

微动摩擦对聚合物自由体积的影响*

王宝义 马创新 魏 龙** 王天民

(中国科学院高能物理研究所, 核分析技术开放研究实验室 北京 100080)

阎逢元 李 飞 周惠娣

(中国科学院化学物理研究所固体润滑开放实验室 兰州 730000)

摘要 采用正电子湮没方法对聚四氟乙烯、尼龙以及聚对苯二甲酸丁二醇酯材料微动摩擦后自由体积缺陷的变化规律进行了研究, 结果表明, 微动摩擦造成了材料内部平均自由体积尺寸增大, 导致了材料的磨损及失效。

关键词 正电子湮没, 聚合物, 微动摩擦, 自由体积

中图分类号 O571.23, O631.1~1

了解材料的磨损机理, 无论在基础研究还是应用研究的角度上, 对摩擦材料都是十分重要的。聚合物是一类有别于无机材料和金属材料的重要材料, 在摩擦学的基础研究及应用领域起着越来越重要的作用。

从聚合物微观结构特性来看, 分子链段之间存在着尺寸各异的孔洞和空穴, 称为自由体积孔洞。它包括具有原子尺寸的孔穴和原子无规堆砌产生的缺陷等。这种自由体积为原子或分子的运动提供了活动空间, 所以自由体积的大小、浓度和尺寸分布等性质是原子和分子输运性质的决定性因素。

正电子湮没技术是表征聚合物微观缺陷-自由体积的尺寸和浓度的灵敏探针, 近些年来已在研究结晶聚合物结构与宏观性能关系方面做了很多工作。研究表明, 聚合物及其复合材料的机械性能、热学性能、结构相变等均可通过其自由体积孔穴的变化表现出来^[1-3], 说明聚合物的微观缺陷是影响其宏观性能的主要因素。

本文介绍了聚四氟乙烯(PTFE)、尼龙11和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)在微动摩擦条件下摩擦过程对其微观自由体积缺陷的变化规律, 从自由体积理论分析讨论了聚合物微动摩擦学机理, 并试图探索宏观性能与微观结构之间存在的内在联系。

1 实验方法

PTFE粉为济南化工厂产品, 分子量为 2.5×10^7 , 所用PTFE粉末均通过90目筛子。采用冷压-自由热烧结工艺制备PTFE。预压成型压力为50MPa, 保压时间为1min, 并在空气气氛下烧结, 325℃保温1h、升温至375℃保温3h, 室温下自由冷却。PBT是注射成型的产品, 尼龙11是挤出成型的产品。所有样品加工成适合于摩擦实验机和正电子湮没测量使

* 中国科学院九五重点课题(KJ952-S1-416)和国家自然科学基金资助(19805010)

** 通讯联系人

收稿日期: 2000-01-07

用,规格为 $\phi 13\text{mm} \times 8\text{mm}$ 。

微动摩擦采用盘-盘接触方式,金属盘(GCr15)直径20mm,摩擦试验机为德国Optimol公司SRV型摩擦试验机。摩擦在室温下进行,微动摩擦振幅为0.05mm,频率为100Hz,负载为400N。

正电子湮没寿命测量采用 BaF_2 探头组成的快-慢符合正电子湮没谱仪,正电子源为0.6MBq ^{22}Na 源,谱仪的分辨率(FWHM)为220ps,每个谱总计数均大于 10^6 ,用PATFIT-88计算机解谱程序对正电子寿命谱进行四寿命拟合。正电子湮没多普勒展宽谱仪是EG&G ORTEC公司生产的高纯锗(HPGe)探头 γ 能谱系统,多普勒展宽谱用线性参数S表征。在正电子实验参数测量的过程中,室温保持恒定。

2 结果和讨论

聚四氟乙烯(PTFE)作为一种重要的聚合物材料,具有优异的自润滑性、高柔韧性和极高的化学稳定性,在摩擦学研究领域内获得了广泛的应用^[1]。

图1为纯PTFE在不同的微动摩擦距离下,第三寿命值(τ_3)和第四寿命值(τ_4)摩擦前后的变化与摩擦距离(d)的变化关系。一般认为,第三寿命反映了聚合物的非晶-结晶界面区内的自由体积缺陷的信息,第四寿命则反映了非晶区内自由体积的信息^[3]。寿命值的大小反映了自由体积的平均尺寸的大小,强度则表示相应的自由体积的浓度。

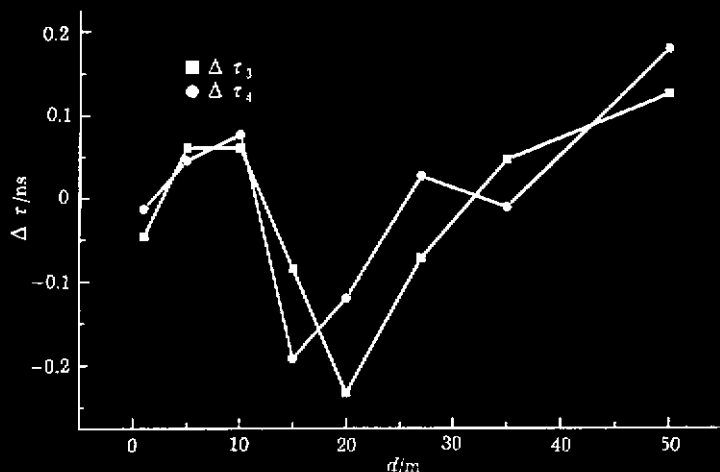


图1 PTFE的寿命值改变与摩擦距离的关系

Fig.1 The relationship between the lifetime of PTFE and the fretting distance

由图1可以看到,随着摩擦距离的逐渐增大,界面区和非晶区的自由体积有相同的变化规律,即自由体积先有一个增大的过程,接着减小,随后呈线性增大的趋势。

在摩擦开始阶段,由于负载的施加,使PTFE在压力的作用下发生形变,在微观结构上表现为分子链段之间存在的自由体积被机械压缩变小,微动摩擦作用下分子链作周期性的摆动,分子链的运动使得在压力作用下相邻很近的自由体积发生连通,表现为孔穴尺寸的增大。另外,在这个阶段,由于两个面配合性较差,对偶表面的微凸体相互接触局部应力很大,高的应力会使表面分子链发生断裂,导致自由体积增大。

摩擦距离增大,作用在样品上的时间变长,分子链的运动加剧,而分子链运动的空间是

靠自由体积提供的, 分子链的运动占据了自由体积, 导致了自由体积尺寸在这段摩擦过程中变小。随着摩擦作用时间的进一步增加, 分子链的运动由于自由体积的变小而受到阻碍, 这就要求非晶区和界面区能够提供较大的空间来适应在摩擦力作用下使分子链运动的影响。实验结果也表明在长距离摩擦时, 自由体积尺寸逐渐增大。文献[4]认为, 在微动摩擦条件下, PTFE界面区的自由体积的变化是通过自由体积之间的连通和分离来实现的。在摩擦距离进一步增大的过程中, 界面区的自由体积发生了连通和分离, 而在非晶区内除了由于自由体积的连通导致了尺寸的增大外, 部分分子链段由于摩擦的作用使得过度扭曲而发生断裂, 也导致了自由体积尺寸的增大。

为了寻找聚合物材料微动磨损性能随摩擦周期变化的规律, 我们研究了耐磨性能较好的尼龙11和PBT材料。

图2给出了尼龙样品的测量结果。从图2可以看到, 界面区和非晶区内的自由体积在微动摩擦过程中的变化与PTFE变化规律相同, 但在不同的摩擦阶段, 过程进行的快慢有所区别。这是由于尼龙材料硬度比PTFE材料要高, 而且材料内部分子链的排列相对于PTFE较为混乱, 影响了分子链的运动, 微动摩擦作用下经历了较长的磨合过程。

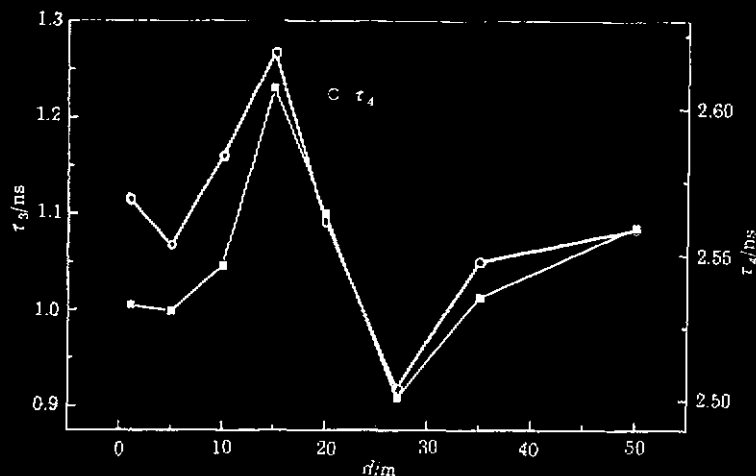


图2 尼龙样品寿命值与摩擦距离的关系

Fig.2 The relationship between the lifetime of nylon specimen and the fretting distance

从PBT样品摩擦后测量结果来看(图3), 在摩擦过程的开始阶段, τ_3 呈逐渐下降的趋势, 随着摩擦周期的进一步增加, τ_3 变大并逐步达到一个稳定值, 但其寿命值的改变量很小(约100ps), 并且第三寿命的相对强度(I_3)基本保持不变。由寿命值和强度的变化可以得出微动摩擦对PBT样品微观结构影响不大, 自由体积的大小和浓度均没有发生很大的改变, 由此也说明了PBT材料有较好的抗磨损性能。

在聚合物材料中存在一些微裂纹称为“银纹”, 银纹起源于局部应力集中的表面或次表面层, 然后逐渐向内部扩展, 其最大的危害在于它常成为应力集中区域, 容易迅速扩大, 以至开裂、使材料失效^[5]。根据银纹产生的特征, 银纹起源于聚合物本身的10nm以下的孔穴, 在外应力的作用下发生连通, 从而导致大裂纹的出现。而纳米以下的孔穴, 在聚合物中表现为自由体积孔洞, 它是聚合物大分子链段运动所需的空间, 自由体积孔洞的分布变化在于抵御外力的作用。因此, 从其特性上讲, 自由体积孔洞的连通是“银纹”产生的根源。从

微动磨损后聚合物样品断面损伤照片可以看到,在距离表面约200—500 μm 深度区间,是微动摩擦作用下的疲劳点,在摩擦力的作用下,周围的材料以该点为中心作微小的周期摆动,而该疲劳点则是材料微动损伤最严重的区域,研究表明在这个区域有粗大裂纹的产生,而在表面层则看不到明显的裂纹^[6]。我们知道,对于有机材料而言,正电子的平均注入深度约为100—500 μm ^[7],所以正电子湮没技术在研究聚合物在微动摩擦下疲劳点区域裂纹产生机制方面是一种有效而实用的手段。

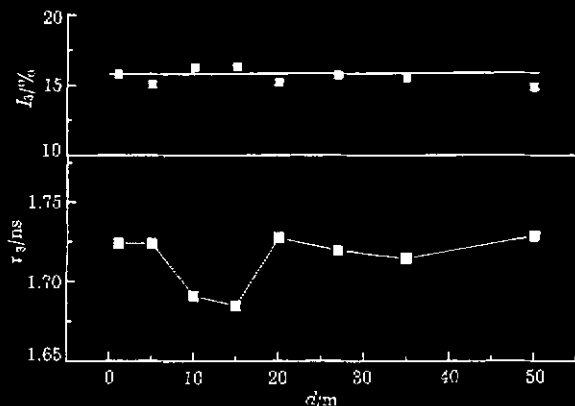


图3 PBT样品寿命值与摩擦距离的关系

Fig.3 The relationship between the lifetime of PBT and the fretting distance

由以上的实验结果可知,微动摩擦造成了PTFE、尼龙和PBT材料界面区和非晶区内的自由体积的增大,自由体积增大的最终结果就会导致裂纹的产生。大的自由体积是裂纹产生、扩展的基础,是典型的材料疲劳的表现。材料从疲劳界面上的脱落是其磨损的主要原因。大量的孔洞缺陷的存在使材料在摩擦条件下产生裂纹的机会增大,在外力作用下会使裂纹进一步扩展甚至开裂,降低了材料的抗微动磨损性能。所以有效的阻止微观缺陷自由体积的连通增大对提高聚合物材料抗微动磨损性能有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 WANG Cailin, WANG Bo, LI Shiqing. *J Phys: Condens Matter*, 1993, 5:7515-7520
- 2 Wunderlich B, Kreitmeyer S N. *MRS Bull.* 1995, 20(9):17-22
- 3 LI Guizhi, SHI Lianghe, YE Meiling. *Macromol Bull (in Chinese)*, 1995, 2:79-85; 1995, 3:152-158
- 4 YAN Fengyuan, XUE Qunji, WANG Wenhua. *Chin Sci Bull*, 1997, 42(13):1079-1081
- 5 ZHENG Linqing. *Principium of tribology (in Chinese)*. Beijing: Advanced Education Publishing Company, 1994
- 6 YAN Fengyuan. *Dissertation of the institute of Chemistry and Physics of CAS (in Chinese)*, 1997
- 7 Brandt W. *Phys Rev B*, 1973, 8:4125-4133

The influence on free volume of polymer by fretting

WANG Baoyi MA Chuangxin WEI Long WANG Tianmin

*(Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics,
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)*

YAN Fengyuan LI Fei ZHOU Huidi

*(Laboratory of Solid Lubrication, Institute of Chemical Physics,
the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)*

Abstract

In this article, positron annihilation technique was used to study the free volume of PTFE, nylon and PBT after fretting, the result indicated that fretting caused the size of average free volume to increase and made polymer wear out and invalid.

Key words Positron Annihilation, Polymer, Fretting, Free volume

CLC O571.23, O631.1⁺1