

# 摩擦学学报

TRIBOLOGY



## $\gamma$ 射线辐照聚四氟乙烯复合材料的结构和摩擦磨损性能研究

王超, 丛国辉, 许雪飞, 张翊勋, 王廷梅, 王学灵, 王齐华

### Effect of Gamma Irradiation on Structure and Tribological Properties of PTFE Composites

WANG Chao, CONG Guohui, XU Xuefei, ZHANG Yixun, WANG Tingmei, WANG Xueling, WANG Qihua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020187>

#### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

##### 氮化碳增强聚四氟乙烯摩擦学性能的分子动力学模拟

Molecular Dynamics Simulation on the Tribological Properties of the Carbon Nitride Reinforced PTFE

摩擦学学报. 2021, 41(2): 223 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020136>

##### 聚酰胺酰亚胺/聚四氟乙烯复合涂层的制备及其摩擦学性能和耐腐蚀性能

Preparation of Polyamideimide/Polytetrafluoroethylene Composite Coatings and Its Tribological and Anti-Corrosion Properties

摩擦学学报. 2021, 41(4): 1 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020182>

##### 聚四氟乙烯/聚苯硫醚织物自润滑关节轴承的摩擦学性能

Tribological Properties of Self-Lubricating Spherical Plain Bearings with PTFE/PPS Fabric Liners

摩擦学学报. 2018, 38(5): 547 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.05.007>

##### $\gamma$ 射线辐照对机械密封用烧结材料性能的影响

Effect of Gamma Irradiation on the Properties of Sintering Materials

摩擦学学报. 2019, 39(3): 381 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018110>

##### $\gamma$ 辐照对a-C:H薄膜微观组织、力学性能及摩擦学性能的影响

Influence of Gamma Irradiation on Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Properties of a-C:H Films

摩擦学学报. 2021, 41(2): 169 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020093>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020187

# γ射线辐照聚四氟乙烯复合材料的结构和 摩擦磨损性能研究

王超<sup>1</sup>, 丛国辉<sup>2</sup>, 许雪飞<sup>1</sup>, 张翊勋<sup>2</sup>, 王廷梅<sup>1\*</sup>, 王学灵<sup>2</sup>, 王齐华<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 中国科学院材料磨损与防护重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中广核工程有限公司 核电安全监控技术与装备国家重点实验室, 广东 深圳 518172)

**摘要:** 通过 $\gamma$ 射线辐照聚苯酯改性聚四氟乙烯(PTFE/POB)复合材料, 利用红外光谱、X射线衍射、DSC等对辐照前后材料的化学组成、结晶结构等进行了表征, 并与 $\gamma$ 射线辐照纯PTFE材料作对比, 考察了热稳定性能、拉伸性能和摩擦磨损性能。结果表明: $\gamma$ 射线辐照并未造成PTFE/POB材料的化学组成和热稳定性能的明显变化, 但使得PTFE分子量降低, 结晶度增大; 相比纯的PTFE材料, POB的加入一定程度上提高了PTFE的抗辐照能力, 延缓了PTFE分子量下降程度和再结晶化能力。辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著, 但摩擦系数均有不同程度的降低, 且随着辐照剂量的增大, 呈现先增大后减小的变化趋势, 这与辐照后PTFE的分子量、结晶度及带晶尺寸变化, 以及POB自身的抗辐照能力等密切相关。

**关键词:** 聚四氟乙烯;  $\gamma$ 射线辐照; 结晶度; 分子量; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)04-0503-09

## Effect of Gamma Irradiation on Structure and Tribological Properties of PTFE Composites

WANG Chao<sup>1</sup>, CONG Guohui<sup>2</sup>, XU Xuefei<sup>1</sup>, ZHANG Yixun<sup>2</sup>, WANG Tingmei<sup>1\*</sup>,  
WANG Xueling<sup>2</sup>, WANG Qihua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China

2. National Key Laboratory of Nuclear Power Safety Monitoring Technology and Equipment, China Nuclear Power Engineering Co, Ltd, Guangdong Shenzhen 518172, China)

**Abstract:** In this paper, the tribological behavior of PTFE and its composites after gamma ray irradiation was studied. The effects of irradiation on the chemical structure, heat resistance and tensile properties of the materials were mainly investigated, so as to establish the correlation between the structure change and tribological properties of PTFE under irradiation, and provide guidance for the design of PTFE sealing materials for nuclear power plants. Poly (phenylene terephthalate) modified polytetrafluoroethylene (PTFE/POB) composites were irradiated by gamma-ray with dose of 1 000 Gy, 1 500 Gy, 2 200 Gy, and 3 000 Gy. The chemical composition and crystal structure of the materials before and

Received 3 September 2020, revised 22 February 2021, accepted 9 March 2021, available online 28 July 2021.

\*Corresponding author. E-mail: wangtin3088@sina.com, Tel: +86-931-4968252.

The project was supported by the financial supports of Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2020417), National Key Research and Development Project (2018YFB2000802), CAS “Light of West China” program and National Natural Science Foundation of China-Aerospace Science and Technology Corporation of China Aerospace Advanced Manufacturing Technology Research Joint Fund (U1737204).

中国科学院青年创新促进会资助项目(2020417), 国家重点研发计划项目(2018YFB2000802), 中国科学院西部之光项目和国家自然科学基金航天先进制造项目(U1737204)资助。

after irradiation were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The thermal stability, tensile properties and tribological properties of the materials were compared with those of irradiated pure PTFE. The results show that the chemical composition and thermal stability of PTFE/POB materials are not significantly changed under irradiation, but the molecular weight of PTFE decreases sharply, and the small molecular chains spontaneously form crystalline phase, leading to the increase of crystallinity. Compared with pure PTFE, the addition of POB improves the radiation resistance of PTFE to a certain extent, and delays the decrease of molecular weight and recrystallization ability of PTFE. The results showed that the tensile strength of PTFE and PTFE/POB decreased significantly after irradiation, but for PTFE/POB, with the increase of irradiation dose, the decreasing trend of the tensile strength of PTFE/POB was not significant, but gradually stabilized. The effect of irradiation on the elongation at break of PTFE and PTFE/POB is complex. The elongation at break of pure PTFE increases first and then decreases with the increase of irradiation dose, while the elongation at break of PTFE/POB decreases with the increase of irradiation dose. The effect of irradiation on the wear resistance of PTFE/POB is not significant, but the friction coefficient decreases to some extent. With the increase of irradiation dose, the friction coefficient first increases and then decreases. This is mainly because with the continuous increase of irradiation dose, the molecular chain length of PTFE becomes shorter and the size of crystal band becomes smaller, leading to the obvious increase of the grain boundaries. It results in the increase of shear strength gradually, leading to the increase of friction coefficient.

**Key words:** polytetrafluoroethylene;  $\gamma$ -ray irradiation; crystallinity; molecular weight; friction and wear

聚四氟乙烯(PTFE)是核电站各级密封中的关键密封材料,不仅承受高压、高速摩擦磨损,而且需满足4年以上的耐辐照寿命。PTFE虽具有优异的自润滑、耐高温和化学稳定性,但抗核辐照能力较差,在 $\gamma$ 射线辐射下,极易发生分子链降解、交联和断裂<sup>[1]</sup>。Fayolle等<sup>[2]</sup>研究发现,在 $\gamma$ 射线辐射下,PTFE分子量随着辐照剂量的增大急剧降低。PTFE的形貌、化学结构均会因 $\gamma$ 射线辐照而发生改变,在无氧、高于其熔点温度环境下,辐照会导致分子链的交联<sup>[3-4]</sup>;辐照导致的PTFE分子链断裂、交联等可明显改变PTFE材料的力、光、热、电学等性能<sup>[5-6]</sup>。此外,辐照同样会对PTFE材料的摩擦磨损性能产生影响。Singh等<sup>[7]</sup>研究了 $\gamma$ 射线辐照后石墨改性PTFE材料摩擦磨损性能,发现50~150 kGy的辐照剂量能够显著提高材料的摩擦磨损性能。Tang等<sup>[8]</sup>研究了交联PTFE材料在 $\gamma$ 射线辐照后的摩擦磨损性能,发现其摩擦系数随着辐照剂量的增加而减小,当辐照剂量达到0.2 MGy时,磨损率保持稳定,然后急剧恶化。Wang等<sup>[9]</sup>研究了0.1~20 MGy辐照剂量内PTFE材料的摩擦学性能,发现PTFE的摩擦系数随着辐照剂量的增加逐渐增加然后趋于稳定,而磨损率却始终呈现上升趋势,尤其在5 MGy辐照剂量后,呈现急剧上升趋势。

从上述关于辐照PTFE的摩擦学研究来看,现有研究均涉及的辐照剂量较高,最低剂量也高于50 kGy,而对于低辐照剂量下PTFE摩擦学性能的研究很少。在低辐照剂量下,PTFE材料的摩擦磨损性能是否表现出高剂量下相同的结果尚未可知。鉴于此,本文作者

研究了1 000 Gy~3 000 Gy剂量 $\gamma$ 射线辐照后PTFE及其复合材料的摩擦磨损性能,重点考察 $\gamma$ 射线辐照对材料化学结构、耐热性、力学等各项参数和性能的影响程度,以期建立辐照环境下PTFE结构变化与摩擦磨损性能之间的相关性,为核电密封材料的设计提供指导。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及制备

试验材料为中国科学院兰州化学物理研究所自主研发的PTFE/POB材料,采用冷压烧结工艺制备。辐照试验委托甘肃天辰辐照科技有限责任公司完成,辐照源为<sup>60</sup>C<sub>O</sub>,辐照室温度12 ℃,辐照剂量率100 Gy/h,辐照剂量通过调整辐照时间来控制。

### 1.2 试验方法

采用万能试验机测试材料的拉伸强度和断裂伸长率,试样为哑铃型,参考标准为GB/T 1040.2-2006,拉伸速率为50 mm/min。采用德国Nerzsch公司的同步热分析仪测量试样的热分解温度,气氛为氮气,升温速度为10 K/min。采用德国Nerzsch公司的差示扫描量热仪测量试样的熔融和结晶温度,气氛为氮气,升降温速度为10 K/min。采用X射线衍射仪测量试样的结晶度。利用傅立叶红外光谱仪对试样的化学结构进行表征。采用场发射环境扫描电子显微镜(FEI Quanta 200FEG)观察材料的磨痕形貌。

采用M-200摩擦磨损试验机测试试样的摩擦磨损性能,参考标准为GB/T 3 960-2016,试样尺寸为30 mm×6 mm×7 mm,摩擦对偶为GCr15,试验速度0.42 m/s,

载荷为200 N, 测试时间为7 200 s. 试验前摩擦面用800#砂纸打磨, 然后用丙酮棉球将表面擦拭干净. 试验在常温下进行, 由计算机自动记录摩擦系数数据.

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学结构

图1是 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE、PTFE/POB样品的红

外光谱图. 1 200  $\text{cm}^{-1}$ 和1 146  $\text{cm}^{-1}$ 特征吸收峰分别对应于- $\text{CF}_2$ -基团的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 1 735  $\text{cm}^{-1}$ 处对应POB中的羰基特征吸收峰, 1 598  $\text{cm}^{-1}$ 、1 508  $\text{cm}^{-1}$ 吸收峰对应POB中苯环骨架伸缩振动峰. 对比辐照前后的红外光谱图, 可以看出上述特征峰均没有发生明显变化, 说明经过不同剂量 $\gamma$ 射线辐照后, PTFE、PTFE/POB材料的分子结构并没有发生明显变化.

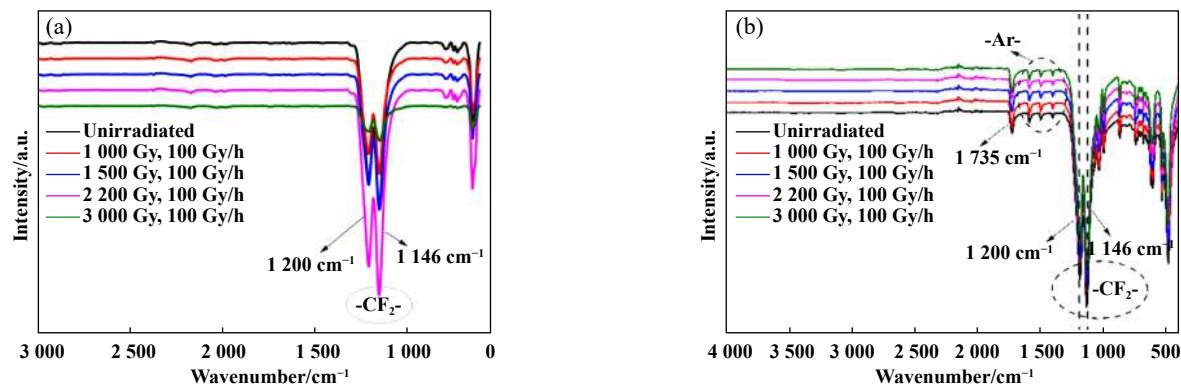


Fig. 1 FT-IR spectra of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)

图1 不同剂量辐照之后材料的表面FT-IR分析: (a) PTFE; (b) PTFE/POB

为进一步判断 $\gamma$ 射线辐照是否对PTFE、PTFE/POB材料的聚集态结构产生影响, 对辐照后的样品进行了XRD表征. 如图2所示, 可以发现两组谱图均在18°附近出现了PTFE的结晶特征峰, 除此之外, 并未出现新的晶相. 仔细观察可以发现, 随着辐射剂量的增大, PTFE和PTFE/POB材料的特征峰值均逐渐向衍射角小的方向移动, 表明辐照后材料内部PTFE结晶区域晶面间距有增大的趋势. 其中, PTFE材料的特征峰偏移较为明显和复杂, 1 000 Gy、1 500 Gy剂量辐照后向小角度偏移量较大, 但随着剂量的继续增大, 特征峰又向高角度偏移. 这主要是因为PTFE具有较长的分子

链, 通常情况下, 分子链相互缠绕, 结晶度较低.  $\gamma$ 射线辐照后, PTFE分子链的无定型区发生断裂, 导致分子链变短、发生重排, 但重排后的结晶区规整度较差, 因此晶面间距较大. 然而, 随着辐照剂量的增大, PTFE分子链破坏作用加大, 分子链重排能力增强, 规整性提高, 因而纯PTFE材料的结晶特征峰又呈现出向高角度偏移的趋势.

### 2.2 热性能

采用TGA分析辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的热稳定性能. 如图3所示, 未经辐照的PTFE材料在567 °C开始出现分解, 而PTFE/POB在544 °C开始出现分解.

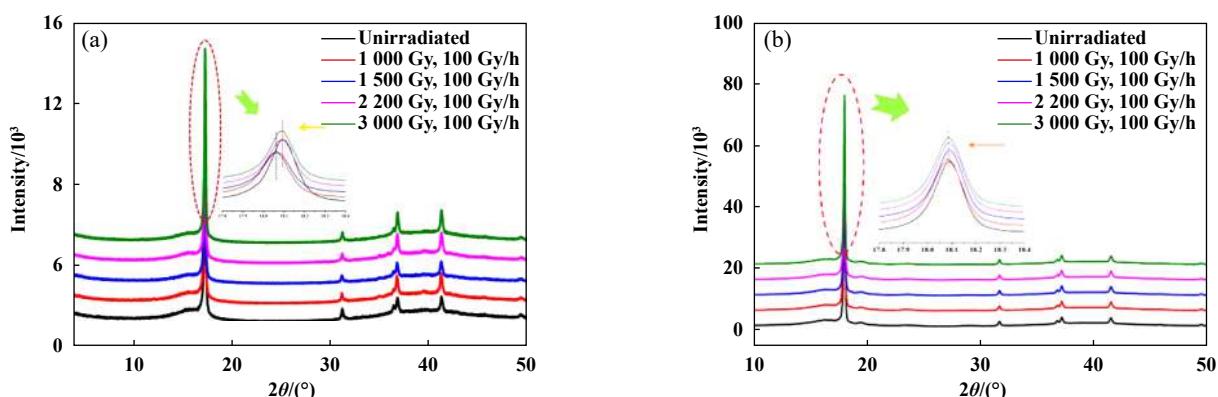


Fig. 2 XRD spectra of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)

图2 不同剂量辐照后PTFE和PTFE/POB材料的XRD结果: (a) PTFE; (b) PTFE/POB

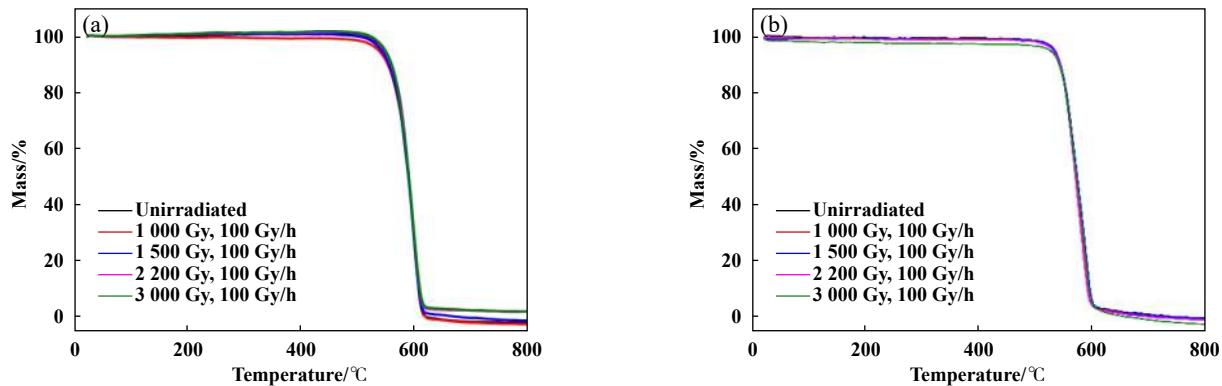


Fig. 3 TGA curves of pristine and irradiated PTFE (a) and PTFE/POB (b)  
图3 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料的TGA分析:(a) PTFE; (b) PTFE/POB

经过不同剂量的辐照后,两种材料的热分解温度并未出现明显变化,表明 $\gamma$ 射线对材料的热稳定性能影响并不明显。

对不同剂量辐照前后PTFE、PTFE/POB材料进行DSC热学性能分析。图4为PTFE、PTFE/POB材料在升温、降温过程中的吸放热变化曲线,可以看到在329.4~332.9 °C、309.3~311.8 °C处具有明显的相转变,分别对应于PTFE的熔融温度和结晶温度。结合文献[10-11]

报道,利用升温过程中熔融焓变和结晶焓变可以计算材料的结晶度( $X_{DSC}$ %)和分子量( $M_n$ ),计算公式如下:

$$X_{DSC}\% = (\Delta H_m / H_f) \times 100\% \quad (1)$$

$$M_n = 3.41 \times 10^{13} \Delta H_c^{-5.16} \quad (2)$$

其中, $H_f$ 为PTFE全部结晶时的理论熔融焓变,取82 J/g<sup>[12]</sup>, $\Delta H_m$ 为PTFE的熔融焓变(单位J/g), $\Delta H_c$ 为PTFE的结晶焓变(单位J/g)。

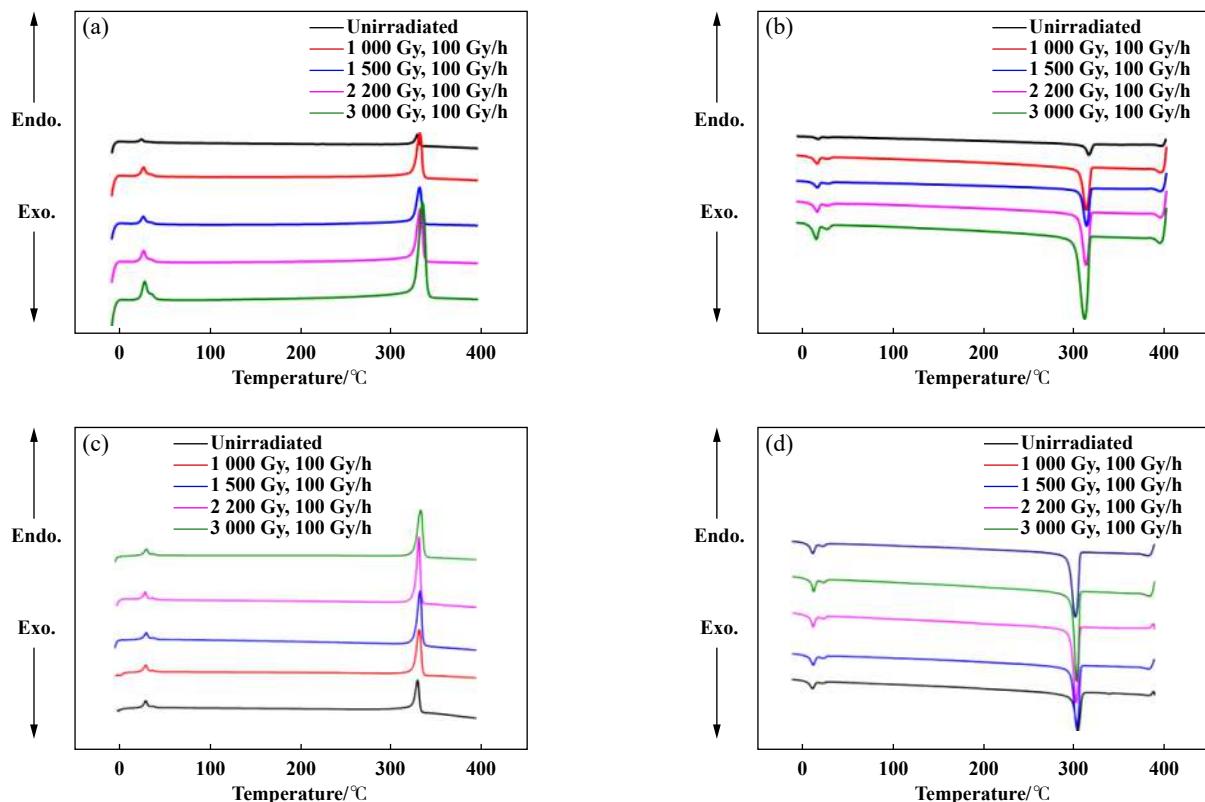


Fig. 4 DSC thermograms of pristine and irradiated PTFE and PTFE/POB: (a) PTFE, heating; (b) PTFE, cooling;  
(c) PTFE/POB, heating; (d) PTFE/POB, cooling

图4 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料的DSC曲线:(a) PTFE, 升温过程;(b) PTFE, 降温过程;(c) PTFE/POB, 升温过程;(d) PTFE/POB, 降温过程

**表1~表2**列出了不同剂量辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的DSC结果及计算得到的分子量和结晶度。可以看出,随着辐照剂量的增大,PTFE、PTFE/POB材料的分子量明显降低,结晶度显著增大。相比之下,PTFE材料的结晶度增大更为明显,辐照前其结晶度仅为29.63%,3 000Gy剂量辐照后结晶度增大至67.43%。结晶度的增大使得PTFE材料在升温过程中的熔融温度由328.2 °C增大为333.8 °C,同时在降温过程中的结晶温度由312.9 °C降至308.2 °C,而PTFE/POB材料在升温过程中的熔融温度由328.7 °C增大为332.0 °C,在降温过程中的结晶温度由311.8 °C降至309.3 °C。该结果与文献中报道的一致<sup>[2]</sup>, $\gamma$ 射线辐照下,PTFE分子链极易发生断裂,一方面使得无定形区PTFE分子链间缠结程度下降,形成的小分子链自发地形成结晶相,结晶度增大。另一方面,原本存在的结晶区内分子链的断裂会导致结晶区内缺陷增多,导致分子链间排列较为疏松,故在XRD分析结果中表现出晶面间距增大。

**表1 不同剂量 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE材料的热性能结果**  
**Table 1 Thermal properties of initial and irradiated PTFE as a function of absorbed dose**

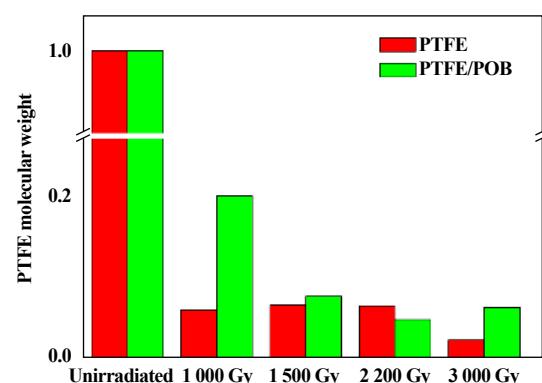
Irradiation dose/Gy	$\Delta T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J/g}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$	$X_{\text{DSC}}/\%$	$M_n/\text{kg/mol}$
Unirradiated	328.2	24.3	312.9	25.87	29.63	1 749
1 000	330.9	42.08	309.8	44.75	51.32	103
1 500	330.4	43.97	310.3	43.95	53.62	114
2 200	331.5	41.17	309.7	44.12	50.21	111
3 000	333.8	55.29	308.2	54.19	67.43	39

**表2 不同剂量 $\gamma$ 射线辐照前后PTFE/POB材料的热性能结果**  
**Table 2 Thermal properties of initial and irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose**

Irradiation dose/Gy	$\Delta T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J/g}$	$\Delta T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J/g}$	$X_{\text{DSC}}/\%$	$M_n/\text{kg/mol}$
Unirradiated	328.7	22.5	311.8	25.01	27.44	2 082
1 000	329.2	34.30	310.8	34.13	41.82	419
1 500	331.1	40.27	310.0	41.19	49.11	159
2 200	329.9	41.77	310.6	45.26	50.94	98
3 000	332.0	38.56	309.3	42.84	47.02	130

为进一步揭示辐照对PTFE分子链的破坏程度,以未辐照样品的分子量按100%计,将**表1~表2**中PTFE、PTFE/POB材料的分子量随辐照剂量的变化作图,如**图5**所示。可以看出,辐照后PTFE材料的分子量下降明显,在1 000 Gy剂量下,分子量便降低至辐照前的

5.9%,3 000 Gy剂量时降低至辐照前的2.2%;相比之下,PTFE/POB材料的分子量下降趋势较缓慢,在1 000 Gy剂量下,分子量降低至辐照前的20%,3 000 Gy剂量时降低至辐照前的6.2%。由此可见,相比纯的PTFE材料,POB的加入很大程度上提高了PTFE的抗辐照能力,使得PTFE分子链断裂程度和再结晶化能力弱于纯的PTFE,因此,XRD结果中PTFE/POB材料的结晶特征峰偏移量(见**图2**),以及DSC测试结果中的熔点和结晶温度偏移量(见**表2**),并不如PTFE材料显著。



**Fig. 5 Changes of PTFE molecular weight of PTFE and PTFE/POB after different doses of irradiation**

**图5 不同剂量辐照后PTFE、PTFE/POB材料内PTFE分子量的变化趋势**

### 2.3 拉伸性能

对辐照前后PTFE、PTFE/POB材料的进行拉伸性能测试,结果列于**表3**中。可以看出,相比未辐照样品,辐照剂量使得PTFE和PTFE/POB材料的拉伸强度明显降低,即使1 000 Gy的辐照剂量便可使拉伸强度下降约50%。该结果与**图5**中PTFE分子量的降低趋势基本一致。辐照作用下PTFE分子链被剪断,分子链间缠绕程度降低,有效减弱了分子链间的相互作用,从而使得拉伸强度下降。虽然按照已有文献报道,PTFE材料的拉伸强度会随结晶度的增大而增大<sup>[13-14]</sup>,但显然,在本试验中,PTFE分子量的明显降低使得其对于拉

**表3 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的拉伸性能结果**

**Table 3 Tensile properties of initial and irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose**

Irradiation dose/Gy	Tensile strength/MPa		Elongation at break/%	
	PTFE	PTFE/POB	PTFE	PTFE/POB
Unirradiated	35.22	23.25	373	360
1 000	18.31	11.21	407	150
1 500	17.79	10.36	393	120
2 200	15.85	10.68	363	30
3 000	12.83	10.32	283	40

伸强度的恶化影响占据主导地位。因此，无论是纯的PTFE还是PTFE/POB材料，其拉伸强度均随着辐照剂量的增加而大幅度降低。尽管如此，我们可以看到，相比PTFE材料，在辐照剂量高于1 500 Gy后，PTFE/POB随着辐照剂量的继续增大，拉伸强度降低趋势并不显著，而逐渐趋于稳定。这主要由于POB的加入提高了PTFE材料的抗辐照能力，PTFE的分子量并未随着辐照剂量的增大发生明显的降低。

相比拉伸强度，辐照对于PTFE、PTFE/POB材料的断裂伸长率的影响更为复杂。尤其是纯的PTFE材料，在1 000 Gy、1 500 Gy辐照剂量下，断裂伸长率相比辐照前并没有下降，反而有明显上升，当剂量进一步增大时，断裂伸长率才逐渐降低。而对于PTFE/POB材料而言，辐照对于断裂伸长率的影响相对比较简单，随着剂量的增大逐渐降低。从该结果可以得出，纯PTFE材料的断裂伸长率并不是简单仅受到无定型区PTFE分子量的影响。钱平吉等<sup>[15]</sup>研究了聚四氟乙烯结晶形态与拉伸性能的关系时发现，聚四氟乙烯拉伸断裂可能是带状晶体间的松脱，而并非意味着大量分子链的断裂，在拉伸时大分子链并未平行于拉力方向取向，而是带状晶体的长轴方向平行于拉力方向取向。因此，从这个角度上看，本试验中辐照作用下的PTFE分子链长越来越短，无论是新形成结晶区还是原本存在的结晶区，PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小，相比辐照前，小尺寸的PTFE带晶在拉伸力作用下更易于运动、取向、再结晶，因此材料宏观上表现出较大的强迫高弹形变，故断裂伸长率较大。尽管如此，这并不代表着PTFE材料的断裂伸长率与分子链长无关系，当辐照剂量大于1 500 Gy时，分子链变得足够短，其拉伸断裂应力较小，故断裂伸长率也会较小。至于PTFE/POB材料，虽然同样具有大量的小

尺寸的PTFE带晶，但POB阻碍了带晶的运动、取向、再结晶过程，其强迫高弹形变量较小，且随着无定型区PTFE分子链的变短而降低。

## 2.4 摩擦磨损性能

通过上述研究可以发现，对于PTFE和PTFE/POB材料， $\gamma$ 射线辐照主要对PTFE分子链长和结晶度有较大影响，具体表现为分子量降低和结晶度增大。关于结晶结构等对于PTFE摩擦磨损性能的影响研究很多，早在上世纪六十年代，Lontz等<sup>[16]</sup>通过调整冷却速率获得不同结晶度的PTFE材料，测定其磨损率发现，样品的结晶度越小，磨损越小；Toyooka等<sup>[17]</sup>分别考察了冷却速率、结晶情况、抗磨性三者之间的关系，研究发现，磨损与结晶度无关，只随PTFE带晶宽度的增大而增大。胡廷永等<sup>[18]</sup>在研究同种分子量PTFE的结晶结构与抗磨性之间的关系时，也发现PTFE材料随着冷却速率减慢，带晶增宽，结晶度增大，磨损增大。但在研究不同分子量PTFE的结晶度与抗磨性之间的关系时，虽然发现PTFE材料的抗磨性因分子量减小和结晶度增大而有所改善，但看不出明显规律，认为单纯用结晶度或带晶宽度解释PTFE的磨损机理是不适当的，其转移膜的控制因素是分子特征而不是带晶结构。

为进一步揭示辐照环境下PTFE结构变化与摩擦磨损性能之间的相关性，采用M-200环-块接触摩擦磨损试验机对辐照前后PTFE/POB样品进行摩擦学性能表征。由于PTFE耐磨性较差，在相同摩擦测试工况下无法完成与PTFE/POB材料的对比试验，故本文中未对PTFE材料的摩擦磨损性能进行研究。

图6(a)为不同剂量辐照后PTFE/POB材料的摩擦系数变化曲线，可以看出，相比辐照前，辐照后材料的摩擦系数均有不同程度的降低，且随着辐照剂量的增大，PTFE/POB材料的摩擦系数呈现先增大后减小的

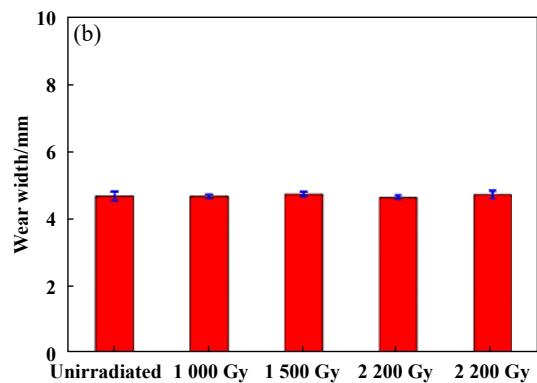
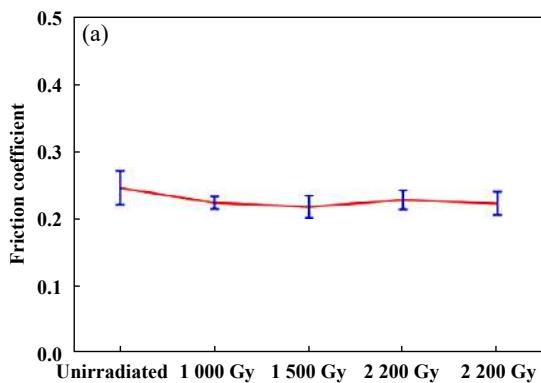


Fig. 6 Friction coefficient (a) and wear width (b) of irradiated PTFE/POB as a function of absorbed dose

图6 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的摩擦磨损性能：(a)摩擦系数；(b)磨痕宽度

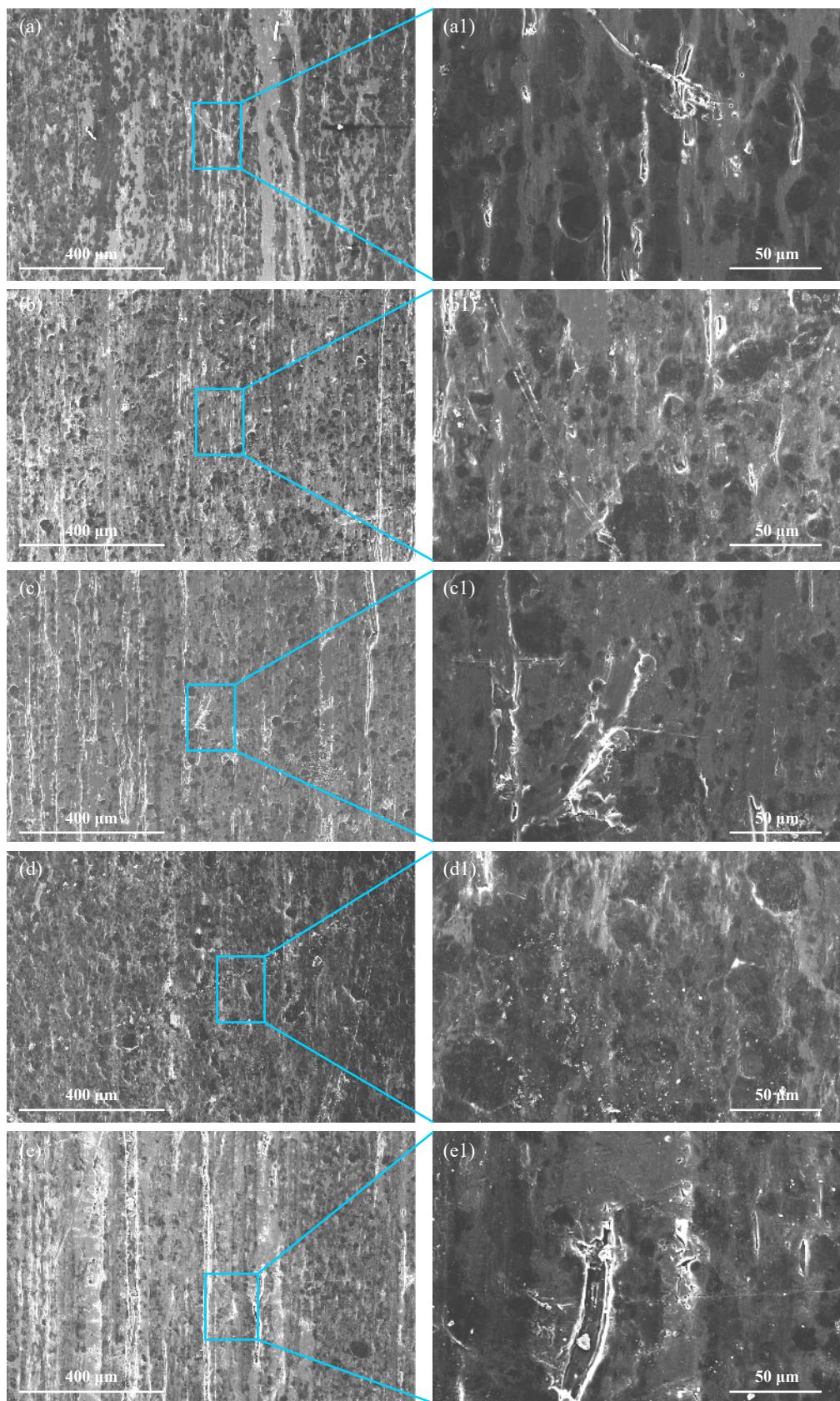


Fig. 7 SEM micrographs of the wear morphology of irradiated PTFE/POB at different dose: (a, a<sub>1</sub>) Unirradiated; (b, b<sub>1</sub>) 1 000 Gy; (c, c<sub>1</sub>) 1 500 Gy; (d, d<sub>1</sub>) 2 200 Gy; (e, e<sub>1</sub>) 3 000 Gy

图 7 不同剂量辐照后PTFE/POB材料的磨损表面形貌的SEM照片:(a, a<sub>1</sub>) Unirradiated; (b, b<sub>1</sub>) 1 000 Gy; (c, c<sub>1</sub>) 1 500 Gy; (d, d<sub>1</sub>) 2 200 Gy; (e, e<sub>1</sub>) 3 000 Gy

变化趋势。根据PTFE结晶结构理论, PTFE为带状多晶聚集体, 主要由结晶薄片与无序非晶区相间组成的带状结晶, 其分子链方向平行于晶片平面。聚合物材料的摩擦系数主要取决于摩擦界面层剪切力, 与分子链间相互作用力密切相关。辐照作用下PTFE分子链被剪断, 分子链间缠绕程度降低, 有效减弱了分子链间的相互作用, 同时结晶度的增大使得结晶区PTFE分子链在剪切作用下更易发生取向, 因而辐照之后的材料摩擦系数明显降低; 然而, 随着辐照剂量的持续增加, PTFE分子链长越来越短, 甚至发生分子链间交联, 无论是新形成结晶区还是原本存在的结晶区, PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小, 晶界或缺陷明显增多, 抗剪切强度逐渐增大, 从而导致摩擦系数轻微增大。

图6(b)为不同剂量辐照之后的PTFE/POB材料磨痕宽度。可以看出, 辐照前后PTFE/POB材料的磨痕宽度并没有发生明显变化, 表明辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著。图7为不同剂量辐照后PTFE/POB材料的磨损表面形貌。可以看出, 辐照前后PTFE/POB材料磨损表面并没有明显区别, 均由“犁沟”和塑性变形区域组成, 说明主要磨损机理为磨粒磨损和黏着磨损。此外, 随着辐照剂量的增大, 材料磨损表面的塑性变形区域面积呈现减小的趋势(图7中黑色部分区域), 而且表现得极不连续。这主要是由于 $\gamma$ 射线辐照后, PTFE/POB材料的结晶度提高, 无定型区域面积减小。因此, 摩擦界面因摩擦热产生的塑性变形难度增大, 降低了界面塑性变形的连续性。

综上所述, PTFE/POB材料的摩擦学性能虽受到辐照作用下PTFE分子量降低、结晶度增大的影响, 但其耐磨性仍主要取决于POB填料, 由于POB自身的抗辐照能力,  $\gamma$ 射线辐照剂量下POB分子结构和性能并没有发生明显变化, 能够提高PTFE材料的承载力和耐磨性, 从而使得PTFE/POB复合材料仍具备辐照前优异的耐磨损能力。

### 3 结论

a. 在1 000~3 000 Gy剂量辐照下, PTFE和POB/PTFE材料的化学组成和热稳定性能并未发生明显变化, 但使得PTFE分子量急剧降低, 形成的小分子链自发地形成结晶相, 导致结晶度增大。相比纯的PTFE材料, POB的加入一定程度上提高了PTFE的抗辐照能力, 延缓了射线辐照下PTFE分子量下降程度和再结晶化能力。

b. 辐照使得PTFE、PTFE/POB的拉伸强度均明显下降。由于POB的加入提高了PTFE材料的抗辐照能力, PTFE的分子量并未随着辐照剂量的增大发生明显的降低, 因而随着辐照剂量的增大, PTFE/POB的拉伸强度降低趋势并不显著, 而逐渐趋于稳定。辐照对于PTFE、PTFE/POB材料的断裂伸长率的影响较为复杂。纯PTFE材料的断裂伸长率随着辐照剂量的增大呈现先升高后降低的趋势, 而PTFE/POB材料的断裂伸长率随着剂量的增大逐渐降低。

c. 相比辐照前, 辐照后材料的摩擦系数均有不同程度的降低, 但随着辐照剂量的增大, PTFE/POB材料的摩擦系数呈现先增大后减小的变化趋势。这主要因为随着辐照剂量的持续增加, PTFE分子链长越来越短, 且PTFE带状结晶尺寸在辐照作用下变得越来越小, 晶界或缺陷明显增多, 抗剪切强度逐渐增大, 从而导致摩擦系数有轻微增大。此外, 辐照对PTFE/POB材料的耐磨性能影响并不显著。

### 参考文献

- [1] Yassien K M, El-Zahhar A A. Investigation on the properties of gamma irradiated of polytetrafluoroethylene fibers[J]. Microscopy Research & Technique, 2019, 82: 2054–2060.
- [2] Fayolle B, Audouin L, Verdu J. Radiation induced embrittlement of PTFE[J]. Polymer, 2003, 44: 2773–2780. doi: [10.1016/S0032-3861\(03\)00116-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00116-2).
- [3] Oshima A, Tabata, Y, Ikeda S, Otsuhata K, Kudoh H, Seguchi T. Radiation induced crosslinking of polytetrafluoroethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1995, 45: 269–273. doi: [10.1016/0969-806X\(94\)E0009-8](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)E0009-8).
- [4] Oshima A, Ikeda S, Katoh E, Tabata Y. Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 62: 39–45. doi: [10.1016/S0969-806X\(01\)00420-0](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00420-0).
- [5] Mohammadian-Kohol M, Asgari M, Shakur H. Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 145: 11–18. doi: [10.1016/j.radphyschem.2017.12.007](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.12.007).
- [6] Briskman B, Tlebaev K. Radiation effects on thermal properties of polymers. II. Polytetrafluoroethylene[J]. High Performance Polymers, 2008, 20: 86–114. doi: [10.1177/0954008307079540](https://doi.org/10.1177/0954008307079540).
- [7] Singh S, Tyagi M, Seshadri G, et al. Effect of gamma radiation on graphite-PTFE dry lubrication system[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 141: 213–219. doi: [10.1016/j.radphyschem.2017.07.011](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.07.011).
- [8] Tang Z, Wang M, Zhao Y, et al. Radiation resistance evaluation of cross-linked polytetrafluoroethylene by the investigation of friction and wear behavior[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011, 80:

- 496–500. doi: [10.1016/j.radphyschem.2010.09.015](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.09.015).
- [9] Chai L Q, Jiang H X, Zhang B B, Qiao L, Wang P, Weng L J. Influence of the gamma irradiation dose on tribological property of polytetrafluoroethylene[J]. *Tribology International*, 2020, 144: 106094. doi: [10.1016/j.triboint.2019.106094](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106094).
- [10] Suwa T, Takehisa M, Machi S J. Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly(tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter[J]. *Applied Polymer Science*, 1973, 17: 3253–3257. doi: [10.1002/app.1973.070171102](https://doi.org/10.1002/app.1973.070171102).
- [11] Huang L, Zhan R, Lu Y. Mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene/nano-SiO<sub>2</sub> composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, 25: 1001–1012. doi: [10.1177/0731684406065131](https://doi.org/10.1177/0731684406065131).
- [12] Fai Lau S, Suzuki H, Wunderlich, B. The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1984, 22: 379–405. doi: [10.1002/pol.1984.180220305](https://doi.org/10.1002/pol.1984.180220305).
- [13] Kennedy M A, Peacock A J, Mandelkern L. Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 5297–5310. doi: [10.1021/ma00097a009](https://doi.org/10.1021/ma00097a009).
- [14] Zhang H F, Yang J, Wang H L, Wang Y X, Yan F Y. Influence of quenching methods on crystallinity, tensile properties and hardness of polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2012, 30: 267–270 (in Chinese) [张海峰, 杨坚, 王鸿灵, 王云霞, 阎逢元. 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, 30: 267–270].
- [15] Qian P J, Li S J. Study on crystalline morphology of polytetrafluoroethylene[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1980, 2: 22–29 (in Chinese) [钱平吉, 李世瑨. 聚四氟乙烯结晶形态的研究[J]. 机械工程材料, 1980, 2: 22–29].
- [16] Lontz J F, Kumnick M G. Wear studies on moldings of polytetrafluoroethylene resin. Considerations of crystallinity and graphite content[J]. *ASLE Transactions*, 1963, 6: 276–285. doi: [10.1080/05698196308972022](https://doi.org/10.1080/05698196308972022).
- [17] Tanaka K, Uchiyama Y, Toyooka S. The mechanism of wear of polytetrafluoroethylene[J]. *Wear*, 1973, 23: 153–172. doi: [10.1016/0043-1648\(73\)90081-1](https://doi.org/10.1016/0043-1648(73)90081-1).
- [18] Hu T Y, Dang H X, Qi S K, Zhao J Z, Ma L, Sun S M. Study on crystal structure and friction resistance of polytetrafluoroethylene[J]. *Lubrication Engineering*, 1979, 3: 8–17 (in Chinese) [胡廷永, 党鸿辛, 齐尚奎, 赵家政, 马励, 孙守镁. 聚四氟乙烯的结晶结构及其抗摩性的研究[J]. 润滑与密封, 1979, 3: 8–17].