擦系数增大的主要原因为高硬度、纤维化的 CNTs 在烧结过程中能够更紧密地缠绕在 PTFE 晶系中增强聚合物材料纤维韧性。碳纳米管具有极高的强度和极大的长径比, 是一种高度纤维化的功能材料, 将其掺入聚合物材料中有促使聚合物分子链纤维化的倾向, 增强聚合物材料纤维韧性^[14]。在摩擦过程中, 摩擦副接触面上有较多的 CNTs 与铝合金接触, 接触面积随 CNTs 质量分数的增大而增大。相对运动时, CNTs 紧密的缠绕增强了聚合物材料纤维韧性, 约束了 PTFE 进入摩擦界面形成转移膜的能力, 反而是部分微凸起的 CNTs 与铝合金环相互作用, 造成摩擦初期摩擦系数随时间剧烈震荡, 随着时间延长, 部分凸起的 CNTs 脱离 PTFE 基体进入摩擦界面, 与被撕裂的 PTFE 在力的作用下形成磨屑, 形成的磨屑一段时间后脱离了摩擦界面, 此时又有新的磨屑生成, 进入摩擦界面, 阻碍摩擦副的相对运动。CNTs 质量分数越大, 这种相互阻碍作用就越大, 摩擦程度也就越剧烈, 直接造成摩擦系数的增大^[15]。当 CNTs 质量分数为 7% 时, 摩擦系数减小, 其原因是 CNTs 发生团聚。CNTs 具有极大的比表面积, 极易发生团聚^[16]。经过强酸处理后的 CNTs, 其破坏位置会形成羧基、羟基等官能团, 官能团的存在使得 CNTs 表面的负电荷量增加, 故断裂的 CNTs 之间存在一定的静



a—20 r/min; b—40 r/min; c—60 r/min; d—80 r/min

图 1 不同试验机转速下 PTFE/CNTs 复合材料的摩擦系数

电排斥力, 使得 CNTs 之间相互作用不易形成较大的团聚^[17]。但这种相互作用在 CNTs 含量较低时比较突出, 有助于 CNTs 在 PTFE 基体中的分散, 较多的 CNTs 时, 分子间作用力占据主导地位, CNTs 团聚现象开始突出, 这直接导致 CNTs 不能广泛、有效地缠绕 PTFE, 较多的被犁削的 PTFE 在摩擦界面形成转移膜, 导致摩擦系数出现一定程度的降低。

2.2 CNTs 对复合材料体积磨损率的影响

图 2 为 PTFE/CNTs 复合材料的体积磨损率

变化规律。由图 2 观察到纯 PTFE 体积磨损率较 CNTs 填充普遍较大,并且体积磨损率随着转速增大而逐步增大,造成这一结果的原因是 PTFE 分子链刚性大。PTFE 分子链无支链、无极性基团、分子链呈螺旋型结构,使得分子链间基本上无缠结,链与链相对独立,故 PTFE 分子链表现出较大的刚性,外力作用时,分子链由于没有其他物质粒子的缠结、包覆,很容易被拉出结晶区。被剥离的分子链又因其极低的表面能与铝合金表面界面粘合效果差而不能较好附着,转速越大,单位时间内被剥离的分子链就越多,磨损也就越剧烈。填充 CNTs 后,复合材料的磨损率显著降低。同一转速下,随着 CNTs 质量分数增大,复合材料的体积磨损率先减小后增大。体积磨损率减小的原因一是 CNTs 颗粒能够对负荷起到优先承载的作用,使得复合材料在较高载荷作用下能够有效的抵抗塑性变形;二是部分 CNTs 颗粒处于摩擦界面上,在分散较为均匀的情况下能产生强的界面相互作用。摩擦试验结束时观察到铝合金表面较强附着的转移膜,这部分转移膜充当摩擦的转换媒介,使得原本由铝合金和试样的摩擦转换成转移膜和试样的摩擦^[18],这就极大地保护了 PTFE 分子链被大范围剥离,使得磨损量得到明显降低。当 CNTs 在基体中发生团聚时,摩擦界面上硬质微粒数量较少,被犁削的 PTFE 在摩擦界面形成的转移膜的附着能力较弱,不能有效阻止 PTFE 向对偶表面转移,这是 7% 质量分数时复合材料体积磨损率增大的原因。

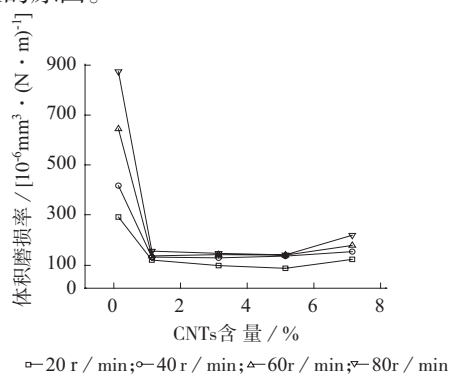
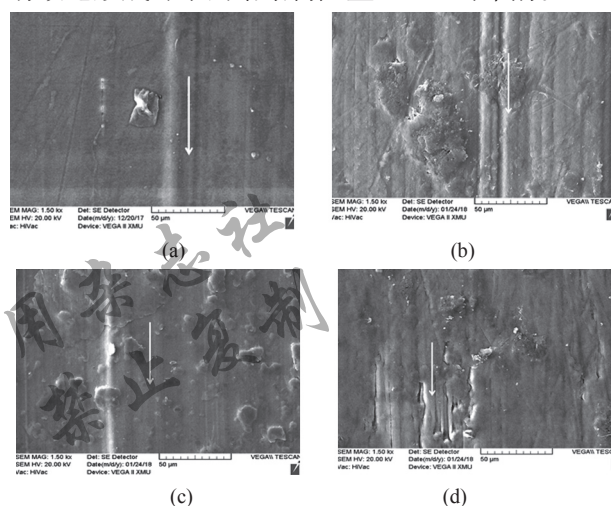


图 2 碳纳米管 /PTFE 复合材料的体积磨损率变化规律图

2.3 复合材料磨损表面 SEM 分析

为说明 CNTs 对 PTFE 基复合材料摩擦磨损行为的影响,图 3 示出了 80 r/min 转速下复合材料磨损表面 SEM 形貌图。由图 3 可以看出,纯 PTFE 材料犁沟宽度较大,磨痕边缘出现隆起,但磨损面较为光滑平整,片状磨屑附着于磨损表面,表明其磨损

方式主要是粘着转移和犁削磨损^[6]。观察图 3b 和图 3c 发现, CNTs 填充 PTFE 复合材料的磨损表面相对粗糙,未被剥离的片状磨屑残存在磨损面上,随着填充量的增大,片状磨屑尺寸越来越小,磨损面越来越光滑,犁痕逐渐变浅,说明 CNTs 可有效地抑制 PTFE 的粘着和犁削^[15]。观察图 3d 发现,磨损面十分粗糙,磨痕方向存在被铝合金犁削产生的条状沟壑,土堆状凸起相对较多,少有片状磨屑残留,这说明 7% 质量分数的 CNTs 因其团聚发生,不能较为有效地形成纤维网络结构阻止 PTFE 的犁削。



a—0 ; b—1% CNTs ; c—5% CNTs ; d—7% CNTs

图 3 不同 CNTs 含量时 PTFE /CNTs 复合材料磨损表面 SEM 图

3 结论

(1) 在分散较为均匀的前提下, CNTs 填充改性 PTFE 复合材料的摩擦系数随填充量的增加而增大,其原因为高硬度、纤维化的 CNTs 在烧结过程中能够更紧密地缠绕在 PTFE 晶系中增强复合材料纤维韧性。

(2) CNTs 的填充显著降低了复合材料体积磨损率。随碳纳米管填充量的增大,复合材料的体积磨损率继续减小。主要原因一是 CNTs 颗粒能够对负荷起到优先承载的作用,二是 CNTs 颗粒增强了转移膜与铝合金界面相互作用。

(3) CNTs 填充之后能有效阻止复合材料发生严重磨损,其原因是 CNTs 粒子可以阻止 PTFE 链状结构的大面积破坏, CNTs 质量分数为 7% 时发生团聚,对 PTFE 分子链的约束作用弱化,使得分子链被拉出结晶区域。复合材料的磨损机理为粘着磨损。

参考文献

- [1] 张永明,李虹,张恒. 含氟功能材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 16-17.

- Zhang Yongming, Li Hong, Zhang Heng. Functional materials containing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008, 16-17.
- [2] 谢苏江. 聚四氟乙烯的改性及应用[J]. 化工新型材料, 2002, 30(11):26-30.
- Xie Sujiang. Modifying of poly (tetrafluoroethylene) and its application[J]. New Chemical Materials, 2002, 30(11):26-30.
- [3] 钱知勉. 聚四氟乙烯塑料的实用性[J]. 有机氟工业, 2013(1):11-17.
- Qian Zhimian. Practical usage of PTFE plastics[J]. Organo-Fluorine Industry, 2013(1):11-17.
- [4] 邓艳文, 张小平, 杨波. 聚四氟乙烯复合材料填充改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(6):11-13.
- Deng Yanwen, Zhang Xiaoping, Yang Bo. The research advance on filler modified polytetrafluoroethylene[J]. New Chemical Materials, 2005, 33(6):11-13.
- [5] 米耀荣, 于中振, 杨彪. 聚合物纳米复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- Mi Yaorong, Yu Zhongzhen, Yangbiao. Polymer nanocomposites[M]. Beijing: Machinery Technology Press, 2009.
- [6] 夏军宝, 陈卫祥, 李飞, 等. 碳纳米管 / PTFE 基复合材料摩擦学性能的研究[J]. 浙江大学学报 (工学版), 2003, 4(37):472-474.
- Xia Junbao, Chen Weixiang, Li Fei, et al. Study of the tribological properties of carbon nanotubes filled PTFE composites[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2003, 4(37):472-474.
- [7] 何春霞, 路琴, 张静, 等. 三种碳纳米材料改性 PTFE 复合材料摩擦磨损特性[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(2):186-188.
- He Chunxia, Lu Qin, Zhang Jing, et al. Friction and wear properties of PTFE filled with three kinds of nanostructured carbon materials[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 28(2):186-188.
- [8] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nano-tube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile-butadiene/styrene[J]. Polymer, 2004, 45(3):737-748.
- [9] Chang T E, Jensen L R, Kisliuk A, et al. Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nano-tube / polyethylene nano composite[J]. Polymer, 2005, 46(2):439-444.
- [10] Ruoff R S, Lorents D C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes[J]. Carbon, 1995, 33(7):927-928.
- [11] Wong E W, Sheehan P E. Nanotube mechanics: Elasticity, strength and toughness of nanorods nanotubes[J]. Science, 1997, 277(9):1971-1975.
- [12] Sandler J, Shaffer M SP, Prasseb T, et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties[J]. Polymer, 1999, 40:5967-5971.
- [13] 朱宏伟. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- Zhu Hongwei. Carbon nanotubes[M]. Beijing: Machinery Technology Press, 2003.
- [14] 朱磊宁, 谢苏江, 安琦. 碳纳米管填充 PTFE 的制备及平头型小冲杆测试研究[J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2014, 40(6):774-778.
- Zhu Leining, Xie Sujiang, An Qi. Preparation of PTFE composite filled with MWCNTs and flat-head small punch test[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2014, 40(6):774-778.
- [15] 何春霞, 万芳新, 张静, 等. 碳纳米管增强 PTFE 复合材料摩擦磨损性能研究[J]. 润滑与密封, 2006(12):110-112.
- He Chunxia, Wan Fangxin, Zhang Jing, et al. Friction and wear properties of PTFE composites filled with CNTs[J]. Lubrication Engineering, 2006(12):110-112.
- [16] 武玺旺, 肖建中, 夏凤. 碳纳米管的分散方法与分散机理[J]. 材料导报, 2011, 25(5):16-18.
- Wu Xiawang, Xiao Jianzhong, Xia Feng. Dispersion methods and dispersion mechanism of carbon nanotubes[J]. Materials Review, 2011, 25(5):16-18.
- [20] 李海龙. 碳纳米管改性聚四氟乙烯复合材料制备及关键技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- Li Hailong. Preparation and key technology of carbon nanotubes modified polytetrafluoroethylene composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [21] 曲建俊, 李显凌, 宋宝玉. 碳纳米管改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4):333-336.
- Qu Jianjun, Li Xianling, Song Baoyu. Study of the frictional wear properties of carbon nanotubes filled PTFE composites[J]. Tribology, 2005, 25(4):333-336.

Envision TEC 推出最耐用 3D 打印材 E-Rigid Form

TEC 是全球领先的 3D 打印机和材料制造商, 近日推出了一款开创性的新材料 E-Rigid Form, 并通过打印 328 英尺的 3D 打印链来展示其特性。

3D 打印硬质和硬质部件的聚氨酯树脂, E-Rigid Form 是原型和最终用途部件的理想选择。在 7% 的断裂伸长率下, 具有 68~73MPa 的高拉伸强度, E-Rigid Form 是 3D 打印领域有史以来最耐用的打印材料之一。据了解, 普通尼龙材料强度也就 50 MPa 左右。

E-Rigid Form 的优势使 Envision TEC 能够将 3D 世界上最长的树脂链打印成单件。在打印这么长而重的物品时, 较弱的材料会下垂, 导致打印失败。该链条是在 Envision TEC 最大的树脂打印机 3D 打印的, Xede3SP 打印体积为 18 英寸 × 18 英寸 × 18 英寸。Envision TEC 超级链条花了超过两周的时间来设计和设计超过 6 144 个链接, 每个链接长度为 1.5 英寸, 排列成 16 层。它在超过四天的时间里无人看管超过 99 h。该项目非常复杂, 它需要一台具有极高处理能力的计算机来为打印作业生成图层和支持。(中塑在线)