

改性聚四氟乙烯摩擦学研究进展^{*}

朱长岭¹ 陈 跃¹ 杜三明¹ 逢显娟² 张永振¹

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471003; 2. 河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471003)

摘要 介绍了 PTFE 及其复合材料摩擦磨损性能的国内外研究进展。详细阐述了改性聚四氟乙烯的摩擦性能的三种方法及其优缺点, 指出摩擦学领域改性 PTFE 的主要方法为填充改性, 并总结了 PTFE 及其复合材料摩擦磨损性能的主要研究方向。

关键词 PTFE 改性 摩擦磨损

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种无极性直链型结晶聚合物, 具有化学惰性、耐高低温和自润滑性等优异性能, 广泛应用于航空航天、机械、化工设备、电子和生物医学等领域。然而, 由于 PTFE 的弹性模量小、线膨胀系数大、承载能力低, 使其直接作为摩擦副元件使用受到了限制^[1]。为了提高 PTFE 的耐磨性, 需对其进行改性。通常 PTFE 改性有表面改性、填充改性和共混改性等方法, 但在摩擦学领域 PTFE 改性最主要采用填充改性。笔者详细地介绍了 PTFE 摩擦学改性的主要方法, 并对其进行了比较。

1 表面改性

聚合物表面改性是指在不影响材料本体性能的前提下, 在材料表面纳米量级范围内进行的一定操作, 赋予材料表面全新的性质^[2]。PTFE 具有极低的表面活性, 限制了它与其它增强体、润滑剂材料的复合, 因此对 PTFE 材料进行表面改性。目前常用的 PTFE 表面改性方法主要有: 等离子体处理法、高温熔融处理法、辐射处理法、钠-萘溶液处理法、离子注入法等。

高维丽等^[3]利用离子射频磁控溅射技术向 PTFE 表面溅射 Ag、Al₂O₃、PTFE 和 PTFE/Al₂O₃ 薄膜, 利用等离子体注入法, 向 PTFE 分别注入 Al₂O₃ 和 PTFE 制得 PTFE/Al₂O₃ 多层纳米复合薄膜, 并考察了 5 种薄膜改性 PTFE 表面摩擦学特性的效果。结果表明, 在相同磨损测试条件下离子注入技术制备的 PTFE/Al₂O₃ 纳米复合薄膜的损伤深度比其它试样的浅, 试样的耐磨性至少增加 4 倍。

西肇等^[4]发现, 在特定的试验条件下, 被电子束辐照过的 PTFE 磨损率为 $3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 比未经电子束辐照过的 PTFE 低两个数量级, 其原因是被电子束辐照过的 PTFE 能在摩擦副之间不断形成连续的转移膜, 在摩擦表面仅有小的磨损颗粒被发现。

Tang Hui 等^[5]研究了 PTFE/Al₂O₃ 多层薄膜改性推力轴承 PTFE 衬垫的摩擦磨损性能。发现, PTFE/Al₂O₃ 多层薄膜的摩擦系数比 Al 膜低, 其磨损深度比 PTFE 膜浅, 因而推力轴承衬垫耐磨性显著提高。

表面改性可以大大提高 PTFE 的表面活性, 改善与其它材料的粘结性能。但由于表面改性通常在材料表面纳米量级范围内进行操作, 形成润滑薄层或薄膜, 受膜厚的限制其

耐磨寿命及适应苛刻工况的能力有限。

2 填充改性

填充改性是在 PTFE 中加入不同填充剂, 从而改善和克服 PTFE 的缺陷, 在保持其原有优点的基础上, 利用复合效应, 可使其力学性能和摩擦学性能得到明显改善。填料提高 PTFE 耐磨性主要有三种机制: (1) 由于填料颗粒具有较高的强度和刚度, 填料先承受外界负荷, 降低了 PTFE 本体所受的作用力, 起到支持负荷的作用; (2) 填料在 PTFE 内部形成网络节点或网络结构, 对 PTFE 产生了束缚作用, 可以阻止 PTFE 的形变位错和分子链的运动; (3) 填料促进了 PTFE 复合材料向对偶表面的转移, 并增强了转移膜与对偶表面的粘附, 使得转移膜更稳定地存在, 从而大大降低复合材料的磨损现象^[6]。

2.1 纤维增强改性

(1) 碳纤维 (CF)

碳纤维 (CF) 不仅密度低、比强度高、模量高, 还具有很好的耐热性和化学稳定性。此外由于 90% 以上的成分为碳, CF 还具有一定的润滑性及较低的摩擦系数。

万芳新等^[7]研究发现, CF 能提高 PTFE 的硬度, PTFE/CF 复合材料的耐磨性能明显优于纯 PTFE, 且磨痕较浅。

J. Bijwe 等^[8]研究了 CF 对 PTFE 摩擦磨损性能的影响。当 CF 体积分数为 25% 时, 在中等载荷下, PTFE/CF 复合材料的磨损机制主要为粘着磨损, 速度小于 4 m/s 时磨损率变化不大, 大于 4 m/s 时复合材料的耐磨性变差, 而当环境温度超过 150℃ 时, 复合材料的粘着磨损加剧, 且随着 CF 的加入, 复合材料的磨粒磨损没有显著变差。

(2) 玻璃纤维 (GF)

玻璃纤维 (GF) 是一种性能优异的无机非金属材料, 其耐热性好、耐腐蚀性强, 力学强度高, 常作为 PTFE 复合材料中的增强材料。

H. Voss 等^[9]研究了 GF 的体积分数为 3%、22%、36% 时对 PTFE 的摩擦磨损性能的影响。结果表明, GF 含量越

^{*} 国家重点联合基金项目 (U1034002); 973 计划前期研究专项项目 (2010CB635113)

收稿日期: 2011-03-18

高,可以更好地抑制粘着磨损,使得磨损率越低。

N. V. Klaas^[10]研究了在相同含量下,GF、玻璃颗粒、片状玻璃在滑动摩擦条件下对PTFE摩擦磨损性能的影响。研究表明,PTFE/GF复合材料在低载和高载情况下磨损率均最低。

(3) 晶须

文献[11]发现,钛酸钾晶须极大地提高了PTFE复合材料的压力速度极限值;当钛酸钾晶须体积分数为5%时,复合材料的耐磨性最佳,其原因是填料能有效地抑制大尺寸磨屑的生成。

Feng Xin等^[12]研究了钛酸钾晶须含量对PTFE摩擦磨损性能的影响。研究发现,随着钛酸钾晶须含量的增加复合材料摩擦系数降低,当钛酸钾晶须质量分数为20%时,PTFE/钛酸钾晶须复合材料的耐磨性最佳,磨损量仅为纯PTFE的1/1000。钛酸钾晶须尺寸不同对PTFE摩擦磨损性能的影响也不同,尺寸越大,复合材料的耐磨性越好;相比GF,钛酸钾晶须填充PTFE复合材料内部更加致密均匀^[13]。

Shi Yijun等^[13]在干摩擦条件下,研究了 $K_2Ti_4O_9$ 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 TiO_2 晶须及 TiO_2 微粒4种不同填料的晶体结构和形状对PTFE摩擦磨损性能的影响。发现,复合材料的摩擦系数与填料形状相关性很小,主要由晶体结构决定,而复合材料的耐磨性主要由晶体形状决定。

2.2 颗粒增强改性

(1) 金属及氧化物硫化物颗粒

金属颗粒可以改善PTFE复合材料的力学性能及导热性。通常采用铜、铅、钨、银等金属颗粒填充改性PTFE,其中铜及其合金最为常用。

张招柱等^[14]采用铜、镍、铅分别填充改性PTFE,结果表明,铜、镍、铅填充改性的PTFE复合材料磨损量比纯PTFE均降低了1~2数量级,其中铜的效果最好,铅的效果最差。研究发现,铜、铅降低了复合材料的摩擦系数,镍提高了摩擦系数。

H. Unal^[15]系统地研究了铜粉对PTFE摩擦磨损性能的影响。研究发现,在适宜工况下,铜填充PTFE复合材料的摩擦系数随载荷的增加而降低,而在苛刻工况下,复合材料的摩擦系数随载荷增加变化不大。当铜粉质量分数为60%时,PTFE/铜粉复合材料的磨损量最低,比纯PTFE降低了两个数量级。复合材料的摩擦系数、耐磨性与载荷的相关性显著,速度对复合材料的摩擦性能影响较小。

(2) 无机颗粒

文献[16]研究了12种炭黑(CB)对PTFE摩擦磨损性能的影响。根据填料粒径大小,粒径 ≤ 25 nm称为小炭黑,粒径 ≥ 38 nm的称为大炭黑。发现,PTFE/CB复合材料的摩擦系数随着CB的平均粒径的减小呈线性降低,粒径越大复合材料磨损率越高,且CB的最佳质量分数为5%。

Wang Yunxia等^[17]用石墨和 MoS_2 分别填充PTFE,研究发现,当石墨和 MoS_2 体积分数为15%时,复合材料的耐磨性

都有提高,一方面是因为填料使得转移膜与摩擦对偶面的粘着加强,产生的磨屑更小,转移膜在对偶面的寿命延长;另一方面是填料提高了转移膜的承载能力。

(3) 纳米颗粒

纳米材料一般指粒度在100 nm以下的粉末或颗粒,其独特的小尺寸效应和表面效应,可以改善PTFE复合材料的力学性能和摩擦学性能。

何春霞等^[18]发现,纳米 Si_3N_4 颗粒提高了PTFE的耐磨性。一是因为纳米 Si_3N_4 提高了PTFE的硬度;另一方面是由于在纳米 Si_3N_4 富集区很少有裂纹形成,阻止了微裂纹的扩展。

S. E. McElwain等^[19]比较了纳米 Al_2O_3 颗粒与微米 Al_2O_3 颗粒对PTFE摩擦磨损性能的影响。实验发现,纳米 Al_2O_3 颗粒能更有效地提高PTFE的耐磨性,其改性的PTFE复合材料磨损量比微米 Al_2O_3 颗粒改性的PTFE复合材料低两个数量级;但摩擦系数受填料粒径的影响较小,不同填料改性的PTFE复合材料摩擦系数均在0.18左右。

(4) 有机颗粒

有机填料可以改善PTFE的耐热性、抗蠕变性等性能,常用的有机填料有聚苯酯、尼龙(PA)6、聚醚醚酮(PEEK)等。

Li Jian^[20]发现,PA6粒子以连续相分布在PTFE基体里,PTFE复合材料摩擦学性能优异。当PA6体积分数为30%时,PTFE/PA6复合材料的磨损量最低。

贾晓梅等^[21]采用聚苯酯填充PTFE。发现在聚苯酯质量分数小于25%时,复合材料的摩擦系数随着聚苯酯含量的增加而增大,当其质量分数大于25%时摩擦系数稍有下降;其磨损机制由纯PTFE的犁沟磨损转变为疲劳磨损。

L. David^[22]发现,PEEK改变了PTFE的磨损机制,使得PTFE/PEEK复合材料具有低的摩擦系数和磨损率;当PEEK的质量分数为20%时,磨损率比纯PTFE降低5个数量级;当PEEK的质量分数为50%时,摩擦系数由纯PTFE的0.132降低到0.111。

2.3 复合填料改性

不同填料填充改性对PTFE复合材料的摩擦学性能的影响也不同,利用不同填料的性质及多种填料填充改性PTFE所具有的协同效应,可以更好地提高PTFE的摩擦学性能。

K. Jaydeep等^[23]进行了碳、石墨、GF、二硫化钨、对位芳纶(PPDT)纤维等不同填充物改性PTFE摩擦学性能的研究。研究发现,组分分别为(I)18%碳+7%石墨;(II)20%GF+5%二硫化钨;(III)10%PPDT 3种改性PTFE复合材料的耐磨性最好。复合材料(I)的磨损机制为三体磨粒磨损,其失效的主要原因为纤维抽出与断裂,复合材料(III)由于纤维的优先承载能力使得耐磨性提高。研究还发现,复合材料的吸热能力越强耐磨性越好。

Xiang Dinghan等^[24]利用压缩成型技术研究了纳米

Al_2O_3 和石墨对 PTFE 摩擦磨损性能的影响。由于石墨在高湿度条件下优异的润滑功能,相比纳米 Al_2O_3 单一填料填充 PTFE 复合材料,石墨纳米 Al_2O_3 复合填料填充 PTFE 的摩擦系数较低且耐磨性也得到提高。

3 共混改性

共混改性主要是利用 PTFE 的优异特点对一些聚合物进行合金化处理,使不同聚合物的特性优化组合于一体,从而提高共混物的摩擦学性能。

聚苯硫醚(PPS)具有优良的耐热性、耐腐蚀性和抗辐射性能,且和 PTFE 具有相容性。何志敏等^[25]选用 PPS 与 PTFE 共混,结果表明,PTFE 共混物在摩擦对偶件表面可以生成一层薄且均匀、粘着力强的转移膜,所生成的转移膜在摩擦过程中防止了对偶件表面的微凸起对 PTFE 共混物的犁耕作用,使 PTFE 共混物的耐磨损性能显著提高。

PTFE 的加入显著提高共混物的摩擦学性能,黄丽等^[26]考察了共混方式制得聚酰亚胺(PI)/PTFE 共混物的摩擦性能。实验发现,采用共混方式所得到的 PTFE 共混物的冲击强度提高了 25.3%,摩擦系数与磨痕宽度分别降低了 16.3% 和 17.4%。由于共混之后 PTFE 颗粒粒径减小,数量增多,更有利于向摩擦面转移,缩短材料达到摩擦动态平衡的时间,从而提高了共混物的摩擦磨损性能。

共混的基本原理是相似相容原理、溶解度参数相近原理、表面张力相近原理^[27]。因而共混改性,一般只与聚合物共混改性,限制了金属、陶瓷、纤维等不同性质材料的加入,提高复合材料的强度硬度及导热性有限。

4 结语

改性后的 PTFE 作为一种特殊的工程塑料发挥着越来越重要的作用,是电子、电力、石油、化工、机械等工业部门不可缺少的重要材料。从摩擦学角度看,应该寻求更多的增强填料及比例更优化的复合填料工艺,以实现更有性价比的复合材料,并对复合材料的成型工艺进行进一步的研究,还应借助更加先进的材料及显微精密仪器研究其内部结构和性能的关系,从而更加深入地了解 PTFE 复合材料的摩擦磨损机理。

参考文献

[1] 吴良奎. 填料改性 PTFE 三层复合材料摩擦学性能研究[D].

合肥: 合肥工业大学, 2006.

- [2] 欧军飞, 等. 塑料工业, 2007, 35(11): 5-10.
- [3] 高维丽. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1129-1134.
- [4] 西肇, 等. 摩擦的学会誌, 2007, 52(1): 82-89.
- [5] Tang Hui, et al. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(6): 1381-1384.
- [6] 邓联勇, 等. 润滑与密封, 2008, 33(8): 98-101.
- [7] 万芳新, 等. 甘肃农业大学学报, 2009(2): 157-160.
- [8] Bijwe J, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002, 21(13): 1221-1240.
- [9] Voss H, et al. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(11): 1111-1114.
- [10] Klaas N V, et al. Tribology International, 2005, 38(9): 824-833.
- [11] Feng Xin, et al. Wear, 2006, 261(11-12): 1208-1212.
- [12] Feng Xin, et al. Materials Science and Engineering A, 2007, 448(1-2): 253-258.
- [13] Shi Yijun, et al. Tribology International, 2007, 40(7): 1195-1203.
- [14] 张招柱, 等. 高分子材料科学与工程, 1999(1): 1-8.
- [15] Unal H, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(14): 2184-2191.
- [16] Takeichi Y, et al. Wear, 2008, 264(3-4): 308-315.
- [17] Wang Yunxia, et al. Wear, 2006, 261(11-12): 1359-1366.
- [18] 何春霞, 等. 材料科学与工艺, 2009, 17(2): 195-198.
- [19] McElwain S E, et al. Tribology Transactions, 2008, 51(3): 247-253.
- [20] Li Jian. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(4): 490-496.
- [21] 贾晓梅, 等. 润滑与密封, 2005(5): 16-18+42.
- [22] David L. Wear, 2006, 261: 410-418.
- [23] Jaydeep K, et al. Wear, 2002, 252: 361-369.
- [24] Xiang Dinghan, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26(3): 331-339.
- [25] 何志敏, 等. 聚苯硫醚/聚四氟乙烯复合材料的研究[J]. 塑料, 2005, 34(2): 59-62.
- [26] 黄丽, 等. 聚酰亚胺复合材料的性能研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(4): 36-39.
- [27] Yasuda H, et al. Plasma Polymerization[M]. Boston: Academic Press, 1985: 38-55.

TRIBOLOGICAL RESEARCH PROCESS OF MODIFIED PTFE

Zhu Changling¹, Chen Yue¹, Du Sanming¹, Pang Xianjuan², Zhang Yongzhen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT Research process of friction and wear properties of PTFE and PTFE composites at home and abroad was introduced. Three methods about the friction modification of PTFE and their advantages and disadvantages were presented in detail, and it was pointed out that the main method was filler modification in tribological field. As well the main research directions of PTFE and PTFE composites on friction and wear properties were summarized.

KEYWORDS PTFE, modification, friction and wear