

辐照交联聚四氟乙烯 (XPTFE) 在空气气氛下的热稳定性

钟磊^{1,2} 杨常桥¹ 唐忠锋¹ 王谋华¹ 胡志强³ 吴国忠¹

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (浙江中科辐射高分子材料研发中心 嘉兴 314100)

³ (浙江嘉善申嘉科技有限公司 嘉兴 314100)

摘要 与未交联聚四氟乙烯相比, 交联聚四氟乙烯 (XPTFE) 具有耐磨性高、透明性好、熔点降低等特点。由于 XPTFE 在实际应用中可能需要经过高温加工成型或烧结工艺。因此, 本工作重点研究了在 340℃—400℃ 温度范围、空气气氛下 XPTFE 的热稳定性能, 并与未交联 PTFE 在相同条件下的热稳定性进行了对比。研究发现, 经过高温热处理后, XPTFE 的熔点和结晶温度上升、分子量降低, 且片材形变明显, 表明 XPTFE 比常规 PTFE 的热稳定性低, 而且交联度越高, 热稳定性越低。综合考虑交联 PTFE 的耐温特性, 认为 PTFE 的交联剂量控制在 100 kGy 以内较好。

关键词 辐照交联, 交联聚四氟乙烯, 热稳定性

中图分类号 O644.2, TQ314.2, TB35

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有优异的热稳定性、化学稳定性、高润滑性、电绝缘性, 能在 -180℃ 至 250℃ 的温度范围内长期使用。聚四氟乙烯制品已在化工、机械、电子、电器、军工、环保等许多领域得到广泛应用。但是 PTFE 的耐磨性能和抗蠕变性能比较差, 在一些高端领域的应用受到限制。因此, 通常添加玻璃纤维、二硫化钼、碳纤维等材料以提高 PTFE 的耐磨性能。PTFE 在室温下经射线辐照很容易发生裂解, 然而, 我国科学家在 20 世纪 80 年代末最先发现 PTFE 在其熔点温度附近及无氧条件下可以发生辐照交联^[1], 此后日本科学家进一步研究发现交联 PTFE 的耐摩擦性能可提高 1 000 倍以上^[2], 这些性能的改善在制造高端材料方面有很大的应用价值。日本的日立电线公司利用电子加速器建立了 XPTFE 生产线, 生产 XPTFE 粉末, 日东电工则生产 XPTFE 薄膜。XPTFE 在滑动轴承、活塞、薄膜、甚至金属涂层等领域具有潜在的广泛应用。

近年来利用加速器辐照技术也实现了 PTFE 的高温辐照交联, 采用特殊的工艺装置, 可以进行 XPTFE 的批量制备, 并系统研究了 XPTFE 的耐磨性、耐辐照稳定性、以及微观结构特征^[3,4]。研究发现, XPTFE 的耐磨性能和耐辐照稳定性得到大幅度提高, 但 XPTFE 的热稳定性有所下降, 这与常规的聚合物材料经过辐照交联后其热稳定性提

高有所区别。

PTFE 的玻璃化温度约为 115℃, 结晶转变温度约为 327℃, 在 400℃ 以上发生明显热分解。PTFE 的导热性比较差, 线性膨胀系数大, 且随温度升高而明显增大。因此, 长时间在高温下使用易造成热膨胀、热疲劳和热变形。当温度超过 300℃ 且长期加热将使 PTFE 产生热分解, 溢出有毒气体。有关 PTFE 的热解特性及热稳定性研究已有较多的文献报道^[5-9], 经过电子束高剂量辐照裂解的 PTFE 的结构变化和热稳定性, 也已有前人系统研究的报道^[10-12]。然而, 有关 XPTFE 热稳定性的研究却未见文献报道, 为更好地了解 XPTFE 的热稳定性, 本工作系统考察了交联 PTFE 在不同温度、空气条件下经过长时间处理后的性能变化, 利用差示扫描量热仪 (DSC)、热重分析 (TG) 等方法分析了热处理后 XPTFE 的分子量和熔点等性能的变化。研究发现, 与未交联 PTFE 相比, XPTFE 的热稳定性降低, 且随着交联度的增高, 热稳定性降低更大。

1 实验材料和方法

1.1 XPTFE 的制备和耐温实验

XPTFE 的制备为在 N₂ 保护下、345℃—350℃ 的温度下用 1.5 MeV、3 mA 的加速器进行辐照。吸

国家自然科学基金 (10775173) 资助

第一作者: 钟磊, 女, 1981 年 1 月出生, 2006 年东华大学硕士毕业, 主要从事高分子材料辐射改性方面的研究及技术开发

通讯作者: 吴国忠, Email: wuguozechong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2012-06-11, 修回 2012-07-13

收剂量为分别为 50、150、500 和 3 000 kGy, 在本文中这些样品对应的编号为 XPTFE50、XPTFE150、XPTFE500 及 XPTFE3 000。将制备的 XPTFE 样品在空气气氛下、高温烧结炉中进行热处理, 热处理温度为 340℃—400℃, 时间为 5—24 h。

1.2 TG 及 DSC 测试

热失重(TG)分析在 TG 209 F3 Tarsus[®]上进行, 以 N₂ 为保护气, 升温速率为 10℃/min。差示扫描分析(DSC)在 Mettler-Toledo DSC822e 上进行, 以 N₂ 为保护气, 采用 10℃/min 的速率等速扫描, 测试按以下程序进行: (1) 从 150℃—360℃进行等速升温; (2) 360℃保温 3 min; (3) 从 360℃—150℃进行等速降温; (4) 150℃保温 3 min; (5) 150℃—360℃进行等速升温, 实验结束。利用 DSC 数据可以获得样品的熔点、结晶点以及结晶焓等相关信息。由于 XPTFE 的分子量没有准确的测量方法。因此, 参照常规 PTFE 分子量的计算方法, 依据下面公式进行估算^[13]。

$$\overline{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \times \Delta H_c^{-5.16}$$

式中, ΔH_c 为结晶焓 (cal/g)。

2 结果和讨论

2.1 XPTFE 的热失重行为及热处理后的形貌变化

图 1 为未交联 PTFE 及不同吸收剂量的 XPTFE 的热失重曲线。可以明显看出, 与未交联 PTFE 相比, 随着交联度(吸收剂量)的升高, XPTFE 的热分解起始温度逐渐降低, 且热分解的终止温度也向低温方向移动, 表明 XPTFE 的热稳定性是降低的, 这个结论与 Oshima 等^[14]的研究结果一致, 但经过氟气重新氟化处理后, XPTFE 的热稳定性可以提高^[15]。图 1 中, XPTFE150 的热失重曲线与 PTFE 的热失重曲线规律相似, 仅热分解起始温度和终止温度略有降低, 说明低吸收剂量的 XPTFE 的热稳定性变化不大, 而 XPTFE500 的热分解起始温度和终止温度都明显降低。当辐照交联剂量很高(如 XPTFE3000)时, 热失重曲线呈现两个失重平台, 在温度超过 100℃时开始出现失重, 一直持续到 460℃, 热失重的比例<10%; 但温度超过 460℃以后热失重速率迅速增加, 热失重的比例也迅速增加, 当温度达到 590℃时 XPTFE 几乎完全分解。因为 PTFE 在高剂量(3 000 kGy)辐照交联时也伴随着一定程度的辐射裂解。因此, 在较低温度区域出现的第一个热失重平台可以归结于 PTFE 裂解产物的

挥发或热分解, 而在较高温区域出现的热失重平台可以归结为 XPTFE 的热分解。

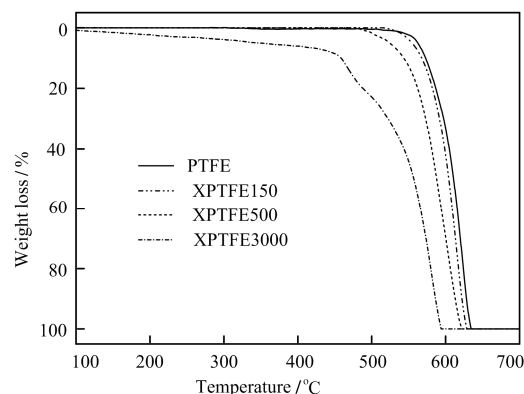


Fig.1 Thermo-gravimetric curves of PTFE and XPTFE

通常认为聚合物(比如聚乙烯)辐射交联后热稳定性得到大幅提升。PTFE 交联后热稳定性降低的现象, 可能与 PTFE 特殊的分子结构有关, PTFE 为线性大分子, 缺乏柔性, 只有在熔融状态下由于辐射裂解产生的大分子自由基相互结合才产生分子间交联。当辐照温度低于 PTFE 熔点时, 只发生辐射裂解反应。而聚乙烯等则完全不同, 因为分子链具有柔性, 在室温下辐照就很容易发生交联, 而温度升高时由于聚合物流动性增加, 更容易发生交联, 只有当温度很高(接近热分解温度)时才会产生明显的辐射裂解。

由于交联的吸收剂量越高, XPTFE 的热稳定性越低。因此, 在实际应用中可以考虑选用较低的交联剂量。本文选择吸收剂量为 50 和 150 kGy 的 XPTFE 与未交联 PTFE 在空气气氛下于 340℃—400℃的温度条件下进行热处理, 时间为 5 h。高温处理后的 XPTFE 和 PTFE 的形貌随其热稳定性发生相应的变化, 主要以裂解为主, 但这与在不同温度经过辐照后的 PTFE 形貌变化是不同的^[16]。图 2 为 XPTFE 和 PTFE 片材经过加热处理后的表现形貌。如图 2 所示, 即使经过 400℃热处理 5 h, 未交联 PTFE 片材的外观形貌也没有发生较大变化, 说明它的热稳定性是很好的, 在试验温度范围内基本不发生裂解。XPTFE50 和 XPTFE150 两个样品在 340℃经过 5 h 热处理后形貌变化较小, 但是当温度升高到 380℃和 400℃时, 热处理后的样品形貌发生了很大变化, 而且交联剂量越高、温度越高, 变化越明显。XPTFE150 样品经 400℃、5 h 热处理后产生了很多泡孔, 并裂解为小碎片, 完全丧失了原来的形貌。XPTFE 样片中泡孔的形成表明在热处理过程中有小分子物质生成挥发, 而这些小分子物质是由 XPTFE 片材热分解产生的。

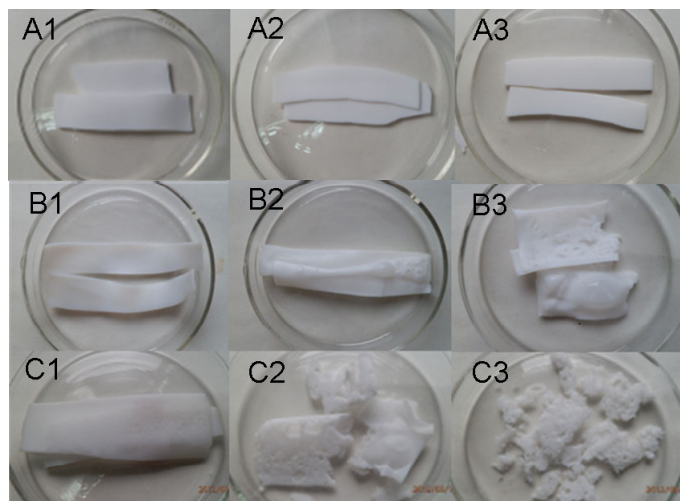


Fig.2 Morphology transformation of PTFE and XPTFE after treatment in air at high temperatures for 5 h (A1, PTFE-340°C; A2, PTFE-380°C; A3, PTFE-400°C; B1, XPTFE50-340°C; B2, XPTFE50-380°C; B3, XPTFE50-400°C; C1, XPTFE150-340°C; C2, XPTFE150-380°C; C3, XPTFE150-400°C)

2.2 热处理时间对 XPTFE 熔点及结晶温度的影响

图3为未交联PTFE和XPTFE样品分别在340°C和360°C加热处理不同时间后熔点随处理时间的变化情况。在340°C热处理条件下,随着处理时间的延长,XPTFE的熔点呈上升趋势,而未交联PTFE的熔点几乎不发生变化。辐照交联剂量越高,交联PTFE的起始熔点越低,因此,相同热处理条件下熔点升高也更加明显。在340°C热处理20 h后,XPTFE3 000的熔点由266°C升高到290°C,升高了24°C,而同等条件下XPTFE150的熔点只升高约5°C。

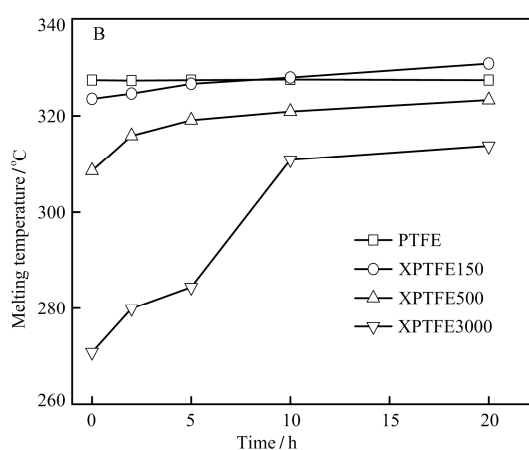
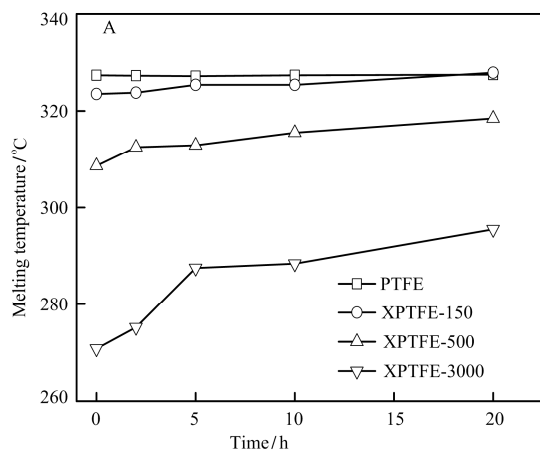


Fig.3 Influence of thermal treatment time on melting temperature of PTFE and XPTFE (A. 340°C; B. 360°C)

图4为未交联PTFE和XPTFE样品分别在340°C和360°C热处理后结晶温度随热处理时间的变化规律。如图4所示,在340°C和360°C经过热处理后XPTFE的结晶温度明显升高,在相同热处理时间内,热处理温度越高变化越明显。另外,交联的辐照剂量越高,热处理后样品的结晶温度升高也越明显。XPTFE3 000在360°C热处理10 h后结晶

当热处理温度为360°C时,观察到的现象与340°C热处理基本相似。不过由于热处理温度升高,在相同条件下XPTFE的熔点升高更加明显。经过20 h热处理后,XPTFE3 000的熔点升高40°C。这表明热处理温度升高可使XPTFE的热分解更加明显,XPTFE的失重也更加明显。在有氧条件下进行热处理,氧与XPTFE分子链断裂产生的自由基进行反应导致裂解产生,热裂解程度随处理温度升高或时间延长而更加显著,导致最终保留的XPTFE的熔点升高更加明显。

温度升高约42°C,但继续延长热处理时间对结晶温度没有较大影响。这说明XPTFE经过一定程度热处理后其结构趋于稳定。在相同条件下,未交联PTFE在340°C或360°C经过不同热处理时间后其结晶温度没有发生明显变化,表明未交联PTFE在热处理温度范围内没有发生明显热裂解或结构变化。

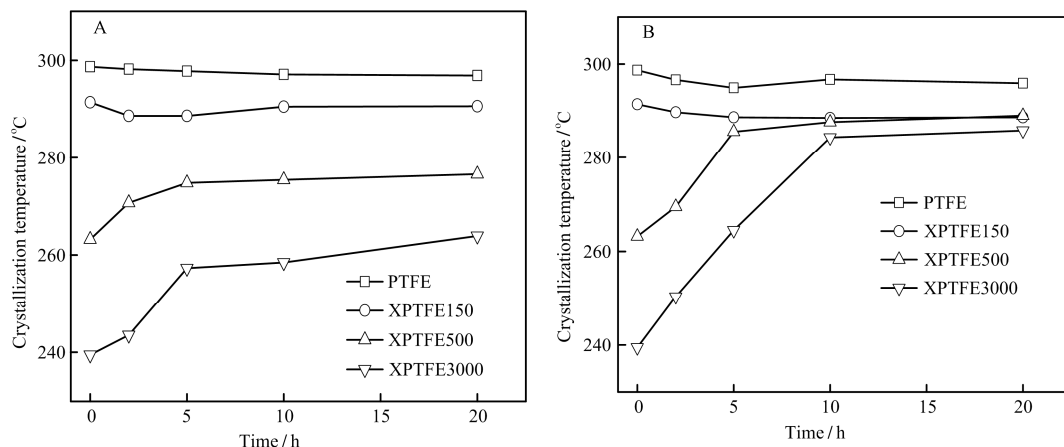


Fig.4 Influence of thermal treatment time on crystallization temperature of PTFE and XPTFE (A. 340°C; B. 360°C)

2.3 热处理时间对 XPTFE 结晶焓和分子量的影响

经过热处理后, XPTFE 不但熔点和结晶温度升高, 结晶焓也发生了明显变化。如图 5 所示, 经过 360°C 热处理后 XPTFE 的结晶焓均明显增加。

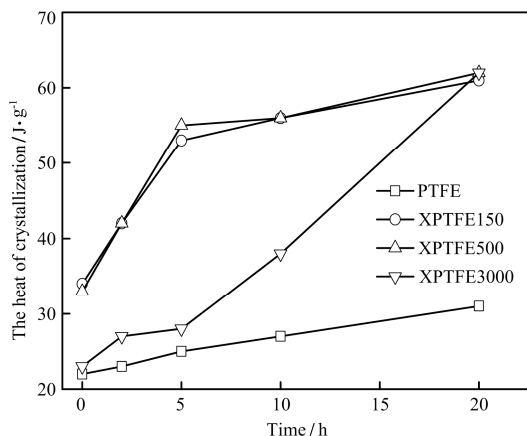


Fig.5 Influence of thermal treatment time on crystallization enthalpy of PTFE and XPTFE

当交联剂量为 150 和 500 kGy 时, 结晶焓随热处理时间的变化规律基本相似, 数值比较接近。当交联剂量为 3 000 kGy 时, 相同热处理条件下结晶

焓的增加更加明显, 经过 20 h 加热处理后, 其值增加将近 40 J/g。而相同条件下, 未交联 PTFE 的结晶焓呈线性增加, 但幅度不明显。

热处理同样对样品的分子量有重要影响, 经过热处理后, 样品的分子量出现不同程度的下降, 但 XPTFE 样品的下降更为显著。图 6 为 PTFE 和 XPTFE 样品经过不同热处理时间后的分子量变化情况。在处理温度为 340°C 时, PTFE 分子量出现微量的波动性降低, 但变化不大。XPTFE150 和 XPTFE500 的分子量降低情况相似, 随着热处理时间的增长而逐步降低。XPTFE3 000 的分子量降低则非常明显, 经过 20 h 的热处理后, 分子量约降低至原来的 8.4%。在温度为 360°C 时, PTFE 的分子量随着热处理时间的增长呈现出线性的下降关系。XPTFE150 和 XPTFE500 的分子量降低情况基本一致, 在热处理时间少于 5 h 时, 分子量下降较快, 此后, 随着热处理时间的增长, 分子量出现缓慢的下降。XPTFE3 000 的分子量则几乎随着热处理时间呈现出快速的线性下降, 经过 20 h 后, 分子量降低至约为原来的 0.6%。

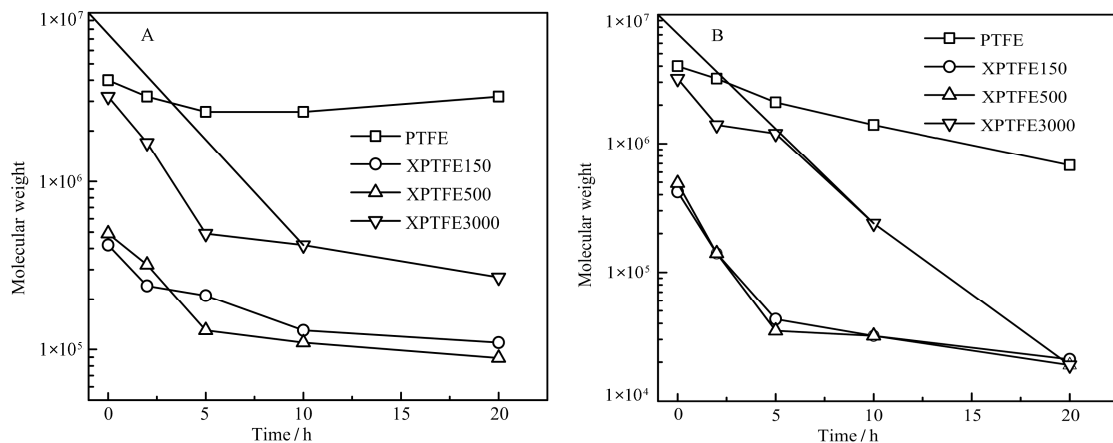


Fig.6 Influence of thermal treatment time on molecular weight of PTFE and XPTFE (A. 340°C; B. 360°C)

3 结论

通过在空气气氛中对交联 PTFE 片材样品的热稳定性试验发现, XPTFE 的热稳定性较低, 而且交联剂越高, 其热稳定性越低。尽管交联 PTFE 具有非常好的耐磨性能, 但其较低的热稳定性在部分实际应用中可能会产生一些负面效应。由于 PTFE 的辐射交联通常在 340℃—350℃ 的惰性气氛中进行, 交联 PTFE 在这个温度范围也可能发生部分分解, 因此温度的控制应十分严格。综合考虑交联 PTFE 的热稳定性及潜在的应用, 交联 PTFE 的吸收剂量应该控制在 100 kGy 以内比较合适。

参考文献

- 1 Sun J Z. IAEA Workshop (Hungry), Private Communication, 1988
- 2 Seguchi T. New trend of radiation application to polymer modification irradiation in oxygen free atmosphere and at elevated temperature [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, **57**(3-6): 367-371
- 3 Tang Z F, Wang M H, Zhao Y N, *et al.* Tribological properties of radiation cross-linked polytetrafluoroethylene sheets [J]. *Wear*, 2010, **269**(5-6): 485-490
- 4 Tang Z F, Wang M H, Zhao Y N, *et al.* Radiation resistance evaluation of cross-linked polytetrafluoroethylene by the investigation of friction and wear behavior [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, **80**(3): 496-500
- 5 Jun H S, Kim K N, park K Y, *et al.* Thermal degradation of polytetrafluoroethylene in flowing helium atmosphere: I. degradation rate [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1995, **12**(2): 156-161
- 6 Jun H S, Kim K N, park K Y, *et al.* Thermal degradation of polytetrafluoroethylene in flowing helium atmosphere: II. product distribution and reaction mechanism [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1995, **12**(2): 183-187
- 7 Conesa J A, Font R. Polytetrafluoroethylene decomposition in air and nitrogen [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, **41**(12): 2137-2149
- 8 梁翹翹, 张小平. 聚四氟乙烯热裂解研究 [J]. *化学工业与工程*, 2008, **25**(4): 314-318
- 9 LIANG Xuanxuan, ZHANG Xiaoping. Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2008, **25**(4): 314-318
- 9 梁翹翹. 填充聚四氟乙烯热解规律的试验研究 [J]. *化工科技*, 2008, **16**(2): 20-23
- 10 LIANG Xuanxuan. The experimental research on the pyrolysis characteristics of filled polytetrafluoroethylene [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2008, **16**(2): 20-23
- 10 Lappan U, Geissler U, Lunkwitz K. Changes in the chemical structure of Polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, **59**(3): 317-322
- 11 Schierholz K, Lappan U, Petr A, *et al.* Temperature influence on the stability and chemical composition of electron beam irradiated polytetrafluoroethylene [J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1999, **37**(17): 2404-2411
- 12 Lappan U, Haussler L, Pompe G, *et al.* Thermal stability of electron Beam-Irradiated Polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **66**(12): 2287-2291
- 13 Suwa T, Takehisa M, Machi S. Melting and crystallization behavior of poly (tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly (tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, **17**(11): 3253-3257
- 14 Oshima A, Ikeda S, Katoh E, *et al.* Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of Polytetrafluoroethylene [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2001, **62**(1): 39-45
- 15 Kim J H, Kawai M, Yonezawa S, *et al.* Improved thermal stability of crosslinked PTFE using fluorine gas treatment [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008, **129**(7): 654-657
- 16 Khatipov Sergei A, Serov Sergei A, Sadovskaya Nataliya V, *et al.* Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**(3): 256-263

Thermal stability of radiation crosslinked polytetrafluoroethylene (XPTFE) in air

ZHONG Lei^{1,2} YANG Changqiao¹ TANG Zhongfeng¹

WANG Mouhua¹ HU Zhiqiang³ WU Guozhong¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(Zhejiang Sinco-polymer Material R&D Centre, Jiaxing 314100, China)

³(Jiashan Shenjia Technology Co.Ltd, Jiaxing 314100, China)

ABSTRACT Radiation crosslinked polytetrafluoroethylene (XPTFE) has many properties compared to non-crosslinked PTFE, such as excellent friction resistance, better transparency and lower melting point, which may be applied for high temperature processing or sintering. In this paper the thermal stability of a series of XPTFE samples thermally treated over 340°C—400°C in air was investigated. It was found that melting point and crystallization temperature of XPTFE increased, meanwhile morphology deformation and decrement of molecular weight was also observed after thermal treatment. It indicates that the thermal stability of XPTFE becomes poorer along with the increment of the irradiation crosslinking dose. It can be suggested that the optimal dose for preparing XPTFE should be less than 100 kGy as the thermal stability of XPTFE is dependent on the crosslinking dose.

KEYWORDS Radiation crosslinking, Polytetrafluoroethylene (XPTFE), Thermal stability

CLC O644.2, TQ314.2, TB35