

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.022

填充改性聚四氟乙烯复合材料研究进展^{*}

靳遵龙,李水云,董其伍,刘敏珊,李勇

(郑州大学河南省过程传热与节能重点实验室,郑州 450002)

摘要:介绍了近几年国内外对聚四氟乙烯(PTFE)进行填充改性以提高PTFE综合性能的研究进展,对填料的种类以及PTFE复合材料性能的研究现状进行了阐述。

关键词:聚四氟乙烯;填料;填充改性;摩擦;磨损

中图分类号: TQ 325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0089-03

Research Advance on Filler Modified Polytetrafluoroethylene

Jin Zunlong, Li Shuiyun, Dong Qiwu, Liu Minshan, Li Yong

(Key Laboratory of Process Heat Transfer and Saving Energy of Henan Province, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The research advance on filling modification of polytetrafluoroethylene both at home and abroad was introduced. The varieties of the filler for the modification and the research on the properties of the composite were also stated.

Keywords: polytetrafluoroethylene; filler; filler modification; friction; wear

聚四氟乙烯(PTFE)树脂是普兰凯特(Plankett)博士于1938年发明并由DuPont公司于1950年正式投入工业化生产的。PTFE为四氟乙烯单体的高结晶聚合物,是一种白色有蜡状感的热塑性塑料。PTFE俗称塑料王,具有耐高温、耐腐蚀、耐候、高润滑、不粘附等优良的特性,被广泛应用于现代工业。但其也存在导热性能差、力学性能相对较差、耐磨损性差、硬度低及线膨胀系数大等缺陷,这在一定程度上限制了它的广泛应用^[1-2]。可通过表面改性、填充改性、共混改性等方法改变PTFE的性质,其中,填充改性是一种简单有效的方法,既可保持其优点,又可利用复合效应,克服纯PTFE的缺陷,提高其综合性能。目前常用的填料有无机填料、有机填料、金属及氧化物、纳米粒子等。

1 填充改性

填充PTFE的性能与填料的性能、工艺及含量有密切关系,一般情况下选择填料的基本原则^[3]为:(1)能经受PTFE的烧结温度;(2)能显著改善PTFE的性能,如耐磨性、导热性、力学强度等,降低PTFE的线膨胀系数;(3)不与PTFE或其他接触的物质反应;(4)不会吸潮;(5)材料粒度小于150 μm;(6)烧结时材料自身不会簇集,在380~400℃烧结条件下稳定。

1.1 无机填料填充

常用的无机填料有石墨、二硫化钼(MoS₂)、碳纤维(CF)、玻璃纤维(GF)等,其他如金属氧化物、金属硫化物、陶瓷颗粒等也都有广泛的研究。

石墨是良好的固体润滑剂,并且具有较高的导热系数,

在PTFE中填充石墨可大幅降低PTFE的磨损,同时能改善PTFE的导热性、尺寸稳定性、压缩蠕变性等性能。王亮亮等^[4]研究了石墨填充PTFE的导热性能,研究表明,当石墨质量分数为30%时,石墨填充PTFE复合材料的热导率达到1.2 W/(m·K),是纯PTFE树脂的近6倍。同时可添加CF进行复合填充,以增强其力学性能。颜录料等^[5]通过高速混合、冷压烧结成型法用GF填充PTFE制备了PTFE/GF复合材料。用扫描电子显微镜(SEM)对复合材料微观结构进行了分析研究。结果表明,当GF质量分数为15%时,复合材料的耐磨性能最好,磨损量不足1.0×10⁻³ g/h,拉伸强度与常规干法混合制备的复合材料相比提高近30%,高速混合工艺使GF均匀分布于PTFE基体中,并可进一步细化PTFE粉料。V. N. Aderikha等^[6]用聚恶二唑(POD)填充PTFE,研究了PTFE/POD复合材料的结构、力学性能、摩擦学性能。结果表明,POD提高了PTFE的密度、耐热性、力学强度,并且提高了它的耐磨性。当POD质量分数为10%时,和纯PTFE相比,PTFE/POD复合材料的拉伸强度提高了20%,断裂伸长率提高约50%。冯新等^[7]研究了钛酸钾晶须(PTW)增强PTFE复合材料的性能,并详细研究了PTW表面改性和含量对PTFE力学、耐磨及热性能的影响。结果表明,复合材料的力学性能最佳点出现在PTW质量分

^{*} 中国博士后科学基金项目(20100471002)

联系人:靳遵龙,博士,副教授,主要从事高导热复合材料热物性研究、换热设备流体流动及传热强化研究

收稿日期:2011-12-25

数 5%~10% 之间,具有纳米填料增强复合材料的特点。改性后 PTW 的表面能由 69.2 mJ/m^2 下降到了 50.7 mJ/m^2 ,分散性得到明显改善。PTW 增强 PTFE 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、热变形温度比纯的 PTFE 分别提高了 19%,34%,3%,9%,而磨损量下降了近 10 倍。田华等^[8]研究了 TiO_2 改性 PTFE 复合材料的力学与摩擦学性能,结果表明, TiO_2 颗粒的质量分数为 40% 时,复合材料的综合性能最佳。T. Sherin 等^[9]研究了偶联剂对 PTFE/ $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 复合材料的热、介电性质的影响。结果表明,用表面经硅烷处理过的 $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 填充 PTFE,能显著改善 PTFE 的热力学性能。陆琴等^[10]研究表明,纳米 SiC 与固体润滑剂 MoS_2 混合协同填充 PTFE 可显著提高 PTFE 的摩擦磨损性能,尤其在增大载荷时,其耐磨减磨效果更好;纳米 SiC 与石墨混合填充对 PTFE 耐磨性改善效果不佳。徐佳伟等^[11]研究了硫酸钡填充改性对 PTFE 密封材料性能的影响。结果表明,大粒径硫酸钡的填充改性效果优于小粒径,且当填料体积分数为 26% 时,复合材料的综合性能最佳。范清等^[12]研究了 CF, GF 和石墨混合填充改性 PTFE。研究表明,混合填充极大地提高了复合材料的耐磨损性能,但摩擦系数增大不明显,说明这三种填料在复合材料中起到了很好的协同作用。

1.2 有机填料填充

由于无机材料与 PTFE 基体的相容性较差,亲和力较小,所以在聚合时基体中会出现明显的界面,且不容易均匀分布,所以这类复合材料的摩擦系数较大,对被磨件损伤大,制品力学性能不够高而不能满足一些特殊的要求,而有机物填充 PTFE 明显改善了上述缺点。有机材料的加入可使 PTFE 的耐热性、抗蠕变性、抗压能力、弯曲和耐磨性得到显著改善。用于填充 PTFE 的有机材料主要有聚苯酯(Ekonol)、聚酰亚胺、液晶聚合物(LCP)等。

蔡立芳等^[13]采用 Ekonol 对 PTFE 进行改性,并对改性后复合材料的导热及摩擦学性能进行研究。结果表明,当 Ekonol 与 PTFE 的质量比为 5:100 时,复合材料的热扩散系数可达 $2.646 \text{ mm}^2/\text{s}$,导热性能显著提高。随着温度的升高,复合材料的热扩散系数逐渐增大。复合材料的耐磨性提高了近 20 倍,有效改善了材料的摩擦学性能。Li J^[14]研究了不同含量的聚酰胺(PA)6 填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能。结果表明,PA6 填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能优于未填充的 PTFE。当 PA6 的体积分数为 30% 时,复合材料的耐磨损性能最佳。贾晓梅等^[15]研究了 Ekonol 和 Ekonol/PAB 纤维填充 PTFE 复合材料的摩擦学行为。研究表明,随 Ekonol 含量的增加,复合材料的摩擦系数逐渐增大;当 Ekonol 的质量分数超过 25% 时,摩擦系数略有下降。而 Ekonol/PAB 纤维填充 PTFE 复合材料的摩擦系数随 Ekonol

含量的增加而增大。Ekonol/PAB 纤维填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能优于 Ekonol 填充 PTFE 复合材料。吴晓晋等^[16]从 PTFE 的结构和特性出发,对氟醚改性 PTFE 和普通 PTFE 的性能作了比较。少量(质量分数在 1% 以下)全氟丙烯或全氟丙基乙烯基醚,使 PTFE 的流动性、耐冷流性和热稳定性得到较大改善。Xie G Y 等^[17]研究了钛酸钾晶须增强 PEEK/PTFE 复合材料的摩擦学行为。结果表明,钛酸钾晶须增强 PEEK/PTFE 复合材料的摩擦学行为要好于未增强的;当钛酸钾晶须含量增加时,摩擦系数和磨损率呈下降趋势。LCP 是理想的耐摩擦、自润滑、抗开裂材料。采用高性能 LCP 与 PTFE 制备的新型氟塑料合金的耐磨性与纯 PTFE 相比提高了 100 多倍,而摩擦系数相当^[18]。李文忠等^[19]采用机械混合-冷压成型-烧结的工艺制备了 PEEK, PPS 填充 PTFE 复合材料。结果表明,PTFE 与适当比例的 PEEK/PPS 混合填充,具有合适的摩擦系数和较好的耐磨性,能满足某些特殊工况下阻尼材料的需要。

1.3 金属及其氧化物填料填充

金属填料具有良好的导热导电性,以及耐磨损等诸多优良性能。在 PTFE 中加入金属填料,不仅能显著提高 PTFE 的导热性能,还可大大改善它的耐磨性。

解挺等^[20]采用数值分析的方法研究了铜粉加入量对 PTFE 复合材料导热性能的影响,并且进行了实验验证。研究表明,热导率随铜粉含量的增加而显著提高。铜粉质量分数在 30% 以下时,有效热导率的有限元数值模拟结果与实验值非常吻合;铜粉质量分数超过 30% 时,实验结果略高于模拟结果。K. Alireza 等^[21]研究了钴基合金 T-401,铜粉, CF, 石墨等对 PTFE 复合材料的影响。结果表明,当复合材料中 PTFE 为 40%, T-401 为 15%, 铜粉为 45% 时,复合材料的综合性能最佳。周惠娣等^[22]研究了在水润滑条件下金属氧化物填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能。结果表明,水润滑条件下, Al_2O_3 , ZnO 及 CdO 等金属氧化物填充使 PTFE 的摩擦系数增大,磨损率也大幅增加,这是因为填料吸水与 PTFE 基体脱粘,使材料表面的力学性能降低,从而使磨损率增加。李卫京等^[23]将钢背-多孔青铜填充 PTFE 构成的复合自润滑材料的摩擦磨损性能与奥贝球铁衬套材料进行了对比研究。结果表明,PTFE 复合自润滑材料的耐磨性优于奥贝球铁衬套材料。张招柱等^[24]研究了 Cu, Pb 及 Ni 填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能。结果表明, Cu, Pb 及 Ni 使复合材料的磨损量比纯 PTFE 降低了 1~2 个数量级; Cu, Pb 降低了复合材料的摩擦系数, Ni 则增大了复合材料的摩擦系数; Cu 的减磨效果最好,而 Pb 的减磨效果最差。

1.4 纳米粒子填料填充

纳米材料是近年来迅速发展起来的具有优异性能的新

材料,具有高强度、高表面能和高比表面积等微米级材料所不具备的理化性质,与聚合物复合可获得理想的界面粘合,有效改善聚合物的摩擦学性能和力学性能,具有广阔的应用前景。

赵正平等^[25]研究了改性和未改性纳米 CaCO_3 填充 PTFE 复合材料的力学性能。结果表明,未改性的纳米 CaCO_3 质量分数为 4% 时,复合材料的综合力学性能最好,断裂伸长率最高可达 800%,冲击强度亦可提高到纯 PTFE 的 233%,但复合材料的拉伸强度有所降低。改性后的纳米 CaCO_3 效果不理想,主要是表面改性剂高温分解所致。顾红艳等^[26]对不同纳米材料 Si_3N_4 、 SiC 、石墨、碳纳米管(CNTs)填充 PTFE 复合材料进行了拉伸和硬度实验。结果表明,几种纳米材料均能提高聚合物的硬度,但提高的程度不同。CNTs 的加入会使 PTFE 的断裂伸长率和拉伸强度降幅较大。纳米 Si_3N_4 在 PTFE 中分散性不好,CNTs 和纳米石墨与 PTFE 基体的界面结合不好。而纳米 SiC 在 PTFE 基体中有较好的分散性,复合材料有较好的拉伸性能。当 SiC 的质量分数为 3% 时,其综合性能最佳。雷晓宇等^[27]研究了纳米高岭土和石墨共同填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能,采用模压法制备石墨和纳米高岭土填充 PTFE 复合材料。结果表明,石墨和纳米高岭土共同填充的 PTFE,在改善耐磨性的同时,又保持了低的摩擦系数,当高岭土和石墨的质量分数分别为 10% 和 5% 时,复合材料的综合性能最佳。甄明晖等^[28]研究了纳米蒙脱土(MMT)填充 PTFE 的摩擦磨损性能。结果表明,纳米 MMT 对 PTFE 复合材料的摩擦系数影响不大,但大大提高了复合材料的耐磨性和导热性。朱友良等^[29]研究了纳米 Al_2O_3 、纳米 SiO_2 填充 PTFE 复合材料的力学性能和耐磨性能。结果表明,纳米 Al_2O_3 质量分数低于 3% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率显著提高;当纳米 Al_2O_3 质量分数高于 3% 时,则力学性能下降。质量分数 3% 的纳米 SiO_2 显著改善了改性 PTFE 的耐磨损性能,而 2% 的 SiO_2 和 3% 的 Al_2O_3 混合填充 PTFE 时,获得了综合性能优异的 PTFE 耐磨耗材料。豆立新等^[30]研究发现,纳米稀土制备工艺特殊,不会产生团聚现象,且在与超细铜粉共混填充 PTFE 时,能够明显抑制超细铜粉的团聚现象。因此,进一步研究稀土化合物对纳米粒子团聚性的抑制作用,不仅有益于开发和制备高性能纳米复合材料,而且有助于进一步认识稀土材料的特性。

2 结语

作为 PTFE 改性的一种方法,填充改性简单而有效,起到显著改善聚合物综合性能的作用。但是有些填料与 PTFE 基体的相容性较差,亲和力较小,所以在聚合时基体中会出现明显的界面,且不容易均匀分布;此外还有两组分热膨胀

系数不匹配的问题。纳米粒子作为填料,有效地解决了这两个问题,但是如何使纳米填料在基体中均匀分布还有待进一步研究。纳米稀土在基体中分散性较好,我国具有丰富的稀土资源,因此如何利用稀土材料填充 PTFE 及发现纳米改性 PTFE 新品种是今后我国科研工作者一个重要的研究方向。

我国是 PTFE 主要生产国,经过多年发展,生产企业已基本掌握了改性 PTFE 成型加工方法,但是在技术与产品质量方面与国外还有很大差距,特别是在 PTFE 改性研究与加工应用方面差距更大。从摩擦学角度看,要寻求更多的增强填料及更优化的复合填料工艺,以实现更高性价比的复合材料,并对复合材料的成型加工工艺进一步研究,以满足生产生活等各个方面的需求。同时要借助于先进仪器设备深入研究材料内部结构与性能的关系,从而可深入了解 PTFE 复合材料的摩擦磨损机理,为研究改性 PTFE 新品种做准备。

参考文献

- [1] 袁海根,等.塑料工业,2005,33(8):7-10.
- [2] 谢苏江.化工新型材料,2002,30(11):26-30.
- [3] 谢刚,等.合成材料老化与应用,2007,36(1):32-39.
- [4] 王亮亮,等.中国塑料,2004,18(4):26-28.
- [5] 颜录科,等.绝缘材料,2010,43(4):3-5.
- [6] Aderikha V N, et al. Wear, 2011, 271: 970-976.
- [7] 冯新,等.材料科学与工艺,2006,14(3):312-315.
- [8] 田华,等.内蒙古科技大学学报,2010,29(4):334-338.
- [9] Sherin T, et al. Composites: Part A, 2010, 41: 1148-1155.
- [10] 陆琴,等.中国塑料,2009,23(3):28-31.
- [11] 徐佳伟,等.化工新型材料,2008,36(12):92-97.
- [12] 范清,等.润滑与密封,2008,33(5):81-83.
- [13] 蔡立芳,等.郑州轻工业学院学报:自然科学版,2008,23(2):20-23.
- [14] Li J. Current Applied Physics, 2009, 9(6): 1445-1449.
- [15] 贾晓梅,等.润滑与密封,2005(5):16-18.
- [16] 吴晓晋,等.化工生产与技术,2004,11(4):9-11.
- [17] Xie G Y, et al. Wear, 2010, 268(3-4):424-430.
- [18] 回素彩,等.塑料工业,2004,32(8):4-7.
- [19] 李文忠,等.润滑与密封,2006(10):8-11.
- [20] 解挺,等.金属功能材料,2010,17(2):52-56.
- [21] Alireza K, et al. Wear, 2009, 266(7/8):646-657.
- [22] 周惠娣,等.摩擦学学报,2002,22(6):449-453.
- [23] 李卫京,等.航空材料学报,2007,27(6):75-78.
- [24] 张招柱,等.高分子材料科学与工程,1999,15(1):68-72.
- [25] 赵正平,等.塑料工业,2006,34(9):39-41.
- [26] 顾红艳,等.塑料,2008,37(5):86-88.
- [27] 雷晓宇,等.润滑与密封,2008,33(1):97-100.
- [28] 甄明晖,等.材料科学与工程学报,2006,24(3):410-413.
- [29] 朱友良,等.树脂改性与合金,2005,33(5):8-11.
- [30] 豆立新,等.中国稀土学报,2003,21:71-74.