

聚全氟(乙烯-丙烯)树脂的力学性能研究*

段友芦 黄庭春 孙 谨

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

研究了四氟乙烯和六氟丙烯共聚物的熔融指数, 抗张强度和耐应力开裂之间, 以及端基和热稳定性之间的关系。发现: (1) 在一定的共聚物组成和分子量分布情形下, 共聚物的熔融指数和抗张强度的关系可表示为经验式: $F = 350 - 18.3(M_f)$; (2) 熔融指数大于4的共聚物不耐热应力开裂; (3) 共聚物经 380°C 热处理, 其端基转变为 $-CF=CF_2$ 后, 已具有挤出成型所要求的热稳定性。

四氟乙烯与全氟丙烯共聚物, 是一种耐高温、耐腐蚀、电绝缘性优良的热塑性树脂^[1]。关于此树脂性能规律的研究报导不多。我们在开展四氟乙烯与全氟丙烯共聚反应研究的同时, 对树脂的熔融指数与抗张强度和耐开裂性的关系, 聚合物的端基与其热稳定性的关系进行了研究。

一、树脂的熔融指数与抗张强度的关系

A. M. Sookne^[2], P. J. Flory^[3] 和辻和一郎^[4]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 1。其中熔融指数测定方法见 ASTM D-2116-66; 共聚物组成($C_2F_6\%$)用红外光谱方法测定^[5]。用表 1 的数据, 将抗张强度对熔融指数作图, 得图 1。图 1 还包括杜邦公司生产的 Teflon FEP 的性能, 以作对比。

表 1 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*
C_2F_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

* 为聚合工艺不稳定所得树脂

从图 1 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:

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

其中(M_I)为树脂熔融指数。

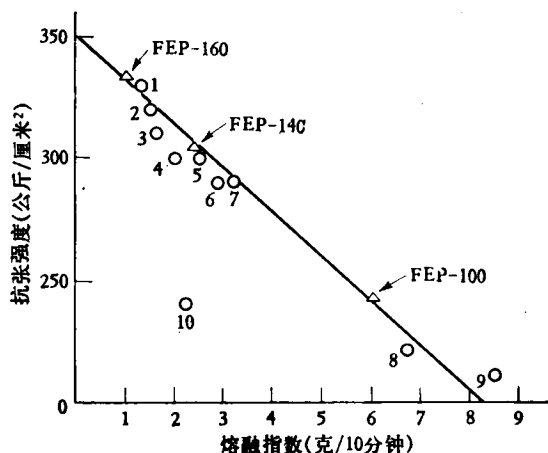


图 1 树脂的抗张强度和熔融指数

由图 1 求得: $A = 350$, $B' = 18.3$ 。则式(2)变为:

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

值得指出的是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 1 中的 10 号树脂,在图 1 中落在直线的左下角。这一树脂,除强度偏低外,我们发现它在氟醚油(全氟环氧丙烷低聚物,沸程 250—300℃/10⁻⁴毫米 Hg)中经 250℃ 加热 1 小时后,冷却至室温出现混浊现象。这是由于树脂所含的低聚物高温时溶于氟醚油,冷却时析出之故。其他编号树脂无此现象。

二、树脂的耐开裂性

我们采用文献[6]的方法,研究了四氟乙烯与全氟丙烯共聚物在 250℃ 下的热应力开裂。以 250℃、6 小时 10 个弯条的开裂数来检测树脂的耐开裂性,见表 2。表 2 说明树脂的热应力开裂与实际开裂情况有良好的对应关系。

表 2 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℃/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

* 15—18 号树脂制品(如电线,模压件)在室温存放中出现裂纹

表 3 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	7.0	5.5
热应力开裂(250℃/6 小时 10 个弯条开裂数)	0	0	0	0	0	0	2	1	8	7

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 3。从表 3 可以看出,当熔融指数小于 4 时,树脂的耐开裂性较好。但必须在聚合工艺稳定时,此规律才能成立。否则,会有反常现象。如表 1 中的 10 号树脂,熔融指数为 2.2,但不耐热应力开裂(250℃/6 小时,10 个弯条裂 2.5 个)。

三、共聚物端基和热稳定性的关系

专利曾报导在高温下用湿空气处理四氟乙烯与全氟丙烯的共聚物,使其端羧基转变为 $-CF_2H$ 基团而稳定^[7]。我们将聚合粉在 380℃ 烘烤 3 小时,然后热压成 0.2 毫米厚的薄膜,用 Perkin Elmer-580 红外仪测定其端基,并与杜邦公司的 Teflon FEP 作对比。其红外谱图见图 2。从图 2 可见,共聚物经热处理后,其羧基端基已变为不饱和端基($-CF=CF_2$)。与 Teflon FEP 的端基相同。

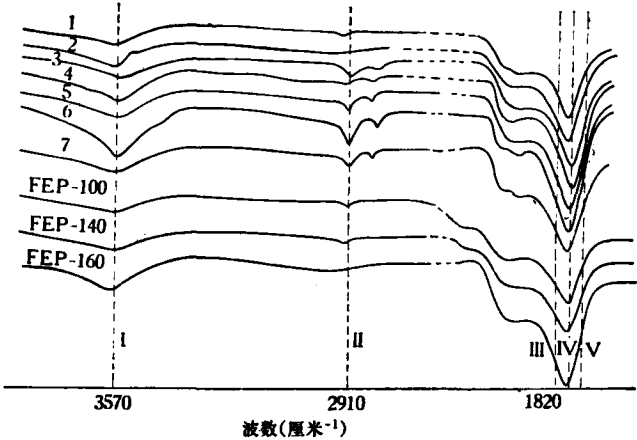


图 2 共聚物端基红外光谱

I 3570 厘米⁻¹, 游离 $-OH$; II 2910 厘米⁻¹, $-CF_2H$; III 1820 厘米⁻¹, 游离 $>C=O$
IV 1795 厘米⁻¹, $CF_2=CF-$; V 1780 厘米⁻¹, 缔合 $-C=O$

表 4 树脂经受 380° 热处理后机械性能的变化

树脂编号	性能* 加热时间 (小时)	0	0.5	1.5	3.0
31	抗张强度	289	—	280	296
	伸 长 率	426	—	420	426
32	抗张强度	297	292	289	287
	伸 长 率	420	422	420	393
33	抗张强度	284	302	298	322
	伸 长 率	400	400	393	393
34	抗张强度	304	290	303	—
	伸 长 率	344	300	293	—

* 抗张强度单位为公斤/厘米²,伸长率单位为%

文献曾报导带不饱和端基的树脂,热处理时熔融指数变化大^[8]。我们将上述烘烤后的树脂造粒,再经 380℃ 处理,然后分别测定其熔融指数和机械性能的变化,所得数据见

表 4 和表 5. 从表中可以看出, 树脂经 380°C 短时间热处理后, 其熔融指数稍有下降, 但机械性能变化不大. 由于此类树脂一般在 380°C 左右进行挤出加工, 因此, 可以认为带有不饱和端基的四氟乙烯和全氟丙烯共聚物树脂, 其耐热性能满足加工的要求.

表 5 树脂经 380°C 热处理后熔融指数的变化

树脂编号 \ 加热时间 (小时)	0	1	2	3
31	3.7	3.9	3.2	2.7
32	4.1	4.6	4.2	3.4
33	4.9	5.0	4.8	3.4
34	3.4	3.5	2.9	2.6

参 考 文 献

- [1] McCane, D. I., "Encyclo. Polymer Sci. Tech.", Edited by Mark, H. I., and N. G. Gaylord, Interscience Publishers, N. Y. 1970, p. 654.
- [2] Sookne, A. M., Harris, M., *Ind. Eng. Chem.* **37**, 478 (1945).
- [3] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2048 (1945).
- [4] 辻和一郎, 工業化学杂志, **59**, 764 (1956).
- [5] Bro, M. I., Sandt, B. W., *U.S. Pat.*, 2,946,763 (1960).
- [6] ASTM-D-1693.
- [7] シュリアー, 特公昭 37-3127(1962).
- [8] 里川孝臣等, "ふつ素树脂", 日刊工業新聞社, 1969, p.188.

STUDIES OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE

Duan You-lu, Huang Ting-chun and Sun Jin

(Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relationship between the melt index, the tensile strength and the stress-crack resistance, and that between the end-group structure and thermal stability of copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene have been studied. It was shown that: (1) Within a definite copolymer composition and molecular weight distribution, the relationship between the melt index and the tensile strength of the copolymer can be expressed by the empirical equation: $F = 350 - 18.3 (M_1)$; (2) The copolymer with melt index larger than 4 is Poor in thermal stress-cracking properties; (3) When the end-group was converted into $-CF=CF_2$ by heat treatment at 380°C, the copolymer was shown to be stable thermally during extrusion processing.