

铝酸酯处理实心玻璃微珠填充聚四氟乙烯复合材料的研究

王志超,寇开昌,张冬娜,晁敏,吴广磊,陈名华

(西北工业大学理学院应用化学系,陕西西安710072)

摘要:采用铝酸酯偶联剂(DL-411-A)对实心玻璃微珠(SGM)进行了表面活化处理,分析了活化处理前后SGM表面的成分及形貌,对SGM的处理效果进行了评估。结果表明DL-411-A以化学键合的方式包覆在SGM表面,并提高了SGM颗粒与聚四氟乙烯(PTFE)基体间的相容性。经DL-411-A表面活化处理的SGM提高了PTFE基复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及邵氏硬度。

关键词:铝酸酯偶联剂;实心玻璃微珠;聚四氟乙烯;复合物

中图分类号:TQ316.63

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0048-03

Study on polytetrafluoroethylene filled with aluminate treated solid glass microspheres

WANG Zhi-chao, KOU Kai-chang, ZHANG Dong-na, CHAO Min, WU Guang-lei, CHEN Ming-hua
(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The surface activation treatment with aluminate coupling agent (DL-411-A) of solid glass microsphere (SGM) is studied. The elements and surface morphology of SGM are analyzed before and after the treatment, the treating effects of DL-411-A on SGM are evaluated. The results show that the DL-411-A is bound onto the surface of SGM, and an organic layer is formed, and the interfacial adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) matrix and SGM particle is enhanced. Mechanical tests reveal that the tensile strengths, elongations at break and Shore hardnesses of PTFE/SGM composites are improved.

Key words: aluminate coupling agent; solid glass microsphere; polytetrafluoroethylene; composite

聚四氟乙烯(PTFE)具有耐高低温、耐化学腐蚀及低摩擦系数等优异性能,是目前航空航天材料中用量最大的高性能材料之一,其通过填充改性制备的复合材料更是广泛应用于航空航天、电子电气、石油化工等领域。实心玻璃微珠(SGM)是一种用途广泛、性能特殊的球形颗粒,其改性的复合材料中不存在应力集中现象。SGM常作为填料加入到PTFE基体内以获得更高的硬度、抗压强度和压缩回弹性能^[1-2]。而PTFE较低的表面能以及SGM的光滑表面使得PTFE与SGM之间的界面粘合强度较低,通常利用硅烷偶联剂对SGM进行表面处理来提高SGM与树脂基体间的相容性^[3-4]。但关于铝酸酯偶联剂表面活化处理SGM并应用于PTFE复合材料的研究至今未见报道。笔者使用铝酸酯偶联剂(DL-411-A)对SGM进行表面活化处理,得到改性实心玻璃微珠(m-SGM),采用冷压烧结工艺制备了PTFE/SGM及PTFE/m-SGM复合材料,探讨了DL-411-A活化处理SGM的机理,并研究了表面活化前后SGM对PTFE/SGM复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

聚四氟乙烯树脂,济南市三爱富氟化工公司;实心玻璃微珠,秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司;铝酸酯偶联剂DL-411-A,南京道宁化工有限公司。上海弗鲁克机电设备有限公司高剪切分散乳化机,西安机床附件厂平板硫化机。

1.2 表面处理及试样制备

先将水浴升至80℃,把装有500g SGM悬浮液[w(SGM)=20%]的烧瓶置于水浴中,并磁力搅拌悬浮液,待烧瓶内外温度一致时加入1.5g DL-411-A,用乳化机在5000 r/min的转速下乳化10 min,再磁力搅拌5 h,干燥、粉碎、过筛。

采用冷压烧结工艺制备了填料质量分数分别为0%、5%、10%、15%、20%和25%的PTFE/SGM及PTFE/m-SGM复合材料,其具体制备工艺如下:PTFE+SGM(或m-SGM)→混合→干燥→冷压→烧结→后处理→制样。

收稿日期:2010-03-29

基金项目:西北工业大学研究生创业种子基金(Z200970)

作者简介:王志超(1981-),男,博士生;寇开昌(1958-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事高性能航空材料的研发与改性研究,通讯联系人,029-88431616, kouke@nwpu.edu.cn。

1.3 性能测试及表征

试样的拉伸强度和断裂伸长率按 ASTM D 1708-02a 进行测试,测试速度为 100 mm/min;邵氏硬度按 GB/T 2411-2008 进行测量,直接读取硬度读数 (H_D) 来表示材料的硬度;用 WQF-310 型傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 检测活化处理前后 SGM 的组分;用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察 SGM 及复合材料的微观形貌;用能谱分析仪 (EDS) 测试 SGM 表面在活化处理前后的成分。

2 结果与讨论

2.1 SGM 表面的 DL-411-A 活化处理

铝酸酯 DL-411-A 的结构通式为 $(C_3H_7O)_x \cdot Al \cdot (OCOR)_m \cdot (OCOR')_n \cdot OAB_y$ [5], 分子中含有 2 种不同性质的基团,DL-411-A 处理 SGM 表面的偶联过程是一个复杂的固液表面物理化学过程 [6-7]。

图 1 是 SGM 在 DL-411-A 处理前后的红外光谱图,m-SGM 在 1 647、1 383、1 010 cm^{-1} 处有新峰生成,这些峰依次对应 $C=O$ 、 CH_3- 及 $R-O$ 的伸缩振动吸收峰 [8-10], 而这些结构均为 DL-411-A 提供,由此证明 DL-411-A 成功包覆在 SGM 表面。

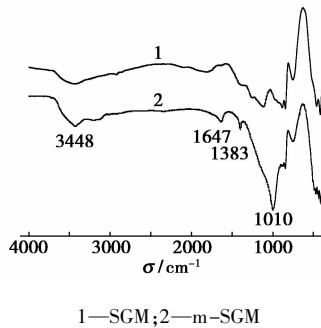


图 1 SGM 及 m-SGM 的红外光谱图

通过环境扫描电镜对 SGM 在 DL-411-A 处理前后的表面进行了观察,如图 2 所示,未经活化处理 SGM 的表面较为光滑,而活化处理后 SGM 的表面包覆一层白色物质,变得粗糙,并有附着物。为证实

推断这层白色物质是 DL-411-A 包覆层,分别对图 2 之中心区域的 SGM 的表面进行能谱分析,得知经 DL-411-A 活化处理后,SGM 表面层中 Al 元素的质量分数和原子数分数均显著增加,其中质量分数提高了 10%。通常 SGM 中仅含有微量的 Al_2O_3 ,因此 m-SGM 表面层中 Al 元素含量的急剧增加来源于 m-SGM 表面包覆的白色物质,而 DL-411-A 中含有较高含量的 Al 元素,这证实了之前的推断。

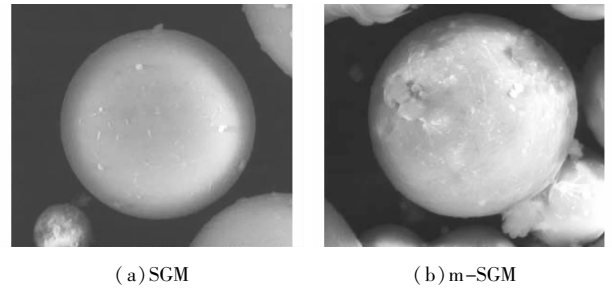


图 2 SGM 和 m-SGM 颗粒的 SEM 照片 (放大 5 000 倍)

2.2 SGM 表面活化处理对 PTFE/SGM 复合材料性能的影响

图 3 给出了 SGM 的表面活化处理对不同 SGM 含量填充 PTFE 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和邵氏硬度的影响。随着 SGM 含量的增加,PTFE/SGM 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有不同程度的下降,PTFE/m-SGM 复合材料也具有相同的递变趋势,但下降幅度较 PTFE/SGM 复合材料小。SGM 是高模量的硬质填料,在拉伸过程中对复合材料的断裂伸长率没有贡献,而且未经活化处理的 SGM 颗粒表面光滑,与 PTFE 基体间形成明显的界面,如图 4(a),且界面粘合作用较弱,在拉伸应力作用下很容易从 PTFE 基体中脱出,从而导致复合材料拉伸强度和断裂伸长率的下降。当 SGM 的加入量增加时,SGM 容易在 PTFE 基体中团聚而进一步使复合材料的拉伸强度和断裂伸长率下降。SGM 经过活化处理后,其表面包覆一层有机物,降低了

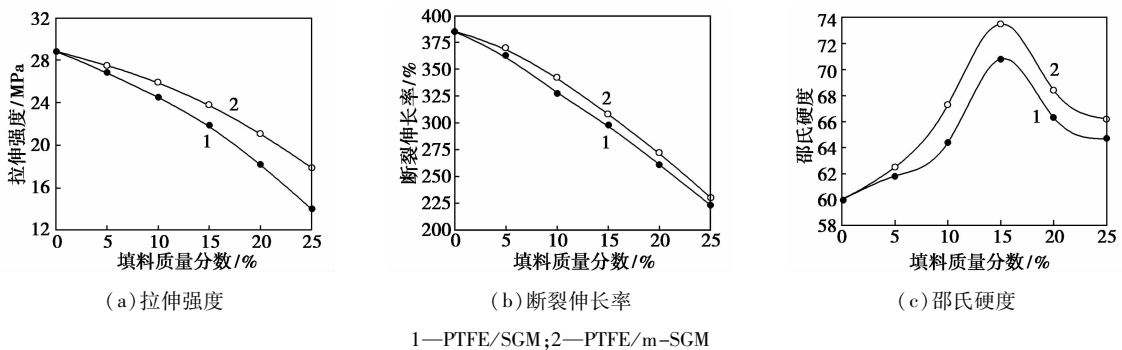
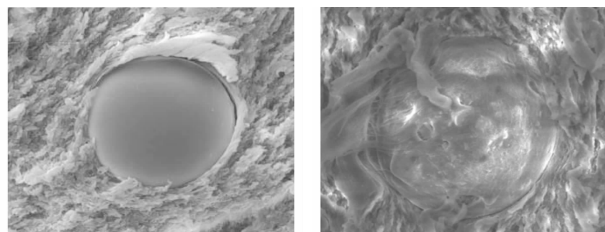


图 3 2 种复合材料的力学性能与填料含量的关系



(a) PTFE/SGM

(b) PTFE/m-SGM

图 4 2 种复合材料拉伸断面的 SEM 照片
(放大 2 500 倍)

表面能,使得 SGM 颗粒处于稳定状态,大大改善了 SGM 在 PTFE 基体中的分散性;而且 SGM 通过铝酸酯的偶联作用与 PTFE 基体紧密结合,没有形成明显的脱离界面,如图 4(b),这样减弱了因界面缺陷和空穴而造成的拉伸强度和断裂伸长率的下降。另外,由图 3(c)可见 PTFE/SGM 和 PTFE/m-SGM 复合材料的邵氏硬度随 SGM 含量的增加呈现先增加后减小的趋势,这是因为 SGM 在基体中起到了刚硬支撑的作用,有效地阻止了复合材料塑性变形的发生,提高了复合材料的硬度。但当 SGM 含量增加时,SGM 的分散性下降,使界面相内的缺陷增多,从而导致硬度下降。

3 结语

经铝酸酯偶联剂 DL-411-A 活化处理的 SGM 表面包覆有一层三维有机层,有机层中的长链烷基与 PTFE 分子链发生物理缠结作用,提高了 PTFE 与

SGM 间的界面粘合强度。随着 SGM 含量的增加,PTFE/SGM 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有不同程度的下降,邵氏硬度呈现先升高后下降的趋势。而经 DL-411-A 表面活化处理的 SGM 同时提高了 PTFE 基复合材料的拉伸强度、断裂伸长率及邵氏硬度。

参考文献

- [1] 朱纪念,曾黎明,王强,等. 玻璃微珠改性 PTFE 的制备及性能研究[J]. 武汉理工大学学报,2006,28(2):1-3.
- [2] 张文举,安源胜,吴迪菲. 玻璃微珠填充改性聚四氟乙烯密封材料性能[J]. 石油化工设备,2005,34(3):16-18.
- [3] 梁基照,李国耀. 玻璃微珠表面处理对 LDPE 复合材料拉伸性能的影响[J]. 复合材料学报,2000,17(1):19-22.
- [4] 刘元俊,冯永强,何传兰,等. 玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报,2006,23(2):65-70.
- [5] 邵珍. 铝酸酯、钛酸酯偶联剂对高填充 CaCO₃ 聚合物性能的影响[J]. 宁夏大学学报:自然科学版,2000,21(3):251-252.
- [6] 梁诚. 硅烷偶联剂在橡胶工业中应用进展[J]. 聚合物与助剂,2007(6):18-20.
- [7] 魏明坤,王雪飞,宋剑敏,等. 钛酸酯偶联剂在无机填料中的应用[J]. 化工新型材料,2003,31(8):40-42.
- [8] 刘婷婷,张培萍,吴永功. 铝酸酯改性滑石粉的反应机理及其在橡胶中的应用[J]. 硅酸盐学报,2002,30(5):608-610.
- [9] 刘学习,戴干策. 硅烷接枝聚丙烯对 GMT-PP 的增容作用及增容机理[J]. 现代化工,2004,24(11):43-46.
- [10] 施奇武,黄婉霞,郭刚,等. 铝酸酯干法改性纳米 TiO₂ 及其在粉末涂料老化中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(9):113-116. ■

艾默生赢得哈萨克斯坦最大的热电厂埃基巴斯图兹 GRES-1 实施管控现代化项目

艾默生过程管理公司日前赢得了两单新的合同,负责利用 PlantWeb™ 数字化工厂管控网和 Ovation™ 专家控制系统为埃基巴斯图兹(Ekibastuz) GRES-1 热电厂实现管控现代化。该发电厂是哈萨克斯坦最大的,具有 4 000 MW 发电能力,占全国发电量的 13%。这座发电站位于估计有着 80 亿 t 烟煤蕴藏量的工业中心埃基巴斯图兹。这一现代化项目将帮助确保发电厂高效运转,以便更好地满足国内的电力需求。

按照第一个合同,艾默生将负责实现 6 台 500 MW 机组(3 至 8 号机组)上的蒸汽轮机和给水泵的驱动汽轮机控制的现代化。艾默生的 Ovation 技术将监视和控制 2 台 Turboatom 汽轮机和其他 4 台 LMZ 汽轮机;以及每台机组给水泵上的 2 台 KTZ 小汽轮机。合同内容还包括对汽轮机保护系统和 DEH(数字电液)系统进行改造。2 台机组的控制系统升级将于 2010 年完成,其他 4 台机组的升级工作将在 2011 至 2012 年完成。

通过利用同一种 Ovation 平台来控制由不同的汽轮机制造商提供的设备,可以帮助埃基巴斯图兹 GRES-1 发电厂减少对培训和备件的需求,最终简化运行和提高整体效

率。工厂中的操作员也已经对 Ovation 系统非常熟悉,因为艾默生早先已经升级了 3 至 7 号机组的控制系统。

按照第 2 个合同,艾默生将对所有主要设备和过程进行数字自动化,包括第 8 号机组上的机组协调系统和起停机顺序控制。机组协调控制不仅能提高整个机组的兼容性,还有助于提高机组的稳定性、响应速度和热效率,更严格地控制电厂的运营以及更轻松地完成机组和汽轮机的关键参数。总而言之,Ovation 将监视和控制此机组上的 5 000 个 I/O 点,预计将于 2012 年恢复运转。

在未来 5 年里,埃基巴斯图兹 GRES-1 还计划将 Ovation 控制方案应用到 3 至 7 号机组,以实现机组协调控制和进一步的过程优化。

艾默生被选中负责这 2 个项目的一个主要原因就是在过去 6 年里对 3 至 7 号机组进行了成功的控制升级。埃基巴斯图兹 GRES-1 发电厂的高效可靠运转对于当地有着重要的意义,因此发电厂管理层希望采用经过验证的一流控制技术。他们希望能够通过实现埃基巴斯图兹 GRES-1 控制系统的现代化来进一步提高运转效率。(马)