

编 号: 0155

内 部

科学技术成果报告

耐开裂氟塑料-46和氟塑料-46分散液

科学技术文献出版社

刊登国内、外广告启事

我社出版的科技刊物，学科较全，专业较广。为给国内、外各厂矿、企业、科研单位、大专院校等刊登广告提供方便，决定从即日起开辟广告栏，欢迎选用。

有关刊登广告的具体手续、价目及刊物，详见我社的“承办国内广告业务暂行办法”及“承办国外广告业务暂行办法”。此项业务请直接与我社广告组联系，统一办理。

(社址：北京和平街北口 电话：46局4504)

科学技术文献出版社

一九八〇年四月十日

科学技术成果报告

耐开裂氟塑料-46和氟塑料-46分散液

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆。印张：1.25 字数：35.2千字

1980年6月北京第一版第一次印刷

印数：1—1,900册

科技新书目：163—37

统一书号：15176·469 定价：0.22元

目 录

前言	(1)
一、概况	(1)
二、聚合	(3)
1. 试验过程	(3)
2. 聚合工艺流程	(4)
3. 釜内气相组成的均匀性	(4)
4. 影响聚合中粉—乳液比例的因素	(4)
5. 聚合粉和乳液中树脂性能的比较	(6)
6. 130 升釜聚合举例	(8)
7. 250 升釜聚合举例	(8)
8. 分散液的制备	(9)
三、树脂的结构、性能和测试方法	(10)
1. 树脂的熔融指数与抗张强度的关系	(10)
2. 树脂的热应力开裂测试方法和耐开裂性	(12)
3. 共聚物端基和热稳定性的关系	(15)
4. 加工性	(15)
5. 熔化性质	(16)
6. 树脂的球晶结构	(17)
7. 分子量分布的估计及酞酐油浑浊度测定	(18)
8. 分散液的性能测定	(19)
四、加工和应用	(20)
参考文献	(21)

耐开裂氟塑料-46和氟塑料-46分散液

中国科学院上海有机化学研究所

前 言

中国科学院上海有机化学研究所在济南化工厂,上海合成橡胶研究所,中国科学院吉林应用化学研究所,上海合成树脂研究所,上海电缆研究所,四机部609厂,四机部1423所和七机部703所的协作下,研制成功了耐开裂氟塑料-46和氟塑料-46分散液。本成果项目经中国科学院会同有关部门进行了鉴定。鉴定认为,用研究成功的聚合新工艺试制所得的树脂的性能已接近或达到国外同类产品的水平,基本满足国内使用的要求。但树脂的色泽尚不如国外产品的好,机械杂质含量还略多一些,需要进一步改进工艺,赶超世界先进水平。目前,上海有机所实验工厂已有小批量生产。

一 概 况

氟塑料-46是四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,又称聚全氟乙丙烯,代号为F8-46。它与聚四氟乙烯(俗称“塑料王”)一样,具有优异的耐高、低温,耐腐蚀,电绝缘性好和不粘等特性。所不同的是加工性有了改进,可用注射、挤出或模压等热塑方法加工成型。能在200°C长期使用,广泛地应用于宇航、电子和化工等方面。

国外首先由美国杜邦公司于五十年代末进行商品生产,有通用品种Teflon FEP-100和分散液Teflon FEP-120,以后在六十年代后期,又生产了耐开裂品种Teflon FEP-140和Teflon FEP-160^[1]。苏联也有三种牌号:Φ-4M(通用规格),Φ-4MД(分散液)和Φ-4MB(耐开裂品种)^[2]。日本只生产分散液和漆^[3]。

国内于1965年研究成功通用型氟塑料-46品种,并已投产。1972年前后,有关使用部门发现国产氟塑料-46有严重的开裂问题。为此,有机所与有关单位一起,开展了耐开裂氟塑料-46的研制。先是着手对开裂机理和耐开裂测试方法等进行研究。之后开始聚合工艺的研究。在高温悬浮聚合和乳液聚合研究的基础上,于1977年发展了一种聚合的新工艺,先后经130升和250升高压釜进行试验,试制成功耐开裂氟塑料-46的两个新品种,并可生产分散液。

此种聚合工艺是在乳化剂浓度低于临界胶束浓度条件下进行的乳液沉淀聚合,可制得聚合粉和乳液,从而制成耐开裂树脂和分散液。改变聚合量和乳化剂浓度,以及改变搅拌的型式和速度,可调节粉与液的比例,能同时制得聚合粉和乳液,或者全部得到聚合粉,或者全部得到乳液。聚合的工艺条件见表1。

此聚合工艺稳定,用同样的工艺条件制得的树脂性能接近。130升釜的单产为25—30公斤,使树脂的批量产量比悬浮法增加近一倍,有利于加工和应用。

表1 聚合工艺条件

项 目		条 件	备 注
聚合釜		130升不锈钢高压釜	锚式或旋桨式搅拌, 100—300转/分钟 改变用量可控制熔融指数
蒸馏水量 (公斤)		50—60	
ω -氢全氟壬酸钾量 (克)		25—150	
过硫酸钾或过硫酸铵量 (克)		50—120	
起始单体重量组成 (C_3F_6 %)		75—85	
起始单体重量 (公斤)		20—25	
补充单体重量组成 (C_3F_6 %)		1—10	
补充单体重量 (公斤)		20—30	
聚合温度 ($^{\circ}C$)		70—80	
聚合时间 (小时)		3—10	
产 物	聚合粉重 (公斤)	0—30	可根据需要调节粉与液的比例
	乳液重量 (公斤)	0—90	
	乳液浓度 (%)	0—30	
总收得率 (%)		80—95	

表2 Fs-46-2 (分散液) 性能

类 别	项 目	性 能
分散液性能	固体含量 (%)	50 ± 2
	粘度 (25 $^{\circ}C$, 厘泊)	< 15
	表面活性剂含量 (%)	7 ± 2 (以干燥固体量为计算基准)
	比重 (25 $^{\circ}C$)	1.360—1.380
	pH值	9—10
所含树脂性能	重量组成 (C_3F_6 %)	18 ± 2
	熔点* ($^{\circ}C$)	260 ± 10
	熔融指数** (克/10分钟)	3—8
	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	> 200
	伸长率 (%)	> 250

注*—差热法测定 **—熔融指数为380 $^{\circ}C$ /1小时烘烤后的面包干测定值

表3 耐开裂氟塑料-46性能

项 目	Fs-46-3 (挤出成型用)	Fs-46-4 (模压成型用)
熔融指数 (克/10分钟)	2—4	0.8—2.5
重量组成 (C_3F_6 %)	18 ± 2	18 ± 2
熔点* ($^{\circ}C$)	263 ± 5	263 ± 5
抗张强度 (公斤/厘米 ²)	> 250	> 280
伸长率 (%)	> 300	> 300
热应力开裂 (250 $^{\circ}C$ /6小时)	不 裂	不 裂
氟醚油浑浊度 (250 $^{\circ}C$ /1小时)	不 浑	不 浑

注*—差热法测定

这种新聚合工艺可生产三种型号的氟塑料-46: (1) Fs-46-2 (分散液), (2) Fs-46-3 (挤出成型用耐开裂树脂), (3) Fs-46-4 (模压成型用耐开裂树脂)。这些型号树脂的性能见表2和表3。

用扫描电子显微镜, 示差扫描量热计, 微分热失重和红外光谱等方法, 研究了开裂机理和树脂的微观结构, 证明新聚合工艺试制树脂的球晶大小和均匀性, 组成分布, 序列结构和端基等, 与1978年进口美国杜邦公司的耐开裂树脂相近。

树脂的物理机械性能, 热稳定性和耐开裂性达到了国外同类产品水平, 相当于美国杜邦公司的Teflon FEP-140和Teflon FEP-160。分散液与文献报导的FEP-120性能相近。

试制的耐开裂树脂已经在耐强化学的密封件和耐高温电线的绝缘等方面得到了应用, 分散液已应用于聚酰亚胺复合膜等方面。

二 聚 合

1. 试验过程

在耐开裂氟塑料-46研制的初期, 曾参考国外专利研究了高温(120°C)悬浮聚合^[4]。虽然四氟乙烯与六氟丙烯在釜内能混合均匀, 但由于六氟丙烯在高温下会水解成酸, 引起高压釜腐蚀, 产生较多量的铁离子而引起阻聚, 使工作难于进一步开展。

后来, 又开展了乳液法试制树脂的研究。试制树脂性能良好, 聚合工艺稳定重复。存在的问题是从乳液制树脂要增加一道破乳工序, 而且破乳成粉的得率不够高(85%左右), 破乳产生的粉末过细, 容易飞扬, 且比表面大, 难于洗涤。另外, 当熔融指数相近时, 乳液法树脂的造粒和拉电线温度都比悬浮法树脂高, 这给加工带来困难。

如何解决上述矛盾? 能否取乳液法和悬浮法两者之长, 舍两者之短而发展一种新的氟塑料-46的聚合方法呢? 我们从氟塑料-46的乳液聚合中的一个现象得到了启发。过去聚合中常有少量粉子漂浮在乳液上面, 未引起重视。相反总以为其性能不好, 聚合中要严加控制, 使其含量愈少愈好。

首先在用乳液聚合法试制耐开裂氟塑料-46的过程中, 由于树脂的熔融指数过小, 加之乳液法树脂本身所需的加工温度又偏高, 因此造粒极为困难, 发生了冒烟现象。但当把这些批次聚合中漂浮的粉子烘烤后造粒时却很流畅, 造粒温度比相应乳液中树脂低50°C, 树脂的其他性能也好。这就使我们对聚合中漂浮的粉子发生了兴趣。

第一步设想: 把单釜的聚合量加大, 让乳液饱和后漂浮大量的聚合粉, 让其量达到悬浮聚合的生产量。同时, 水相仍是乳液。用130升旋桨式搅拌高压釜进行聚合试验, 聚合粉的数量达到10—15公斤(悬浮法水平), 乳液量减少不多(70—80公斤, 浓度20—25%), 聚合物的性能与乳液法一样优良, 但加工温度降低了, 聚合工艺稳定重复, 完全实现了第一步设想。

第二步设想: 减少乳化剂用量。130升釜每釜得粉20—25公斤, 乳液约40公斤(浓度20%)。聚合粉的洗涤比乳液法破乳的粉要容易, 树脂的性能优良。

第三步, 用250升锚式搅拌高压釜, 采用上述聚合工艺条件。由于搅拌形式的改变, 几乎全部得到聚合粉。此聚合粉的性能比悬浮法粉的性能优良, 且比乳液法破乳粉的容易洗涤, 单釜产量也比悬浮法提高。

这样, 就在乳液聚合的基础上, 吸取了悬浮聚合粉易洗和加工温度低的优点, 发展了一

种新的聚合工艺。根据实际需要的情况，可以同时生产一定比例的聚合粉和乳液，从而制成耐开裂树脂和分散液。也可完全生产聚合粉，单独生产耐开裂树脂。当然，如果需单独生产分散液，则可采用乳液法。

2. 聚合工艺流程

聚合工艺流程如图 1 所示。

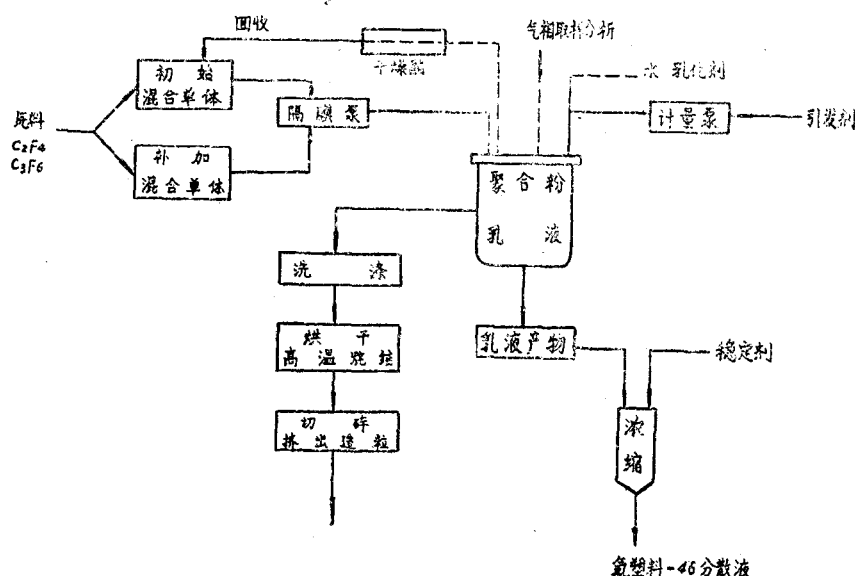


图 1 聚合工艺流程示意图

3. 釜内气相组成的均匀性

聚合中每 5 公斤釜压降取样用色谱分析釜内组成的变化，结果见表 4。

表 4 聚合中釜内气相组成分析

批 号	釜 压 降* (公斤/厘米 ²)					聚合终	组成变化范围 (%)	Δ%
	5	10	15	20	25			
77-01		84.4	82.0	82.0	80	81.8	80 — 84.4	4.4
77-02	82.5	82.6	连 续 补 加			81.6	81.6—82.6	1.0
77-31	76.4	81.3	80	76.2	76.4	78.4	76.4—81.3	4.9
77-32	77.1	81.3	77.5	78.6	76.1	77.4	77.1—81.3	4.2
77-33	80.7	82.8		82.6		81.0	80.7—82.8	2.1

注* 为聚合中累计压降，反映聚合量。

表 4 说明，聚合过程中釜内气相组成的变化不大，在 5 % 以内，与乳液法相同。

4. 影响聚合中粉—乳液比例的因素

影响聚合中粉—液比例的因素有：聚合量，乳化剂用量及乳化剂质量（反映在表面张力大小），分别见表 5，表 6 和表 7。釜内搅拌的型式和速度对粉—液的比例也有较大的影响。

表 5 说明在相同乳化剂用量下，增加聚合量可增加聚合粉重量，相应的乳液量减少。其中 77-31 批聚合所得聚合粉干重 24 公斤，接近同釜（130 升）悬浮聚合量的二倍。

表5 聚合量对聚合粉—乳液比例的影响

实验批号	乳化剂用量 (克)	补加单体量 (公斤)	乳 液		聚 合 粉	
			重量(公斤)	浓度 (%)	湿重(公斤)	干重 (%)
77—31	50	1.98×16	36.7	19.5	48.4	24
77—32	50	1.52×16	24	21.5	53	20
77—33	50	1.1×16	66.8	23	7	~3

表6 乳化剂用量对聚合物粉—乳液比例的影响

实验批号	乳化剂用量 (克)	补加单体量 (公斤)	乳 液		聚合粉量 (公升)
			重量(公斤)	浓度 (%)	
77—14	100	2.06×16	78	28.3	9.2
77—15	100	2.0×16	65	27.2	5.5
77—16	100	2.0×16	79	29.5	4.4
77—17	100	2.02×16	71	26.2	7
77—18	100	2.1×16	79	28.3	6.1
77—20	100	2.01×16	90	28.6	8.5
77—21	100	2.10×16	87	28	7
77—31	50	1.98×16	36.7	19.5	24
77—32	50	1.52×16	24	21.5	20

从表6可以看出,当乳化剂量为100克时,聚合粉量在5—10公斤范围,乳液量多,浓度高;当乳化剂减为50克时,聚合粉大大增加,而乳液的量和浓度均减少。

乳化剂的质量对聚合粉—乳液的比例也有影响。四氟乙烯与甲醇的调聚酸钾盐,由于合成过程中掌握不好,各批之间有时质量会不同。见表7。

表7 乳化剂质量对粉—液比例的影响

实验批号	乳 化 剂		补加单体量 (公斤)	乳 液		聚合粉量 (公斤)
	批 号	用量(克)		重量(公斤)	浓度 (%)	
77—01	77—04	100	1.45×20	74	20	13.4
77—03	77—04	100	1.70×20	78.5	23	14.85
77—08	77—04	100	2.05×16		20	13.0
77—15	77—01	100	2.0×16	65	27.2	5.5
77—16	77—01	100	2.0×16	79	29.5	4.4
77—17	77—01	100	2.02×16	71	26.2	7

表7所列六次聚合,乳化剂用量相同,聚合量接近,但用77—04批乳化剂时聚合粉多,用77—01批乳化剂时聚合粉少。为此,对此两批乳化剂的表面张力进行了测定。见图2。

图2说明两批乳化剂在相同浓度下表面张力差别较大,77—04批乳化剂的乳化效果较差,故聚合粉多。

5. 聚合粉和乳液中树脂性能 的比较

聚合粉和乳液中树脂的机械性能对比见表 8。

表 8 数据说明同釜聚合所得聚合粉和乳液中树脂的组成, 抗张强度, 熔融指数, 熔点均较接近。

聚合粉和乳液中的树脂经烘烤造粒, 然后进行了热应力开裂测试, 并拉制电线, 进行电线的耐开裂测试。其结果见表 9。

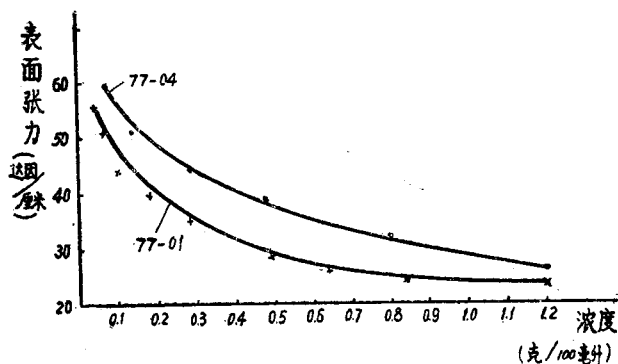


图 2 乳化剂的表面张力 (70°C)

表 8 聚合粉和乳液中树脂的机械性能

批 号	测 定 项 目				
	熔融指数 (克/10分钟)	C_3F_6 (%)	熔点 (°C)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率
聚合粉 77-01 乳 液	8.5	18.0	247	212	346
	6.7	17.0	244	224	360
粉 液 77-02	4.3	17.6	257	244	373
	3.3	17.1	258.5	261	366
粉 液 77-03	3.4	16.7	257	280	340
	1.51	17.1	252.5	289	340
粉 77-08	1.6	16.5	264	311	374
粉 液 77-14	1.6	18.5	256	282	350
	2.3	19.8		316	360
粉 液 77-15	1.5	18.3	256	315	373
	3.2	17.6		289	403
粉 液 77-16	0.98	18.0	258	322	322
	1.3	16.6		296	380
粉 液 77-17	1.6	18.0	261	327	390
	2.5	17.9		287	387
粉 液 77-18	1.1	16.7		315	373
	1.2	19.7		326	387
粉 77-20	2.0	18.5	264	279	380
粉 液 77-21	2.1	17.0		300	386
	2.0	17.7		297	400

表9 聚合粉和乳液中树脂的耐开裂性

实 验 批 号	测 定 项 目		
	熔 融 指 数 (克/10分钟)	树脂热应力开裂 (250℃/100小时)	导线开裂 (250℃ / 1 倍直径, 96小时)
77-03 粉 乳	3.4	0	0
	1.51	0	0
77-8 粉	1.6	0	0
77-14 粉 乳	1.6	0	0
	2.3	0	0
77-15 粉 乳	1.5	0	0
	3.2	0	0
77-16 粉 乳	0.98	0	0
	1.3	0	0
77-17 粉 乳	1.6	0	0
	2.5	0	0
77-18 粉 乳	1.1	0	0
	1.2	0	0
77-20 粉	2	0	0
77-21 粉 乳	2.1	0	0
	2.0	0	0
77-30 粉	3.78	0	0
美国FEP-100	5.5	(1) 8小时全裂 (2) 8小时裂2.5只	0

从表9可以看出, 聚合粉和乳液中树脂的耐开裂性均好。

聚合粉和乳液中的树脂造粒后用挤出机拉电线时, 工艺性能良好 (见表10)。这些树脂可在相近的工艺条件下拉线, 随着树脂的熔融指数的增加, 只需略增加收线速度就行。

表10 聚合粉和乳液中树脂的加工性能

树脂批号	熔融指数 (克/10分钟)	挤 出 机 温 度 控 制 (℃)				螺杆转速 (转/分)	收线速度 (米/分)
77-18乳	1.2	300	343	404	412	8	6.5
77-16乳	1.3	300	340	406	408	8	7
77-21乳	2.0	300	340	396	403	8	7
77-14乳	2.3	294	337	395	400	8	6.5
77-17乳	2.5	302	338	392	400	8	6.7
77-26粉	2.69	301	339	392	400	8	6.9
77-15乳	3.2	305	336	396	390	8	6.8
77-30粉	3.78	298	335	394	396	12	10.5
77-28粉	4.72	298	336	390	396	12	11

6. 130升釜聚合举例

130升釜装旋桨式搅拌, 转速300转/分钟。聚合情况见表11。

表11 130 釜 聚 合 情 况

批 号	聚合温度 (℃)	聚合压力 (公斤/厘米 ²)	聚合时间 (小时)	气 相 组 成 变 化 (C ₃ F ₆ %)	聚 合 物			面 包 干	
					湿 粉	乳液量 (公斤)	浓 度 (%)	重 (公斤)	产 率 (%)
78—02	70—76.5	33/33.5	7 ¹ / ₄	82—84.5	39.9	43	17	28.5	91.7
78—03	70—76	34/34.5	5 ³ / ₄	83—84.3	41.8	50	18.5	29.8	97.7
78—04	70—76	33.5/34.0	5	84—85.5	35	45	23	24.8	82.9
78—05	70—76.5	33.5/34.0	5 ³ / ₄	83.2—83.6	57	13.4	21.5	23.3	76.4*
						41.5	9.5		
78—06	70—76	34/34.5	4 ¹ / ₂	80.6—83.0	32	38.65	24.5	27.0	88.6
						38	12.5		

注: *两次加入

从表11可以看出, 聚合温度在70—76.5℃范围, 聚合压力在33—35公斤/厘米²范围, 聚合时间一般在5小时左右, 气相组成变化在3%以内, 得到的聚合物3/4为聚合粉, 1/4在乳液中。将乳液机械胶凝成粉与聚合中的粉合并洗涤, 烘成面包干后的总产率达90%以上。从以上连续五釜的聚合情况来看, 工艺稳定重复。

聚合粉粒子较粗, 吸附乳化剂较少, 较易洗涤。分别取78—05和78—06的聚合粉各一半, 采用悬浮聚合粉用的离心甩水洗涤法, 用水140公斤, 洗出水的电导接近蒸馏水电导, 烘烤面包干时颜色好。

上述五批树脂的性能与美国杜邦公司生产树脂性能对比见表12。

表12 树脂性能与美国树脂性能对比

批 号	熔融指数 (克/10分钟)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率 (%)	耐 褶 (×10 ⁴ 次)	C ₃ F ₆ (%)	熔点(℃) (差热法)	热应力开裂	
							6小时	50小时
78—02	1.5	316	420	2.56	19.7	255	0	0
78—03	2.9	287	420	1.57	18.8	262	0	0
78—04	3.2	292	400	2.28	18.9	260	0	0
78—05	2.5	300	413	2.01	18.9	261	0	0
78—06	2.0	300	380	2.11	18.8	259.5	0	0
FEP—100	6.0	242	377	0.47	18.6	265	裂7片	裂8片
FEP—140	2.4	306	356	1.55	17.6	263	0	0
FEP—160	1.0	333	323	3.2	18.6	264	0	0

从表12数据可以看出, 上述连续五釜聚合所得树脂性能基本一样, 达到美国杜邦公司生产的耐开裂树脂(FEP-140和FEP-160)性能的水平。

7. 250升釜聚合举例

250升不锈钢高压釜装锚式搅拌, 转速为250转/分钟。聚合的工艺条件见表13。250升与130升釜的搅拌型式和转速均不一样, 因而一般情况下得不到乳液, 聚合物全为聚合粉。但由于锚式搅拌将聚合物打在釜壁上, 以至聚合热难导出, 引起釜内温度升高, 聚合速度下

降。就是在如此条件下试制的树脂，烘烤时耐温性仍比悬浮法树脂好，造粒时基本上可用同样的工艺条件，反映聚合工艺的重复性是好的。同时每釜产树脂约40公斤，比悬浮法每釜提高5—10公斤。

表13 250 升釜聚合工艺情况

实验批号	乳化剂 (克)	氢氧化钾 (克)	初始单体 (重量 C_3F_6 %)	过硫酸钾 (克)	聚合温度 ($^{\circ}C$)	补充单体量 (槽压公 斤/厘米 2)	聚合时间 (小时)	乳液比重 (克/毫升)	树脂造粒后重 (公斤)	备 注
78—联—1	100	5.5	77.0	120	78—80	4.80	4	无乳液	42	
78—联—2	100	5.5	79.7	120	70—76	4.85	5	无乳液	39.4	
78—联—3	150	6.5	79.4	120*+50	70—76	3.5	3 $\frac{5}{6}$	1.05	21.2	
78—联—4	100	5.5	77.8	120	70—77.5	4.6	4	无乳液	33.6	
78—联—5	100	5.5	77.3	120	68—84.5	4.45	5 $\frac{1}{2}$	无乳液	39.5	
78—联—6	100	5.5	77.4	80*+40	70—84	4.6	4 $\frac{1}{2}$	无乳液	39.0	
78—联—7	100	5.5	77.2	120	70—86	3.80	5	无乳液	32.2	聚合中不正常
78—联—8	100	5.5	77.4	120	70—85.4	4.5	5	无乳液	40	
78—联—9	100	5.5	77.6	120**	70—86.5	4.5	5	无乳液	40.4	
78—联—10	100	5.5	76.8	120		2.0	2	1.05	6.0	管道堵塞

注：* 两次加入；** 过硫酸铵

250升釜试制树脂的物理机械性能见表14。

表14 树脂的性能

树脂批号	熔融指数 (克/10分钟)	抗张强度 (公斤/厘米 2)	伸长率 (%)	熔 点 ($^{\circ}C$)	耐 褶 ($\times 10^4$ 次)	C_3F_6 (%)	热应力开裂* 250 $^{\circ}C$ /20小时
78—联—1	1.3	287	326	265	>2	17.2	不裂
78—联—2	0.8	322	361	267	>2	18.3	不裂
78—联—3	1.0	273	353	267	>2	16.2	不裂
78—联—4	1.2	295	340	267	>2	16.7	不裂
78—联—5	1.0	300	333	267	>2	18.5	不裂
78—联—6	1.3	291	350	265	>2	16.1	不裂
78—联—7	1.5	264	340	265	>2	16.8	不裂
78—联—8	1.2	310	376	264	>2	17.6	不裂
78—联—9	1.6	290	347	265	>1	17.6	不裂
78—联—10	1.4	281	360	268	>1	15.0	不裂

注：*—250 $^{\circ}C$ /6小时不裂为合格

从表14数据可以看出，10批树脂的熔融指数稳定在一个小范围内（0.8—1.6），基本上相当于美国杜邦公司生产的耐开裂品种 FEP-160（熔融指数为0.8—2.0）。10批树脂的抗张强度，耐褶及耐热应力开裂性能均较好。这也进一步说明聚合工艺的稳定重复性。

8. 分散液的制备

上述新的聚合工艺可同时得到聚合粉和乳液。其中乳液经浓缩处理可制得分散液。如需单独生产分散液，其聚合工艺条件见表15。

表15 分散液的聚合工艺条件

项 目	条 件	备 注
聚合釜	130升	锚式搅拌, 转速100—200转/分钟 改变用量可控制熔融指数
蒸馏水量 (公斤)	50—70	
ω -氢全氟壬酸钾量 (克)	50—150	
过硫酸钾或过硫酸铵量 (克)	50—100	
起始单体重量组成 ($C_3F_6\%$)	75—85	
起始单体重量 (公斤)	20—25	
补充单体重量组成 ($C_3F_6\%$)	5—20	
补充单体重量 (公斤)	20—30	
聚合温度 ($^{\circ}C$)	70—80	
聚合时间 (小时)	3—10	
产 物	乳液重量 (公斤)	80—100
	乳液浓度 (%)	25—35

由表15所列聚合工艺条件得到的乳液浓度一般在25—35%之间, 由新聚合工艺在得到聚合粉的同时制得的乳液浓度在20%左右, 有时还会更低一些, 它们均需进行浓缩和稳定化处理。采用加聚乙二醇仲辛烷基苯醚, $CH_3-(CH_2)_5CH-\langle\bigcirc\rangle-O-(CH_2CH_2O)_nH$,

|
CH₃

(简称TX-10) 加热浓缩的方法。

将聚合所得乳液先过滤除去悬浮的粒子, 加入20—25% (按聚合物的固体含量计算) 的表面活性剂TX-10, 混和均匀。先取小样在水浴中测定稀乳液的浓缩温度, 然后将稀乳液倒入配有热水循环夹套不锈钢制直立型浓缩锅中, 当加热到稀乳液的浓缩温度时, 从视镜玻璃中可以观察到整个溶液分隔成明暗相同的许多级分, 即为浓缩开始。保持此温度, 含TX-10的分散液则缓缓沉降分层。待上层清液逐渐澄清并不断向下扩展到一定刻度时, 即可由底部阀门将浓乳液放出。每次浓缩时间约2—3小时, 浓缩得率按固体含量计算在95%以上。

由浓缩锅底部放出的浓乳液比重在1.38—1.42之间, 浓度超过50%, 用氨水调节pH=10左右。再用蒸馏水稀释至50%浓度。放置过夜, 上面漂浮着一层红棕色液体, 经分析证明为 $Fe(OH)_3$ 胶体。由于目前上海洗涤剂二厂生产的TX-10分散液颜色多呈红棕色, 里面含较多量的铁离子。在聚合中由于酸性对聚合釜的腐蚀作用, 也会带来一定量的铁离子。在酸性时铁离子均匀地分散于其中, 并不显示红棕色。只有在碱性情况下才生成红棕色的 $Fe(OH)_3$ 胶体。 $Fe(OH)_3$ 的比重比树脂的浓乳液小, 漂浮在上面, 为不影响聚合物优异的电性能, 必须加以撇去。

三 树脂的结构、性能和测试方法

1. 树脂的熔融指数与抗张强度的关系

我们将试制的66批树脂 (一批也不剔除) 的抗张强度按熔融指数大小分类: 熔融指数小于1的树脂共14批, 其抗张强度大于285公斤/厘米²; 熔融指数1.0—2.0的树脂共26批, 其抗张强度大于270公斤/厘米²; 熔融指数2.0—3.0的树脂共18批, 其抗张强度大于245公斤/

厘米²；熔融指数3.0—4.0的树脂共5批，其抗张强度大于240公斤/厘米²；熔融指数4.0—9.0的树脂共3批，其抗张强度大于210公斤/厘米²。

以上数据是在调整聚合工艺条件的试验中取得的，但已反映出树脂的抗张强度随熔融指数增大而降低的倾向。当聚合工艺稳定时，它们之间成直线关系。

A. M. Sookne^[5]，P. J. Flory^[6]和辻和一郎^[7]等曾研究了醋酸纤维素等高聚物的抗张强度和分子量的关系，得到下列关系式：

$$F = A - \frac{B}{P} \quad (1)$$

其中 F 为聚合物抗张强度， P 为聚合度， A 和 B 为常数。

我们研究了全氟丙烯与四氟乙烯共聚物的抗张强度和熔融指数之间的关系，数据列于表16。其中熔融指数测定方法见ASTMD-2116-66；共聚物组成($C_3F_6\%$)用红外光谱方法测定^[8]。

表16 树脂的抗张强度和熔融指数

树脂编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10*
		(78-02)		(78-06)	(78-05)	(78-03)	(78-04)			
C_3F_6 (重量%)	18.0	18.3	18.6	18.8	18.9	18.8	18.9	17.0	18.0	17.2
熔融指数(克/10分钟)	1.3	1.5	1.6	2.0	2.5	2.9	3.2	6.7	8.5	2.2
抗张强度(公斤/厘米 ²)	330	320	310	300	300	290	290	220	210	240

注* 为过去生产的质量差的树脂

用表1的数据，将抗张强度对熔融指数作图，得图3。

图3中还包括杜邦公司生产的Teflon FEP的性能，以作对比。从图可以看出，当聚合工艺稳定，共聚物组成变化不大时，其抗张强度与熔融指数成直线关系。可以认为熔融指数能表示共聚物聚合度的相对大小。从式(1)得：

$$F = A - B'(M_1) \quad (2)$$

其中(M_1)为树脂的熔融指数。由图3求得：

$$A = 350, B' = 18.3, \text{则式(2)}$$

变为：

$$F = 350 - 18.3 (M_1) \quad (\text{公斤/厘米}^2) \quad (3)$$

由于熔融指数和抗张强度的测定误差，使公式(3)有一定的误差。另外只有在聚合工艺稳定，共聚物组成及组成分布均匀性相近，共聚物分子量分布均匀性相近时公式(3)才成立。否则，将会出现很大的偏差。如表16中的10号树脂，是过去生产的质量差的树脂，在图3中落在直线的左下角。这一

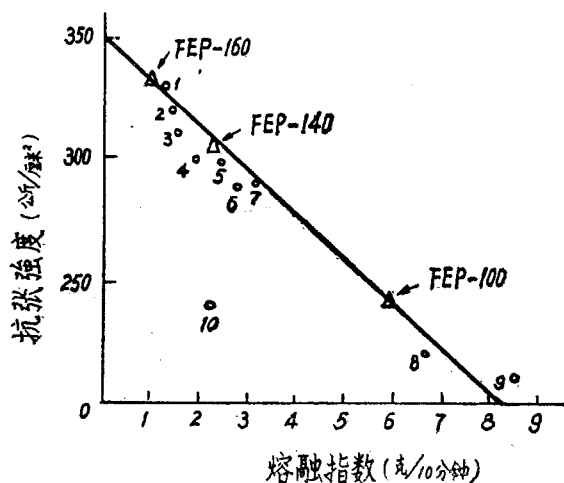


图3 树脂的抗张强度和熔融指数

从另一方面来看，可以用图3的直线关系来估计树脂的组成分布和分子量分布的均匀性。例如美国杜邦公司生产的三种牌号的树脂，在图3中完全在一直线上，反映出树脂的组成分布和分子量分布的均匀性是好的。用我们发展的新的聚合工艺试制的树脂，其强度和熔融指数的关系接近直线。例如图中2，4，5，6和7号共五批树脂，是按新的聚合工艺用130升釜连续聚合的五釜树脂，其点接近图上的直线，说明此新聚合方法的稳定性是好的，得到的树脂的分子量分布和组成分布的均匀性是好的。

为解决国产氟塑料-46树脂存在的开裂问题，以及研制耐开裂氟塑料-46的需要，有机所和应化所曾分别研究了树脂在四氟乙烯调聚醇和+氢苯中的开裂测试方法。与此同时，一些电线研制单位对氟塑料-46电线的开裂试验方法进行了深入研究。在这些研究的基础上，我们参照溶剂开裂法准备试样（弯条），按电线开裂的条件（烘箱，250℃），发展了一种树脂的、热应力开裂测试方法。

a



b

—12—

将Fs-46树脂放入垫有铝箔的模具中(模腔尺寸为 $90 \times 100 \times 3$ 毫米³)然后放在油压机中加热,待模具升到 310°C 时,加压。先放气一次,然后保压(压力 $70 \sim 80$ 公斤/厘米²),吹风冷却。待模温降至 200°C 时卸压,放入冷水中冷至室温开模。

将塑料板取出后,用刀具(图4a)切成 $38 \times 12 \times 3$ 毫米³试片。然后用分规在试片中间定20毫米二点,并用单面刀片将二点之间刻一刀痕。

将上述刻有刀痕的试片,让刀痕向外进行弯曲,放入金属(黄铜或不锈钢)槽(图4b)内,每组10个弯条。然后将装有弯条的金属槽倾斜放入鼓风烘箱中(要有玻璃门),升温到 250°C ,保温($250 \sim 252^{\circ}\text{C}$),不时观察,做好记录。

我们选取过去国内生产的几批典型树脂,其中几批是经过使用证明质量良好,另几批是加工成制品后存放中就出现裂纹的。用这几批树脂做了热应力开裂试验,其结果见表17。

表17 典型树脂的热应力开裂情况

树 脂 编 号	11	12	13	14	15	16	17	18
热应力开裂($250^{\circ}\text{C}/6$ 小时,10个弯条开裂数)	0	0	0	0	10	10	10	10
制品存放开裂情况*	不开裂	不开裂	不开裂	不开裂	开裂	开裂	开裂	开裂

注* 15—18号树脂制品(如电线,模压件)在室温存放中出现裂纹

由表17数据可以看出,树脂的热应力开裂与实际开裂情况有良好的对应关系。

当聚合工艺稳定,共聚物组成在一定范围时,树脂的热应力开裂与熔融指数有关,见表18。

表18 树脂的热应力开裂与熔融指数

树 脂 编 号	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
熔融指数(克/10分钟)	0.2	0.8	2.0	2.7	3.0	3.9	4.3	4.8	5.5	7.0
热应力开裂($250^{\circ}\text{C}/6$ 小时,10个弯条开裂数)	0	0	0	0	0	0	2	1	7	8

从表18数据可以看出,当熔融指数小于4时,树脂的耐开裂性较好。因而可用熔融指数大于或小于4来区分耐开裂品种和不耐开裂品种。这与美国杜邦公司生产的树脂的划分一致,其耐开裂品种FEP-160和FEP-140的熔融指数小于4,通用品种FEP-100的熔融指数大于4。这也说明热应力开裂测试方法可区别耐开裂或不耐开裂品种。实际上FEP-100用热应力开裂试验法, 250°C 经6小时后就发现开裂。

耐开裂性和熔融指数关系的规律,也只有在聚合工艺稳定树脂的分子量分布和组成分布的均匀性好时才成立。否则,会有反常现象。如表16中的10号树脂,熔融指数为2.2,但不耐热应力开裂, $250^{\circ}\text{C}/6$ 小时,10个弯条裂2.5个。

用我们试验成功的新的聚合工艺试制的树脂均符合此规律,部分数据列于表19。

表19 新聚合工艺试制树脂的耐开裂性

树脂批号	熔融指数 (克/10分钟)	电线开裂数* 250℃/一倍 直径96小时	树脂热应力开裂数** (250℃)		
			6小时	50小时	155小时
77-18	1.2	0	0	0	0
77-16	1.3	0	0	0	0
77-21	2.0	0	0	0	0
77-14	2.3	0	0	0	0
77-17	2.5	0	0	0	0
77-26	2.7	0	0	0	0
77-15	2.7	0	0	0	0
77-27	2.9	0	0	0	0
77-30	3.8	0	0	0	2
77-28	4.7	0	1	3	6
FEP-100	6.0	0	7	8	—
FEP-140	2.4	—	0	0	0
FEP-160	1.0	—	0	0	0

* 每批做5个样品

** 每批做10个样品

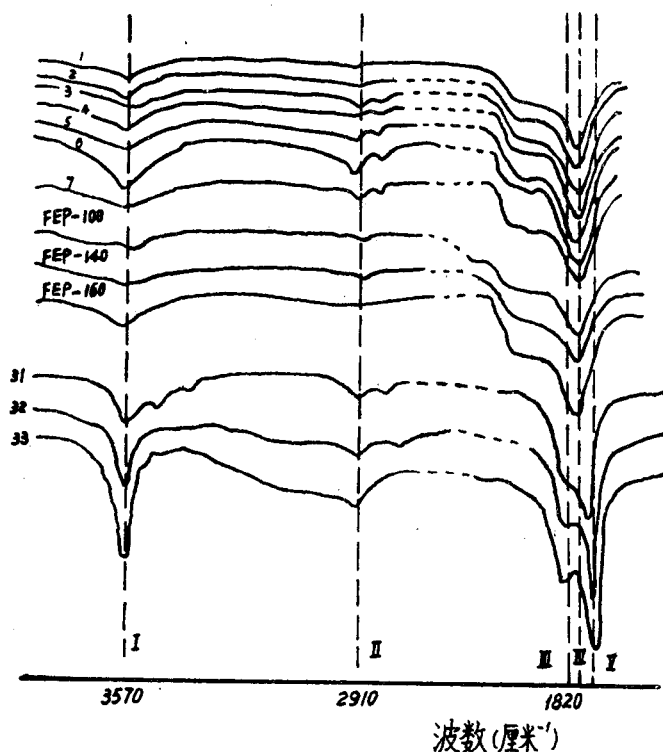


图5 树脂端基的红外光谱

- I 3570厘米⁻¹, 游离—OH; II 2910厘米⁻¹, —CF₂H—;
 III 1820厘米⁻¹, 游离 C=O; IV 1795厘米⁻¹, CF₂=CF—;
 V 1780厘米⁻¹, 缩合—C=O

从表19可以看出, 树脂的热应力开裂与电线的耐开裂性基本对应, 但树脂的热应力开裂条件更为苛刻, 能检出熔融指数大小为4的树脂。一般认为, 当共聚物的组成分布和分子量分布基本一样的情况下, 高聚物的耐开裂性依赖于分子量的大小。表中数据反映树脂的热应力开裂与其熔融指数(代表分子量大小)的关系, 正好符合此一般规律, 这也证明了热应力开裂是能反映树脂内在的耐开裂性的。反过来, 新聚合工艺试制的树脂和美国杜邦公司生产的树脂符合此规律, 说明这些树脂的组成分布和分子量分布是相近的。

从表19中还可以看出, 树脂的热应力开裂, 在250℃下, 从6小时延长到50小时和155小时, 虽然熔融指数3.8的77-30批树脂在155小时新开裂2只样品, 但规律性是一致的。考虑到6小