

综述与专论

纳米 SiO₂ 改性聚四氟乙烯复合材料的研究进展

陈 静 杨建军* 吴庆云 张建安 吴明元

(安徽大学化学化工学院与安徽省绿色高分子材料重点实验室, 合肥 230601)

摘 要 从纳米 SiO₂ 和聚四氟乙烯(PTFE)各自性能出发,综述了纳米 SiO₂-PTFE 复合材料的几种制备方法,阐述了 PTFE 优异的性能以及应用。最后,展望了纳米 SiO₂ 对 PTFE 改性的研究进展及应用前景。

关键词 纳米 SiO₂, 改性, 复合材料, 应用

Research progress of nano-SiO₂ modified PTFE composite

Chen Jing Yang Jianjun Wu Qingyun Zhang Jianan Wu Mingyuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering of Anhui University & Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui Province, Hefei 230601)

Abstract The excellent properties of nano-SiO₂ nanoparticles and PTFE were introduced respectively. In addition, the preparing methods of SiO₂-PTFE composites were also described, and then summarized the excellent properties of PTFE material and its application. At last, SiO₂ modified PTFE composites research and future development were prospected.

Key words nano-SiO₂, modification, composite, application

随着工业日益发展,功能性材料的研究受到了人们的关注^[1]。作为近年来开发出来的材料,聚四氟乙烯(PTFE)因其具有稳定的绝缘性、耐化学性、抗湿性及耐热性等优异性能成为国内外研究的热点,但其易发生蠕变现象,导致易变性、难加工,且具有不粘性等问题,极大限制了 PTFE 在实际生产中的应用^[2-3]。因此,国内外研究人员致力对 PTFE 进行改性,从而克服单一材料的缺陷,扩大其应用范围^[4]。常通过填充无机粒子、碳填料、玻璃纤维、有色金属粉以及一些金属氧化物来提高 PTFE 一种或多种性能^[5]。

纳米 SiO₂ 具有原料易得、热稳定性好,经表面修饰改性可解决分散问题,填充到 PTFE 基质中可充分改善其性能^[6-7]。该方面已有较多研究报道,因此,笔者主要综述了纳米 SiO₂ 改性 PTFE 复合材料的制备方法及其实际应用。

1 纳米 SiO₂-PTFE 复合材料的制备方法

将纳米粒子添加到 PTFE 基体中,常需要对其

粒子进行处理。目前,纳米粒子处理技术有偶联剂法、表面活化剂法、接枝聚合法以及物理方法等^[8]。通过对纳米 SiO₂ 粒子改性,可以间接引入特定基团和功能性高分子链,能有效与 PTFE 进行结合,从而增强复合材料的综合性能,而制备纳米 SiO₂ 改性 PTFE 复合材料的方法主要有以下几种。

1.1 共混法

将制备好的纳米 SiO₂ 粒子与 PTFE 乳液按一定比例进行机械共混,可以获得一系列乳液,干燥后制成复合薄膜。由于纳米 SiO₂ 自身表面含有大量孤立且不同状态的羟基,极易产生键合作用而引起粒子间团聚,导致粒子在 PTFE 乳液中的分散性较差,可能出现宏观相分离现象^[9-10]。因此,为了解决两者相容性不足的问题,需要对纳米 SiO₂ 表面进行修饰,让其更好分散在 PTFE 乳液中,以改善两者间的结合力。

游媛媛等^[11]用两种硅烷偶联剂复配对纳米 SiO₂ 改性,填充到 PTFE 乳液中,高速搅拌,再经固化干燥处理制得所需产品。结果表明,经复配偶联

基金项目:国家自然科学基金(51173001);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A792);安徽省自然科学基金(11040606M59)

作者简介:陈静(1992-),男,硕士研究生,主要从事水基高分子材料的研究。

联系人:杨建军,教授,博士研究生导师。

剂改性的纳米 SiO_2 在 PTFE 基体中分散性好、结构更为紧密。该复合材料在耐水性、导热性和介电性等方面均有显著提高,当以纳米 SiO_2 为基准,复配剂比例为 0.3:1.7(质量比)时,复合材料界面相容性好,结构空隙较少,相对未改性 PTFE 导热性提高了 66%,吸水率降低了 70%,介电损耗大幅度降低,从而提高了复合材料的耐用性。

Yuan 等^[12]先用苯基三甲氧基硅烷(PTSM)处理 SiO_2 粒子,再与 PTFE 乳液进行共混,强力搅拌 3h,通过共混法成功制得 SiO_2 /PTFE 复合材料。结果表明,温度对 SiO_2 /PTFE 的结晶行为和吸水率、导热系数都有较大影响,随温度上升吸水率逐步增大,温度达到 370℃ 时导热系数最大。

庞翔等^[13]先用偶联剂对纳米 SiO_2 进行改性,再与一定比例的 PTFE 乳液共混搅拌,经烘干、烧结等过程制得一系列纳米 SiO_2 /PTFE 复合材料。通过扫描电镜分析可以看出,当纳米 SiO_2 含量为 50%(wt,质量分数,下同)时,能与 PTFE 分子链紧密排列在一起,使得复合材料结构更加致密。

共混法相对简单,可以选择各种纳米粒子,即保持粒子特有的尺度,也可定量设计所需粒子形态而备受关注。由于共混法本质上属于物理结合,会导致两者结合力不牢以及应用效果差等不足,但共混法在一定程度上缓解了人们对于新材料的需求。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将有机硅氧烷或油溶性硅醇盐等前驱物与 PTFE 乳液混合形成溶液体系,同时在共溶体系条件下选择合适的酸或碱作为催化剂,前驱物会在体系中发生水解胶溶,形成胶体粒子,均匀分散在乳液中,再经过陈化、干燥等过程制得复合薄膜^[14]。

张冬娜等^[15]以正硅酸乙酯(TEOS)为原料,HF 为催化剂,通过溶胶-凝胶法成功制得纳米 SiO_2 溶胶,再与 PTFE 乳液混合获得复合材料。实验测试了复合材料的拉伸性能和亲水性,随纳米 SiO_2 含量的提高,其亲水性增加,接触角也逐步减小,当纳米 SiO_2 含量为 1.05% 时具有最佳的力学性能。

Chen 等^[16]利用溶剂-凝胶法制备不同比例(TEOS 与 PTFE 质量比)的纳米 SiO_2 /PTFE 复合薄膜,实验为了保证混合均匀,采用三甲基氯硅烷对纳米 SiO_2 表面进行修饰。结果表明,纳米粒子能很好分散在 PTFE 乳液中且具有排列有序的结构,使得复合材料具有优异的疏水性、力学性能和热稳定性。

郑燕升等^[17]以酸性条件下硅烷偶联剂 KH-560 的水解产物,与 SiO_2 表面羟基产生交联,再滴加到

PTFE 乳液中,实验通过溶胶-凝胶法成功制得厚度均匀的薄膜。结果表明,PTFE/ SiO_2 杂化材料具有良好的疏水性,且疏水角能达到 156°,滚动角为 6°。

王冠等^[18]利用溶胶-凝胶法和气相沉积法制备纳米 SiO_2 -PTFE 超疏水复合涂层,再将氟硅烷(FAS)修饰到涂层表面。实验采用扫描电镜分析涂层的表面形貌,结果发现 SiO_2 和 PTFE 的用量各占 50% 时,纳米 SiO_2 能均匀分布在 PTFE 微米纤维基体上,其乳液成膜后表面具有纳米-微米的双层乳突结构,类似于荷叶的表面,以达到超疏水效果。

溶胶-凝胶法是制备纳米改性 PTFE 材料的常用方法,该法具有良好的分散效果,能克服两者相容性不佳的问题。但选择高化学性和良好聚集性的硅源、投料比例、溶剂易挥发等问题值得注意。溶胶-凝胶法可以改变前驱物种类及反应条件,用于满足人们对于复合材料的特殊需求。

1.3 高温熔融法

高温熔融法是在高温状态下,向 PTFE 基质嵌入一些粒径小的无机粒子(如纳米 SiO_2 、 TiO_2 、碳纤维和铝粉等),之后进行冷却就会在 PTFE 基体上产生纳米改性层^[19]。可以先对粒子进行表面改性,再复合到 PTFE 基体中,使得复合材料性能得到大幅提升。Murali 等^[20]首先使用硅烷偶联剂对颗粒表面改性,再将熔融的纳米 SiO_2 注入到 PTFE 体系中,在热压过程中进行熔融、冷却等步骤成功获得混合均匀的复合材料。结果显示,该复合材料在力学性能和介电性方面都有较大提升。

该方法的优势在于具有良好的耐气候性、抗湿能力,但在高温下 PTFE 不易保持原有尺度、热稳定性差,存在两者界面结合力差等不足,影响复合材料的性能。

1.4 其他方法

超声波法将纳米 SiO_2 与 PTFE 乳液进行混合,利用声波产生强烈震荡、高速搅拌作用,能够将纳米粒子很好分散到 PTFE 乳液中,两者可能产生次价键力,如通过氢键、范德华力等作用力结合起来^[21]。闫翔宇等^[22]按一定配比将纳米 SiO_2 、 TiO_2 添加到 PTFE 乳液中,经超声处理后烧结制得复合材料。结果表明,复合材料的介电性质和热膨胀系数均有所提高。

气浮沉积法在低真空或室温条件下,利用高速旋转气流将极细粒子吹浮、产生雾化效果,快速沉积在 PTFE 基体表面,形成一种改性的混合涂层^[23]。气浮沉积法能够极大地增强涂层密度、粒子与基体

的结合强度,是一种具有良好前景的技术。此外,Cho 等^[24]通过气浮沉积法制备了 Al₂O₃-PTFE 复合薄膜,将 Al₂O₃ 填充在 PTFE 基体使得整个材料介电损耗更低,有助于复合材料展现出优异的介电性质。而 Al₂O₃ 与 PTFE 的掺杂结合,也为纳米 SiO₂ 填充聚合物提供了新思路。

此外,将纳米粒子填充在 PTFE 基体中,实际生产常使用共混、高速搅拌、烧结成型等工艺。国内外研究人员也尝试优化改进制备工艺,如采用喷射

混合方法、化学旋蒸工艺和电喷雾技术等手段对 PTFE 材料进行改性。对于纳米 SiO₂ 改性的 PTFE 复合材料,通常会伴随几种方法的联用,能够更好地使纳米粒子均匀分散在 PTFE 基体上,充分展现两者特有的优异性能。随着工艺的日益完善,有助提升新材料开发的应用空间。

2 各种制备方法的比较

将上述各种方法进行了归纳与对比,结果见表 1。

表 1 各种制备方法的比较

	定义	优点	局限性
共混法	将制备出的纳米粒子与聚合物 PTFE 乳液直接进行混合	可以选择各种形态和尺寸的纳米粒子、方法简单,易于工业化	粒子极易团聚,在基体中分散性差,两者界面结合力不牢
溶胶-凝胶法	将硅氧烷或油溶性硅醇盐与 PTFE 乳液混合形成共溶体系,前驱物在体系中发生水解胶溶,水解产物与聚合物交联聚合,形成凝胶	体系混合分散均匀度方面优势明显,原料易得,反应条件温和	前驱体昂贵,溶剂易挥发,可能造成污染,投料比例须严格控制,需高活性硅溶胶
高温熔融法	在高温条件下,在 PTFE 中嵌入无机粒子,之后进行冷却处理,基体上产生纳米改性层	具有优良的耐候性、耐湿性,界面结合力好	粒子受热不易保持原有尺度,热稳定性差,两者界面结合力差
其他方法 (气浮沉积法)	低真空或室温条件下,高速旋转气流将极细粒子吹浮、产生雾化效果,快速沉积表面,形成一种改性的涂层	室温下反应,粒子分散性好,沉积率高,粒子与其结合好	操作复杂,部分粒子可能出现聚集,粒子与基体碰撞产生局部过热

3 PTFE 复合材料的应用

PTFE 复合材料具有诸多杰出的优良性能,能够充分与改性纳米粒子结合,相互耦合协同,能充分发挥自身特性^[25]。因此被广泛应用在纺织、电子工业、石油化工、医疗医药、建筑行业以及航天航空等领域^[26]。

3.1 疏水材料方面的应用

PTFE 具有极低的表面能,广泛运用在疏水材料领域,将纳米 SiO₂ 填充到 PTFE 乳液中制成涂层,整理到所需材料基体上,在其表面形成一层具有超疏水性的薄膜^[27],已在纺织、建筑、船舶等领域大范围应用。例如:在织物表面制备类似于荷叶表面的微纳结构纤维,可生产出具有疏水性的衣物面料、薄膜等材料,被广泛应用在消防、医护和防生化等方面;在建筑方面多应用于玻璃、墙体表面以及金属框架等方面,可以起到良好的防水作用。针对材料具有疏水性的特点,国内外尝试探索新的生产工艺,选择纳米 SiO₂ 改性 PTFE 来提高材料的综合性能,可以扩大其在日常生活领域的实际应用,便于改变新材料发展空间,以缓解竞争压力。

3.2 耐腐蚀方面的应用

PTFE 具有优越的防腐性能,能够长期在各种化学介质、苛刻的环境下使用,已成为原子能、化工、制药等领域的主要防腐性材料^[28]。PTFE 材料除

了赋予基材防腐性能外,还具有抗老化、耐高温性、绝缘不燃性等特点,但 PTFE 材料制备的涂层,结构表面空隙率过大,限制了其单独用作耐腐蚀材料,选择纳米 SiO₂ 改性 PTFE 材料,膜表面形成了致密的结构,能够缓解材料的腐蚀进程。如在铁、钢等金属及合金表面涂覆该类薄膜,可提高其防腐性^[29]。

3.3 自润滑载荷方面的应用

自润滑对于加工和制造业的操作安全性和可靠性至关重要,有效的润滑对于消散摩擦热、延长疲劳寿命以及减少摩擦和磨损是很有价值的。现有的润滑系统依赖于使用合成润滑油或矿物油,而 PTFE 作为理想的无油润滑材料,能有效避免在制药、造纸和食品等方面造成的污染^[30]。为了弥补 PTFE 自身的缺陷,经纳米 SiO₂ 填充改性的 PTFE 材料有助于减小磨擦损耗,增强了复合材料的耐用性^[31]。

3.4 其他方面的应用

在过滤材料方面,纳米 SiO₂-PTFE 复合材料制成的空气过滤膜、净化过滤膜,具有效率高、使用寿命长、能重复利用,并且能够有效降低生产成本等优点,可应用于冶金、火力发电、煤炭、废弃物焚烧和防治雾霾等领域造成的烟尘污染;在电子电气方面,PTFE 本身较低的介电损耗,在通信、计算机等电子工业均有涉及;此外,该材料具有突出的不粘性、耐高温等优点,被广泛应用在日常生活中的不粘锅具。

4 结语

PTFE 作为性能优异的工程材料,在化工、国防和建筑等领域均有涉及,应用前景不言而喻。随着人们对于新材料需求的不断增加,其中纳米改性 PTFE 复合材料得到迅速发展,但在纳米 SiO_2 改性 PTFE 复合材料的制备方法上仍有待进一步深入。例如:(1)改性粒子的分散工艺,研究改善纳米粒子填料与 PTFE 基体的界面粘合;(2)深入研究 SiO_2 -PTFE 复合过程机理,设计新颖的合成工艺;(3)开发有效的纳米 SiO_2 改性技术,在其表面接枝功能性基团填充到 PTFE 乳液中,进一步增强复合材料性能。

随着人们对新型功能材料需求的进一步提升,纳米改性 PTFE 复合材料新技术将会越来越成熟,其应用领域将进一步扩大。

参考文献

- [1] 陶丽琴,赵义侠,康卫民,等.聚四氟乙烯超细纤维负载二氧化钛光催化性能[J].硅酸盐学报,2016,44(1):89-94.
- [2] 见雪珍,李华,房光强,等.含碳纳米管,石墨烯的 PTFE 基复合材料摩擦磨损性能[J].功能材料,2014,45(3):11-16.
- [3] Zhang B, Yu S, Zhu Y, et al. Application of a polytetrafluoroethylene (PTFE) flat membrane for the treatment of pre-treated ASP flooding produced water in a Daqing oilfield[J]. RSC Advances, 2016, 6(67): 62411-62419.
- [4] Ernawati L, Ogi T, Balgis R, et al. Hollow silica as an optically transparent and thermally insulating polymer additive[J]. Langmuir, 2015, 32(1): 338-345.
- [5] 许恩恩,范慧俐,郭志猛,等.硅灰石纤维与二硫化钼填充改性聚四氟乙烯复合材料的性能研究[J].粉末冶金工业,2016,26(1):51-55.
- [6] Sala R L, Arantes T M, Longo E, et al. Evaluation of modified silica nanoparticles in carboxylated nitrile rubber nanocomposites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 462: 45-51.
- [7] Park J T, Seo J A, Ahn S H, et al. Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(4): 517-522.
- [8] 董金虎,付蕾,张伟,等.纳米 SiO_2 溶液共混法增韧增强 PP 的研究[J].塑料工业,2011,39(1):32-34.
- [9] 张云浩,翟兰兰,王彦,等.硅烷偶联剂 KH-570 表面改性纳米 SiO_2 [J].材料科学与工程学报,2012,30(5):752-756.
- [10] Silva M C, Torres J A, Nogueira F G E, et al. Immobilization of soybean peroxidase on silica-coated magnetic particles: a magnetically recoverable biocatalyst for pollutant removal[J]. RSC Advances, 2016, 6(87): 83856-83863.
- [11] 游媛媛,袁颖.复配偶联剂对 SiO_2 /聚四氟乙烯复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2015,32(5):4-6.
- [12] Yuan Y, Yu D, Yin Y, et al. Effect of sintering temperature on the crystallization behavior and properties of silica filled PTFE composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(12): 13288-13293.
- [13] 庞翔,袁颖,肖勇,等. SiO_2 含量对 PTFE/ SiO_2 复合材料性能的影响[J].压电与声光,2012,34(4):577-580.
- [14] Morales-Acosta M D, Alvarado-Beltrán C G, Quevedo-López M A, et al. Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol-gel PMMA- SiO_2 hybrid films[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 362: 124-135.
- [15] 张冬娜,寇开昌,高攀,等.聚四氟乙烯/二氧化硅杂化材料的性能研究[J].材料科学与工艺,2012,20(4):55-60.
- [16] Chen Y C, Tsai C C, Lee Y D. Preparation and properties of silylated PTFE/ SiO_2 organic-inorganic hybrids via sol-gel process[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(7): 1789-1807.
- [17] 郑燕升,何易,青勇权,等. SiO_2 /聚四氟乙烯杂化超疏水涂层的制备[J].化工进展,2012,31(7):1562-1566.
- [18] 王冠,张德远,陈华伟. SiO_2 -PTFE 超疏水复合涂层的制备与分析[J].功能材料,2014,45(22):22013-22016.
- [19] 董瑞. PVDF/PTFE 复合膜的制备及其性能研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [20] Murali K P, Rajesh S, Prakash O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8): 1179-1185.
- [21] Hope J E. Application of PTFE based dry film lubrication to moulded plastic by electrophoretic deposition[J]. Transactions of the IMF, 2016, 94(3): 127-130.
- [22] 闫翔宇,袁颖,张树人,等. SiO_2 - TiO_2 /聚四氟乙烯复合材料的制备及热膨胀性能[J].复合材料学报,2013,30(6):108-113.
- [23] 吕文龙,占瞻,虞凌科,等.基于气浮喷射的 MEMS 封装中通孔的金属互联[J].厦门大学学报(自然科学版),2014,53(5): 689-692.
- [24] Cho S H, Yoon Y J, Kim H T, et al. Growth of Al_2O_3 -PTFE composite film at room temperature by aerosol deposition method[J]. Ceramics International, 2012, 38: S131-S134.
- [25] 陈恒真. SiO_2 /聚合物纳米复合超疏水材料的制备及其性能研究[D].河南大学,2014.
- [26] 张林,李玉海.聚四氟乙烯的性能与应用现状[J].科技创新导报,2012(4):111-112.
- [27] Dong Z Q, Ma X, Xu Z L, et al. Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation[J]. Desalination, 2014, 347: 175-183.
- [28] 何岩.有机-无机复合型防腐耐高温涂料的制备与研究[D].大连:大连交通大学,2014.
- [29] 郭玉海,朱海霖,王峰,等.聚四氟乙烯滤膜的发展及应用[J].纺织学报,2015,36(9):149-153.
- [30] Sangeetha S, Kalaigann G P, Anthuvan J T. Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 412-419.
- [31] 胡汉军,周晖,郑玉刚,等.滑动速度与载荷对 PTFE 基复合材料磨损率的影响[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2014,28(2):475-478.

收稿日期:2017-03-30