

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.024

石墨烯对聚四氟乙烯导热和摩擦磨损性能的影响

刘虎

(国网河南省电力公司濮阳供电公司,河南濮阳 457001)

摘要:针对聚四氟乙烯 (PTFE) 导热性能和耐磨损性能较差的问题,将石墨烯经过氧化氢预处理后,再用硅烷偶联剂 KH550 对其进行表面改性,然后采用冷压烧结法制备了 PTFE/石墨烯复合材料,研究了不同用量下改性和未改性石墨烯对复合材料电性能、导热性能和摩擦磨损性能的影响。结果表明,随着石墨烯用量增加,复合材料的体积电阻率逐渐下降,但在石墨烯质量分数为 0%~2% 时,复合材料体积电阻率基本处于同一数量级,仍为绝缘材料;当石墨烯质量分数由 0% 增加至 2% 时,复合材料的导热系数明显提高,磨损量明显降低,而摩擦系数先升高后降低,但变化幅度较小。与未改性石墨烯相比, KH550 改性石墨烯填充的复合材料具有更高的导热性能和摩擦磨损性能。

关键词:聚四氟乙烯;石墨烯;体积电阻率;导热系数;摩擦磨损性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0123-04

Effects of Graphene on Thermal Conductivity, Friction and Wear Properties of PTFE

Liu Hu

(Puyang Electric Power Corporation of State Grid, Puyang 457001, China)

Abstract : Aiming at the problem of polytetrafluoroethylene (PTFE) has lower thermal conductivity and wear resistance, using hydrogen peroxide to treat graphene and then modifying the surface of the pre-treated graphene by using KH550, PTFE/graphene composites were prepared by cold pressing sintering, the influences of modified and unmodified graphene under different contents on the electric, thermal conductivity, friction and wear properties of the composites were studied. The results show that, with the increase of the graphene content, the volume resistivity of the composite decreases, but when the mass fraction of graphene is 0%-2%, the composites have the same order of volume resistivity and are still insulated material. When the mass fraction of graphene increases from 0% to 2%, the thermal conductivity of the composite increases and the wear loss decreases obviously, the friction coefficient first increases and then decreases, the change is little. Compared with the unmodified graphene, the KH550 modified graphene filled composite has higher thermal conductivity, friction and wear properties.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; graphene ; volume resistivity ; thermal conductivity ; friction and wear property

聚四氟乙烯 (PTFE) 由四氟乙烯聚合而制得,其具有优异的自润滑性、电绝缘性和耐化学药品性等特点,广泛应用于化工、防腐、食品、机械、摩擦、密封等领域^[1-2]。但是其也有传热性能低、耐磨损性能差等缺点,为此,需要通过各种改性技术来改善 PTFE 的性能,以进一步扩大其应用范围。通过填充无机材料如碳酸钙^[3]、莫来石^[4]、硅灰石纤维^[5]、二氧化硅^[6-7]、石墨烯等可以提高 PTFE 的耐磨性及传热性能,其中石墨烯是一种较为新颖的无机填料,其是由单层碳原子组成的一种二维碳基纳米材料,其具有优异的结构稳定性和良好的导热、导电等性能^[8]。将少量石墨烯加入到 PTFE 中,可以明显提高 PTFE 的导电、导热和力学性能以及磨损性能。王永虎等^[9]将氧化石墨烯加入到 PTFE 中,制备了纳米材料,

研究发现,氧化石墨烯可以改善 PTFE 的摩擦磨损性能并提高其硬度,但会降低拉伸性能。见雪珍等^[10]研究发现,与碳纳米管相比,采用石墨烯可更显著地降低 PTFE 的磨损率。陈立等^[11]研究发现,PTFE/石墨烯复合材料具有较高的拉伸弹性模量、屈服强度以及电导率。但整体上看,目前国内在石墨烯改性 PTFE 方面的研究文献资料仍较少。

为了提高 PTFE 的导热性能和耐磨性,笔者首先对石墨烯进行表面处理,然后通过冷压烧结法制备了 PTFE/石墨烯复合材料,研究了不同石墨烯含量下石墨烯表面处理前后对复合材料导电、导热和

联系人:刘虎,工程师,主要从事新型复合材料的热电性能及摩擦性能研究

收稿日期:2017-09-08

摩擦磨损性能的影响,为高导热低磨损石墨烯填充 PTFE 提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE 粉: 悬浮法, 武汉飞腾亚化工新材料有限公司;

石墨烯: 径厚比约 20:1, 昂星科技公司;

硅烷偶联剂: KH550, 南京曙光化工集团有限公司;

过氧化氢: 市售。

1.2 仪器及设备

超声波分散仪: Scientz-2400F 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

恒温干燥箱: HG101 型, 南京索特烘箱制造有限公司;

高速混合机: SHR-100A 型, 张家港市永利机械有限公司;

模压机: LY 型, 玉环鑫艺自动化有限公司;

烧结炉: RFX-60 型, 乐清市虹港炉业有限公司;

数字高阻计: HPS2683A 型, 温州盛测仪器仪表有限公司;

导热系数测定仪: DRH-II/III 型, 湘潭湘仪仪器有限公司;

摩擦磨损试验机: RCMM-2000 型, 上海冉超光电科技有限公司。

1.3 试样制备

称取一定量的石墨烯并加入一定量的去离子水, 在超声波分散仪中超声处理 10 min 后与 10% 的过氧化氢溶液混合, 然后在超声波分散仪中继续超声处理 30 min, 用去离子水洗涤至中性, 经干燥制得过氧化氢预处理石墨烯。

将过氧化氢预处理石墨烯与硅烷偶联剂 KH550 无水乙醇溶液混合 (硅烷偶联剂用量为石墨烯质量的 1%), 在超声波分散仪中分散 1 h, 经去离子水和丙酮洗涤及干燥后, 制得 KH550 改性石墨烯。

将 PTFE 及一定量的 KH550 改性石墨烯或未改性石墨烯在高速混合机中混合 10 min, 然后放入模压机中冷压成型, 成型压力为 40 MPa, 冷压时间为 10 min; 脱模后放入烧结炉中烧结, 烧结温度为 380℃, 升温 5 h, 保温 4 h, 出炉冷却, 制得石墨烯改性 PTFE 复合材料。

1.4 性能测试

体积电阻率按 GB/T 1410-2006 测试;

导热系数按 GB/T 10297-1998 测试;

摩擦磨损性能按 GB/T 3960-1983 测试, 载荷为 100 N, 转速为 200 r/min。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯对 PTFE 复合材料体积电阻率的影响

图 1 为改性前后石墨烯用量对 PTFE 复合材料体积电阻率的影响。由图 1 可以看出, 随着石墨烯用量的增加, PTFE 复合材料的体积电阻率逐渐降低。石墨烯本身为导电体, 具有良好的导电性能, 其较高的径厚比可以提高石墨烯之间接触的几率, 随着石墨烯含量的增加, 这种几率也随之增加, 故复合材料的导电性能也得到了一定程度的提高。但是可以看出, 尽管少量石墨烯的添加会使复合材料的体积电阻率有所下降, 但在石墨烯质量分数为 0%~2% 时, 复合材料的体积电阻率基本处于同一数量级, 仍属于绝缘材料。这表明, 2% 石墨烯的加入难以形成完整的导电通道, 不足以使 PTFE 材料的电绝缘性发生明显的改变; 这也说明, 石墨烯改性 PTFE 复合材料在导电方面的逾渗阈值大于 2%。但是, 当石墨烯质量分数超过 2% 后, 其在 PTFE 中的分散将变得较为困难, 且会导致生产成本上升, 并且笔者主要以提高 PTFE 的导热性能和耐磨性为目的, 同时希望保持 PTFE 良好的电绝缘性, 因此将石墨烯最高的用量定为 2%。

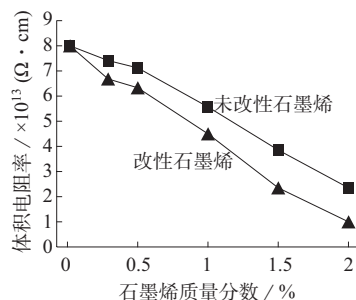


图 1 不同用量的改性与未改性石墨烯填充 PTFE 复合材料的体积电阻率

另外, 也可以看出, 当石墨烯经过过氧化氢预处理及 KH550 改性后, 相应复合材料的体积电阻率较未改性的有所降低。这可能是因为, 与未改性石墨烯相比, 改性后的石墨烯在 PTFE 中的分散性更好, 所能形成的导电网络相对完善一些, 因此体积电阻率相对有所降低。但由于石墨烯的用量尚未达到逾渗阈值, 故改性后的石墨烯也未明显改变 PTFE 复合材料的电绝缘性。

2.2 石墨烯对 PTFE 复合材料导热系数的影响

PTFE 的导热系数较低,当其用于摩擦领域时在摩擦过程中产生的大量热量无法导出,这些热量聚集在一起会严重影响材料的使用性能。而石墨烯具有良好的导热性能,因此添加一定量的石墨烯可以提高 PTFE 的导热性能。图 2 为改性前后石墨烯用量对 PTFE 复合材料导热系数的影响。由图 2 可以看出,随着石墨烯用量的增加,PTFE 复合材料的导热系数逐渐变大,当石墨烯质量分数达到 2% 时,导热系数相比未改性提高 40% 多。另外,还可以看出,相比于未改性石墨烯,改性石墨烯填充 PTFE 复合材料的导热系数提高幅度更大。这是因为,通过对石墨烯表面进行改性处理,提高了石墨烯在 PTFE 中的分散性,促使石墨烯在 PTFE 中形成更为完善的导热网络,从而提高了复合材料的导热性能。

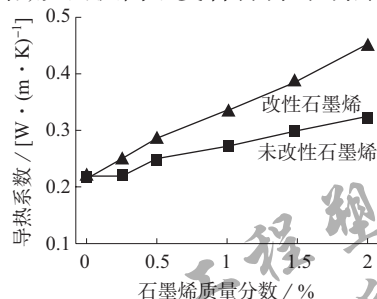


图 2 不同用量的改性及未改性石墨烯填充 PTFE 复合材料的导热系数

2.3 石墨烯对 PTFE 复合材料摩擦磨损性能的影响

PTFE 具有较低的摩擦系数,但磨损量较高,需要对其进行耐磨改性。为此,研究了改性前后石墨烯用量对 PTFE 复合材料摩擦系数的影响,结果如图 3 所示。

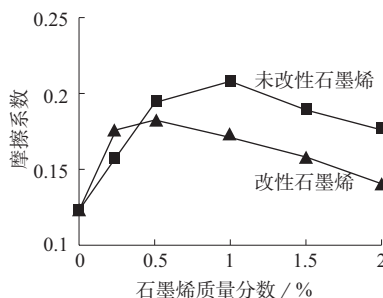


图 3 不同用量的改性及未改性石墨烯填充 PTFE 复合材料的摩擦系数

由图 3 可见,当石墨烯质量分数从 0% 增加至 2% 时,复合材料的摩擦系数先略有升高而后降低,但变化幅度较小。当石墨烯用量较低时,由于无机填充的作用,复合材料的摩擦系数会有所增加,而

随着石墨烯用量的增加,石墨烯本身的润滑作用越来越显著,从而使复合材料的摩擦系数有所降低。与未改性石墨烯相比,经 KH550 改性后,石墨烯在 PTFE 中的分散性变好,复合材料的摩擦系数也相应更低。

图 4 为改性前后石墨烯用量对 PTFE 复合材料磨损量的影响。由图 4 可以看出,随着石墨烯用量的增加,复合材料的磨损量明显降低。这是因为石墨烯的径厚比较大,能在滑动过程中阻止摩擦引起的再撕裂,并且可以形成转移膜,起到润滑的作用,同时由于石墨烯填充 PTFE 复合材料的导热系数提高,可以将摩擦产生的热量快速转移,减少因摩擦产生的热量所导致的粘着磨损,复合材料的耐磨损性能因而得到提高。另外,还可以看出,经 KH550 改性的石墨烯填充 PTFE 复合材料的磨损量比未改性的更低,这是因为石墨烯经改性后与 PTFE 的作用力增强且能更均匀地分散在 PTFE 中,从而提高复合材料对磨损的抵抗能力。

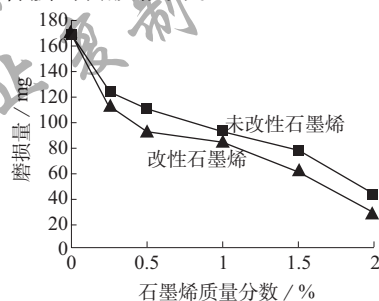


图 4 不同用量的改性及未改性石墨烯填充 PTFE 复合材料的磨损量

3 结论

(1) 随着石墨烯用量增加,PTFE/石墨烯复合材料的体积电阻率逐渐下降,在石墨烯质量分数为 0%~2% 时,体积电阻率下降幅度较小,基本处于同一数量级,复合材料仍为绝缘材料。

(2) 随着石墨烯用量增加,PTFE/石墨烯复合材料的导热系数明显提高、磨损量明显下降,而摩擦系数先升高后降低,但变化幅度较小。

(3) 石墨烯经 KH550 改性后,其填充的 PTFE 复合材料的导热性能和摩擦磨损性能明显高于未改性石墨烯填充的复合材料。

参考文献

- [1] 姚荣庆,金茵. 碳纤维改性聚四氟乙烯密封环的研制 [J]. 塑料工业, 2012, 40(10): 121-123.
Yao Rongqing, Jin Yin. Research and preparation of sealing ring of carbon fiber filled PTFE [J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10): 121-123.
- [2] 汪海风,徐意,申乾宏,等. 聚四氟乙烯纳米复合材料摩擦学性能

- 研究进展[J].材料科学与工程学报,2013,31(5):762-767.
- Wang Haifeng, Xu Yi, Shen Qianhong, et al. Advance in research on tribological properties of PTFE nanocomposites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2013, 31(5):762-767.
- [3] 蔡雄,刘治田,游峰,等.改性CaCO₃填充聚四氟乙烯复合材料的制备和力学性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(8):120-124.
- Cai Xiong, Liu Zhitian, You Feng. Preparation and mechanical properties of modified CaCO₃ filled polytetrafluoroethylene composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8):120-124.
- [4] 李翠,孙桃,石国军,等.莫来石填充的聚四氟乙烯复合材料及其摩擦学性能[J].材料研究学报,2016,30(6):427-437.
- Li Cui, Sun Tao, Shi Guojun, et al. Polytetrafluoroethylene composites filled with mullite and their tribological performance[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(6):427-437.
- [5] 禹权,叶素娟.硅灰石纤维改性PTFE材料摩擦性研究[J].工程塑料应用,2012,40(4):73-75.
- Yu Quan, Ye Sujuan. Research of the tribological properties of mineral fiber filled PTFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):73-75.
- [6] 马伟强,侯根良,苏勋家,等.纳米SiO₂填充改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J].塑料工业,2017,45(5):43-47.
- Ma Weiqiang, Hou Genliang, Su Xunjia, et al. Study on the friction and wear properties of nano-SiO₂ doped PTFE composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(5):43-47.
- [7] 臧秀艳,张少峰,段连群,等.流化床换热用PTFE/SiO₂固体颗粒的制备及性能[J].工程塑料应用,2015,43(5):23-28.
- Zang Xiuyan, Zhang Shaofeng, Duan Lianqun, et al. Preparation and properties of PTFE / SiO₂ solid particles used in fluidized bed heat exchanger[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):23-28.
- [8] 陈秀萍.石墨烯改性及其复合材料制备与性能[D].杭州:浙江工业大学,2016.
- Chen Xiuping. Modification of graphene and its composites preparation and properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [9] 王永虎,王玲娟,宋利明,等.氧化石墨烯-聚四氟乙烯纳米复合材料及性能[J].化工生产与技术,2014,21(2):12-14.
- Wang Yonghu, Wang Lingjuan, Song Liming, et al. Oxidized graphene-polytetrafluoroethylene nanocomposites and their properties[J]. Chemical Production and Technology, 2014, 21(2):12-14.
- [10] 见雪珍,李华,房光强,等.含碳纳米管、石墨烯的PTFE基复合材料摩擦磨损性能[J].功能材料,2014,45(3):11-16.
- Jian Xuezheng, Li Hua, Fang Guangqiang, et al. Friction and wear properties of PTFE composites containing CNT and graphene[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(3):11-16.
- [11] 陈立,何玉玲,陈枫,等.聚四氟乙烯/石墨烯复合材料的制备与性能[C]//2012年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集(下册).武汉:中国化学会,2012:273-274.
- Chen Li, He Yuling, Chen Feng, et al. Preparation and performances of PTFE / graphene composites[C]//Proceedings of 2012 national symposium on polymer materials science and engineering (volume 2). Wuhan: China Chemical Society, 2012: 273-274.

索尔维以 16 亿欧元将聚酰胺业务出售给巴斯夫

德国化学品集团巴斯夫同意以 16 亿欧元的价格购买比利竞争对手索尔维的全球聚酰胺业务。

巴斯夫表示,收购将补充其工程塑料产品组合,并加强其进入亚洲和南美洲主要增长市场的渠道。

对于索尔维来说,聚酰胺业务的出售意味着在其大规模销售产品范围中脱颖而出的战略迈出了一大步,并将重点放在航空航天及石油和天然气行业的具体应用领域,从而可以实现更高的利润。

但是,索尔维表示,今年集团核心利润的增长将减少。

经监管部门批准并得到两家公司表示预期的合作伙伴的同意,该协议预计将在 2018 年第三季度交易完毕。

索尔维聚合物业务 2016 年销售额达 13.2 亿欧元,拥有约 2400 名员工。(浙江省塑料行业协会)

日本研发碳纤维增强热塑性复合材料汽车底盘

日本新能源产业技术综合研发机构(NEDO)与新结构材料技术研究联盟成员单位之一的名古屋大学国立复合材料研究中心成功研发了碳纤维增强热塑性复合材料(CFRP)汽车底盘。

本次采用“LFT-D 工艺”,即全自动长纤维增强热塑性复合材料直接在线成型,将连续碳纤维与热塑性树脂颗粒进行混炼,保持较长的碳纤维长度,经过模压成型,在短时间内制造纤维增强复合材料的方法。由于该工艺免去了热压罐法所需的中间步骤,因此使构建从热塑性树脂和碳纤维的供给到最终产品的连续自动生产系统成为可能,从而实现短时间成型。

此外,通过充分利用热塑性 CFRP 的可焊接优势,加热熔融连接,成功生产了全部由热塑性 CFRP 制成的汽车底盘。利用机器人构建超声波焊接系统,实现了复杂结构的高速连接。

名古屋国立复合材料研究中心未来将重点通过 LFT-D 工艺改进所制造零部件的联系性能,将这种高精度成型技术进一步优化,尽可能抑制成型过程中出现的翘曲问题。与此同时,还将致力于在超声波焊接技术领域开发出一种与连接钢材的点焊技术类同的高速焊接技术。

NEDO 目标将本次发表的技术成果与其他结构材料的研发相结合,研究多元化材料技术整合异种材料,推动汽车的轻量化发展。(复材展)