

低分子量超细粒度聚四氟乙烯的研究

汤国强

(上海科学技术大学)

关键词: 聚四氟乙烯 辐射降解 低分子量 微粉

聚四氟乙烯(PTFE)具有耐高温(可在260°C长期使用)、耐化学腐蚀、不受频率和环境影响的电气绝缘性、滑动摩擦系数低至0.04的自润滑性、特殊的不粘性等优点。低分子量超细粒度PTFE(PTFE超细粉)是七十年代开始工业化的PTFE后起的品级^[1]。它除保持了PTFE的主要优点外,还具有易分散、不凝集的特点。用作油的添加剂,制备耐高低、温耐腐蚀的润滑脂,使用于飞机、导弹、火箭;用作塑料、橡胶的填充剂,提高制品耐腐蚀、耐磨的能力;用作金属摩擦消除剂;用作涂料添加剂,改进涂层的自润滑,耐焦化的能力;也可作为固体润滑剂加以使用^[2,3,4]。

本研究采用辐射降解的工艺流程。采用制备方便、价格较低的悬浮PTFE为原料,辐射源用电子加速器,利于连续化工业生产。本研究探求了辐照条件与产物分子量、粒径及其分布、熔点、表观密度、机械性能等方面的关系。产品以不同粒径的细微粉和悬浮液两种形式提供,用于化学、纺织、机械等工业。

一、实验部分

1. 原料: 悬浮PTFE(上海市有机氟材料研究所生产)。
2. 辐射源: 电子静电加速器。能量1.5MeV, 电子束流为75 μ A。
3. 辐照方式: 物料厚度<6mm,在空气中于来回移动的辐照床上辐照。
4. 粒度及其分布: 由上海计量局测试技术研究所用东德Epquant定量金相分析仪测定。
5. 分子量和熔点: 用上海天平仪器厂COR-1型差动热分析仪测定。分子量用DSC法测定PTFE的结晶热 ΔH_c ,以 α -Al₂O₃作参比物,由 $\bar{M}_n = 2.1 \times 10^{10} \times \Delta H_c^{-5.16}$ 的公式求得。
6. 表观密度: 按ASTM D1457法测定。
7. 机械性能: 按ASTM D638法测定。

二、实验结果与讨论

1. 分子量 悬浮PTFE的分子量在 $10^6 \sim 10^7$ 。PTFE是辐射敏感型的高分子材料。从图1可见:分子量随辐照剂量的增加而急剧下降,总剂量 $>2 \times 10^6$ rad,分子量继续降低的趋势甚微。从分子量而言,辐照剂量似乎无需加大。但为了使产物的可分散性程度尽可能提高,粒径进一步减小,辐照剂量一般以大于 5×10^6 rad为宜。

2. 粒径及其分布 粒径是PTFE超细粉的重要性能指标,与应用密切相关。表1列举了在不同剂量下,产物的平均粒径。

电子加速器所产生的电子束穿透能力较弱,辐解物的粒径分布引人注目。探讨了未见文

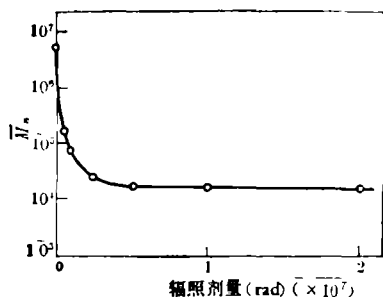


图1 辐照剂量~数均分子量的关系

表1 辐照剂量与平均粒径的关系

辐照剂量 (rad)	5×10^5	5×10^6	1×10^7	$(2 \sim 3) \times 10^7$ 再机械粉碎
平均粒径 (μm)	50	<30	10~20	<5

缓慢。PTFE在辐照了 $3 \times 10^7 \text{ rad}$ 后, 分子量 $< 3 \times 10^4$, 熔点仍大于 310°C , 熔点下降率 $< 5\%$, 依然保持着良好的耐高温性能。这是 PTFE 超细粉的一个宝贵性能。

4. 表观密度 测定了经 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^7 \text{ rad}$ 剂量辐照的 PTFE 的表观密度, 结果见图4。随着辐照剂量的增加, 表观密度逐步增大。当辐照剂量达到 $1 \times 10^7 \text{ rad}$, 表观密度基本恒定。

5. 机械性能 图5再一次表明PTFE是辐照降解型的高分子材料。辐照剂量稍有增加, PTFE 的机械性能显著剧降。当辐照剂量仅为 $1 \times 10^6 \text{ rad}$, 机械性能趋于恒定。因此, PTFE 超细粉一般不宜用作骨架材料, 而应作为改性添加剂予以使用。

表2 PTFE 辐射降解物的粒径定量分级(%)

分 级 号	1	2	3	4	5	6	平均粒径
分级尺寸 (μm)	1~2.8	2.8~4.0	4.0~5.6	5.6~8.0	8.0~11.3	11.3~16.0	(μm)
项 目	Ni	13.4	57.0	24.2	4.6	0.7	0.1
	ΣNi	13.4	70.4	94.6	99.2	99.9	100

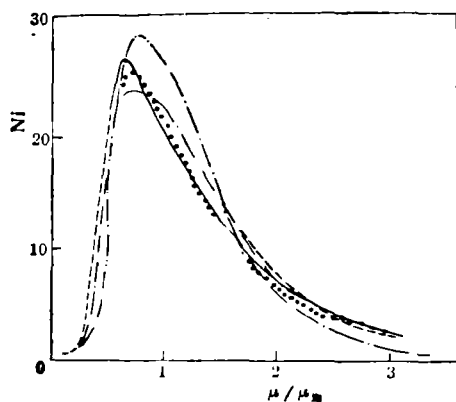


图2 PTFE超细粉粒径分布曲线

----- 1.5×10^5 ———— 5×10^5 — · — 1×10^6
 - - - 5×10^6 1×10^7

献报道的粒径分布。从表2可见: 平均粒径与国外产品相仿, 粒径分布比较均匀。从而说明物料厚度 $< 6 \text{ mm}$ 的选择是合适的。

我们进一步探讨了辐照剂量在 $1.5 \sim 100 \times 10^5 \text{ rad}$ 范围的粒径分布。图2示出的五条粒径分布曲线形状相似。最大分级百分数都出现在小于平均粒径时。即在辐照强度和物料厚度相同时, 辐照总剂量只影响粒径大小, 而不影响粒径分布。

3. 熔点 熔点是高分子的重要性能指标。图3中的辐照剂量 $< 2 \times 10^6 \text{ rad}$, 因分子量急剧下降, 熔点随之剧降。当辐照剂量 $> 2 \times 10^6 \text{ rad}$, 分子量下降缓慢, 熔点也随之下降

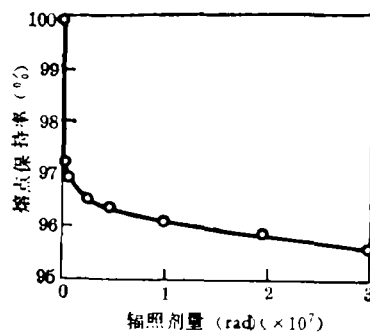


图3 辐照剂量与熔点保持率的关系

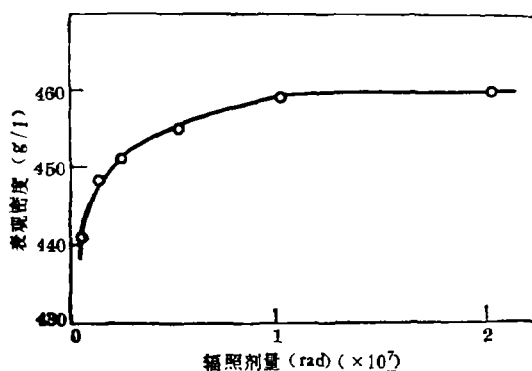


图4 辐照剂量与表观密度的关系

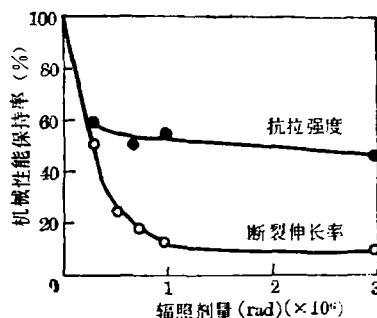


图5 辐照剂量与机械性能保持率的关系

6. PTFE超细粉的应用 本研究的产品,作为固体润滑剂,灌装了我国第一批PTFE自喷射罐;作为油的添加剂,制备了滴点 $>250^{\circ}\text{C}$ 的耐高温耐腐蚀润滑脂;作为橡胶填充剂,用于制备纺织牵伸胶圈,显著提高了耐磨和耐腐蚀性能,已用于生产3年^[6,7]。

三、结 论

1. 悬浮PTFE为原料,用电子加速器进行辐射降解,制备了低分子量($<3 \times 10^4$)超细粒度($<5\mu\text{m}$)的聚四氟乙烯。

2. 在束流为 $75\mu\text{A}$ 、辐照物厚度 $<6\text{mm}$ 、辐照总剂量为 $5\sim 30 \times 10^6\text{rad}$ 时制备PTFE超细粉是合适的。

参 考 文 献

- [1] 町 末男,石油と石油化学, 20, 1, 61(1976).
- [2] F. Messina, U. S. Patent, 3262879.
- [3] 麓省三,日本公开特许公报, 51-41085.
- [4] プラスチックス, 26, 12, 82(1975).
- [5] 荻原幸,日本原子力学会志, 15, 11, 771(1973).
- [6] 汤国强,全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编,第1版,上海科技出版社,1983年,第98页.
- [7] 汤国强,纺织器材, 51, 5, 1(1982).

(1984年3月19日收到)

(上接第43页)

与金相法结果基本一致,而很薄的金镀层厚度有的则差别很大,这主要是由金相法本身的局限性造成的。

参 考 文 献

- [1] H. Etel et al., X-Ray Spectrometry, 3, 176 (1974).
- [2] S. G. Snow, Y-DA-6629, 1976.
- [3] D. Laguitton, X-Ray Spectrometry, 6, 187(1977).
- [4] T. Paradellis, Nucl. Instr. Meth., 140, 205(1977).
- [5] 乐安全等,核技术, 4, 1(1982).
- [6] R. J. Russell, BDX-613-1632 (Rev), 1977.
- [7] S. Sterlinski., Anal. Chem., 42, 151 (1970).
- [8] E. Storm and H. I. Israel, Nucl. Data Tables, A7, 580(1970).

(1984年8月9日收到)

A new method for determination of trace amount thorium—spectrophotometric determination of thorium in aqueous phase by chlorophosphonazo-mA

Xia Yuanxian Qian Hesheng

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

In this paper the spectrophotometric method for determination of trace amount of thorium in weak acidic medium by chlorophosphonazo-mA is described. The composition of the complex was estimated to be 1:4 by slope ratio method. The apparent molar absorption of thorium at 675 nm is 9.2×10^4 . Beer's law is obeyed for 0—12.0 μ g of thorium in 10ml solution. The coefficient of variation for thorium is 0.88%. The method has been applied to the determination of trace amounts of thorium in the extraction process of thorium.

Keywords: developing agent chlorophosphonazo-mA
spectrophotometric determination thorium

Study on low molecular weight PTFE fine powder

Tang Guoqiang

(Shanghai University of Science and Technology)

The process prepared by us for producing low-molecular weight PTFE fine powder is characterized by that the suspended PTFE is radiation-degraded with an electron accelerator. The average particle of radiation degraded product may be less than 5 μ m in diameter with its molecular weight below 30000 and the melting point above 300°C. We also studied the dependance of molecular weight, grain diameter, melting point, density and mechanical properties on radiation conditions. The products are used as plastic and rubber filler, oil densified agent and lubricant. The products owing to their best quality have been widely used in industries such as chemistry, textile and machinery and won good appreciation.

Keywords: polytetrafluoroethylene radiation degradation
low-molecular weight fine powder