

增强氟塑料干法制备工艺研究

白龙腾, 姜 潮

(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 对生产增强氟塑料的原材料 P202 和 FR104 两种聚四氟乙烯树脂性能进行了对比, 采用“干法”制备工艺并对工艺参数进行改进, 生产出 FS-20d 和 FS-35d 增强氟塑料。生产制品测试结果表明: “干法”制备工艺配方稳定、生产工艺稳定, 制品的耐磨性能、耐高温性能、致密性、均匀性和相分散性均优于“湿法”制备工艺制品。

关键词: 增强氟塑料; 制备工艺; 干法; 湿法; 试验验证

中图分类号: V434-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2012) 06-0052-07

Study on “dry process” to prepare reinforced fluoro plastic

BAI Long-teng, JIANG Chao

(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The properties of two kinds of polytetrafluoroethylene resins (P202 and FR104) for preparing the reinforced fluoro plastic were compared. The “dry process” to prepare the reinforced fluoro plastic was chosen to improve the process parameters, and adopted to produce two new kinds of reinforced fluoro plastic (FS-20d, FS-35d). The test results of the final products indicate that the preparation process formula and production process of “dry process” are stable, and the wear-resisting property, high temperature resistance, compactness, uniformity and phase dispersion of the new products prepared with “dry process” are better than the products yield by “wet process”.

Keywords: reinforced fluoro plastic; preparation process; dry process; wet process; experimental verification

0 引言

某些塑料零件采用增强氟塑料 FS-20 和 FS-35 (以下简称增强氟塑料) 两种材料生产, 两种

材料均由聚四氟乙烯分散液 P202 (分散液, 湿态, 以下简称 P202) 与石墨按不同比例混合制备。生产 P202 的厂家因各种原因停产, 在此背景下, 开展了用悬浮聚四氟乙烯树脂 FR104 (粉料, 干态, 以下简称 FR104) “干法”制备增强

收稿日期: 2011-09-13; 修回日期: 2011-10-28

基金项目: 中国航天科技集团公司支撑项目 (2009JY07)

作者简介: 白龙腾 (1984—), 男, 工程师, 研究领域为高分子材料及陶瓷基复合材料

氟塑料，代替 P202 “湿法” 制备增强氟塑料的研究。

“湿法” 混料是指将 P202 悬浮液与加水搅拌的石墨粉按比例混合，经过搅拌混合后沉聚和过滤得到固态混合物再烘干后使用的工艺过程，其工艺特点是工艺过程复杂，生产周期长，但易混料均匀。“干法” 混料是指将 FR104 粉料与石墨粉料烘干后按比例混合及搅拌后使用的工艺过程，工艺特点是生产周期短、工艺简单但不容易混料均匀。

1 原材料性能对比

P202 和 FR104 均由四氟乙烯聚合而成，主要区别是聚合方法不同。P202 采用分散法聚合而成，FR104 采用悬浮法聚合而成，制备过程的反应式均为 $nCF_2=CF_2 \rightarrow \text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$ ，合成产物为同种材料，材料的特性如拉伸强度、断裂伸长率等指标基本相同，见表 1。

表 1 P202 和 FR104 材料性能对比
Tab. 1 Properties comparison of P202 and FR104

项 目	材 料	
	P202	FR104
外 观	均匀的白色乳液	均匀的白色粉体
拉伸强度/MPa	≥27.4	30.0
断裂伸长率/%	≥300	300

2 干法制备工艺研究

为了将使用干法制备的材料与使用湿法制备的材料进行区分，将干法制备的材料牌号定为 FS-20d 和 FS-35d，对干法制备工艺主要进行了制备增强氟塑料的配方研究和生产工艺研究。

2.1 配方

干法混料研究时采用同一批 FR104 与石墨分别按不同比例混合，确定了 FS-20d 的配方为 FR104:石墨=100:20；FS-35d 的配方为 FR104:石墨=100:35，并分别进行性能测试，结果见表 2。

表 2 FS-20d 和 FS-35d 配方及性能
Tab. 2 Formulas and properties of FS-20d and FS-35d

配方代号	比例 FR104:石墨	拉伸强 度/MPa	断裂伸长 率/%	线胀系数 K ⁻¹ (24~50 ℃)	四氧化二氮中浸 泡 24 h(室温)后 质量变化/%	偏二甲肼中浸泡 24 h(室温)后质 量变化/%
FS-20d	100:20	18.4	213	1.06×10 ⁻⁴	1.521	0.031
FS-20 指标		≥14.7	≥100	≤296×10 ⁻⁵	≤3	≤0.2
FS-35d	100:35	14.8	61	1.00×10 ⁻⁴	1.34	0.04
FS-35 指标		≥11.8	≥40	≤296×10 ⁻⁵	<5	≤0.3

结果显示材料 FS-20d 和 FS-35d 的性能参数满足规定的指标条件，配方合适。

2.2 生产工艺

确定了干法制备的配方后，对增强氟塑料的生产工艺进行了研究。主要包括两个方面：①混料工艺研究；②用于性能测试试样的冷压烧结工艺研究。

2.2.1 混料工艺

FS-20d 和 FS-35d 粉料采用干法制备，与湿

法制备不同，经过大量工艺摸索和工艺参数改进，确定了 FS-20d 和 FS-35d 的小批量和大批量混料制备工艺，混料控制参数及工艺结果见表 3。

2.2.2 冷压烧结工艺

由于 FS-20d 和 FS-35d 中的氟塑料 FR104 与 FS-20 和 FS-35 中的 P202 为同种材料，且配方比例相同，压制试样用原材料的状态也相同。因此分析认为 FS-20d 和 FS-35d 试样的冷压烧结工艺可以沿用 FS-20 和 FS-35 的冷压烧结工艺。

3.3 使用性能

FS-20 主要用于密封圈、密封碗等密封零件的生产, 这些零件的用途是隔绝燃料泵腔的偏二甲肼介质和涡轮泵腔的氧化剂和燃料燃烧后的高温气体, 因此要求其在保持密封良好的前提下, 具有良好的耐温性能和耐磨性能。

FS-35 用于氧/燃氟四片零件的生产。氧/燃

氟四片加工装配成密封环后使用, 其工作原理是: 氧/燃泵后密封环是利用流体流经一系列节流间隙与膨胀空室组成的通道, 使工作介质产生节流效应, 为了增强介质从高压腔流向低压腔中的阻力系数, 减少泄漏, 提高泵的效率, 以限制泄漏的非接触动密封, 要求其具有良好的耐磨性能。FS-20 和 FS-35 的零件工况见表 5。

表 5 FS-20 和 FS-35 材料零件工况
Tab. 5 Working condition of FS-20 and FS-35 parts

材料牌号	零件名称	环境温度/℃	工作时间/s	工作压力/MPa	工作介质	转速/rpm
FS-20	密封圈	350~450	170	0.5	偏二甲肼	10 500
	密封碗		300	0.5		24 000
FS-35	氧/燃氟四片	常温	170 300	10~13	偏二甲肼/N ₂ O ₄	12 000

3.3.1 FS-20d 及 FS-20 的耐温和耐磨性能

选择 2 批 FS-20d 和 2 批 FS-20 材料进行材料耐温及耐磨性能对比研究。

由于试验条件有限, 耐温性能仅选择拉伸强度、断裂伸长率和邵氏硬度 3 种主要的性能进行

耐高温试验, 结果见表 6。

由表 6 可见, FS-20d 和 FS-20 材料具有较好的耐温性能, 但 FS-20 性能下降幅度比 FS-20d 下降幅度大, 说明 FS-20d 耐高温性能优于 FS-20。

表 6 FS-20d 及 FS-20 耐高温试验结果
Tab. 6 High temperature resistance of FS-20d and FS-20

材料牌号及批次		试前			350 ℃×30 min 试后		
		拉伸强度 /MPa	断裂 伸长率/%	硬度 邵氏 D/度	拉伸强度 /MPa	断裂 伸长率/%	硬度 邵氏 D/度
FS-20d	2008-0-3710	19.6	261	63~64	19.0	236	40~49
	2008-0-3742	18.4	213	63~65	17.8	202	45~47
FS-20	FS-20-020921	18.5	286	64~65	17.8	253	43~44
	FS-20-020922	17.0	284	64~65	17.0	256	44~46

为模拟材料应用的实际工况, 采用磨耗试验机进行耐磨试验, 其工作原理为: 在一定载荷下, 将磨耗试样与对磨试样相对旋转对磨, 测量磨耗前后试样的重量和磨损位置尺寸, 确定耐磨性能。试验条件为: 转速 850 rad/min (设备最大转速); 载荷 110 N (密封圈实际工作最大压力 0.5 MPa 换算而得); 时间 1 200 s; 温度 21~60 ℃,

220 ℃; 磨耗材料 FS-20 和 FS-20d, 均为 3 批料, 每批 2 组试样 (低温与高温); 对磨材料为 1Cr11Ni2Wu2MoV (发动机与密封圈、密封碗接触转轴材料)。磨耗试验结果见表 7。

由表 7 材料磨损部位的高度 Δh 和磨损质量 Δm 对比可见, 在常温和高温条件下, FS-20d 材料的耐磨性能略优于 FS-20 材料。

表 7 FS-20d 和 FS-20 材料耐磨性能
Tab. 7 Anti-abrasion performance of FS-20d and FS-20

材料牌号	材料批次	试验前厚度 h_1/mm	试验后厚度 h_2/mm	$\Delta h/\text{mm}$	试验前质量 m_1/g	试验后质量 m_2/g	$\Delta m/\text{g}$	试验温度/ $^{\circ}\text{C}$
FS-20d	3742	3.00~3.02	2.98~3.01	0.01~0.02	9.28	0.01	0.01	46.1~51.6
	3742	2.93~2.98	2.93~2.96	0~0.02	9.14	0.01	0.01	220.1~220.9
	2074	3.01~3.05	2.96~2.99	0.05~0.06	9.26	0.04	0.04	47.2~53.5
	2074	2.98~3.02	2.97~3.02	0~0.01	9.22	0.01	0.01	217.9~220.1
	3710	3.00~3.05	2.97~3.00	0.03~0.05	9.29	0.02	0.02	45.5~58.0
	3710	3.02~3.05	2.98~3.03	0.02~0.04	9.28	0.02	0.02	221.3~220.9
FS-20	421-84	2.91~2.92	2.86~2.88	0.04~0.05	9.05	9.02	0.03	43.8~48.9
	421-84	2.94~2.97	2.93~2.96	0.01	9.19	9.17	0.02	220.2~220.5
	430-040520	2.91~2.97	2.90~2.93	0.01~0.04	9.11	9.08	0.03	47.0~50.3
	430-040520	2.91~2.97	2.78~2.82	0.13~0.15	9.11	9.00	0.11	220.0~220.7
	295-020924	2.94~2.97	2.91~2.96	0.01~0.03	9.16	9.14	0.02	39.2~50.9
	295-020924	2.95~3.02	2.90~2.95	0.05~0.07	9.24	9.18	0.06	220~220.4

由对比试验结果可知, FS-20d 在实际使用方面其耐高温性能和耐磨性能均能够满足使用要求, 且性能较 FS-20 有所提高。

3.3.2 FS-35d 及 FS-35 的耐磨性能

FS-35d 及 FS-35 的耐磨性能同样采用了磨耗试验机进行模拟实验并对试验结果进行对比研究。试验条件为: 转速 850 rad/min (设备最大转速); 载荷 110 N (密封圈实际工作最大压力

0.5 MPa 换算而得); 时间 1 200 s; 温度 21~60 $^{\circ}\text{C}$; 磨耗材料为: 3 批料 FS-35 且每批 1 组试样, 3 批料 FS-35d 且每批 1 组试样; 对磨材料为 1Cr11Ni2Wu2MoV (发动机与氟四片接触转轴材料)。磨耗试验结果见表 8。

由表 8 材料磨损部位的高度 Δh 和磨损质量 Δm 对比可见, 在常温条件下, FS-35d 材料耐磨性能略优于 FS-35 材料耐磨性。

表 8 FS-35 和 FS-35d 材料耐磨性能
Tab. 8 Anti-abrasion performance of FS-35 and FS-35d

材料牌号	材料批次	试验前厚度 h_1/mm	试验后厚度 h_2/mm	$\Delta h/\text{mm}$	试验前 质量 m_1/g	试验后 质量 m_2/g	$\Delta m/\text{g}$	试验 温度/ $^{\circ}\text{C}$
FS-35d	3752	2.97~3.00	2.97~2.98	0.01~0.02	9.15	9.14	0.01	49.1~61.7
	3982	2.98~3.03	2.98~3.01	0.01~0.02	9.29	9.28	0.01	47.8~62.3
	3710	2.93~2.98	2.93~2.97	0~0.01	9.14	9.13	0.01	48.9~63.2
FS-35	341-85	3.05~3.09	3.03~3.06	0.02~0.03	9.41	9.40	0.01	43.5~60.6
	208-39	2.98~3.04	2.98~3.02	0.01~0.02	9.27	9.25	0.02	47.5~58.5
	209-40	2.97~3.02	2.97~2.99	0.01~0.03	9.23	9.21	0.02	32.0~52.2

由对比试验结果可知, FS-35d 在实际使用方面其耐磨耗性能能够满足使用要求, 且性能较 FS-35 有所提高。

4 结论

1) 采用干法混料工艺并对工艺参数进行改进, 使用干态聚四氟乙烯树脂 FR104 能够生产出满足使用需要的 FS-20d 和 FS-35d 增强氟塑料。

2) FS-20d 和 FS-35d 的配方和工艺性能稳定, 材料的耐磨性能、耐高温性能、致密性、均匀性和相分散性略优于 FS-20 和 FS-35 的性能。

参考文献:

- [1] 赵德仁, 张慰盛. 高聚合物合成工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [2] 中国科学院兰州化学物理研究所. 填充聚四氟乙烯塑料的模压成型工艺[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1976.
- [3] 黄锐. 塑料成型工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [4] 龚云表, 石安富. 合成树脂与塑料手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994.
- [5] 陈风波, 王立峰. 运载火箭用典型低温密封材料[J]. 宇航材料工艺, 2009 (3): 15-18.
- [6] 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993.
- [7] 周维祥, 吴述扬, 郑道德, 等. 塑料测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

(编辑: 陈红霞)

(上接第 7 页)

数据测量和传输的实时性也满足系统仿真的实时性要求。

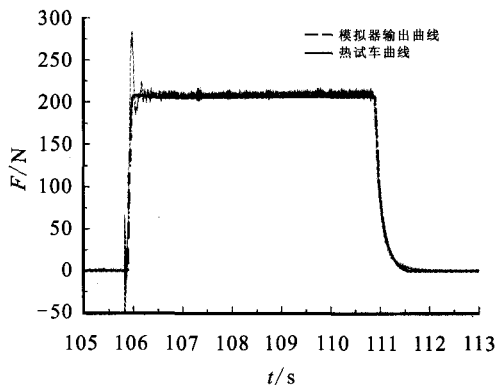


图 5 推力曲线

Fig. 5 Thrust curve

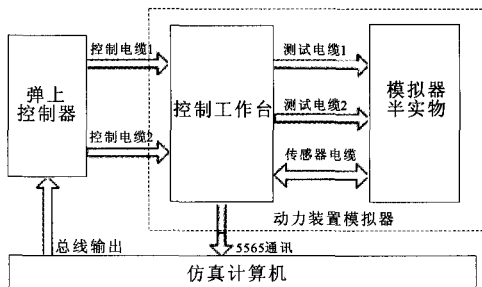


图 6 模飞联试系统图

Fig. 6 Diagram of mode fly co-test system

5 结论

基于冷气模拟推力室和嵌入式实时操作系统的姿控动力装置仿真模拟器, 已成功应用到某型号导弹的研制过程中, 模拟飞行仿真试验证明, 该系统功能稳定, 实时性高。仿真数据和实际工作数据对比发现, 整个半物理仿真系统能有效模拟姿控动力装置在实际条件下的工作特性。

参考文献:

- [1] 章本立. 液体火箭发动机设计[M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- [2] 郭锁凤. 先进飞行控制系统[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [3] 刘和平, 王贵, 刘平, 等. 基于嵌入式系统的同步数据采集设计及应用[J]. 电子测量技术, 2008, 31(5): 123-125.
- [4] 姚新宇, 黄柯棣. 仿真中的时间和实时仿真[J]. 系统仿真学报, 1999, 11(6): 415-417.

(编辑: 王建喜)