

纳米氧化铝改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能研究^{*}

牛永平 韩 明 杜三明 张军凯 张永振

(河南科技大学材料摩擦学重点实验室, 洛阳 471003)

摘要 以纳米 Al_2O_3 作为填料填充改性聚四氟乙烯 (PTFE), 采用模压烧结成型的方法制备了不同纳米 Al_2O_3 含量的 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料, 考察了偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对复合材料硬度、摩擦系数和磨痕宽度的影响, 并利用扫描电子显微镜对复合材料的磨屑和磨痕表面进行了微观分析。结果表明, 随着纳米 Al_2O_3 含量的增加, 复合材料的硬度和摩擦系数逐渐增大, 磨痕宽度先大幅下降而后略有增加。另外, 相对于未改性纳米 Al_2O_3 , PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度和摩擦系数均较低, 其磨痕宽度则较高。

关键词 Al_2O_3 聚四氟乙烯 纳米复合材料 摩擦磨损性能

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种性能优异的特种工程塑料, 具有较低的摩擦系数、良好的化学稳定性和耐高低温性, 是许多领域关键技术中不可或缺的材料。但纯 PTFE 存在磨损率高、承载能力较差等缺点, 从而限制了其应用范围^[1]。因此, 为了扩大 PTFE 的应用领域, 国内外科研人员进行了大量的改性研究^[2-4], 其中利用纳米无机粒子如纳米 Al_2O_3 来填充改性 PTFE, 可以有效改善 PTFE 的摩擦磨损性能^[5-6]。纳米 Al_2O_3 与 PTFE 界面相容性差, 故一般先对纳米 Al_2O_3 进行表面改性^[7-8], 以改善纳米 Al_2O_3 在 PTFE 基体中的分散性和相容性, 但表面改性可能会对纳米 Al_2O_3 填充的 PTFE 摩擦磨损性能有所影响。为此, 笔者利用偶联剂 KH-570 对纳米 Al_2O_3 进行了表面改性, 并采用模压烧结成型的方法制备了不同纳米 Al_2O_3 含量的 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料, 考察了偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对复合材料硬度、摩擦系数和磨痕宽度的影响, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察并探讨了复合材料的摩擦磨损机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE: JF-4TN, 平均粒径 32 μm , 浙江巨圣氟化学有限公司;

纳米 Al_2O_3 : LM2-N014-C-N214, 平均粒径 70 nm, α 晶型, 大连路明纳米材料有限公司;

偶联剂[γ (甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂]: KH-570, 济南国邦化工有限公司;

丙酮: AR, 天津化学试剂三厂。

1.2 主要设备、仪器

邵尔硬度计: XHS 型, 营口市材料试验机有限公司;

摩擦磨损试验机: QG-700 型, 兰州中科凯华科技开发有限公司;

SEM: JSM-5610LV 型, 日本电子株式会社;

三维形貌仪: $\mu\text{surf explorer}$ 型, 德国 Nano Focus AG 公司。

1.3 试样制备

将真空干燥过的不同含量纳米 Al_2O_3 分散在 KH-570 的丙酮溶液中并超声分散 30 min, 然后加入 PTFE 并高速搅拌 120 min, 经模压烧结和切边打磨后, 制成 PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料, 同时按照相同配比和工艺制备了 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。

1.4 性能测试

硬度按 GB/T 531-1999 测试。

摩擦系数根据传感器检测的摩擦力矩和施加的正压力获得; 磨痕宽度作为耐磨损性能的评价指标, 用三维形貌仪对其进行测量。接触方式为球/盘接触, 对偶件为直径 5 mm 的 GCr15 轴承钢球。载荷 40 N, 速度 0.21 m/s, 试验时间 30 min, 摩擦状况为干摩擦。摩擦磨损试验前用无水乙醇擦拭盘试样和球试样并烘干。

试样磨痕表面喷金处理后, 用 SEM 观察试样磨痕表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硬度

图1所示为偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料硬度的影响。由图1可以看出, 无论是否用偶联剂改性, 随着纳米 Al_2O_3

^{*} 国家 973 项目 (2007CB607603)、河南省教育厅项目 (2008A430006)、河南科技大学人才科研基金 (09001146)

含量的增加, 复合材料的硬度均逐渐提高。这是因为纳米 Al_2O_3 的硬度比 PTFE 高许多, 其作为刚性支撑点起到了弥散增强的作用, 在复合材料中可以有效地承担载荷, 从而提高了复合材料的硬度。较高的硬度又可以提高复合材料的承载能力, 降低与摩擦配副接触表面的变形程度, 减少磨粒的微观切削作用和犁沟的宽度及深度, 有效地增强复合材料的抗切削能力, 从而有利于提高复合材料的耐磨损性能。另外, 从图 1 还可以看出, PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度低于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。

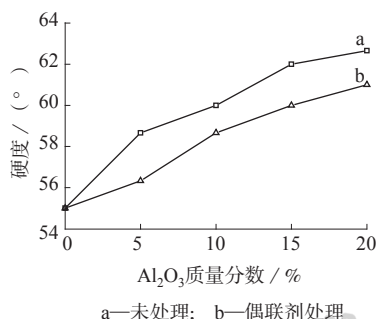


图1 偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料硬度的影响

2.2 摩擦磨损性能

图2所示为偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料摩擦系数的影响。由图2可以看出, 两种复合材料的摩擦系数变化趋势相同, 均略高于纯 PTFE。随着纳米 Al_2O_3 含量的增加, 摩擦系数先急速上升, 然后变化较为平缓。

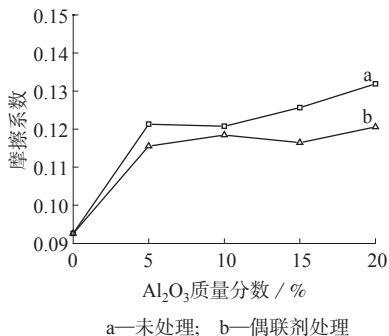


图2 偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料摩擦系数的影响

另外, 从图2还可以看出, PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦系数小于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。这是由于偶联剂在纳米 Al_2O_3 表面形成了分子链, 在复合材料制备过程中, 改性纳米 Al_2O_3 上的偶联剂分子链与 PTFE 分子链相互缠绕在一起, 虽然改善了纳米 Al_2O_3 在复合材料中的

分散性和相容性, 但降低了复合材料的表面能和硬度; 而未改性纳米 Al_2O_3 的表面能较高, 相应的复合材料的表面能和硬度也相应增大, 故其摩擦系数也随之增大。所以, 在相同含量的情况下, PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦系数相对较小。

图3所示为偶联剂改性前后纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨痕宽度的影响。由图3可以看出, 无论是否经偶联剂改性, 纳米 Al_2O_3 均可以降低复合材料的磨痕宽度。当纳米 Al_2O_3 质量分数不超过5%时, 复合材料的磨痕宽度大幅下降, 在纳米 Al_2O_3 质量分数达到5%时, 其磨痕宽度达到最低值, 耐磨损性能最好; 当纳米 Al_2O_3 质量分数超过5%时, 复合材料的磨痕宽度有所增加, 但其耐磨损性能依然优于纯 PTFE。

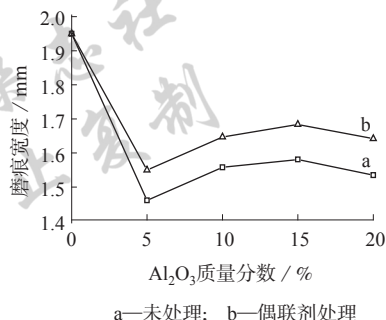


图3 偶联剂改性和未改性的纳米 Al_2O_3 及其含量对 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨痕宽度的影响

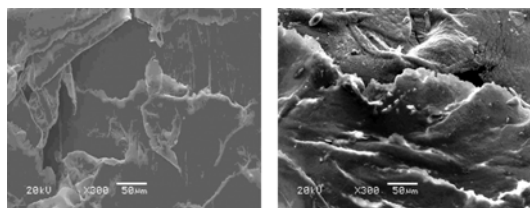
另外, 从图3还可以看出, PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的耐磨损性能低于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。这是因为在滑动摩擦时, PTFE 在对偶件表面形成转移膜^[9-10], 而其摩擦磨损性能实际上体现的是 PTFE 与转移膜之间的摩擦状态, 转移膜的稳定性是决定复合材料耐磨损性能的重要影响因素。由于偶联剂在纳米 Al_2O_3 上形成了分子链, 降低了纳米 Al_2O_3 的表面能, 导致转移膜与对偶件附着力减弱; 而未改性纳米 Al_2O_3 的高表面能有助于提高转移膜与对偶件的附着力, 提高转移膜的稳定性, 故使 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料具有更好的耐磨损性能。

2.3 SEM 分析

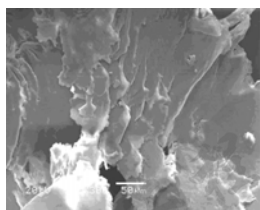
(1) 磨屑 SEM 分析

图4为 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨屑的 SEM 照片。从图4a可以看出, 纯 PTFE 的磨屑成大块层片状, 体积较大, 说明磨损较严重。而 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的磨屑要比纯 PTFE 小很多, 这是因为纳米 Al_2O_3 的加入阻止了 PTFE 的大面积带状脱

落,并在一定程度上起到了承载载荷的作用,从而大大降低了 PTFE/ Al_2O_3 复合材料的磨损。由图 4b 和图 4c 可以看出,PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料的磨屑存在着较大程度的挤压变形,而 PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的磨屑挤压变形程度较小。这是由于未改性纳米 Al_2O_3 的表面能高,高的表面能提高了转移膜与对偶件的粘着力,使转移膜不易剥落,只有摩擦副间的反复挤压才能导致转移膜的剥落。因此,PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料的耐磨损性能更好。



(a) (b)



(c)

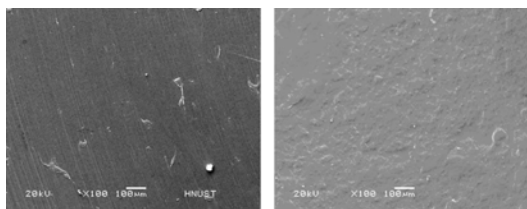
a—PTFE; b—PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 ;

c—PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3

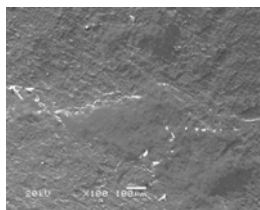
图 4 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨屑的 SEM 照片

(2) 磨痕处 SEM 分析

图 5 为 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨痕处的表面微观形貌 SEM 照片。



(a) (b)



(c)

a—PTFE; b—PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 ;

c—PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3

图 5 PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料磨痕处 SEM 照片

由图 5a 可以看出,纯 PTFE 的磨痕表面较为光滑,沿着摩擦方向发生了塑性形变,其磨损机理表现为严重的粘着磨损。由图 5b 和图 5c 可知,PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的磨痕表面均有不同程度的犁沟和细小的磨屑,磨损机理表现为粘着磨损与磨粒磨损共同作用。

对比图 5b 和图 5c 可以看出,PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料还存在着较为明显的转移膜脱落现象,这是由于偶联剂改性所形成的分子链降低了纳米 Al_2O_3 的表面能,减弱了转移膜与对偶件的附着力,降低了转移膜的稳定性,与 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料相比,其转移膜更易于脱落。

3 结论

(1) 随着纳米 Al_2O_3 含量的增加,PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度逐渐增大。PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的硬度低于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。

(2) PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦系数略高于纯 PTFE 的摩擦系数,PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦系数小于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料的摩擦系数。无论是否经偶联剂改性,纳米 Al_2O_3 均可以提高复合材料的耐磨性,但 PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料的耐磨损性能低于 PTFE/未改性纳米 Al_2O_3 复合材料。

(3) PTFE/纳米 Al_2O_3 复合材料的磨损机理表现为粘着磨损与磨粒磨损共同作用,而 PTFE/偶联剂改性纳米 Al_2O_3 复合材料还存在着较为明显的转移膜脱落现象。

参考文献

- [1] Biswas S K, Kalyani Vijayan. Friction and wear of PTFE—a review [J]. Wear, 1992, 158(1-2): 193-211.
- [2] 孙庆杰,冯新,王海荣,等. 硅灰石的表面改性对其填充 PTFE 复合材料摩擦学性能和力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 13-16.
- [3] Burris D L, Sawyer W G. A low friction and ultra low wear rate PEEK/PTFE composite[J]. Wear, 2006, 261(3-4): 410-418.
- [4] Lee Jeong-Yeop, Lim Dong-Phill, Lim Dae-Soon. Tribological behavior of PTFE nanocomposite films reinforced with carbon nanoparticles[J]. Composites Part B: Engineering, 2007, 38(7-8): 810-816.
- [5] Burris D L, Zhao S, Duncan R, et al. A route to wear resistant PTFE via trace loadings of functionalized nanofillers[J]. Wear, 2009, 267(1-4): 653-660.
- [6] 牛永平,蔡利华,张永振. 不同气氛环境中纳米 Al_2O_3 /PTFE 复合材料摩擦磨损特性研究[J]. 润滑与密封, 2009, 34(4): 24-

- 27.
- [7] Lai Shiquan, Li Tongsheng, Liu Xujun, et al. A Study on the Friction and wear behavior of PTFE filled with acid treated nano-atapulgite [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289: 916 - 922.
- [8] Su Fenghua, Zhang Zhaozhu, Liu Weimin. Friction and wear behavior of hybrid glass/PTFE fabric composite reinforced with surface

- modified nanometer ZnO [J]. Wear, 2008, 265 (3 - 4) : 311 - 318.
- [9] Blanchet T A, Kennedy F E, Jayne D T. XPS analysis of the effect of fillers on PTFE transfer film development in sliding contacts [J]. Tribology Transactions, 1993, 36 (4) : 535 - 544.
- [10] Wang Yunxia, Yan Fengyuan. Tribological properties of transfer films of PTFE-based composites [J]. Wear, 2006, 261 (11 - 14) : 1359 - 1366.

FRICITION AND WEAR PROPERTIES OF PTFE FILLED WITH NANO- Al_2O_3

Niu Yongping, Han Ming, Du Sanming, Zhang Junkai, Zhang Yongzhen

(Key Laboratory of Materials Tribology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT Polytetrafluoroethylene (PTFE) was filled with nano- Al_2O_3 as filler and PTFE/nano- Al_2O_3 composites with different content of nano- Al_2O_3 were prepared by compression sintering molding. The effects of nano- Al_2O_3 and its content before and after treating on the hardness, friction coefficient and wear scar width of the composites were investigated. Wear debris and worn surface of composites were analyzed by scanning electron microscopy. The results showed that with increasing of content of nano- Al_2O_3 , the hardness and friction coefficient of composites augmented gradually and the wear scar width first decreased largely and increased slightly afterward. Otherwise, comparing with unmodified nano- Al_2O_3 , the hardness and friction coefficient of PTFE/nano- Al_2O_3 modified by coupling agent composite were lower and the wear scar width was larger.

KEYWORDS Al_2O_3 , PTFE, nanocomposites, friction and wear behavior

国产淤浆聚乙烯 JM-1 催化剂替代进口

近日,辽阳石化公司在 3.5 万 t/a 高密度聚乙烯 (HDPE) A 线连续聚合装置上进行的高效淤浆工艺聚乙烯 (PE) 催化剂 (JM-1 催化剂) 工业化应用试验获得成功,生产的 L0555P 和 L0153P 氯化聚乙烯 (PE-C) 专用料产品全部达到优级品标准。

试验结果表明, JM-1 催化剂性能达到国内同类催化剂水平,其活性是装置现使用的进口 THB 催化剂的 11 倍,且催化活性释放平稳,聚合工艺过程控制容易,适用于巴塞尔釜式淤浆工艺生产 HDPE 装置,可替代装置目前使用的 THB 催化剂,适于生产挤塑、注塑、吹塑和双峰 PE 产品。

JM-1 催化剂是辽阳石化历时近十年研发的具有自主知识产权的高效淤浆 PE 催化剂。自 2007 年完成 JM-1 催化剂中试应用试验以来,该公司又完成了催化剂在工业化生产装置上的工业放大试生产,并于 2009 年底开始进行长期运行工业化应用试验。(中化报)

美国汽车行业复苏刺激化学品市场发展

日前花旗银行分析人士表示美国汽车行业正在从经济危机的困境中逐渐恢复,这一趋势将会对 2010 年和 2011 年的化学品市场收益产生正面影响。据这位专业人士称,汽车制造业在 2010 年将恢复增长 35%,这一增长会刺激为汽车零部件提供原材料的化学品生产商的销售情况好转。

美国化学品学会估算美国市场每一部汽车约耗费 150 kg 的塑料制品,耗费的化学品价值约为 2700 美元。花旗银行汽车行业咨询师预测小排量轻型汽车的产量将由 2009 年的 850 万辆上升到 2010 年的 1150 万辆。另外,汽车产品库存已经开始下降,而塑料行业生产及经销商的库存也已经在

低水平。

而同时中国蒸蒸日上的汽车销售市场也显示了化学品市场未来上涨的潜力。咨询师 Juvekar 表示,“中国市场 11 月份客车销量同比大幅攀升 98%,约为 100 万辆。这一市场的活跃大大惠及 PPG 工业、杜邦、塞拉尼斯及陶氏等化学品生产商。”同时他还对多家公司在 2010 年的表现给予厚望,包括陶氏、杜邦、空气化工等知名化学品生产商。(慧聪网)

RocTool 推出 Cage System 三注射成型技术

RocTool 最近推出了富有创新性质的 Cage System 三注射成型技术。Cage System 技术可以在几秒钟内精确加热和冷却注射模具表面,以此缩短加工周期并降低能耗,以及通过制造更薄壁的制作来节省材料成本,从而为塑料工业开辟了广泛的新应用领域,特别是在大表面制作如汽车保险杠、消费类电子控制面板及汽车外部件等。

Cage System 技术的主要优点包括:改善制作表面质量并使其没有明显的熔接痕;使用低粘度热塑性塑料如聚丙烯生产更薄壁的制作;减少 30% ~50% 的注塑压力,改善制作表面流变学特性,提高聚合物的流动性;增加塑料原料应用潜力;注射阶段较低的塑料材料应力,增强高粘度工程/超聚合物性能表现。

Cage System 技术使能源消耗减少 60% (保守估计),无二氧化碳排放。整个部件的温度保持恒定不变,130℃ 的初始温度(气体无法通过,这是真正意义上的高竞争力技术)大面积交叉,可在 130 ~350℃ 的注射温度下生产零部件。

RocTool 正与几家汽车、娱乐和休闲、航空航天设备方面的制造商, OEM 制造商及材料供应商一起合作,以便将其 Cage System 技术引进注塑应用中。(慧聪网)