

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.021

聚四氟乙烯压缩蠕变行为测试与表征

雷淼,周健,李孟茹,晁敏,颜录科

(长安大学材料科学与工程学院,西安 710064)

摘要:为研究聚四氟乙烯 (PTFE) 压缩蠕变行为,自行设计制造压缩蠕变试验装置,分别对其常温与高温压缩蠕变性能进行测试,建立 PTFE 压缩蠕变模型和蠕变方程,对所得压缩蠕变性能数据进行非线性拟合分析。结果表明,自制高温压缩蠕变测试仪实现了由室温到 250℃ 范围内、不同载荷作用下材料长期压缩蠕变性能测试的自动化操作;PTFE 在压缩蠕变过程中并不表现出黏性流动形变,但当其表现出与一般材料相同的典型蠕变行为时,推迟时间要比其它条件下大许多,当发生蠕变断裂时推迟时间将提高近一个数量级。所建立的七元件蠕变模型能全面地反映 PTFE 的压缩蠕变行为,可预测 PTFE 的长时力学行为、使用寿命以及疲劳与失效等。蠕变拟合曲线与测试数据吻合良好,拟合精度高。

关键词:聚四氟乙烯;复合材料;压缩蠕变;测试;表征

中图分类号:TQ327.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)06-0118-07

Testing and Characterization of Compressive Creep Behavior in Polytetrafluoroethylene

Lei Miao, Zhou Jian, Li Mengru, Chao Min, Yan Luke

(School of Materials Science & Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract : In order to study the compression creep behavior of polytetrafluoroethylene (PTFE), the compression creep test device was designed and manufactured by ourselves, the normal temperature and high temperature compression creep properties of PTFE were tested, and the PTFE compression creep model and creep equation were established, and then nonlinear fitting analysis was performed on the obtained compression creep performance data. The results show that the self-made high-temperature compression creep tester realizes the automatic operation of the long-term compression creep performance test of materials under different loads from room temperature to 250℃. PTFE does not exhibit viscous flow deformation during compression and creep, but when it exhibits the same typical creep behavior as general materials, the delay time is much longer than under other conditions, and when creep rupture occurs, the delay time increases by nearly one order of magnitude. The established seven-element creep model can fully reflect the compression creep behavior of PTFE, and can predict the long-term mechanical behavior, service life, fatigue, and failure of PTFE. The creep fitting curve is in good agreement with the test data, and the fitting accuracy is high.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; composite ; compressive creep ; testing ; characterization

几乎所有材料都会发生蠕变,而塑料材料特别显著,在常温下就会有明显的蠕变。在摩擦条件下受摩擦力、热效应等作用,蠕变会导致材料失效或破坏。聚四氟乙烯 (PTFE) 作为目前航空航天材料中用量最大的高性能材料之一,尤其是在航空密封材

料领域,然而由于抗蠕变性能差,极大地限制了其进一步应用。抗蠕变性能虽可通过填充改性、共混改性和化学改性等方法提高^[1-4],但作为衡量 PTFE 复合材料性能好坏的一个重要指标,也是决定其应用范围的重要因素,在设计 PTFE 复合材料时一定要

基金项目:陕西省科技计划项目重点产业创新链(群)-工业领域项目(2020ZDLGY13-08),西安市科技创新人才服务企业项目(2020 KJRC0127),大学生创新创业训练计划项目(S202010710175X, S202010710144, S202010710202, S202010710239),中央高校基本科研业务费专项资金项目(300102318403, 300102310104, 300102319306),长安大学基础研究支持计划专项基金项目

通信作者:颜录科,博士,教授,主要研究方向为特种工程塑料、复合材料改性及应用

收稿日期:2021-03-11

引用格式:雷淼,周健,李孟茹,等.聚四氟乙烯压缩蠕变行为测试与表征[J].工程塑料应用,2021,49(6):118-124,136.

Lei Miao, Zhou Jian, Li Mengru, et al. Testing and characterization of compressive creep behavior in polytetrafluoroethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 118-124, 136.

加以考慮。

目前,国内外对 PTFE 及其复合材料压缩蠕变性能的研究很少,且大多局限于短期压缩蠕变研究。对于长期压缩蠕变性能的研究,至今也没有一个统一的标准;采用一般万能试验机测试黏弹性在长期载荷下的响应,精度又不够^[5-7]。

笔者在分析 PTFE 蠕变机理和分子结构特点的基础上,自行设计制造压缩蠕变试验装置,分别对 PTFE 的常温与高温压缩蠕变性能进行测试与表征,并据此建立合适的压缩蠕变模型和蠕变方程。同时在试验研究的基础上,对 PTFE 压缩蠕变曲线进行拟合分析。

1 实验部分

1.1 原材料

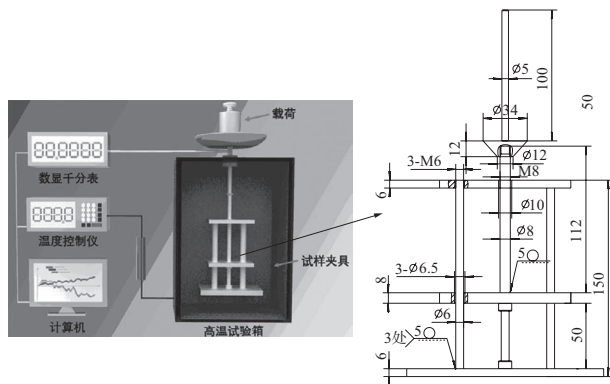
PTFE 树脂: JF-4TM, 浙江巨圣氟化学有限公司。

1.2 试样制备

首先将一定量 PTFE 模塑粉均匀地加入到模具型腔内,并用刮刀刮平,使物料均匀铺满型腔。然后闭合模具,启动压机,缓慢升压,到达预定压力保压一定时间后缓慢卸压脱模得到毛坯。最后按一定烧结工艺烧结即得试样。

1.3 压缩蠕变试验装置及性能测试

试验装置自行设计,如图1所示。通过试样夹具上端伸出高温试验箱外的刚性导柱上固定质量的砝码向试样施加恒定静态载荷,测定试样在恒温压缩试验过程中形变随时间的变化量。试验中通过增减砝码来调整试验载荷,与温度控制仪连接的铂电阻可精确测量高温试验箱的温度(精度B级),试样形变随时间的变化量由带有计算机通讯端口的千分表测得,温度与形变测试数据通过串口通讯传输到计算机,再通过用VB6.0自编的数据采集软件自



动记录并保存为文本文档。

由于蠕变测试周期长,为充分利用设备而不浪费时间,常温压缩蠕变性能在自行改装的维氏硬度计上进行测试,人工记录测试数据,如图2所示。

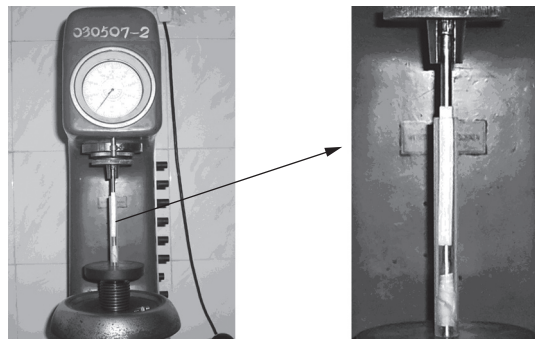


图2 由维氏硬度计改装的常温压缩蠕变试验装置(夹持有试样)

测试试样采用尺寸为 $6.4\text{ mm} \times 6.4\text{ mm} \times 50.8\text{ mm}$ (高温压缩蠕变测试) 和 $6.4\text{ mm} \times 6.4\text{ mm} \times 78.0\text{ mm}$ (常温压缩蠕变测试) 两种规格, 长、宽、高应均匀, 表面光滑、平整、无气泡、无机械损伤及杂质等, 误差不超过 0.5 mm 。选取纯 PTFE 树脂制得的模压材料按 ASTM D2990-2001 自编试验方法进行压缩蠕变测试。

将试样放入试样夹具中,调节夹具底盘下的定位螺丝使其上表面水平,并保证夹具导柱与试样处于同一轴线且与底盘垂直,关闭高温试验箱;启动计算机,打开数据采集软件,单击软件界面上的“时间设置”按钮,在弹出窗口中设置数据采集的时间间隔(不小于 100 ms);安装千分表,打开其转接器电源并连接数据线;添加砝码,调整千分表指针作用在夹具导柱上表面并清零;打开高温试样箱与温控仪的开关,设置温控仪的温度为指定的实验温度,单击软件界面上的“开始”按钮,在弹出窗口中设置文件名即可开始测试并自动采集数据。

对于常温压缩蠕变测试,在施加载荷的同时开始计时并读数,分别记录第 1 min,6 min,12 min,30 min,1 h,2 h,5 h,20 h,50 h,100 h,500 h 和 1 000 h 千分表的读数,并根据公式换算成试样承受载荷时产生的压缩蠕变应变量。

2 结果与讨论

2.1 理论基础

(1) 蠕变机理。

从本质上讲,蠕变是由于高分子之间的黏滞阻力使形变和应力不能即刻达到平衡的结果,进一步说,也就是松弛时间长短不同的各种运动单元对外

力的响应陆续表现出来的过程^[8-9]。由此可将蠕变过程分为三种形变:普弹形变、高弹形变和黏性流动形变。当高聚物受到外力作用时,这三种形变是同时发生的,蠕变过程中任一时刻的总形变 $\varepsilon(t)$ 实际上是普弹形变 ε_1 、高弹形变 $\varepsilon_2(t)$ 和黏性流动形变 $\varepsilon_3(t)$ 的加和。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2(t) + \varepsilon_3(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2}(1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta_1}t \quad (1)$$

式中 σ 为应力; E_1 为普弹形变的弹性模量; E_2 为高弹模量; τ 为松弛时间; η_1 为黏度。

三种形变的相对比例依具体条件不同而不同。

(2) 蠕变过程分析。

材料蠕变行为一般可由蠕变曲线来描述,典型蠕变曲线如图3所示。图中 ε_0 表示试样受载后立即产生的瞬时应变,这部分变形不算作蠕变,而是由外载荷引起的一般变形。

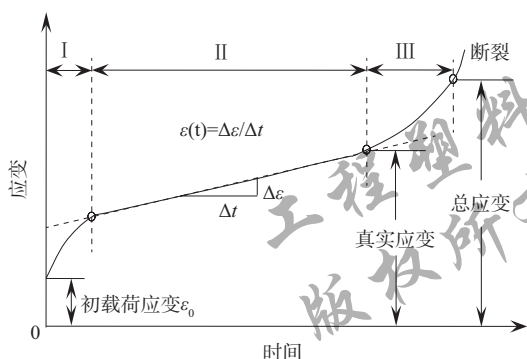


图3 典型蠕变曲线

蠕变曲线上任意一点的斜率,表示该点的蠕变速率 s ,按蠕变速率的变化情况,可将蠕变过程分为三个阶段:

第I阶段是指瞬时应变 ε_0 以后的形变阶段,这一阶段开始的蠕变速率很大,随着时间的延长,蠕变速率逐渐减小,该阶段通常称为减速蠕变阶段。

第II阶段通常称之为恒速蠕变阶段。这一阶段的特点是蠕变速率几乎保持不变,说明形变硬化与软化过程相平衡。一般所指材料的蠕变速率,便是以这一阶段的蠕变速率表示的,这一阶段的蠕变速率最小。

第III阶段蠕变速率随时间增长又开始增加,最后导致断裂。这一阶段被称之为加速蠕变阶段。

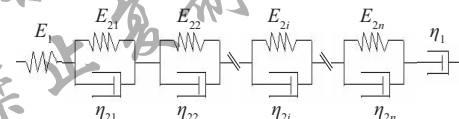
(3) 蠕变模型。

在实践中,往往用黏弹性模型的变形行为来模拟高聚物材料的黏弹性本构关系,以理想弹簧和理

想黏壶作为力学单元以不同方式组合进行模拟,如Maxwell模型、Kelvin模型、四元件模型与多元件模型等^[10-11]。

PTFE是一种线型高分子,其蠕变过程实质上是由键长键角变化引起的普弹形变、链段运动引起的高弹形变和高分子链重心迁移引起的黏性流动形变过程的线性叠加^[12-14]。

一般来说,用四元件模型来描述线性高聚物的蠕变过程特别合适。考虑到PTFE分子结构的特殊性以及蠕变过程中三种运动单元的形式,可以假定其蠕变为普弹形变、高弹形变和黏性流动形变的线性叠加,即PTFE复合材料的蠕变模型可以作为一个理想弹簧、多个Kelvin单元和一个理想黏壶串联而成的多元件模型。第一个弹簧反映蠕变曲线中的普弹形变部分,多个Kelvin单元则反映其高弹形变部分,一个黏壶反映曲线中黏流形变部分。其模型如图4所示。



$E_1 \sim E_{2n}$ —各个模型的弹性模量; $\eta_1 \sim \eta_{2n}$ —各自的黏度

图4 PTFE的蠕变模型

根据该模型可得蠕变方程为:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\sigma}{E_{2i}}(1 - e^{-t/\tau_i}) + \frac{\sigma}{\eta_1}t \quad (2)$$

式中 E_{2i} 为各个模型的弹性模量; τ_i 为各自的推迟时间。

为便于计算,假定 $i=3$,该模型即为八元件模型,式(2)展开并整理得

$$\varepsilon(t) = A_0 + A_1 t - A_2 e^{-t/\tau_1} - A_3 e^{-t/\tau_2} - A_4 e^{-t/\tau_3} \quad (3)$$

其中 $A_0 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_{21}} + \frac{\sigma}{E_{22}} + \frac{\sigma}{E_{23}}$, $A_1 = \frac{\sigma}{\eta_1}$, $A_2 = \frac{\sigma}{E_{21}}$, $A_3 = \frac{\sigma}{E_{22}}$, $A_4 = \frac{\sigma}{E_{23}}$ 。

式(2)中包含 $2i+2$ 个待定参数,分别为 $E_1, \eta_1, E_{21}, E_{22}, \dots, E_{2i}, \dots, E_{2n}, \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n$,只要确定这些参数,即可求得 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 ,代入式(3)即得蠕变方程。由于推迟时间 τ_i 是非线性变化的,计算时较为复杂,必须简化。可以在平均推迟时间 τ_0 附近按对数坐标取 $\tau_i = 10^{i-2}\tau_0$,代入式(3)得

$$\varepsilon(t) = A_0 + A_1 t - A_2 e^{-10t/\tau_0} - A_3 e^{-t/\tau_0} - A_4 e^{-t/10\tau_0} \quad (4)$$

式(4)中参数 A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 可通过对蠕变

实验数据进行回归分析求出各参数的最小二乘法估计值。 τ_0 可利用 Kelvin 模型求出。

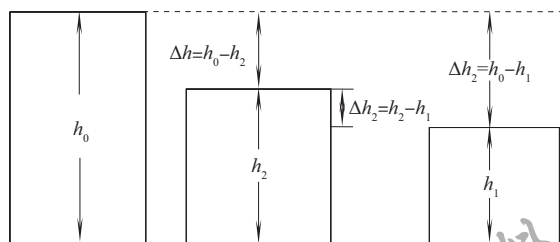
2.2 数据处理与蠕变曲线

记 PTFE 试样的初始高度为 h_0 , 不同时刻的压缩形变量为 Δh , 则压缩蠕变应变 ε 可表示为:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (5)$$

式 (5) 显然只适合常温压缩蠕变测试数据的处理。

高温压缩蠕变测试过程中, 实测压缩形变量 Δh 实际上为真实压缩形变量 Δh_1 和热膨胀形变量 Δh_2 (主要是测试仪的热膨胀形变量) 的加和, 如图 5 所示。



h_1 —某一时刻材料的无膨胀高度; h_2 —某一时刻材料的实际高度

图 5 高温压缩蠕变测试过程中试样厚度变化示意图

由于不同时刻材料 Δh_2 的不确定性, 不可能得到完全真实的压缩蠕变性能数据和蠕变曲线, 只能使测试结果与真实情况尽可能接近。基于高温压缩蠕变性能的特点及对 PTFE 材料蠕变机理的分析, 假设以下条件成立的:

①蠕变测试仪和 PTFE 或其复合材料试样的热膨胀形变量 Δh_2 在开始蠕变试验的前 3 h 之内可达最大值, 之后 Δh_2 保持平衡, 基本不再发生变化。

②蠕变测试仪的热膨胀形变量远远大于 PTFE 或其复合材料试样的热膨胀形变量。

③从开始蠕变试验到 Δh_2 达到最大值的这一时间段内, PTFE 或其复合材料试样不发生蠕变, 只有热膨胀形变。

选用与试样等高、等横截面积的刚性石英棒于同等测试条件下对自制高温压缩蠕变仪进行校正试验, 由于石英棒不发生蠕变, 由其所得数据就是蠕变测试仪热膨胀形变量随时间的变化数据, 见图 6。由图 6 可发现, 无论载荷大小、温度高低, 一般在开始蠕变试验前 2 h 内 Δh_2 均可达到最大值, 之后也能基本保持不变, 从而证明假设条件①是成立的。

依据假设条件③, 就可以 Δh_2 达到最大值这一时刻的试样高度作为初始高度对测试数据进行处理

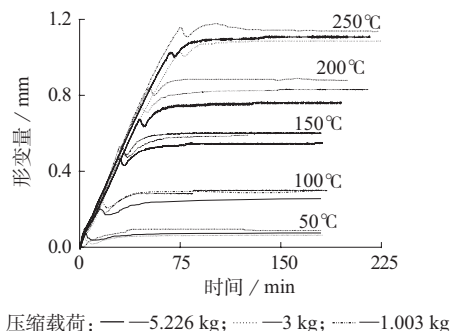
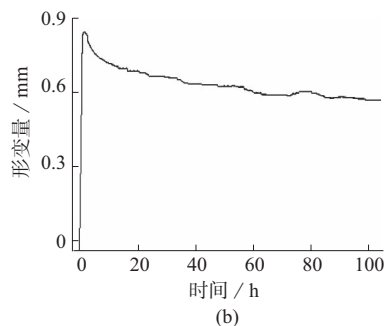
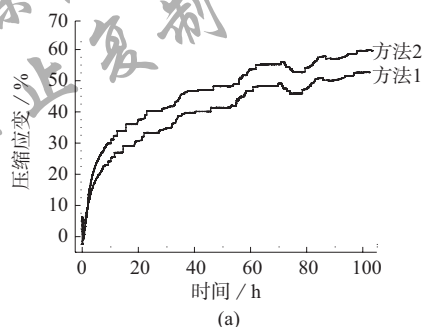


图 6 不同载荷作用下蠕变测试仪热膨胀形变量随时间的变化曲线

理绘出高温压缩蠕变曲线 (方法 1)。也可依据假设条件②和③, 将上述校正试验所得数据从试样在同等试验条件下进行高温压缩蠕变测试所得数据中减去, 然后再按方法 1 对测试数据进行处理也可绘出高温压缩蠕变曲线 (方法 2)。图 7 为这两种数据处理方法所得 PTFE 于 200 °C, 5.226 kg 载荷作用下的压缩蠕变及形变量曲线。



a—蠕变曲线; b—形变量曲线

图 7 不同数据处理方法所得的 PTFE 高温压缩蠕变及形变量曲线

PTFE 试样于 200 °C, 5.226 kg 载荷作用下与蠕变测试仪的最大热膨胀形变量为 0.86 mm (见图 7b), 而在该测试条件下蠕变测试仪的热膨胀形变量基本保持在 0.76 mm (见图 6), 两者相减可得 PTFE 试样的热膨胀形变量最大为 0.1 mm, 远小于 0.86 mm。从而可以证明, 同一温度条件下蠕变测试仪的热膨胀形变量远远大于试样的热膨胀形变量, 即假设条件②是成立的。

依据假设条件③,从开始蠕变试验到 Δh_2 达到最大值的这一时间段内试样不发生蠕变,实际上在高温下试样有很小的蠕变,方法1将这部分形变量算在蠕变测试仪和试样的热膨胀形变量中一并减去,方法2虽减去了蠕变测试仪的热膨胀形变量,但没有考虑试样的热膨胀形变量,将这部分形变量当作蠕变来进行数据处理,从而使得同一时刻由方法1处理所得的蠕变量要比方法2的小(见图7a),所以真实的压缩蠕变曲线应该介于二者之间且相似,从而证明假设条件③是合理的。由于方法2处理数据比较繁琐,且所得蠕变曲线与方法1的接近,变化规律也完全相同,所以后续所有高温压缩蠕变测试数据的处理是按方法1进行。

2.3 常温压缩蠕变性能

在常温(23℃),15.6 kg和31.25 kg两种载荷作用下分别测试了PTFE的长期压缩蠕变性能,由所得数据绘制压缩蠕变曲线见图8。

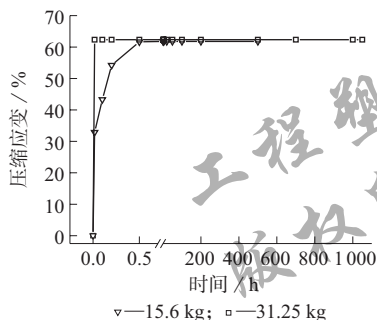


图8 PTFE在不同载荷作用下的常温压缩蠕变曲线

由于常温压缩蠕变是在自行改装的维氏硬度计上进行测试,15.6 kg虽是其最小载荷档,但对于所测试样来讲已是很大载荷,因此在很短的时间内压缩形变量即达最大值,从图8可以很清楚地看到这一点。此外,由该图也发现,PTFE的蠕变行为与其它材料不太相同,在蠕变达到一定程度后蠕变缓慢,基本停止。这是由于PTFE重结晶硬化与软化过程相平衡,未结晶大分子相对稳定,两者与外应力基本平衡的缘故。随着载荷增加,蠕变速率增加,压缩形变量达最大值的时间缩短,且在两种载荷作用下压缩应变在一定时间后基本保持在同一水平,显然是载荷太大使PTFE很快发生蠕变的缘故。

由于PTFE在常温下蠕变缓慢且测试非常耗时,结合上述试验结果,采用15.6 kg的压缩载荷,将测试时间缩减为200 h,再次测试了PTFE的常温压缩蠕变性能,压缩蠕变曲线见图9。

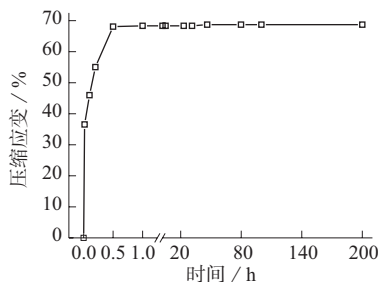


图9 PTFE常温压缩蠕变曲线

由图8和图9均可发现一个类似的规律,常温压缩蠕变测试20 h后PTFE基本不再发生蠕变或蠕变量极小,在蠕变达到一定程度后蠕变缓慢,基本停止。

通过MATLAB 6.5工具箱中自带的曲线拟合工具以及自编程序按式(4)对测试数据进行非线性拟合,考虑到常温压缩蠕变测试中20 h后基本不再发生蠕变或蠕变量极小的事实,故只取测试时间为20 h以前的数据。根据测试数据拟合出PTFE的数据见表1(仅给出了最优的拟合数据)。由表1可以看出,PTFE的拟合参数中 A_1 非常小,且 τ_0 也较小,因此将 A_1 取零再次拟合数据,结果与原拟合数据非常接近,相关系数相同、方差反而更小,说明PTFE在常温压缩蠕变过程中不表现出黏性流动形变或很小可以忽略,只有普弹形变与高弹形变,从而其蠕变方程可简化为式(6)。

表1 PTFE常温压缩蠕变性能拟合参数

参数	初次拟合结果	A_1 取零拟合结果
A_0	6.86×10^{-3}	6.86×10^{-3}
A_1	-2.87×10^{-8}	0
A_2	4.16×10^{-3}	4.35×10^{-3}
A_3	-1.54×10^{-3}	-1.73×10^{-3}
A_4	4.24×10^{-3}	4.24×10^{-3}
τ_0 / min	0.98	0.98
$R^2 / \%$	99.91	99.91
χ^2	4.05×10^{-8}	4.05×10^{-8}

注: R^2 为相关系数, χ^2 为方差,下同。

$$\varepsilon(t) = 6.86 \times 10^{-3} - 4.35 \times 10^{-3} e^{-10.2t} + 1.73 \times 10^{-3} e^{-1.02t} - 4.24 \times 10^{-3} e^{-0.102t} \quad (6)$$

由拟合参数可计算材料的黏度 η_1 和推迟时间 τ_0 分别为 $7.09 \times 10^7 \text{ MPa} \cdot \text{min}$ 和0.98 min,这些数据对材料的设计与工程应用非常重要,尤其在预测材料疲劳与失效领域。

采用所建立的八元件蠕变模型与蠕变方程拟合出的参数理论值和测试数据相关系数高达99.91%,方差也特别小,接近于0。虽然得到了较好的拟合曲线与蠕变方程,但对于PTFE而言,在常

温压缩蠕变过程中并不表现出黏性流动形变,由去掉该黏壶的七元件模型(即一个理想弹簧和三个 Kelvin 单元串联)拟合出的参数理论值方差更小,其它参数相等或非常接近。因此,七元件模型能真实地反映出 PTFE 的常温压缩蠕变行为。

2.4 高温压缩蠕变性能

蠕变与温度高低和外力大小有关,温度过低,外力太小,蠕变很小而且很慢,在短时间内不易觉察;温度过高或外力过大,形变发展过快,也观察不到蠕变,常温压缩蠕变行为的研究也已证明。只有在恰当的外力、温度高于玻璃化转变温度(T_g)时,链段可以运动,但受到的内摩擦力又较大,只能缓慢运动,这时可观察到明显的蠕变现象。

鉴于上述原因,考虑到 PTFE 长期使用温度为 260℃,加之蠕变测试耗时,主要测试了 250, 200, 100℃ 时不同载荷作用下 PTFE 的压缩蠕变性能。测试数据按方法 1 处理后,通过 MATLAB 6.5 进行非线性拟合,图 10、图 11 和图 12 分别为 PTFE 高温压缩蠕变数据与最优拟合曲线,相应的拟合参数见表 2。

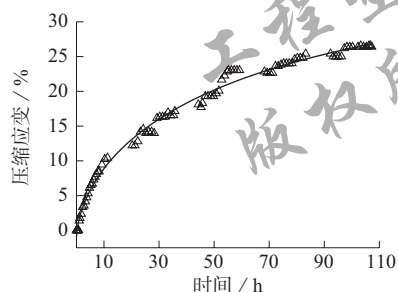


图 10 PTFE 在 5.226 kg 载荷作用下 100℃ 压缩蠕变数据与拟合曲线

显然,在相同载荷作用下(如 5.226 kg),随着温度升高,蠕变发展加快;在相同温度下(如 200℃),随着载荷增加,蠕变也相应增加。除在 250℃, 6.248 kg 的测试条件外,其它测试条件下均观察到了明显的与常温压缩蠕变行为相似又不同于

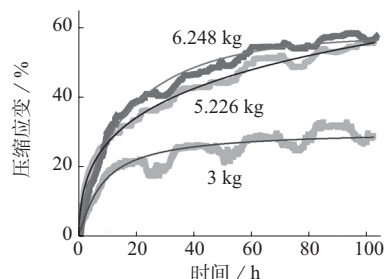


图 11 PTFE 在不同载荷作用下 200℃ 压缩蠕变数据与拟合曲线

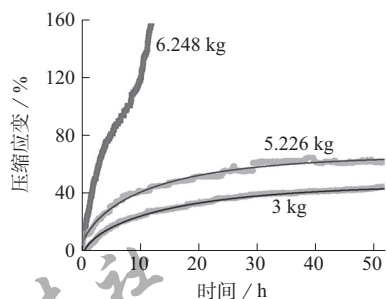


图 12 PTFE 在不同载荷作用下 250℃ 压缩蠕变数据与拟合曲线

其它材料的蠕变,均无加速蠕变阶段,即不产生黏性流动形变。由于 PTFE 结构的特点,使得其蠕变行为与其它材料略有不同。PTFE 属于直链大分子,主链上没有支链,氟原子紧紧包覆着碳原子,使得不管是其分子链间,还是结晶的晶格,在外应力作用下更容易滑动,晶体更容易再结晶。尤其是在高温、大载荷下 PTFE 更容易蠕变。如在 250℃, 6.248 kg 下,观察到与一般材料类似的典型蠕变行为,只是由于压缩载荷太大,使得蠕变的各个阶段都在很短的时间迅速完成(如蠕变开始 5 h 左右就由减速蠕变阶段转变为恒速蠕变阶段,10 h 左右就由恒速蠕变阶段转变为加速蠕变阶段,并在其后不到 2 h PTFE 就发生蠕变断裂)。试验中虽观察到蠕变断裂,但由于 PTFE 形变量增长迅速,在蠕变断裂发生的瞬间已超出千分表的量程,所以没有采集到后续数据。在不发生蠕变断裂的情况下,测试温度和载荷

表 2 PTFE 高温压缩蠕变性能拟合参数

参数	100℃,	200℃				250℃		
	5.226 kg	6.248 kg	5.226 kg	3 kg		6.248 kg	5.226 kg	3 kg
A_0	-2.15×10^{-3}	5.67×10^{-3}	8.16×10^{-3}	0.0103		8.57	2.77×10^{-3}	-0.0899
A_1	0	0	0	0		0	0	4.31×10^{-3}
A_2	1.99×10^{-6}	5.62×10^{-5}	2.54×10^{-9}	1.90×10^{-5}		9.52×10^{-3}	2.70×10^{-9}	1.24×10^{-7}
A_3	2.17×10^{-3}	2.40×10^{-3}	7.88×10^{-4}	-2.02×10^{-4}		-1.019	1.58×10^{-3}	2.94×10^{-3}
A_4	-6.28×10^{-3}	-1.13×10^{-3}	2.83×10^{-3}	8.12×10^{-3}		9.57	-4.56×10^{-3}	-0.0965
τ_0 / min	2.35	2.55	1.30	2.20		13.32	1.30	1.87
$R^2 / \%$	99.18	99.54	98.67	96.15		99.57	98.51	99.80
χ^2	5.40×10^{-7}	2.32×10^{-5}	9.82×10^{-5}	4.71×10^{-5}		4.25×10^{-5}	8.70×10^{-5}	7.02×10^{-6}

对 PTFE 推迟时间的影响很小。采用与式 (6) 类似的蠕变方程拟合出的高温压缩蠕变曲线与绝大多数测试数据能良好吻合 (200℃, 3 kg 除外), 再次证明七元件模型也能真实地反映出 PTFE 的高温压缩蠕变行为。

推迟时间表征高聚物材料蠕变过程中普弹形变与高弹形变之比为 0.63 时所对应的时间, 是描述蠕变过程的一个特征时间^[15-18]。由表 2 可以看出, PTFE 在不发生蠕变断裂的情况下, 温度对推迟时间的影响大于应力, 同一温度下推迟时间变化不大, 同一应力下推迟时间随温度升高而降低。这是因为温度升高时, 分子运动加剧, 运动频率增加, 故推迟时间降低, 导致高弹形变增加, 从而使得 PTFE 蠕变形变量增加。同一温度下, 发生蠕变断裂时的推迟时间与未发生蠕变断裂时的相比提高了一个数量级, 这是 PTFE 在高载荷作用下表现出低的高弹形变和高的黏性流动形变的缘故。

3 结论

通过对 PTFE 蠕变机理的分析, 自行设计制造压缩蠕变试验装置, 试验研究了 PTFE 的常温与高温压缩蠕变性能, 建立 PTFE 的压缩蠕变模型和蠕变方程, 并对所得压缩蠕变性能数据进行非线性拟合分析。自制高温压缩蠕变测试仪实现了由室温到 250℃ 范围内、不同载荷作用下材料长期压缩蠕变性能测试的自动化操作; 当 PTFE 表现出与一般材料相同的典型蠕变行为时, 推迟时间比其它条件下的大许多, 当发生蠕变断裂时推迟时间提高了近一个数量级。所建立的七元件蠕变模型能全面地反映出 PTFE 的压缩蠕变行为, 可预测 PTFE 的长时力学行为、使用寿命以及疲劳与失效等。蠕变拟合曲线与测试数据良好吻合, 拟合精度高。

参考文献

- [1] 李朋辉, 侯根良, 毕松, 等. 二硫化钼填充 PTFE 蠕变性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):116-119.
Li Penghui, Hou Genliang, Bi Song, et al. Creep properties of PTFE filled with MoS₂ [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):116-119.
- [2] 颜录科, 李炜光, 寇开昌, 等. 碳纤维 / 聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8):76-79.
Yan Luke, Li Weiguang, Kou Kaichang, et al. Friction and wear performance of CF / PTFE composites [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):76-79.
- [3] 叶素娟, 禹权, 李国一, 等. 密封用 PTFE 复合材料的压缩蠕变性
- 能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(2):88-92.
- Ye Sujuan, Yu Quan, Li Guoyi, et al. Research on compressive creep properties of PTFE composites used for sealing [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2):88-92.
- [4] Wang Zhichao, Kou Kaichang, Liu Zongwen, et al. Structural characterization and high-temperature compressive creep of PTFE-based composites filled with inorganic nanoparticles [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3):545-550.
- [5] Lontz J F, Happoldt W B. Teflon tetrafluoroethylene resin dispersion: a new aqueous colloidal dispersion of polytetrafluoroethylene [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(8):1 800-1 805.
- [6] Rae P J, Dattelbaum D M. The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression [J]. Polymer, 2004, 45:7615-7625.
- [7] Kempe G, Künne H J, Lässig G, et al. Development of gaskets on the basis of new PTFE microfibrils [J]. Chemical Engineering & Technology, 1998, 21(11):869-872.
- [8] 贾玉. 碳纳米管 / 热塑性聚合物复合材料的制备及蠕变行为研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
Jia Yu. Study on preparation and creep behavior of carbon nanotubes-reinforced thermoplastic nanocomposites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [9] 秦书祺. 平面骨架膜结构预张力和变形特性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
Qin Shuqi. Study on pretension and deformation characteristics of planar skeleton membrane structure [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [10] 黄红元, 赵明阶, 何昌春. 基于改进 Kelvin 模型的二云石英岩隧道三维蠕变研究 [J]. 数学的实践与认识, 2021, 51(9):145-153.
Huang Hongyuan, Zhao Mingjie, He Changchun. Study on the 3D creep of dolomite quartzite tunnel based on improved Kelvin model [J]. Mathematics in Practice and Theory, 2021, 51(9):145-153.
- [11] 方征平. 关于模拟聚合物非线性黏弹行为的四元件模型 [J]. 高分子通报, 2018(12):63-69.
Fang Zhengping. On the four-element model of polymer viscoelasticity [J]. Polymer Bulletin, 2018(12):63-69.
- [12] 张飞, 寇开昌, 颜录科, 等. 聚四氟乙烯高温蠕变性能表征方法的研究 [J]. 中国塑料, 2008, 22(4):83-85.
Zhang Fei, Kou Kaichang, Yan Luke, et al. Study on characterization of high temperature creep behavior of polytetrafluoroethylene [J]. China Plastics, 2008, 22(4):83-85.

- 声发射特征分析[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(12):107-111.
- Gao Hua, Xiong Chao, Yin Junhui, et al. Analysis of internal compressive damage and acoustic emission characteristics of carbon fiber composite laminates[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(12):107-111.
- [9] 陈霞, 肖迎春. 含冲击损伤复合材料层压板压缩破坏机制的声发射特性研究[J]. 实验力学, 2013, 28(2):187-192.
- Chen Xia, Xiao Yingchun. Experimental investigation on compression failure mechanism of composite laminates with impact damage based on acoustic emission[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2013, 28(2):187-192.
- [10] 孙振国, 李明宝, 张旭. 水泥土无侧限压缩的声发射信号特性[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(32):310-314.
- Sun Zhenguo, Li Mingbao, Zhang Xu. Acoustic emission signal characteristics of cement soil in the process of unconfined compression[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(32):310-314.
- [11] 肖成志, 王嘉勇, 何晨曦. 静/动载作用下埋地管道力学性能的试验分析[J]. 地下空间与工程学报, 2019, 15(3):747-754.
- Xiao Chengzhi, Wang Jiayong, He Chenxi. Experimental study on mechanical performance of buried pipes under static and cyclic[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2019, 15(3):747-754.
- [12] 沈功田, 耿荣生, 刘时风. 声发射信号的参数分析方法[J]. 无损检测, 2002(2):72-77.
- Shen Gongtian, Geng Rongsheng, Liu Shifeng. Parameter analysis of acoustic emission signals[J]. Nondestructive Testing, 2002(2):72-77.
- [13] 何毓明, 彭利坤, 宋飞. 基于特征参数和功率谱分析的液压滑阀内漏声发射检测实验研究[J]. 液压与气动, 2019(4):113-120.
- He Yuming, Peng Likun, Song Fei. Experimental study based on characteristic parameters and power spectrum analysis for acoustic emission detection of hydraulic spool valve internal leakage[J]. Chinese Hydraulics & Pneumatics, 2019(4):113-120.
- [14] 罗明迪. 分级循环加卸载下细砂岩蠕变破坏声发射特性研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2018.
- Luo Mingdi. Study on acoustic emission characteristics of creep destruction of sandstone under staged cyclic loading and unloading[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2018.
- (上接第 124 页)
- [13] 裴景克, 李文泽, 龚鹏剑, 等. 温度-应力耦合条件下聚四氟乙烯的压缩蠕变行为与寿命预测[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):122-129.
- Pei Jingke, Li Wenzhe, Gong Pengjian, et al. Compression creep behavior and life prediction of polytetrafluoroethylene under temperature-stress coupling condition[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(8):122-129.
- [14] 李红波, 赖亮庆, 黄艳华, 等. 聚酰亚胺填充聚四氟乙烯密封材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11):30-35.
- Li Hongbo, Lai Liangqing, Huang Yanhua, et al. Performance of PI filled PTFE sealing materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):30-35.
- [15] Shi Xuebo, Wu Chunlei, Rong Minzhi, et al. Improvement of creep resistance of polytetrafluoroethylene films by nano-inclusions[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2013, 31(3):377-387.
- [16] Kasem H, Etsion I. Experimental study of the effect of dwell time and normal load on static friction in creeping elastic-plastic polymer spherical contact[J]. Wear, 2014, 309(1-2):139-145.
- [17] 叶素娟, 黄兴, 王文虎, 等. PTFE 复合材料密封圈摩擦特性的对比研究[J]. 润滑与密封, 2019, 44(9):13-18.
- Ye Sujuan, Huang Xing, Wang Wenhui, et al. Study on tribological relevance of PTFE composites seals[J]. Lubrication Engineering, 2019, 44(9):13-18.
- [18] Paolo B V, Michele P, Enrico A, et al. Experimental investigation and numerical modeling of creep response of glass fiber reinforced polymer composites[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2021, 44(4):1 085-1 095.