

纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的研究进展

车剑飞 汪 信 陆路德 杨绪杰

(南京理工大学化工学院高分子材料系,南京 210014)

摘要 综述国内外纳米粒子填充聚四氟乙烯(PTFE)摩擦副材料的研究进展,对纳米粒子填充后的减摩抗磨机理进行探讨,提出“滚珠轴承”、膜润滑和界面束缚作用三个观点,分析该项研究在纳米粒子分散技术和纳米粒子与 PTFE 基体界面处理上存在的不足,并结合复合材料界面处理机理、PTFE 表面粘结机理和纳米粒子分散机理,提出一些新的纳米粒子填充 PTFE 复合材料界面改性和分散技术的方法。

关键词 纳米粒子 聚四氟乙烯 复合材料 摩擦 分散 界面 进展

为克服聚四氟乙烯(PTFE)磨损严重、承载能力差等缺点,可采用无机粒子填充改性对 PTFE 基体进行共混、复合、增强,但由于常规微米级颗粒脱落后滞留在摩擦界面,容易造成严重的磨料磨损,因此其应用受到一定的限制,改用纳米粒子填充是这类复合材料的一个发展方向^[1]。

纳米材料作为一种非平衡低维材料,当尺寸减小到纳米量级(1~100 nm)时,由于其小尺寸效应、表面与界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,表现出许多不同于宏观和微观的介观特性。纳米摩擦学是 20 世纪 90 年代以来摩擦学基础研究领域最活跃也是材料科学与摩擦学交叉领域最前沿的分支学科之一^[2,3]。

纳米粒子对 PTFE 填充改性后,在整体上提高了复合材料的性能,增加了材料的刚度和强度。同时,纳米粒子可束缚 PTFE 大分子的链间运动,防止大面积的带状磨损;在材料表面磨损时脱粘的纳米填料因具有很强的表面活性,而易于与对偶结合形成细密的转移层,这些因素均有利于减缓复合材料的磨损。但实际上纳米粒子能否在复合材料中发挥作用是许多因素密切相关的,由于纳米粒子的团聚现象,纳米粒子在 PTFE 基体中很难呈纳米级分散,纳米效应难以发挥,而 PTFE 基体与纳米粒子间的弱界面作用也使得纳米粒子对 PTFE 的填充改性效果未能达到理想状态^[4]。目前,纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的研究至少在纳米粒子的分散技术和纳米粒子与 PTFE 基体的界面处理上存在不足。

1 纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的研究现状

纳米粒子由于具有独特的物理化学性能,其填充复合材料表现出良好的摩擦学性能和力学性能。纳米粒子填充改性的 PTFE 摩擦副材料的摩擦学研究引起了广泛关注。

何春霞^[5,6]等考察了纳米 Al_2O_3 、纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 填充 PTFE 的摩擦磨损性能,结果表明,纳米粒子可以提高 PTFE 的耐磨性,当纳米 Al_2O_3 的含量为 10% 时,填充 PTFE 复合材料的耐磨性最佳。纳米 Al_2O_3 填充 PTFE 复合材料的塑性形变和摩擦系数较纯 PTFE 的大,且随填料含量的增加而增大。当采用纳米粒子-石墨混合填充时,不但复合材料的耐磨性得到了提高,而且填料对摩擦系数的影响也得到了改善。

王家序^[7]亦报道纳米 Al_2O_3 对 PTFE 具有改性效果,纳米粒子显著地提高了 PTFE 的耐磨性,而且使 PTFE 的硬度增大、压缩屈服强度和冲击韧性提高,其最佳用量为 4%。不同的是作者认为由于“富积和重新嵌入”作用,纳米 Al_2O_3 使复合材料的摩擦系数减小。

F. Li^[8]对纳米 ZnO 填充改性 PTFE 进行了研究,认为 PTFE/ZnO 纳米复合材料的摩擦性能与纯 PTFE 基本相当,但复合材料的耐磨性明显高于纯 PTFE,其体积分数为 15% 时,耐磨性最佳。同时复合材料的摩擦磨损性能亦与其工作时的速度和压力密切相关。

周坤磷等^[9]研究了平均粒径为 80 nm 左右的 TiN 超细粉末填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,随 TiN 含量的增加,复合材料的比磨损率迅速降低,随后在 TiN 质量分数为 10%~20% 时,比磨损率保持相对稳定的低值,当 TiN 质量分数超过 20% 时,比磨损率略有增加。纳米 TiN 填充 PTFE 之所以有良好的抗磨损作用,是由于在相同填充质量分数时,纳米 TiN 粒径比普通粉体小,比表面积大,其弥散强化作用增强了材料的承载能力,降低了 PTFE 原有的流变性。

J. L. He 等^[10]利用离子束溅射喷镀技术制备(TiC、 Si_3N_4 、 B_4C) PTFE 复合涂层,同样发现在一定的涂层厚度下,复合体系的抗磨损性优异。

A. V. Vinogradov^[11]研究了各种纳米粒子在 PTFE 中分散改性的最小临界量,认为在良好分散的情况下,其最小添加量可低于 1%,并首次提出纳米粒子对高分子材料分子微结构的影响。

2 纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的减摩抗磨机理

对各种纳米粒子作为油品添加剂的研究表明,纳米粒子的加入有助于改善润滑油的摩擦学性能。对其作用机理也做了一些推测^[12]。但纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的改性作用机理由于还涉及纳米粒子与 PTFE 基体的界面作用,因而更加复杂。综合国内外研究,主要有三种观点:①支撑负荷的“滚珠轴承”作用;②膜润滑作用;③表面修复作用。

2.1 支撑负荷的“滚珠轴承”作用

鹅卵石模型在边界润滑理论中很好地解释了某些粒子的减摩抗磨机理。由于纳米粒子尺寸较小,可以认为近似球形,在摩擦副间可像鹅卵石一样自由滚动,起支撑负荷的作用,使润滑膜的耐磨性提高^[13]。

2.2 膜润滑作用

PTFE 的表面能极小,表面张力低,表面粘结性差,其转移膜在对磨面上的附着性较差,导致摩擦磨损严重。陈爽等^[14,15]在研究纳米粒子在摩擦油中的摩擦行为时发现,纳米粒子可在摩擦表面形成致密的边界润滑膜。

由于填充 PTFE 摩擦副材料中的纳米粒子尺寸微小,能均匀地分散在 PTFE 基体中,在摩擦过程中,一方面在材料表面磨损时脱粘的纳米粒子因具有很强的表面活性而易于与对偶结合形成细密的薄层,从而在对磨面上形成边界润滑膜^[16];另一方面又能在 PTFE 磨损表面产生富积,被重新嵌入 PTFE 的纳米粒子的量达到了几乎覆盖整个磨损表面的程度,在 PTFE 表面形成完整的润滑膜,因而纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料与对偶件的摩擦实际已转化为纳米粒子润滑膜之间的摩擦,PTFE 被直接磨损的几率进一步减小,从而提高了 PTFE 复合材料的耐磨性。

由于纳米粒子巨大的比表面积,只需要很少的添加量即能满足摩擦副表面形成边界润滑膜的要求,且不会明显影响摩擦副材料的基本性能,这使得纳米粒子填充改性 PTFE 的研究得到了非常广泛的重视。

2.3 界面束缚作用

PTFE 属于典型的非极性分子链,分子链间相互作用力较弱,其晶片之间的无定形区具有较低的剪切弹性模量和剪切强度,容易产生相对运动,其磨损本质在于 PTFE 在外力作用下其大分子链发生滑移或断裂,从而使材料被拉出晶区并成片状转移到对偶件表面,造成粘着磨损。

纳米粒子表面存在大量的悬键吸附和晶格缺陷,聚合物大分子和纳米粒子改性剂活性中心的相互作用导致它们的热力学性质发生变化,形成特殊构造的有序化结构,对 PTFE 基体具有晶区的诱导结晶和非晶区诱导取向作用,提高其结晶规整度以及无定形区的分子取向度,使其从无活性分子变为有序结构,形成特殊构造的有序化过渡层结构,改变聚合物间的聚集态结构,增加了分子间作用力,束缚了分子链的链间运动,从而阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏,降低了磨损^[17,18]。

对纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料磨屑的扫描电镜 (SEM) 照片表明,纯 PTFE 的磨屑为大片状,而且发生明显的 PTFE 拉丝现象,而经纳米粒子填充 PTFE 的磨屑呈细粒状,尺寸比较小,没有明显的 PTFE 拉丝现象。分析认为是纳米粒子束缚了 PTFE 的分子链运动,阻止了 PTFE 带状结构的大面积破坏。

3 纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料研究中的不足

纳米粒子能否在复合材料中发挥作用是与许多因素密

切相关的,纳米粒子作为 PTFE 的填充改性剂在摩擦学改性方面的研究中还存在几点不足。

3.1 分散技术

在制备纳米复合材料中,由于纳米粒子存在着团聚现象,解决纳米粒子的分散问题一直倍受关注,已成为制备高性能纳米复合材料的瓶颈^[19]。当纳米粒子不能良好分散于高分子基体时,其复合材料的摩擦磨损性能与微米级粒子填充的复合材料相近,只有达到均匀分散,纳米复合材料才能表现出优于其它材料的性能。

由于 PTFE 成型较难,目前的报道大都采用类似粉末冶金的冷压与烧结相结合的加工方法进行复合,复合前的分散采用粉体混合分散。但由于 PTFE 属于典型的非极性粉体,纳米粒子大多属于极性粉体,两种粉体间的界面作用能不同,仅受机械搅拌力的作用,纳米粉体和 PTFE 粉体可能各自团聚,互相都不易被混入和分散均匀。同时研究采用的大都为 PTFE 悬浮树脂粒料,粉末粒径为 20 ~100 μm ,平均粒径为 30 μm ,且在复合成型前未对树脂粒料进行任何改性,因而很难保证纳米粒子在 PTFE 中的充分分散,纳米粒子小尺寸效应难以发挥,改性效果不佳。同时在上述报道中,均缺少纳米粒子在 PTFE 基体中分散情况的表征。由于未能保证纳米粒子的充分分散,报道的纳米粒子用量均远超过其理论用量,几乎接近微米粒子的用量。

3.2 界面处理

良好的界面作用是材料复合的基础。用填充改性剂对高分子摩擦副材料进行复合改性,可以提高耐磨性已得到证实,其改性机理也进行了初步的分析,表明填充改性剂与高分子基体界面间的粘结强度对高分子摩擦副复合材料的耐磨性是至关重要的。

但在未改性处理的条件下,纳米粒子与 PTFE 基体间很难形成良好的界面作用,因为:一是 PTFE 结构高度对称,属于非极性高分子,而非极性高分子材料表面不具备形成取向力和诱导力的条件,只能形成较弱的色散力,因而粘附性能较差,对固体粒子吸附时粘结功小,从而很难与固体粒子产生良好的粘结;二是 C—F 键非常稳定,几乎不能与任何化学试剂进行反应,化学稳定性优异,对其表面进行化学改性异常困难;三是 PTFE 结晶度大,耐溶剂性好,溶胀和溶解都要比非结晶高分子困难,偶联剂的有机基团很难使高聚物分子链成链段互相扩散和缠结,不能形成较强的粘附力^[20]。

4 纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的研究设想

针对目前对纳米粒子改性摩擦副材料,尤其是 PTFE 材料改性研究中的不足,笔者结合复合材料界面处理机理、PTFE 表面粘结机理和纳米粒子分散机理,提出了一些新的纳米粒子填充 PTFE 复合材料分散技术和界面改性方法。

4.1 纳米粒子在 PTFE 基体中分散性研究

(1) 采用 PTFE 的超细粉或纳米微粉

PTFE 超细粉为白色超细粉末,分子量 3 万 ~20 万,粒径 1 ~20 μm ^[21]。纳米 PTFE 采用乳液合成法^[22]、微乳液合

成法^[23]和 Ausimont 合成法^[24]合成,分子量 14 万~50 万,制得的纳米 PTFE 粒径一般为 10~100 nm,适当改变反应条件可获得 10~60 nm 的粒子。

(2) 利用 PTFE 分散液湿法混合

PTFE 分散液是平均粒径为 0.2~0.3 μm 的 PTFE 树脂悬浮在水中形成的。湿法混合就是将 PTFE 分散液和填充剂均匀混合后使其共凝聚,根据凝聚方法不同可分为 4 类:加入丙酮使其凝聚、用机械搅拌的方法使其凝聚、用冷冻的方法使其凝聚、用空气鼓泡法使其凝聚。用分散液湿法混合制得的 PTFE 制品力学强度较高,耐磨性及介电性能较好^[25]。

(3) 化学刻蚀法

采用各种化学刻蚀剂对 PTFE 进行表面刻蚀处理,利用刻蚀剂的脱氟反应使 PTFE 粒子表面多孔化和亲水化^[26]。目前较多采用钠-萘法。钠-萘处理液与 PTFE 接触时,钠能破坏 C—F 键,脱去表面上的部分 F 原子,使表面脱氟形成 1~8 μm 厚的咖啡色碳化层^[27,28]。SEM 研究表明,刻蚀后的 PTFE 粒子表面为多孔结构,表面积增大;红外光谱表明,表面引入了—OH、—CO、—C—C—、—COOH 等极性基因,有利于表面能增大,因而化学刻蚀法可以降低两种粉体的界面作用能,增加 PTFE 粒子与纳米粒子的吸附与分散,防止两者自身的团聚。但钠-萘法反应过于激烈,处理深度 1~8 μm,结构破坏较大,而且表面含有过度脱氟后的黑色炭化层。作为改进,镁-BF₄-液氨法反应温和,处理深度 15 nm~1 μm,表面无脱氟炭化层,不对材料本体结构造成破坏^[29,30]。

另外,专利^[31]报道采用 40% KOH 溶液浸泡 10 d,30% H₂SO₄ 溶液浸泡 10 d,30% HNO₃ 溶液浸泡 10 d 后,可改善 PTFE 的表面亲水性。

(4) 采用共混造粒法

双螺杆挤出机的分散效果要远好于一般的机械分散,因而可选用与 PTFE 和无机纳米粒子均有良好界面作用,同时又可进行挤出成型的聚合物如聚苯硫醚(PPS)与纳米粒子先进行混合造粒,然后将该母粒超细粉碎后与 PTFE 混合,按 PTFE 的成型工艺压制成型^[32]。这样可保证纳米粒子在 PPS 中充分分散后,再充分分散于 PTFE 中。

4.2 摩擦副材料的界面处理

(1) 亲电性含硼化合物对纳米粒子的表面改性

配位键理论认为 PTFE 的大分子只有单纯的给电能力,对提供空电子轨道的物质可形成牢固的粘接^[33]。含硼化合物可提供空轨道,与提供电子对的氟原子形成配位键,这样既可以在 PTFE 表面发生配位键合,又能与填料分子形成配位键,因此其改性效果显著,具有较高的界面强度。

(2) 稀土化合物对纳米粒子的表面改性

由于稀土原子的 4f 电子对原子核封闭不严,显示较大的有效核电荷。作为表面活性元素的稀土元素,在表面处理时首先吸附在纳米粒子表面,使体系能量降低;吸附后部分

稀土元素由于其电负性值低,它将夺取粒子表面羟基中的氧。同时,粒子表面的稀土原子可能吸引 PTFE 中的 F 原子,使被 F 原子遮蔽的 C 原子裸露出来,进而形成 RE—F 键或 RE—C 键。

由于稀土离子是典型的硬阳离子,与氧、氟等有较强的络合能力,并且其同配位原子之间的结合键多以离子键为主,因此可以认为,在纳米粒子与 PTFE 界面稀土元素所形成的具有较强离子键性的 RE—F 键或 RE—C 键有助于两者的界面粘结^[34,35]。

(3) 化学刻蚀法对 PTFE 基体的表面改性

如上所述,化学刻蚀法可使 PTFE 基体表面极性化,增强了 PTFE 与纳米粒子间的界面作用。

5 结语

笔者认为纳米粒子填充改性既可利用纳米粒子增强增韧的特性,又可利用纳米粒子的小尺寸效应在摩擦界面形成纳米尺寸的超硬材料膜,起到减摩抗磨作用,可以兼顾材料的摩擦性能和力学性能;对纳米粒子填充后的减摩抗磨机理进行了探讨,提出了界面束缚、膜润滑和“滚珠轴承”作用三个观点。

根据对减摩抗磨机理的分析,纳米粒子作为 PTFE 的填充改性剂能否在复合材料中发挥作用是与许多因素密切相关的,纳米粒子的充分分散及粒子与基体界面间的粘结强度对复合材料的耐磨性至关重要,但在未改性处理的条件下,纳米粒子与 PTFE 基体间很难形成良好的界面作用,而现有研究对两者间界面处理缺少必要的关注。结合复合材料界面处理机理、PTFE 表面粘结机理和纳米粒子分散机理,提出了一些新的纳米粒子填充 PTFE 复合材料界面改性和分散技术的理论和方法,这些理论和方法对纳米粒子在 PTFE 摩擦学研究方面提供一些有益的帮助。

参考文献

- 王承鹤. 塑料摩擦学. 北京:机械工业出版社,1994.
- Santner E, et al. Tribology International, 1989, 22(2): 103
- Mens J W M, et al. Wear, 1991, 149(1-2): 255
- 徐国财,等. 纳米复合材料. 北京:化学工业出版社,2002.
- 何春霞. 复合材料学报,2002,19(6): 111
- 何春霞,等. 摩擦学报,2000,20(2): 153
- 王家序,等. 机械工程材料,2002,26(9): 31
- Li F, et al. Wear, 2002, 249: 877
- 周坤磷,等. 科学通报,1997,42(16): 1732
- He J L, et al. Mater Chem Phys, 1998, (54): 334
- Vinogradov A V, et al. Journal of Friction and Wear, 1995, 16(5): 85
- 张立德. 超微粉体制备与应用技术. 北京:中国石化出版社,2001.
- Wang Q H, et al. Tribology International, 1997, 31(3): 193
- 陈爽,等. 摩擦学报,1997,17(3): 260
- Xue Q, et al. Wear, 1997, 213: 29
- Lamparth I, et al. Materials Research Society Symposium-Proceeding, 2002, 703: 303

17 Jaydeep K, et al. Wear, 2002, 252(5 - 6) : 361

18 Blanchet T A, et al. Wear, 1992, 153(1) : 229

19 柯扬船, 等. 聚合物 - 无机纳米复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2003.

20 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2001.

21 余考明. 化工新型材料, 2001, 29(9) : 33

22 Bladel. USP 5576381. 1996-11-19

23 Wu S. USP 5616648. 1997-04-01

24 Giannetti E, et al. USP 4864006. 1989-09-05

25 徐下忠, 等. 工程塑料应用, 2002, 30(3) : 22

26 程思远, 等. 胶粘剂. 北京: 化学工业出版社, 2001.

27 李子东, 等. 化学与粘合, 1995(3) : 139

28 Badey J P, et al. Int J Adhesion and Adhesives, 1996, 16(3) : 173

29 Combellas C, et al. Int J Adhesion and Adhesives, 2001, 21: 59

30 Combellas C, et al. Polymer, 2003, 44: 19

31 John D P, et al. EP 0682978. 1995-11-22

32 Lu X C, et al. Wear, 1996, 193: 48

33 黄震, 等. 化学与粘合, 1999(2) : 67

34 Zhang Z Z, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 361

35 Cheng X H, et al. Wear, 2002, 253: 869

ADVANCE IN THE RESEARCH OF NANO-PARTICLE FILLED PTFE FRICTION MATERIAL

Che Jianfei, Wang Xin, Lu Lude, Yang Xujie

(Department of Polymer Science, School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT The research work on nano-particles filled PTFE friction materials at home and abroad was summarized. The mechanisms of the friction reduction and anti-wear of the composites, which were interface adhesive, boundary membrane lubrication and ball bearing, were discussed. The disadvantage of the study on dispersion technology of nanoparticles and the interface treatment between nano-particles and PTFE was presented. Some novel methods of interface modification and dispersion technology were put forward based on composite interface modification mechanism, surface adhesion mechanism of PTFE, and nano-particle dispersion mechanism.

KEYWORDS nano-particles, PTFE, composite, friction, dispersion, interface, advance

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 请注明订阅期刊名称、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、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2004 年定价 7 元/期, 全年 84 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。

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	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
合计	140		574.8	600(优惠)

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) 5816706-808 5947355

电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户名: 中国兵器工业第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐号: 1602001209014424079

《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。本刊荣获多项部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期, 全年 42 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。

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	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
合计	41		202	190