

电子束辐射对 PTFE/GF 摩擦磨损和压缩性能的影响

王 渭^{1,2} 张立祥¹ 黄文浩¹ 黄明亚²

(1. 中国科学技术大学, 合肥 230001; 2. 合肥通用机械研究院, 合肥 230031)

摘要 考察电子束辐射对玻璃纤维增强聚四氟乙烯 (PTFE/GF) 摩擦磨损性能和压缩性能的影响。结果表明, 经电子束辐射后, PTFE/GF 的耐磨性能和压缩性能均显著提高。当电子束辐射剂量为 300 kGy 时, PTFE/GF 的耐磨性能提高了 1.83 倍, 压缩弹性模量提高了 0.8 倍。分析认为, 由电子束辐射引发的 PTFE 结晶度的提高使得 PTFE/GF 具有良好的耐磨性能和压缩性能。

关键词 玻璃纤维 聚四氟乙烯 电子束辐射 耐磨性能 压缩性能

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有良好的物化性能, 但是也存在一些缺陷^[1], 使其应用受到一定限制。目前国内外对 PTFE 改性的传统方法是在其中加入无机或有机粒子^[1,2]。对 PTFE 的辐射改性在近十几年得到了迅速发展。邓鹏扬等^[3]发现当 PTFE 在熔点 (327 ℃) 温度附近、无氧条件下受到辐射时发生交联。A. Setogawa 等^[4]发现交联 PTFE 的耐磨性大幅度提高。中国科学技术大学的研究表明^[5], PTFE 经⁶⁰Co- γ 射线辐射后, 其耐磨性显著提高。考虑到 γ 射线辐射和电子束辐射在高聚物中引发的辐射反应具有相似性^[6,7], 且工业用电子加速器的辐射处理效率要比⁶⁰Co- γ 射线辐射处理的效率高 3~4 个数量级, 应用前景好, 因此决定研究电子束辐射对 PTFE 性能的影响。

笔者以 14% 玻璃纤维 (GF) 增强 PTFE (PTFE/GF) 为对象, 研究了室温大气环境下电子束辐射对其摩擦磨损性能和压缩性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE: FR104F, 上海三爱富新材料有限公司;

GF: 50 μm , 市售。

1.2 设备及仪器

高温烧结炉: DL-151 型, 上海试验设备厂;

电子加速器: 8 MeV, 漯河中科艾克科技有限公司;

磨损试验机: M-200 型, 济南材料试验机厂;

电液闭环伺服试验机: MTS809 型, 美国 MTS 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL30 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将含 14% GF 的 PTFE 粉冷压成型后烧结, 然后

置于电子加速器辐射场辐照, 控制其吸收剂量, 得到一系列辐照试样。

1.4 性能测试

摩擦磨损性能按 GB/T 3960-1983 测试, 试样尺寸 30 mm $\times$ 7 mm $\times$ 6 mm, 对偶环为 45[#] 钢 (HRC35-38, 表面粗糙度为 0.8 μm), 试验时间均为 120 min, 接触压力 196 N, 运动线速度 0.418 m/s。在每次试验前, 将 PTFE 试样和对偶环表面均用丙酮棉球擦拭干净。体积磨损量以试验后磨痕宽度计算, 摩擦系数则通过测量摩擦力矩来计算。

压缩性能按 GB/T 1041-1992 测试, 试样尺寸为 15 mm $\times$ 7 mm $\times$ 6 mm, 试验速率 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 磨损性能

图 1 为不同辐射剂量下 PTFE/GF 平均体积磨损量的变化趋势曲线。

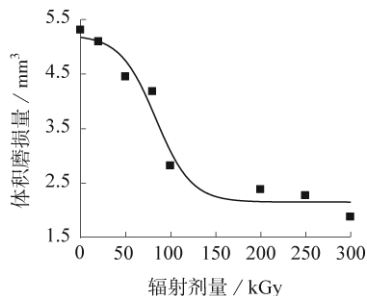


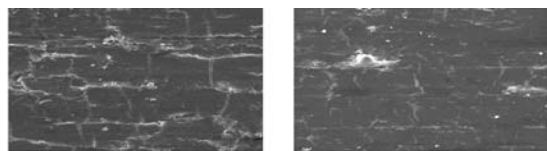
图 1 不同辐射剂量下 PTFE/GF 体积磨损量的变化趋势

由图 1 可看出, 随着辐射剂量的增加, PTFE/GF 的磨损量先迅速下降, 当辐射剂量大于 100 kGy 后, 磨损量趋于平稳, 当辐射剂量为 300 kGy 时, 试样的体积磨损量由未受辐射时的 5.29 mm^3 降至 1.87 mm^3 , 耐磨性能提高了 1.83 倍。

这是因为当 PTFE 受到电子束辐射时, 结晶度

提高^[3,8],同时晶粒尺寸减小,从而扩大了结晶界面,于是大分子相对滑移运动受阻的几率增加^[9]。GF 增强和辐射导致的细晶强化同时起作用,使 PTFE/GF 的耐磨性显著提高。

图 2 示出有无辐射时 PTFE/GF 与 45[#] 钢环对磨后 PTFE/GF 磨损表面的 SEM 照片。



(a) 未辐射; b—经 300 kGy 电子束辐射

图 2 PTFE/GF 磨损表面的 SEM 照片(×500)

由图 2 可知,经 300 kGy 电子束辐射后 PTFE/GF 磨损表面呈龟裂状,表现出疲劳磨损特征;而未辐射试样表面龟裂较严重,磨损也较严重。这是因为未辐射试样表面微凸体互嵌,在表面微凸体连续互嵌啮合过程中,疲劳裂纹逐步产生、扩散并龟裂成网状,最终产生层状剥落,造成磨损^[10];而经 300 kGy 电子束辐射的试样由于 PTFE 结晶度的提高,使其表面抵抗塑性变形的能力加强,表现为试样表面疲劳裂纹减少,龟裂程度降低,磨损量显著降低。

2.2 摩擦性能

图 3 为不同辐射剂量下 PTFE/GF 摩擦系数的变化趋势曲线。

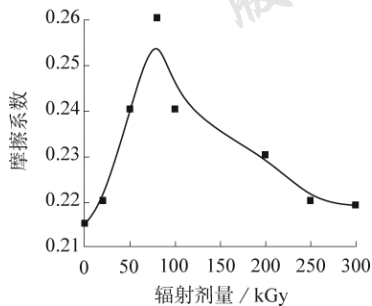


图 3 不同辐射剂量下 PTFE/GF 摩擦系数的变化趋势

由图 3 可看出,经电子束辐射后 PTFE/GF 的摩擦系数先升后降。当辐射剂量为 80 kGy 时,PTFE/GF 的摩擦系数达到峰值(0.257);辐射剂量为 300 kGy 时,摩擦系数由未受辐射时的 0.215 变为 0.219。

摩擦系数的变化可以用分子-机械理论描述:

$$\mu = \mu'(1 + N_0/N) \quad (1)$$

式中: μ ——一般计算得到的摩擦系数;

μ' ——真实摩擦系数,恒量;

N_0 ——分子间作用力;

N ——塑料表面的垂直负荷。

试验平均摩擦系数用式(2)计算:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{T} \int_0^T \mu dt = \mu(1 + \frac{1}{T} \int_0^T \frac{N_0}{N} dt) \quad (2)$$

式中: $\bar{\mu}$ ——平均摩擦系数;

T ——摩擦磨损试验时间。

电子束辐射使 N_0 增大,导致摩擦系数呈上升趋势;摩擦磨损试验过程中,随着时间的延长,由于对磨接触面积的逐渐加大导致 N 成为时间的函数。辐射导致的细晶强化效应使对磨接触面积随着时间增加而增大的趋势变缓。随着辐射剂量的增加,当 N 的上升趋势超过 N_0 的上升趋势时平均摩擦系数由上升转为下降。但细晶强化使 N 和 N_0 随时间同时增大,导致平均摩擦系数随辐射剂量增加而变化的趋势不是太明显。

2.3 压缩性能

图 4 为不同辐射剂量下 PTFE/GF 压缩弹性模量的变化趋势曲线。

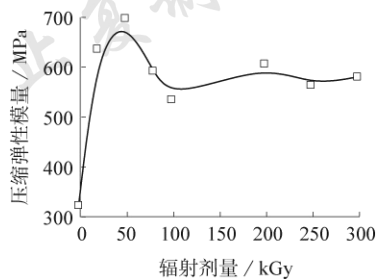


图 4 不同辐射剂量下 PTFE/GF 压缩弹性模量的变化趋势

由图 4 可看出,随着辐射剂量的增加,试样的压缩弹性模量先迅速上升,当辐射剂量为 50 kGy 时,试样的压缩弹性模量达到峰值(697.96 MPa)。随着辐射剂量的继续增加,试样的压缩弹性模量略有下降,当辐射剂量大于 100 kGy 后,压缩弹性模量趋于稳定,辐射剂量为 300 kGy 时,压缩弹性模量仍达 580.48 MPa,比未受辐射试样的压缩弹性模量提高 0.8 倍。压缩弹性模量随辐射剂量增加而提高也是细晶强化所致。

3 结论

PTFE/GF 经电子束辐射后,其耐磨性能和压缩性能都有显著提高。经剂量为 300 kGy 的电子束辐射后,PTFE/GF 的耐磨性能提高了 1.83 倍,压缩弹性模量提高了 0.8 倍。

参考文献

- 1 吴人洁. 高聚物的表面与界面. 北京: 科学出版社, 1998.
- 2 车剑飞, 汪信, 陆路德, 等. 纳米粒子填充 PTFE 摩擦副材料的研究进展. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 67

- 3 邓鹏扬, 钟晓光, 孙家珍. 聚四氟乙烯的辐射效应. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999(1): 1
- 4 Setogawa A, Nishi H, Yamamoto Y, et al. Development of crossed-linked PTFE and applied products. Hitachi Cable Review, 2002(21): 83
- 5 张立祥, 朱春玲, 刘允萍, 等. γ 射线辐照 PTFE 的摩擦磨损性能研究. 实验力学, 2005, 20(1): 151
- 6 阿布拉勉 E A. 工业电子加速器及其在辐射加工中的应用. 赵渭江, 等译. 北京: 原子能出版社, 1996.
- 7 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学——原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- 8 Abdou S M, Mohamed R I. Characterization of structural modifications in polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, 63: 393
- 9 张留成, 瞿雄伟, 丁会利, 等. 高分子材料基础. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 10 王承鹤. 塑料摩擦学——塑料的摩擦、磨损、润滑理论与实践. 北京: 机械工业出版社, 1994.

EFFECT OF ELECTRON BEAM IRRADIATION ON FRICTIONAL ABRASION AND COMPRESSIVE PROPERTIES OF PTFE/GF

Wang Wei^{1,2}, Zhang Lixiang¹, Huang Wenhao¹, Huang Mingya²

(1. University of Science and Technology of China, Hefei 230001, China; 2. Hefei General Machinery Institute, Hefei 230031, China)

ABSTRACT The effect of electron beam irradiation on the frictional abrasion and compressive properties of polytetrafluoroethylene/glass fiber (PTFE/GF) is studied. The results show that the abrasion resistance and compressive property of PTFE/GF increase markedly after irradiating. The abrasion resistance of PTFE/GF increases 2.83 times and the modulus of elasticity in compression increases 1.8 times after irradiating by 300 kGy electron beam. The increase in crystallinity, which is caused by electron beam irradiation, leads to the improvement on abrasion resistance and compressive property of PTFE/GF.

KEYWORDS glass fiber, polytetrafluoroethylene, electron beam irradiation, abrasion resistance, compressive property

我国研发 PBS 取得突破性进展

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)于20世纪90年代进入材料研究领域,并迅速成为可广泛推广应用的通用型生物降解塑料研究热点之一。与聚己内酯(PCL)、聚羟基苯甲酸丁二酯(PHB)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)等降解塑料相比,PBS的价格极为低廉,且耐热性能好,热变形温度和制品的使用温度可以超过100℃;其合成原料既可以是石油资源,也可以通过生物资源发酵得到,因此引起科技界和产业界的高度关注。目前我国对PBS的合成、改性、制品加工及应用的研究已取得突破性进展,为我国生物降解塑料的推广应用奠定了良好基础。

中科院理化技术研究所于20世纪90年代末根据当时市场需求开始研发生产生物降解塑料,并于2002年开展了PBS合成、改性到制品加工及应用的全方位研究。

针对传统丁二酸和丁二醇缩聚所得PBS相对分子质量低的问题,该所开发了特种纳米微孔载体材料负载Ti-Sn的复合高效催化体系,并通过采用预缩聚和真空缩聚两釜分步聚合的新工艺制得了高相对分子质量的PBS。该创新性工艺不仅可以和扩链法一样得到相对分子质量超过20万的PBS,而且在工艺流程和卫生等方面具有明显的优势。

与扩链法相比,这种方法省去了扩链反应步骤,简化了生产工艺,生产线中不再需要扩链反应釜和扩链流程,减少了生产过程中物料损耗和设备投入,降低了材料生产成本。另外,用新方法生产的产品中不含任何扩链剂,其卫生性能经过中国预防医学科学院和中国疾病预防控制中心检测认定,完全符合接触食品的国家标准要求。

同时,该所还开展了在线釜内改性、合金化、有机和无机

填料填充改性等研究,开发了系列PBS降解塑料,并研究了该系列材料的注塑、挤出、吸塑、吹膜等工艺,已证实PBS适宜于各种加工方法和制备各种塑料制品。该研究为降解塑料的应用和制品开发奠定了基础,也为实现真正意义上的生物降解制品产业化提供了技术准备。

目前,PBS已经过万吨级生产装置验证,相关技术引起产业界的高度关注。我国扬州格蕾丝公司已与该所达成技术授权年产2万tPBS系列树脂的协议。上海申花集团、福建恒安集团等企业对于PBS在一次性包装用品和卫生用品领域的应用推广也进行了有效开拓。此外,新西兰、新加坡、韩国等国的部分企业对于我国PBS系列材料和制品表现了极大的兴趣。上海申花集团制备的PBS制品已在上海使用,生产的改性PBS挤出片材已正式小批量出口韩国,为突破我国降解塑料行业多年来形成的半降解或只见项目不见市场、只见材料不见制品的尴尬局面提供了有效途径。(君晖)

高性能PI树脂开发成功

最近由沁阳市天益化工有限公司完成的高性能聚酰亚胺(PI)树脂的研制与开发项目,通过焦作市的成果鉴定。

据介绍,新开发的高性能PI树脂是以N,N'-亚甲基二苯基双马来酰亚胺与O,O'-二烯丙基双酚A为主要原料,添加了具有酰亚胺结构的活性单体及适量的促进剂,并使用自制的专用管道式反应器,采用连续法生产工艺生产。其配方及工艺具有创新性。该树脂材料具有突出的耐热性和优良的冲击性能,经西北化工研究院检测,各项性能指标符合Q/QTY02-2005要求,满足用户要求。目前该公司正在建设年产1000t的高性能PI树脂生产线,不久将投入生产。

(先安)