

綜 述

含氟高聚物的物理性能*

陈 东 霖

(中国科学院应用化学研究所)

一、前 言

近二十年来,含氟高聚物的研究和生产有了迅速的发展。新型的、具有各种优良性能的含氟高聚物不断出现。这些材料对近代科学技术的发展起了不可忽视的作用。

含氟高聚物之所以获得人们的重视是因为它具有优越的性能。对含氟高聚物性能的研究是开展含氟高聚物研究的一个重要环节,一方面为实际应用提供试验根据;另一方面通过结构与性能的关系可为进一步合成性能更良好的含氟高聚物提供参考。

为了便于叙述,现将含氟高聚物按其用途即塑料、橡胶和纤维分别介绍,而以塑料为重点。

二、氟 塑 料

含氟高聚物中生产最早、最能显示其特点的是氟塑料。本文只拟介绍一些比较成熟的、在工业上已经生产和应用的材料的性能。

为了便于考虑性能和结构间的联系,简单地介绍一下含氟高聚物的结构特征。

- (1) 含氟高聚物带有键能比较高的碳氟键。
- (2) 氟原子的体积比较大,碳氟键的空间排列是螺旋形的。
- (3) 由于氟的负电性很强,氟原子间的斥力很大,分子链的内旋转很困难。
- (4) 和碳氢键高分子一样,线型的、结构比较均整的分子链能够结晶。结晶能力随结构的均整性降低而减弱。

1. 热学性能 工作温度高和热稳定性好是含氟高聚物第一个突出的性能。这是由含氟高聚物的结构特征, C—F 键的特别稳定所决定的。表 1 中列有几种氟塑料的热学性能。

这几种氟塑料都是结晶高聚物,具有一般结晶高聚物的特征。它们的熔点以聚四氟乙烯为最高,因而其可能的工作温度也最高。这是因为聚四氟乙烯的大分子链没有支化、结晶时易排列规整以及负电性最强的氟原子间的斥力很大,对分子的自由旋转有很大位置的缘故^[5]。如果乙烯单体上的氟原子有一个为氯原子所替代(聚三氟氯乙烯),则上述作用减弱,熔点即相应降低。

* 本文收到日期: 1964年3月30日。

表 1 几种氟塑料的热学性能

	聚四氟乙烯 (PTFE)	聚三氟氯乙烯 (PTFCE)	全氟乙烯丙 烯共聚物 (FEP-)	聚氟乙烯 (PVF)
熔点 °C	327 ^[11]	220~225 ^[11]	285~295 ^[11] 275~285 ^(d)	~200 ^[11]
比热 BTU/磅/°F ^[11]	0.25	0.22	0.28	
膨胀系数 10 ⁻³ °F ⁻¹ ^[11]	5.5	3.88	8.3~10.5	
热传导系数 BTU/小时/呎 ² /呎 ³ ^[11]	0.14	0.145	0.11	
转变温度 °K	~176 ~300 ~400 ^(d)	325 ^(b)	(c)	

(a) 动态测定(1周/秒)结果^[11]。(b) 玻璃化转变, 比容测定结果^[11]。(c) 随丙烯含量多寡及测定频率而定(见力学性能一节)。(d) FEP-100 为 285~295°C, FEP-110 为 275~285°C。

减弱上述作用的另一途径是在大分子链上引入侧基。全氟乙烯全氟丙烯共聚物(以下简称聚全氟乙烯丙烯)就是为此目的而合成的。按照共聚对结晶高聚物熔点影响的理论^[6,7], CF₃基的引入将使熔点降低。而且可以预计, 丙烯含量愈多熔点将愈低。但当最后分子链全部由六氟丙烯组成时即变为无定形高聚物, 它的软化温度为 225~250°C^[8]。

聚氟乙烯的熔点最低, 约 200°C。这是因为每个乙烯单体只含有一个氟原子的缘故。但与结构相似的聚乙烯(熔点 115~135°C)或聚氯乙烯(流动温度 180°C)相比, C—F 键的作用是相当可观的。

除熔点外, 上列的一些含氟高聚物都具有一个或几个转变温度。这些转变有的是玻璃化转变性质, 有的属于相转变。关于这些转变的产生和其机理拟在力学性能一节中予以讨论。

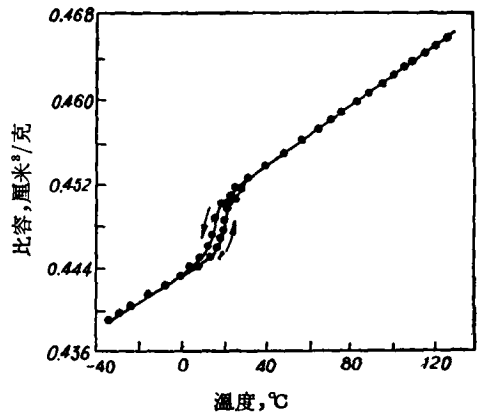
在这里只拟谈一下聚四氟乙烯在室温附近(300°K)的一个转变。由于实用上和理论上的原因, 对它曾进行过许多研究^[10-12]。

对聚四氟乙烯的各种性能研究发现, 在 300°K 附近性能的变化不连续, 亦即产生突变。这一现象的观察, 用测定比容和温度关系的方法最为简便。

图 1 是聚四氟乙烯的比容-温度曲线^[11]。可以看出, 在 20 至 30°C 之间比容的数值有突变, 而且突变是由两个小的转变组成的。其一在 20°C 附近, 约占整个突变的 85%, 另一在 30°C 附近, 约占 15%。整个转变在比容上的变化约 1.2%。

从图 1 还可看出, 升温时所得曲线和降温曲线在转变区不重合。这表明转变具有不平衡的性质。

在比热-温度的曲线(图 2)上^[13], 也可以在相同的温度范围内看到这一转变。而且它也是由二个小的转变组成的。这个事实说明了比热的突变和比容的突变是由同一个结构上的原因引起的。

图 1 聚四氟乙烯的比容和温度的关系^[11]

聚四氟乙烯的X射綫結構研究表明,由于氟原子体积較大,它的分子鏈构象是螺旋形的。每三个碳原子間的距离和鍵角比相应的碳氫鍵大,分別是 2.595 Å 和 116°^[76,14]。在

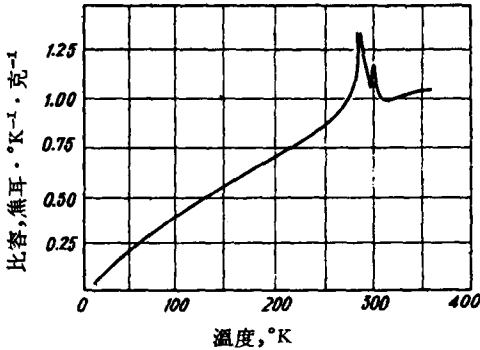


图2 聚四氟乙烯的比热与温度的关系^[14]

低温时每 13 个 CF₂ 基扭转 180°, 成三斜晶体 (图 3)^[76], 在 293°K, 三斜晶体即转变为六方晶体, 每转 180° CF₂ 基从 13 个增至 15 个。在 300°K 六方晶体进一步无序化, 重复单元变得没有规则。Eby 和 Sinnott^[15] 还曾用 X 射綫精密测定了在这一转变温度范围附近的聚四氟乙烯分子鏈間的距离。結果如图 4 所示。可以清楚地看到, 在 293° 和 303°K 有两个转折。計算表明, 結晶的这种转变将引起体积变化約 1%。这是和比容测定結果基本上符合的。

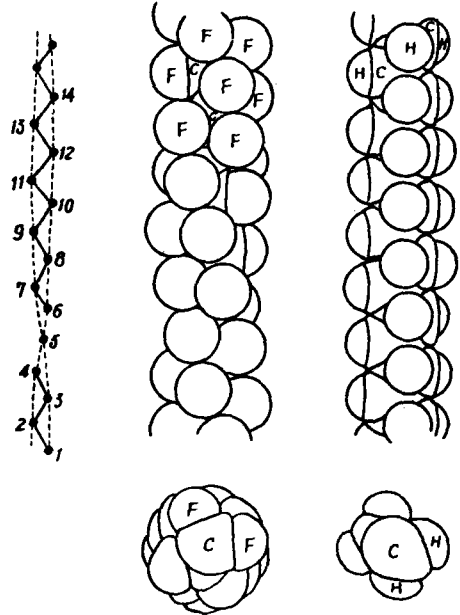


图3 碳氟化合物与碳氢化合物分子鏈的空間排列^[76]

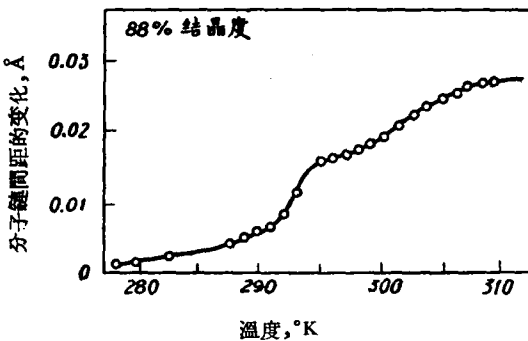


图4 聚四氟乙烯的鏈間距随温度的变化^[15]

低温时每 13 个 CF₂ 基扭转 180°, 成三斜晶体 (图 3)^[76], 在 293°K, 三斜晶体即转变为六方晶体, 每转 180° CF₂ 基从 13 个增至 15 个。在 300°K 六方晶体进一步无序化, 重复单元变得没有规则。Eby 和 Sinnott^[15] 还曾用 X 射綫精密测定了在这一转变温度范围附近的聚四氟乙烯分子鏈間的距离。結果如图 4 所示。可以清楚地看到, 在 293° 和 303°K 有两个转折。計算表明, 結晶的这种转变将引起体积变化約 1%。这是和比容测定結果基本上符合的。

从聚三氟氯乙烯的比容-温度曲綫能观察到位于 52°C 的玻璃化转变^[2]。利用力学或介电松弛的方法还可观察到其他玻璃化转变和与晶态有关的转变 (参閱电学和力学性能各节)。

关于聚全氟乙烯丙烯的转变温度的工作做得还不多。从力学性能的研究表明, 它和聚四氟乙烯一样也有这种转变。

但随着丙烯含量的增加而移向低温并减弱。这些問題拟在力学性能一节中再予討論。

从实用的观点看来, 聚全氟乙烯丙烯的这一转变移向低温并减弱是有利的。因这样可避免在室温时制成的聚四氟乙烯零件的尺寸到高温或低温时即发生較大的变化而与其他零件不能很好配合的問題。

2. 电学性能 具有优越的电学性能是氟塑料的另一特点。由于氟塑料尚具有工作温度高、热稳定性和化学稳定性良好等特性, 故氟塑料能在一般认为最优良的絕緣材料, 如聚乙烯和聚苯乙烯无法工作的温度条件下使用。氟塑料的出現对解决电工和电子装备上的特种材料問題起着很大的作用。

表 2 是几种氟塑料的电学性能。

表 2 几种氟塑料的电学性能^(a)

	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚全氟乙烯丙烯	聚氟乙烯
体积电阻, 欧姆-厘米	10^{19}	10^{18}	10^{19}	$10^{10(b)}$
介电强度(短时间)伏/厘米	400—500	530—600	500—600	
介电常数				
60 周/秒	2.0	2.6—2.7	2.1	7.5
10^6 周/秒	2.0	2.30—2.37	2.1	
损耗因子				
60 周/秒	0.0002	0.02	0.0003	0.005
10^6 周/秒	0.0002	0.007—0.010	0.0006	
抗弧性, 秒	>200	>360	>165	

(a) 表中所列数值除聚氟乙烯摘自文献[17]外, 其余均摘自文献[18]。

(b) 130°C 时测定值。

所列几种氟塑料中以聚四氟乙烯的电性能最为优越。这是因为它的分子链非常对称故不带有极性的缘故。它的电性能优越性主要表现在具有低介电常数的同时还具有低损耗因子。如此低的损耗因子在固体中是仅有的^[5]。此外, 它的介电常数和损耗因子在很广的频率范围($60-10^9$ 周/秒)和温度范围($-180^{\circ}-310^{\circ}\text{C}$)内几乎不变^[1,5,16]。这些优异特性对近代电子技术是非常有帮助的。

虽然聚四氟乙烯的介电常数和损耗几乎是不变的, 但精密的测定表明, 它们仍随频率和温度按一定规律变化, 只是变化的量甚微, 对实用目的而言, 可以忽略不计而已。

Ehrlich^[19] 曾测定了温度从室温至 314°C 和频率从 10^2 至 10^5 周/秒范围内聚四氟乙烯的介电常数和损耗因子的值。结果表明介电常数随温度的增高而略有降低, 其温度系数大致附合 Clausius-Mosotti 方程的关系。而损耗因子则几乎不变。

Михайлов 等^[20] 曾在更广的温度和频率范围内测定了聚四氟乙烯的介电性能。结果如图 5 所示。

可以看出, 在室温以上, 与 Ehrlich 的结果一样, 介电常数随温度的增高而略有降低, 符合形变极化的规律, 而损耗因子也实际上与温度无关。但温度扩展至低温时, 损耗出现极大, 而且频率增高, 极大峰移向高温(曲线 1—3)。

为了阐明这种介电损耗的原因

因, Михайлов 等又用淬火后的试样进行测定, 结果如曲线 3' 和 4' 所示。淬火后极大峰

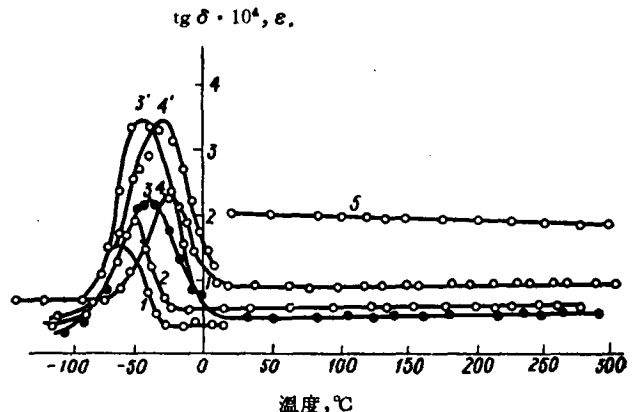


图 5 聚四氟乙烯的介电性能与温度和频率的关系^[20]

1—5 千赫; 2—20 千赫; 3 和 3'—220 千赫;

4 和 4'—2,200 千赫; 5—介电常数。

在温度坐标上的位置基本未变(3, 3'; 4, 4')。但数值却几乎增加到两倍。这种增大不是由于裂构产生的。因试样退火后, 数值仍与原来一样。他们因而认为这种介电松弛是无定形区发生的, 因为淬火后无定形区增加, 产生介电松弛的机会增大, 故损耗变大了。

通过极大峰温度与频率的关系, 求出了这一介电松弛的活化能是 19 千卡/克分子。

Müller 等^[21]曾报导聚四氟乙烯尚有其他吸收峰存在。但 Eby 等^[15]最近的工作证实了 Михайлов 等的结果(图 6), 并说明 Müller 的试样是有裂构的。

聚全氟乙烯丙烯的介电性能与聚四氟乙烯相仿, 这是因为在链结构上除了带有一 CF_3 侧基外与聚四氟乙烯并无不同之故。它的介电常数是 2.1; 损耗因子也在 10^{-4} 数量级, 但比聚四氟乙烯稍微高一点。

和聚四氟乙烯一样, 聚全氟乙烯丙烯的介电常数和损耗因子也是几乎不随频率和温度而变的。按照 Hawker^[3]最近发表的数据, 在 23—205°C, 10^2 — 3×10^9 周/秒范围内介电常数不变, 等于 2.1; 功率因子最初随频率增加而略有增大, 在 1 兆赫时有极大, 以后又随频率增大而降低。但即使在极大时也仍在 10^{-4} 数量级以内, 并不妨碍将它作为高频绝缘材料之用。

在低温范围内, 聚全氟乙烯丙烯也有损耗极大。图 6 是含六氟丙烯 (HFP) 为 10.7%

(克分子百分率)的聚全氟乙烯丙烯的损耗因子随温度和频率而变化的曲线。可以看出, 在相同频率下与聚四氟乙烯相应的损耗极大移到了较高的温度, 而且数值也几乎大了一倍。此外在更低的温度还有一数值不大的极大峰。据 Eby 等的研究, 这一松弛过程与 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基的运动有关。因为极大峰的数值与用红外测得的该基的含量成线性关系。

由于结构上不对称, 聚三氟氯乙烯的介电性能不如上述两个全氟高聚物。介电常数高了, 损耗大了 1 到 2 个数量级, 而且从低温到高温会出现好几个介电松弛, 引起相应的损耗极大。所以作为高频绝缘材料, 它的性能远较前述的两个全氟高聚物为差。

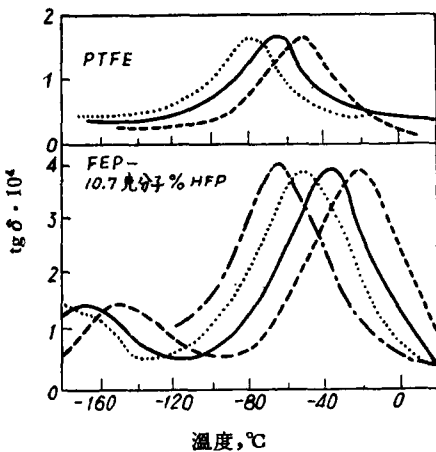


图 6 聚四氟乙烯及含 HFP 10.7% 的聚全氟乙烯丙烯的损耗因子随温度的变化^[15]
 ----- 10^3 周/秒; 10^5 周/秒;
 ——— 10^4 周/秒; - - - 10^6 周/秒。

Nakajima 和 Saito^[22]曾在 -50 至 140°C、0.1 至 10^6 周/秒的范围研究了聚三氟氯乙烯的介电性能。他们发现了两个介电松弛区和相应的损耗极大。并认为这些松弛过程是在无定形区的基团所引起的。

最近 Hoffman 等^[23]发表了在更广的温度和频率范围以及不同结晶度试样所作的研究结果(图 7)。

如果在固定频率下, 例如 1 周/秒作 $\epsilon''-T$ 图, 可以发现, 当结晶度等于 0.80 时, 聚三氟氯乙烯有三个吸收峰, Hoffman 等分别称之为低温、中温和高温吸收峰(图 8)。

Hoffman 等认为高温吸收峰的产生是由于链折迭得很好的层状球晶的存在而引起的。因为如果试样不含球晶, 即使结晶度相当高, 也不能清晰地出现高温峰而是和中温峰

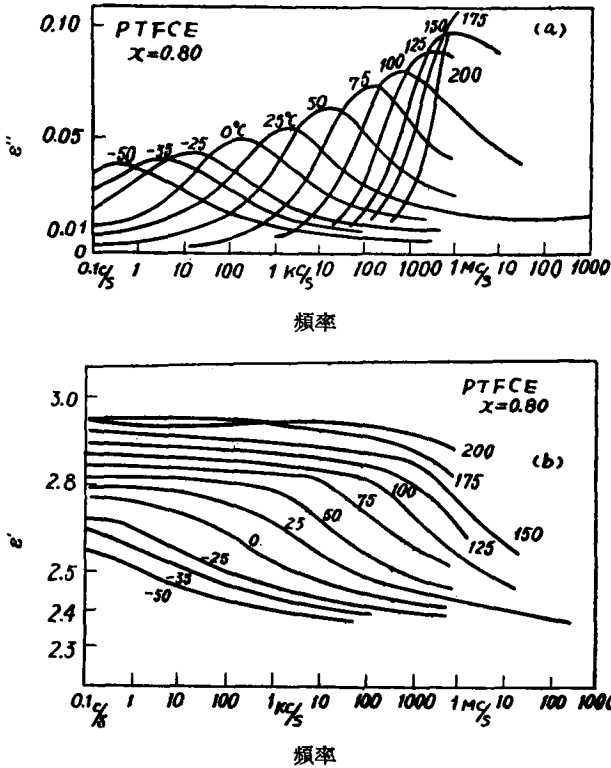


图7 聚三氟氯乙烯在不同温度和频率时的介电性能^[88]

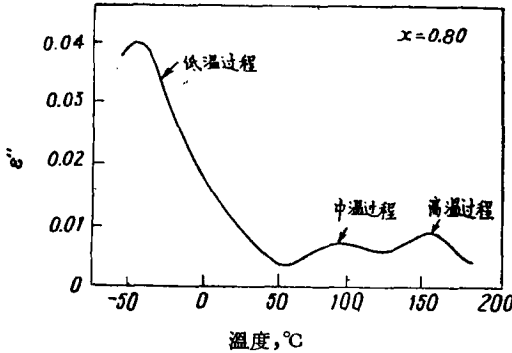


图8 聚三氟氯乙烯在1周/秒时 ϵ'' 与温度的关系^[89]

混在一起成为一“混合”峰(图 9(a), $x = 0.73$ 的曲线)。此外,这个吸收峰只有在结晶度很高的时候才会出现。Nakajima 所用试样的结晶度较低(32.8—48.9%),因而没有观察到这一吸收过程。

中温吸收峰被认为是无定形区中由于大量的分子链段运动而引起的偶极松弛所产生的。与 V_s-T 曲线上引起 $T_g = 52^\circ\text{C}$ 的转折的机构是相同的。

低温吸收峰也发生在无定形区中而且是由分子链段的局部运动所产生的。

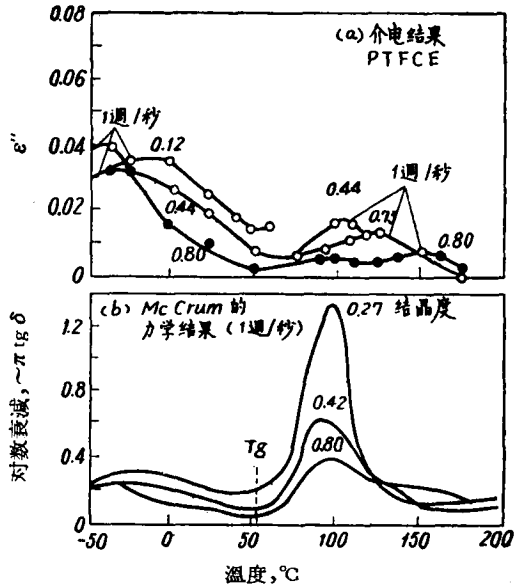


图9 聚三氟氯乙烯的介电松弛和力学松弛的比较^[89]

有意义的是 Hoffman 等把从相同频率下的动态力学性能结果与介电性能结果进行了比较(图 9)。可以看出,介电松弛和力学松弛出现的位置是一致的,而且高温吸收峰也只在 $x = 0.80$ 的试样上出现。这些事实说明了聚三氟氯乙烯的介电松弛和力学松弛的机构是相同的。

由于聚氟乙烯的结构也不对称,所以它的电学性能也远不如前述的全氟高聚物。但它有一特点,即介电常数特别高,在 25°C 、60 周/秒时是 7.5,这在一般高聚物中是少见的。由于它的这一特性和较高的化学和热稳定性,有时可用它来制造特殊用途的电容器。

聚氟乙烯的介电常数和损耗因子随温度和频率的变化而不同^[24]。关于它的介电松弛研究,还很少报导。

作为电绝缘材料,聚四氟乙烯的其他电性能也是最优越的。它的体积电阻最高,达 10^{19} 欧姆-厘米,而且也不随温度而变(室温至 314°C)^[19]。介电强度在数值上虽然不是最突出的,但也有不随温度而变的特点。聚全氟乙烯丙烯在温度大于 150°C 左右即开始有较大的降低,而聚四氟乙烯则仍然不变^[3]。聚四氟乙烯的抗弧性也是比较好的。它的特点是碳化,裂解产物都是不导电的气体。这些都是由于它是全氟结构的缘故。

将氟塑料作为绝缘材料时,加工时必须注意避免气泡的存在,否则其电性能,尤其是介电强度将受到很大影响^[25]。

3. 力学性能 氟塑料的力学性能和一般结晶高聚物相仿。表 3 是几种氟塑料力学性能的数据。

表 3^(a) 几种氟塑料的力学性能

	聚四氟乙烯	聚三氟氯乙烯	聚全氟乙烯丙烯	聚氟乙烯 ^(b)
压缩模数 10^8 磅/吋 ²	0.7—0.9	1.8	0.6—0.8	
抗张模数 10^8 磅/吋 ²	0.38—0.65	1.9—3.0	0.5—0.7	3.2
抗张强度 10^8 磅/吋 ²	2.5—3.5	4.6—5.7	2.5—3.5	
伸长率%	250—350	125—175	300—900	150
硬度 (Rockwell)	J75—95	R111—115	D55	
冲击强度 (I_{50d}) 呎-磅/吋	2.5—4.0	3.50—3.62	不断	5 ^(c)
抗弯模数 10^8 磅/吋 ²	0.6	2.0—2.5	0.8	

(a) 除聚氟乙烯外其他氟塑料的数值均摘自文献[18]。(b) 厚度为 1.5 米尔的薄膜所测值,摘自文献[17]。(c) 单位为公斤-厘米/厘米。

作为结晶高聚物,氟塑料的一些性能,尤其是力学性能受结晶度的影响很大。结晶度增加,弹性模数、硬度等均有不同程度的增大,而抗张强度、伸长率和耐曲折性能等均相应地降低。

和一般热塑性塑料比较,氟塑料的力学性能也有一些特点。首先它的低温性能很好。例如聚四氟乙烯在低至 4°K 压缩时仍有延性^[26]。聚全氟乙烯丙烯的最低连续工作温度是 -260°C ,在 -54°C ,冲击强度仍有 2.9 呎-磅/吋之多^[3]。这种在低温时不脆,仍保持韧性的性质是很可贵的。

与其他塑料一样,在各种应力下,氟塑料也会产生“冷流”或蠕变现象。这种现象随应力的增大和温度的增高而愈显著。由于氟塑料在低温时也具有相当的延性,故即使在低

温时使用也应考虑长时期受应力而产生的尺寸不稳定性。

在力学性能方面经常引起注意的另一特点是氟塑料的熔体粘度。由于氟原子的负电性很强、体积也比较大，故—CF₂—基的旋转受到阻碍，因此使得作为高分子链粘性流动的运动单元的链段变得很长，流动活化能增大，粘度增高^[5]。

聚四氟乙烯是这一现象的极端情况。由于它是全氟的、而且结构完全对称，所以空阻特别显著，活化能非常高，在温度高到已能使之分解时还没有可观察到的流动。因此，它在结晶熔化后(327℃)不成为可流动的熔体。在 380℃，它的粘度仍高达 10¹¹ 泊^[27]。这就是聚四氟乙烯不能用一般热塑性塑料的方法加工的原因。

在结构上引入不对称的因素就可以削弱阻碍旋转的作用以降低熔体粘度。聚三氟氯乙烯在乙烯单体上用—个氯原子代替了一个氟原子，而聚全氟乙烯丙烯则用—个—CF₃基代替了一个氟原子。二者都是可以熔融、能用一般方法加工。由于前者引入了氯原子，失去了全氟结构的特点，因而其耐热、耐化学试剂性能、尤其是介电性能受到了相当程度的削弱。

介绍热学性能时曾提到氟塑料有好几个转变温度。从力学性能来看，每一转变表示分子链从一种运动方式转入另一种方式，故弹性模数也相应地有所改变。同时，在转变区产生内耗^[28]。

在聚四氟乙烯力学性能的许多研究中^[15,29-33]，McCrum^[33]最近发表的低频动态力学性能的研究是比较全面的。他用四种不同结晶度(x = 0.92, 0.76, 0.64, 0.48)的试样用扭摆法在 4.2 至 600°K 的温度范围进行了模数和内耗的测定，所得结果示于图 10 和 11。

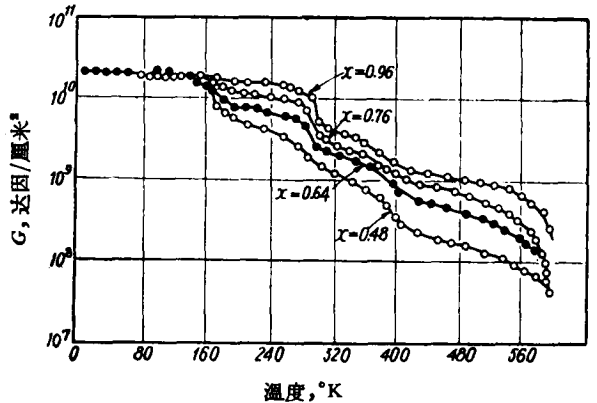


图 10 不同结晶度聚四氟乙烯的模数随温度的变化 (1 周/秒)^[33]

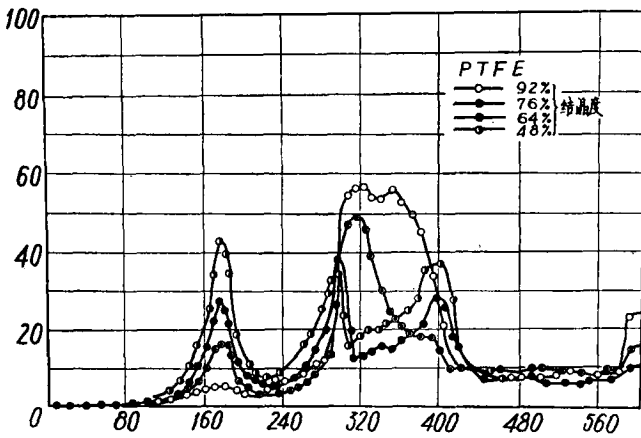


图 11 不同结晶度的聚四氟乙烯的内耗随温度的变化^[33]

由图 10 可以看出，温度小于 100°K 时，不论结晶度多寡模数都是一样的。在这温度以上，模数随结晶度的增加而增大。同时，模数在这个温度范围出现了四个转折。与这些转折相适应，内耗也出现了四个极大峰(图 11)。这四个峰分别出现在 176, 400, 300 和 600°K。McCrum 认为，前二者是玻璃化转变，后二者是相转变。

认为 176°K 的转变是玻璃化

转变的主要原因是内耗峰的值随结晶度的降低而增大，因此它是发生在无定形区的。运

动机构是包括少数原子的受阻旋轉。400°K 的轉变也具有同样規律，所以也是玻璃化轉变，只是运动的单位較大而已。

为了討論方便，McCrum 将 400°K 的轉变称为“玻璃化轉变 I”，176°K 的轉变称为“玻璃化轉变 II”。

毫无疑问，在 300°K 的轉变和在热学性能中所談的晶相轉变有关。和前两个轉变相反，它的峯值随結晶度的增加而增大。在 600°K (327°C) 聚四氟乙烯的結晶熔解，因此模数急剧降低，內耗又出現峯值。

最近 Eby 和 Sinnott^[15] 用超声頻率对聚四氟乙烯进行研究所得的結果基本上和 McCrum 的一致。他們指出，在有的工作中^[30] 沒有观察到玻璃化轉变 I 是由于結晶度太高。

当在分子鏈上引入—CF₃ 側基后，对原先聚四氟乙烯的轉变将产生什么影响呢？McCrum^[34] 和 Eby 等^[16] 对此又进行了一些研究。

McCrum 仍用低頻、扭摆法测定了六氟丙烯 (HFP) 含量分别为 0、5.5、7.5 和 10.7% (克分子百分率) 的四种試样。它們的結晶度也分别为 48、52、50 和 33%。測得的內耗随温度的变化示如图 12。

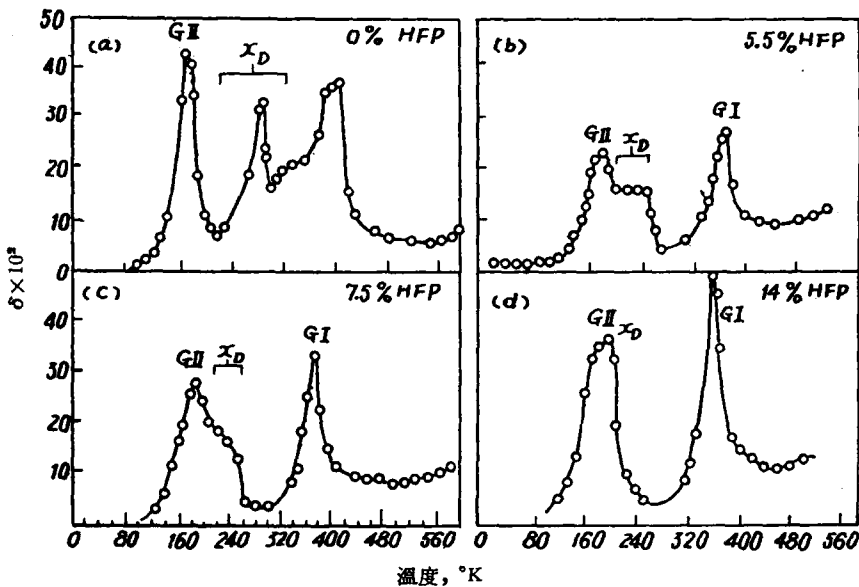


图 12 不同六氟丙烯含量对聚全氟乙烯丙烯內耗的影响^[34]

从图上可以看出，随着六氟丙烯含量的增加：(1) 由于晶相轉变而引起的內耗峯移向低温；(2) 玻璃化轉变 I 的温度移向低温，峯值增大；(3) 玻璃化轉变 II 的温度不变，峯值降低*。McCrum 认为，晶相轉变移向低温是因为引入側基后結晶的平均大小变小，其熔点因之也降低。玻璃化轉变 I 的温度移向低温而且峯值增大的原因是由于側基的存在起了增塑作用。玻璃化轉变 II 的温度不变和峯值降低是因为它的运动只有不带側基的一CF₂—鏈参加，随着—CF₃ 基增加，能够作这一轉变的一CF₂—鏈就相应地减少。同时因

* 由于玻璃化轉变 II 在丙烯含量高时与晶相轉变峯迭合，故峯值降低在图上表現不明显。

为 $-CF_3$ 基不参与活动，故它含量的多寡就不应该影响到它出现的温度。所以他的结论是：(1)参与玻璃化转变 II 的只是链型的 $-CF_2-$ 基。(2)参与玻璃化转变 I 的除了链型的外还有带侧基的分子。

McCrum 对玻璃化转变 II 的解释是比较勉强的。Eby 等^[16]最近用超声频的试验发现，这一转变的温度与六氟丙烯的含量有关，含量增加转变峰移向高温，而且峰值随丙烯含量的增大而降低。

Eby 等还用介电试验的方法验证了上述结果。含六氟丙烯 10.7% 的试样的与玻璃化转变 II 相对应的损耗峰由聚四氟乙烯的 $-65^\circ C$ 升到 $-35^\circ C$ (图 6)。而且据报导侧基含量愈低，温度愈趋近 $-65^\circ C$ 。

他们认为 McCrum 作出错误结论的原因是因为在低频时玻璃化转变 II 与结晶转变峰相迭合，不易单独观察前者影响的缘故。在超声和介电测定中没有结晶转变峰的干扰，因而能正确反映出这一转变的变化。

从近代结晶高聚物的形态学^[35]出发，Eby 等认为玻璃化转变 II 是包含 5—13 个碳原子的主链的松弛作用构成晶格的缺陷。这些缺陷的发生与运动受到由 $-CF_3$ 基在晶格中构成的另一种缺陷的阻碍。因此， $-CF_3$ 基愈多，运动愈困难，所以温度移向高温而峰值也随侧基量增大而降低。

对于玻璃化转变 I，Eby 等认为也是同样的机理，但运动的单位是包括侧基的分子链。随着侧基含量增加晶格参数变大，分子间相互作用削弱、位垒降低，因而温度移向低温、峰值增大。

关于这两个转变的机理尚有待进一步验证，Eby 等利用近代结晶高聚物形态学的观点来解释松弛机构是一个有意义的尝试。

聚三氟氯乙烯的动态力学性能在介绍电学性能时已曾提及。它的转变的发生与介电损耗有相同的规律^[22]。在低频时有两个玻璃化转变，一为 $0^\circ C$ ，另一为 $104^\circ C$ ^[36]。如结晶度高且有球晶存在，则在 $\sim 150^\circ C$ 还有一转变。

根据 Schmieder 和 Wolf^[36]的工作，聚氟乙烯在 -20° 和 $41^\circ C$ 各有一转变。

对后两塑料的动态力学性能的详细研究工作，报导得很少。

从粘弹性观点对氟塑料进行的研究除上述动态性能以外，还有一些研究应力松弛的工作^[37,38]。这些结果是和动态、介电试验的结果相对应的。为了节省篇幅不一一赘述。

4. 其他性能 除上述性能外，氟塑料在耐化学试剂、耐热、耐老化和耐辐射等方面都有其独特之处。现分别简单介绍如下：

(a) 耐化学试剂：氟塑料的又一重要特性是化学稳定性非常优异。在这方面最突出的是聚四氟乙烯。几乎所有的化学试剂都不能对它有任何作用。这种优良的性能为它在化学工业方面的应用开辟了广阔的前途。

从聚四氟乙烯的化学结构来看，它的这种特性是不难理解的。由于氟原子的负电性最大，没有比全氟化合物更高的氧化状态，故任何氧化剂也不可能对它起作用^[1]。

除了 C—F 键本身的稳定性外，氟原子还能保护 C—C 键不受作用^[27]。

目前已知的能对聚四氟乙烯起作用的药剂只有熔融的碱金属如钠和钾。在高温和高压下，气体氟和 ClF_3 等也能起一些作用。

由于碳氟化合物和碳氢化合物的互溶性很差，聚四氟乙烯不溶于任何有机溶剂。只有某些氟油可以在结晶熔化温度使之溶胀或溶解。

聚全氟乙烯丙烯的化学稳定性与聚四氟乙烯相同。

不难理解，聚三氟氯乙烯的化学稳定性要比上述两种全氟高聚物差一些。但对各种腐蚀性试剂的抵抗能力仍远较一般高聚物为高。它也是没有溶剂的，只是对某些高度卤化的化合物能发生溶胀^[18]，在高温下也可溶解^[39]。

和上述的一些高聚物相比较，聚氟乙烯的化学稳定性当然要更差些。但和一般不含氟的高聚物相比较，即使在乙烯单体中只引入一个氟原子效果也是很显著的。例如，将聚氟乙烯薄膜 (Teslar) 用 10% HCl 或 10% NaOH 溶液在 60°C 处理 7 天，它的抗张强度和冲击强度无变化。在同样条件下，Mylar A (聚酯薄膜) 在酸性条件下也无变化，但在碱液中它被溶解掉了。纤维素乙酸丁酸酯均变脆，而聚氯乙烯则损失了原来伸长率的 80—90%^[24]。

对某些有机溶剂如四氯化碳、丙酮、苯和丁酮的作用，Teslar、Mylar A 与低密度聚乙烯等薄膜相比较，抵抗能力也是最大的^[17]。

某些内聚能密度高的溶剂如 DMF 等可以很好地溶解聚氟乙烯，因此聚氟乙烯薄膜的成型除用一般熔融加工的方法外，也可用它的 DMF 溶液 (8%，125—130°C) 来进行^[40]。

(b) 耐热性：高度的热稳定性是含氟高聚物的另一重要特点。由于结构上的稳定性，含氟高聚物可以在相当高的温度下长期工作而不在物理性能上产生任何显著变化。例如聚四氟乙烯在 300°C 保持一个月，抗张强度只降低 10—20%。如果在 250°C，则在很长时间也观察不到强度有什么变化^[11]。

聚全氟乙烯丙烯的工作温度要低些，约 205°C^[3]。聚三氟氯乙烯则更低些，约 190°C^[18]。但有的报导是 150°C^[41]。聚氟乙烯的工作温度尚未见到直接的报导，从它在空气中热老化试验结果估计，应该在 150°C 以下^[24]。

为了进一步提高含氟高聚物的热稳定性，许多研究工作者对它们的热裂进行了许多工作。在这方面对聚四氟乙烯研究得最多。

Lewis 和 Naylor^[42] 在 1947 年首先报导了聚四氟乙烯热裂的结果，并指出裂解产物主要是四氟乙烯和六氟丙烯等单体。随后 Madorsky、Florin 和 Wall 等进行了一系列关于含氟高聚物的裂解过程及其机理的工作^[9, 43—49]。现将主要结果简述如下：

聚四氟乙烯：热裂时单体收率几乎可达百分之百。挥发速率似与链长无关^[43]。Madorsky^[44] 认为，因碳氟键比较牢固，全氟高聚物在裂解时不会象碳氢化合物那样由于氢原子的转移生成低分子量的短链产物，而是形成两个自由基。这些自由基的进一步裂解遂从链上剥裂出烯类单体。

利用聚四氟乙烯热裂产物主要是全氟烯类单体的特点，聚四氟乙烯的加工废料可通过热裂来回收单体。随热裂条件的不同，可按需要调节各种烯类的比例^[50]。

聚全氟乙烯丙烯^[46]：和聚四氟乙烯一样，裂解产物主要也是四氟乙烯和六氟丙烯，但收率要低 10—20%。裂构时最先放出的气体中丙烯含量高些。例如，分解掉百分之十时，挥发气体中含 C₃F₆，85%；C₂F₄，9%。当分解掉百分之九十时，C₃F₆，19%；C₂F₄，68%。此外，聚全氟乙烯丙烯的分解是分两个阶段进行的(图 13)，开始时有一快速阶段，

至分解达 30% 时速度变慢进入第二阶段。这一阶段分解曲线的形状与聚四氟乙烯相似, 而且单体收率也变高与聚四氟乙烯相当。由此可见, 聚全氟乙烯丙烯由于带有一 CF_3 侧基降低了热稳定性。温度增高时, 带有侧链的部分先裂解出来, 剩下的基本上是聚四氟乙烯, 因而其裂解规律也与聚四氟乙烯相同。

聚三氟氯乙烯: 聚三氟氯乙烯裂解时的单体收率不足 30%。Madorsky^[44] 对此的解释是: 由于碳氯键比较弱, 在断链时产生了氯原子的转移。因为每两个碳原子才有一个氯原子, 故转移的量是有限的。结果一部分断链有转移发生不形成单体, 而另一部分断链则形成自由基后再生成单体。

聚氟乙烯: 由于氢原子的存在, 裂解机构与上述几种高聚物有本质上的不同。含氟的碳氢化合物的裂解几乎没有单体生成。挥发物中含有 HF 和不同大小的裂解产物, 单体收率不足百分之一。

根据 Wall 和 Florin 以及 Madorsky 等的结果, 一些含氟高聚物的热分解数据列于表 4^[48,49]。在不同温度下的相对稳定性(以在该温度保持 30 分钟所得挥发物百分率表示)示于图 14^[43,44,48]。

表 4 几种氟塑料热分解数据^[48,49]

高聚物	单体和其他主要产物重量%	全部挥发物重量%	350℃时速率 %/分	活化能千卡/克分子
聚四氟乙烯	C_2F_4 , 97%	100	2×10^{-8}	81
聚三氟氯乙烯	CF_2CFCl , 26%	28	0.2	50
聚全氟乙烯丙烯	C_2F_4 , 52%; C_3F_6 , 22%	81	2×10^{-4}	55
聚氟乙烯	HF, 7.2%; CH_2CHF , <1%	18	0.1	—

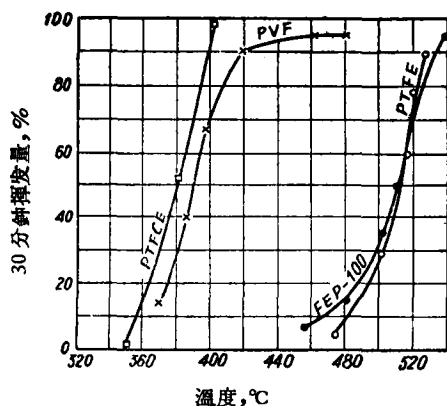


图 14 几种含氟高聚物的热稳定性 [PVF 及 PTFE 取自文献^[43], FEP-100-X 取自文献^[48], PTFCE 取自文献^[44]]

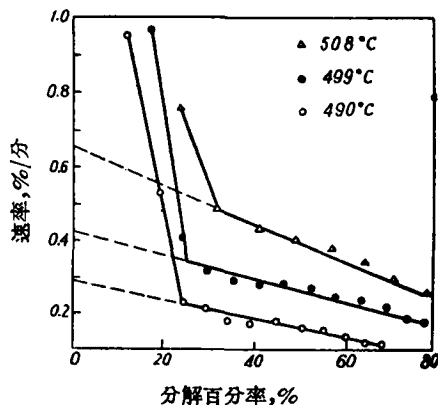


图 13 聚全氟乙烯丙烯的分解速率与分解百分率的关系^[48]

由表 4 及图 14 可知, 上述四种高聚物的热稳定性以聚四氟乙烯最好, 聚全氟乙烯丙烯其次, 聚三氟氯乙烯和聚氟乙烯相仿。

(c) 耐辐射性能: 含氟高聚物虽具有优异的化学惰性和耐热性, 但辐射稳定性却很差, 远不如类似结构的碳氢高聚物。

在高能粒子作用下高聚物通常发生交联和裂构两种作用。剂量不太高时, 大部分碳氢高聚物以交联为主, 故一些性能不但不降低, 反有所提高; 而碳氟高聚物则一般主要是裂构, 一经辐照分子量急剧降低, 物理性能随之变劣^[51,52]。

这种情况也是以聚四氟乙烯表现得最为突出。在空气中辐照时即使剂量不大(4.1×10^{20} 电

子伏特/克)強度也完全消失。(但如在真空中輻照,強度的降低要差一些^[53]。)

Nishioka 等^[54]曾用熔体粘度、零強時間(ZST)、密度和 X 射綫圖譜等研究了聚四氟乙烯在輻照过程中分子量与結晶度的变化。結論是輻照的作用只是使它的分子量降低。

据 Florin 和 Wall^[55] 的研究,聚四氟乙烯在真空中輻照时放出的气体組分是 SiF_4 、 CO_2 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_2F_4 和 C_4F_8 等。随輻照条件和容器以及后处理条件而定。組分中的前二者可能是 CF_4 与玻管起作用而成的次級产物。Ryan^[56] 用紅外光譜观察輻照后的聚四氟乙烯时发现輻照后有双鍵生成。

具有高度化学惰性和热稳定性的聚四氟乙烯在耐輻射性能方面反而不如相应的碳氢高聚物的事实是出乎一般預期的。对这問題曾提出許多不同的解釋^[55,57]。

一种解釋是从能量概念出发的。因为打开 C—F 鍵所需的能量比 C—H 鍵高,而交联时生成 F_2 放出的能量却低于生成 H_2 所放出的能量。因此聚四氟乙烯在輻照时形成交联的可能远小于相应的聚乙烯。

另一种解釋是从分子鏈上原子空間排列概念出发的。由于碳氟鍵是螺旋形的,鍵角和鍵长都比相应的碳氢鍵的锯齿形来得大,故处于受应力的状态,易受高能粒子的作用而断裂。

但据 Wall 和 Florin^[55] 用順磁共振測定的結果,輻照后的聚四氟乙烯中有 $\sim\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{FCF}_2\sim$ 自由基存在。这說明 C—C 鍵的断裂不是唯一可能的反应。事实上确有 C—F 鍵被打断。但由于籠罩效应和相对扩散速度很慢,形成交联的机会很少,因此表現出来的效果只是断鏈。如能創造有利于这些自由基运动的条件,交联成为主要反应是可能的。

聚三氟氯乙烯經輻照后強度也迅速降低^[58]。而且分子量的降低(用 ZST 測定)与輻照时的介質关系不大^[55]。图 15 是它的分子量随輻照剂量的变化。在图上看不出隔絕空气后能減少裂解作用。这点是和聚四氟乙烯或聚全氟乙烯丙烯不同的。其原因还有待进一步研究。

聚全氟乙烯丙烯的耐輻射性能和上述两种很不相同。虽然它除了在分子鏈上带有一 CF_3 側基外与聚四氟乙烯并无不同。但在室温下輻照时即可发现在小剂量时有交联发

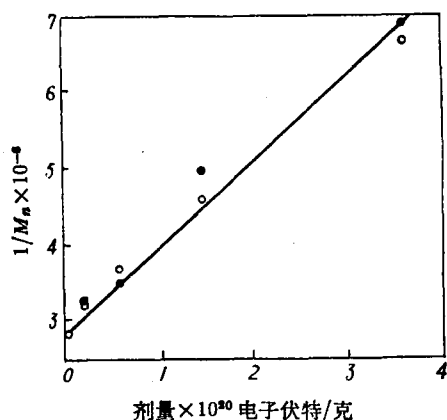


图 15 聚三氟氯乙烯的分子量与輻照剂量的关系^[55]

● 在空气中輻照 ○ 在真空中輻照

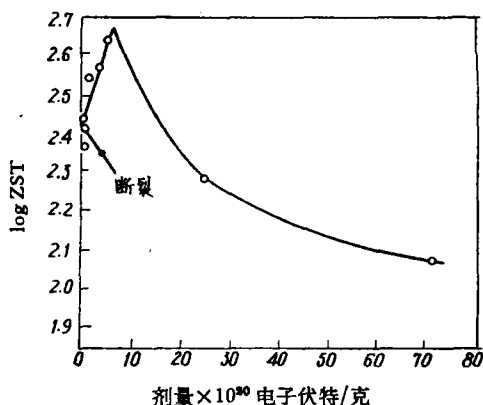


图 16 聚全氟乙烯丙烯的 ZST 值与剂量的关系^[55]

● 在空气中輻照 ○ 在真空中輻照

生(图 16)^[55]。因此时与分子量成正比的 $\log ZST$ ^[59] 有显著的增高。还可看到, 辐照时它对空气是敏感的。

利用有可能交联这一性质, 最近 Bowers 和 Lovejoy^[60] 发现了利用辐照交联进一步提高聚全氟乙烯丙烯性能的工作。他们发现, 在适当条件下利用高能辐照(高能电子、X 射线或紫外线)可以得到主要是交联的、有实用价值的改性产物。条件是(1)在氮气气氛下, (2)要大于它的玻璃化转变 I 的温度——80°C。

按照 Wall 和 Florin 对聚四氟乙烯辐照效应所作的解释, 必须在这两个条件下才能获得有价值产物的原因是可以理解的。当自由基形成后如温度很低, 运动比较困难, 很难形成交联。当温度大于玻璃化转变 I 的温度时, 链的运动比较方便, 形成交联的机会就增加了。氮气气氛之所以必要是为了防止裂构。图 17 是聚全氟乙烯丙烯在恒定剂量下辐照温度与表现熔体粘度的关系^[60]。可以看出, 在 80°C 以下, 粘度低于原有数值, 即裂构是主要的。80°C 以上, 交联起主导作用, 故粘度随温度的增高而迅速增加。Bower 等认为 300°C 以后粘度的降低是由于热裂解。

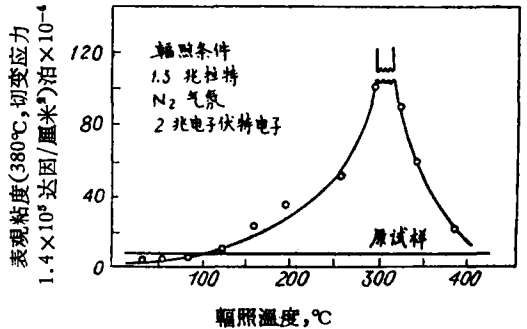


图 17 FEP-100 的表现粘度与辐照温度的关系^[60]

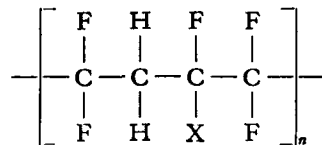
辐照改性后的聚全氟乙烯丙烯的力学性能在适当剂量下有某些提高, 而且仍保持优良的介电性能 ($\epsilon = 2.06$, $\tan \delta < 10^{-4}$) 和耐老化性能。这些都是和辐照改性的聚乙烯不同的地方。

如果高聚物不是全氟的, 也含有 C—H 键, 则辐照时易于形成交联。据 Timmerman 等^[61]的报导, 聚氟乙烯在室温、空气中和适当的剂量下主要产生交联。

三、氟橡胶

在航空和其他工业方面, 经常需要工作温度范围比较宽, 对燃料、润滑油和某些化学试剂稳定性高的橡胶。这一要求, 天然橡胶和一般合成橡胶是不能满足的。鉴于氟塑料在这些方面性能优异, 研究工作者就试图合成含氟的橡胶。经过多年的探索, 这一问题已成功地解决了。

根据橡胶弹性理论, 高弹态的出现起因于分子链的内旋转。由于氟原子间的斥力较强, 故必须创造一些条件来削弱这一因素。因此, 从氟塑料到氟橡胶一定要在结构上有所改变。例如性能比较好的氟橡胶如 Kel-F 和 Viton A 的结构式可简单地表示为



如果 $X = \text{Cl}$, 即为 Kel-F, 它是三氟氯乙烯与偏氟乙烯的共聚物; $X = \text{CF}_3$, 即为 Viton A, 它是六氟丙烯与偏氟乙烯的共聚物。

在乙烯单体上引入体积較大的X基并和偏氟乙烯共聚是为了在結構上增加不均一性, 以便于分子鏈的內旋轉。采用偏氟乙烯除了一 CH_2 —的存在有利于大分子的柔性外, 还有两个原因。其一是它的穩定性比較好, 据 Madorsky^[43] 的研究, 聚偏氟乙烯的热穩定性仅次于聚四氟乙烯, 其次, 它为某些产生交联的反应創造了条件。

(1) Kel-F^[62,63]: 是三氟氯乙烯和偏氟乙烯的共聚物。分子量 500,000—1,000,000^[68]。有两种不同单体的产品, Kel-F 5500 和 Kel-F 3700。前者的单体克分子比是 50:50, 后者是 30:70。它們的純胶的性質列于表 5。

表 5 Kel-F 純胶的性質

性 質	5500	3700
比重	1.85	1.85
含氟量, 重量%	~54	~54
顏色	白色	白色
硬度 (Shore A)	45	45
脆折溫度 $^{\circ}\text{C}$	-51	-64
抗张強度 磅/吋 ²	350—600	350—600
Gehmen 低溫試驗 $^{\circ}\text{C}$, T_{10}	+1	-14
滾炼性 120 $^{\circ}\text{F}$	良好	劣
170 $^{\circ}\text{F}$	良好	良好

Kel-F 橡胶和其他氟橡胶一样是饱和化合物, 所以硫化方法和一般橡胶不同。通常采用三种交联的方法: (i) 用多元胺及其衍生物, (ii) 过氧化物如过氧化苯甲酰, (iii) 輻射交联。

除上述硫化剂外, 加工时尙須加入金属氧化物如氧化鋅或氧化鎂等作为促进剂和酸吸收剂。为了增加強度和提高热穩定性, 填料常不用碳黑而用經特殊处理的氧化硅(白碳黑)。

Jackson 等^[64]曾試驗了 Kel-F 5500 的輻照硫化。在剂量为 10^7 伦时, 得強度假为 1530 磅/吋²的硫化胶。根据 Кузьминский 等^[65]的研究, Kel-F 的輻照硫化产物的性能与所加填料的种类有关。而且与 Viton 不同, 輻照时氧的存在并不引起裂构反能使交联程度增加。

Kel-F 5500 和 3700 的性能基本相同, 但后者的抗张強度假、低温柔曲性和对碳氢类燃料的穩定性較好^[66]。

Kel-F 对燃料、油类和硝酸等的穩定性特別良好。但对二酯类极性液体的抵抗能力較差。它的另一缺点是永久压缩形变大, 不宜作为高温密封填圈之用。

Kel-F 的連續工作溫度可达 205 $^{\circ}\text{C}$, 斷續使用时可高至 ~250 $^{\circ}\text{C}$ 。低温性能良好, 脆折点低达 -51 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) Viton A: 它和 Kel-F 的差別仅在于以 $-\text{CF}_3$ 基代替了氯原子。单体比为 80:20^[71]。由于分子鏈上沒有了氯原子, 所以它的性能在有些方面比 Kel-F 优越。

Viton A 也有两种, 即 Viton A 和 Viton A-HV。后者是高粘度的, 分子量比較高。它們的純胶性質列于表 6^[67]。

Viton 的硫化也可用上述适用于 Kel-F 的三种方法。如配方和操作适当使用多元胺最为方便。用过氧化物操作较难控制，但产物的抗药剂如抗发烟硝酸等性能较好。辐射硫化也适用于 Viton。图 18 是它在不同剂量作用下强度等性能的变化。可以看出，剂量大于 10^7 伦时有裂构发生。辐照硫化产物的弹性比较好，故永久压缩形变小。但三种硫化方法所得产物的力学性能相差并不太多。

表 6 Viton A 純胶的性质

	A	A-HV
比重	1.8	1.8
Mooney 粘度 ML-4/212°F	75	170
分子量 (M_n)	100,000	200,000
外观	白色透明	
溶解度	易溶于酮类中	

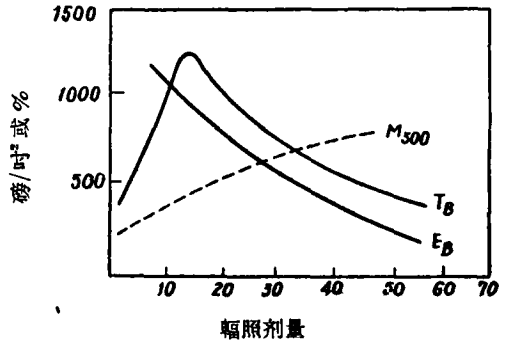


图 18 不同剂量辐照后 Viton A 的强度等的变化
 M_{300} 伸长 300% 模数 T_B 断裂抗张强度
 E_B 断裂伸长

Viton A 的最高连续工作温度也约为 205°C 。但在 $315-370^\circ\text{C}$ 仍能短时期工作，并能维持其形状。它的脆折温度约 -34°C ^[62]。它的耐油、耐老化性能一般都比 Kel-F 好一些。

最近又出现一种称为 Viton B 的氟橡胶^[70]。和 Viton A 相比较，它的高温性能更好，在许多用途上，使用寿命可延长一倍。

Viton B 的抗油性能，尤其对二酯类润滑剂，磷酸酯类液体等的稳定性比 Viton A 更好。对发烟硝酸、冰醋酸等的作用也更稳定。

关于它的组成还未得到具体报导，据说它具有 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}-\text{CF}_2$ 端基^[71]。

它的韧性比 Viton A 大些。但仍可用同样的方法加工，硫化剂的用量要多些，有时还需用少量增塑剂。

Viton B 的唯一缺点是低温柔性差。

(3) 其他氟橡胶^[62,63,66]：除上述两种外，尚有一些其他类型的氟橡胶。一般说来它们的性能不如 Viton 或 Kel-F 全面，但各具特点，兹简单介绍于表 7。

关于氟橡胶的物理性能，目前还主要限于工艺性能方面的试验。从流变学或粘弹性角度进行的研究还很少见。因氟原子的存在对分子链运动起阻碍作用，研究氟橡胶的粘弹性性能不论在理论还是实际方面都是很有意义的。

四、氟纤维

在有些用途方面，需要具有纤维或其织物形状的含氟高聚物，因此就有氟纤维的出现。

成为纤维的高聚物必须具有一定条件，例如必须是线型的、结构比较均整的高分子，分子链间有一定引力，有相当高的分子量，在使用温度下处于结晶或玻璃态，有适当的溶

剂或其熔体比较稳定等。在所述的一些含氟高聚物中比较能符合这些条件而又能保持含氟高聚物的优异性能的是聚四氟乙烯和聚全氟乙烯丙烯。

但将聚四氟乙烯做成纤维形状首先遇到的也是成型上的困难。它既不溶于任何溶剂而熔体粘度又高到无法处理。所以通常成型纤维的各种方法均不能采用。

聚四氟乙烯纤维的成型是用它的乳液经过直径为 0.25—0.5 毫米的纺丝孔喷入含有酸和盐的凝固浴中实现的^[72]。方法和一般湿法纺丝相仿,只是用的是乳液而不是溶液。

对乳液的要求是聚合物质点小于 0.1 微米,长和宽的比等于 5:1,最好是 10:1。聚合物的浓度不低于 5%,最好是 75%,因制造纤维的强度与乳液浓度有关,浓度愈高强度愈大。

纺速特别低,只有 1.5—3 米/分。

纺成的纤维还需要经过热处理(327—400°C, 0.5—1 秒),使凝固的聚四氟乙烯质点熔结在一起,再经过冷拉以减少纤维的纤度、增加取向、提高强度、降低伸度。

聚四氟乙烯纤维的物理性能列于表 8。

和表 3 的结果相比较,纤维状聚四氟乙烯由于高度取向,模数和断裂强度大了约一个数量级,而伸长则小了约一个数量级。

表 8 聚四氟乙烯纤维的物理性能^[73]

密度 克/厘米 ³	2.2—2.3	湿强度 公斤/厘米 ²	3500
弹性模数		伸度 %	13
克/袋	16	对拉强度 公斤/厘米 ²	2800
公斤/厘米 ²	33,000	结节强度 公斤/厘米 ²	2700
断裂强度		另强温度 °C	310
克/袋	1.7	最高工作温度 °C	240—274
公斤/厘米 ²	3500		

成纤维状的聚四氟乙烯仍具有一切它原来的优良性能。因此,它在某些特殊用途方面,如在化学工业、电绝缘材料工业上获得了相当多的应用。

聚全氟乙烯丙烯的出现,为比较方便地成型氟纤维提供了可能。据报导,在 400°C 用熔融挤出方法可制成聚全氟乙烯丙烯纤维^[3,74]。它的强度为 0.58 克/袋,伸度 27%,模数 8.2 克/袋。由于成型方法大大简化,估计它的成本会比聚四氟乙烯纤维低。

为了便于成型,Роговин^[75] 研究成功以氟代烯烃为基础的氟代碳链纤维,商品名 Фторон。它溶于丙酮,故可用一般溶液纺丝的方法成型。它的化学稳定性很好,能耐王水。

五、结 语

由于含氟高聚物的出现为时尚短,对它的物理性能研究除聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯等尚有一些比较深入的工作外,其余大都属于工艺性能测试性质。因氟原子的引入大大改变了分子链运动的情况,开展对各种含氟高聚物性能的研究将有助于阐明结构与性能间的关系,为合成性能更优良的含氟高聚物指出方向。

致谢: 在本文编写过程中,承钱保功、高国经、冯之榴、程锦时、孙家珍、陈忠汉等同志给予指正和提出宝贵意见,特此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] M. M. Renfrew, E. E. Lewis, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 870 (1946).
- [2] J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *J. Res. NBS.* **60**, 465 (1958).
- [3] R. H. Hawker, *Rub. and Plastics Weekly* **143**, 623 (1962).
- [4] G. H. Kalb, D. D. Caffman, T. A. Ford, F. L. Johnston, *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 55 (1960).
- [5] W. E. Hanford, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2082 (1946).
- [6] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 223 (1949).
- [7] P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 848 (1955).
- [8] U. S. pat. 2,958,685 (1960); *C.A.* **55**, P 60410 (1961).
- [9] L. A. Wall, J. H. Flynn, *Rub. Chem. Techn.* **35**, 1157 (1962).
- [10] H. A. Rigby, C. W. Bunn, *Nature* **164**, 583 (1949).
- [11] F. A. Quin, Jr., D. F. Robbert, R. N. Work, *J. Appl. Phys.* **32**, 1085 (1951).
- [12] R. K. Kirby, *J. Res. NBS* **57**, 91 (1956).
- [13] G. T. Furukawa, R. E. McCoskey and G. J. King, *J. Res. NBS* **49**, 273 (1952).
- [14] A. Charlshby, "*Atomic Radiation and Polymers*", Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 348.
- [15] R. K. Eby, K. M. Sinnott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1765 (1961).
- [16] R. K. Eby, F. C. Wilson, *J. Appl. Phys.* **33**, 2951 (1962).
- [17] V. L. Simril, V. A. Curry, *Mod. Plast.* **36**, (11) 121 (July 1959).
- [18] *Materials in Design Eng.* **56**, (5) 189 (1962).
- [19] P. Ehrlich, *J. Res. NBS* **51**, 185 (1953).
- [20] Г. П. Михайлов, С. П. Кабин и А. Л. Смолянский, *Ж. Техн. Физ.* **25**, 2179 (1955).
- [21] F. Krum, F. Müller, *Koll. Z.* **164**, 81 (1959).
- [22] T. Nakajima, S. Saito, *J. Polymer Sci.* **31**, 423 (1958).
- [23] A. H. Scott, D. J. Scheiber, A. J. Curtis, J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, *J. Res. NBS* **66A**, 269 (1962).
- [24] V. L. Simril, B. A. Curry, *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 62 (1960).
- [25] K. Sugita, S. Nagao, Y. Toriyama, *Brit. J. Appl. Phys.* **7**, 38 (1956).
- [26] "*'Fluon' I. The Character of 'Fluon' PTFE*", ICI Ltd, 1959.
- [27] C. A. Speratti, H. A. Starkweather, Jr., "*Fortschr. Hochpolym-Forsch.*", Springer, Berlin, Bd. 2, 1961, S. 465.
- [28] Г. Л. Слонимский, *高 分 子 通 訊* **4**, 129 (1960).
- [29] С. П. Кабин, *Ж. Техн. Физ.* **26**, 2628 (1956).
- [30] M. Vaccarede, E. Butta, *J. Polymer Sci.* **31**, 189 (1958).
- [31] K. H. Illers, E. Jenckel, *Koll. Z.* **160**, 97 (1958).
- [32] J. A. Sauer, D. E. Kline, *J. Polymer Sci.* **18**, 491 (1955).
- [33] N. G. McCrum, *J. Polymer Sci.* **34**, 355 (1959).
- [34] N. G. McCrum, *Makromol. Chem.* **34**, 50 (1959).
- [35] A. Keller, *Makromol. Chem.* **34**, 1 (1959); Г. Л. Слонимский, *高 分 子 通 訊*, **4**, 145 (1960).
- [36] K. Schmieder, K. Wolf, *Koll. Z.* **134**, 149 (1953).
- [37] K. Nagamatsu, T. Yoshimoti, T. Takemoto, *J. Colloid Sci.* **13**, 257 (1958).
- [38] K. Nagamatsu, T. Yoshitomi, *J. Colloid Sci.* **14**, 377 (1959).
- [39] E. K. Walsh, H. S. Kaufman, *J. Polymer Sci.* **26**, 1 (1957).
- [40] G. H. Kalb, D. D. Coffman, T. A. Ford, F. L. Johnston, *J. Appl. Polymer Sci.* **4**, 55 (1960).
- [41] H. Reinhardt, J. Szurrat, *Gummi u. Asbest* **10**, 498 (1957).
- [42] E. E. Lewis, M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1968 (1947).
- [43] S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus, V. A. Sedlak, *J. Res. NBS* **51**, 327 (1953).
- [44] S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Res. NBS* **55**, 223 (1955).
- [45] R. E. Florin, L. A. Wall, D. W. Brown, L. A. Hymo, J. D. Michaelson, *J. Res. NBS* **53**, 121 (1954).
- [46] L. A. Wall, J. D. Michaelson, *J. Res. NBS* **56**, 27 (1956).
- [47] J. D. Michaelson, L. A. Wall, *J. Res. NBS* **58**, 327 (1957).
- [48] L. A. Wall, S. Straus, *J. Res. NBS* **65A**, 227 (1961).
- [49] L. A. Wall, R. E. Florin, *J. Res. NBS* **60**, 451 (1958).
- [50] А. В. Фокин, Ю. М. Косырев, *Хим. Пром.* 187 (1960).

- [51] A. Charlaby, *Neucleonics* **12**, No. 6, 18 (1954).
- [52] R. Harrington, R. Gibersen, *Mod. Plast.* **36**, (3) 197 (Nov. 1958).
- [53] L. A. Wall, R. E. Florin, *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 251 (1959).
- [54] A. Nishioka, K. Matsumae, M. Watanabe, M. Taima, M. Owaki, *J. Appl. Polymer Sci.* **2**, 114 (1959).
- [55] R. E. Florin, L. A. Wall, *J. Res. NBS* **65A**, 375 (1961).
- [56] J. W. Ryan, *Mod. Plast.* **31**, (3) 152 (Oct. 1953).
- [57] A. Charlaby, "*Atomic Radiation and Polymers*", Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 348.
- [58] J. Byrne, T. W. Costikyan, C. B. Hanford, D. L. Johnson, W. L. Mann, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2549 (1953).
- [59] H. S. Kaufman, C. O. Kroncke, Jr., C. R. Giannotta, *Mod. Plast.* **32**, (2) 146 (Oct. 1954).
- [60] G. H. Bowers, E. R. Lovejoy, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development* **1**, 89 (1962).
- [61] R. Timmerman, W. Greyson, *J. Appl. Polymer Sci.* **6**, 456 (1962).
- [62] W. R. Griffin, *Rub. World* **136**, 687 (1957).
- [63] W. Postelnek, *Ind. Eng. Chem.* **50**, 1602 (1958).
- [64] W. W. Jackson, D. Hale, *Rub. Age* **77**, 865 (1955).
- [65] Ф. А. Галил-Оглы, Т. С. Никитина, Т. Н. Дюмаева, А. С. Новиков, А. С. Кузьминский, *Атомная Энергия* **6**, 540 (1959).
- [66] J. C. Mentemoso, *Rub. Chem. Techn.* **34**, 1521 (1961).
- [67] W. W. Jackson, D. Hale, *Rub. Age* **77**, 865 (1955).
- [68] J. C. Tatlow, *Rub. and Plastic Age* **39**, 33 (1958).
- [69] S. Dixon, D. R. Rexford, J. S. Rugg, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1687 (1957).
- [70] *Rub. World* **141**, 208, 252 (1958).
- [71] С. Н. Борисов, *Каучук и Резина* № 7, 8 (1961).
- [72] М. Б. Сигал, Т. Н. Козморова, А. Е. Лимановский, Э. К. Пенская, *Хим. Волокна* № 2, 3 (1959).
- [73] J. T. Rivers, R. L. Franklin, *Text. Res. J.* **26**, 805 (1956).
- [74] *Brit. Pat.*, 829,600 (1960).
- [75] 汪德熙, *高分子通讯* **3**, 160 (1959)。
- [76] C. W. Bunn, E. R. Howells, *Nature* **174**, 549 (1954).