

热处理工艺对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响研究

蒋中原,王 峰,朱海霖,郭玉海

(浙江理工大学,a.浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室;b.材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:以聚四氟乙烯(PTFE)微孔带为研究对象,采用热处理工艺对其进行加工处理,考察淬火温度、退火温度和保温时间等参数对其结晶度与蠕变性能的影响。结果表明:随淬火温度或退火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增加后减少,蠕变量先减小后增加;当淬火温度为 290 ℃或退火温度为 320 ℃时,微孔带的结晶度最大,蠕变量最小且不易蠕变。淬火和退火工艺相比,后者可赋予 PTFE 微孔带较好的抗蠕变性能。保温时间越长,PTFE 微孔带的结晶度越高,蠕变量越低使得其抗蠕变性能越好。

关键词:热处理;PTFE;微孔带;结晶度;蠕变

中图分类号: TB324;TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 05-0273-05

0 引 言

聚四氟乙烯(PTFE)材料具有优异的耐温、耐腐蚀等特点,已被广泛用于航空航天领域,如航空密封垫、密封圈等。然而,PTFE 分子链高度对称,分子链间作用力较小,导致其回弹性差、易蠕变,极大地限制了其应用领域。目前,对 PTFE 进行抗蠕变处理的研究引起了国内外研究者的广泛关注。

国内外有关 PTFE 抗蠕变处理的方法主要包括填充改性、共混改性和化学改性等。填充改性方法简单,并且填充剂价格低廉,常用的填料有石墨^[1-2]、玻璃纤维^[3]、碳纤维^[4-5]、青铜粉等^[6],但是填充改性削弱了其抗冲击强度和表面光泽度,并且当填充量过大时,其强度大大降低。共混改性与填充改性原理相近,常将 PTFE 与其他有机聚合物共混,例如:聚苯酯、聚丙烯腈、聚氨酯等^[7-9]。共混改性同样具有填充改性的缺点,并且操作复杂,加工难度大。化学改性常用的方法是交联反应,在特殊的条件下,用 γ 射线或电子束对 PTFE 辐照,可使 PTFE 发生交联反应,得到交联 PTFE^[10],大大增强了其抗蠕变性能,但是化学改性条件苛刻,操作困

难。随着研究的发展,国内外出现了一些通过热处理的方法来改善 PTFE 抗蠕变性能的研究,此方法工艺简单,操作方便^[11-12]。

本文采用由退火或淬火工艺组成的热处理方法来制备低蠕变 PTFE 微孔带,研究淬火温度、退火温度和保温时间等参数对其结晶度及蠕变柔量的影响。

1 实验部分

1.1 PTFE 微孔带的热处理

将 PTFE 微孔带(250.00 mm×50.00 mm×0.04 mm,浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司)固定于自制模具后静置于不同温度(150、200、250、290、300、310、320、330 ℃)的马弗炉(HDX-18-10,洛阳宏达炉业有限公司)中,保温处理 5 min 后,从马弗炉中取出样品,自然冷却至室温,即淬火处理。另取相同 PTFE 微孔带同上处理,保温处理结束后关闭马弗炉开关,样品随马弗炉冷却至室温后取出,即退火处理。另取相同 PTFE 微孔带固定于自制模具后静置于温度为 290 ℃的马弗炉中,保温处理不同的时间(1、5、10、15、20 min)后关闭马弗炉

开关,样品随马弗炉冷却至室温后取出。

1.2 PTFE 微孔带拉伸蠕变性能的测定

采用美国 TA 公司的 DMA-Q800 型动态热力学分析仪测定 PTFE 微孔带的拉伸蠕变性能,设定试样尺寸为 $90.00\text{ mm} \times 6.40\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$,载荷为 1.5 MPa ,加载时间为 10 min ,回复时间为 10 min 。

1.3 PTFE 微孔带的 DSC 测试

采用美国 Perkin Elmer 生产的 DSC-2C 型差示扫描量热仪测试 PTFE 微孔带的 DSC 曲线,测试时称取试样 $5 \sim 10\text{ mg}$,在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率将样品从室温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 加热到 $380\text{ }^\circ\text{C}$,保温 5 min 消除热历史后,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的降温速率将测试温度从 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。

DSC 法测定的结晶度(X_c)由下式计算:

$$X_c/\% = \Delta H / \Delta H_{\text{mo}} \times 100 \quad (1)$$

式中: ΔH_{mo} 为完全结晶试样的熔融热,经验值为 69 J/g ; ΔH 为试样的熔融热, J/g 。

2 结果与讨论

2.1 热处理对 PTFE 微孔带结晶度的影响

2.1.1 淬火温度的影响

图 1 是结晶度与淬火温度的关系曲线图,由图可知,随着淬火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增加后减小,当淬火温度为 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,结晶度最大,可达到 31.75% 。这是因为淬火工艺中的冷却过程中没产生结晶或结晶很少,只在保温段内进行等温结晶。一般而言,等温结晶速度温度曲线呈单峰形,当温度为 $0.85T_m$ (熔点) 时,结晶速度出现极大值^[13]。PTFE 的熔点在 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,可推算在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 附近理论结晶速度出现极大值,进而推算出本实验中 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 出现结晶速度极大值。综上,随着淬火温度的升高,微孔带的结晶度先增加后减少,当淬火温度为 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,微孔带的结晶度最大。

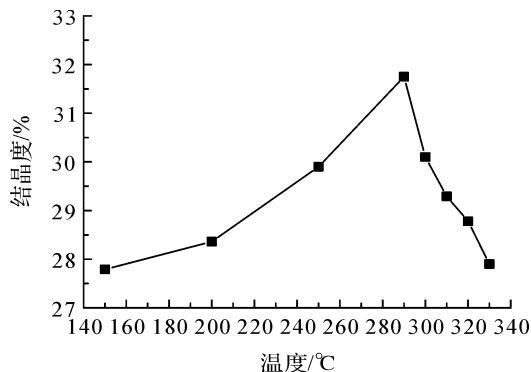


图 1 结晶度与淬火温度的关系

2.1.2 退火温度的影响

图 2 是结晶度与退火温度的关系曲线图,由图可知,随着退火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增大再减小,当退火温度为 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时,结晶度最大,最大值为 39.09% 。这是因为在相同冷却速率下,退火的温度越高,冷却至室温的时间越长,微孔带结晶时晶核生成与晶核生长的时间越长,其结晶将越充分,结晶度也越大^[14]。另外一方面,退火温度越高,高分子链段越活跃,进而减少分子链之间的缠结和消除加工过程中产生的缺陷,而这也更有利于结晶。然而当热处理温度达到 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分 PTFE 发生熔融(PTFE 的熔点在 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 左右),其导致样品成核困难使其结晶度下降。

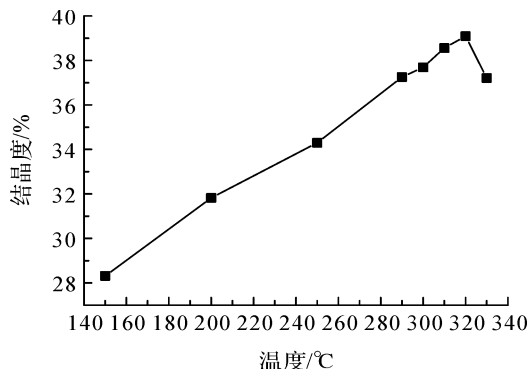


图 2 结晶度与退火温度的关系

比较图 1 和图 2 可知,同一温度下,退火样品的结晶度较高。这是因为退火处理样品的冷却速率较小,分子链有更多的时间规整排列至晶格中。同时,退火工艺中,长时间的结晶过程导致 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 并未出现结晶度下降的现象。

此外,经淬火和退火处理的样品与原样品相比,均发现其结晶度大于原样品的结晶度(25.96%)。这是因为与原样品相比,热处理可以消除 PTFE 微孔带在加工过程中产生的缺陷和一些缠结,使分子链可以更容易进入晶格中,从而导致热处理后样品的结晶度高于原样品的结晶度。

2.1.3 保温时间对结晶度的影响

图 3 是结晶度与保温时间的关系曲线图,由图可知随着保温时间的延长,微孔带的结晶度逐渐增大。在保温时间低于 5 min 时,微孔带结晶速度较快,而保温时间超过 5 min 后,其结晶速度逐渐变慢。这是因为保温时间越长,微孔带进行晶核生成与晶核生长的时间就越长,结晶就越充分,因而其结晶度就越大^[14]。而随着保温时间的延长,易规整排列结晶的分子链越来越少,这将使微孔带的结晶速度越来越慢。当保温时间设定为 1 min 时,大部分

分子链还未进行结晶就被冻结,因而造成 PTFE 微孔带的结晶度相对最小。

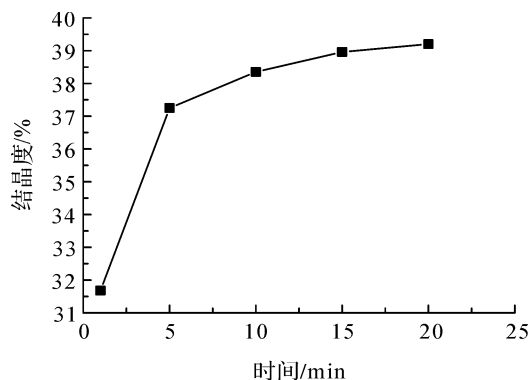


图3 结晶度与保温时间的关系

2.2 热处理对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响

2.2.1 淬火温度对蠕变性能的影响

图4是蠕变量与淬火温度的关系曲线图,由图可知,随着淬火温度的升高蠕变量先减少后增加,当淬火温度为290℃时,蠕变量最小,仅为0.47%。这是因为,PTFE的晶粒可以看作是物理交联点,交联的作用主要是阻止分子链之间的滑移,同时也妨碍交联点附近的链段运动,但是PTFE分子链之间的作用力较小,容易发生晶层的滑移,有实验表明,PTFE的最佳刚性所对应的结晶度为75%~80%,高于这个结晶度则抗蠕变性随结晶度的进一步增加而减小^[15],而本实验中的PTFE结晶度都低于75%,所以在本实验中随着结晶度的提高,抗蠕变性增强。由图1已知,随着淬火温度的提高,结晶度先增加后减小,淬火温度290℃时,结晶度最高,这说明PTFE微孔带的抗蠕变性能先增加后减小,因而当淬火温度290℃时,微孔带的抗蠕变性能最好。

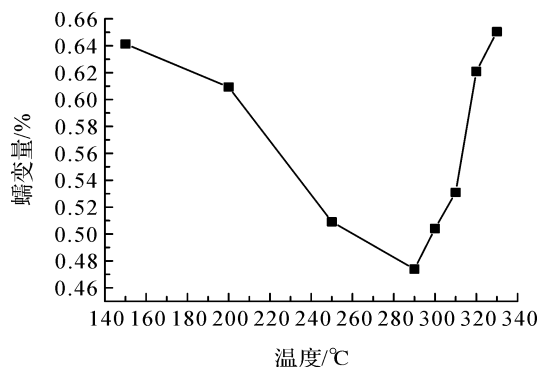


图4 蠕变量与淬火温度的关系

2.2.2 淬火对回复性能的影响

图5是原样品和在290℃进行热处理并且保温5min的淬火样品蠕变回复曲线,由图可知原样品的回复率为51.20%,淬火样品的回复率为59.28%,蠕变减少量为24.17%。这是因为,与原样品相比淬

火样品的结晶度更高,PTFE晶区有塑性形变,当去掉拉伸应力以后,产生可逆回复,所以淬火样品回复率较高。

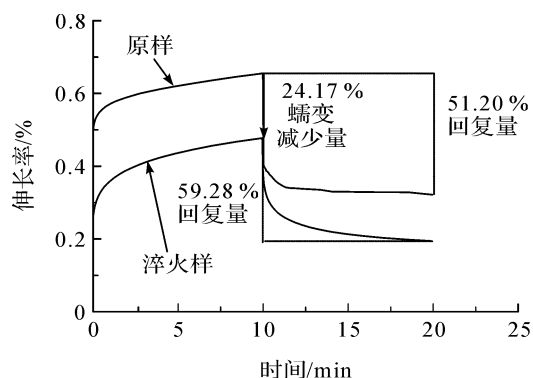


图5 原样品和淬火样品的蠕变回复曲线

2.2.3 退火温度对蠕变性能的影响

图6是PTFE蠕变量与退火温度的关系曲线图,由图可知,随着退火温度的升高,蠕变量先减小后增大,当退火温度为320℃时,蠕变量最小,最小值为0.16%。理由同图4解释,随着退火温度的升高,微孔带的抗蠕变性能先增大后减小。因而,当退火温度为320℃时,微孔带的抗蠕变性能最好。

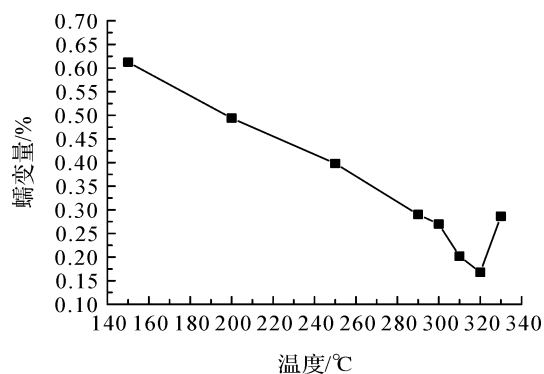


图6 蠕变量与退火温度的关系

2.2.4 退火对回复性能的影响

图7是原样品和在290℃进行热处理并且保温5min的退火样品蠕变回复曲线,由图可知原样品的回复率为51.20%,退火样品的回复率为67.38%,蠕变减少量为52.73%。这是因为,退火处理提高了样品的结晶度,而PTFE晶区有塑性形变,当去掉拉伸应力以后,产生可逆回复,因而退火处理后回复率较高。

比较淬火样品和退火样品的回复率和蠕变减少量,前者都要小于后者。这是因为,退火样品结晶完善度要大于淬火样品,缺陷更少,而结构的破坏一般从有缺陷的地方开始,因而退火样品抗蠕变性能更好。

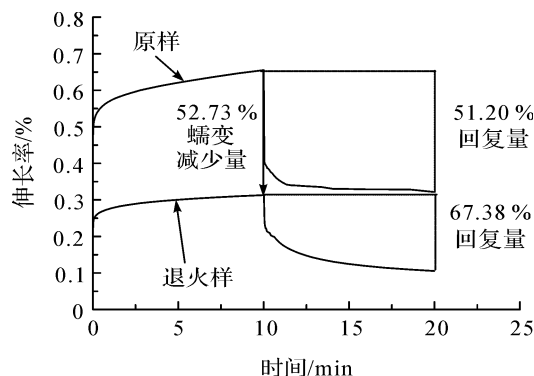


图7 原样品和退火样品的蠕变回复曲线

2.2.5 保温时间对蠕变性能的影响

图8蠕变量与保温时间关系曲线图,由图可知保温时间越长,蠕变量越低,其中保温时间从1 min增至5 min时,蠕变量急速减低,而当保温时间从5 min增至20 min时,蠕变量则缓慢减少。这是因为保温时间越长,微孔带的结晶度越高,与物理交联点相似的交联点越多,进而造成微孔带的蠕变量越低,其抗蠕变性能则越好。

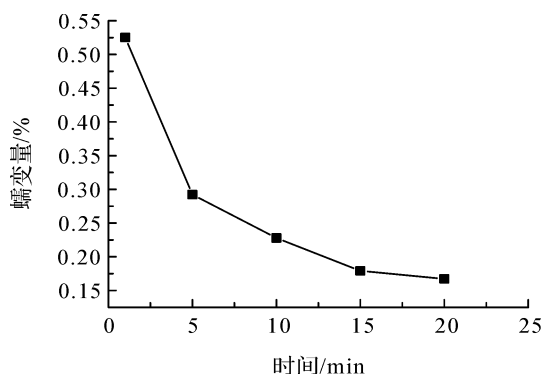


图8 蠕变量与保温时间的关系

3 结 论

本文采用热处理工艺对PTFE微孔带进行加工处理,考察了淬火温度、退火温度和保温时间等参数对PTFE微孔带结晶度与蠕变性能的影响,得出以下结论:

a) 与原样相比不同的热处理温度都使得PTFE结晶度增加和蠕变量降低。随着热处理温度的升高,PTFE结晶度先增加后减少,蠕变量先减小后增加,当淬火温度为290℃或退火温度为320℃时,结晶度均最大,蠕变量最小。

b) 热处理温度290℃和保温时间5 min时,与原样相比两种热处理工艺都使PTFE回复率增加和蠕变量减小。淬火样品的回复率为59.28%,蠕变减少量为24.17%,退火样品的回复率为67.38%,蠕变减少量为52.73%,原样品的回复率为51.20%。

三者相比,退火样品的抗蠕变性能最好。

c) 与原样相比不同的保温时间都使PTFE结晶度增加和蠕变量降低。保温时间越长,PTFE结晶度越高,蠕变量越低,所以抗蠕变性能越好。

参考文献:

- [1] 袁海根,曾金芳,杨杰. 聚四氟乙烯改性研究进展[J]. 塑料工业,2005,33(8):7-11.
- [2] 单昆仑,向定汉. 短玻璃纤维和石墨填充PTFE的摩擦磨损特性研究[J]. 润滑和密封,2006,31(5):88-90.
- [3] 程先华,薛玉君,谢超英,等. 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.
- [4] Zhang Z, Klein P, Friedrich K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experimental and artificial neural network prediction [J]. Composites Science and Technology, 2002,62(7/8):1001-1009.
- [5] 何春霞,万芳新,张静,等. 纳米碳黑与纳米石墨填充PTFE复合材料摩擦磨损性能比较研究[J]. 润滑与密封,2008,3(12):49-51.
- [6] 周波,陈晔. 纤维改性聚四氟乙烯密封材料的制备及性能研究[J]. 滑与密封,2006,34(6):70-73.
- [7] 王宏伟. PTFE/POB共混材料的压缩回复和耐磨性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(12):80-84.
- [8] 李亮,肖长发,黄庆林,等. PTFE/PAN共混中空纤维膜的制备与性能[J]. 材料工程,2013(1):12-15,20.
- [9] 周冰. 有回复性的聚四氟乙烯/聚氨酯复合薄膜的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.
- [10] Schwartz C J, Bahadur S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles[J]. Wear,2000,237(2):261-273.
- [11] Sun H L, Cooke R S, Bates, et al. Supercritical CO₂ processing and annealing of polytetrafluoroethylene (PTFE) and modified PTFE for enhancement of crystallinity and creep resistance[J]. Polymer,2005,46(20):8872-8882.
- [12] 张海峰,杨坚,王鸿灵,等. 淬火工艺对聚四氟乙烯结晶度、拉伸性能和硬度的影响[J]. 材料科学与工程学报,2012(2):267-270.
- [13] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1990,243-356.
- [14] 刘晓霞. 聚四氟乙烯的取向与摩擦学性能关系的研究[D]. 上海:复旦大学,2005:29-47.
- [15] Speratic A, Starkweather H W. Fluorine-containing Polymers. II. Polytetrafluoroethylene [M]. Berlin: Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung,1961:465-495.

Study on influence of heat treatment on creep behavior of PTFE microporous zone

JIANG Zhongyuan, WANG Feng, ZHU Hailin, GUO Yuhai

(a. Zhejiang Province Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

b. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sic-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of quenching temperature, annealing temperature and holding time on the crystallinity and creep properties of PTFE microporous zone were investigated by using PTFE microporous zone as the research object. The results show that with the increase of quenching temperature or annealing temperature, the crystallinity increases first and then decreases, and the creep quantity decreases first and then decreases. When the quenching temperature is 290 °C or the annealing temperature is 320 °C, the crystalline is the largest, the creep variable is the smallest, and the microporous zone is difficult to creep. Compared with the quenching process, the annealing process can give PTFE microporous zone good creep resistance property. The longer the holding time, the higher the crystallinity, the lower the creep, so the better the creep resistance.

Key words: heat treatment; PTFE; microporous zone; crystalline; creep

(责任编辑:唐志荣)