

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.018

PTFE/POB 共混材料的压缩回复和耐磨性能研究

王宏伟

(西京学院,西安 710123)

摘要:采用冷压烧结工艺制备了聚四氟乙烯/聚苯酯 (PTFE/POB) 共混材料,主要研究了 POB 含量对 PTFE/POB 复合材料压缩回复性能和耐磨性能的影响。结果表明,复合材料的压缩回复性能在 POB 质量分数为 20% 时达到最优;与纯 PTFE 相比,PTFE/POB 共混材料的压缩率降低了 58.93%,回复率提高了 24.72%;加入 POB 后,PTFE/POB 共混材料摩擦系数随 POB 含量的增加有所上升,但磨痕宽度、磨损体积和磨损率随 POB 含量的增加而大幅度减小;当 POB 质量分数为 20% 时,与纯 PTFE 相比,共混材料的磨痕宽度、磨损体积和磨损率分别降低了 78.1%, 98.8% 和 98.6%。

关键词:聚四氟乙烯;聚苯酯;压缩回复性能;耐磨性能

中图分类号:TQ325.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)12-0080-05

Compression Recovery Properties and Wear Resistance of PTFE / POB Blends

Wang Hongwei

(Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract : Polybenzoate (PTFE) / polytetrafluoroethylene (POB) blends were prepared by cold-pressing sintering method. Effects of POB content on compression recovery properties and wear resistance of the blends were studied. The results show that the compression recovery properties of the blends reach the best when the mass fraction of POB is 20%. Comparing with pure PTFE, the compression rate of the blend reduces by 58.93%, the recovery rate increases by 24.72%. With increasing POB content, the friction coefficient of the blends enhance, while the wear scar width, wear volume and wear rate decrease greatly. Comparing with pure PTFE, the wear scar width, wear volume and wear rate of the blend decreases by 78.1%, 98.8% and 98.6% respectively when the mass fraction of POB is 20%.

Keywords : PTFE ; POB ; compression recovery property ; wear resistance

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种用氟取代聚乙烯中所有氢原子的人工合成高分子材料。这种材料具有抗酸抗碱、耐高温等特性,同时具有较低的摩擦系数,几乎不溶于所有的溶剂^[1]。PTFE 已经广泛应用于航空航天、石油化工和电子电气等领域^[2]。但 PTFE 也存在一些缺点,如硬度低、耐蠕变性能差、易磨损等,故研究者对其表面改性、填充改性^[3,4]和共混改性做了大量研究工作,其中填充改性和共混改性较为有效,既可保持 PTFE 自身优点,又可利用多组分的复合效应,提高材料的综合性能。

聚对羟基苯甲酸酯 (POB),简称聚苯酯,具有较高的硬度,优异的耐蠕变性和热稳定性;POB 是一种芳香族高结晶聚合物,自润滑性好,是重要的润滑填料。POB 能够与 PTFE 在性能上形成互补,从而制备出综合性能优异的共混材料^[5-6]。笔者采用冷压烧结工艺制备了 POB 含量不同的 PTFE/POB/

共混材料,主要针对该材料的压缩回复性能和耐磨性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTFE : JF-4TM,陕西欣宏氟塑机电工贸有限公司;

POB : CGZ-351-4,中昊晨光研究所;

丙酮:分析纯,天津市天大化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

高剪切分散乳化机:FM200 型,上海弗鲁克机电设备有限公司;

平板硫化机:QLB-D 型,400 mm × 40 mm × 2 mm,西安机床附件厂;

高温试验箱:WG-4501 型,重庆银河实验仪器

联系人:王宏伟,讲师,主要从事材料改性及制备工艺研究

收稿日期:2014-10-09

有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q1000 型, 美国 TA 公司;

磨损试验机: M-200 型, 宣化材料试验机厂;

环境扫描电子显微镜: Quanta 200 型, 荷兰 Philips-FEI 公司。

1.3 试样制备

将 POB 按质量分数为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 的比例加入到 PTFE 中, 用丙酮润湿, 然后通过高剪切分散乳化机进行搅拌进而使两种材料均匀混合。然后对不同含量的材料进行冷压成型, 进而高温烧结成型。

1.4 性能测试

压缩回复性能按 GB/T 20671.2-2006 测试;

邵氏硬度按 GB/T 2411-1980 测试;

拉伸性能按 HG/T 2902-1997 测试, 拉伸速率为 100 mm/min;

参照 GB/T 3960-1983 塑料滑动摩擦磨损实验方法, 测试 PTFE/POB 共混材料在干摩擦状况下的摩擦磨损性能, 对偶件为 45 号钢环, 试验条件为载荷 200 N, 转速 0.42 m/s, 对磨时间 2 h, 纯 PTFE 对磨时间为 30 min(因其耐磨性极差)。

使用环境电子显微镜观察试样的断面(观察前试样需要在液氮中脆断)形貌和摩擦面形貌并拍照。

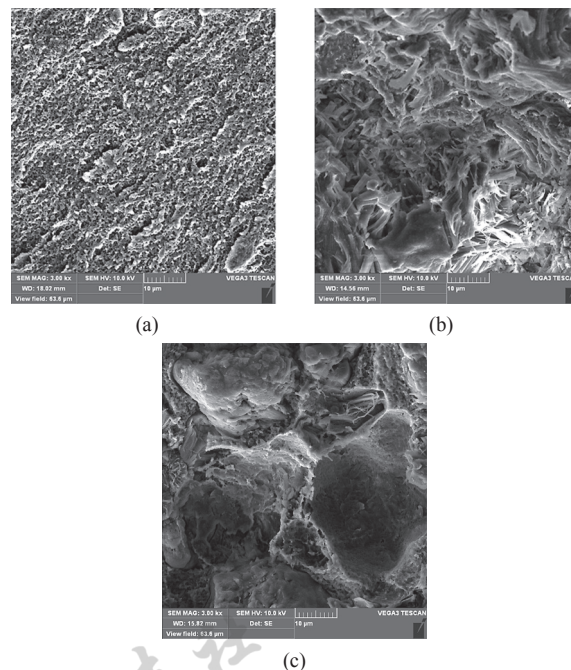
2 结果与分析

2.1 断面形貌分析

图 1 为 POB 质量分数为 0%, 20% 和 25% 的 PTFE/POB 共混材料的断面 SEM 照片。

从图 1a 可以清楚地观察到 PTFE 光滑、细小呈鳞片状的表面形貌。PTFE 与 POB 均为结晶聚合物, 但是 POB 在 PTFE 的烧结温度下并不熔融, 始终以表面带有原纤的颗粒状聚集体分散在 PTFE 基体中, PTFE 分子则缠绕包覆在 POB 颗粒表面, 故从图 1b 可以看到成纤维状的 POB 颗粒均匀分散在 PTFE 基体中, 且两者的界面结合较为紧密, 形成了比较完整的“海岛结构”, 起到了刚性支撑的作用, 有效阻止了共混材料塑性变形的发生。

从图 1c 可以看出, 当 POB 质量分数为 25% 时, 材料出现分离的相界面与缺陷, 这是由于 POB 本身密度小、呈刚性且较脆, 当 POB 含量过高时, POB 与 PTFE 相容性较差, 从而导致相分离与缺陷的产生。



POB 质量分数: a—0%; b—20%; c—25%

图 1 不同 POB 含量下 PTFE/POB 共混材料断面 SEM 照片

2.2 压缩与回复性能分析

表 1 为 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料压缩回复性能的影响。由表 1 可知, 当 POB 质量分数低于 20% 时, 材料的压缩率随 POB 含量的增加逐渐降低; 当 POB 质量分数超过 20% 时, 压缩率又有所升高。材料的回复率随 POB 含量增加的变化规律正好与压缩率的变化规律相反。当 POB 质量分数为 20% 时, 材料的压缩率比纯 PTFE 降低了 58.93%, 回复率提高了 24.72%。

表 1 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料压缩率与回复率的影响 %

POB 质量分数	压缩率	回复率
0	5.6	53.4
5	4.3	58.9
10	3.2	62.8
15	2.6	65.4
20	2.1	67.6
25	2.3	66.6

当 PTFE 受压缩时, 产生了带状晶体滑移, 压缩变形程度较大; 加入的 POB 在 PTFE 基体中充当刚硬支撑点, 起到均匀分布载荷的作用, 并阻止了带状晶体的大面积滑移, 使压缩变形降低, 压缩性能提高; 当 POB 质量分数达到 25% 时, POB 与 PTFE 之间的界面薄弱点增加, 缺陷增多, 压缩率又开始增大^[7]。

除去压缩载荷后, PTFE 中带状晶体滑移, 产生了永久形变, 这一部分不能回复。而当 PTFE/POB 共混材料被压缩时, POB 可积累一定的应力, 当载

荷去掉后,这些应力沿 POB 周围的分子链释放,回复率逐渐提高^[8-9];当 POB 含量过高时,材料中产生界面缺陷,导致一部分 POB 无法积累应力,回复率出现小幅度降低。

2.3 邵氏 D 硬度分析

图 2 为 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料邵氏 D 硬度的影响。从图 2 可以看出,纯 PTFE 材料的邵氏 D 硬度仅为 54.2,承载外力的能力差;而 PTFE/POB 共混材料的邵氏 D 硬度随着 POB 含量的增加而增大,当 POB 质量分数为 20% 时,POB/PTFE 共混材料的邵氏 D 硬度为 59.5,比纯 PTFE 材料的硬度提高了 9.78%。纯 POB 的邵氏 D 硬度为 87,远大于纯 PTFE 的硬度,在 PTFE 基体中起到刚性支撑的作用,当压头压入材料时,其可限制 PTFE 基体变形并承担载荷。

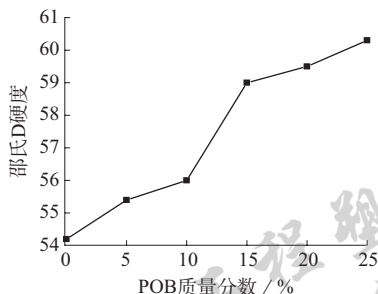


图 2 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料邵氏 D 硬度的影响

2.4 拉伸性能分析

表 2 为 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料拉伸性能的影响。从表 2 可以看出,随着 POB 含量的增加,PTFE/POB 共混材料的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐降低。当 POB 质量分数为 20% 时,POB/PTFE 共混材料的拉伸强度为 13.2 MPa,断裂伸长率为 150%。进一步提高 POB 质量分数至 25% 时,共混材料的拉伸强度下降幅度比较小,其值为 12.1 MPa。

表 2 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料拉伸性能的影响

POB 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	27.8	340
5	20.5	310
10	16.2	270
15	14.7	180
20	13.2	150
25	12.1	110

2.5 摩擦磨损性能分析

图 3、图 4、图 5 和图 6 分别为 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料摩擦系数、磨痕宽度、磨损体积和磨损率的影响。从图 3 可以看出,PTFE/POB 共混材料的摩擦系数随着 POB 含量的增加而呈现

上升趋势,但上升幅度并不大。PTFE/POB 复合材料的摩擦面由低摩擦系数的 PTFE 和高摩擦系数的 POB 组成,其摩擦系数由这两者在摩擦面上所占的面积比决定。随着 POB 含量的增加,试样表面的 POB 成分随之增多,其在摩擦面上的面积比增大,参与摩擦的几率也随之增加,从而使共混材料的摩擦系数增大。

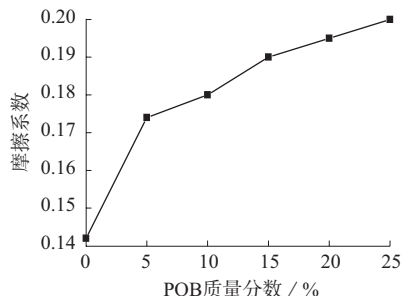


图 3 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料摩擦系数的影响

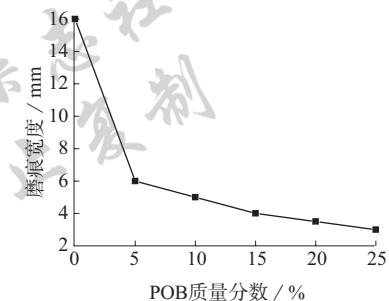


图 4 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料磨痕宽度的影响

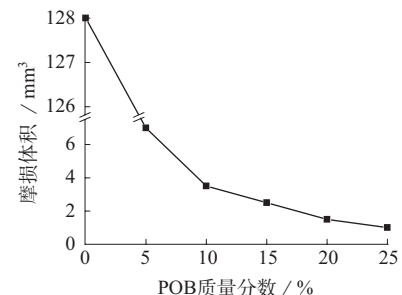


图 5 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料磨损体积的影响

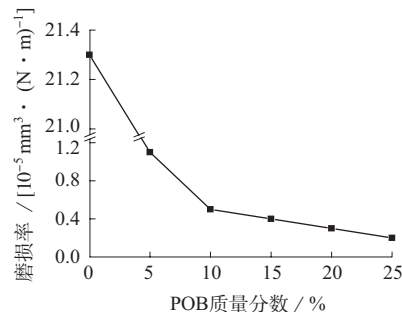


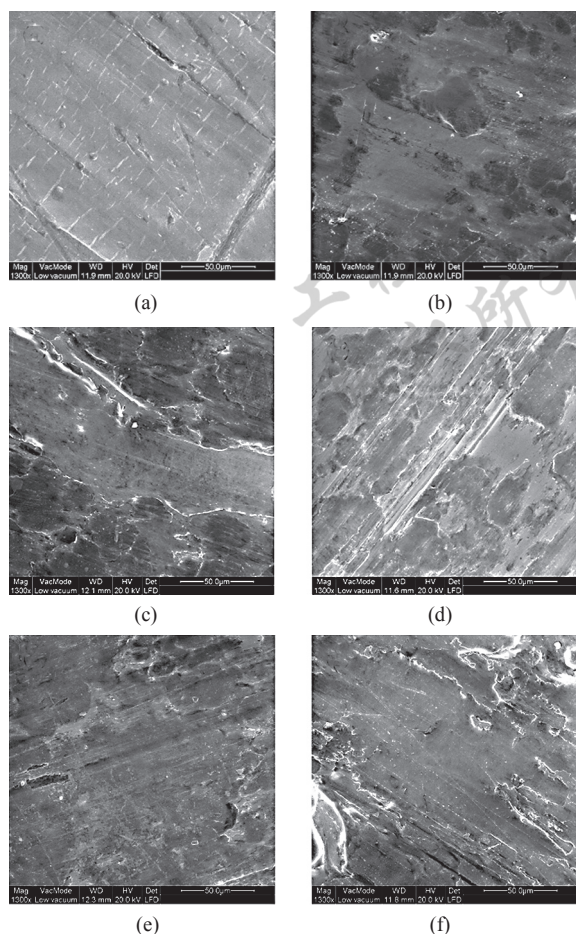
图 6 POB 含量对 PTFE/POB 共混材料磨损率的影响

结合图 4、图 5 和图 6 可知,随着 POB 含量的增加,试样的磨痕宽度、磨损体积、磨损率大幅度下降,说明 POB 显著提高了 PTFE 的耐磨性能。当

POB 质量分数只有 5% 时,材料的磨损体积和磨损率就急剧下降,分别比纯 PTFE 降低了 94.5% 和 94.8%,磨痕宽度也比纯 PTFE 降低了 62.5%;当 POB 含量继续增加时,材料的磨损体积进一步下降,但是下降的程度有所趋缓,POB 质量分数为 20% 时,共混材料的磨损宽度、磨损体积和磨损率分别比纯 PTFE 降低了 78.1%,98.8% 和 98.6%。PTFE/POB 共混材料耐磨性相比纯 PTFE 提高的原因在于加入的 POB 承受了摩擦过程中的大部分载荷,阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,有效保护了 PTFE 基体;PTFE 较软,加入 POB 后材料的硬度提高,改善了材料的耐磨性能^[10-11]。

2.6 磨损机理分析

图 7 为不同 POB 含量下 PTFE/POB 共混材料摩擦表面的 SEM 照片。



POB 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%;
e—20%; f—25%

图 7 不同 POB 含量下 PTFE/POB 复合材料摩擦表面 SEM 照片

从图 7a 可以看出,纯 PTFE 的磨损表面有呈片状脱落所留下的粘着磨痕,表现出粘着磨损的特征。在受到压力下,纯 PTFE 与金属对偶材料在一定的

接触表面下,具有较大的压力。当材料的表面发生相对运动产生摩擦时,这些表面的不光滑点相互挤压碰撞而产生强烈的局部热量,导致 PTFE/POB 共混材料呈现一定的变软特性并发生粘着,随后在不断的滑动中粘接点及 PTFE 带状结构被破坏而从表面脱落,形成了粘着磨损。粘着磨损是一个粘着—破坏—再粘着—再破坏的过程。

加入质量分数为 5% 的 POB 后,磨损表面比较平整,这是因为 POB 阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,但由于 POB 含量较少,仍存在部分纯 PTFE 的粘着磨损,如图 7b 所示。当 POB 质量分数为 10% 时,材料的硬度进一步增加,磨损表面开始变得粗糙,并出现了少量犁沟,如图 7c 所示,磨料磨损特征逐渐显现。磨料磨损主要是由于磨粒在材料表面发生微观切削作用引起的,在 PTFE/POB 共混材料与对偶材料对磨时,POB 被金属表面的凸峰剥离而脱落出来,附在摩擦界面间滚动和摩擦,形成磨粒。法向载荷将磨粒压入复合材料表面,在相对滑动时摩擦力通过磨粒的犁沟作用,对表面产生犁刨作用,进而产生槽状磨痕,即犁沟。POB 质量分数达到 15% 时,PTFE/POB 共混材料的磨损表面越来越粗糙,犁沟数量增多,粘着磨损减少,磨粒磨损逐渐占主导,耐磨性能提高^[13],如图 7d 所示。从图 7e 可以看出,随着 POB 含量的增加,当其质量分数达到 20% 时,共混材料的磨损表面更为粗糙,犁沟宽度增大,材料的磨损率大大降低,耐磨性能进一步提高。

从图 7f 可知,当 POB 含量继续增加,其质量分数达到 25% 时,磨损表面开始出现微裂纹,表现出疲劳磨损的特征。PTFE/POB 共混材料所受的最大正应力发生在表面,最大剪应力发生在表面以下,POB 含量过高时,PTFE 基体对 POB 的固定能力减弱,导致最大剪应力处的材料强度不足,在该处首先发生塑性变形,经一定应力循环后,即产生疲劳裂纹,然后沿最大剪应力的方向扩展到表面,最后使表面材料脱落。

在摩擦中,PTFE/POB 共混材料的变形和破坏复杂,复合材料的磨损是各种磨损机理综合作用的结果。相对于纯 PTFE,PTFE/POB 共混材料的摩擦系数增加,磨损降低,这与对磨体系在材料表面形成的转移膜的结构有关。与钢环接触时,由于 PTFE 在压应力下的形变较大,使得 PTFE 与钢环的实际接触面积较大,造成 PTFE 与钢环的粘着强度大于

PTFE 大分子间的结合强度,在剪切作用下 PTFE 带状结构易于滑脱与转移并以大面积薄片的形式转移到对磨面上,在钢环表面与 PTFE 表面真正接触的凸峰上形成一层很薄的 PTFE 转移膜,而对磨面上的 PTFE 团块和薄片则部分地铺展在真实接触凸峰的周围而形成薄厚不均的依附层,从而在钢环表面形成一层大体均匀分布且连续的 PTFE 薄膜,实现 PTFE 与 PTFE 连续薄膜间的摩擦。

3 结论

(1) 随 POB 含量的增加,PTFE/POB 共混材料的压缩率明显降低;但当 POB 质量分数超过 20% 时,材料的压缩率又有所回升,回复率的变化规律正好与压缩率相反。当 POB 质量分数为 20% 时,材料的压缩率比纯 PTFE 降低了 58.93%,回复率提高了 24.72%。

(2) 随 POB 含量的提高,共混材料的邵氏 D 硬度得到提高,拉伸性能降低。

(3) 随 POB 含量的增加,共混材料的摩擦系数增大,磨痕宽度、磨损体积与磨损率减小,当 POB 质量分数为 20% 时,磨痕宽度、磨损体积与磨损率分别比纯 PTFE 降低了 78.1%、98.8% 和 98.6%,材料的耐磨性能大幅度提高。

参考文献

- [1] Kolska Z, Reznickova A, Hnatowicz V, et al. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization[J]. Vacuum, 2012, 86(6):643–647.
- [2] 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):1 179–1 185.
- [3] 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):1 148–1 155.
- [4] Das A, Hayvaci 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.
- [5] 丁美平,唐玉生,党婧,等. BaSO_4 填充改性聚四氟乙烯复合材料的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3):130–133.
Ding Meiping, Tang Yusheng, Dang Jing, et al. The preparation of PTFE composites filled by BaSO_4 [J]. Journal of Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(3):130–133.
- [6] 黄承亚,龚克成,蔡立芳,等. 无机填料增强聚苯酯 / 聚四氟乙烯复合材料的力学和摩擦磨损性能 [J]. 复合材料学报, 2006, 23(4):36–40.
Huang Chengya, Gong Kecheng, Cai Lifang, et al. Mechanics, friction and wear properties of inorganic filled Ekonol / PTFE composites [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2006, 23(4):36–40.
- [7] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理 [M]. 上海:复旦大学出版社, 2007.
He Manjun, Zhang Hongdong, Chen Weixiao, et al. Polymer Physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007.
- [8] Lara A, Munoz A, Castillo R M, et al. High-temperature compressive creep of spark-plasma sintered additive-free polycrystalline β - SiC [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12):3 445–3 451.
- [9] Harada Y, Suzuki T, Hirano K, et al. Ultra-high temperature compressive creep behavior of an in-situ Al_2O_3 single-crystal / YAG eutectic composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(8):2 215–2 222.
- [10] 刘建,张永振,杜三明,等. PTFE 编织复合材料摩擦特性研究 [J]. 材料工程, 2012(8):69–72.
Liu Jian, Zhang Yongzhen, Du Sanming, et al. Study on friction characteristics of PTFE braided composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2012(8):69–72.
- [11] 宋明斌,张立祥,沈兆龙,等. 聚丙烯腈填充聚四氟乙烯复合材料摩擦磨损性能研究 [J]. 材料工程, 2006(10):52–55.
Song Mingbin, Zhang Lixiang, Shen Zhaolong, et al. Research on the friction and wear properties of PAN filled PTFE composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(10):52–55.
- [12] 颜录科,李炜光,寇开昌,等. BaSO_4 / PTFE 复合材料在干摩擦条件下的摩擦磨损机理研究 [J]. 航空材料学报, 2010, 30(5):78–81.
Yan Luke, Li Weiguang, Kou Kaichang, et al. Friction and wear mechanism of BaSO_4 / PTFE composites under dry conditions [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(5):78–81.

江苏德晋塑料包装项目总投资 1.8 亿美元

位于海门港新区的江苏德晋塑料包装有限公司近日开工,据报道,该项目总投资 1.8 亿美元。

江苏德晋塑料包装有限公司由德晋(香港)控股有限公司投资,该公司是一家护肤、日化和彩妆包材的专业生产企业,所提供的解决方案属世界顶级,在全球拥有 200 多项专利,为全球彩妆包装大规模企业之一。

该公司在海门港新区投资的项目为高端化妆品包材项目,总投资 1.8 亿美元,其中一期投资 6 000 万美元,注册资金 2 000 万美元,生产环保气雾阀,护肤品、日化包装,并设立研发中心和模具中心。

有关项目计划于 2015 年上半年生产车间竣工进入试生产,一期达产后年销售额约 7 亿元。项目全部达产后,年销售额约 26 亿元。
(雅式)