

引用格式: 朱巧思. 石墨烯对填充改性聚四氟乙烯及其复合材料的摩擦磨损影响[J]. 航空材料学报, 2025, 45(3): 155-166.
ZHU Qiaosi. Effect of graphene on friction and wear of filled modified PTFE and its composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(3): 155-166.

石墨烯对填充改性聚四氟乙烯及其复合材料的摩擦磨损影响

朱巧思*

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 研究石墨烯含量为 0.5%、1%、3%、5%、7% (质量分数, 下同) 时对聚四氟乙烯 (PTFE) 填充改性的摩擦学效果及摩擦磨损机制, 同时对比分析传统改性填料二硫化钼 (MoS_2) 在 5%、10%、15%、20%、25% 含量时对 PTFE 填充改性的摩擦学效果及摩擦磨损机制; 进一步进行“石墨烯+ MoS_2 ”对 PTFE 的协同改性, 深入探讨当 MoS_2 含量为 15% 时, 石墨烯含量为 1%、3%、5% 时对 PTFE 的协同改性效果, 以及石墨烯对复合材料摩擦磨损机制的影响。结果表明: 石墨烯的填充可以有效提升 PTFE 及其复合材料的摩擦学性能, 填充 5% 的石墨烯时, 摩擦学性能最优, 平均摩擦因数降低至 0.0763, 摩擦曲线平稳; 体积磨损率降低至 $230.34 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 主要磨损形式由黏着磨损转变为疲劳磨损; 石墨烯用于协同改性时, 可以有效改善 MoS_2 与 PTFE 相容性差以及对磨过程中易磨出形成磨粒磨损的问题。

关键词: 石墨烯; 聚四氟乙烯; 二硫化钼; 摩擦磨损

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000206

中图分类号: V258

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)03-0155-12

Effect of graphene on friction and wear of filled modified PTFE and its composites

ZHU Qiaosi*

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The tribological properties and wear mechanisms of PTFE filled with graphene at mass fractions of 0.5%, 1%, 3%, 5%, and 7% are investigated, and these are compared with those of PTFE filled with the traditional modifier MoS_2 at mass fractions ranging from 5% to 25% (in increments of 5%). Additionally, a synergistic modification of PTFE with a combination of "graphene+ MoS_2 " is conducted, focusing specifically on the tribological properties and wear mechanisms of composites containing MoS_2 at a mass fraction of 15% combined with graphene at mass fractions of 1%, 3%, and 5%. The findings reveal that the incorporation of graphene significantly enhances the tribological performance of PTFE and its composites. Notably, the optimal tribological properties are observed when graphene is present at a mass fraction of 5%, exhibiting an average friction coefficient of 0.0763 and a volumetric wear rate of $230.34 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. The predominant wear mode shifts from adhesive wear to fatigue wear under these conditions. When graphene is used in conjunction with MoS_2 for synergistic modification, it effectively addresses the issue of poor compatibility between MoS_2 and PTFE, mitigating the tendency of MoS_2 to be worn away and causing abrasive wear during friction.

Key words: graphene; polytetrafluoroethylene (PTFE); molybdenum disulfide (MoS_2); friction and wear

聚四氟乙烯(PTFE)作为一种特种工程塑料具有抗酸碱、耐腐蚀、抗氧化等突出优点,广泛应用于航空航天、石油化工、车辆机械等领域,尽管PTFE具有众多良好的物化性能,但也存在一些缺陷,例如线膨胀系数较大、易蠕变、易冷流、成型困难、机械加工和二次加工困难等,使得PTFE在工程应用中存在较大的局限性。PTFE最为显著的优势在于其优异的自润滑性,因此广泛应用于各类密封领域,常用于各类航空作动器、计量器用密封件,主要包括静密封形式中的O型圈、异形圈等非金属密封垫;对于静密封件,PTFE因硬度低、易冷流的缺点不适合在高载荷或长期受力的环境下使用。动密封形式中包括常用于往复密封的唇形密封件、挤压密封件和常用于旋转密封的油封,以及常用于绝缘密封的膜片密封和波纹管;对于工况复杂多变的动密封形式,PTFE耐磨性差的短板成为核心问题,由于PTFE硬度较低、内聚能低,当载荷(P)和滑动速度(V)超过一定条件时,其磨损会急剧增大,因此在应用中对载荷、滑动速度及使用寿命都有一定限制。

针对以上问题,在工程应用时需对PTFE进行改性,常用的改性方式主要包括填充改性、共混改性及表面改性,而填充改性可以在保留PTFE最具优势的自润滑性的同时,解决其硬度低、耐磨性差、易冷流、易蠕变的问题,因而采用填充改性制备的PTFE复合材料,广泛应用于无润滑介质的动密封领域。工程领域常用的传统填充改性填料主要为微米级填料,如二硫化钼等,传统改性填料普遍存在与PTFE基体相容性差、对磨时有填料磨出损伤精密轴承等共性问题^[1-3]。

石墨烯作为一种二维纳米材料,拥有超高强度和超大理论比表面积,是碳质固体润滑材料的基本结构单元^[4-5],其在摩擦学领域的优秀表现已被证

实^[6-7],且在聚合物改性方面也有突出表现,这主要是因为聚合物内部的填料可能会通过改变聚合物的结构和性质影响周围的基体,界面区域的厚度被认为在10 nm左右^[8],与相同含量的传统填料相比,纳米填料的小尺寸性可以显著增加界面面积。对于石墨烯/PTFE复合材料,由于石墨烯在聚合物中的分布密度很高,因此基体及暴露在滑动表面的大量石墨烯能够阻碍、改变和反射微裂纹的扩展,从而有效地减缓PTFE磨削的形成,并减小磨削的尺寸。本工作主要研究石墨烯对填充改性PTFE的摩擦学作用及机理分析,关注不同质量分数石墨烯对复合材料摩擦磨损的影响,以及石墨烯与石墨对填充改性PTFE摩擦学影响的机理对比;同时研究石墨烯对填充改性 MoS_2 /PTFE复合材料的摩擦学作用。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

悬浮聚四氟乙烯(PTFE),见图1(a),牌号TFM1700型,平均粒径25 μm ,美国3M有限公司生产;二硫化钼(MoS_2),如图1(b)所示,激光粒度 $D_{50}=4.36 \mu\text{m}$,成分含量98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;鳞片石墨,325目,碳含量为99.5%,青岛腾盛达碳素机械有限公司生产。

1.2 石墨烯的制备

石墨烯(Gr)制备方法如下:将鳞片石墨与浓硫酸、高锰酸钾混合均匀,反应结束后经过滤、干燥、加热后制得膨胀石墨;将制得的膨胀石墨与浓硫酸、硝酸钠混合均匀,按顺序加入高锰酸钾、去离子水、过氧化氢溶液并持续搅拌,洗涤至近中性制得氧化石墨。将氧化石墨在去离子水中进行超声剥离,使用氨水调节氧化石墨烯分散液的pH值至

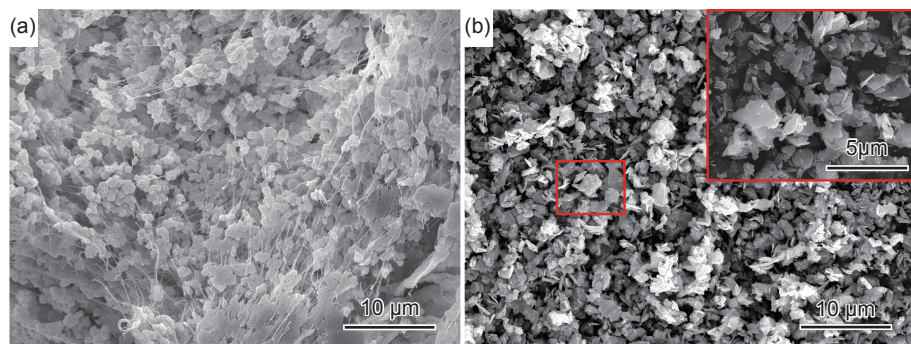


图1 原材料的扫描电镜图 (a)PTFE; (b) MoS_2

Fig. 1 SEM images of raw material (a)PTFE; (b) MoS_2

近中性,随后使用水合肼还原,干燥后得到石墨烯粉末。制备得到的石墨烯的 BET 比表面积为 $466.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,图 2 为其形貌表征。

1.3 复合材料的制备

将 PTFE 粉末平铺置于恒温烘箱中, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 预处理 24 h;将已完成预处理的 PTFE 粉末与改性填料石墨烯(或石墨烯+ MoS_2)进行高速间歇混合。为了研究不同含量石墨烯对复合材料摩擦学性能的影响,制备 0.5%、1%、3%、5%、7%(质量分数,下同)的 Gr/PTFE 复合材料,然后针对石墨烯应用于摩擦领域的优异性能,利用石墨烯+ MoS_2 协同对 PTFE 进行复合改性,填充质量分数为 1%、3%、5% 石墨烯和 5%、10%、15%、20%、25% 的 MoS_2 ,制备 Gr+ MoS_2 /PTFE 复合材料。

在已准备好的模具中进行混合粉料的冷压成型,脱模后获得 PTFE 复合材料预制坯体;在烧结炉内进行预制坯体的高温烧结,在 365°C 下烧结

4 h,冷却至室温后获得复合材料制件。

1.4 表征及测试方法

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7610F Plus 场发射型)表征 PTFE 粉末原料、 MoS_2 粉末原料及石墨烯的表面形貌及平均粒径;采用物理吸附仪(ASAP 2460 型)表征石墨烯的 BET 比表面积。

采用可控环境摩擦磨损仪(UMT-3 型)测试 PTFE 及其复合材料的摩擦因数,摩擦磨损测试装置采用球盘旋转式;对磨材料选用直径为 4 mm,表面粗糙度为 $0.04 \mu\text{m}$ 的 GCr15 轴承钢球,测试试样黏结于测试盘上。对磨旋转线速度为 200 r/min,旋转半径 3 mm,加载载荷 2 N,测试时间为 1200 s,实时摩擦因数由仪器自动读取记录。

采用 NexView 型三维白光干涉形貌仪表征 PTFE 及其复合材料的磨痕形貌及磨痕参数,对提取得到的磨痕参数进行积分计算获得磨损体积,通过换算得到体积磨损率。

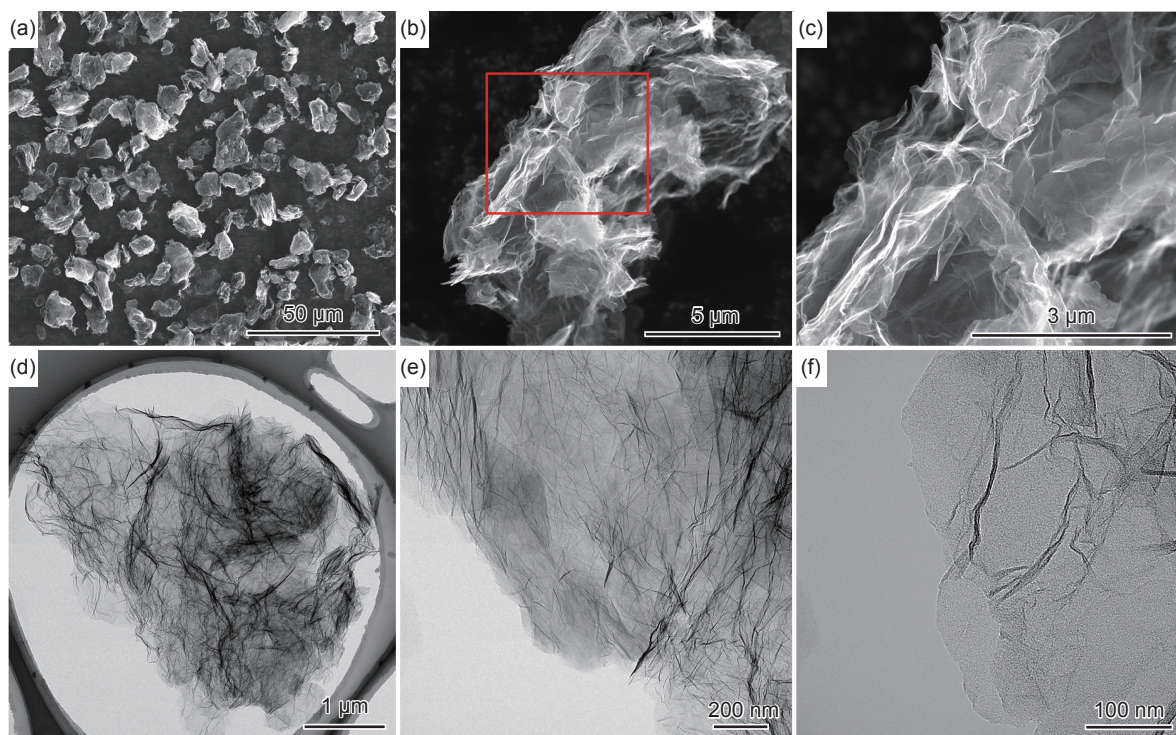


图 2 石墨烯形貌表征 (a)、(b)、(c)扫描电镜图;(d)、(e)、(f)透射电镜图

Fig. 2 Morphology characterization of graphene(Gr) (a), (b), (c)SEM images; (d), (e), (f)TEM images

2 结果与讨论

2.1 石墨烯对填充改性 PTFE 的摩擦学作用分析

2.1.1 石墨烯对复合材料摩擦因数及摩擦稳定性的影响分析

利用制备得到的石墨烯对 PTFE 进行填充改性,分别制备含量为 0.5%、1%、3%、5%、7% 的

Gr/PTFE 复合材料,并进行摩擦磨损测试。每个含量实验组包括 3 个试样,每组选取测试曲线稳定阶段(300~1200 s)的摩擦因数求取平均值,得到平均摩擦因数,计算每组 3 个试样的体积磨损率后,求取平均值,得到平均体积磨损率。图 3 为不同含量石墨烯改性 PTFE 复合材料的平均摩擦因数和平均体积磨损率,结果表明,石墨烯的填充可以有效提

升 PTFE 的摩擦学性能,梯度填充不同含量的石墨烯,平均摩擦因数及平均体积磨损率均有不同程度的降低。对于摩擦性能,填充 0.5%~5% 的石墨烯,摩擦因数持续降低,在填充 1% 的石墨烯时摩擦因数已出现大幅度降低,较纯 PTFE 降低 21.79%;填充 5% 时对摩擦性能的改性效果最好,摩擦因数降至最低值 0.0763,较纯 PTFE 降低 51.68%;继续增加填充量至 7%,摩擦因数反增至 0.0982,但仍远低于纯 PTFE 的摩擦因数 0.1579。

图 4 为不同石墨烯含量的 Gr/PTFE 复合材料的摩擦因数随时间变化的曲线。从图 4 可以发现,纯 PTFE 的摩擦因数曲线在测试的 1200 s 内存在 0.15~0.2 之间高达 0.05 的明显波动。这主要是由于纯 PTFE 的内聚能低,易在磨合期(0~300 s)被对磨钢球表面尖锐的粗糙峰成片剥离,造成黏着磨损,此时摩擦转移膜尚未形成,摩擦稳定性差,表现为测试曲线波动剧烈;然而在进入稳定期(300~

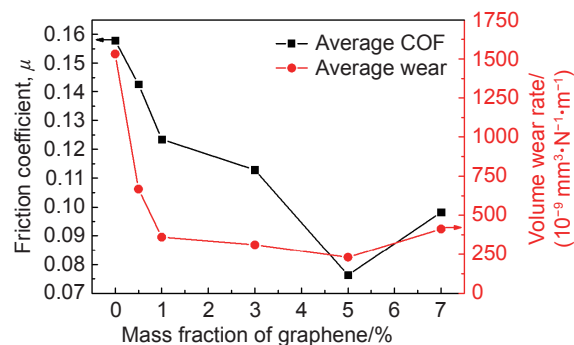


图 3 石墨烯含量对 Gr/PTFE 复合材料的平均摩擦因数及体积磨损率的影响

Fig. 3 Effect of graphene content on average friction coefficient and volume wear rate of Gr/PTFE composites

1200 s)后,测试曲线依然波动明显,这是因为 PTFE 表面能低,转移膜难以稳定附着,转移膜的反复循环“形成-脱落”导致纯 PTFE 摩擦稳定性差,摩擦曲线持续波动。

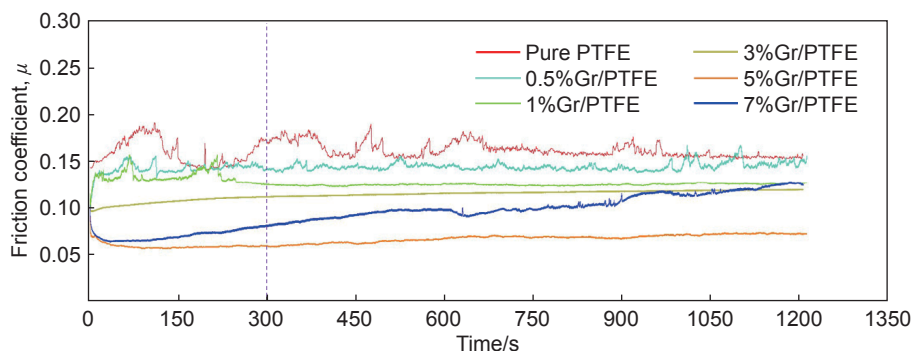


图 4 不同石墨烯含量时 Gr/PTFE 复合材料的摩擦因数测试曲线

Fig. 4 Friction coefficient test curve of Gr/PTFE composites with different graphene content

填充 0.5% 石墨烯时,摩擦因数降低,摩擦稳定性明显增加,但在 1200 s 内仍存在 0.02 的小范围波动;填充 1% 石墨烯时,摩擦因数进一步降低,且只在 0~300 s 的磨合期内存在尖峰型波动,300 s 后波动基本趋于平稳;填充 3% 石墨烯时,在 1200 s 内摩擦曲线整体非常平稳;填充 5% 石墨烯时,优异的摩擦稳定性得以保持,且平均摩擦因数进一步降低至 0.0763。而当石墨烯含量增加至 7% 时,摩擦曲线的稳定性仍较好,但摩擦因数随时间逐渐增大,由 0.07 逐渐升至 0.12,这主要是因为石墨烯的过量填充会影响 PTFE 基体的连续性,降低了基体强度,从而使得对磨过程逐渐失稳,摩擦因数逐渐增大。

2.1.2 不同含量石墨烯对复合材料耐磨性能的影响分析

对纯 PTFE 及 5 种不同石墨烯含量的 Gr/PTFE

复合材料磨痕进行白光干涉三维形貌测试(图 5(a)~(f)),对磨痕的轮廓进行位置坐标提取,绘制磨痕截面对比图 5(g)。结合图 5 的磨痕形貌及表 1 的磨痕参数分析得到,纯 PTFE 的磨痕深、宽且磨痕表面光滑,Gr/PTFE 复合材料的磨痕相对浅、窄且磨痕表面粗糙、坑洼。这是由于纯 PTFE 发生的主要是黏着磨损,在对磨过程中易产生带状结构的大面积破坏,图 5(a)中可以明显观察到被成片剥离的 PTFE 磨屑;而对于 Gr/PTFE 复合材料,填充 0.5%~5% 的石墨烯,体积磨损率持续降低,在填充 0.5% 的石墨烯时体积磨损率已出现大幅度降低,较纯 PTFE 降低 56.44%,这是由于石墨烯的低含量填充就能显著起到增强基体的作用^[9],石墨烯与多种全氟羧酸结合^[10],在摩擦化学反应的作用下生产螯合物,螯合物作为交联剂可使周围的聚合物基体变硬,进而增强亚表面^[11]。填充 5% 时

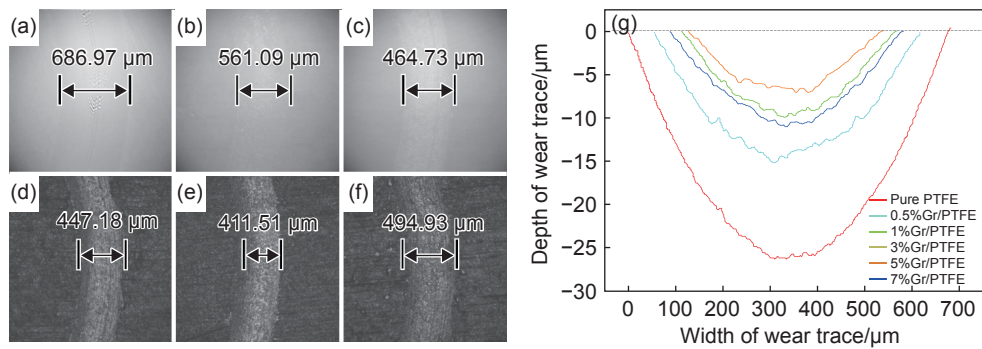


图 5 不同石墨烯含量的 Gr/PTFE 复合材料磨痕形貌对比图 (a)纯 PTFE; (b)0.5%Gr/PTFE; (c)1%Gr/PTFE; (d)3%Gr/PTFE; (e)5%Gr/PTFE; (f)7%Gr/PTFE; (g)磨痕截面对比图

Fig. 5 Comparison of wear trace morphology of Gr/PTFE composites with different graphene content (a)pure PTFE; (b)0.5%Gr/PTFE; (c)1%Gr/PTFE; (d)3%Gr/PTFE; (e)5%Gr/PTFE; (f)7%Gr/PTFE; (g)comparison of wear trace cross section

表 1 不同石墨烯含量的 Gr/PTFE 复合材料的磨痕参数
Table 1 Wear trace parameters of Gr/PTFE composites with different graphene content

Sample	Depth of wear trace/ μm	Width of wear trace/ μm	Volume wear rate/ $(10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
Pure PTFE	26.89	686.97	1532.96
0.5%Gr/PTFE	15.06	561.09	667.77
1%Gr/PTFE	9.98	464.73	360.82
3%Gr/PTFE	8.99	447.18	311.23
5%Gr/PTFE	7.19	411.51	230.34
7%Gr/PTFE	10.89	494.93	412.75

改性效果最好, 体积磨损率降至最低值 $230.34 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 较纯 PTFE 降低 84.97%; 继续增加填充量至 7%, 体积磨损率反增至 $412.75 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 但仍远低于纯 PTFE 体积磨损率 $1532.96 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2.1.3 石墨烯与石墨对填充改性 PTFE 的摩擦学影响的对比分析

通过对比石墨烯与石墨的理化参数(表 2)以及二者对填充改性 PTFE 摩擦磨损性能的影响(表 3), 可以发现石墨烯的碳含量为 97.66%, 石墨的碳含量为 96.08%, 两者的碳含量相近; 1%Gr/PTFE 的摩擦因数为 0.1235, 1% FG/PTFE 的摩擦因数为 0.1477, 后者比前者高出 19.6%。石墨烯的比表面积高达 $466.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 石墨的比表面积仅为 $17.38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 二者的比表面积相差极大, 石墨

烯的比表面积是石墨的 26.9 倍; 但是 1%Gr/PTFE 的体积磨损率为 $360.82 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 1% FG/PTFE 的体积磨损率为 $1359.21 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 石墨改性后的体积磨损率比石墨烯改性的高出 277%。

这是由于同为碳系二维填料的石墨烯与石墨在填充改性 PTFE 时, 摩擦学的改性能力受其理化参数的影响。当填充量相同时(以含量 1% 为例), 石墨烯及石墨的碳氧比和碳含量是影响复合材料摩擦因数的主要因素, 碳含量越高、氧含量越低, 其表面摩擦力也越低^[4,12], 制备得到的复合材料摩擦因数越低; 石墨烯及石墨的比表面积是影响复合材料体积磨损率的主要因素, 比表面积越大, 在 PTFE 基体中分散的越好、对大分子链的吸附也越好, 对应的复合材料耐磨性越好^[9]。这是因为聚合

表 2 石墨烯与石墨的理化参数对比
Table 2 Comparison of physical and chemical parameters of graphene and graphite

Filler	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average size/ μm	Mesh number	Carbon content (atom fraction/%)	Oxygen content (atom fraction/%)	Carbon/oxygen ratio
Graphene (Gr)	466.78	8.25		97.66	2.14	45.64
Flake graphite (FG)	17.38	8	12000	96.08	3.25	29.56

表 3 石墨烯/PTFE 与石墨/PTFE 复合材料的摩擦学性能对比
Table 3 Comparison of tribological properties of Gr/PTFE and FG/PTFE

Sample	Mass fraction of filler/%	Friction coefficient	Volume wear rate/ ($10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
Gr/PTFE	1	0.1235	360.82
FG/PTFE	1	0.1477	1359.21

物内部的填料可能会通过改变聚合物的结构和性质影响周围的基体, 界面区域的厚度被认为在 10 nm 左右^[8], 与相同含量的传统填料相比, 纳米填料的小尺寸可以显著增加界面面积, 而影响界面面积的参数即为纳米填料的比表面积。

2.2 石墨烯对填充改性 MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦学作用分析

2.2.1 MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦磨损特点分析

MoS₂ 的晶体属六方晶系, 晶体结构呈层状, MoS₂ 层内的 Mo—S 键是强共价键, 层与层之间通过弱范德瓦耳斯力连接, 在外力作用下层间易产生滑移, 因而常作为固体润滑材料使用。MoS₂ 填充 PTFE 可以起到提升耐磨性的作用, 但会使摩擦因数增加, 降低 PTFE 的自润滑性, 文献 [13] 已报道该现象。为对比 PTFE 及其复合材料的磨损机理,

本工作进行 MoS₂ 含量为 5%、10%、15%、20%、25% 的 MoS₂/PTFE 复合材料的相关摩擦学实验, 结果见图 6 和图 7。

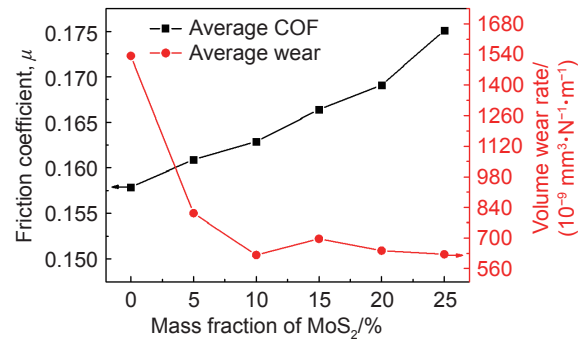


图 6 MoS₂ 含量对 MoS₂/PTFE 复合材料的平均摩擦因数及体积磨损率的影响

Fig. 6 Effect of MoS₂ content on average friction coefficient and volume wear rate of MoS₂/PTFE composites

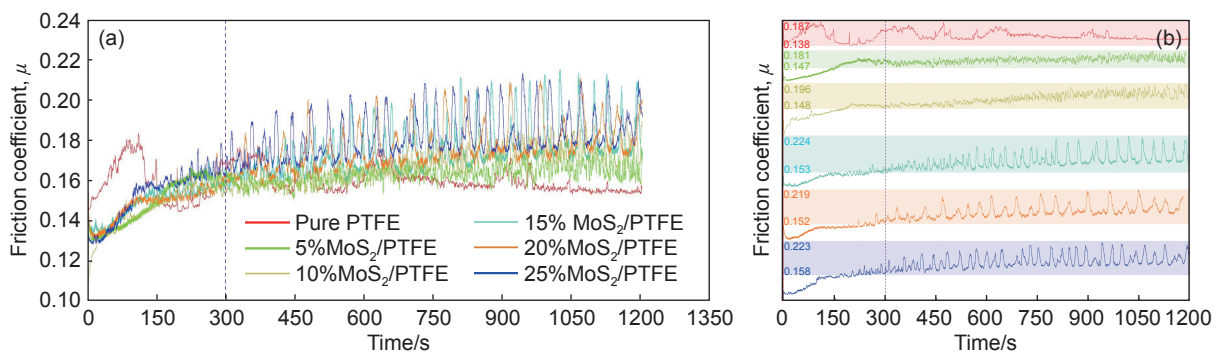


图 7 不同 MoS₂ 含量时 MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦因数测试曲线(a)和测试曲线展开图(b)

Fig. 7 Friction coefficient test curve of MoS₂/PTFE composites with different MoS₂ content(a) and test curve expansion diagram(b)

图 6 为不同 MoS₂ 含量 MoS₂/PTFE 复合材料的平均摩擦因数及体积磨损率。分析图 6 可以发现, 随着 MoS₂ 含量的增加, 平均摩擦因数逐渐增大, 当填充量为 25% 时, 摩擦因数达 0.1751, 是纯 PTFE 平均摩擦因数的 1.1 倍; 对比观察摩擦因数测试曲线图 7 可以发现, 相比平均摩擦因数增大, 更为严重的现象是, MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦稳定性急剧恶化, 在对磨 300 s 后出现了严重的失稳现象, 填充 5% MoS₂ 时摩擦因数波动范围为 0.034, 填充 10% 时波动范围为 0.048, 填充 15% 时

波动范围出现急剧恶化, 为 0.071; 填充 20%、25% 时波动范围分别为 0.067、0.065。由此可见, MoS₂ 的填充对 PTFE 的摩擦性能产生不利影响, 且随着 MoS₂ 含量的增加而进一步恶化。

2.2.2 石墨烯对复合材料摩擦因数、摩擦稳定性及耐磨性能的影响分析

利用石墨烯+MoS₂ 协同对 PTFE 进行复合改性, 改性结果见图 8, 可以发现针对含量为 5%、10%、15%、20%、25% 的 MoS₂/PTFE 分别填充 1%、3%、5% 的石墨烯, 复合材料平均摩擦因数较

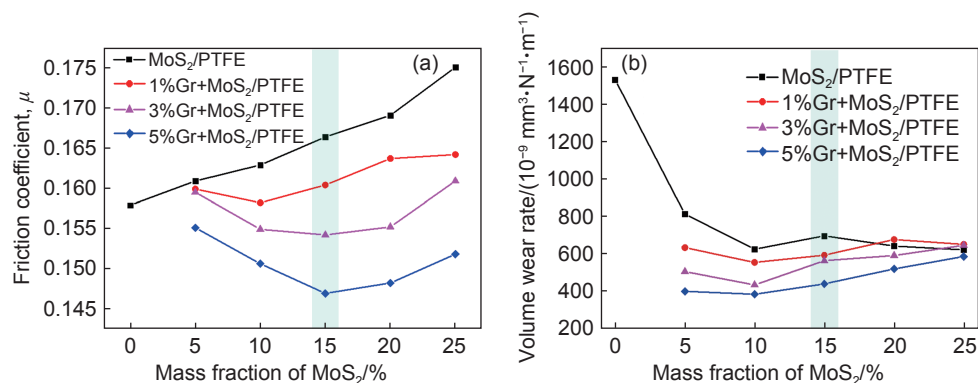


图8 不同石墨烯含量对 Gr+MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦学性能的影响 (a)平均摩擦因数; (b)平均体积磨损率

Fig. 8 Effect of different graphene content on the tribological properties of Gr+MoS₂/PTFE composites

(a) average of friction coefficient; (b) average of volume wear rate

填充前均有降低,且随着石墨烯含量的增加而进一步降低(图8(a))。

观察图8(b)黑色折线可以发现, MoS₂ 的填充可以增强复合材料的耐磨性, 填充5%时即可起到良好效果, 体积磨损率为 $812.98 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 较纯PTFE的体积磨损率 $1532.96 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低46.97%; 填充10%时耐磨效果最佳, 体积磨损率降至 $621.92 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 此后继续填充 MoS₂ 体积磨损率略有增加。进一步, 分别填充1%、3%、5%的石墨烯和5%、10%、15%的 MoS₂ 时, 复合材料平均体积磨损率较填充前均有不同程度的降低, 且随着石墨烯含量的增加而进一步降低。但当 MoS₂ 含量为20%和25%时, 进一步增加石墨烯含量也会增加体积磨损率, 这是因为过量填充改性填料会破坏PTFE基体的连续性, 从而影响复合材料的耐磨性。

由于 MoS₂ 含量为15%的 MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦因数波动曲线最具代表性, 故分析该含量实验组的摩擦因数曲线, 如图9所示。复合材料的摩擦稳定性随着石墨烯的填充得到好转, 且摩擦因数也进一步降低, 15%MoS₂/PTFE 实验组的摩擦因

数波动范围为0.071, 1%Gr+15%MoS₂/PTFE 实验组的摩擦因数波动范围降至0.058, 3%Gr+15%MoS₂/PTFE 实验组的摩擦因数波动范围降至0.033, 5%Gr+15%MoS₂/PTFE 实验组的摩擦稳定性最佳, 波动范围降至0.004。

2.3 石墨烯改性PTFE及其复合材料的摩擦磨损机理分析

2.3.1 石墨烯改性PTFE摩擦磨损的机理分析

石墨烯的填充有效提升了PTFE的耐磨性, 这是因为聚合物内部的填料可能会通过改变聚合物的结构和性质来影响周围的基体^[9, 12], 石墨烯的存在提升了PTFE的结晶度^[10], 对基体起到很好的弥散增强作用; 同时石墨烯的存在有利于转移膜的形成并且能够增加转移膜与对磨面之间的黏结力^[14], 这主要得益于螯合物的有效形成^[10]。图10是纯PTFE与PTFE复合材料的磨痕扫描电镜对比图, 从图10(b-1)及(b-2)中可以发现, Gr/PTFE复合材料的磨痕表面聚集且牢固附着岛状螯合物, 这一方面阻止了PTFE黏着磨损的发生, 从而减少带状剥离(图10(a-1)、(a-2)), 另一方面有利于转移膜稳定附着在对磨钢球表面^[15], 进入摩擦稳定期后(300~

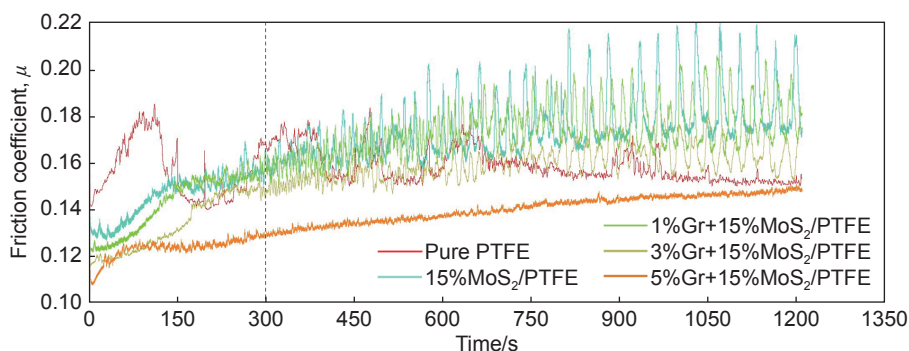


图9 15%MoS₂ 含量时不同石墨烯含量对复合材料的摩擦因数测试曲线

Fig. 9 Friction coefficient test curve of composites with different graphene content at 15%MoS₂ content

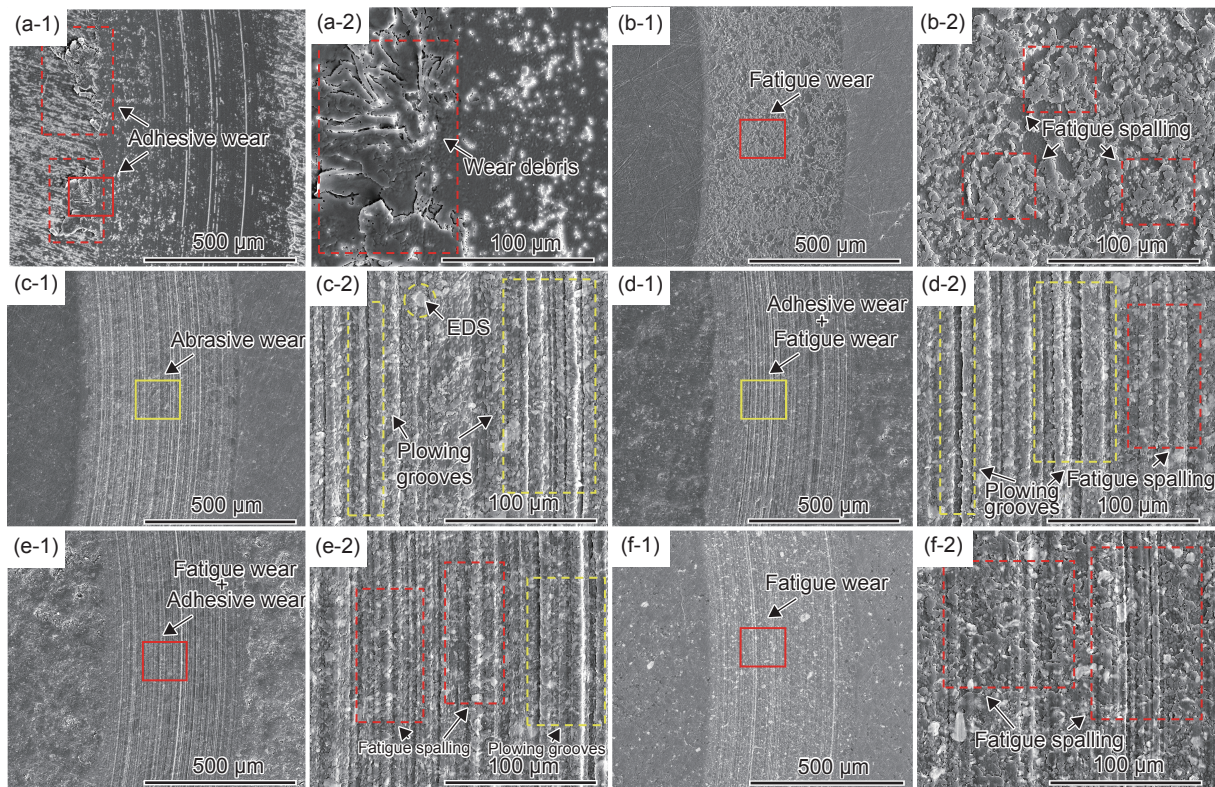


图 10 纯 PTFE 及 PTFE 复合材料的磨痕扫描电镜对比图 (a)纯 PTFE 磨痕; (b)1%Gr/PTFE 磨痕; (c)15%MoS₂/PTFE 磨痕; (d)1%Gr+15%MoS₂/PTFE 磨痕; (e)3%Gr+15%MoS₂/PTFE 磨痕; (f)5%Gr+15%MoS₂/PTFE 磨痕; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 10 Comparison of wear trace between pure PTFE and PTFE composites by SEM (a) pure PTFE sample; (b) 1%Gr/PTFE sample; (c) 15%MoS₂/PTFE sample; (d) 1%Gr+15%MoS₂/PTFE sample; (e) 3%Gr+15%MoS₂/PTFE sample; (f) 5%Gr+15%MoS₂/PTFE sample; (1) low magnification; (2) high magnification

1200 s) 发生的是复合材料与稳定存在的转移膜之间的对磨, 从而使得摩擦稳定性优异, 摩擦曲线平滑。

2.3.2 石墨烯对协同改性 PTFE 摩擦磨损的机理分析

图 10(c) 为 15%MoS₂/PTFE 复合材料的磨痕 SEM 图, 由图 10(c-1)、(c-2) 及图 11 能谱图可知, MoS₂ 的填充将磨损形式由 PTFE 典型的黏着磨损转为磨粒磨损, 这主要是因为 MoS₂ 与 PTFE 的相容性差, 在对磨过程中 MoS₂ 极易被磨出, 脱出的 MoS₂ 作为磨粒存在于复合材料与对磨钢球之间, 严重降低了摩擦稳定性, 增加了摩擦因数。MoS₂ 在单独添加时对 PTFE 的自润滑性影响较大, 但可以通过增强 PTFE 基体起到一定提升耐磨性作用。

对 15%MoS₂/PTFE、1%Gr+15%MoS₂/PTFE、3%Gr+15%MoS₂/PTFE、5%Gr+15%MoS₂/PTFE 复合材料的磨痕 SEM 图(图 10(c)~(f)) 及磨痕三维形貌(图 12) 进行分析, 发现 15%MoS₂/PTFE 复合材料的磨痕存在明显的犁耕痕迹, 属于典型的硬物磨粒磨损; 梯度填充不同含量石墨烯后, 犁耕

痕迹随石墨烯含量的增加而明显减淡。这是因为石墨烯的存在可以解决 MoS₂ 在对磨中容易磨出的问题, 石墨烯在摩擦化学反应中形成的螯合物对 MoS₂ 起到良好的黏附作用, 随着石墨烯含量的增加, 磨痕表面的 MoS₂ 逐渐被螯合物包裹, 从而形成稳定的附着; 并且随着对磨的进行, 螯合物的持续生成及表面沉积^[10,16] 在增强转移膜的同时还强化了复合材料的亚表面, 将主要磨损形式由磨粒磨损转为疲劳磨损^[17]。

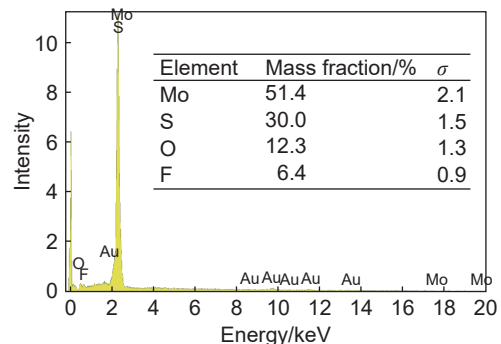


图 11 15%MoS₂/PTFE 磨痕能谱图

Fig. 11 EDS of 15%MoS₂/PTFE wear trace

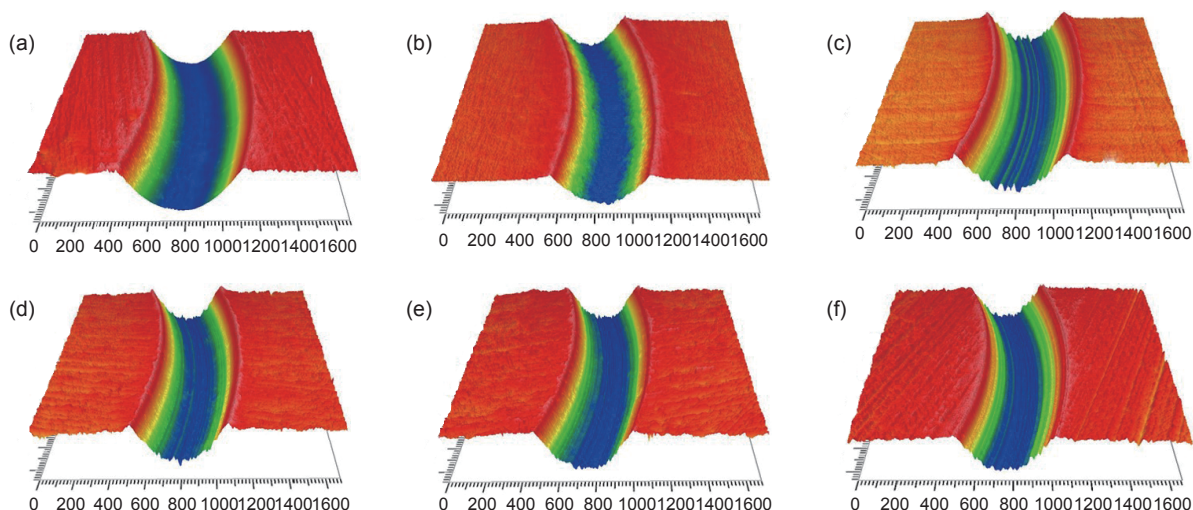


图 12 Gr+MoS₂/PTFE 复合材料的磨痕三维形貌对比图 (a)纯 PTFE 磨痕形貌; (b)1%Gr/PTFE 磨痕形貌; (c)15%MoS₂/PTFE 磨痕形貌; (d)1%Gr+15%MoS₂/PTFE 磨痕形貌; (e)3%Gr +15%MoS₂/PTFE 磨痕形貌; (f)5%Gr +15%MoS₂/PTFE 磨痕形貌

Fig. 12 Comparison of wear trace three-dimensional morphology of Gr+MoS₂/PTFE composites (a) pure PTFE sample; (b) 1%Gr/PTFE sample; (c) 15%MoS₂/PTFE sample; (d) 1%Gr+15%MoS₂/PTFE sample; (e) 3%Gr+15%MoS₂/PTFE sample; (f) 5%Gr +15%MoS₂/PTFE sample

为了在尽量大的视场范围内观察石墨烯协同改性前后的填料分散状态及界面相容性,对 15%MoS₂/PTFE 及 1%Gr+15%MoS₂/PTFE 复合材料进行厚度为 1 μm 左右的切片。通过对图 13 的分析可以发现,仅填充 MoS₂ 时,MoS₂ 易聚集、堆叠,未能形成弥散型分散,在图 13(a-1)中,黄色框区域内为 MoS₂ 富集区,红色框区域内为贫 MoS₂ 区,贫填料区表现为较大面积的白色基体(该视场受入射光影响背底呈现砖红色);在图 13(a-2)中,黄色框内的亮点为聚集的 MoS₂,在入射光的照射下反射出金属光泽。

向 15%MoS₂/PTFE 中填充 1% 的石墨烯后,MoS₂ 的聚集和堆叠情况得到改善,观察图 13(b-1)可以发现,填料的均匀分散性较图 13(a-1)有较大提升;同时在图 13(b-2)中,聚集的 MoS₂ 亮点显著减少,这说明石墨烯的存在有效地引导了 MoS₂ 形成弥散型分散,而非大量的聚集和堆叠。

透射电子显微镜照片(图 14)也进一步印证了该现象。图 14 中灰色膜状物即为超薄切片中的 PTFE 基体,在仅填充 MoS₂ 时,MoS₂ 倾向于聚集成团,堆叠分散在 PTFE 基体中(图 14(a)),这也与图 10(c-2) 15%MoS₂/PTFE 磨痕表面形貌互相印证。而当有石墨烯存在时,大比表面积(466.78 m²/g)且柔软卷曲的石墨烯对 MoS₂ 起到引导分散的作用,使 MoS₂ 由聚集成团(图 14(b))向弥散型分散转变(图 14(d)),也在一定程度上改善了 MoS₂ 与 PTFE 基体的界面相容性,极大地减少

了 MoS₂ 聚集的概率(图 14(c))。

表 4 是本工作中典型复合材料的力学性能。通过分析表 4 中复合材料的力学性能数据可以发现,填充不同含量的石墨烯和 MoS₂ 均会增加复合材料的硬度,且填料含量对硬度的影响关系不大;填充不同含量的石墨烯和 MoS₂ 均会增加复合材料的弯曲强度,且弯曲强度随着石墨烯含量的增加而增加;填料的加入对于拉伸强度则会产生不利影响,且拉伸强度随着石墨烯含量的增加而降低。

这主要是因为填料的加入增加对 PTFE 大分子链的束缚,起到了“钉扎”的效果,使得复合材料在受到外力的作用下,大分子链不易发生运动,因此复合材料的硬度和弯曲强度都较纯 PTFE 有较大程度的增加。石墨烯对 PTFE 大分子链进行包覆和束缚^[9],石墨烯与 PTFE 基体之间的界面作用力主要依靠石墨烯本身的褶皱与 PTFE 分子网络之间的包覆和缠结产生相互作用^[18],因而比较弱。当复合材料受外力作用时,应力无法有效地传递到石墨烯上。随着石墨烯添加量的增加,其与 PTFE 基体的连接处逐渐成为应力集中点,从而导致拉伸强度的下降。与 MoS₂/PTFE 复合材料相比,由于 MoS₂ 在复合材料中的分散性差(图 13(a-1)、(a-2)及图 14(a-1)、(a-2)),因而随着 MoS₂ 含量的增加,MoS₂ 与 PTFE 基体连接处成为应力集中点而导致拉伸强度下降更加明显。

复合材料的力学性能对于其摩擦学性能有一

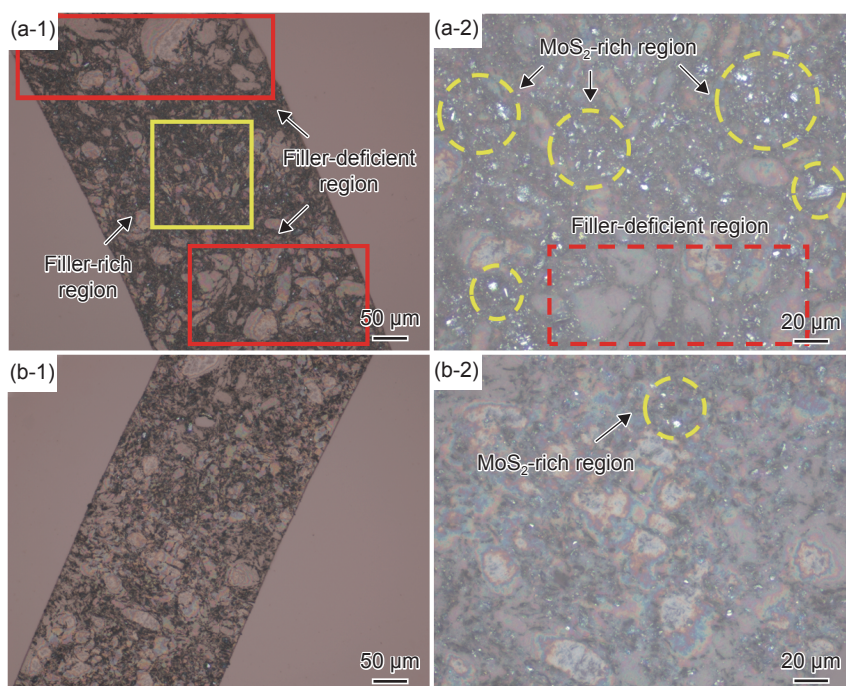


图 13 15%MoS₂/PTFE 及 1%Gr+15%MoS₂/PTFE 的光学显微镜对比图 (a)15%MoS₂/PTFE 的光镜图;
(b)1%Gr+15%MoS₂/PTFE 的光镜图; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 13 Optical microscope comparison of 15%MoS₂/PTFE and 1%Gr+15%MoS₂/PTFE (a)15%MoS₂/PTFE;
(b)1%Gr+15%MoS₂/PTFE; (1)low magnification; (2)high magnification

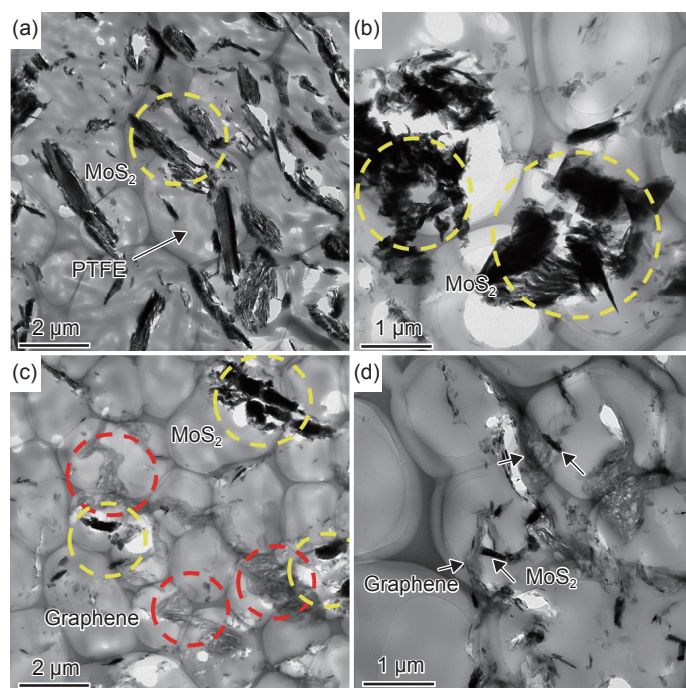


图 14 15%MoS₂/PTFE 及 1%Gr+15%MoS₂/PTFE 的透射电镜对比图 (a)、(b)15%MoS₂/PTFE 的透射电镜图;
(c)、(d)1%Gr+15%MoS₂/PTFE 的透射电镜图

Fig. 14 TEM images of 15%MoS₂/PTFE and 1%Gr+15%MoS₂/PTFE (a), (b)TEM of 15%MoS₂/PTFE;
(c), (d)TEM 1%Gr+15%MoS₂/PTFE

定影响,但摩擦学性能主要受材料亚表面情况的影响,特别是在载荷较小的工况下,复合材料的力学性能与摩擦学性能的变化规律不完全一致。

3 结论

(1)石墨烯的填充可以有效提升 PTFE 的摩擦

表 4 典型复合材料的力学性能对比表
Table 4 Comparison of mechanical properties of typical composite materials

Sample	Hardness (Shore D)	Tensile strength/MPa	Bending strength/MPa
Pure PTFE	58.2	26.7	15.5
1%Gr/PTFE	60.2	24.8	19.9
3%Gr/PTFE	60.3	19.2	26.4
5%Gr/PTFE	60.3	18.9	27.0
15%MoS ₂ /PTFE	60.4	20.4	18.9
1%Gr+15%MoS ₂ /PTFE	60.8	19.7	21.6
3%Gr+15%MoS ₂ /PTFE	60.9	18.8	22.2
5%Gr+15%MoS ₂ /PTFE	60.9	17.3	22.8

学性能, 填充 5% 石墨烯时, 摩擦学性能最优, 平均摩擦因数降低至 0.0763, 较纯 PTFE 降低 51.68%, 摩擦曲线平稳; 将主要磨损形式由大规模黏着磨损转变为小范围疲劳磨损, 体积磨损率降低至 $230.34 \times 10^{-9} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 较纯 PTFE 降低 84.97%。

(2) 石墨烯的填充可以有效提升 MoS₂/PTFE 复合材料的摩擦学性能, 解决 MoS₂ 与 PTFE 的相容性差以及在对磨过程中 MoS₂ 极易被磨出的问题。5%Gr+15%MoS₂/PTFE 复合材料平均摩擦因数较 15%MoS₂/PTFE 降低 11.7%, 摩擦曲线回归平稳; 主要磨损形式由磨粒磨损转变为疲劳磨损, 体积磨损率较填充石墨烯前降低 36.8%。

(3) 石墨烯在填充改性 PTFE 及其复合材料的摩擦学性能方面具有独特优势, 石墨烯在摩擦化学反应中形成的螯合物可以对 MoS₂ 起到良好的黏附作用, 协助 MoS₂ 稳定附着, 避免形成磨粒磨损被磨出; 并且随着对磨的进行, 螯合物的持续生成及表面沉积, 在增强转移膜的同时还强化了复合材料的亚表面, 将主要磨损形式转为疲劳磨损。石墨烯的大比表面积可以显著增加其与 PTFE 的界面面积, 并通过改变 PTFE 的结构和性质来影响周围的基体, 这正是石墨烯区别于传统石墨填料填充改性效果的重要机理。

参考文献:

[1] 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土处理玻璃纤维填充 PTFE 复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 108-112.
CHENG X H, XUE Y J, XIE C Y. Sliding wear behaviors of PTFE composite filled with glass fiber iredated with rare earths[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(3): 108-112.

[2] 禹权, 叶素娟. 硅灰石纤维改性 PTFE 材料摩擦性研究[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(4): 73-75.
YU Q, YE S J. Research of the tribological properties of mineral fiber filled PTFE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4): 73-75.
[3] LIN Z, GAO B, LI X, et al. Effect of abrasive grain size on surface particle deposition behaviour of PTFE/bronze composites during abrasive wear[J]. Tribology International, 2019, 139: 12-21.
[4] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1): 93-111.
PU J B, WANG L P, XUE Q J. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials[J]. Tribology, 2014, 34(1): 93-111.
[5] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature, 2007, 446: 60-63.
[6] KANDANUR S S, RAFIEE M A, YAVARI F, et al. Suppression of wear in graphene polymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3178-3183.
[7] BHARGAVA S, KORATKAR N, BLANCHET T A. Effect of platelet thickness on wear of graphene-polytetrafluoroethylene (PTFE) composites[J]. Tribology Letters, 2015, 59(17): 1-12.
[8] SCHADLER L S, BRINSON L C, SAWYER W G. Polymer nanocomposites: a small part of the story[J]. JOM, 2007, 59: 53-60.
[9] 朱巧思, 李炯利, 郭建强, 等. 石墨烯理化参数对低含量石墨烯填充聚四氟乙烯摩擦磨损的影响[J]. 航空材料学报, 2020, 40(4): 9-18.
ZHU Q S, LI J L, GUO J Q, et al. Effect of physical and chemical parameters of graphene on friction and wear properties of PTFE filled with low content graphene[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(4): 9-18.

- [10] BHARGAVA S, MARY E M, BLANCHET T A. Wear reduction mechanisms within highly wear-resistant graphene- and other carbon-filled PTFE nanocomposites[J]. *Wear*, 2020, 444/445: 203163.
- [11] TAI Z, CHEN Y, AN Y, et al. Tribological behavior of UHMWPE reinforced with graphene oxide nanosheets[J]. *Tribology Letters*, 2012, 46(1): 55-63.
- [12] SUN J L, DU S N. Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication: a review[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 40642-40661.
- [13] 林启权, 毛波, 董文正, 等. 二硫化钼与二硫化钨填充改性聚四氟乙烯的摩擦学性能[J]. *高分子材料与工程*, 2016, 32(11): 51-57.
- LIN Q Q, MAO B, DONG W Z, et al. Tribological behaviour of polytetrafluoroethylene composites modified with molybdenum disulfide and tungsten disulfide[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(11): 51-57.
- [14] 豆立新, 龚烈航, 沈健, 等. 复合材料添加剂对改性PTFE的摩擦转移膜的形成和稳定作用[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(2): 65-69.
- DOU L X, GONG L H, SHEN J, et al. Effect of composite additives on the forming and stability of transfer films of modified PTFEs[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(2): 65-69.
- [15] BAHADUR S. The development of transfer layers and their role in polymer tribology[J]. *Wear*, 2000, 245: 92-99.
- [16] BRISCOE B J, SINHA S K. Wear of polymers[J]. *Engineering Tribology*, 2002, 216(6): 401-413.
- [17] BLANCHET T A, KANDANUR S S, SCHADLER L S. Coupled effect of filler content and counter surface roughness on PTFE nanocomposite wear resistance[J]. *Tribology Letters*, 2009, 40(1): 11-21.
- [18] 王学宝, 李晋庆, 罗运军. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7): 161-165.
- WANG X B, LI J Q, LUO Y J. Preparation and mechanical properties of graphene/epoxy composites by in situ reduction of graphene oxide[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2013, 29(7): 161-165.

收稿日期: 2024-12-31; 录用日期: 2025-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51802296)

通讯作者: 朱巧思(1991—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为先进复合材料及其摩擦学, 联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: zqs_aecc621@126.com

(本文责编: 张 琴)