

纳米氧化锌改性聚四氟乙烯的研究

李卫京, 赵洋, 李荣华, 韩建民, 王金华

(北京交通大学 机械与电子控制工程学院, 北京 100044)

摘要: 以纳米氧化锌为填充剂, 通过乳液共混方法制备了纳米氧化锌改性聚四氟乙烯复合材料。实验确定了较理想的复合工艺, 能够在成本基本不变的条件下明显改善复合材料的多项性能。另外, 通过扫描电镜观察了复合材料的微观结构, 研究了纳米氧化锌颗粒的粒度分布, 分析了复合材料的性能随增强体加入量的变化规律, 在此基础上, 探讨了纳米氧化锌改性聚四氟乙烯的机理。

关键词: 纳米氧化锌; 聚四氟乙烯复合材料; 乳液共混

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2004)02-0032-04

聚四氟乙烯(PTFE)具有良好的自润滑性、耐腐蚀性、耐高温性、耐压性、介电性能和低摩擦系数, 是一种优异的工程塑料和很理想的减磨材料。因具有多种优异性能, 聚四氟乙烯被广泛应用于摩擦、防腐、密封等领域, 制作各种衬套、密封环、导向环等。与此同时, 聚四氟乙烯在某些性能方面亦存在不足, 如耐磨性不佳, 蠕变性较差。为此, 人们进行了多项针对填充复合PTFE的研究以改善各项性能。在聚四氟乙烯中添加各种填料和增强剂以进行改性的研究已逐渐成为摩擦学研究的重点之一。近来, 随着纳米技术与纳米材料的广泛应用, 纳米粒子对高分子材料的填充改性更成为众多研究领域的焦点。相应地, 应用纳米无机粒子改性聚四氟乙烯具有很高的研究价值和应用前景。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用聚四氟乙烯乳液、纳米氧化锌、二硫化钼、氧化铅等原材料(表1)。其中, 二硫化钼、氧化铅主要用于提高材料自润滑性, 纳米氧化锌则主要起增强基体, 提高材料耐磨性、抗变形能力的作用^[1]。

1.2 实验设备

实验设备如表2所示。

1.3 复合材料及试样制备

实验采用机械搅拌和超声波振荡处理方法对填料和乳液共混。将二硫化钼、氧化铅、纳米氧化

表1 实验材料

Table 1 Experiment materials

| Name | Status | Granularity | Content |
|------------------|-----------------|-------------|----------|
| PTFE | Latex | 0.4 μ m | — |
| Nanometer ZnO | Powder particle | 20nm | 2% ~ 10% |
| MoS ₂ | Powder particle | 200mesh | 1% ~ 3% |
| PbO | Powder particle | 200mesh | 1% ~ 3% |

表2 实验设备

Table 2 Experiment facilities

| | |
|--|--|
| Material mixture equipment | 200 dpi mesh, mechanical mixture, ultra-sonic cleaner, vacuum equipment, press machine |
| Measuring equipment | MM200 friction wear instrument |
| Microstructure observation instruments | JEM-2000FX TEM LB-500 dynamic light scattering particle size analyzer |

锌先以筛网过筛, 然后加入聚四氟乙烯乳液中进行分散。分散过程分为两个阶段, 其中机械搅拌阶段采用一定的搅拌速度及合理的搅拌时间以防止乳液破乳。搅拌完毕后采用超声波混合方法继续分散, 分散过程中控制超声频率及分散时间以防止乳液破乳。

填料和乳液混和后, 在钢套外表面整体烧结一层球形锡青铜粉以形成一层多孔骨架, 在真空状态下反复浸渍改性后的聚四氟乙烯乳液并在高温下烧结固化以制得试样。

1.4 性能测试

材料各项性能测试遵照国家标准(表 3)。

表 3 性能测试遵照的国家标准

Table 3 Measuring methods

| Measuring items | Chinese standards |
|---|---|
| Width of friction trace Dry friction coefficient Oil friction coefficient | GB3960—83 plastic friction-wear test method |
| Permanent deformation degree | GB1041—79 plastic compress test method |

2 实验结果及分析

2.1 耐磨性

如图 1 所示,改性后聚四氟乙烯材料的磨痕宽度明显减小,并随纳米氧化锌加入量的变化而有所不同。纯聚四氟乙烯本身是由结晶薄片与无序非晶相间的带状结晶构成的聚集体,两相间的结合力较弱,且 PTFE 较柔软,强度低,在摩擦过程中极易发生粘着而使其带状晶体结构被迅速破坏,导致两相间片状脱落,使耐磨性较差^[2]。

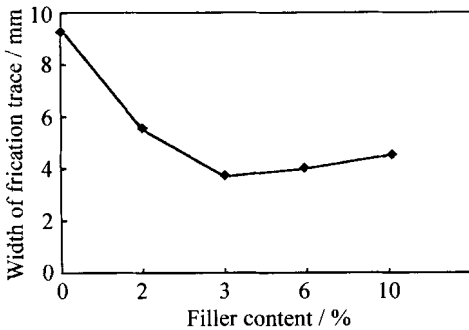


图 1 磨痕宽度与填料加入量的关系

Fig. 1 Correlation between width of friction trace and filler content

纳米填料的弥散强化作用增强了基体承载能力,降低了 PTFE 的塑性流变性,有助于改善材料的耐磨性^[3]。在摩擦条件下,纳米颗粒承担了复合材料的部分载荷,从而减少了基体材料的磨损。与此同时,纳米颗粒还有助于改善材料转移膜:纳米粒子填平了摩擦对偶面,使之表面光洁度与纳米颗粒粒度相近,增加了转移膜与对偶面的结合力,使得摩擦发生在 PTFE 复合材料之间,从而既保持了材料的低摩擦系数又降低了材料的磨损率^[3]。

磨痕宽度最低值出现在纳米氧化锌加入量为 3% 左右时,之后随加入量不断增大,材料耐磨性

有降低的趋势。原因在于随着纳米氧化锌的增加,纳米颗粒的团聚现象趋于严重,部分颗粒团聚成数百纳米,有的甚至团聚成为微米级。团聚颗粒越大、与基体结合性越差,在摩擦磨损过程中越容易被磨损,从而导致材料磨痕宽度的增加。此外,大量的团聚颗粒破坏了材料的整体结构,使得基体 PTFE 在结晶时不能形成连续状骨架结构,无法抑制基体材料的带状磨损,从而降低了材料的耐磨性。

2.2 摩擦性能

如图 2 所示,材料干摩擦系数基本维持在 0.18 左右不变,油摩擦系数有所降低,当纳米氧化锌加入量为 6% 时,油摩擦系数从 0.065 降低至 0.0375,降低约 50%。我们认为纳米氧化锌颗粒可以降低聚四氟乙烯材料摩擦系数,并且在试验及工作过程中,纳米颗粒增加了转移膜与对偶面的结合力,使得摩擦发生在 PTFE 复合材料之间,从而保持了材料的低摩擦系数。

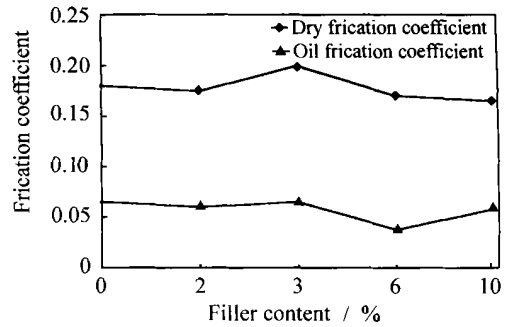


图 2 摩擦系数与填料加入量的关系

Fig. 2 Correlation between friction coefficient and filler content

2.3 抗变形能力

图 3 表示了材料抗变形能力随纳米填料加入量变化的关系。加入纳米氧化锌后材料的永久变形量可从 0.07 降至 0.03,即材料抗变形能力提高 1 倍以上。纳米颗粒作为增强相分布在聚四氟乙烯分子链周围,通过物理、化学作用提高了基体分子链间的作用力,提高了材料的承载能力,从而增强了复合材料的强度和硬度。当材料受载荷作用时,纳米颗粒承担了部分载荷,且由于纳米颗粒的导热作用避免了由于局部过热导致的塑性变形和熔融现象,从而提高了材料抗变形能力。如图 3 所示,材料抗变形能力随填料加入量增加有先增加后减小的趋势。我们认为这种现象同样是由于随着填料加入量的增加,纳米粒子团聚严重,产生了一定比例的团聚颗粒。这些粒度较大的粒子

比表面积减小、表面能降低,与高分子链结合力减弱且分布不均匀。这样不仅无法很好地承受载荷,而且在一定程度上还破坏了周围材料的结构,由于结合性差、分布不均匀,加重了材料的塑性变形程度,从而导致材料抗变形能力的降低。

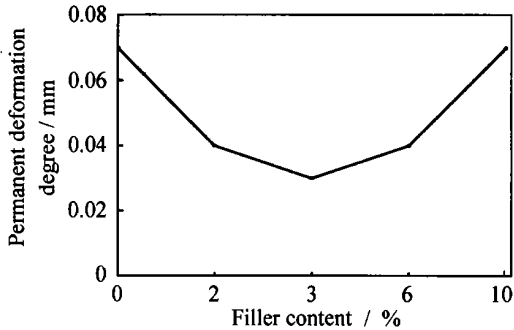


图3 材料抗变形能力与填料加入量的关系

Fig. 3 Correlation between non-deformability of the material and filler content

2.4 填料加入量与材料粒度和材料磨损机理间的关系

实验结果表明,填料的加入量对实验效果有一定影响。如前所述,当纳米氧化锌加入量为2%时,材料性能已明显改善,并且随着加入量的增加,材料性能有所提高。在纳米填料加入量在3%~6%范围时,材料的综合性能最佳。当加入量超过6%以后,材料性能开始下降。复合材料的耐磨性、抗变形性能均出现了类似现象。这是由于填料与基体之间存在一定的相容性,当填料比例超过相容极限时,两者间的结合性将变差,如填充物分布不均匀,纳米颗粒与塑料分子链结合力减弱。此外,受分散工艺方法的限制,填料的分散效果将随加入量的增加而变差。由于纳米颗粒易团聚,其加入量越高,团聚越严重,颗粒在材料中的分散效果越差。

图4给出了加入量为6%的纳米氧化锌改性后的聚四氟乙烯材料中颗粒粒度分布曲线。由图可见,复合材料平均粒度在0.1 μm 左右,说明一部分纳米填料以纳米级粒度加入复合材料中,另一部分颗粒则出现团聚,团聚颗粒粒度在1 μm 以下。前者是纳米氧化锌改性聚四氟乙烯的微观基础,后者则是复合材料性能降低的原因所在。

通过透射电镜分析改性后聚四氟乙烯的微观结构发现,当配比为10%时,一部分纳米氧化锌以纳米级粒度均匀地分散于聚四氟乙烯分子链周围,另一部分则存在团聚现象(图5)。

对于特定填料,当加入量在某一范围内时,填

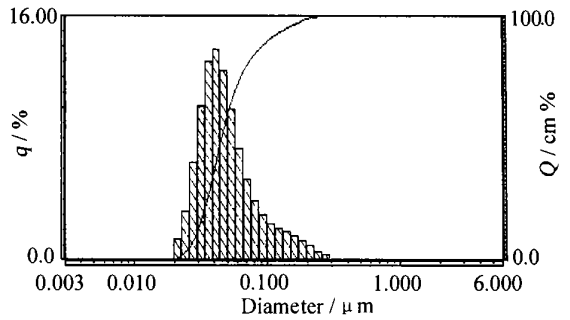


图4 复合材料粒度分布

Fig. 4 Size distribution of the composite

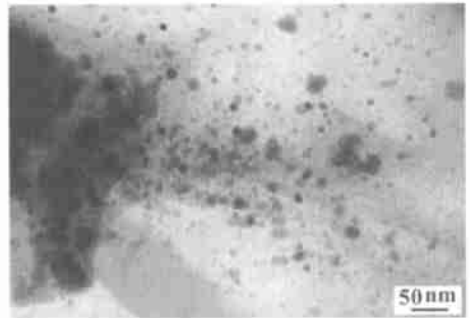


图5 透射电镜下材料的微观结构

Fig. 5 TEM microstructure of the material

充效果最佳。当实际加入量过小时,填充颗粒不能有效承载,复合材料磨损机理与纯聚四氟乙烯相同,为严重粘着磨损。此时材料耐磨性较差、磨损率较大;当实际加入量过大时,纳米颗粒团聚严重,使基体PTFE在结晶时不能够形成连续状骨架结构,导致在循环摩擦下发生疲劳磨损、产生微裂纹,且大量团聚颗粒将扩大ZnO与PTFE之间在硬度和塑性流变性等方面的差异,导致在法向载荷和剪切力共同作用下产生变形不协调,引起转移膜的开裂和剥落,使磨损量增加。只有当实际加入量在最佳值附近时,纳米颗粒无严重团聚且分散均匀,可有效承载并阻止PTFE形成带状结晶结构,而形成贯穿基体的连续状骨架结构,因此可阻止晶体的带状破坏,提高材料的抗粘着能力、承载能力,从而改善材料耐磨性。这时复合材料磨损机理为轻微粘着磨损和疲劳磨损。

3 结 论

(1) 纳米氧化锌可以改善聚四氟乙烯的性能。当加入量在一定范围内时,填充效果最佳。随填料加入量的进一步增加,复合材料性能有所降低。

(2) 纳米颗粒的弥散强化作用增强了基体承

载能力,降低了 PTFE 的塑性流变性,抑制了其带状磨损,是改善材料耐磨性的主要机理。

(3) 由于受到材料间相容性的影响和复合工艺方法的限制,特定纳米填料与基体间存在一定比例极限。当超过这一极限时,纳米颗粒团聚现象严重,填料与基体结合性变差。

参考文献:

- [1] FEI Li, HU Ke-ao, LI Jian-lin, et al. The friction and wear characteristics of nanometer ZnO filled polytetrafluoroethylene[J]. WEAR, 2001, 249: 877- 882.
- [2] 刘厚才, 庞佑霞. Ekonol PTFE-石墨自润滑复合材料

的磨损性能研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 2000, 15 (3): 52- 56.

- [3] 周坤磷, 曹伟民, 张勇, 等. 氮化钛超微细粉 PTFE 基复合材料的摩擦性能[J]. 科学通报, 1997, 42(16): 1732- 1735.
- [4] 张招柱, 薛群基, 沈维长, 等. 金属填充 PTFE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 68- 72.
- [5] 杨生荣, 刘维民, 薛群基, 等. 金属纤维增强 PTFE 基复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(1): 66- 70.
- [6] 黄锐, 王旭, 李忠明. 纳米塑料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.

Study of nanometer ZnO reinforced PTFE

LI Wei-jing, ZHAO Yang, LI Rong-hua, HAN Jian-min, WANG Jia-hua

(School of Mechanical, Electrical and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Nanometer ZnO reinforced PTFE (polytetrafluoroethylene) composite was prepared by employing nanometer ZnO as reinforcements and the way of latex commixing. Comparative combining process was determined in this research, which enables the improvements on a plurality of properties of the composite while the cost kept unchanged. Furthermore, the microstructures of the composite were investigated with the aid of scanning electron microscope, and the size distributions of nanometer ZnO were studied as well. The relationship between properties of the composite and the volume fraction of the ZnO reinforcements was analyzed in accordance to the experimental results. Based on the above-mentioned work the strengthening mechanism of nanometer ZnO reinforced PTFE was developed.

Key words: nanometer ZnO; PTFE composite; latex commixing

* * * * *

(上接第 21 页)

A study of hot-water aging and properties for some special fibers

ZHANG Jia-hua, ZHAN Mao-sheng, DUAN Yue-xin, WANG Ying

(School of Materials Sciences and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The hot-water aging experiments at 25 °C, 50 °C and 96 °C on Kevlar29, Kevlar49 and PBO fiber are conducted. The relationship between water absorption, tensile strength and hot-water aging condition are evaluated. The change of chemical-structure possibly occurred during fibers absorbing water is analyzed by FTIR spectra. The change of microscopic surface appearance made by hot-water is observed by SEM and the mechanism of water absorption on three kinds of fibers is discussed.

Key words: hot-water aging; Kevlar; PBO fiber; water regain; aging mechanism