

协同填充改性聚四氟乙烯复合材料的研究进展

侯梅 寇开昌 张冬娜 蒋洋 李宁

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要 介绍不同无机纤维、不同无机粒子、无机纤维与无机粒子混合物、有机填料与无机填料混合物对聚四氟乙烯(PTFE)的协同改性研究进展,并对不同填料产生的协同效应进行了探讨。指出无机纤维与无机粒子混合物、有机填料与无机填料混合物协同改性PTFE的方法最具应用价值。

关键词 聚四氟乙烯 改性 协同效应 复合材料

聚四氟乙烯(PTFE)具有高度的化学稳定性、极强的耐高低温性、突出的不粘性、优异的介电和电绝缘性,被称为“塑料王”,广泛应用于航天航空、机械、电子电器等诸多方面。但是由于PTFE硬度低,耐磨损性和耐蠕变性差等缺点,限制了它的应用范围,因此需通过增强、填充、共混等多种方法对PTFE进行改性^[1]。其中填充改性是一种较为有效而方便的方法,此种方法通过添加各种填料改善PTFE的性能,在工程应用上也较容易实现。近年来,多种填料共同填充改性PTFE成为氟塑料研究的一个方向,这种方法可以利用不同填料之间的协同作用,有效地提高PTFE的耐磨性及力学性能等。

PTFE的填充材料主要有无机材料和有机材料两种。常用的无机填料有玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF)、石墨和二硫化钼等,如今也经常把一些纳米粒子作为填充材料,如纳米TiO₂、纳米SiO₂等。用于填充PTFE的有机材料主要是有机纤维和高分子聚合物,如聚苯酯、聚酰亚胺等。为了提高填充剂与PTFE的界面粘接性,一般需要对填充剂进行预处理,以获得最佳的相容性和界面效应^[2]。

只使用一种填充材料改性PTFE虽然取得了一些成果,但是改善的程度有限,而多种填料协同改性可以进一步提高PTFE的性能。笔者主要介绍以下四种协同填充改性的方式:不同无机纤维对PTFE的协同改性,不同无机粒子对PTFE的协同改性,无机纤维和无机粒子对PTFE的协同改性以及有机填料与无机填料对PTFE的协同改性。

1 不同无机纤维对PTFE的协同改性

无机纤维作为PTFE的填料能有效提高其支撑和承载能力,可改善其耐蠕变性和抗冷流性,一般最常使用的是GF和CF。GF和CF都可显著提高PTFE的抗摩擦磨损性能和抗蠕变性能。但当用量相同时,CF比GF效果更为显著。由于纤维与PTFE的界面结合力差,需对纤维进行表面处理,其常用的表面处理方法有等离子处理法、空气氧化法、偶联剂处理法、表面涂层法等。CF和GF的混杂纤维填充PTFE,会表现出一定的协同作用。颜录科等^[3]采用热空气氧化后经钛酸酯偶联剂处理CF,结果表明CF/PTFE复合材料的拉伸强度与断裂伸长率都有所提高,磨损率下降。包丹丹等^[4]研究了稀土元素处理CF表面得到的CF/PTFE复合材料的

摩擦磨损性能,表明稀土元素在表面改性剂中的质量分数为0.3%时,CF/PTFE复合材料的摩擦磨损性能最佳。叶素娟等^[5]在PTFE中分别填充CF、GF及不同配比的这两种纤维的混杂纤维,制备了PTFE复合材料。经过检测,发现当 $m(\text{PTFE})/m(\text{CF})/m(\text{GF})=75/15/10$ 时,复合材料表现出最好的性能,在提高了其硬度和抗摩擦磨损性的同时,使其力学性能保持在一个较好的水平,优于单种纤维填充的PTFE复合材料。而且CF价格高昂,此种填充方法大幅度地降低了成本。

纤维改性PTFE时,由于纤维与PTFE的结合力差,所以填充量不宜过大,种类不宜过多,因此关于混杂无机纤维对PTFE的改性研究较少。

2 不同无机粒子对PTFE的协同改性

经常使用的无机粒子有石墨、二硫化钼及一些纳米粒子等。石墨是一种润滑剂,还可提高PTFE的抗压缩蠕变性,并且使复合材料有较好的导热性。二硫化钼的加入有助于提高PTFE的硬度,降低初期磨损量等。纳米粒子主要起到承载作用,可以增加PTFE的硬度,提高其耐磨性,并且常与石墨等润滑材料共同使用,以产生协同作用。

雷晓宇等^[6]对石墨和高岭土填充的PTFE复合材料的耐磨性进行了研究,结果表明,复合材料的耐磨性得到了显著提高,并且保持了低摩擦因数,当用10%的高岭土和5%的石墨共同改性PTFE时,稳定阶段的摩擦因数保持在0.11左右,润滑性优于纯PTFE材料,耐磨性比纯PTFE提高了大约90倍,比单一填料填充的性能更加优异。这是由于高岭土作为硬质相粒子起到了增强的作用,材料的硬度增大,抗犁削的能力增强;石墨作为润滑相,在摩擦时容易吸附到对偶面上形成转移膜,起到润滑作用。

阎逢元等^[7]用石墨、SiC的混合物填充PTFE,当SiC与石墨的质量比为2:3时,复合材料的磨损率最小,呈现最佳的耐磨损性能。单一石墨填充的PTFE复合材料的力学性能较低,自愈合性差,硬对偶对材料表面造成了明显的擦伤。而单一SiC填充的PTFE复合材料的磨损表面有明显的划痕,这是由于SiC硬质粒子在摩擦面上的运动所致,此外,磨

损表面还存在横向裂纹,说明在摩擦过程中出现了疲劳现象。 SiC 、石墨共同填充的 PTFE 复材的磨痕浅而光滑,无明显裂纹,其磨损主要表现为粘着磨损。这表明采用 SiC 与石墨混合填充,既可发挥 SiC 颗粒的良好承载作用,减轻粘着磨损,又能充分发挥石墨良好的润滑作用,减轻材料的疲劳磨损。

纳米粒子也常作为复合材料中的填充材料,由于纳米粒子尺寸小、比表面积大,与聚合物间的界面面积及其相互作用大,因此可获得更理想的界面粘合,在改善 PTFE 的摩擦性能和力学性能等方面具有良好的效果^[8]。何春霞^[9]分别考察了纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 、纳米 Al_2O_3 粒子与石墨混合填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,这三种纳米粒子与石墨填充 PTFE 复合材料的耐磨性都有很大的提高,其中纳米粒子起到了承载作用,与润滑材料石墨产生了较好的协同效应。其中用纳米 SiO_2 粒子与石墨填充复合材料的效果最佳,耐磨性提高最多。

龚俊等^[10]对石墨和 MoS_2 填充的 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能进行了研究。加入石墨和 MoS_2 后的 PTFE 的磨损机制由以犁沟效应和粘着磨损为主变为以磨粒磨损为主,这是因为添加的石墨和 MoS_2 阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,使摩擦因数降低,耐磨性提高。其原因是:石墨和 MoS_2 起到了增强作用,石墨起到了润滑剂的作用,吸附在对磨面上的石墨转移膜阻碍了磨损的进行。

3 无机纤维与无机粒子对 PTFE 的协同改性

无机纤维与无机粒子对 PTFE 的协同改性是研究相对较多的一个课题。纤维一般能赋予复合材料高强度、高模量等力学性能,并且提高其抗蠕变性。在树脂基体中,纤维主要起到承载作用,并且由于取向不同形成网状结构束缚基体,减少磨损量,提高耐磨性^[11]。粒子可以起到润滑的作用,更为重要的一点是,由于纤维较为粗大,会有一些填充不到的区域,而粒子可以填充到这些贫纤维区,进而形成一种尺寸互补、功能互补的结构,使得 PTFE 复合材料的性能得到显著提高。

汪怀远等^[12]考察了不同含量的纳米 TiO_2 对 CF/PTFE 复合材料摩擦磨损性能的影响。结果表明,纳米 TiO_2 与 CF 能够产生协同效应共同增强 PTFE,并明显提高了其耐磨性。当纳米 TiO_2 质量分数为 5% 时,CF/PTFE (CF 质量分数为 10%) 复合材料表现出最佳的耐磨性。CF 具有良好的自润滑性和很强的承载能力,起到力学支撑、网状束缚基体、减少摩擦面上纳米粒子流失与磨屑产生的作用。纳米 TiO_2 可以使贫纤维区得到一定的显微增强,还可聚集在摩擦面上起到一定的“滚珠”作用,增加转移膜与对偶面的结合力,有利于形成均匀致密的转移膜,使得复合材料的摩擦磨损性得到提高。Zhu Jiahua 等^[13]使用一种智能网络系统来研究 CF 和 TiO_2 共同填充 PTFE 的复合材料。在此复合材料中,CF 作为树脂基体的骨架,而 TiO_2 粒子填充纤维含量较少的区域,二者的协同作用使 PTFE 的力学性能增加。

杨丽君等^[14]对石墨及 CF 填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能进行了研究,探讨了石墨及 CF 的协同润滑作用。研究表明,用 20% 的石墨和 10% 的 CF 填充的 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能最好,而且在高载荷下的耐磨性尤为突出,具有一定的应用价值。CF 具有高的比强度、比模量,较好的承载能力及耐磨性;石墨作为优良的固体润滑剂,可大大降低材料的摩擦因数。但是 CF 与 PTFE 的相容性不好,常采用偶联剂来提高二者的结合力,但偶联剂的加入会增大复合材料的摩擦因数,对复合材料的摩擦磨损性带来不利的影响。而用石墨做润滑剂,不仅可以降低复合材料和偶对之间的摩擦因数,还可以减少 CF 受到的摩擦力,降低 CF 的脱落趋势,取代了偶联剂的作用。此外,石墨与 PTFE 形成混合转移膜,使得试样与偶对的摩擦转变为以 CF 和转移膜的摩擦为主,减少 PTFE 的磨损。

GF 具有高比强度和比模量,是经济实用的增强材料之一,石墨是常用的固体润滑剂及改性剂,将二者共同填充到 PTFE 中可以有效提高其硬度、压缩强度和导热系数^[15]。单昆仑等^[16]利用短 GF 及石墨填充 PTFE,使 PTFE 复合材料的磨损率降低,这是由于短 GF 的弥散分布阻止了 PTFE 的片层脱落,并且石墨具有很强的粘着性,改善了 PTFE 不易在对磨面粘附的情况。同时,短 GF 对 PTFE 的增强效果也减小了由于石墨所产生的固体溶媒效应^[17]。刚性的 GF 在磨损过程中脱落在对偶面上,有助于形成均匀的转移膜,从而降低磨损^[18]。当短 GF 质量分数为 20%,石墨质量分数为 5% 时,复合材料在稳定磨损阶段的摩擦因数低于纯 PTFE,短 GF 的质量分数分别为 20% 和 25% 时,PTFE 复合材料磨损性能提高了近 500 倍。徐红星等^[19]制备了不同质量分数的 GF 和石墨填充 PTFE 复合材料。结果表明,GF 使 PTFE 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度迅速下降,弹性模量增加,材料呈脆性;复合材料的硬度随 GF 加入量的增加而增加,随石墨加入量的增加而减小;石墨对材料的冲击韧性影响较小,少量加入时对拉伸强度影响也较小。当石墨与 GF 的质量分数分别为 10% 和 20% 时,PTFE 复合材料的综合力学性能较好。

除此之外,石墨还可以和 GF 与 CF 的混杂体系共同作为填充材料。范清等^[20]研究了在 CF 和 GF 的混杂纤维改性的 PTFE 复合材料中添加石墨后的力学性能和摩擦磨损性能。结果表明,混杂纤维填充 PTFE 复合材料的力学性能比单一填充纤维的要好,两种纤维起到了一定的协同作用,并且当 CF 的质量分数为 14%、GF 的质量分数为 9%、石墨的质量分数为 2% 时,复合材料的摩擦因数较低,具有最低的磨损率,且磨损表面光滑。徐红星等^[21]制备了 CF、GF 和石墨协同填充改性的 PTFE 复合材料,发现 GF 和 CF 使复合材料的冲击强度下降;GF 使得复合材料的拉伸强度下降,CF 使其拉伸强度稍有增加;两种纤维均使复合材料的压缩强度增加,但 CF 的增强效果更为明显;石墨、GF 和 CF 协同增强 PTFE 复合材料的拉伸强度较高,弹性模量较大,断裂

伸长率较高,抗压性能明显提高,优于石墨与单一纤维填充的复合材料。用质量分数为20%的GF、5%的CF和5%的石墨共同增强的PTFE复合材料具有较好的抗压性能,在刚性提高的同时,仍能保持较好的韧性。

用混杂纤维与石墨填充PTFE不仅在性能上得到了提高,而且与单一纤维填充的复合材料相比,廉价的GF降低了成本,价格昂贵的CF使用较少的量就能达到良好的效果,有很强的实际应用意义。

由于PTFE具有优异的介电和电绝缘性,可以作为微波绝缘材料,但必须提高其耐热性和力学性能。此外,PTFE的热膨胀系数很高,这也限制了其在微波电路中的应用。合适的填料可以降低其热膨胀系数,使之与金属传导层匹配,而且具有低介电系数的填料填充PTFE可以提高微波高频低损耗性及微波在材料中的传播速度。K. P. Murali等^[22]分别利用微米级的 α - Al_2O_3 和MgO填充GF增强PTFE复合材料。发现加入 α - Al_2O_3 的GF增强PTFE复合材料的介电系数可达到4.3,损耗角正切为0.0021;加入MgO的GF增强PTFE复合材料的介电系数可达到3.35,损耗角正切为0.015。

4 有机填料与无机填料对PTFE的协同改性

用于填充PTFE的有机填料主要是有机纤维与聚合物。有机填充可使PTFE的耐热性、抗蠕变性、抗压缩性等性能得到改善。聚苯酯是一种芳香族聚酯液晶聚合物,其突出的优点是热稳定性高,在很宽的温度范围内能保持较好的力学性能,可在300℃左右长期使用^[23],具有优良的耐化学药品性、良好的导热性、良好的耐压蠕变性、较高的硬度以及良好的摩擦性能,耐磨损且对金属对磨件几乎没有任何磨蚀作用,又可在性能上与PTFE互补。将其加入PTFE后,能提高PTFE的耐磨性和抗蠕变性。但聚苯酯难熔融,在PTFE中以颗粒形式存在,起到增强的作用,硬质聚苯酯在提高PTFE耐磨性的同时也使其力学性能下降。何鹏等^[24]对比考察了CF与六钛酸钾晶须(PTW)分别与聚苯酯混合填充PTFE复合材料的力学性能和摩擦性能。PTW具有良好的耐磨性、化学稳定性和力学性能,细微的尺寸使其特别适合显微增强^[25]。结果表明,聚苯酯冷却后形成微纤增强树脂基体,与无机粒子相比,聚苯酯与PTFE的相容性较好。纤维能协助转移膜的形成,PTW/聚苯酯/PTFE(PTW、聚苯酯的质量分数均为15%)比CF/聚苯酯/PTFE(CF、聚苯酯的质量分数均为15%)所形成的转移膜更为致密,耐磨性更优,并且PTW和聚苯酯填充的PTFE复合材料的孔隙率较低,且拉伸强度、弯曲强度均优于CF和聚苯酯增强的PTFE复合材料。

蔡立芳等^[26]研究了无机填料对聚苯酯/PTFE复合材料的力学性能、摩擦磨损性能的影响。结果表明,无机填料的添加改善了聚苯酯/PTFE复合材料的力学性能和抗磨损性能,共同添加石墨与 MoS_2 的复合材料的力学性能最好,当石墨与 MoS_2 的质量分数分别为5%和3%时,复合材料的力学性能达到最佳,拉伸强度提高了34%,弯曲强度提高了

62%,弯曲弹性模量提高了75%。添加石墨的聚苯酯/PTFE复合材料的抗磨损性能最好,且受外界条件变化的影响较小。

5 结语

对PTFE的填充改性能够改善其缺陷,扩大使用范围。在四种协同改性方法中,纤维和粒子协同填充改性与有机和无机材料协同填充改性得到的PTFE复合材料的性能最佳,实际应用价值较高。

稀土化合物中的稀土元素的外层缺电子结构具有细化晶粒的作用,可以加强填料与基体的界面结合力,用稀土填充PTFE的复合材料已有初步研究,但仍可进一步探讨稀土与其他填充材料的协同作用以在更大的范围内提高PTFE的性能。各种纳米粒子丰富了填料的种类,为PTFE的填充改性开拓了更宽广的领域,但如何解决纳米粒子的分散问题,依然需要进一步的研究。有机填料对PTFE的协同改性也应是PTFE改性的一个重要研究方向。

参考文献

- [1] 吕楠. 有机氟工业, 2004, 2: 10-13.
- [2] 范清, 等. 润滑与密封, 2008, 33(5): 81-83.
- [3] 颜录科, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 76-79.
- [4] 包丹丹, 等. 摩擦学学报, 2006, 26(2): 135-139.
- [5] 叶素娟, 等. 塑料工业, 2006, 34(6): 46-49.
- [6] 雷晓宇, 等. 润滑与密封, 2008, 33(1): 97-100.
- [7] 阎逢元, 等. 工程塑料应用, 2000, 28(1): 30-33.
- [8] 回素彩, 等. 塑料工业, 2004, 32(8): 4-7.
- [9] 何春霞. 复合材料学报, 2002, 19(6): 111-115.
- [10] 龚俊, 等. 润滑与密封, 2006(12): 146-148.
- [11] Gan Y X, et al. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 581-584.
- [12] 汪怀远, 等. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(4): 89-92.
- [13] Zhu Jiahua, et al. Materials and Design, 2009, 30(4): 1042-1049.
- [14] 杨丽君, 等. 材料科学与工程, 2004, 22(5): 705-708.
- [15] 马希晨, 等. 中国塑料, 1996, 10(3): 45-49.
- [16] 单昆仑, 等. 润滑与密封, 2006(5): 88-90.
- [17] Li Fei, et al. Wear, 2000, 237(1): 33-38.
- [18] Klaas N V, et al. Tribology International, 2005, 38(9): 824-833.
- [19] 徐红星, 等. 江苏大学学报(自然科学版), 2007, 28(5): 401-404.
- [20] 范清, 等. 润滑与密封, 2008, 33(5): 81-83.
- [21] 徐红星, 等. 润滑与密封, 2007, 32(9): 88-90.
- [22] Murali K P, et al. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113: 290-295.
- [23] Dawson D J, et al. Polymer Preprints, 1984, 25: 100-101.
- [24] 何鹏, 等. 功能材料, 2007(12): 2044-2047.
- [25] Feng Xin, et al. Materials Science and Engineering, 2007, 448: 253-258.
- [26] 蔡立芳, 等. 润滑与密封, 2008, 33(6): 46-50.

RENCENT ADVANCE IN PTFE COMPOSITES FILLED WITH DIFFERENT MIX MATERIALS

Hou Mei, Kou Kaichang, Zhang Dongna, Jiang Yang, Li Ning

(Department of Applied Chemistry, Northwestem Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Rencent advance in PTFE modified by inorganic fibre, inorganic particle, inorganic fibre/inorganic particle, or-
ganic fill/inorganic fill was introduced, the synergistic effects of different filler was also discussed. It was pointed out that the modifica-
tion methods using inorganic fibre/inorganic particle and organic filler/inorganic filler were of the most application value.

KEYWORDS PTFE, modification, synergistic effects, composite

欢迎订阅 2011 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合
订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业
技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文
核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二
届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖,
入选美国化学文摘(CA) 千种表。2011 年定价 15 元/期, 全
年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函
(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计
量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本
刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入
选美国化学文摘(CA) 千种表。2011 年定价 15 元/期, 全年
90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名
片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社
已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2010 年底共 38
卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同
时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2010 年底共
19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。
分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、
期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的
全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方
便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分
析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	180(单册)
合 计	225		1100 (优惠)	1200 (优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	90(单册)
合 计	83		550 (优惠)	600 (优惠)